

Молекулярно-пучковая эпитаксия азотосодержащих твердых растворов GaPN, GaPAsN и InGaPN.

© А.А. Лазаренко[¶], Е.В. Никитина, Е.В. Пирогов, М.С. Соболев, А.Ю. Егоров

Санкт-Петербургский академический университет,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 20 мая 2013 г. Принята к печати 26 мая 2013 г.)

Экспериментальные образцы полупроводниковых гетероструктур со слоями GaP_{1-x}N_x и квантовыми ямами In_{1-x-y}GaP_yN_x и GaP_yN_xAs_{1-x-y} синтезированы методом молекулярно-пучковой эпитаксии на подложках GaP (001). В ходе выполнения работы методом рентгеновской дифракции исследовались структурные свойства образцов и определялась мольная доля азота x в слоях GaP_{1-x}N_x. Для сопоставления структурных и оптических свойств образцов были проведены исследования фотолюминесценции эпитаксиальных слоев GaP_{1-x}N_x и гетероструктур с квантовыми ямами InGaPN и GaPAsN с барьерными слоями GaPN. Результаты исследования образцов GaP_{1-x}N_x методами фотолюминесценции и рентгеновской дифракции сравниваются со значениями параметров образцов, рассчитанными с использованием модели гибридизации зон („band anticrossing model“ или ВАС-модель). На основе результатов экспериментов и расчетов, выполненных в настоящей работе, мы приходим к выводу, что параметр гибридизации не является постоянной величиной, а зависит от мольной доли азота.

1. Введение

Интерес к материалам A^{III}B^V_{1-x}N_x обусловлен возможностью изготовления на их основе монолитных оптоэлектронных интегральных схем (МОЭИС) на подложках кремния. Применение МОЭИС позволяет создавать более компактные оптические системы (по сравнению с системами на основе дискретных оптических компонентов), а также предоставляет возможность их интеграции с электронными схемами для миниатюризации многофункциональных оптико-электронных систем и приборов. В настоящее время МОЭИС реализованы в системе материалов A^{III}B^V [1,2]. Реализация МОЭИС на основе кремния может кардинально увеличить функциональность кремниевой микроэлектроники и открыть совершенно новые области ее применения.

Кремний является самым распространенным материалом в электронике и микроэлектронной интегральной схемотехнике. У него хорошие механические и термические свойства, низкая себестоимость, отлаженная технология постростовых процессов, оксид кремния (SiO₂) является прекрасным естественным диэлектриком. Однако кремний имеет непрямую структуру электронных зон, что чрезвычайно усложняет реализацию оптических элементов на основе кремния. Разработка технологии эпитаксии прямозонных полупроводников на подложках кремния позволит реализовать кремниевые МОЭИС.

Однако существует проблема для создания МОЭИС на основе кремния — не отработанная технология синтеза прямозонного полупроводникового материала на подложках кремния, на основе которого могут быть реализованы источники оптического излучения [3].

GaP практически согласован по параметру постоянной кристаллической решетки с Si, но так же, как и кремний, имеет непрямую структуру электронных зон. Точного согласования постоянных кристаллических решеток

можно добиться посредством формирования азотсодержащего твердого раствора GaP_{0.98}N_{0.02}, помимо этого добавление азота более 0.5% в GaP_{1-x}N_x приводит к формированию прямой структуры электронных зон таких твердых растворов [4].

Использование прямозонных материалов GaP(As)N и InGaPN позволяет реализовать различные гетероструктуры для МОЭИС с постоянной решетки, близкой к постоянной решетки кремния [5–8].

2. Эксперимент

Экспериментальные образцы полупроводниковых гетероструктур, которые обсуждаются в настоящей работе, были синтезированы методом молекулярно-пучковой эпитаксии на установке GEN III компании Veeco (США) на поверхности подложек GaP с ориентацией (100). Для получения атомарного азота использовался источник с высокочастотным (ВЧ) газовым разрядом. Для исследования встраивания азота в эпитаксиальные слои GaPN и получения образцов с различной мольной долей азота была выращена серия образцов при различных параметрах эпитаксиального процесса, таких как температура подложки во время эпитаксии, скорость эпитаксии, мощность, подводимая к ВЧ газовому разряду.

В ходе выполнения работы методом рентгеновской дифракции исследовались структурные свойства образцов и определялась мольная доля азота x в слоях GaP_{1-x}N_x. Дифракционные кривые качания были получены при помощи рентгеновского дифрактометра ДРОН-8 с острофокусной рентгеновской трубкой БСВ 29. Материалом анода являлась медь с типом излучения K_{α1} ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$).

Для сопоставления структурных и оптических свойств образцов были проведены исследования фотолюминесценции эпитаксиальных слоев GaP_{1-x}N_x и гетероструктур с квантовыми ямами InGaPN и GaPAsN с барьерными слоями GaPN, выращенных на подложках GaP.

[¶] E-mail: lazarenko@spbau.ru

Спектры фотolumинесценции зарегистрированы при помощи установки компании Accent Optical Technologies. Для накачки использовался твердотельный УФ лазер ($\lambda = 266$ нм).

3. Результаты и их обсуждение

Для сопоставления структурных и оптических свойств материала $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ были проведены исследования шести образцов, содержащих эпитаксиальный слой $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ на поверхности GaP (100).

На рис. 1 представлены характерные рентгенодифракционные (XRD) кривые качания около симметричного рефлекса GaP (004) эпитаксиальных слоев $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ на поверхности GaP (100) с различным содержанием азота. Приведены кривые для образцов с номерами 1, 2, 4 и 6. Кривые качания получены методом θ - 2θ сканирования около рефлекса (004) для образцов с содержанием азота $0.004 \leq x \leq 0.018$. Угловая разность между пиками, соответствующими дифракции рентгеновских лучей на подложке GaP и на эпитаксиальном слое $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$, $\Delta 2\theta$, увеличивается по мере увеличения содержания азота в эпитаксиальном слое и соответствующего уменьшения его постоянной кристаллической решетки. По положению пиков дифракционных кривых объемных слоев $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ была произведена оценка концентрации азота для каждой структуры. Мольная доля азота x в слоях $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ определялась в предположении выполнения закона Вегарда и использовании известных значений постоянных кристаллических решеток и упругих констант

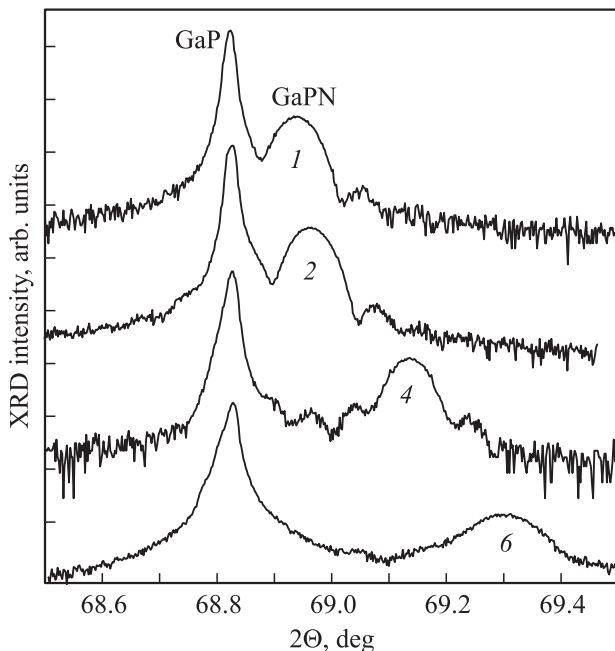


Рис. 1. Характерные рентгенодифракционные (XRD) кривые качания около симметричного рефлекса GaP (004) эпитаксиальных слоев $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ на поверхности GaP(100) с различным содержанием азота. Приведены кривые для образцов с номерами 1, 2, 4 и 6.

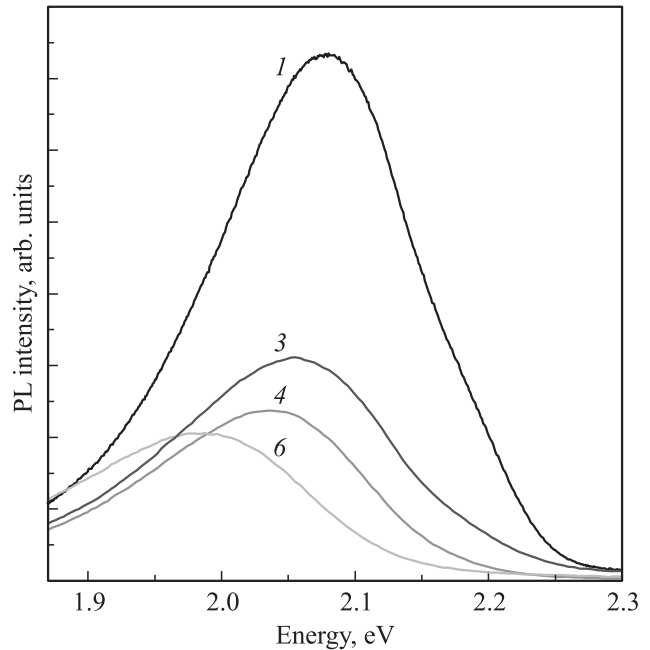


Рис. 2. Характерные спектры ФЛ эпитаксиальных слоев $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ на поверхности GaP(100) с различным содержанием азота. Приведены спектры для образцов с номерами 1, 3, 4 и 6.

бинарных соединений GaP и GaN. По расстоянию между дифракционными пиками от подложки и эпитаксиальных слоев $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ можно оценить их взаимное рассогласование параметров решеток. Оно составляет 0.06% для $\text{GaP}_{0.9956}\text{N}_{0.0044}$ и 0.3% для $\text{GaP}_{0.9821}\text{N}_{0.0179}$.

На рис. 2 представлены спектры фотolumинесценции образцов $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ с номерами 1, 3, 4 и 6 с различным содержанием азота. Спектры зарегистрированы при комнатной температуре. Образцы демонстрируют относительно интенсивную фотolumинесценцию при комнатной температуре в диапазоне энергий 1.982–2.079 эВ, что, очевидно, является следствием модификации структуры энергетических зон при внедрении азота в эпитаксиальные слои и формирования прямозонного полупроводникового твердого раствора. Энергия максимума фотolumинесценции образцов уменьшается по мере увеличения содержания азота в эпитаксиальном слое, соответственно и ширина запрещенной зоны уменьшается. При увеличении содержания азота в твердом растворе обычно наблюдается резкое падение интенсивности пика фотolumинесценции, возможно обусловленное тем, что при внедрении азота образуются глубокие уровни, работающие как центры безызлучательной рекомбинации, о чем сообщалось в литературе [9]. На рис. 2 уменьшение интенсивности при увеличении содержания азота в слое не „катастрофическое“, что может говорить о высоком структурном совершенстве выращиваемых $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ слоев.

Результаты исследования образцов $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ методами фотolumинесценции и рентгеновской дифракции, а также значения параметров образцов, рассчитанные

Экспериментально определенные и рассчитанные характеристики эпитаксиальных слоев GaP_{1-x}N_x на поверхности GaP (100)

№ образца	$\Delta 2\theta$, угл. с	X_{XRD} (эксперимент)	X_{BAC} (расчет)	E_{PL} , эВ (эксперимент)	E_{BAC} , эВ (расчет)	V , эВ
1	421	0.0044		2.079	2.079	4.69
2	497	0.0052		2.075	2.075	4.38
3	—	—	0.0092	2.055	2.055	3.56
4	1116	0.0117		2.038	2.038	3.35
5	—	—	0.0159	2.002	2.002	3.22
6	1703	0.0179		1.982	1.982	3.20

с использованием модели гибридизации зон („band anticrossing model“ или ВАС-модель), сведены в таблицу.

В первом столбце таблицы показан номер образца, во втором — разница углового положения пиков рентгеновской дифракции на слоях GaP и GaPN, $\Delta 2\theta$, в третьем — значения мольной доли азота, определенные из анализа рентгенодифракционных кривых качания, X_{XRD} , в четвертом — значения мольной доли азота, рассчитанные по ВАС-модели при условии совпадения энергии максимума экспериментально наблюдаемой фотолюминесценции, E_{PL} (пятый столбец), и расчетной энергии, E_{BAC} (шестой столбец), по ВАС-модели. В седьмом столбце приведены значения параметра гибридизации ВАС-модели, V . Только при таких значениях удается получить совпадение экспериментально определенных величин X_{XRD} , E_{PL} и расчетных значений E_{BAC} для образцов 1, 2, 4 и 6, что и проиллюстрировано на рис. 3. Значения параметра гибридизации уменьшаются с увеличением доли азота. Причем зависимость имеет экспоненциальный характер (рис. 4). При расчете по ВАС-модели значений мольной доли азота, X_{BAC} , для образцов с номерами 3 и 5 мы использовали значения параметра гибридизации, определяемые зависимостью, приведенной на рис. 4. Модель гибридизации зон („band anticrossing model“ или ВАС-модель) подробно описана

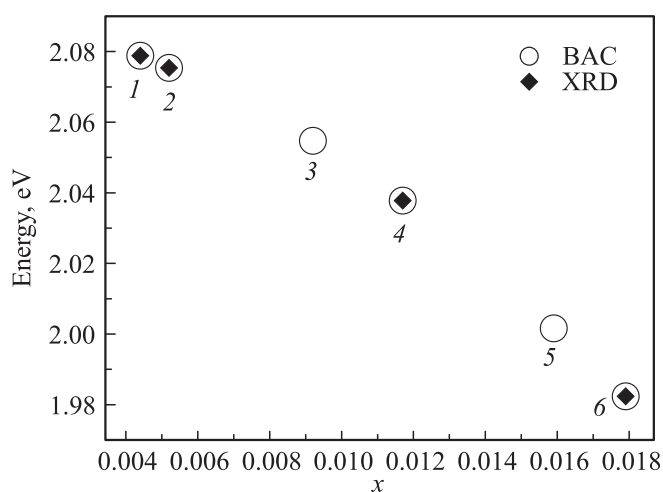


Рис. 3. Зависимость экспериментально определенных значений спектрального положения максимума спектра ФЛ эпитаксиальных слоев GaP_{1-x}N_x от мольной доли азота.

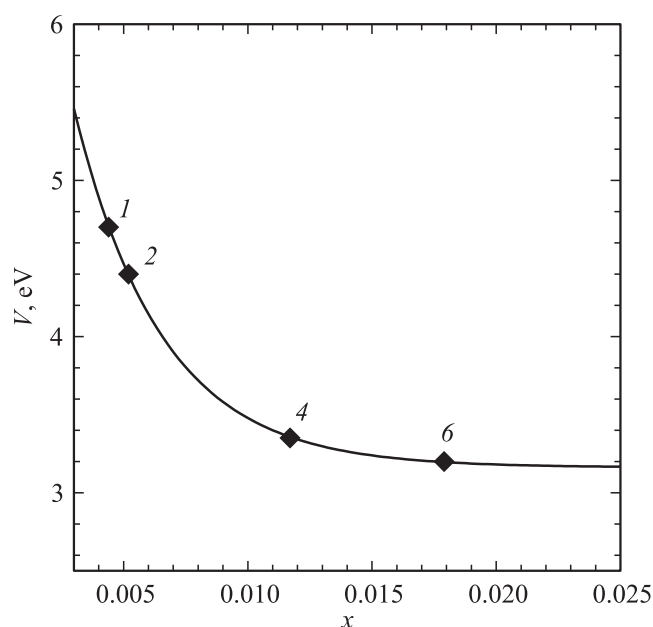


Рис. 4. Зависимость величины параметра гибридизации, используемого для расчета энергетического положения зоны проводимости в эпитаксиальных слоях GaP_{1-x}N_x, от мольной доли азота. Зависимость определена на основе приведения в соответствие экспериментально определенных значений спектрального положения максимума спектра ФЛ и положения максимума, рассчитанного с использованием модели гибридизации зон (ВАС-модели). Приведены значения для образцов с номерами 1, 2, 4 и 6, мольные доли азота в которых определены в результате регистрации рентгенодифракционных кривых качания.

в статьях [10,11]. В ВАС-модели рассматривается взаимодействие локализованного азотного уровня с зоной проводимости, в результате которого происходит расщепление зоны проводимости на две подзоны E_+ и E_- . При этом минимум зоны проводимости понижается, что приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны образующегося соединения $A^{\text{III}}-A^{\text{V}}_{1-x}N_x$:

$$E_{\pm}(k) = \frac{E_c(k) + E^L \pm \sqrt{(E_c(k) - E^L)^2 + 4V^2x}}{2}, \quad (1)$$

где $E_c(k)$ — дисперсия зоны проводимости соединения, атомы которого замещаются; E^L — энергия ло-

кализованных состояний замещающих атомов (атомы азота). Положение локализованных состояний азота $E_{\text{GaP}}^L = 2.18$ эВ выше потолка валентной зоны [11]. V — параметр гибридизации локализованных состояний и состояний зоны проводимости. В литературе приводятся следующие существенно отличающиеся значения величины параметр гибридизации 3.05 [12] и 4.38 эВ [13]. На основе результатов экспериментов и расчетов, выполненных в настоящей работе, мы приходим к выводу, что параметр гибридизации не является постоянной величиной, а зависит от мольной доли азота. В области малых концентраций азота он близок к значению 4.38 эВ, сообщенному в работе [13], в области больших (более 0.02) концентраций он близок к значению 3.05 эВ, сообщенному в работе [11]. Эта зависимость показана на рис. 4.

Для исследования влияния температуры подложки во время эпитаксиального роста на встраиваемость азота в слой $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ были синтезированы образцы с объемным слоем $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$, структуры выращивались при фиксированной мощности ВЧ генератора ($Q = 500$ Вт) и неизменной скорости роста ($0.8 \text{ \AA}/\text{с}$), но с различной температурой подложки. При уменьшении температуры подложки от 510 до 470°C энергия пика фотолюминесценции сдвинулась от 2.002 до 1.982 эВ (образцы 5 и 6), что указывает на лучшую встраиваемость азота в слой GaPn при пониженных температурах ($x = 0.0159$ и $x = 0.0179$ соответственно). Однако интенсивность пика фотолюминесценции уменьшилась в 2.5 раза, что возможно связано с лучшим оптическим качеством слоев, выращенных при большей температуре. Для улучшения оптического качества азотосодержащих слоев обычно используют быстрый термический отжиг, который проводится после завершения эпитаксиального процесса [12].

Снижение температуры роста менее 470°C не влияет на энергию спектра фотолюминесценции выращенных образцов, увеличение температуры роста выше 510°C приводит к довольно резкому уменьшению встраиваемости азота в слоях GaPn из-за его переиспарения с поверхности эпитаксиальной пленки во время роста и сдвигу спектра в область больших энергий. Подобная зависимость коэффициента встраивания азота в слой GaAsN от температуры подложки приведена в статье [14]. В диапазоне температур $400\text{--}480^\circ\text{C}$ находится область с постоянным составом. При более высоких температурах наблюдается сильное уменьшение коэффициента встраивания азота по мере увеличения температуры при прочих неизменных условиях осаждения.

Для исследования влияния ВЧ мощности, подводимой к газовому разряду, на встраиваемость азота в слой $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ были выращены структуры с фиксированной температурой подложки ($T_s = 490^\circ\text{C}$) и с одинаковой скоростью роста ($V_{\text{GaPn}} = 1.6 \text{ \AA}/\text{с}$), но разной мощностью, установленной на ВЧ генераторе, 300 и 470 Вт. Энергия пика фотолюминесценции с увеличением ВЧ мощности сместилась от 2.079 до 2.038 эВ (образцы 1

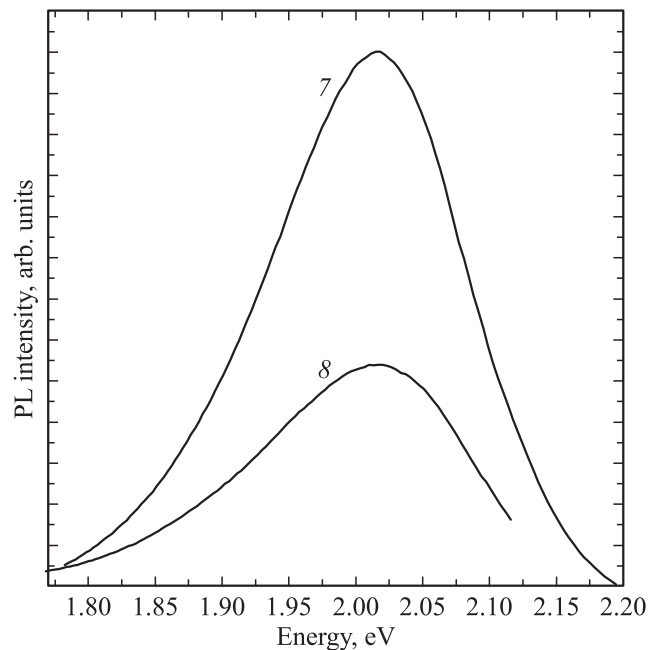


Рис. 5. Спектры фотолюминесценции гетероструктур с квантовыми ямами InGaPN и GaPAsN, выращенными на поверхности GaP(100). Интенсивность пика фотолюминесценции у структуры с квантовыми ямами InGaPN (номер 8) примерно в 2 раза ниже, чем интенсивность пика фотолюминесценции у структуры с квантовыми ямами GaPNAs (номер 7).

и 4), что соответствует увеличению содержания азота в слое $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ от 0.0044 и 0.0117. Таким образом, увеличение мощности ВЧ генератора приводит к увеличению доли азота в слое $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$.

При уменьшении скорости роста структуры $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ (с 1.7 до $0.8 \text{ \AA}/\text{с}$) и одновременном увеличении мощности ВЧ генератора (с 400 до 500 Вт) максимум фотолюминесценции существенно сместился с 2.055 ($x = 0.0092$) до 1.982 эВ ($x = 0.0179$), образцы 3 и 6.

Добавление в GaP азота и формирование слоев $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ приводит к уменьшению постоянной кристаллической решетки и возникновению упругих напряжений в эпитаксиальном слое при псевдоморфном росте на подложках GaP. Добавление мышьяка или индия и формирование четверного твердого раствора InGaPN или GaPNAs приводит к увеличению постоянной решетки и к компенсации упругих напряжений, обусловленных введением азота [15].

После исследования процесса встраивания азота в слой $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ и определения оптимальных режимов эпитаксиального процесса были выращены гетероструктуры, решеточно-согласованные с подложкой GaP с квантовыми ямами InGaPN и GaPNAs с одинаковой энергией перехода.

Был произведен сравнительный анализ спектров фотолюминесценции этих структур. Спектры фотолюминесценции показаны на рис. 5. Из рисунка видно, что интенсивность пика фотолюминесценции у структуры с квантовыми ямами InGaPN (номер 8) примерно в 2 раза

ниже, чем интенсивность пика фотолюминесценции у структуры с квантовыми ямами GaPNAs (номер 7). Очевидно, что концентрация дефектов в структурах с квантовыми ямами InGaPN (номер 8) выше. Внедрение индия приводит к компенсации упругих напряжений, но индий встраивается в подрешетку элементов III группы. Очевидно, такой способ компенсации хуже, чем компенсация напряжений посредством введения мышьяка, который компенсирует упругие напряжения в подрешетке V группы, созданные азотом. Компенсация напряжений посредством введения мышьяка подавляет образование дефектов, о чем также сообщалось в работе [9].

4. Заключение

В ходе выполнения работы методом рентгеновской дифракции исследовались структурные свойства образцов и определялась мольная доля азота x в слоях GaP_{1-x}N_x. По рентгеновским кривым качания можно сделать вывод о том, что образцы обладают высоким кристаллическим совершенством.

Для сопоставления структурных и оптических свойств образцов были проведены исследования фотолюминесценции эпитаксиальных слоев GaP_{1-x}N_x и гетероструктур с квантовыми ямами InGaPN и GaPNs с барьерными слоями GaPN. Образцы демонстрируют относительно интенсивную фотолюминесценцию при комнатной температуре в диапазоне энергий 1.982–2.082 эВ, что, очевидно, является следствием модификации структуры энергетических зон при внедрении азота в эпитаксиальные слои и формирования прямозонного полупроводникового твердого раствора.

Результаты исследования образцов GaP_{1-x}N_x методами фотолюминесценции и рентгеновской дифракции сравниваются со значениями параметров образцов, рассчитанными с использованием модели гибридизации зон („band anticrossing model“ или BAC-модель). На основе результатов экспериментов и расчетов, выполненных в настоящей работе, мы приходим к выводу, что параметр гибридизации не является постоянной величиной, а зависит от мольной доли азота. В области малых концентраций азота он близок к значению 4.38 эВ, а в области больших (более 0.02) концентраций он близок к значению 3.05 эВ.

Произведен сравнительный анализ спектров фотолюминесценции структур с квантовыми ямами InGaAsN и GaPNAs в барьерах GaPN. Установлено, что структуры с квантовыми ямами GaPNAs обладают лучшим кристаллическим совершенством, поскольку мышьяк в азотосодержащем четверном твердом растворе встраивается в подрешетку V группы и компенсирует упругие напряжения, тем самым подавляя дефектообразование. Это делает GaPNAs перспективным материалом для применения в качестве активной области излучающих светодиодов и лазеров на подложках фосфида галлия и кремния.

Таким образом, методом молекулярно-пучковой эпитаксии можно получать эпитаксиальные слои GaPN(As)

высокого качества и практически согласованные по параметру решетки с GaP для дальнейшего создания на их основе МОЭИС, в том числе на подложках кремния.

Список литературы

- [1] M. Kuno, T. Sanada, H. Nobuhara, M. Makiuchi, T. Fujii, O. Wada, T. Sakurai. Appl. Phys. Lett., **49**, 1575 (1986).
- [2] Jun Shibata, Takao Kajiwara. Optical and Quant. Electron., **20**, 363, (1988).
- [3] Y. Furukawa, H. Yonezu, A. Wakahara. *Monolithic integration of light-emitting devices and silicon transistors* (SPIE Newsroom, 2007).
- [4] B. Kunert, S. Reinhard, J. Koch, M. Lampalzer, K. Volz, W. Stolz. Phys. Status Solidi C, **3** (3), 614 (2006).
- [5] S.Y. Moon, H. Yonezu, Y. Furukawa, Y. Morisaki, S. Yamada, A. Wakahara. Phys. Status Solidi A, **204** (6), 2082 (2007).
- [6] Y. Fujimoto, H. Yonezu, A. Utsumi, K. Momose, Y. Furukawa. Appl. Phys. Lett., **79** (9), 1306 (2001).
- [7] H. Yonezu, Y. Furukawa, A. Wakahara. J. Cryst. Growth, **310**, 4757 (2008).
- [8] Y. Furukawa, H. Yonezu, A. Wakahara, S. Ishiji, S.Y. Moon, Y. Morisaki. J. Cryst. Growth, **300**, 172 (2007).
- [9] О.И. Румянцев, П.Н. Брунков, Е.В. Пирогов, А.Ю. Егоров. ФТП, **44** (7), 923 (2010).
- [10] А.Ю. Егоров, Н.В. Кривановская, М.С. Соболев. ФТП, **45** (9), 1209 (2011).
- [11] B. Kunert, K. Volz, W. Stolz. Phys. Status Solidi B, **244**, 2730 (2007).
- [12] A. Utsumi et al. Phys. Status Solidi C, **0** (7) 1023 (2003).
- [13] J. Chamings, S. Ahmed, S.J. Sweeney. Appl. Phys. Lett., **92**, 021 101 (2008).
- [14] В.А. Одноблюдов, А.Р. Ковш, А.Е. Жуков, Н.А. Малеев, Е.С. Семенова, В.М. Устинов. ФТП, **35** (5), 978 (2001).
- [15] M. Henini. *Dilute Nitride Semiconductors*. Elsevier B.V., ch. 14, (2005).

Редактор Т.А. Полянская

MBE growth of dilute nitride GaPN, GaPNs and InGaPN solid solutions

A.A. Lazarenko, E.V. Nikitina, E.V. Pirogov, M.S. Sobolev, A.Yu. Egorov

St.-Petersburg Academic University,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract The experimental samples of semiconductor heterostructures with GaP_{1-x}N_x layers and InGaPN and GaPNAs quantum wells were grown by molecular-beam epitaxy on GaP (001) substrates. In the course of the work, structural properties were investigated and mole fraction x in GaP_{1-x}N_x layers were determined by high-resolution X-ray diffraction. To compare the structural and optical properties of samples, the photoluminescence of GaP_{1-x}N_x epitaxial layers and heterostructures with InGaPN and GaPNAs quantum wells with GaPN barrier layers were studied. Results of the study of GaP_{1-x}N_x samples by photoluminescence and high-resolution X-ray diffraction were compared with values, calculated using band anticrossing model (BAC-model). Based on results of experiments and calculations performed in this study we conclude that the coupling parameter is not constant but depends on the mole fraction of nitrogen.