

05;06;11

Структура и состав пленок нитрида галлия, полученных путем обработки монокристаллов арсенида галлия в атомарном азоте

© Г.А. Сукач,¹ В.В. Кидалов,² М.Б. Котляревский,² Е.П. Потапенко¹¹ Институт физики полупроводников НАН Украины,
03028 Киев, Украина² Бердянский государственный педагогический институт,
71118 Бердянск, Украина
e-mail: sukach@isp.kiev.ua

(Поступило в Редакцию 9 сентября 2002 г.)

Выращены тонкие пленки GaN на монокристаллических (001) подложках GaAs путем обработки последних в активных радикалах азота. С применением вторичной оже-спектроскопии проанализированы профили распределения атомов основных химических элементов, входящих в состав соединений эпитаксиальной пленки GaN и монокристаллической подложки GaAs. Обнаружена существенная нестехиометрия состава пленки GaN на поверхности — избыток азота (~ 9%), обусловленная присутствием в разрядной камере атомарного азота. Исследовано структурное совершенство эпитаксиальных слоев путем применения высококоразрезающей рентгеновской дифрактографии. Показано, что низкотемпературные процессы (температуры отжига меньше 700°C) способствуют формированию кубической структуры тонких пленок GaN на (001) поверхности кубического GaAs, а более высокотемпературные процессы — гексагональной.

Введение

Нитриды третьей группы (InN, GaN, AlN) и тройные соединения на их основе формируют группу широкозонных материалов с уникальными свойствами, которые очень перспективны для различных применений при изготовлении приборов как оптоэлектроники, так и чисто электронного назначения (см. например, [1,2]). Это обусловлено в первую очередь меньшей вероятностью образования дефектов в идеальной решетке нитридов, чем в решетках арсенидов и фосфидов в связи с более сильной связью атомов металлов с атомами азота, чем с атомами мышьяка и фосфора. Такая ситуация способствует повышению эксплуатационных параметров приборов на основе нитридов: долговечности, выходной мощности, рабочей частоты, термической, механической, радиационной и химической стабильности, быстродействия и напряжения питания [2].

Среди множества фундаментальных проблем, без решения которых невозможно повысить качественные и надежные показатели приборов опто- и микроэлектроники на основе нитридов третьей группы, можно отметить отсутствие качественных в кристаллографическом (по параметру кристаллической решетки и по коэффициенту температурного расширения), морфологическом и топологическом, структурном и электрофизическом отношении подложек и связанную с этим проблему буферного слоя. В этом направлении процессы, связанные с разработкой новых технологий модификации структуры, а также синтеза новых материалов при обработке монокристаллических полупроводников в атмосфере активных радикалов газов, вызывают значительный интерес в связи с ожидаемыми перспективами их практического применения [3].

В промышленном производстве полупроводниковых гетероструктур в первую очередь на основе GaN в каче-

стве подложек нашли широкое применение соединения Al₂O₃ (базовая (рассогласование ~ 13.9%) и другие плоскости роста), SiC, Si (рассогласование ~ 4.5%), AlN (рассогласование ~ 2.5%), LiGaO₂ (рассогласование ~ 1%) и множество других материалов [1].

Наилучшим методом для получения высококачественных тонких пленок GaN является метод гомоэпитаксии на подложках тех же монокристаллов GaN. Другим типом подложки является структура, состоящая из тонкого слоя GaN, выращенного на так называемой квазиподложке, в качестве которой могут служить, например, Si, GaAs и другие материалы, что может значительно упростить и удешевить эпитаксиальный процесс. Такая ситуация в принципе может решить и проблему буферного слоя.

Настоящая работа посвящена практическому выращиванию тонких пленок GaN на подложках GaAs путем обработки последних в активных радикалах азота и исследованию их структурных характеристик. Необходимо подчеркнуть, что оборудование для данного метода на два порядка дешевле, чем оборудование для нашедших широкое применение в производстве нитридных соединений МОС-гидридной или молекулярно-лучевой эпитаксий.

Образцы и методика эксперимента

Исходным материалом для выращивания пленок GaN служили монокристаллические подложки GaAs с кристаллографической ориентацией поверхности (001), которые шлифовали, а затем полировали тонкими алмазными пастами. После обезжиривания и удаления дефектного поверхностного слоя путем травления GaAs в течение 2 min в стандартном травителе H₂SO₄ : H₂O₂ : H₂O —

3:1:1 и промывки в дистиллированной воде образцы помещали в камеру высокочастотного разряда. Слой GaN получали путем отжига монокристаллов GaAs в активных, т.е. способных встраиваться в растущую полупроводниковую пленку, радикалах азота, полученных в мощном высокочастотном плазменном разряде. Это привлекательная техника для выращивания сложных полупроводников, поскольку обладает простотой, дешевизной аппаратного оформления. Детали используемого метода описаны ранее [4].

Сложность использования азота при эпитаксиальном выращивании полупроводниковых соединений связана с большой энергией связи N_2 (энергия связи в молекуле азота 9.76 eV при температурах 300–750°C), не позволяющей активировать молекулярный азот. В качестве источника активации в настоящее время используются различные виды плазменных источников с высокочастотным возбуждением. В нашем случае это разряд высокочастотного генератора с рабочей частотой 40 МГц и мощностью до 2 kW [5]. Образование нитридов галлия в условиях высокочастотного плазменного разряда связано с принципиальными отличиями от других методов эпитаксии. Это обусловлено прежде всего наличием ионной компоненты в потоке осаждающихся на поверхность частиц. Кроме того, сами нейтральные частицы обладают повышенной энергией, а также находятся в возбужденном состоянии. Эти три фактора определяют возможность получения пленок GaN практически при комнатной температуре.

Для предотвращения повреждения поверхности ионами азота полученная за счет высокочастотного разряда плазма проходила через сильное постоянное магнитное поле для удаления ее ионной компоненты. Таким образом, последующий отжиг GaAs проводился преимущественно в атмосфере нейтральных, но возбужденных атомов (активных радикалов) азота. Для измерения концентрации активных радикалов азота в реакционную камеру помещали манометрическую лампу ЛТ-2 и впаивали ее таким образом, что каталитическая нить располагалась вблизи поверхности обрабатываемой подложки. Концентрация активных радикалов азота в данном методе на 4–5 порядков превышала их концентрацию в неактивированной атмосфере при тех же условиях. Выход активных радикалов азота в условиях эксперимента достигал 15% от общего количества молекул N_2 ; в случае аммиака эта величина была еще больше. Максимальная концентрация этих радикалов имела место при вариации давления в реакционной камере от 10^{-1} до 10^{-3} Торр.

Полученные результаты и их обсуждение

Анализ элементарного состава поверхностной области эпитаксиальных пленок, полученных предложенным методом, проводился с применением электронной оже-спектроскопии. На рис. 1 представлены спектры вторичных оже-электронов, измеренные путем облучения

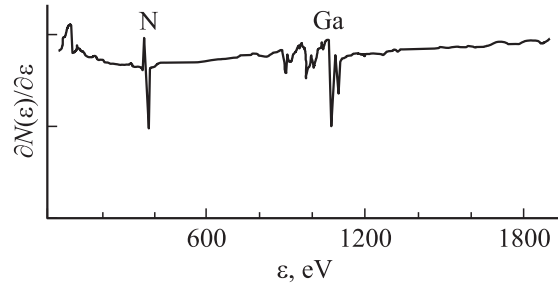


Рис. 1. Спектры оже-электронов поверхности эпитаксиальной пленки GaN.

поверхности образца потоком первичных электронов с энергией 3 keV, которые содержат информацию об элементном составе лишь тонкого поверхностного слоя, толщиной ~ 0.3 – 0.5 nm (максимум до 3 nm [6]). Сопоставление энергий спектральных линий вторичных оже-электронов, рассеянных атомами исследуемого вещества, и известных характеристических пиков атомных спектров позволили идентифицировать химическую природу атомов. Энергетическое положение, характер и форма спектральных линий свидетельствуют о том, что основными элементами, входящими в состав тонкого поверхностного слоя выращенных пленок, являются атомы галлия (энергия основного пика расположена вблизи 1070 eV) и атомы азота (энергия пика находится вблизи 380 eV), т.е. на поверхности мы имеем тонкую пленку GaN. Одним из факторов, способствующих этому процессу, является более высокая энергия связи в системе Ga–N (7 eV) по сравнению с системой Ga–As (4 eV) [7].

Для исследования химического состава гетероструктур GaN/GaAs по толщине использовалось ионное прослойное распыление поверхностного слоя, которое позволило получить профили распределения атомов основных химических элементов, входящих в состав соединений эпитаксиальной пленки GaN и монокристаллической подложки GaAs. На рис. 2 представлены зависимости интенсивности пиков эмиссии оже-электронов для элементов в системе Ga–N–As от времени распыления (травления) поверхности или профили распределения элементов по глубине структуры

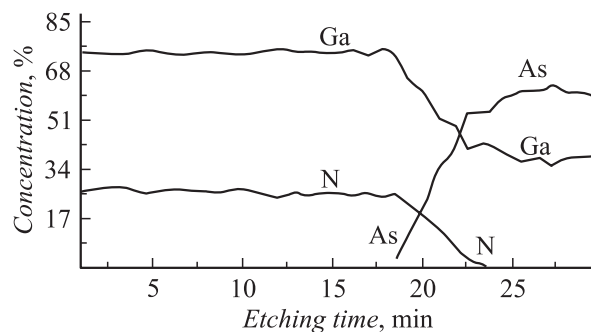


Рис. 2. Зависимость распределения химических элементов в гетероструктуре GaN/GaAs от времени травления.

эпитаксиальная пленка–подложка. Из экспериментально измеренного распределения атомов химических элементов по глубине структуры эпитаксиальная пленка–подложка (концентрационного профиля) видно, что в выращенной пленке основными компонентами являются галлий и азот, причем спад последнего в подложку не очень резкий. В глубине подложки, как и должно быть, присутствуют только галлий и мышьяк. Следовательно, обработка GaAs в радикалах азота способствует тому, что на его поверхности образуется стабильный тонкий слой нитрида галлия. Такая ситуация может быть обусловлена как вытягиванием атомов галлия из объема на поверхность GaAs, с последующим вступлением его в реакцию с активными радикалами азота из газовой среды и образованием соединения GaN, так и активным испарением мышьяка из приповерхностного слоя GaAs и растущего слоя GaN в газовую среду. Резкий спад концентрационного профиля As к поверхности дает основание предполагать, что переходной слой GaAsN обеднен атомами мышьяка, а его ширина незначительна. Кроме того, из профилограмм видно, что атомы галлия вытягиваются к поверхности сильнее, чем атомы мышьяка. Следовательно, атомы галлия играют лимитирующую роль в формировании пленок GaN.

Другим фактором, способствующим росту эпитаксиальных пленок GaN, являются проникновение и последующая диффузия активных радикалов азота в глубь подложки GaAs, что для тонких пленок является важным процессом, и последующий захват их возникшими вакансиями мышьяка с образованием того же соединения GaN. Вообще говоря, атомы азота могут встраиваться не только в подрешетку мышьяка, но и в междоузлия, чему способствует малый радиус азота. В первом случае происходит уменьшение постоянной решетки, во втором — ее практическая неизменность.

Необходимо обратить внимание на существенную нестехиометрию состава пленки GaN на поверхности — избыток азота (~9%), что в первую очередь обусловлено присутствием в камере атомарного азота в большом количестве, препятствующего испарению азота из пленки. Это свидетельствует о превалировании первого из вышеназванных факторов (квазиэпитаксиального механизма) выращивания тонких пленок GaN.

Содержание азота и структурное совершенство эпитаксиальных слоев были обнаружены путем исследования высокоразрешающей рентгеновской дифрактографии. Параметры кристаллической решетки (межплоскостные расстояния) выращенных пленок GaN и подложек GaAs определялись путем анализа углового положения и интенсивности рентгеновских лучей (дифрагированных исследуемым материалом), полученных из рентгеновских дифрактограмм (кривых качания). На рис. 3 представлены рентгеновские дифрактограммы трех образцов GaN, выращенных на (001) GaAs при разных температурах. Помимо пиков кривых качания, локализованных вблизи $2\Theta \sim 32^\circ$, которые соответствуют симметричным рефлексам отражения кубического

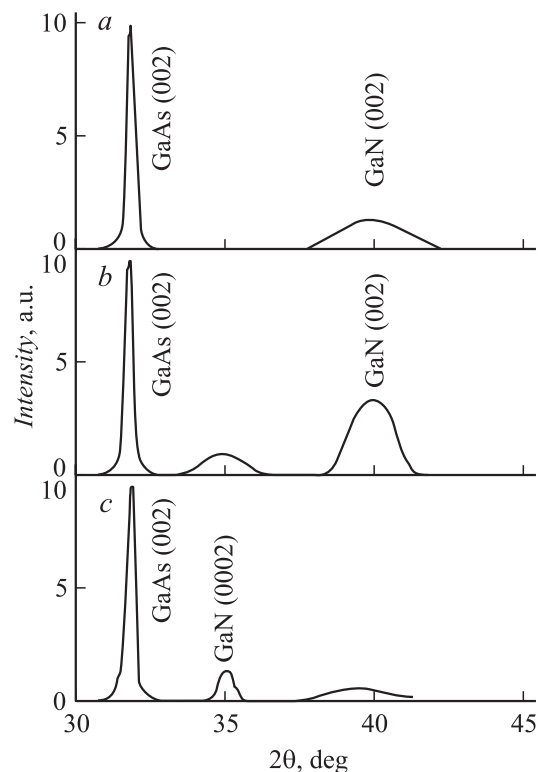


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы гетероструктур GaN/GaAs, полученные при температурах эпитаксии, °С: *a* — 600, *b* — 700, *c* — 750.

монокристаллического GaAs от (002) плоскости, наблюдались также более широкие ассиметричные линии вблизи $2\Theta \sim 35^\circ$ и $\sim 40^\circ$, приписываемые гексагональной и кубической структурам GaN, т.е. происходящие от (0002) и (002) плоскостей гексагональной и кубической модификаций GaN соответственно. Так, для кубической структуры постоянная решетки, полученная из анализа позиции пиков, была близка к величине $4.515 \pm 0.008 \text{ \AA}$, что хорошо совпадает с результатами многих экспериментальных работ (см., например, [8]).

Полуширина пиков, не превышающая 1° , свидетельствует хотя и о не очень высоком, но удовлетворительном кристаллическом качестве слоев GaN, например, по сравнению с близкими к идеальным слоям GaN, полученным молекулярно-лучевой эпитаксией, для которых полуширина не превышала $25''$ [9]. Из рис. 3 видно, что наблюдаются только пики GaN и GaAs, а не пики предполагаемого твердого раствора GaAsN. Идентификация межплоскостных расстояний, соответствующих дифракционным максимумам, показала, что тонкие эпитаксиальные пленки GaN в зависимости от технологических режимов обработки (выращивания) могут иметь как кубическую, так и гексагональную структуру. С увеличением температуры наблюдается трансформация дифракционных пиков в сторону меньших углов. Вообще говоря, из всех параметров технологического режима (температура подложки, давление паров, ток разряда, скорость роста и др.) наиболее критичным явля-

лась температура подложки. Причем низкотемпературные процессы (температуры отжига меньше 700°C) способствуют формированию кубической структуры тонких пленок GaN на (001) поверхности кубического GaAs, описанного в литературе [10]. С нашей точки зрения, это обусловлено более низкими давлениями паров мышьяка при низких температурах по сравнению с более высокотемпературными процессами. При дальнейшем повышении температуры в реакционной камере начинает проявляться и постепенно доминировать рефлекс отражения, ответственный за формирование слоев GaN гексагональной сингонии, причем процесс проходит через равноколичественное смешивание кубической и гексагональной фаз. Такая ситуация позволяет легко управлять кристаллической структурой полученных пленок.

Таким образом, в работе показано, что отжиг монокристаллов GaAs в активных радикалах азота приводит к наращиванию тонких монокристаллических слоев GaN. Минимальная толщина пленки, грубо оцененная по скорости травления соединения GaN, была не меньше $200\text{--}300\text{ \AA}$. Реальная толщина эпитаксиальных пленок не превышала величину $200\text{--}300\text{ nm}$, что приводило к частичной релаксации механически напряженного состояния. Получены профили распределения атомов основных химических элементов, входящих в состав соединений эпитаксиальной пленки GaN и монокристаллической подложки GaAs. Установлено, что в зависимости от условий отжига подложек GaAs в активных радикалах азота возможно формирование тонких эпитаксиальных слоев GaN как гексагональной, так и кубической сингонии.

Работа выполнена при финансовой поддержке ДФФД Украины (проект № 04.07/256).

Список литературы

- [1] *Strite S., Morkoc H.* // J. Vac. Sci. Technol. 1992. Vol. B10. P. 1237–1266.
- [2] *Monemar B., Pozina G.* // Progress in Quantum Electronics. 2000. Vol. 24. P.239–290.
- [3] *DeLouise L.A.* // J. Vac. Sci. Technol. 1993. Vol. A11. P. 609–615.
- [4] *Georgobiani A.N., Kotljarevsky M.B., Aminov U.A., Kidalov V.V., Rogozin I.V.* // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. 1997. Vol. A388. P. 431–437.
- [5] *Сукач Г.А., Кидалов В.В., Власенко А.И., Котляревский М.Б., Потапенко Е.П.* // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. 2002. Вып. 37. С. 65–76.
- [6] *Абдуллаев Г.В., Джафаров Т.Д.* Атомная диффузия в полупроводниковых структурах. М.: Атомиздат, 1980. 280 с.
- [7] *Orton J.W., Lacklison D.E., Baba-ali N. et al.* // J. of Electronics Materials. 1994. Vol. 24. N 4. P. 263–268.
- [8] *Morkoc H., Strite S., Gao G.B., Lin M.E., Sverdlov B., Burns M.* // J. Appl. Phys. 1994. Vol. 77. N 3. P.1363–1398.
- [9] *He Z.Q., Ding X.M., Hou X.Y., Wang Xun* // Appl. Phys. Lett. 1994. Vol. 64. N 3. P.315–317.
- [10] *Mizuta M., Fujieda S., Matsumoto Y, Kawamura T.* // Jap. J. Appl. Phys. 1986. Vol. 25. P. L945–L948.