

Зарождение полупроводников III-нитридов при гетероэпитаксии

© С.А. Кукушкин, В.Н. Бессолов*, А.В. Осипов, А.В. Лукьянов**

Институт проблем машиноведения Российской академии наук,
199178 Санкт-Петербург, Россия

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

**Фонд поддержки науки и образования,
192007 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 18 апреля 2001 г.
В окончательной редакции 7 мая 2001 г.)

Изложены результаты теоретического анализа процессов зарождения полупроводников III-нитридов при гетероэпитаксии (на примере зарождения GaN на поверхности AlN). Сделано заключение, что температура начальной стадии формирования слоя (T) определяет механизм этого процесса. При низкой температуре ($T < 500^\circ\text{C}$) зарождаются островки жидкого галлия, а затем в результате химической реакции между Ga и N образуются зародыши GaN. При температуре подложки $T > 650^\circ\text{C}$ зарождаются только островки GaN. Установлено, что процесс зарождения островков GaN определяется обобщенным коэффициентом диффузии молекул GaN, являющимся комбинацией коэффициентов диффузии атомов галлия и азота. Показано, что обобщенный коэффициент диффузии GaN на поверхности кристалла возрастает на семь порядков при увеличении температуры роста от 600 до 800°C , что приводит к изменению механизма роста эпитаксиальных слоев полупроводников III-нитридов.

Авторы благодарят Санкт-Петербургский научный центр РАН и Фонд поддержки науки и образования (Санкт-Петербург) за финансовую поддержку работы.

Нитрид-галлиевые эпитаксиальные пленки играют важную роль в создании приборов коротковолновой электроники. Два существенных фактора сдерживают прогресс в получении высокоэффективных нитрид-галлиевых приборов: во-первых, отсутствие идеального материала для подложки; во-вторых, наличие трудностей по внедрению атомов азота в растущий слой. Различные монокристаллы (GaAs, ZnO, MgO, MgAl_2O_3 и особенно SiC, Al_2O_3 и Si) активно используются как подложки для гетероэпитаксиального роста GaN. Большое рассогласование параметров эпитаксиального вюрцитного слоя GaN и подложек 6H-SiC ($\sim 4\%$), Al_2O_3 ($\sim 15\%$) [1] и Si (22.3%) [2], а также большое различие в энергиях связи атомов Ga и N (энергия связи атомов азота в 1.5 раза больше, чем энергия связи полупроводников III-V [3]), создают особые трудности для эпитаксиального роста полупроводниковых пленок III-нитридов. Начальные стадии образования такой пленки (зародышеобразование, последующая эволюция островков) играют основополагающую роль в получении качественных эпитаксиальных слоев полупроводников III-нитридов. Предпринимаются попытки оптимизировать как условия образования буферного слоя GaN на сапфировой подложке методом химических газотранспортных реакций (MOCVD) за счет изменения условий зародышеобразования GaN [4], так и кинетику процесса доставки реагентов к подложке [5]. Отмечены разные механизмы зародышеобразования при эпитаксии GaN на различных буферных слоях GaN и AlN, выращенных на GaAs-подложках [6], и установлено, что рост эпитаксиальных слоев GaN на AlN и AlN на GaN при молекулярно-пучковой эпитаксии (MBE) с газовым источником NH_3 при низких температурах подлож-

ки ($T_{\text{sub}} < 800^\circ\text{C}$) происходит по модели Странского–Крастанова, а при высоких ($T_{\text{sub}} > 800^\circ\text{C}$) — по модели Франка–ван-дер-Мерве [7].

Однако ясного понимания механизмов зарождения III-нитридов и особенностей роста пленок в настоящий момент нет. В данной работе предлагается модель начальных стадий роста пленки нитрида галлия при гетероэпитаксии. Этот подход базируется на теории зарождения и роста тонких пленок, подробно изложенной в [8,9], где показано, что процесс роста любых кристаллических пленок протекает в несколько стадий: зародышеобразование, эволюция островков новой фазы, взаимодействие островков друг с другом, взаимодействие островков с поступающим на поверхность потоком атомов (стадия остальдовского созревания). Островки также могут двигаться по поверхности подложки как единое целое, коалесцировать и вступать в другие взаимодействия [8,9].

Именно с позиций современной теории фазовых переходов первого рода мы и будем исследовать процессы роста пленок нитрида галлия. В настоящей работе изучим стадию зародышеобразования на примере получения пленок GaN на сапфировой подложке, покрытой буферным слоем AlN. В качестве примера рассмотрим рост пленок GaN методами MBE и MOCVD. При получении GaN MBE-методом распыляют галлий и азот. Азот при этом получается разложением аммиака, и протекает реакция типа



где индексами g и s обозначаются соответственно газообразные и твердые продукты реакции.

При втором методе происходит реакция типа



Отметим, что при данном рассмотрении не учитывается влияние упругих напряжений на все стадии роста слоя GaN.

Нитрид галлия — стехиометрическое соединение, поэтому, согласно теории [10], образование островков может происходить следующим образом.

1) Скорость химической реакции намного больше скорости образования островков новой фазы. В этом случае вначале образуются молекулы химического соединения, а затем из них зарождаются островки.

2) Скорость зарождения островков намного больше скорости образования химического соединения на подложке. В этом случае за счет гетерофазных флуктуаций образуются островки смеси веществ, а затем внутри них происходит химическая реакция с образованием стехиометрического соединения.

3) Скорости химической реакции и образования островков сравнимы, причем скорость химической реакции нелинейна, а продукт реакции является ее катализатором. При этом возможны автоколебания числа зародышей и их самоорганизация.

Образование зародышей GaN является следствием фазового перехода первого рода, происходящего между газом и твердым телом по схеме (1). Образование зародышей GaN по схеме (2) должно протекать в несколько стадий [11]. Стационарный поток многокомпонентных островков стехиометрического состава, возникающих на поверхности подложки, согласно [8–10], будет иметь следующий вид.

Для зародышей, имеющих форму плоского диска высотой h ,

$$I'_s(\xi) = \alpha'_s(\xi + 1) \ln^{1/2}(\xi + 1) \exp[-a/\ln(\xi + 1)]. \quad (3)$$

Для зародышей, имеющих форму сферического сегмента,

$$I''_s(\xi) = \alpha''_s(\xi + 1) \ln(\xi + 1) \exp[-b/\ln^2(\xi + 1)]. \quad (4)$$

Здесь

$$\alpha'_s = A_{1s} N_0^2 D_s^0, \quad \alpha''_s = A_{2s} N_0^2 D_s^0,$$

$$A_{1s} = (v_s/h)^{1/2}, \quad v_s = \sum_{i=1}^{n^s} \nu_i w_i,$$

где v_s — объем молекулы химического соединения, w_i — объем атома i -компоненты, ν_i — стехиометрический коэффициент i -компоненты, N_0 — число мест адсорбции на поверхности подложки, $N_0 \sim 1/B^2$ (B — параметр решетки подложки), $a = (\sigma_{st}/k_B T)^2 v_s \pi/h$, $b = 4\pi(\sigma/k_B T)^3 v_s^2 (2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2/3$, σ — поверхностное натяжение зародыш–собственный пар,

$\sigma_{st} = \sigma h$ — поверхностное натяжение на единицу длины диска, h равна одному монослою,

$$D_s^0 = \left[\sum_{i=1}^{n^s} \frac{p_i^2 l_i}{D_{ai} C_{i0}} \right]^{-1} \quad (5)$$

обобщенный коэффициент диффузии (который характеризует движение границы растущего островка при кристаллизации многокомпонентного соединения), C_{i0} — равновесные концентрации адатомов на подложке,

$$p_i = \frac{\nu_i}{\sum_{i=1}^{n^s} \nu_i} \quad (6)$$

приведенные стехиометрические коэффициенты, D_{ai} — коэффициент диффузии i -компоненты. Для оценки D_{ai} будем полагать, что решетка подложки является простой квадратной, и в этом случае получаем

$$D_{ai} = \frac{l_{oi}^2 \gamma_{it}}{4} \exp(-E_{di}/k_B T), \quad (6)$$

где k_B — константа Больцмана, γ_{it} — частота тангенциальных колебаний i -атома на поверхности подложки (для удобства расчетов будем полагать ее равной частоте нормальных колебаний), l_{oi} — длина диффузионных перескоков атомов.

Пересыщение для многокомпонентной системы ξ можно записать в виде

$$\xi = \frac{\prod_{i=1}^{n^s} \bar{C}_i^{\nu_i} - K_\infty^s}{K_\infty^s}, \quad (7)$$

где $K_\infty^s = \prod_{i=1}^{n^s} \bar{C}_{i0}^{\nu_i}$ — константа равновесия химической реакции образования зародыша соединения состава s , \bar{C}_i — концентрация i -компоненты на подложке.

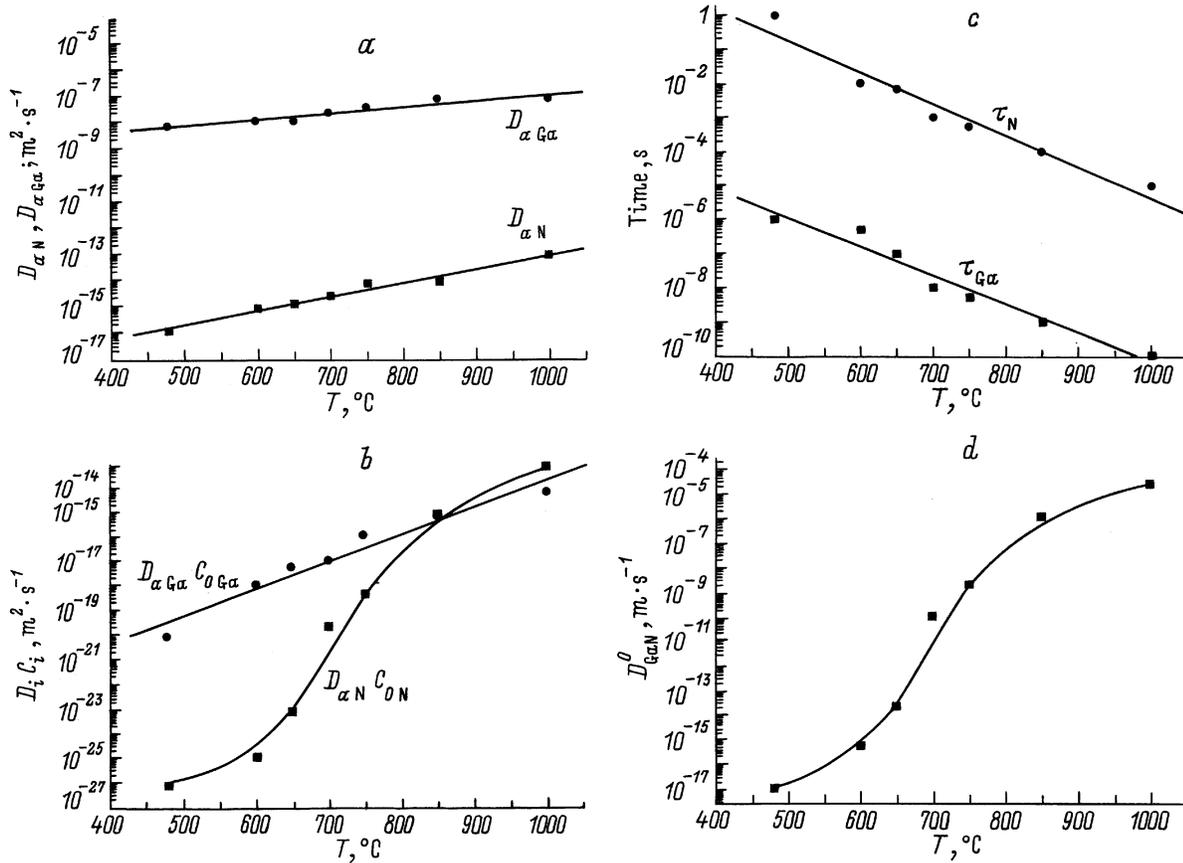
В процессе зародышеобразования на поверхности подложки возможно образование как зародышей GaN, так и жидких островков Ga. Вероятность образования той или иной фазы определяется скоростями зарождения, а именно потоками (3) и (4). Оценим значения потоков образования зародышей GaN, имеющих форму диска, и жидких островков Ga, имеющих куполообразную форму.

Обобщенный коэффициент диффузии D_{GaN}^0 (5) для образования GaN может быть представлен в виде

$$D_{\text{GaN}}^0 = \frac{D_{a\text{Ga}} D_{a\text{N}} C_{0\text{Ga}} C_{0\text{N}}}{4(D_{a\text{Ga}} C_{0\text{Ga}} l_{\text{N}} + D_{a\text{N}} C_{0\text{N}} l_{\text{Ga}})}. \quad (8)$$

Преобразуем D_{GaN}^0 к виду

$$D_{\text{GaN}}^0 = \frac{D_{0\text{N}} C_{0\text{N}}}{4l_{\text{N}} \left(1 + \frac{D_{a\text{N}} C_{0\text{N}} l_{\text{Ga}}}{D_{a\text{Ga}} C_{0\text{Ga}} l_{\text{N}}} \right)}. \quad (9)$$



Температурные зависимости коэффициентов поверхностной диффузии атомов Ga ($D_{\alpha\text{Ga}}$) и атомов N ($D_{\alpha\text{N}}$) (a), произведений равновесной концентрации атомов Ga ($C_{0\text{Ga}}$) и N ($C_{0\text{N}}$) на соответствующие значения коэффициентов поверхностной диффузии атомов Ga ($D_{\alpha\text{Ga}}$) и N ($D_{\alpha\text{N}}$) (b), времени жизни атомов Ga (τ_{Ga}) и атомов N (τ_{N}), (c), обобщенного коэффициента диффузии GaN (D_{GaN}^0) (d).

Для оценки коэффициентов диффузии Ga и N на поверхности GaN воспользуемся данными работы [12], в которой энергия активации атомов Ga составляет $E_{d\text{Ga}} = 0.2 \text{ eV}$, а энергия активации атомов N — $E_{d\text{N}} = 1.5 \text{ eV}$. Для простейших оценок примем, что длины диффузионных прыжков равны параметру решетки подложки, т.е. $l_{\text{N}} \sim l_{\text{Ga}} \sim b$. Видно (см. рисунок, a), что коэффициенты диффузии атомов Ga и N возрастают с ростом температуры подложки. Для определения обобщенного коэффициента диффузии GaN необходимо знать равновесные концентрации атомов Ga ($C_{0\text{Ga}}$) и N ($C_{0\text{N}}$). Оценку равновесных концентраций проведем следующим образом. Концентрацию i -компоненты на поверхности подложки можно найти по формуле

$$C_i = J_i \tau_i / N_0, \quad (10)$$

где J_i — поток падающих на подложку атомов, τ_i — время жизни i -компоненты на подложке,

$$\tau_i = \gamma_i^{-1} \exp(E_{ai}/k_B T). \quad (11)$$

Здесь γ_i — частота нормальных колебаний атомов на подложке, E_{ai} — энергия активации адсорбции. Следует

отметить, что обычный порядок частоты колебаний составляет $\sim 10^{13} \text{ s}^{-1}$ [8–10]. Для определения C_{0i} необходимо знать равновесные потоки испарения–конденсации J_{0i} . Тогда с помощью (10) можно найти C_{0i} . В общем случае, согласно [8–10], J_{0i} можно оценить по формуле

$$J_{0i} = n_{si} \gamma_{\text{GaN(Ga)}} \exp(-E_{av_i}/k_B T), \quad (12)$$

где E_{av} — энергия испарения, $\gamma_{\text{GaN(Ga)}}$ — частота колебаний атомов Ga и N на поверхности GaN и Ga на поверхности жидкого галлия, n_{si} — плотность i -атома на поверхностях GaN или жидкого галлия ($n_{si} \sim 1/B^2$) (для оценок примем, что $\gamma_{\text{GaN(Ga)}} \sim 10^{13} \text{ s}^{-1}$). Формула (12) может служить лишь для оценок, а в более общем случае необходимо знать значения потоков десорбции. Опираясь на данные [13], определим J_{0i} и C_{0i} , а затем с учетом (8)–(12) получим обобщенный коэффициент диффузии D_{GaN}^0 в зависимости от температуры (см. рисунок, d). Результаты расчетов показывают, что равновесные концентрации атомов Ga возрастают на три порядка с ростом температуры в интервале $600 < T < 800^\circ\text{C}$, в то время как равновесная концентрация атомов азота в этом же интервале температур возрастает на восемь порядков величины. Такое поведение равновесных концентраций

приводит к тому, что с ростом температуры величины произведений коэффициентов диффузии атомов Ga и N на их равновесные концентрации становятся соизмеримыми при $T > 800^\circ\text{C}$ (см. рисунок, *b*). Это ведет к резкому возрастанию D_{GaN}^0 в указанном температурном интервале, что неизбежно должно сказаться на механизме роста полупроводников III-нитридов. Действительно, авторы [7] экспериментально наблюдали изменение механизма роста эпитаксиального слоя GaN и AlN от модели Странского–Крастанова к модели Франка–ван-дер-Мерве при возрастании температуры роста выше 800°C .

Для нахождения времен жизни атомов Ga и N на поверхности AlN оценим энергии активации адсорбции E_{ai} для Ga и N. E_{ai} , согласно [10], может быть представлена следующим образом:

$$E_{ai} = E_{av} - E_{0i},$$

где E_{0i} — энергии образования и испарения адатома соответственно.

Известно [9], что $E_{av} = ZE_i/2$, где Z — конфигурационное число (для GaN $Z = 6$). Энергия образования составляет $E_{0i} = 2E_i$ [10] (в рамках простых моделей для поверхностей типа (100)). Таким образом, опираясь на данные по энергиям испарения атомов Ga и N с поверхности GaN [13], получим $E_{a\text{Ga}} \sim 0.84 \text{ eV}$, $E_{a\text{N}} \sim 2 \text{ eV}$. Времена жизни адатомов на поверхности уменьшаются с ростом температуры эпитаксии, причем время жизни атома азота на пять порядков больше времени жизни атома галлия (см. рисунок, *c*). Итак, оценки показали, что при температуре подложки $T < 700^\circ\text{C}$ именно диффузия атомов N лимитирует процесс зарождения GaN, а при $T > 850^\circ\text{C}$ процесс зарождения уже определяется диффузией атомов Ga.

Перейдем теперь к вычислению потоков зародышей GaN и зародышей жидкого Ga. Поверхностное натяжение GaN составляет $\delta \sim 2 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ [12], для жидкого Ga $\delta \sim 0.7 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$, а угол смачивания жидкого Ga примем равным $\theta \sim \pi/6$. При оценке значения пересыщения при выращивании методом MOCVD будем полагать, что все молекулы металлоорганического соединения полностью превращаются в Ga, в то время как доля образующихся атомов азота при разложении аммиака составляет около 4%, при этом средние потоки Ga и N имеют значения $J_{\text{Ga}} \sim 10^{18} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, $J_{\text{N}} \sim 10^{19} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ [1]. Концентрацию адатомов на поверхности найдем с помощью (10) и, подставив вычисленные значения в (7), получим очень большие величины пересыщения. Такие высокие значения пересыщения могут существовать только очень короткое время, поскольку островки быстро поглотят вещество и пересыщение неизбежно понизится.

Рассмотрим условия возникновения зародышей GaN и Ga при низких температурах ($T = 480^\circ\text{C}$ — температура образования буферного слоя на AlN/сапфировой подложке). Для жидкого Ga имеем $b = 3$, $\alpha'' \sim 4 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$,

$\xi \sim 0.8$, $I_{\text{Ga}} \sim 10^{14} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. При таких значениях потока зародышей галлия и плотности атомов Ga на поверхности $n_{\text{Ga}} = J_{\text{Ga}}\tau_{\text{Ga}} = 10^{10} \text{ m}^{-2}$ время вовлечения атомов в фазовый переход $t_f \sim n_{\text{Ga}}/I_{\text{Ga}} \sim 10^{-4} \text{ s}$. Таким образом, за время t_f все избыточное пересыщение снимется и будет поддерживаться его обычное значение $\xi \sim 0.1-0.2$. Для зародышей GaN имеем $\alpha' \sim 3 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, $a \sim 40$, и при том же значении пересыщения ξ поток зародышей I_{GaN} практически равен нулю. Итак, при этих температурах зарождается практически только жидкий Ga, затем между зародышами Ga и азотом будет происходить химическая реакция, в результате которой и образуется GaN. Очевидно, что при таких температурах слой GaN будет неупорядоченным и должен содержать большое количество галлиевых включений и дислокаций.

При более высоких температурах ($T > 650^\circ\text{C}$) обобщенный коэффициент диффузии D_{GaN}^0 резко возрастает, а коэффициент a , входящий в выражение для работы образования зародышей, уменьшается до величины $a \sim 15$ при $T \sim 650^\circ\text{C}$. При этом поток зародышей GaN становится отличным от нуля и равным $I_{\text{GaN}} \sim 10^{14} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, а поток островков жидкого Ga обращается в нуль, так как при этой температуре обращается в нуль пересыщение по галлию из-за уравнивания концентраций атомов Ga, создаваемых внешними источниками, и равновесной концентрации атомов.

При $T > 800^\circ\text{C}$ образование островков GaN происходить не будет, так как пересыщение становится равным нулю при значениях потоков $J_{\text{Ga}} \sim 10^{18} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, $J_{\text{N}} \sim 10^{19} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ и плотностях потоков Ga и N, взятых из [13].

Таким образом, аномально высокая энергия связи атомов азота приводит: 1) к существенным различиям (на 6–8 порядков) между коэффициентами диффузии атомов N и Ga на поверхности кристалла во всем температурном интервале роста; 2) к аномально большому различию между равновесной концентрацией атомов азота и равновесной концентрацией атомов галлия (индия); 3) к возрастанию с ростом температуры обобщенного коэффициента диффузии $D_{\text{III-N}}^0$, который влияет как на условия зарождения полупроводников III-нитридов, так и на механизм их роста.

При низкой температуре ($T < 600^\circ\text{C}$) зарождаются островки жидкого галлия, что связано с большим значением работы образования зародышей GaN.

Список литературы

- [1] S.G. Jain, M. Willander, J. Narayan, R.V. Overstraeten. J. Appl. Phys. **87**, 3, 965 (2000).
- [2] R.D. Vvispute, J. Narayan, H. Wu, K. Jagannadham. J. Appl. Phys. **77**, 9, 4724 (1995).
- [3] Handbook of Chemistry and Physics / Ed. D.R. Lide. CRC Press. (1996). P. 76.
- [4] X. Zhang, R.R. Li, P.D. Dapkus, D.H. Rich. Appl. Phys. Lett. **77**, 14, 2213 (2000).

- [5] R.S.Q. Fareed, J.W. Yang, J. Zhang, V. Adivarahan, V. Chaturvedi, M.A. Khan. *Appl. Phys. Lett.* **77**, 15, 2343 (2000).
- [6] Z. Li, H. Chen, H. Liu, N. Yang, M. Zhang, L. Wan, O. Huang, J. Zhou, K. Tao. *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 8 (Pt 1), 4704 (2000).
- [7] S.W. King, E.P. Carlson, R.J. Therrien, J.A. Christman, R.J. Nemanich, R.F. Davis. *J. Appl. Phys.* **86**, 10, 5584 (1999).
- [8] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. *УФН* **168**, 1083 (1998).
- [9] С.А. Кукушкин, В.В. Слезов. *Дисперсные системы на поверхности твердых тел.* Наука, СПб (1996). 304 с.
- [10] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. *ФТТ* **36**, 5, 1258 (1994).
- [11] T.K. Harafuji, Y. Hasegawa, A. Ishibashi, A. Tsujimura, I. Kidoguchi, Y. Ban, K. Ohnaka. *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 11 (Pt 1), 6180 (2000).
- [12] J. Neugebauer, T. Zywietz, M. Scheffer, J. Northrup. *Appl. Surf. Sci.* **159–160**, 355 (2000).
- [13] P.P. Koleske, A.E. Wickenden et al. *J. Appl. Phys.* **84**, 4, 1998 (1998).