

06;12

## Выращивание соединений (Al)GaAsN методом молекулярно-пучковой эпитаксии с использованием аммиака

© В.А. Одноблюдов, А.Р. Ковш, А.Е. Жуков, А.Ю. Егоров,  
Н.А. Малеев, С.С. Михрин, В.М. Устинов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН

Поступило в Редакцию 6 декабря 2001 г.

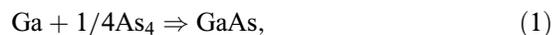
Исследована возможность использования аммиака в качестве источника азота при молекулярно-пучковой эпитаксии слоев AlGaAsN/GaAs. Показано, что встраивание азота в слой GaAs не реализуется в широком диапазоне ростовых условий. Наличие алюминия в растущей пленке приводит к возможности встраивания азота. При достаточно высоких потоках аммиака мольная доля азота совпадает с мольной долей алюминия в слоях. Теоретические оценки подтверждаются экспериментальными данными.

**1. Введение.** В настоящее время актуальной задачей, стоящей перед технологией соединения  $A^{III}B^V$ , является создание структур на основе арсенида галлия с длиной волны излучения  $1.3 \mu\text{m}$ . Реализация высокой эффективности излучательной рекомбинации и высокого материального усиления в таких структурах позволяет надеяться на создание вертикально-излучающих лазеров (VCSEL), отвечающих требованиям источников излучения для локальных систем волоконно-оптической связи. Одним из наиболее перспективных путей решения указанной задачи является использование квантовых ям (КЯ) InGaAsN [1], что связано с необычно резким уменьшением ширины запрещенной зоны (In)GaAs при добавлении нескольких процентов азота. К настоящему моменту наилучшие характеристики как полосковых, так и вертикально-излучающих лазеров на основе InGaAsN КЯ получены при использовании метода молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) [2,3].

Общепринятыми источниками активного атомарного азота в МПЭ являются плазменные источники различных типов: RF plasma source — радиочастотный, ECR source — использующий электронно-циклотронный резонанс, а также DC source — плазменный источник

„постоянного тока“. При использовании указанных источников авторами часто отмечается падение интенсивности фотолюминесценции при встраивании азота в слои (In)GaAs [4–6], что в свою очередь приводит к худшим характеристикам по сравнению с лазерами на основе InGaAs КЯ. Одной из основных причин данного факта считается наличие высокоэнергетических ионов азота, которые „бомбардируют“ поверхность растущей пленки и приводят к появлению центров безызлучательной рекомбинации. Использование газообразных соединений, содержащих азот и разлагающихся непосредственно на поверхности в процессе роста, должно решить указанную проблему, так как позволит избежать наличия высокоэнергетических частиц. Однако вследствие относительно низких температур роста могут возникнуть проблемы, связанные со степенью разложения азотсодержащих соединений, поэтому актуальной задачей представляется исследование альтернативных источников азота при молекулярно-пучковой эпитаксии. В частности, использование 1,1-диметилгидразина (DMHy) было предложено в работе [7]. В данной работе мы сообщаем об исследовании возможности использования аммиака в качестве источника азота при МПЭ азотсодержащих слоев на подложках арсенида галлия.

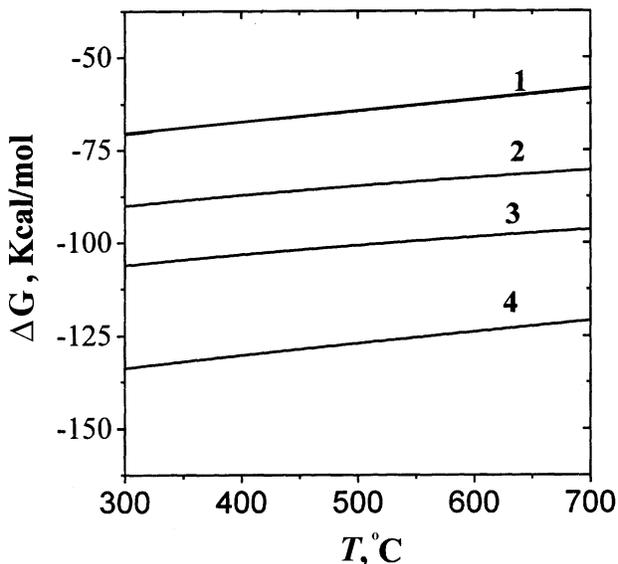
**2. Встраивание азота в слои Ga(Al)As.** Чем больше энергии освобождается в процессе реакции, тем легче и быстрее она протекает. Для выяснения возможности встраивания азота в слои GaAs были рассчитаны температурные зависимости изменения свободной энергии Гиббса  $\Delta G(T)$  в результате реакций образования GaAs и GaN:



Для реакции (1) зависимость  $\Delta G(T)$  была рассчитана исходя из известной температурной зависимости константы равновесия  $K$  [8]:

$$K = \exp\left(\frac{\Delta G}{RT}\right). \quad (3)$$

Для реакции (2) зависимость  $\Delta G(T)$  была рассчитана с использованием данных работы [9]. Результаты расчетов представлены на рис. 1. Очевидно, что во всем диапазоне типичных для МПЭ температур зависимость  $\Delta G(T)$  для реакции образования GaN лежит выше зависимости для реакции образования GaAs, что свидетельствует о более



**Рис. 1.** Зависимости изменения свободной энергии Гиббса от температуры для реакций образования: 1 — GaN (NH<sub>3</sub>), 2 — GaAs, 3 — AlAs, 4 — AlN (NH<sub>3</sub>).

предпочтительном взаимодействии галлия с мышьяком, чем с аммиаком. Таким образом, выращивание слоев GaAsN с использованием в качестве источника азота аммиака, разлагающегося на поверхности растущего слоя, должно быть сильно затруднено фундаментальными ограничениями на взаимодействие рассматриваемых компонент.

Одним из путей преодоления проблемы встраивания азота в слои GaAs может служить добавление алюминия в растущую пленку. Зависимость  $\Delta G(T)$  для реакции образования AlN



была рассчитана на основании данных, представленных в работе [9], график зависимости изображен на рис. 1.  $\Delta G(T)$  для AlN лежит ниже, чем соответствующие зависимости для GaAs и GaN в рассматриваемом диапазоне температур, а также ниже указанной зависимости для AlAs, рассчитанной согласно (3), используя [10]. Таким образом, образование

AlN энергетически более выгодно и, следовательно, используя алюминий, можно добиться встраивания азота в слой (Al)GaAs.

Как отмечалось выше, основной причиной повышенного интереса к выращиванию GaAsN является возможность достижения значительного длинноволнового сдвига линии люминесценции по отношению к GaAs. Встраивание азота в слой GaAs с использованием алюминия как активатора (т.е. получение слоев AlGaAsN) также, возможно, позволит получить длинноволновый сдвиг относительно GaAs. Это объясняется тем, что 1% алюминия, добавленный в GaAs, приводит к коротковолновому сдвигу  $\sim 13$  meV, в то время как добавление 1% азота дает длинноволновый сдвиг  $\sim 170$ – $200$  meV.

Итак, исходя из расчетов, можно сделать вывод, что встраивание азота в GaAs с использованием аммиака является достаточно трудной технологической задачей, а добавление алюминия в растущий слой может привести к встраиванию азота в AlGaAs. Сделанные теоретические оценки были проверены и подтверждены экспериментом.

**3. Эксперимент.** Для роста образцов использовалась установка молекулярно-пучковой эпитаксии ЭП-1203, оснащенная твердотельными источниками элементов III группы (Al, Ga, In) и V группы ( $As_4$ ). Источник азота представлял собой газовую систему Riber Gas System (RGS) 608 350 82X, соединенную с ростовой камерой металлической газопроводной трубкой. Аммиак, поступающий из баллона, очищался фильтром (Milipore, USA), затем проходил через систему контроля потока Mass Flow Controller (MFC) system, способную пропустить максимальный поток до 200 standard cubic centimeters per minute ( $s \cdot cm^3$ ).

При выращивании Ga(Al)AsN температура подложки  $T$  варьировалась в диапазоне  $400$ – $700^\circ C$ , скорость роста  $V$  составляла 1 monolayer per second (ML/s), давление мышьяка в ростовой камере  $P \sim 5 \cdot 10^{-6}$  Pa, поток аммиака  $F$  варьировался в пределах  $0.2$ – $200 s \cdot cm^3$ . Толщина выращенных эпитаксиальных слоев составляла  $0.5 \div 1 \mu m$ .

**4. Рост слоев GaAsN.** Выращивание большинства слоев GaAsN осуществлялось при одновременной подаче как аммиака, так и мышьяка и варьировании ростовых условий (температуры и потока аммиака) в широких пределах (см. выше). Содержание азота определялось методом рентгеновской дифракции с помощью измерения кривых качания вблизи рефлекса (004), а также с помощью рамановского рассеяния и электронного микронзондового анализа. Ни одна из вышеперечисленных методик

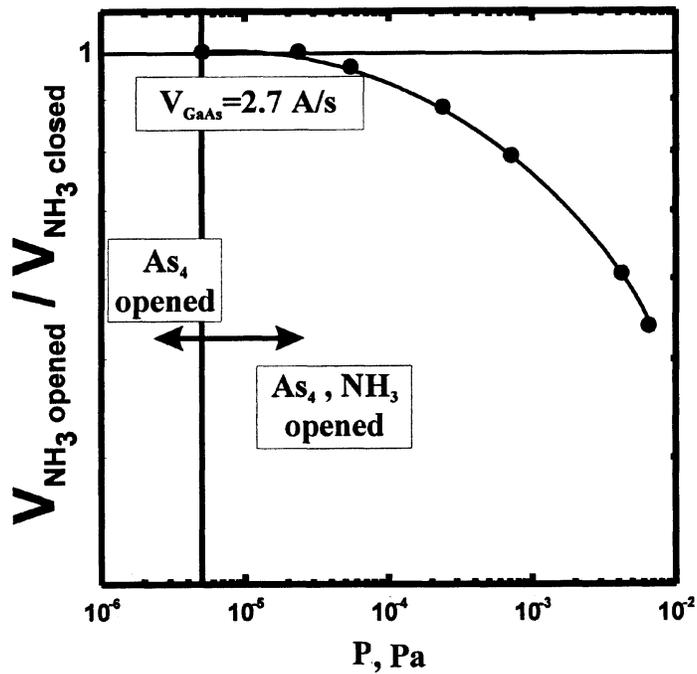


Рис. 2. Влияние величины давления в ростовой камере, обусловленного изменением потока аммиака, на скорость роста GaAs.

не зафиксировала встраивания азота в слой GaAs. Так как используемый поток аммиака достигал достаточно больших значений, было проведено исследование влияния потока аммиака на скорость роста GaAs, результат которого представлен на рис. 2. Из графика следует, что увеличение потока аммиака свыше  $20 \text{ s} \cdot \text{cm}^3$  приводит к значительному уменьшению скорости роста GaAs, не приводя к разложению аммиака на поверхности кристалла и встраиванию азота в растущий слой, а лишь затрудняя доступ частиц галлия от источника к подложке.

Чтобы уменьшить конкуренцию между частицами мышьяка и азота за образование химической связи с галлием, нами был также применен режим роста с прерываниями потока мышьяка и потока галлия. Так

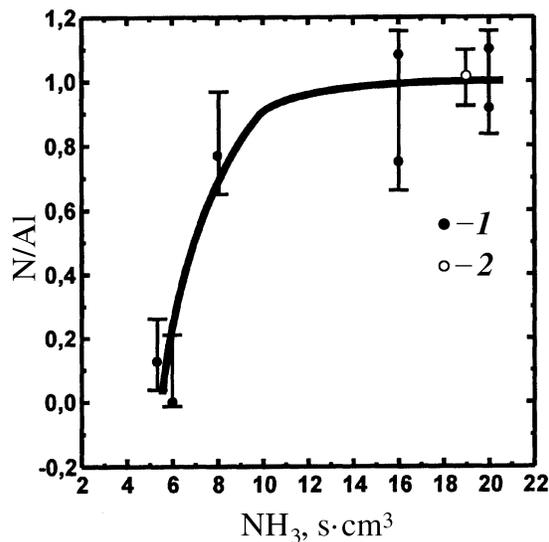
как мышьяк и галлий поступали на поверхность не одновременно, можно было ожидать, что аммиак будет взаимодействовать с галлием более эффективно. Однако в отсутствие потока мышьяка картина дифракции быстрых электронов менялась на картину, типичную для роста в металл-стабилизированных условиях (четкая  $4 \times 2$ ), что свидетельствовало об отсутствии взаимодействия аммиака с галлием, и, следовательно, невраивании азота. Эти выводы были подтверждены измерениями содержания азота в слоях с помощью вышеперечисленных методик. Азота в выращенных слоях обнаружено не было.

Таким образом, выращивание слоев GaAsN при использовании аммиака в качестве источника азота с вариацией ростовых режимов и ростовых условий в пределах, описанных выше, является чрезвычайно затруднительным и теоретические предсказания подтверждаются экспериментальными данными.

**5. Рост слоев AlGaAsN.** Серия слоев AlGaAsN была выращена при  $T = 600^\circ\text{C}$  и при стандартном давлении мышьяка в ростовой камере (см. выше). Содержание алюминия в большинстве слоев AlGaAs составляло 20%. Менялся поток аммиака. Нами также было исследовано влияние аммиака на рост AlAs.

Содержание азота и алюминия в большинстве образцов определялось с помощью электронного микрозондового анализа. Было обнаружено встраивание азота в слои Al(Ga)As. В дальнейшем эти измерения были подтверждены результатами измерений другими методами (масс-спектроскопия вторичных ионов, спектроскопия Оже-электронов, рентгеновская дифракция). Кроме того, было обнаружено, что рост в потоке аммиака не приводит к изменению содержания Al.

Рис. 3 иллюстрирует зависимость отношения содержания азота к содержанию алюминия от внешнего потока аммиака. Здесь  $I$  — экспериментальные данные, полученные из исследования слоев  $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{AsN}$ , с областью возможной ошибки измерения; сплошная кривая — интерполяция экспериментальных данных. Из графиков следует, что отношение стремится к единице, когда поток аммиака превышает  $10 \text{ s} \cdot \text{cm}^3$  (давление в ростовой камере  $10^{-4} \text{ Pa}$ ). Таким образом, в режиме большого потока аммиака каждый атом алюминия способен захватить один атом азота. В результате при использовании указанного режима роста достигнуто весьма эффективное встраивание азота из аммиака. Содержание азота в этих образцах, определенное методом электронного микрозонда, лежит в диапазоне 18–22%.



**Рис. 3.** Зависимость отношения содержания азота к содержанию алюминия в слоях AlGaAsN от внешнего потока аммиака. 1 — образцы Al<sub>0,2</sub>GaAsN, 2 — AlN.

Для выяснения, носит ли данный факт, отражаемый графиком рис. 3, универсальный характер для соединений с другим содержанием алюминия, были выращены соединения AlAsN. Пост-ростовое определение мольных долей компонент, входящих в состав слоя, обнаружило отсутствие мышьяка в выращенном соединении (2 — приведены на рис. 3). Таким образом, в случае выращивания тройного соединения AlAsN образуется бинарное соединение AlN. Это указывает, во-первых, на универсальный характер зависимости, приведенной на рис. 3, и, во-вторых, на совпадение теоретических предсказаний и экспериментальных данных.

В случае выращивания слоев AlGaAsN с использованием большого потока аммиака ( $> 10 \text{ s} \cdot \text{cm}^3$ ), режим роста меняется с послойного (двумерного) на островковый (трехмерный). Таким образом, для получения качественных эпитаксиальных слоев AlGaAsN использование большого потока аммиака ( $> 10 \text{ s} \cdot \text{cm}^3$ ), вероятно, не представляется возможным.

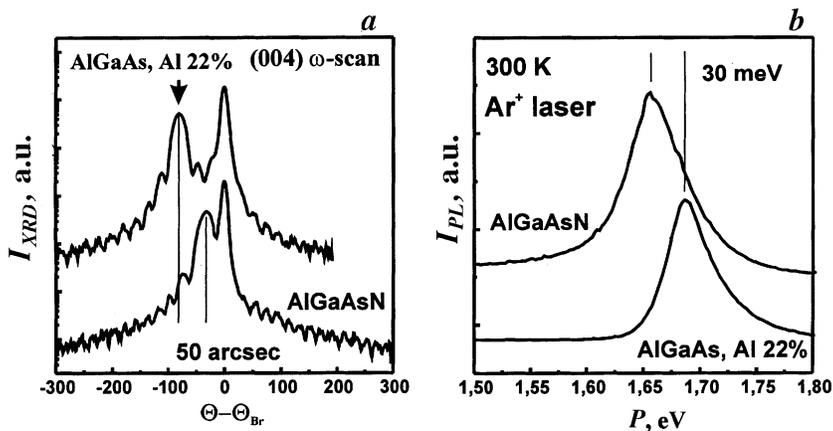


Рис. 4. *a* — спектры рентгеновской дифракции образцов  $Al_{0,22}GaAs$  и  $Al_{0,22}GaAsN_{0,001}$ , *b* — спектры фотолюминесценции указанных образцов.

Слои с планарной морфологией поверхности были получены, используя малый поток аммиака ( $< 5 \text{ s} \cdot \text{cm}^3$ ). В качестве примера на рис. 4, *a* приведен спектр рентгеновской дифракции образца  $Al_{0,22}GaAsN_{0,001}$ . Слой обладает высоким структурным совершенством, о чем свидетельствует наблюдение толщинных осцилляций и малая ширина пика слоя. Содержание азота было определено по сдвигу рентгеновского пика  $Al_{0,22}GaAsN$  относительно  $Al_{0,22}GaAs$ . Спектр фотолюминесценции представлен на рис. 4, *b*. Сдвиг пика фотолюминесценции  $Al_{0,22}GaAsN$  относительно  $Al_{0,22}GaAs$  на 30 meV также указывает на встраивание азота в слой AlGaAs.

Использование низкого содержания Al (около 1%), вероятно, позволит контролируемо управлять содержанием встраиваемого из аммиака азота вплоть до 1%, как это требуется для применения в активной области светоизлучающих приборов ближнего ИК диапазона. Однако выращивание соединений AlGaAsN с хорошим кристаллическим качеством и с низким составом по алюминию требует дальнейшей оптимизации режимов роста из-за ограничений на точность контроля состава в течение ростового процесса, налагаемых техническими характеристиками установки.

**6. Заключение.** В настоящей работе продемонстрирована возможность встраивания азота в слои GaAs, используя алюминий для более эффективного разложения аммиака на поверхности растущего слоя. Теоретические предсказания возможности выращивания слоев GaAlAsN и невозможности выращивания слоев GaAsN с использованием в качестве источника азота аммиака были подтверждены экспериментальными данными по выращиванию указанных соединений. Получены слои с высоким содержанием азота (вплоть до 22% в AlGaAsN, а также AlN). Выяснено, что при определенных ростовых условиях на один атом встраиваемого алюминия приходится один атом встраиваемого азота. Это, возможно, позволит контролируемо встраивать небольшое количество азота ( $\sim 1\%$ ) из аммиака в слои AlGaAs, предполагая в дальнейшем создание активных областей лазеров, излучающих в ближнем ИК диапазоне.

Авторы выражают благодарность В.В. Третьякову, В.М. Бусову, Д.А. Бедареву за сделанные измерения.

Работа была выполнена при поддержке программы NATO Science for Peace (грант SfP-972484), гранта CRDF (RE1-2221), а также программы „Физика твердотельных наноструктур“ (грант № 99-2034).

Авторы выражают благодарность компании Millipore, USA за предоставление фильтра для очистки аммиака. В.А. Одноблюдов выражает благодарность фонду Leonhard Euler.

## Список литературы

- [1] *Kondow M., Kitatani T., Nakatsuka S., Larson M.C., Nakahara K., Yazawa Y., Uomi K.* // IEEE J. Sel. Topics Quantum Electron. 1997. V. 3. P. 719–730.
- [2] *Borchert B., Egorov A.Yu., Illek S., Komanda M., Reichert H.* // Electr. Lett. 1999. V. 35 (25).
- [3] *Steinle G., Riechert H., Egorov A.Yu.* // Electr. Lett. 2001. V. 37 (2).
- [4] *Kageyama T., Miyamoto T., Makino Sh., Koyama F., Iga K.* // Jpn. Appl. Phys. 1999. V. 38. P. L298–L300.
- [5] *Mars D.E., Babic D.I., Kaneko Y., Ying-Lan Chang, Subramanya S., Kruger J., Perlin P., Weber E.R.* // J. Vac. Sci. Technology. 1999. B 17 (3). P. 1272–1275.
- [6] *Zhukov A.E., Zhao R., Specht P., Ustinov V.M., Anders A., Weber E.R.* // Semicond. Sci. Technol. 2001. V. 16. (in print).

- [7] *Maclean J.O., Wallis D.J. et al.* // Abstract Book of 11<sup>th</sup> International Conference of Molecular Beam Epitaxy. Beijing, China, 10–15 September 2000. Tu6.3–1. P. 136–137.
- [8] *Qiu Y., Nikishin S.A., Temkin H., Elyukhin V.A., Kudriavtsev Yu.A.* // Appl. Phys. Lett. 1997. V. 70 (21). P. 2831.
- [9] *Koukitu A., Seki H.* // Jpn. J. Appl. Phys. 1997. V. 36. P. L750–L753.
- [10] *Копьев П.С., Леденцов Н.Н.* // ФТП. 1988. Т. 22. С. 1729.