

УДК 539.231

О МЕХАНИЗМАХ РОСТА СЛОЕВ GaN И ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ GaN-GaAs

И. В. Рогозин¹, А. Н. Георгобиани

Изложены результаты теоретического анализа механизмов роста слоев GaN на подложках GaAs методом радикало-лучевой геттерирующей эпитаксии. Показано, что рост слоев GaN происходит по квазиэпитаксиальному механизму.

Нитрид-галлиевые эпитаксиальные пленки играют важную роль в создании оптоэлектронных приборов (светодиоды, лазеры), работающих в синем и ультрафиолетовом диапазоне длин волн [1]. Среди фундаментальных факторов, без решения которых невозможно получение высокоэффективных нитрид-галлиевых приборов, можно выделить несколько основных: во-первых, отсутствие идеального материала для подложки и связанная с этим проблема так называемого буферного слоя; во-вторых, наличие трудностей по внедрению атомов азота в растущий слой. Трудности, связанные с применением молекулярного азота в эпитаксиальных технологиях выращивания пленок GaN, связаны с большой энергией связи молекулы N_2 ($E_{св} = 9.8$ эВ [2]), что при используемых температурах роста (300 – 600°C) не позволяют активировать молекулярный азот. Поэтому в эпитаксиальных технологиях выращивания нитрида галлия применяют активирование азота радиочастотным или сверхвысокочастотным излучением для получения атомарного азота (радикалов) [3]. В настоящее время пленки GaN выращиваются на так называемых квазиподложках, в качестве которых обычно служат Al_2O_3 , SiC, LiGaO₂, ZnO, GaAs и другие материалы. Однако в этом случае остро стоит проблема буферного слоя между подложкой и растущим слоем GaN, в качестве которого обычно служит тонкий слой GaN либо AlN [4, 5].

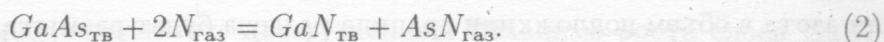
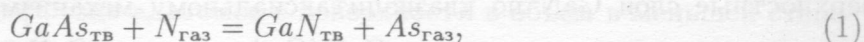
В последнее время внимание уделяется GaAs, несмотря на большую разницу в параметрах решетки. В зависимости от кристаллографической ориентации GaAs возможно

¹Бердянскый государственный педагогический университет, ул. Шмидта 4, Бердянск, 71118 Украина.

получение как гексагональной, так и кубической модификации GaN. Кубический GaN обладает рядом преимуществ для изготовления электронных приборов: меньшей эффективной массой электронов, высокими скоростями электронов, обусловленными меньшим фонным рассеянием [6]. Ввиду метастабильности в кубических пленках GaN часто присутствует термодинамически стабильная гексагональная фаза. Как показано в [5], рост кубической фазы GaN возможен на подложках GaAs (001), в то время как гексагональная фаза растет на плоскости (111). На широко используемой подложке GaAs (001) недостаточная или избыточная нитридизация на начальной стадии роста часто приводит к образованию гексагонального GaN [7]. Последние достижения в исследовании процессов роста GaN на GaAs [8] позволяют оптимизировать технологии получения пленок нитрида галлия гексагональной и кубической модификаций. Однако модель процессов нитридизации недостаточно разработана. В связи с этим разработка новых технологий модификации поверхности, а также синтеза новых материалов при обработке монокристаллических подложек широкозонных полупроводников групп A^3B^5 в атмосфере радикалов (атомов) неметаллического компонента соединения вызывает значительный интерес [9].

Теоретический анализ и обсуждение. Для теоретического описания процесса нитридизации поверхности GaAs нами предложена модель гетерофазной квазиэпитаксии [9], хорошо зарекомендовавшей себя при описании процесса роста пленок ZnO на подложках халькогенидов цинка. В работе [10] нами рассмотрена кинетическая модель процесса роста тонких слоев GaN на подложках GaAs, определяемая процессами адсорбционно-десорбционно-кристаллизационного равновесия на поверхности кристалла.

При разработке модели нитридизации нами учитывались кинетические процессы на поверхности GaAs при испарении. Рассмотрим наиболее часто используемую поверхность с ориентацией (001). Данная поверхность полярная, так что последний атомный слой на ней состоит из атомов Ga или из атомов As, или из тех и других. Как показано в [11], скорость испарения данного соединения в интервале температур 600 – 930 К определяется скоростью испарения галлия, мышьяк с поверхности испаряется только в виде As_2 . При более высоких температурах происходит преимущественная потеря As_2 , а остающийся на поверхности галлий собирается, образуя жидкие капли. Химическая реакция образования GaN при взаимодействии GaAs с N может происходить, например, в виде:



Исходя из значения свободной энергии Гиббса, приходим к выводу, что образование GaN вследствие реакции (1) термодинамически более предпочтительно. Как показано авторами работы [12], продуктами десорбции нитридизированной поверхности GaAs в интервале температуре 600 – 800 К являются As и AsN с пиком интенсивности десорбции при 750 К, а сигнал галлия наблюдается при температуре выше 800 К, что обусловлено его сублимацией. Кроме процессов десорбции необходимо учесть процессы диффузии атомов из поверхностного (адсорбционного) слоя в глубь подложки. В первом приближении будем считать, что диффузия носит вакансионный механизм. Соответствующие потоки представим как процессы рекомбинации атомов с вакансиями, например, $J_{\text{rec}(\text{GaV}_{\text{Ga}})}$. Согласно квазиэпитаксиальному механизму роста атомы Ga, выходя на поверхность, образуют с азотом димеры GaN, при этом в объеме подложки образуются вакансии V_{Ga} [10]. Данный механизм образования GaN учитывается потоком J_{cr} . Система кинетических уравнений, описывающая процессы в такой гетерофазной системе может быть записана в следующем виде:

$$\frac{dN'_N}{d\tau} = J_N - J_{\text{des}N} - J_{\text{des}N_2} - J_{\text{cr}} - J_{\text{des}(\text{As}N)} - J_{\text{rec}(\text{NV}_{\text{As}})} + J_{\text{rec}(\text{GaV}_{\text{Ga}})} + J_{\text{des}Ga}, \quad (3)$$

$$\frac{dN_{\text{Ga}}}{d\tau} = J_{\text{cr}} - J_{\text{rec}(\text{GaV}_{\text{Ga}})} - J_{\text{des}Ga} - J_{\text{rec}(\text{GaV}_{\text{As}})} - J_{\text{rec}(\text{GaV}_N)}, \quad (4)$$

$$\frac{dV_N}{d\tau} = J_{\text{des}N} + J_{\text{rec}(\text{NV}_{\text{As}})} + J_{\text{rec}(\text{NV}_{\text{Ga}})} - J_{\text{rec}(\text{GaV}_N)}, \quad (5)$$

$$\frac{dV_{\text{Ga}}}{d\tau} = J_{\text{cr}} - J_{\text{rec}(\text{GaV}_{\text{Ga}})} - J_{\text{rec}(\text{NV}_{\text{Ga}})} + J_{\text{des}Ga}, \quad (6)$$

$$\frac{dV_{\text{As}}}{d\tau} = J_{\text{des}As} - J_{\text{rec}(\text{NV}_{\text{As}})} - J_{\text{rec}(\text{GaV}_{\text{As}})} + J_{\text{des}(\text{As}N)}. \quad (7)$$

Уравнение материального баланса имеет вид:

$$N_N + N_{\text{As}} + N_{\text{Ga}} + [V_N] + [V_{\text{As}}] + [V_{\text{Ga}}] = \text{const}. \quad (8)$$

Подробно система уравнений (3 – 7) рассмотрена в работе [10]. В гетерофазном случае процессы диффузии в объем из поверхностного слоя играют большую роль. Именно диффузионные процессы в значительной степени определяют, будут ли нарастать поверхностные слои GaN по квазиэпитаксиальному механизму и образуется ли резкая граница раздела в гетеропереходе GaN/GaAs или слои GaN будут расти за счет диффузии азота в объем подложки, и граница раздела будет размыта. Решение уравнений (3 –

8) позволяет по соотношению скоростей генерации вакансий определить параметры гетерофазной квазиэпитаксии, при которых получаются те или иные типы гетероперехода и концентрации дефектов в слоях GaN и GaAs.

Приведем оценочный расчет, показывающий зависимость концентрации дефектов от потока атомов азота и температуры. Как видно из рис. 1, концентрация атомов азота превышает концентрацию атомов галлия, что, вероятно, связано с большим временем жизни адатомов азота [13]. Время жизни адатома на подложке можно найти по формуле: $\tau = \nu^{-1} \exp(E_a/kT)$, где ν – частота нормальных колебаний адатомов на подложке, E_a – энергия активации адсорбции. Принимая во внимание, что для азота $E_{aN} \sim 2$ эВ и галлия $E_{aGa} \sim 0.8$ эВ [13], получаем времена жизни при температуре подложки 1000 К соответственно $\tau_N \sim 10^{-3}$ с и $\tau_{Ga} \sim 10^{-9}$ с. Видно, что время жизни адатомов азота на шесть порядков превышает время жизни атомов галлия. С другой стороны, на концентрацию адатомов большое влияние оказывают процессы десорбции. Атомы галлия, выходя на поверхность и интенсивно мигрируя (энергия активации поверхностной диффузии атомов галлия в ~ 7 раз меньше энергии активации атомов азота [14]), десорбируют в газовую фазу, создавая поток десорбции – J_{desGa} . Как показано в работе [15], энергия десорбции галлия с поверхности галлий-содержащих соединений A^3B^5 (GaAs, GaN) и жидкого Ga составляет 2.5 – 2.8 эВ, что дает при 1000 К значение потока $J_{desGa} \sim 10^{13}$ см⁻² с⁻¹. Энергия десорбции атомов азота с поверхности GaAs по данным работы [16] составляет 2.1 эВ, а GaN ~ 6 эВ [14], что связано с большим значением энергии связи в системе Ga–N (4.2 эВ) в сравнении с Ga–As (2.0 эВ) [15]. Принимая для расчетов значение $E_{desN} \sim 2$ эВ, получаем величину потока $J_{desN} \sim 10^{18}$ см⁻² с⁻¹. Адатомы азота, мигрируя по поверхности, сталкиваясь с атомами галлия в местах их локализации, образуют димеры GaN, что является основным конкурирующим процессом над процессами десорбции. Оценка потока кристаллизации дает значение $J_{cr} \sim 10^{17}$ см⁻² с⁻¹.

Как видно из рис. 1, концентрация вакансий галлия превышает концентрацию вакансий мышьяка. Оценим влияние потоков рекомбинации $J_{rec(GaV_{Ga})}$ и $J_{rec(NV_{As})}$, обусловленных диффузией адатомов галлия и азота с поверхности в глубь подложки на концентрацию вакансий в подрешетках галлия и мышьяка. Оценочный расчет дает значение потоков $J_{rec(GaV_{Ga})} \sim 10^{14}$ см⁻² с⁻¹ и $J_{rec(NV_{As})} \sim 10^{10}$ см⁻² с⁻¹. Таким образом, расчеты показывают, что диффузия адатомов с поверхности в объем в меньшей степени влияет на концентрацию вакансий в приповерхностном слое подложки. Необходимо отметить, что поток $J_{rec(NV_{As})}$ определяет диффузионный механизм роста слоев GaN.

Сравнение потоков $J_{\text{ст}}$ и $J_{\text{rec}(NV_{\text{As}})}$ позволяет сделать вывод о превалировании квазиэпитаксиального механизма роста слоев GaN над диффузионным. На рис. 2 представлена температурная зависимость состава дефектов для заданного потока радикалов азота. Из рисунка видно, что поверхностные концентрации азота и галлия уменьшаются с увеличением температуры отжига, что можно связать с увеличением потоков десорбции.

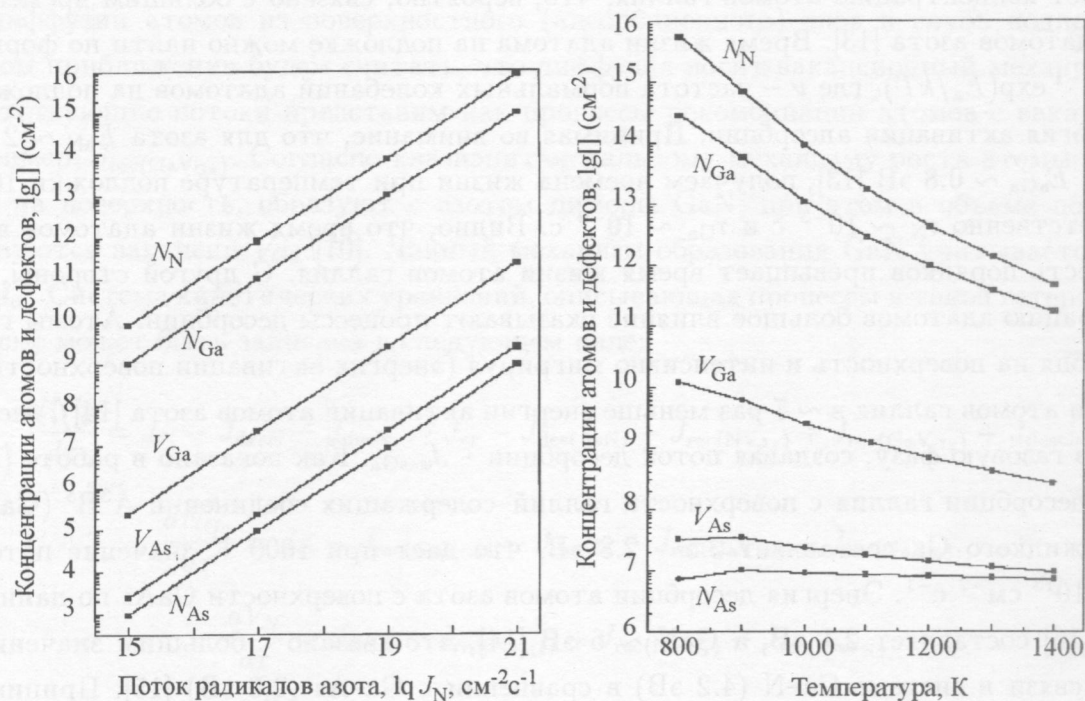


Рис. 1. Зависимость концентрации атомов и дефектов от потока атомов азота при температуре отжига 1000 К.

Рис. 2. Температурная зависимость концентрации атомов и дефектов при потоке атомарного азота $J_N = 10^{19} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$.

Можно ожидать, что в любом реальном случае одновременно действуют различные механизмы роста. К сожалению, нет единой экспериментальной методики, которая позволила бы тщательно рассмотреть эти механизмы, поскольку все доступные методы в некоторой степени селективны. Ранее авторами [17] применен метод меченых атомов для определения превалирующего механизма дефектообразования при обработке кристаллов ZnS в активированном паре серы. После отжига, путем послойного травливания и измерения остаточной активности, определялся профиль распределения радиоактивной серы ^{35}S по толщине кристалла. Авторами показано, что превалирующими дефектами

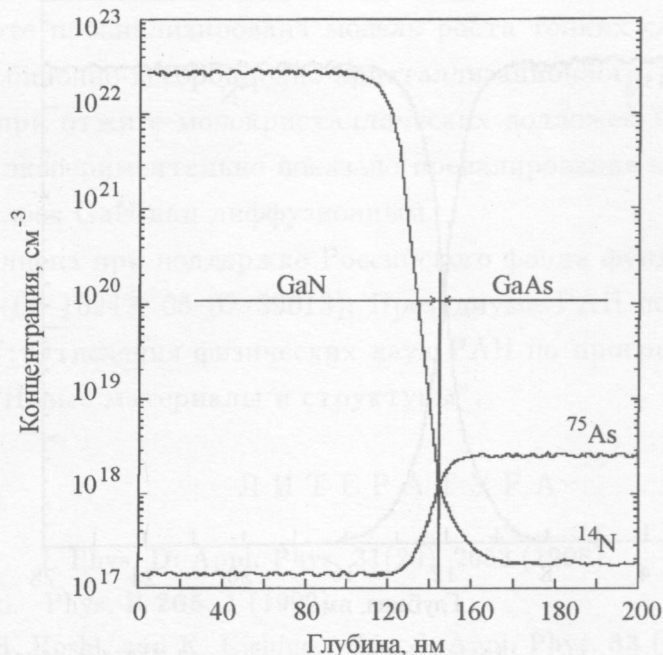


Рис. 3. Концентрационные профили ^{75}As и ^{14}N гетероструктуры $\text{Ga}^{14}\text{N}/\text{GaAs}$, полученной при температуре отжига 873 К.

являются вакансии цинка, а механизм дефектообразования – квазиэпитаксиальный.

Для экспериментальной проверки модели дефектообразования нами проведен сравнительный анализ профилей распределения элементов в гетероструктурах $\text{Ga}^{14}\text{N}/\text{GaAs}$ и $\text{Ga}^{15}\text{N}/\text{Ga}^{14}\text{N}$. Структуры $\text{Ga}^{14}\text{N}/\text{GaAs}$ и $\text{Ga}^{15}\text{N}/\text{Ga}^{14}\text{N}$ получены методом радикалолучевой гетерирующей эпитаксии [10]. В качестве подложек использованы монокристаллы GaAs (001) и пленки GaN (0002). Отжиг подложек GaAs осуществлялся в атомарном азоте ^{14}N (степень чистоты 99.9999%), а подложек GaN в смеси, обогащенной изотопом азота ^{15}N ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N} = 99\%/1\%$, степень чистоты 99.99%), при температуре отжига 873 К. Атомарный азот получали в ВЧ-разряде с частотой 40 МГц при давлении молекулярного азота 0.1 – 10 Па и мощности разряда 200 Вт. Для предотвращения распыления поверхности подложки ионной компонентой плазмы азота использовался магнитный фильтр. Таким образом, термообработка подложек осуществлялась в атмосфере нейтральных атомов (радикалов) азота. Поток атомарного азота вблизи поверхности подложки составлял $J_{\text{N}} = 10^{19} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ и определялся по методике, описанной в работе [17]. Распределение элементов в гетероструктурах исследовалось с помощью установки вторично-ионной масс-спектропии PHI-6600 SIMS фирмы Physical Electronics (США).

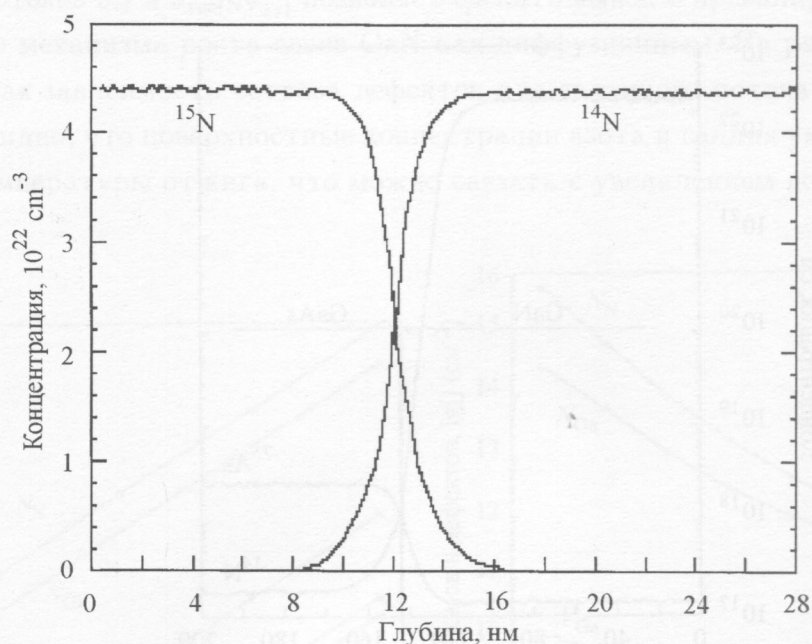


Рис. 4. Концентрационные профили ^{15}N и ^{14}N структуры $\text{Ga}^{15}\text{N}/\text{Ga}^{14}\text{N}$, полученной при температуре отжига 873 К.

На рис. 3 представлены профили распределения As, ^{14}N по глубине структуры $\text{Ga}^{14}\text{N}/\text{GaAs}$. Можно ожидать, что ввиду малости ионного радиуса азота в сравнении с мышьяком в профилях распределения должна наблюдаться значительная взаимодиффузия компонент пленки и подложки. Однако, как видно из рис. 3, область перехода пленка-подложка имеет резкую границу раздела, что, как показано нами в [10], подтверждает преобладание квазиэпитаксиального механизма роста слоев GaN. Профиль распределения азота в глубине подложки более пологий в сравнении с профилем мышьяка в пленке GaN, что может свидетельствовать о несколько меньшей энергии активации диффузии азота в подложке GaAs, чем мышьяка в GaAs. Резкий спад профиля мышьяка к поверхности подложки свидетельствует о том, что при используемых температурах роста мышьяк интенсивно десорбирует с поверхности GaAs и растущего слоя GaN. На рис. 4 представлены профили распределения ^{15}N и ^{14}N в структуре $\text{Ga}^{15}\text{N}/\text{Ga}^{14}\text{N}$. Авторами [18] продемонстрировано, что структуры $\text{Ga}^{15}\text{N}/\text{Ga}^{14}\text{N}$ могут быть использованы для определения энергии активации самодиффузии азота в GaN. В интервале температур 770 – 970°С самодиффузия азота описывается выражением $D(\text{N}) = 1600 \text{ см}^2 \text{ с}^{-1} \exp[(-4.1 \pm 0.4) \text{ эВ}/kT]$. Сравнение профилей распределения азота в структурах $\text{Ga}^{14}\text{N}/\text{GaAs}$ и $\text{Ga}^{15}\text{N}/\text{Ga}^{14}\text{N}$ позволяет сделать вывод, что энергия

активации диффузии азота в GaAs составляет менее 4 эВ.

Итак, в работе проанализирована модель роста тонких слоев GaN, основанная на процессах адсорбционно-десорбционно-кристаллизационного равновесия на поверхности кристалла при отжиге монокристаллических подложек GaAs в радикалах азота. Теоретически и экспериментально показано превалирование квазиэпитаксиального механизма роста слоев GaN над диффузионным.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 04-02-16942; 05-02-39013); Президиума РАН по программе "Квантовые наноструктуры"; Отделения физических наук РАН по программам "Полупроводниковые лазеры" и "Новые материалы и структуры".

ЛИТЕРАТУРА

- [1] O. Ambacher. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **31**(20), 2653 (1998).
- [2] M. Woćkowski. *Phys. B* **265**, 1 (1999).
- [3] A. Kikuchi, H. Hoshi, and K. Kishino. *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** (1B), 688 (1994).
- [4] T. Ito, M. Sumiya, Y. Takano, et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**(2A), 649 (1999).
- [5] Z. Li, H. Chen, H. Liu, et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**(8), 4704 (2000).
- [6] S. Strite and H. Markoc. *J. Vac. Sci. Technol. B* **10**(4), 1237 (1992).
- [7] H. Okumura, K. Ohta, G. Feuillet, et al. *J. Cryst. Growth.* **178**(1-2), 113 (1997).
- [8] Р. З. Бахтизин, Ч.-Ж. Шые, Ч.-К. Шые, и др. *УФН* **174**(4), 383 (2002).
- [9] A. N. Georgobiani, M. B. Kotlyarevsky, I. V. Rogozin. *Inorganic Materials* **40**, Suppl. 1, S1 (2004).
- [10] И. В. Рогозин, А. Н. Георгобиани. *Неорган. Материалы* **42**(11), 1 (2006).
- [11] C. T. Foxon, J. A. Harvey, and B. A. Joyce. *J. Phys. Chem. Solids.* **34**(10), 1693 (1973).
- [12] X.-Y. Zhu, M. Wolf, T. Huett, J. M. White. *J. Chem. Phys.* **97**(8), 5856 (1992).
- [13] С. А. Кукушкин, В. Н. Бессолов, В. А. Осипов, А. В. Лукьянов. *ФТТ* **43**(12), 2135 (2001).
- [14] J. Neugebauer, T. Zywietz, M. Scheffler, and J. Northrup. *Appl. Surf. Sci.* **159 – 160**, 353 (2000).
- [15] P. P. Koleske, A. E. Wickenden, R. L. Henry, et al. *J. Appl. Phys.* **84**(4), 1998 (1998).
- [16] Z. Z. Bandić, T. C. McGill, R. J. Hauenstein, and M. L. O'Steen. *J. Vac. Sci. Technol. B* **14**(4), 2948 (1996).
- [17] Т. В. Бутхузи, А. Н. Георгобиани, Е. Зада-Улы, и др. *Тр. ФИАН* **182**, 140 (1987).
- [18] O. Ambacher, F. Freudenberg, R. Dimitrov, et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**(1B), 688 (1994).

Поступила в редакцию 21 декабря 2006 г.