

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИСТОЧНИКА АКТИВИРОВАННОГО АЗОТА В ГЕОМЕТРИИ ОБРАЩЕННОГО МАГНЕТРОНА ПРИ МОЛЕКУЛЯРНО-ЛУЧЕВОЙ ЭПИТАКСИИ GaN

© С.В. Дроздов, Г.Д. Кипшидзе, В.Б. Лебедев, С.В. Новиков, Л.В. Шаронова, А.Я. Шук, В.Н. Жмерих, В.М. Кузнецов, А.В. Андрианов, А.М. Гуревич, Н.Н. Зиновьев, С.Т. Фотон,\* T.S. Cheng\*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

\*Department of Physics, University of Nottingham, Nottingham NG7 2RD, England

(Получена 22 января 1996 г. Принята к печати 29 января 1996 г.)

Представлены первые результаты по эпитаксиальному росту слоев GaN на подложках GaAs (100) при использовании модифицированной установки молекулярно-лучевой эпитаксии с источником плазменно-активированного азота типа обращенного магнетрона постоянного тока. Принцип действия источника основан на ионизации и активации нейтрального газа в разряде низкого давления на постоянном токе в скрещенных электрическом (до 4 кВ/см) и магнитном (до 0.1 Тл) полях.

### Введение

Эпитаксиальные слои и гетероструктуры на основе нитридов металлов III группы (GaN, AlN, InN и твердые растворы на их основе) интенсивно исследуются в последние годы как перспективная основа для создания светодиодов и лазеров для голубой и ультрафиолетовой областей спектра, а также в качестве базы для приборов высокотемпературной электроники [1,2]. Основными способами получения слоев являются газофазная эпитаксия из металлоорганических соединений и молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ) [1,2]. В МЛЭ для получения потока азота используются как газовые источники, так и источники плазменно-активированного азота. В настоящий момент наиболее широко применяются и исследованы два метода активации плазмы: а) активация с использованием высокочастотного возбуждения (как правило, используются источники с индуктивной связью), б) активация с помощью сверхвысокочастотных разрядов (источники с электронным циклотронным резонансом) [1].

Цель данной работы — исследование возможностей использования в МЛЭ слоев нитридов металлов III группы принципиально нового типа источника активированного азота, выполненного в конфигурации обращенного магнетрона для сверхнизких давлений. Принцип его работы основан на активации нейтрального азота в разряде на постоянном токе в скрещенных электрическом и магнитном полях<sup>[3-5]</sup>.

Свойства слоев GaN исследовались с применением различных методов, включая дифракцию быстрых электронов (ДБЭ), оже-электронную спектроскопию (ОЭС), эллипсометрию и фотолюминесценцию (ФЛ).

### Методика эксперимента

Образцы выращивались на модифицированной установке МЛЭ типа «Пна», в которой использовались стандартные источники для металлов III группы и источник для активированного азота, основанный на использовании разряда низкого давления (до  $10^{-3}$  мм рт. ст.) на постоянном токе в скрещенных электрическом (до 4 кВ/см) и магнитном (до  $B \simeq 0.1$  Тл) полях. Такой тип разряда известен в геометрии обращенного магнетрона с коаксиальной конфигурацией электродов и центральным анодом<sup>[5]</sup>. Высокочистый газообразный азот подавался в источник из баллона высокого давления. Магниторазрядные насосы установки «Пна» производительностью порядка 5000 л/с позволили нам использовать потоки азота, соответствующие эквивалентному давлению потока на уровне  $10^{-6} \div 10^{-5}$  мм рт. ст., и тем самым провести рост слоев GaN в стандартной для МЛЭ конфигурации вакуумной системы, т. е. без использования дополнительной турбомолекулярной или криогенной систем откачки.

Выбранные значения давлений и электрических и магнитных полей в разрядной камере источника обеспечивали выполнение для электронов условия замагниченности, что обусловило их дрейф по циклоидальным траекториям и перемещение к аноду в основном за счет различного рода соударений. В результате в промежутке между анодом и катодом образовывался объемный отрицательный заряд, где и происходили основные процессы ионизации и активации молекул азота. Как известно, разряд в скрещенных полях  $E \times B$  может быть реализован в различных режимах<sup>[4,5]</sup>. В данной работе большинство образцов было выращено в «вакуумном» режиме плазмы в объеме источника, отличительной чертой которого является независимость пространственного энергетического спектра и концентрации электронов от давления газа в разрядной камере в широком интервале (от  $10^{-12}$  до  $10^{-3}$  мм рт. ст.). Это приводит к линейной зависимости потока активированного азота от давления азота в источнике. Величина давления в разрядной камере управлялась за счет изменения количества поступающего в камеру азота с помощью пьезонатекателя СНА-2, а также использованием выходной апертуры источника различных диаметров. Использовались апертуры диаметром от 50 до 1 мм.

Расстояние между зоной разряда в источнике и поверхностью подложки составляло 80 см, а между диафрагмой и поверхностью подложки 30 см.

В качестве материала для исследования возможностей источника был выбран GaN. Рост производился на подложках GaAs (100). Перед процессом подложки обрабатывались в изопропиловом спирте для удаления органических загрязнений с последующим травлением в стандартном травителе  $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 4 : 1 : 1$  и снятием остаточного окисла в HCl. Поверхностный окисел удалялся при нагреве подложек до температуры порядка  $630^\circ\text{C}$  в потоке активированного азота в течение 10 мин. Температура процесса роста составляла  $600 \div 630^\circ\text{C}$ . Рост GaN начинался при открытии заслонки галлия. Время процесса роста составляло 100 мин во всех экспериментах. Процесс роста слоев контролировался с помощью ДБЭ.

Исследования состава поверхности методом ОЭС проводились в аналитической камере установки Varian MOD-GEN II. Для исследования распределения состава по толщине использовалось травление в потоке аргона [6].

Эллипсометрия использовалась для исследования толщины и комплексного показателя преломления выращенных слоев. Измерения проводились на эллипсометре ЛЭФ-3М на длине волны  $\lambda = 0.6328$  мкм при угле падения  $70^\circ$ . Количественная информация была получена из эллипсометрических параметров  $\Delta$  и  $\Psi$ , входящих в отношении комплексных коэффициентов отражения  $R_p$  и  $R_s$  образца для  $p$ - и  $s$ -компонент поляризации оптической волны:

$$\rho \equiv R_p/R_s = \text{tg } \Psi \exp \Delta.$$

Данные по ФЛ были получены с использованием спектроскопического оборудования и техники для изменения температуры образца от 4.2 до 300 К [7]. Возбуждение ФЛ осуществлялось излучением  $\text{N}_2$ -лазера с энергией фотонов 3.678 эВ, при длительности импульса 6 нс и частоте повторения до 1000 Гц. Пиковая мощность лазерного излучения составляла величину порядка 3 кВт. Диаметр пятна лазерного излучения на образце составлял  $\sim 0.5$  мм. Полученные образцы GaN измерялись при температурах жидкого азота (77 К) и комнатных температурах. Спектральное разрешение спектрометра было не хуже 1 нм. Ослабление излучения осуществлялось с помощью серии нейтральных фильтров. Результаты спектральных измерений не были скорректированы на спектральную чувствительность фотумножителей и монохроматоров.

### Экспериментальные результаты

Если на подложку GaAs, расположенную в камере роста МЛЭ и нагретую до температуры эпитаксии, направить поток активированного азота, то можно получить слой GaN. Причина заключается в том, что энергия связи Ga-N существенно превышает энергию связи Ga-As, и атомы мышьяка в структуре GaAs будут активно замещаться атомами азота (см., например, [8]). В связи с этим первые эксперименты были проведены без потока Ga. Подложка GaAs располагалась в потоке активированного азота из источника с эквивалентным давлением потока  $\sim 10^{-5}$  мм рт. ст. Диаметр выходной апертуры источника составлял 50 мм. Величина электрического поля в источнике была  $\sim 3$  кВ/см, ток 10 мА и магнитное поле  $\sim 0.1$  Тл, что позволяло поддерживать

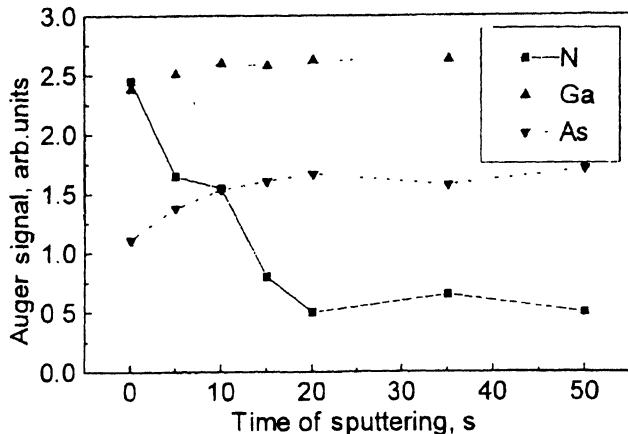


Рис. 1. Оже-профиль образца G-5, полученного в результате нитридирования поверхности GaAs. Напряжение  $U = 3.5$  кВ, ток  $I = 10$  мА, магнитное поле  $B \approx 0.1$  Тл.

вакуумный режим разряда. Картина ДБЭ изменялась в процессе выдержки подложки в потоке активированного азота, и в конце процесса наблюдалась картина, являющаяся суперпозицией картины дифракции от подложки GaAs и новых линий, которые по их расположению соответствуют периоду решетки GaN.

Эллипсометрические измерения указывали на наличие поверхностного окисла и под ним слоя с показателем преломления  $\sim 2.5$  и толщиной  $\sim 4 \div 5$  нм.

Исследования ОЭС образцов после нитридирования показали наличие высокой концентрации азота на поверхности и снижение ее по мере травления образца (рис. 1). При этом концентрация мышьяка возрастает в глубь образца, что подтверждает модель замещения атомов As атомами N. Исходя из скорости травления толщина образовавшегося слоя была порядка 10 нм.

Другая группа экспериментов была проведена при таком же по величине потоке азота и при потоке галлия, соответствующем эквивалентному давлению порядка  $10^{-8}$  мм рт. ст. В первых экспериментах диаметр апертуры источника составлял 50 мм. Через несколько минут после начала процесса наблюдалось изменение картины ДБЭ — появились дополнительные линии, которые могут быть ассоциированы с ростом GaN. По окончании роста поверхность образцов была покрыта каплями галлия с диаметром порядка 1 мкм и плотностью  $\sim (3 \div 4) \cdot 10^5$  мм $^{-2}$ .

Дальнейшие эксперименты проводились при меньших диаметрах выходной апертуры источника. Использование диафрагмы с диаметром на выходе источника 5 мм позволило увеличить разрядный ток до 100 мА и снизить концентрацию капель Ga, что обусловлено увеличением потока активированного азота при возрастании давления в разрядной камере в «вакуумном» режиме.

При уменьшении диаметра диафрагмы до 1 мм оказывался возможным переход в «плазменный» режим горения разряда. Использование потоков активированного азота, полученного в этом режиме, позволило снизить плотность капель Ga до  $5 \cdot 10^4$  мм $^{-2}$ .

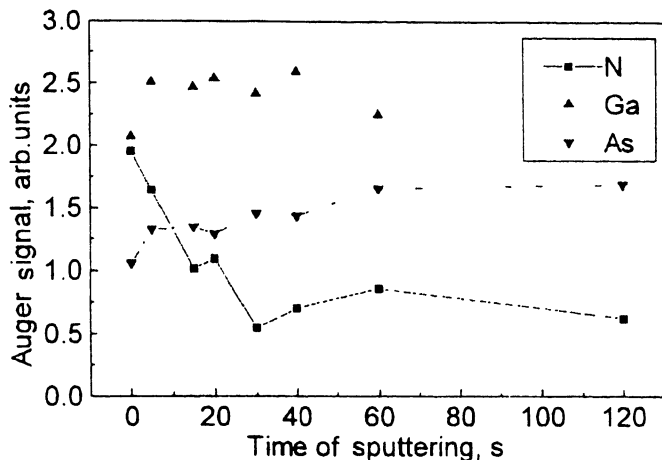


Рис. 2. Оже-профиль образца, выращенного при потоке Ga  $10^{-8}$  ммрм.ст. Напряжение  $U = 2.1$  кВ, ток  $I = 6$  мА, магнитное поле  $B \approx 0.1$  Тл.

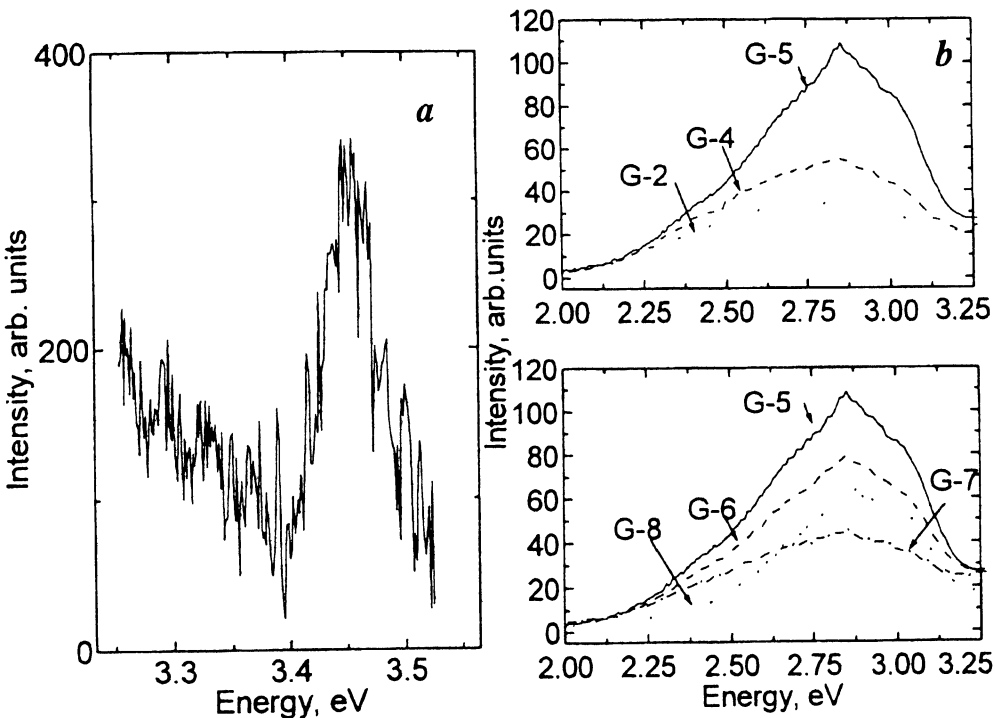


Рис. 3. Спектр ФЛ при 77 К образца G-5, полученного при нитрировании поверхности, и образцов G-2, G-4, G-6, G-7, G-8, выращенных в потоке N и Ga: а — вблизи переходов зона-зона; б — при более низких энергиях.

Исследование свойств слоев проводилось после удаления галлиевых капель с поверхности.

Эллипсометрические исследования показали наличие поверхностного окисла и под ним слоя с показателем преломления  $\sim 2.5$  и толщиной  $\sim 4 \div 10$  нм, зависящей от параметров проведения процесса роста. Профиль распределения состава по толщине слоя, полученный с помощью ОЭС, представлен на рис. 2. Наблюдается высокая концентрация N на поверхности, однако одновременно наблюдается и высокая интенсивность линии As. Это обусловлено тем, что в диаметр пятна ОЭС попадают как участки с выросшим слоем, так и открывшаяся после удаления капель Ga поверхность GaAs. Такая несплошность слоя не позволяет наблюдать резкую границу раздела подложка-эпитаксиальный слой в профиле ОЭС. Оцененная из ОЭС толщина слоя GaN составляет величину порядка  $10 \div 15$  нм.

В спектрах фотолюминесценции полученных образцов имеется линия, соответствующая переходу зона-зона GaN (рис. 3, а). Однако интенсивность этой линии ФЛ мала, что можно связать с малыми толщинами полученных слоев. В диапазоне энергий, меньших ширины запрещенной зоны, наблюдается широкая линия ФЛ (рис. 3, б), представляющая собой, по-видимому, суперпозицию четырех пиков с энергиями порядка 2.4, 2.6, 2.8 и 3.0 эВ. Данная линия довольно широка, и ее детальная характеристика представляется затруднительной. Однако, поскольку слои получены в условиях избытка Ga, можно сделать предположение, что линия обусловлена в основном собственными точечными дефектами решетки типа вакансии азота  $V_N$  или антиструктурными типа  $GaN$ . Однако такое утверждение является слабо подкрепленным; единственно можно утверждать, что эта длинноволновая линия обусловлена дефектами в слое GaN. В настоящий момент проводится дополнительное исследование.

### Заключение

Таким образом, слои GaN могут быть выращены на подложках GaAs методом МЛЭ при использовании источника плазменно-активированного азота в конфигурации обращенного магнетрона, в котором ионизация и активация азота происходят в разряде на постоянном токе в скрещенных электрическом и магнитном полях при различных режимах возбуждения разряда. Нам удалось экспериментально наблюдать на полученных слоях излучательную рекомбинацию, как обусловленную точечными дефектами или примесями в GaN, так и в диапазоне энергий, близких к величине запрещенной зоны GaN. Однако эффективность источника активированного азота должна быть существенно повышена, чтобы сделать его перспективным для выращивания приборных структур на основе GaN.

Авторы благодарны Королевскому Обществу Великобритании (P826) и INTAS (94-2608) за финансовую поддержку данной работы.

### Список литературы

- [1] S. Strite, H. Morkoc. J. Vac. Sci. Technol. B, **10**, 1237 (1992).
- [2] R. B. Davis. IEEE Proc., **79**, 702 (1991).
- [3] С. Д. Гришин, Л. В. Лесков, Н. П. Козлов. *Плазменные ускорители* (М., Машиностроение, 1983).

- [4] Н.А. Кервалишвили, А.В. Жаринов. *ЖТФ*, **25**, 2194 (1965).
- [5] V.M. Kuznetsov, V.N. Jmerik, S.N. Domrachev. *In: Proc. Int. Symp. Nanostructures: Physics and Technology* (St. Petersburg, 1993) p. 114.
- [6] C.T. Foxon, T.S. Cheng, S.V. Novikov, D.E. Lacklison, L.C. Jenkins, D. Johnston, J.W. Orton, S.E. Hooper, N. Baba-Ali, T.L. Tansley, V.V. Tret'yakov. *J. Cryst. Growth*, **150**, 892 (1995).
- [7] N.N. Zinov'ev, A.V. Andrianov, B.Y. Averbukh, I.D. Yaroshetskii, T.S. Cheng, L.C. Jenkins, S.E. Hooper, C.T. Foxon, J.W. Orton. *Semicond. Sci. Technol.*, **10**, 1117 (1995).
- [8] T.S. Cheng, L.C. Jenkins, S.E. Hooper, C.T. Foxon, J.W. Orton, D.E. Lacklison. *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 1509 (1995).

Редактор Л.В. Шаронова

## Use of a revers magnetron configuration source for nitrogen activation in molecular-beam epitaxy of GaN

*S.V. Drozdov, G.D. Kipshidze, V.B. Lebedev, S.V. Novikov, L.V. Sharonova, A. Ya. Shik, V.N. Jmerik, V.M. Kuznetsov, A.V. Andrianov, A.M. Gurevich, N.N. Zinov'ev, C.T. Foxon\*, T.S. Cheng\**

A.F. Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia  
\*Department of Physics, University of Nottingham,  
Nottingham NG7 2RD, England

In this paper we report on the first results of epitaxial growth of GaN layers on GaAs (001) substrates using a modified MBE system, equipped with the DC-plasma source for nitrogen activation in configuration of revers magnetron at ultra-low pressures. This source is based on the neutral gas ionization and activation by steady state discharge in crossed electric (up to 4 kV/cm) and magnetic (up to 0.1 T) fields.

FAX: (812) 247-10-17 (S.V. Novikov)

E-mail: nsv@shik.ioffe.rssi.ru (Novikov)

---