

Влияние параметров процесса МОГФЭ на свойства эпитаксиальных пленок GaInAsN

© В.М. Данильцев[¶], Д.М. Гапонова, М.Н. Дроздов, Ю.Н. Дроздов, А.В. Мурель,
Д.А. Пряхин, О.И. Хрыкин, В.И. Шашкин

Институт физики микроструктур Российской академии наук,
603950 Нижний Новгород, Россия

(Получена 1 июня 2004 г. Принята к печати 16 июня 2004 г.)

Эпитаксиальные слои GaInNAs были выращены методом металлотермической газовой эпитаксии. Структура четверных сплавов изучалась методами рентгеновской дифракции и вторичной ионной масс-спектрометрии. Оптические свойства слоев изучались методами фотолюминесценции и фототоковых измерений. Были выращены слои GaInNAs, совпадающие по параметру решетки с GaAs. При расхождении параметров решетки менее чем 10^{-4} слои имели хорошую фотолюминесценцию, в то время как при большем несоответствии фотолюминесценция затухала.

1. Введение

Полупроводниковые соединения $A^{III}B^V$ с малым содержанием азота вызывают интерес как перспективный материал для приборов ближнего ИК диапазона. Известно, что введение малого количества азота сильно уменьшает ширину запрещенной зоны ряда соединений $A^{III}NAs$ [1]. Теоретически предсказана возможность создания излучающих и приемных устройств на основе эпитаксиальных слоев InGaAsN, согласованных по периоду решетки с GaAs, для волоконно-оптических линий связи в области наименьшей дисперсии и лучшей прозрачности (1.3–1.55 мкм) оптических волокон [2].

Однако на пути создания таких слоев стоит целый ряд проблем. Большая разница ковалентных радиусов атомов N и As приводит к распаду твердых растворов при содержании азота более 4%. Существует влияние концентрации соединений азота и индия в газовой фазе реактора на вхождение азота в эпитаксиальные слои. Замещение азотом более чем 2% атомов мышьяка ведет к существенному снижению качества полупроводникового соединения. Проблемой является и определение малых количеств азота в четверном твердом растворе, поскольку рентгеновская дифракция дает лишь суммарную деформацию решетки, а вторично-ионная масс-спектрометрия имеет низкую чувствительность к азоту в силу его электроотрицательности при распылении поверхности кислородом. Очевидно также, что добиться точного согласования периодов слоя с подложкой невозможно из-за погрешностей задания концентрации компонентов и разницы в термических коэффициентах расширения.

Цель данной работы состояла в создании эпитаксиальных слоев четверного соединения $In_xGa_{1-x}N_yAs_{1-y}$ на подложках GaAs, в том числе и согласованных по периоду решетки, в исследовании особенностей процесса роста и исследовании свойств слоев.

2. Техника эксперимента

Эпитаксиальные слои InGaAsN выращивали в установке МОГФЭ „EPIQUIP“ с горизонтальным кварцевым реактором и индукционным нагревом подложки при пониженном давлении в зоне роста (75 Торр). Температура наращивания варьировалась в диапазоне 500–650°C. Источниками In, Ga, As и N служили триметилиндий (ТМИ), триметилгаллий (ТМГ), арсин и 1,1-диметилгидразин (ДМГ) соответственно. В качестве газа-носителя использовали водород. Наращивание $In_xGa_{1-x}N_yAs_{1-y}$ толщиной до 1000 нм осуществляли со скоростями роста 10–60 нм/мин.

Для анализа слоев использовали методы: рентгеновской дифракции (РД), масс-спектрометрии вторичных ионов при послойном травлении (ВИМС), фотолюминесценции (ФЛ), оптического пропускания (ОП) и атомно-силовой микроскопии (АСМ). Для оценки состава четверного соединения была использована разработанная ранее методика определения содержания азота и индия [3], которая основана на данных независимых измерений РД и ВИМС с предварительной калибровкой по трехкомпонентным образцам.

3. Исследование процессов роста $In_xGa_{1-x}N_yAs_{1-y}$

Отработку процесса МОГФЭ четверного соединения проводили, основываясь на опыте выращивания эпитаксиальных слоев тройного соединения GaN_xAs_{1-x} с использованием ДМГ в качестве источника азота. Перечислим некоторые закономерности этого процесса:

- вхождение азота в растущий слой возрастает с увеличением концентрации ДМГ в потоке газовой смеси;
- при уменьшении температуры роста с 600 до 550°C, при прочих равных условиях процесса эпитаксии, вхождение азота увеличивается в 2 раза. Такое поведение, вероятно, вызвано тем, что при понижении температуры эпитаксии уменьшается десорбция N с растущей поверхности, а также увеличивается количество

[¶] E-mail: danil@ipm.sci-nnov.ru

свободных мест элемента V-й группы (As), что вызвано экспоненциальным уменьшением скорости распада арсина при снижении температуры;

— с увеличением концентрации ТМГ в потоке газовой смеси (с целью увеличения скорости роста), при прочих равных условиях, происходит увеличение содержания азота в слоях $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$, что отмечалось и другими авторами [4];

— в области высоких скоростей эпитаксиального наращивания (60 нм/мин) и низких температур (500°C) можно получать слои $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ с содержанием азота $x \approx 6\%$ и $E_g \approx 0.9$ эВ. Однако структурное качество таких образцов очень низкое. Кроме того, при увеличении содержания азота в слоях GaAsN более 4% уменьшение ширины запрещенной зоны практически не происходит. Также следует отметить, что при относительно невысоких скоростях роста (не более 40 нм/мин) и температурах выращивания $530\text{--}570^\circ\text{C}$ твердые растворы гомогенны по составу и не имеют включений другой фазы. В этом случае при увеличении содержания ДМГ в газовой смеси для определенных условий роста (температуры, давления) имеет место саморегуляция (режим насыщения) по вхождению азота в эпитаксиальный слой, и увеличение концентрации ДМГ свыше определенного значения не приводит к изменению состава выращиваемой пленки.

В ходе выращивания слоев $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}_y\text{As}_{1-y}$ обнаружено, что основные закономерности вхождения азота здесь те же самые, что и для $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$. На рис. 1 приведены экспериментально полученные зависимости содержания азота, y , от температуры роста T_g для двух различных концентраций индия, x .

Следует отметить тот факт, что при малых концентрациях ДМГ в газовой фазе, когда $y < 1.5\%$, при введении

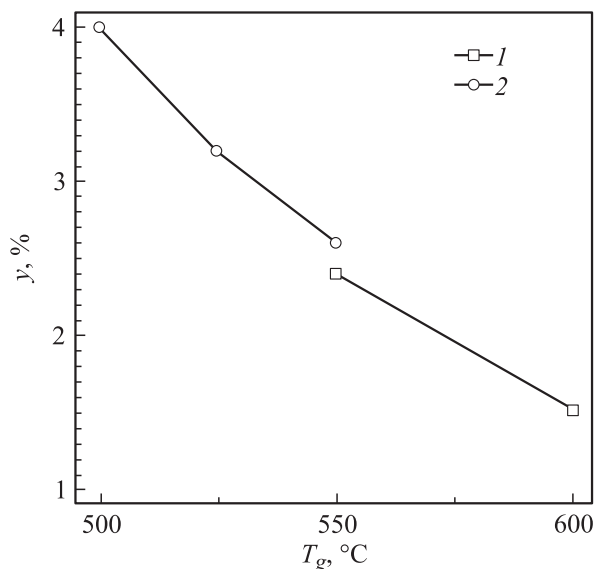


Рис. 1. Вхождение азота в слой $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}_y\text{As}_{1-y}$ в зависимости от температуры роста T_g для различных концентраций индия x , %: 1 — 25, 2 — 15.

Данные о слоях в серии ростовых экспериментов с постоянными потоками

Образец	Соединение	Состав
E821	GaAsN	3.8% N
E822	InGaAsN	3.4% N, 17% In
E823	InAsN	3.4% N
E824	InGaAs	17% In

индия имеет место взаимное влияние потоков ДМГ и ТМИ на вхождение In и N в эпитаксиальный слой, что также отмечалось и другими авторами [5]. Обнаружено, что при росте InGaAsN при тех же условиях эксперимента, как при выращивании GaAsN, добавление индия снижает концентрацию азота в эпитаксиальной пленке в несколько раз. В режиме насыщения влияние индия на вхождение азота в пленку гораздо ниже (см. таблицу и рис. 1, $T_g = 550^\circ\text{C}$). В таблице приведены результаты 4 ростовых экспериментов, где температура и потоки компонентов оставались постоянными. За счет полного отключения отдельных компонент потока в опытах E821, E823 и E824 создавались различные тройные соединения. Как следует из таблицы, при прочих равных условиях эпитаксии вхождение азота в InGaAsN соответствует его вхождению в InAsN и лишь незначительно ниже, чем в GaAsN.

4. Выращивание слоев $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}_y\text{As}_{1-y}$, согласованных с GaAs по периоду решетки

Исходя из найденных закономерностей роста эксперименты проводили в интервале температур $550\text{--}600^\circ\text{C}$ и скоростях роста 30 нм/мин. Интервал температур роста выбран из тех соображений, что при $T > 600^\circ\text{C}$ вхождение азота в GaAs существенно уменьшается, а при $T < 550^\circ\text{C}$ качество слоев GaAs несколько ухудшается, так как увеличивается загрязнение растущего слоя углеродом ввиду снижения скорости десорбции углеводородов с поверхности (100) GaAs при разложении ТМГ при низких температурах. Кроме того, при данных условиях эпитаксиального наращивания не происходит расслоение четверных твердых растворов на несколько слоев разного состава.

Как отмечалось во введении, создание слоя твердого раствора, точно согласованного по периоду решетки с GaAs, невозможно, поскольку состав твердого раствора задается с конечной погрешностью. Кроме того, различие в температурных коэффициентах расширения делает возможным согласование либо в области температур роста, и тогда подавляется дефектообразование, либо в области комнатных температур, тогда подавляются упругие деформации в системе. С точки зрения практических потребностей точность согласования должна быть такой, чтобы при данной толщине пленки не возникали

дислокации несоответствия. Чем больше необходимая толщина слоя, тем жестче требования по точности. Для получения набора слоев в области точного согласования и в ее окрестности мы использовали метод градиента состава. В реакторе вдоль потока реагентов располагали длинную пластину GaAs без вращения подложкодержателя. За счет различной скорости обеднения газовой смеси различными компонентами вдоль пластины создавали градиент состава. Подбором условий удалось получить на одной пластине область с избытком индия с одной стороны, область с избытком азота с другой и точно согласованную область между ними. На рис. 2 показаны дифракционные спектры этих трех областей структуры E831. Видно, что в области 3 пик слоя совпал с пиком подложки GaAs (004). Несоответствие периодов порядка 10^{-4} . На рис. 3 показан спектр ФЛ для этой

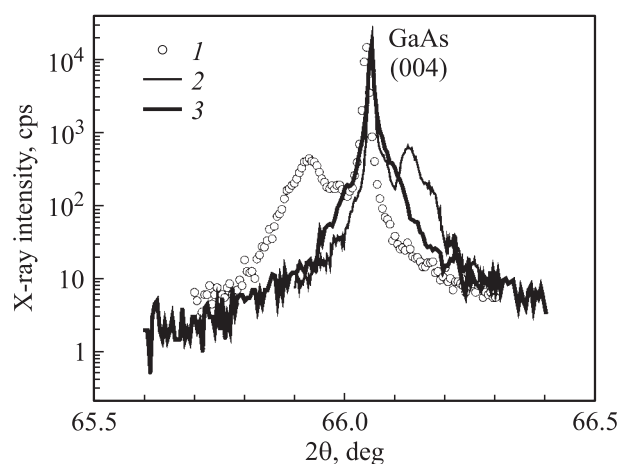


Рис. 2. Рентгенодифракционные спектры трех областей структуры E831: 1 — область с избытком In, 2 — область с избытком азота, 3 — согласованная с GaAs область.

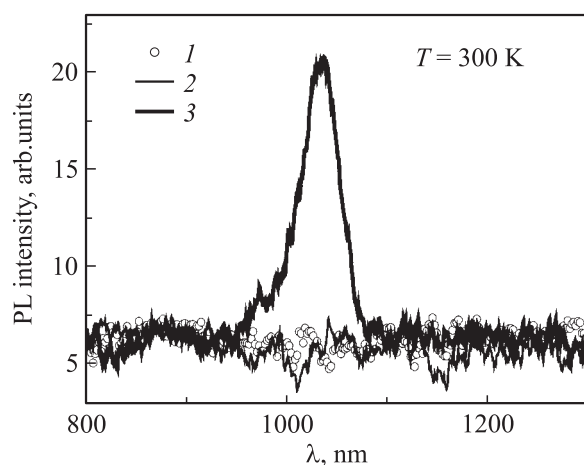


Рис. 3. Спектр фотолуминесценции (300 К) от образца E831 для трех областей структуры: 1 — область с избытком In, 2 — область с избытком азота, 3 — согласованная с GaAs область.

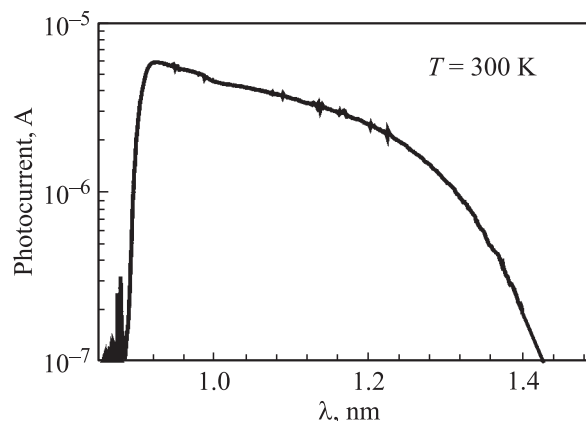


Рис. 4. Фототок образца InGaAsN, выращенного с отклонением по периоду решетки от подложки GaAs в сторону обогащения индием.

области при 300 К. Длина волны пика ФЛ около 1000 нм. В областях, где отсутствует согласование с подложкой, люминесценция практически не наблюдалась. На образцах InGaAsN, не согласованных по периоду решетки с GaAs, получались значения ширины запрещенной зоны менее 0.9 эВ, которые определялись из фототоковых измерений (см. рис. 4).

5. Заключение

Исследованы особенности процессов роста эпитаксиальных слоев четверного соединения $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}_y\text{As}_{1-y}$ на подложках GaAs в реакторе МОГФЭ пониженного давления.

Получены слои, согласованные по периоду решетки с GaAs. Показано, что слои, согласованные на уровне 10^{-4} , проявляют хорошую фотолуминесценцию, в то время как отклонение от условий согласования приводит к гашению линии фотолуминесценции.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 03-02-17404, 04-02-17046 и ФТНС.

Список литературы

- [1] J.W. Ager III, W. Walukiewicz. *Semicond. Sci. Technol.*, **17**, 741 (2002).
- [2] III-Vs Review, **13** (6), 25 (2000).
- [3] А.В. Мурель, В.М. Данильцев, М.Н. Дроздов, Ю.Н. Дроздов, Д.М. Гапонова, О.И. Хрыкин, В.И. Шашкин. *Изв. РАН Сер. физ.*, **68**, 87 (2004).
- [4] Kurtz Sarah, R. Ready, G.D. Barber, J.F. Geisz, D.J. Fridman, W.E. McMahon, J.M. Olson. *J. Cryst. Growth*, **234**, 318 (2002).
- [5] D.G. Friedman, J.F. Geisz, S.R. Kurtz, J.M. Olson, R. Reedy. *J. Cryst. Growth*, **195**, 438 (1998).

Редактор Т.А. Полянская

Properties of GaInAsN epilayers affected by the MOVPE parameters

V.M. Daniltsev, D.M. Gaponova, M.N. Drozdov, Yu.N. Drozdov, A.V. Murel, D.A. Pryakhin, O.I. Khrykin, V.I. Shashkin

Institute for Physics of Microstructures
Russian Academy of Sciences,
603950 Nizhny Novgorod, Russia

Abstract The GaInNAs epilayers were grown by a metalorganic vapor-phase epitaxy. The structure of quaternary alloys was investigated by X-ray diffraction and secondary ion mass-spectrometry. The characteristics of optical transitions were estimated from photoluminescence and photocurrent measurements. The lattice matched to GaAs layers were obtained. The layers mismatched less than 10^{-4} exhibited good photoluminescence, while a higher mismatch resulted in quenching of the photoluminescence line.