

Эпитаксиальные слои GaN на подложках лангасита, полученные методом МПЭ с плазменной активацией азота

© Д.Н. Лобанов^{*+}, А.В. Новиков^{*+}, П.А. Юнин^{*}, Е.В. Скороходов^{*}, М.В. Шалеев^{*},
М.Н. Дроздов^{*}, О.И. Хрыкин^{*}, О.А. Бузанов^{*}, В.В. Аленков^{*},
П.И. Фоломин[♦], А.Б. Гриценко[♦]

^{*} Институт физики микроструктур Российской академии наук,
603950 Нижний Новгород, Россия

⁺ Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
603950 Нижний Новгород, Россия

[•] ОАО „Фомос-Материалс“,
107023 Москва, Россия

[♦] Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“,
119991 Москва, Россия

E-mail: dima@ipmras.ru

(Получена 27 апреля 2016 г. Принята к печати 10 мая 2016 г.)

Представлены результаты отработки технологии эпитаксиального роста GaN на подложках из монокристаллического лангасита $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (0001) методом МПЭ ПА. Выполнены исследования влияния температуры осаждаемого на начальном этапе низкотемпературного слоя GaN на кристаллическое качество и морфологию всего слоя нитрида галлия. Продемонстрировано, что оптимальная температура осаждения начального (зародышевого) слоя GaN при его росте на подложках из лангасита составляет $\sim 520^\circ\text{C}$. Понижение температуры роста до этого значения позволяет подавить диффузию кислорода из лангасита в растущий слой и уменьшить плотность прорастающих дислокаций в основном слое GaN при его последующем более высокотемпературном осаждении ($\sim 700^\circ\text{C}$). Дальнейшее понижение температуры роста зародышевого слоя приводит к резкой деградации кристаллического качества GaN/LGS слоев. В результате проведенных исследований были получены эпитаксиальные слои GaN/LGS с плотностью прорастающих дислокаций $\sim 10^{11} \text{ см}^{-2}$ и низкой ($< 2 \text{ нм}$) шероховатостью поверхности.

1. Введение

Из-за отсутствия коммерчески доступных монокристаллических подложек на основе нитридов III группы для эпитаксиального роста этих соединений в настоящее время в основном используются подложки сапфира, кремния и карбида кремния [1]. Все эти материалы обладают большими рассогласованиями с соединениями A_3N как по параметрам кристаллической решетки, так и по коэффициенту температурного расширения (КТР). Несмотря на это, прогресс в технологии роста нитридов III группы, достигнутый в последние годы, позволил значительно улучшить кристаллическое качество эпитаксиальных структур и создать на их основе различные устройства СВЧ-электроники, а также оптоэлектроники видимого и УФ диапазонов [2]. Тем не менее остается актуальной задача по поиску новых подложек, подходящих для эпитаксии A_3N структур, которые существенно расширяли бы функциональные возможности приборов на их основе.

Одной из таких подложек могут быть подложки на основе монокристаллического лангасита $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (LGS) [3]. Лангасит обладает ярко выраженными пьезоэлектрическими свойствами, что позволяет использовать его в устройствах на поверхностных акустических волнах и датчиках давления [4,5]. В то же время материалы A_3N , также являясь пьезоэлектриками, характеризуются

более высокими скоростями распространения акустических волн по сравнению с другими пьезоэлектрическими полупроводниками, такими как ZnO, CdS, CdSe, GaAs и др. [6]. Кроме этого, скорость дрейфа электронов в режиме насыщения в GaN превосходит значения для таких материалов современной микроэлектроники, как Si, GaAs и SiC [7]. Совокупность приведенных выше характеристик делает эпитаксиальные структуры на основе нитридов металлов III группы, сформированные на подложках LGS, перспективными для применения в акустоэлектронике и существенного расширения функциональных возможностей приборов, работающих на поверхностных акустических волнах, в область более высоких частот [8].

Лангаситы принадлежат к тригональной группе симметрии $R\bar{3}21$ и имеют высокую температуру плавления (1470°C) [9]. Параметр решетки c у лангасита и GaN отличается менее чем на 2%, но параметр решетки a у лангасита в 2.5 раза больше, чем у GaN [1,9]. В то же время лангасит обладает наименьшим рассогласованием по КТР с GaN (7.5%) по сравнению с подложками сапфира, кремния и карбида кремния (25, 48 и 33% соответственно) [1,9]. Первые эксперименты по росту GaN на лангасите методами газофазной эпитаксии (ГФЭ) показали, что лангасит крайне неустойчив по отношению к агрессивной газовой среде, в которой происходит эпитаксия нитридов в этом методе. Это приводит к низкому

кристаллическому качеству эпитаксиальных слоев GaN на лангасите, полученных методом ГФЭ. В то же время в методе молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией азота (МПЭ ПА) агрессивная газовая среда отсутствует. Это делает метод МПЭ ПА перспективным для эпитаксии нитридов на подложках из лангасита. Тем не менее существующие проблемы, в частности, существенная диффузия кислорода и галлия из объема лангасита к его поверхности уже при низких температурах, привели к тому, что только в последнее время появились единичные работы, в которых методом МПЭ ПА были получены эпитаксиальные пленки GaN на подложках из лангасита [10,11]. Цель настоящей работы заключается в поиске режимов роста для получения на подложках из лангасита эпитаксиальных пленок GaN хорошего кристаллического качества с малой шероховатостью поверхности.

2. Методика эксперимента

Рост пленок GaN на подложках из лангасита $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ с кристаллографической ориентацией (0001) (производства компании „Фомос-Материалс“ (г. Москва)) проводился методом МПЭ ПА на установке STE 3N3 (ЗАО „НТО“). Как было отмечено выше, особенностью лангасита $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, осложняющей использование его в качестве подложки для эпитаксии нитридов, является его химическая нестойкость, выражающаяся в сильной диффузии элементов, составляющих лангасит (в частности, кислорода), в растущую пленку. Наряду с различием в параметрах решеток GaN и лангасита, этот факт вынуждает для подавления диффузионных процессов проводить начальные этапы роста пленки GaN при низкой температуре [10,11]. В данной работе исследовалось влияние температуры осаждения начального (зародышевого) слоя толщиной в десятки нанометров), низкотемпературного слоя GaN на кристаллическое качество осаждаемого в дальнейшем основного (толщиной 700–800 нм) слоя GaN, выращенного на LGS подложке при стандартной для метода МПЭ ПА температуре роста $\sim 700^\circ\text{C}$. Температура осаждения начального слоя GaN варьировалась в диапазоне $470\text{--}650^\circ\text{C}$. В качестве плазменного активатора азота использовалась система RF Atom Source HD25 производства Oxford Applied Research. Поток азота (2.5 sccm стандартных кубических сантиметров в минуту) и мощность разряда (115 Вт) оставались неизменными в процессе всего роста GaN. Данные условия плазменного источника азота соответствовали скорости роста GaN $\sim 0.3\text{ мкм/ч}$. Соотношение потоков Ga и N при низкотемпературном росте GaN было ~ 1 , а при высокотемпературном ~ 1.2 . Морфология поверхности выращенных структур исследовалась методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) на микроскопе NTEGRA Prima и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Carl Zeiss Supra 50VP. Структурные свойства эпитаксиальных

слоев GaN и плотность дислокаций в них определялись с помощью рентгеноструктурного анализа на дифрактометре Bruker D8 Discover. Плотность винтовых и краевых дислокаций определялась из полуширины рентгеновских пиков отражения в направлениях [0004] и [10–12] по модели [12]. Состав слоев, распределение основных элементов и примесей по толщине структур исследовались с помощью вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) на установке TOFSIMS 5.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Для использования подложек из лангасита для роста нитридов методом МПЭ ПА был решен ряд технических задач. Одна из них связана с контролируемым нагревом этих подложек в условиях высокого вакуума за счет поглощения ИК излучения от нагревателя. Как показали результаты оптических исследований, лангасит прозрачен как в ИК, так и в видимом диапазоне спектра, а ширина его запрещенной зоны составляет $\sim 5\text{ эВ}$ [13]. Стандартным подходом в данном случае является напыление на обратную сторону подложки на основе широкозонных материалов поглощающего тонкого слоя металла. В настоящее время для этих целей наиболее широко используется титан, преимуществами которого являются высокая степень химической чистоты и высокая температура плавления. Однако в случае лангаситов такой подход не работает из-за наличия в этом материале большого количества подвижных атомов кислорода. Было установлено, что при повышении температуры лангасита свыше 600°C кислород диффундирует в слой титана и окисляет его. Получаемый в результате окисления диоксид титана имеет ширину запрещенной зоны $\sim 3\text{ эВ}$ и, как и сам лангасит, слабо поглощает ИК излучение от нагревателя. Таким образом, нанесение пленки титана непосредственно на лангасит не решает проблему нагрева подложек из этого материала в условиях высокого вакуума. Для решения проблемы окисления металла в данной работе использовались подложки из лангасита с нанесенным на тыльную сторону слоем иридия (Ir) толщиной 200 нм. Достоинством пленки иридия является ее стойкость к окислению при температурах, используемых для роста нитридов. Однако существенным недостатком такой пленки является ее более высокая, по сравнению с пленкой титана, стоимость. В связи с этим были предприняты эксперименты по формированию барьерных слоев между подложкой из лангасита и пленкой титана, которые препятствовали бы диффузии кислорода в металлическую пленку. В качестве такого барьерного слоя использовался слой Si толщиной в несколько сотен нанометров. Предварительные эксперименты показали, что такой слой в значительной мере подавляет окисление титана, нанесенного на подложку из лангасита. В частности, осаждение на подложку LGS барьерного слоя Si толщиной 300 нм не

приводит к заметному окислению нанесенного на него слоя Ti толщиной 200 нм после 10-минутного отжига при 750°C. Последующий отжиг структуры в установке МПЭ ПА в течение 3 ч при 700°C (в процессе роста слоя GaN) также не приводит к деградации слоя Ti, что подтверждается как данными ВИМС анализа, так и стабильностью показаний термопары и оптического пирометра при постоянной мощности на печи нагрева подложки в установке STE 3N3.

Для роста GaN в данной работе использовались подложки из лангасита как с напылением на обратную сторону пленкой Ir, так и Ti/Si слоев. Отличием в росте на этих подложках были лишь разные температурные калибровки, поскольку подложки с Ir и Ti/Si напылением поглощали излучение нагревателя по-разному.

Как было указано выше, рост GaN на лангасите начинался с осаждения низкотемпературного, зародышевого слоя в диапазоне температур 470–650°C. Далее температура роста повышалась до 700°C, при которой проходило формирование основного слоя GaN толщиной 700–800 нм. По данным рентгеноструктурного анализа во всех исследованных структурах наблюдается эпитаксиальный рост GaN на лангасите с взаимной его кристаллографической ориентацией относительно подложки GaN $[10\bar{1}0] \parallel \text{LGS}[21\bar{3}0]$, что означает относительный разворот решеток пленки и подложки вокруг нормали к поверхности на 19°. Такую же кристаллографическую ориентацию пленок GaN на лангасите отмечают авторы работы [10]. Сравнивая кристаллографические решетки GaN и LGS, авторы работы [10] пришли к выводу, что именно при такой взаимной ориентации достигается наименьшее рассогласование параметров кристаллических решеток, которое в этом случае составляет всего 3.2%. Это значение меньше, чем рассогласование GaN с сапфиром (14%) и даже карбидом кремния (3.5%), что делает подложки на основе лангасита перспективными для получения структур на основе нитридов с низкой плотностью дефектов.

Исследования выращенных структур GaN/LGS методами ВИМС показали, что даже при понижении температуры роста зародышевого слоя GaN до температур ~560°C, что заметно меньше типичных температур роста этого материала методом МПЭ ПА, наблюдается значительная диффузия кислорода из лангасита в слой GaN (рис. 1). Полагается, что именно с этим связана высокая дефектность основного слоя GaN, выращенного на таком зародышевом слое. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, полуширина отражения в направлении (0004) от слоя GaN с зародышевым слоем, выращенным при 560°C, составляет ~2880'', а в направлении $[10\bar{1}2] \sim 9360''$, что по модели из работы [12] соответствует плотности винтовых дислокаций ~ 10^{10} см^{-2} , а краевых — ~ 10^{12} см^{-2} (рис. 2). Существенного улучшения кристаллического качества GaN/LGS слоев удалось достигнуть за счет дальнейшего снижения температуры роста зародышевого слоя до 500–520°C. Как показывают ВИМС исследования,

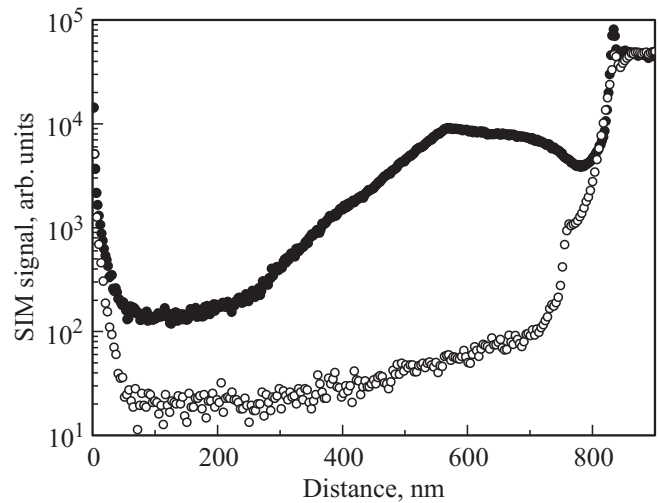


Рис. 1. Полученное методом ВИМС распределение кислорода в слоях GaN толщиной 800 нм, осажденных на подложку из лангасита с низкотемпературными слоями GaN, выращенными при 500°C (открытые символы) и 560°C (сплошные символы). Расстояние отсчитывается от поверхности GaN слоя.

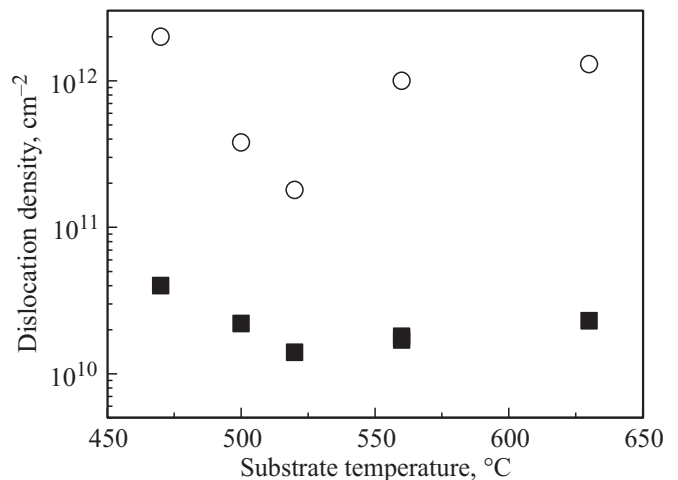


Рис. 2. Зависимость плотности винтовых (сплошные квадраты) и краевых (открытые кружки) прорастающих дислокаций в слоях GaN/LGS от температуры осаждения низкотемпературного слоя.

диффузия кислорода из подложки в слой GaN при данной температуре в значительной степени подавляется (рис. 1). Рентгенодифракционный анализ таких слоев GaN показал, что полуширина отражения в направлении (0004) в них составила ~2500'', а в направлении $[10\bar{1}2] \sim 3960''$, что соответствует снижению плотности дислокаций в основном GaN слое до уровня ~ 10^{11} см^{-2} (рис. 2). Данное значение сравнимо с лучшими результатами для GaN/LGS структур (~ $4 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$), полученными в работе [10]. Понижение температуры роста зародышевого слоя ниже 500°C приводило к резкой деградации кристаллического качества GaN/LGS слоев

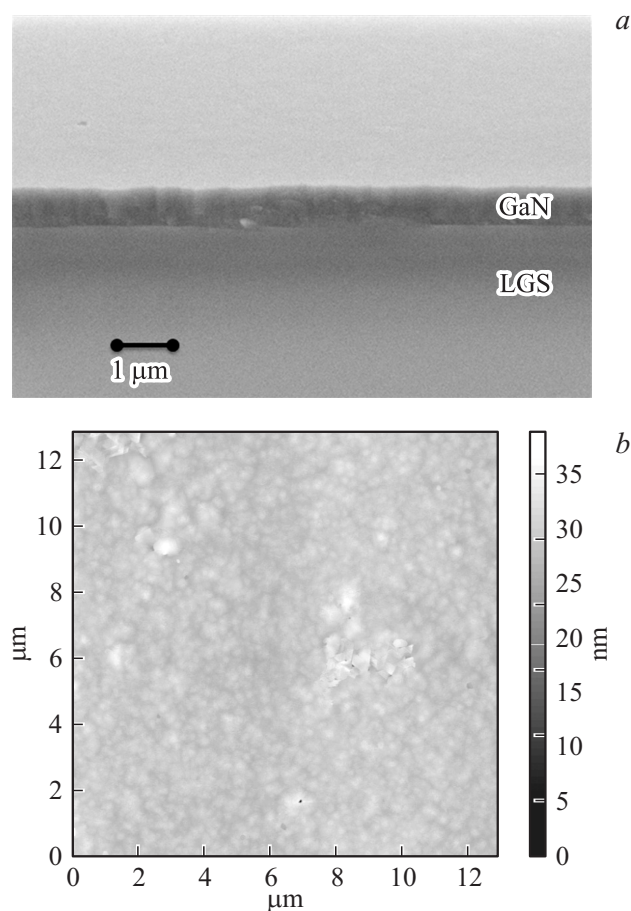


Рис. 3. *a* — СЭМ снимок скола слоя GaN/LGS толщиной 800 нм с низкотемпературным слоем GaN, выращенным при 500°C. *b* — АСМ снимок слоя GaN/LGS толщиной 800 нм с низкотемпературным слоем GaN, выращенным при 520°C.

(рис. 2). Данный результат не согласуется с результатами работы [10], в которой наиболее совершенные слои получены при температуре роста зародышевого слоя GaN в 480°C. Подобное расхождение может быть связано с различием в определении абсолютных значений температур роста в различных установках МПЭ.

Исследования методами сканирующей электронной микроскопии показали (рис. 3, *a*), что в исследуемом интервале условий роста эпитаксиальные слои GaN обладают гладкой морфологией поверхности без формирования макродефектов и трещин. Слой GaN формируется сплошным, без образования нанопор на гетерогранице с подложкой LGS или внутри слоя. Более детально шероховатость поверхности выращенных слоев GaN исследовалась методами АСМ (рис. 3, *b*). Согласно АСМ снимкам, среднеквадратичная шероховатость поверхности при температуре роста зародышевого GaN слоя в диапазоне температур 500–520°C не превышает 2 нм (рис. 3, *b*). Гладкость поверхности, по-видимому, определяется металлобогатыми условиями роста верхнего, высокотемпературного слоя GaN.

4. Заключение

В работе представлены результаты исследований влияния температуры осаждаемого на начальном этапе зародышевого, тонкого слоя GaN на кристаллическое качество и морфологию эпитаксиального слоя GaN, выращенного методом МПЭ ПА на подложках из монокристаллического лангасита $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (0001). Выявлено, что оптимальная температура осаждения зародышевого слоя GaN при его росте на подложках из лангасита составляет $\sim 520^\circ\text{C}$, которая позволяет, с одной стороны, подавить диффузию кислорода из лангасита в растущий слой, а с другой — приводит к снижению плотности прорастающих дислокаций в основном слое GaN при его последующем более высокотемпературном ($\sim 700^\circ\text{C}$) осаждении. В результате на подложках из лангасита были получены эпитаксиальные слои GaN с плотностью прорастающих дислокаций $\sim 10^{11} \text{ см}^{-2}$ и низкой ($< 2 \text{ нм}$) шероховатостью поверхности.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-42-02497) и программ РАН.

Список литературы

- [1] S.C. Jain, M. Willander, J. Narayan, R. Van Overstraeten. *J. Appl. Phys.*, **87** (3), 965 (2000).
- [2] Alan Mills. *III-Vs Review*, **19**, 25 (2006).
- [3] T. Fukuda, K. Shimamura, V.V. Kochurikhin, V.I. Chani, B.M. Epelbaum, S.L. Buldochi, H. Takeda, A. Yoshikava. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **10**, 571 (1999).
- [4] O.A. Gurbanova, E.L. Belokoneva. *Crystallography Reports*, **51**, 577 (2006).
- [5] J. Kraublich, S. Hofer, U. Zastrau, N. Jeutter, C. Baetz. *Cryst. Res. Technol.*, **45**, 490 (2010).
- [6] С.А. Ахманов, В.Э. Гусев. *УФН*, **162** (3), 3 (1992); S.K. O'Leary et. al. *Sol. St. Commun.*, **105** (10), 621 (1998).
- [7] М. Гольцова. *Элементная база электроники*, № 4, 86 (2012).
- [8] С.Г. Алексеев, Ю.В. Гуляев, И.М. Котелянский, Г.Д. Мансфельд. *УФН*, **175**, (8), 887 (2005).
- [9] С.Г. Казанцев, Л.А. Макриденко, Т.Н. Овчаренко. *Вопросы электромеханики*, **117**, 17 (2010).
- [10] B.-G. Park, R.S. Kumar, M.-D. Kim, H.-D. Cho, T.-W. Kang, G.N. Panin, D.V. Roschupkin, D.V. Iczhak, V.N. Pavlov. *Cryst. Eng. Commun.*, **17**, 4455 (2015).
- [11] B.-G. Park, R.S. Kumar, M.-L. Moon, M.D. Kim, T.-W. Kang, W.-C. Yang, S.-G. Kim. *J. Cryst. Growth*, **425**, 149 (2015).
- [12] M.A. Moram, M.E. Vickers. *Rep. Prog. Phys.*, **72**, 036 502 (2009).
- [13] А.П. Гажулина. *Вестн. Нижегородского ун-та им. Н.И. Лобачевского*, **1** (2), 51 (2014).

Редактор А.Н. Смирнов

Epitaxial GaN layers on the langasite substrates obtained by plasma-assisted MBE method

D.N. Lobanov^{*+}, *A.V. Novikov*^{*+}, *P.A. Yunin*^{*},
E.V. Skorohodov^{*}, *M.V. Shaleev*^{*}, *M.N. Drozdov*^{*},
O.I. Khrykin^{*}, *O.A. Buzanov*[•], *V.V. Alenkov*[•],
P.I. Folomin[♦], *A.B. Gricenko*[♦]

* Institute for Physics of Microstructures
Russian Academy of Sciences,

603950 Nizhny Novgorod, Russia

+ Lobachevsky state university of Nizhny Novgorod,

603950 Nizhny Novgorod, Russia

• JSC „Fomos-Materials“,

107023 Moscow, Russia

♦ NUST „MISIS“,

119991 Moscow, Russia

Abstract In this paper the results of technology development of epitaxial growth of GaN on the monocrystalline langasite substrates $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (0001) by MBE PA method are submitted. The study of growth temperature impact at the initial stage of deposition on the crystal quality and morphology of obtained GaN layer has been performed. It has been demonstrated that optimal temperature for initial deposition of GaN layer on the langasite substrate is about $\sim 520^\circ\text{C}$. The decrease of growth temperature down to this value allows to suppress the oxygen diffusion from langasite into the growing layer and to decrease the dislocation density in the main GaN layer during their consequent higher temperature deposition ($\sim 700^\circ\text{C}$). Further lowering growth temperature of nucleation layer leads to a drastic degradation of GaN/LGS layer crystal quality. As a result of the research the epitaxial GaN/LGS layer with dislocation density $\sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ and low surface roughness ($< 2 \text{ nm}$) has been obtained.