

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

## Сканирующая тунNELьная микроскопия гетероэпитаксиального роста пленок III-нитридов

Р.З. Бахтизин, Ч.-Ж. Щуе, Ч.-К. Щуе, К.-Х. Ву, Т. Сакурай

*Анализируются современное состояние работ и новые тенденции в получении полупроводников III-нитридов и изучении их поверхностных свойств. С использованием уникальной установки, включающей сканирующий тунNELьный микроскоп (СТМ) на линии с камерой молекуллярно-лучевой эпитаксии (МВЕ), в условиях сверхвысокого вакуума *in situ* исследованы атомные структуры на поверхности пленок GaN как с гексагональной, так и с кубической симметрией, выращенных методами МВЕ в присутствии азотной плазмы в широком диапазоне температур и отношении концентраций [N]/[Ga]. Из анализа СТМ-изображений с атомным разрешением и сопоставления их с результатами первопринципных расчетов полной энергии разработаны модели наблюдавшихся поверхностных фаз.*

PACS numbers: 61.14.Hg, 71.15.Nc, 81.05.Ea

### Содержание

1. Введение (383).
2. Кристаллическая структура и полярность III-нитридов; подложки для эпитаксиального роста пленок нитридов (385).
3. Методика эксперимента (386).
  - 3.1. Комбинированная установка — камера МВЕ—СТМ.
  - 3.2. Приготовление чистой поверхности 6H-SiC(0001).
  - 3.3. Приготовление чистой поверхности 6H-SiC(0001̄).
4. Поверхностные атомные структуры пленок GaN со структурой вюрцита, выращенных на Si-полярной и C-полярной подложках 6H-SiC (390).
  - 4.1. Тонкие пленки GaN(0001), выращенные на подложке 6H-SiC(0001).
  - 4.2. Поверхностные реконструкции на Ga-полярной грани GaN(0001).
  - 4.3. Рост N-полярных тонких пленок GaN и атомные структуры на поверхности GaN(0001̄).
5. Эпитаксиальный рост тонких пленок GaN на GaAs(001) (400).
  - 5.1. Нитридизация поверхности GaAs(001).
  - 5.2. Эпитаксиальный рост тонких пленок GaN на GaAs(001).

6. Заключение (403).

Список литературы (404).

### 1. Введение

Нитриды элементов группы III (далее III-нитриды, а это три двойных соединения семейства Al/Ga/In-N и их сплавы, представляющие собой широкозонные полупроводники с прямыми оптическими переходами и стабильными физическими и химическими свойствами) считаются одними из наиболее перспективных материалов для разработки новых типов оптоэлектронных устройств, работающих в сине-зеленой области спектра, мощных высокочастотных приборов, способных функционировать в агрессивных средах при высоких температурах, а также приборов спинтроники [1–7]. Так, полиптипы со структурой вюрцита образуют непрерывную систему твердых растворов (двойных и тройных сплавов) и сверхрешеток, ширина запрещенной зоны которых изменяется от 1,9 эВ для InN<sup>1</sup> до 3,4 эВ для GaN и 6,2 эВ для AlN, демонстрируя тем самым, что III-нитриды могут быть использованы для изготовления оптоэлектронных приборов, которые активны в диапазоне длин волн от красной до ультрафиолетовой.

Начиная с 60-х годов прошлого века предпринимались значительные усилия для синтеза и исследования свойств GaN, однако прогресс сдерживался из-за нескольких труднопреодолимых проблем. Во-первых, отсутствовала технология выращивания объемных кристаллов, что препятствовало получению подходящих подложек, на которых можно было вырастить материал

**Р.З. Бахтизин.** Башкирский государственный университет, 450074 г. Уфа, Российской Федерации  
Тел./Факс (3472) 236-574. E-mail: raouf@bsu.bashedu.ru  
**Ч.-Ж. Щуе, К.-Х. Ву, Т. Сакурай.** Институт проблем материаловедения университета Тохоку, г. Сендай 980-7785, Япония  
Тел. +81 22-215-2021  
Факс +81 22-215-2020  
E-mail: sakurai@imr.tohoku.ac.jp  
**Ч.-К. Щуе.** Институт физики АН КНР, 100080 г. Пекин, Китайская Народная Республика  
Тел. +86-10-8264-9561  
Факс +86-10-8264-9228  
E-mail: qkxue@aphy.iphy.ac.cn

Статья поступила 14 апреля 2003 г.,  
после доработки 27 октября 2003 г.

<sup>1</sup> Недавно В.Ю. Давыдов с сотрудниками из ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН сообщили, что ширина запрещенной зоны InN в действительности равна 0,7 эВ (II Всероссийская конференция по III-нитридам, Санкт-Петербург, 3–4 февраля 2003 г.).

высокого качества (из-за малости величины ионного радиуса N, 0,7 Å, параметр решетки GaN значительно меньше, чем у других полупроводниковых соединений III–V), поэтому эпитаксиальные пленки приходилось выращивать на подложках с большим рассогласованием решеток, таких, как сапфир (обычно использовалась грань Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)). Во-вторых, материалы, полученные путем гетероэпитаксиального роста, неизменно проявляли проводимость n-типа, что было следствием образования дефектов (как правило, вакансий азота и примесей). Высокая фоновая концентрация примесей n-типа препятствовала легированию p-типа и тем самым созданию p–n-переходов и соответствующих приборов [8]. Важным событием было осуществление Акасаки и Амано в 1989 г. легирования p-типа (за счет примеси Mg) [9]. Одновременное с этим развитие и модернизация технологии роста способствовали повышению качества эпитаксиальных пленок GaN, в частности, снижению плотности дефектов, увеличению подвижности электронов и в целом улучшению характеристик гетероэпитаксиальных композиций.

Интерес к исследованию III-нитридов в значительной степени возрос благодаря технологическому прорыву в разработке и создании эффективных светодиодов и лазерных диодов на основе GaN, совершенном Накамурой (Nichia Chemical Industries Ltd.) в 1993 г. [10]. Nichia первой реализовала коммерческий выпуск голубых, затем зеленых светодиодов [11], а вскоре и лазерных диодов непрерывного действия, работающих при комнатной температуре и излучающих на длинах волн от видимого до ультрафиолетового (240–620 нм) участков спектра [12]. В результате, имея три основные компоненты света (красный, синий и зеленый), удалось разработать полноцветные светодиодные дисплейные экраны, новые типы устройств отображения информации, знаков дорожного движения, долговечных экономичных твердотельных осветительных приборов. Лазерные диоды на основе III-нитридов сразу же начали использоваться для увеличения емкости оптических систем накопления данных (поскольку плотность информации, хранящаяся в оптической среде, пропорциональна обратному квадрату длины волны излучения), в биосенсорах, в цветных лазерных принтерах высокого разрешения и в системах связи на основе волоконно-оптических линий.

До недавнего времени большинство исследований в области III-нитридов были в основном посвящены изучению механизма роста, образованию дефектов и т.д., но реконструкция поверхности III-нитридов (одно из важнейших ее свойств) исследовалась лишь небольшим числом групп. Однако именно исследование структуры растущей поверхности является задачей первостепенной важности, позволяющей оптимизировать условия получения высококачественных пленок нитридов, поскольку рост последующих слоев в значительной степени зависит от того, как реконструированы предыдущие. Все это имеет принципиальное значение для улучшения технологии изготовления приборов, так как механизмы зарождения и особенности роста эпитаксиальных пленок III-нитридов все еще не ясны.

Во многих случаях определение атомных структур, образующихся в конкретных условиях эпитаксиального роста III-нитридов, может быть выполнено с помощью первопринципных расчетов стабильности моделей поверхностных реконструкций. При этом рассматрива-

емая система должна быть достаточно близкой к равновесной, что может не выполняться для некоторых сверхструктур, возникающих в процессе роста по технологии молекуллярно-лучевой эпитаксии (MBE) [13]. Тем не менее такое термодинамическое приближение с успехом использовалось для описания реконструкции и сопровождающих ее явлений (релаксации, изменения поверхностного заряда) на поверхности пленок GaAs(001) и ZnSe(001), выращенных по методике MBE, а также хемосорбционной системы Si(001)–H путем вычисления энергии образования поверхности в зависимости от химических потенциалов компонент соединения [14], поэтому целесообразно применить тот же теоретический подход и для отображения структуры поверхности пленок GaN. С точки зрения физики поверхности изучение реконструкции в данном случае весьма интересно, поскольку GaN представляет собой специальный случай полупроводникового соединения III–V. Он синтезирован из компонент, обладающих большой разницей в атомных радиусах, электроотрицательности, энергии связи, и содержит как ионную, так и ковалентную составляющие связи, поэтому можно ожидать наблюдения нового механизма реконструкции поверхности. Вместе с тем III-нитриды — это полярные кристаллы, и полярность поверхности оказывает существенное влияние на ее атомную структуру, химическую активность, kinетику роста [15]. Для GaN энергия образования поверхности  $E_{\text{surf}}$  будет зависеть от химических потенциалов Ga и N ( $\mu_{\text{Ga}}$  и  $\mu_{\text{N}}$  соответственно) и может быть записана в виде

$$E_{\text{surf}} = E_{\text{tot}} - n_{\text{Ga}} \mu_{\text{Ga}} - n_{\text{N}} \mu_{\text{N}}, \quad (1)$$

где  $n_{\text{Ga}}$  и  $n_{\text{N}}$  — число атомов Ga и N в элементарной ячейке,  $E_{\text{tot}}$  — полная энергия образования системы, состоящей из Ga и N, в расчете на элементарную ячейку. Если поверхность находится в равновесии с объемом GaN, то будет справедливо соотношение

$$\mu_{\text{Ga}} + \mu_{\text{N}} = \mu_{\text{GaN(bulk)}}, \quad (2)$$

где  $\mu_{\text{GaN(bulk)}}$  — энергия образования в расчете на пару Ga–N для кристалла GaN со структурой вюрцита, которое позволяет исключить из рассмотрения одну из независимых переменных,  $\mu_{\text{Ga}}$  или  $\mu_{\text{N}}$ , и записать выражение (1) для  $E_{\text{surf}}$  в виде функции химического потенциала только одной компоненты:

$$E_{\text{surf}} = E_{\text{Ga}} - (n_{\text{Ga}} - n_{\text{N}})(\mu_{\text{Ga}} - \mu_{\text{GaN(bulk)}}), \quad (3)$$

где  $E_{\text{Ga}}$  — энергия образования системы в режиме обогащения Ga (в этом случае химический потенциал Ga можно считать равным  $\mu_{\text{GaN(bulk)}}$ ). Тогда разница в энергии между двумя любыми реконструкциями может быть представлена как

$$\Delta E_{\text{surf}} = \Delta E_{\text{Ga}} - (\Delta n_{\text{Ga}} - \Delta n_{\text{N}})(\mu_{\text{Ga}} - \mu_{\text{GaN(bulk)}}). \quad (4)$$

Химический потенциал Ga изменяется в области значений от наименьшего  $\mu_{\text{GaN(bulk)}}$  до наибольшего  $\mu_{\text{GaN(bulk)}} - |\Delta H_{\text{GaN}}|$ , где  $\Delta H_{\text{GaN}}$  — теплота образования GaN, а верхняя и нижняя границы диапазона соответствуют режимам роста в условиях сильного обогащения Ga/Ga-rich/ или N/N-rich/. В свою очередь термодинамически дозволенными структурами можно считать те, которые имеют наименьшую энергию при некоторых значениях химического потенциала Ga из диапазона разрешенных значений [16].

Для детального понимания механизма начальных стадий роста пленок нитридов была поставлена задача исследования сверхструктур на поверхности пленок GaN с различной полярностью с использованием сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) — наиболее эффективного метода локальной диагностики в реальном пространстве с атомным разрешением — в сочетании с первопринципными расчетами полной энергии.

## 2. Кристаллическая структура и полярность III-нитридов; подложки для эпитаксиального роста пленок нитридов

В отличие от традиционных полупроводниковых соединений III–V таких, как GaAs и InP, которые всегда кристаллизуются в структуре типа цинковой обманки — сфалерита, пленки III-нитридов кристаллизуются в структурах двух типов в зависимости от использованной подложки: стабильной гексагональной (решетка типа вюрцита —  $\alpha$ -фаза) или метастабильной кубической (решетка типа сфалерита —  $\beta$ -фаза). Кроме того, при давлении выше 25 кбар может также формироваться структура типа каменной соли (NaCl) [3, 13].

Структура вюрцита имеет гексагональную элементарную ячейку с двумя параметрами решетки,  $a$  и  $c$ , находящимися в соотношении  $c/a = \sqrt{8}/3 = 1,633$ . Сама структура состоит из двух гексагональных плотноупакованных подрешеток, которые сдвинуты на  $3/8$  друг относительно друга вдоль оси  $c$  с тройной симметрией. Обе подрешетки заняты либо атомами азота, либо атомами элемента группы III (каждый из которых, таким образом, окружен четырьмя атомами азота). Структура цинковой обманки состоит из двух одинаковым образом ориентированных гранецентрированных решеток, которые сдвинуты друг относительно друга на одну четверть пространственной диагонали куба. Подобно структуре вюрцита, каждый атом одного сорта окружен четырьмя атомами другого сорта, образуя правильный тетраэдр. Благодаря тетраэдрической координации в кристаллах вюрцита и цинковой обманки ближний порядок в этих двух структурах фактически совпадает, и заметная разница обнаруживается только для трех следующих, ближайших по расположению соседей вдоль направления наиболее плотной упаковки:  $\langle 111 \rangle$  для кубической структуры и  $\langle 0001 \rangle$  для гексагональной. В результате обе структуры демонстрируют различные последовательности расположения в направлении плотной упаковки, а дефект в последовательности расположения преобразует одну структуру в другую. Часто обе фазы существуют в области дефекта, что также объясняет, почему трудно вырастить однофазный метастабильный кубический III-нитрид высокой чистоты. Постоянные решетки, параметры запрещенной зоны кристаллов InN, GaN, AlN со структурой вюрцита и со структурой цинковой обманки приведены в таблице. Из-за отсутствия центра инверсной симметрии фазы как с гексагональной, так и с кубической структурами, демонстрируют заметный пьезоэлектрический эффект и кристаллографическую полярность: плотноупакованые плоскости  $\{111\}$  в структуре типа цинковой обманки и базовые плоскости  $\{0001\}$  в структуре вюрцита отличаются от соответствующих плоскостей  $\{\bar{1}\bar{1}1\}$  и  $\{000\bar{1}\}$ . В объемном кристалле эти полярные плоскости могут быть ограничены либо атомами катионов (Ga, Al, In),

**Таблица.** Постоянные решетки и параметры запрещенной зоны полупроводников III-нитридов [3]

| Тип структуры               | Вюрцит                                 |  |  | Сфалерит |      |      |
|-----------------------------|--|--|--|----------|------|------|
|                             | GaN                                    | AlN                                    | InN                                    | GaN      | AlN  | InN  |
| Название кристала           |  |  |  |          |      |      |
| Постоянная решетки, Å       | 3,18 ( <i>a</i> )<br>5,18 ( <i>c</i> ) | 3,11 ( <i>a</i> )<br>4,98 ( <i>c</i> ) | 3,53 ( <i>a</i> )<br>5,96 ( <i>c</i> ) | 4,52     | 4,3  | 4,9  |
| Ширина запрещенной зоны, эВ | 3,39                                   | 6,2                                    | 1,89                                   | 3,2–3,3  | 5,11 | 22,2 |

либо атомами анионов (N). Полярность III-нитридов определяется с помощью катион-анионного вектора вдоль полярной оси  $c$ . Если вектор  $\mathbf{n}$ , нормальный к поверхности, параллелен этому вектору, пленки обладают Ga-полярностью и оканчиваются двойным слоем Ga–N с атомами Ga в наружном слое, а поверхность обозначается  $(0001)$ . В противоположном случае пленки обладают N-полярностью (атомы N в наружном слое) и поверхность обозначается  $(000\bar{1})$ . Заметим, что полярность является объемным свойством, и реальная поверхность пленки с определенной полярностью может быть ограничена либо атомами Ga, либо атомами N, что зависит от конкретных экспериментальных условий [3–6]. Пьезоэлектрический коэффициент в III-нитридах почти на порядок превышает величину пьезоэлектрического коэффициента в традиционных полупроводниковых соединениях III–V [2, 4, 6].

Полярность III-нитридов с вюрцитной структурой непосредственно связана с различными их характеристиками, такими, как морфология поверхности, высота барьера Шоттки, кинетика роста, поверхностная реконструкция [15]. Полярность также влияет на плотность дефектов в эпитаксиальных пленках: Ga-полярные пленки выглядят более гладкими и отличаются меньшей плотностью дефектов, что позволяет использовать их для изготовления приборов [5]. Независимо от того, является подложка полярной или неполярной (даже аморфной), гетероэпитаксиальные пленки III-нитридов всегда проявляют определенную полярность. Когда GaN растет на неполярной подложке (сапфире), решающую роль в полярности образующейся пленки играют условия роста. Однако когда она растет на полярной подложке (например, на гексагональном SiC), полярность пленок GaN будет определяться полярностью подложки. Определение результирующей полярности пленок GaN относительно данной подложки — важная задача, которая является частью настоящей работы.

Большие значения энергии связи (2,2 эВ для GaN) являются причиной высокой температуры плавления III-нитридов, что создает серьезные препятствия для получения кристаллов из расплавов (для системы Ga–N не существует даже фазовой диаграммы [17]). Совсем недавно путем синтеза при высоких давлениях были получены объемные кристаллы нитрида галлия (TDI Inc.), и они использовались для выращивания высококачественных гомоэпитаксиальных пленок GaN [18]. К сожалению, такие кристаллы пока еще малодоступны, а их размеры весьма ограничены. По этой причине большинство III-нитридов (а тем более многослойные структуры на их основе) выращивают по технологии гетероэпитаксиального роста на подложках с рассогласованием

нием решеток, для подбора которых были предприняты значительные усилия, как это обсуждается в работах [3, 8, 13] и приведенных там ссылках. К настоящему времени GaN выращивался на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (сапфире), SiC (карбиде кремния), Si(111), GaAs(111), ZnO, LiAlO<sub>2</sub>, LiGaO<sub>2</sub>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ScAlMgO<sub>4</sub>. Среди всех этих подложек чаще всего используют сапфир и карбид кремния вследствие их высокой термической и химической стабильности, плоской морфологии поверхности и доступности. Пленки GaN наилучшего качества были получены именно на этих двух подложках. Для изготовления светодиодов и лазерных диодов ряд преимуществ имеет сапфир, так как он прозрачен вплоть до 8,8 эВ и относительно дешев. Для выращивания гексагональной фазы GaN наилучшей подложкой с точки зрения близости параметров решетки и коэффициента теплового расширения является SiC [19]. При этом и сам SiC является перспективным материалом для создания мощных высокочастотных приборов, способных работать в агрессивных средах при высоких температурах, которые не могут быть изготовлены из других материалов.

SiC — это широкозонный материал, который может кристаллизоваться как в виде кубической, так и в виде гексагональной структуры и проявляет политипизм, что является результатом различных последовательностей расположения двойных слоев Si—C вдоль направления наиболее плотной упаковки. Многочисленные гексагональные и ромбоздрические модификации карбида кремния обозначаются  $\alpha$ -SiC, а единственная кубическая модификация со структурой цинковой обманки обозначается  $\beta$ -SiC. Наиболее часто встречаются гексагональные политипы 6H и 4H, где цифры означают число слоев в одном периоде последовательности. Поверхность SiC также проявляет полярность: различают поверхность SiC(0001) с выступающими атомами кремния и поверхность SiC(0001̄) с выступающими атомами углерода. С учетом электроотрицательности элементов следует ожидать образования Ga-полярной пленки (0001) на Si-полярной поверхности 6H-SiC(0001) и N-полярной пленки (0001̄) на поверхности 6H-SiC(0001̄), т.е. C-полярной. Однако из-за различия в валентности элементов межфазная граница может быть заряжена либо отрицательно (для связи Si—N), либо положительно (для соединения Ga—C). Избыточные заряды могут вызывать нестабильности на межфазной границе, что обычно приводит к образованию пленки низкого качества. Рост пленки может быть оптимизирован путем удаления этих зарядов. К сожалению, благодаря исключительной твердости и химической стойкости карбид кремния с трудом поддается обработке, поэтому приготовление хорошей поверхности SiC (близкой по качеству к поверхности GaAs или Si), в частности, удаление микродефектов после механической полировки или примесных включений, оказывается чрезвычайно сложной задачей [20].

Метастабильные кубические III-нитриды выращиваются на подложках с кубической симметрией, таких, как GaAs(001), SiC(001), Si(001), MgO (шпинель) [8, 19–22]<sup>2</sup>. Предпочтение отдается первым двум подложкам даже с учетом того, что GaAs имеет большое рассогласование по решетке с GaN и разлагается при высоких температурах. Кубический SiC (3C-SiC) имеет значительно более

близкую к  $\beta$ -GaN постоянную решетки и при этом остается стабильным при высоких температурах, что гораздо предпочтительнее для выращивания высококачественных epitаксиальных пленок с кубической симметрией. При этом одна из проблем, связанная с получением кубического SiC, состоит в том, что сами кристаллы выращиваются по технологии гетероэпитаксиального роста на подложке Si(001), имеющей большое рассогласование решеток с SiC (Noya Corp.).

Кроме трудностей, связанных с согласованием параметров epitаксиального слоя и подложки, значительную проблему представляет и большое различие в энергиях связи атомов галлия и азота (энергия связи атомов N в 1,5 раза больше, чем энергия связи традиционных полупроводников III-V [24]). Для получения пленок GaN с хорошими структурными и электрическими характеристиками используют хлорид-гидридную epitаксию из паровой фазы (HVPE), газотранспортные реакции с химическим осаждением из металлоорганических соединений (MOCVD) и MBE [3, 21, 25].

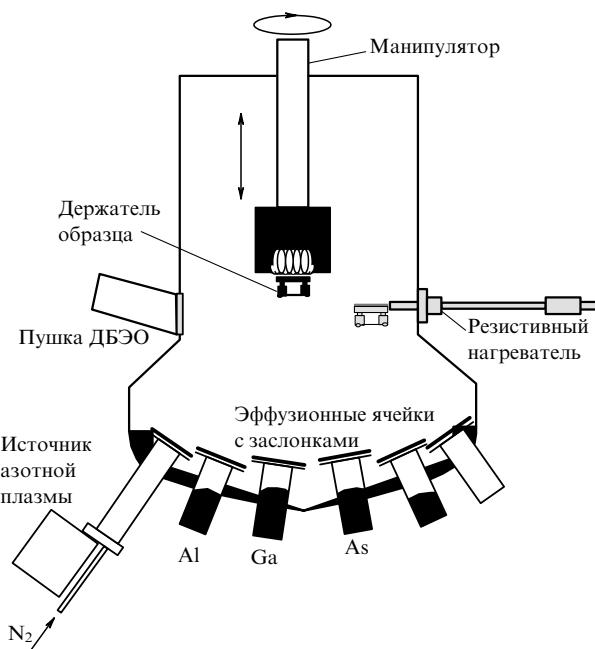
Благодаря высокой скорости нанесения метод HVPE пригоден для получения толстых пленок III-нитридов и низкотемпературных буферных слоев. Метод MOCVD в комбинации с технологией латерального наращивания позволяет получать пленки GaN наилучшего качества с минимальным количеством дефектов ( $\leq 10^8 \text{ см}^{-2}$ ), низкой концентрацией электронов ( $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ) и плоской морфологией поверхности [12, 26], поэтому в настоящее время большинство приборов на основе III-нитридов изготавливается именно по технологии MOCVD. В свою очередь методика MBE позволяет управлять толщиной растущего слоя с высокой (вплоть до моноатомной) точностью при сравнительно низких температурах и в условиях перенасыщения, причем качество получаемых пленок в ряде случаев оказывается сопоставимым с тем, что дает метод MOCVD. Сильно неравновесная ситуация в условиях MBE-роста может быть использована для выращивания многослойных структур, в которых отдельные слои сохраняют свою химическую целостность и композиционно формируют резкие межфазные границы друг с другом. Эта особенность делает методику MBE пригодной для изготовления структур со сверхрешетками на основе III-нитридов, причем относительно низкая температура роста является благоприятным обстоятельством для выращивания содержащих In сплавов III-нитридов (наличие In в активном слое является причиной образования глубоких локализованных состояний, в которых движение электрона ограничено в трех измерениях). Вырастить III-нитриды методом MBE можно, используя активированные плазмой примеси азота, что облегчает их внедрение в приповерхностный слой. Вместе с тем, MBE — это сверхвысоковакуумная технология, которая совместима с широким набором методик анализа/диагностики поверхности, таких, как дифракция быстрых электронов на отражение (ДБЭО), эллипсометрия, электронная оже-спектроскопия, СТМ.

### 3. Методика эксперимента

#### 3.1. Комбинированная установка — камера MBE — СТМ

Основные эксперименты проводились в уникальной комбинированной установке, включающей сверхвысоковакуумный (базовое давление  $\sim 3 \times 10^{-11} \text{ Torr}$ ) СТМ на

<sup>2</sup> В работе [23] сообщалось о кубическом GaN, выращенном на сапфире, который имеет гексагональную симметрию.



**Рис. 1.** Схема установки молекулярно-лучевой эпитаксии для получения пленок III-нитридов. (Поскольку SiC прозрачен, поднять температуру подложки до  $\geq 700^{\circ}\text{C}$ , используя встроенный в камеру MBE стандартный нагреватель, не удавалось, поэтому образцы нагревались резистивным способом с помощью специально разработанного держателя.)

линии с камерой MBE (ULVAC Ltd.) в составе единой вакуумной системы (см. обзор [27]), которая позволила *in situ* изучать поверхностную структуру и морфологию эпитаксиальных пленок. В камере MBE размещались шесть ячеек Кнудсена с независимо управляемыми заслонками и электронограф быстрых электронов на отражение (рис. 1). Поток атомов Ga из ячейки Кнудсена устанавливался таким, чтобы получить значение отношения концентраций  $[\text{N}]/[\text{Ga}]$ , обеспечивающее режим двумерного роста пленок. Для внедрения атомов азота в растущий слой GaN необходимо их активировать, так как при комнатной температуре молекулы N<sub>2</sub> достаточно инертны и не реагируют с элементами группы III благодаря сильным тройным связям между двумя атомами N. Для диссоциации молекул N<sub>2</sub> или азотсодержащих молекул на нейтральные атомы или ионы, которые активны даже при комнатной температуре [3, 13], применяют плазменные источники на основе электронного циклотронного резонанса (ECR) или высокочастотного разряда (RF). ECR-источники обеспечивают большие потоки активных N-компонент и дают возможность получать высокие скорости роста пленок, но при этом образуется большое количество высокоэнергетических ионов, вызывающих значительные повреждения эпитаксиального слоя, что в результате снижает качество нитридных пленок. RF-источники плазмы производят низкоэнергетические ( $\leq 10$  эВ) однократно заряженные ионы молекул или нейтральные N-атомы [13], позволяя тем самым избежать радиационных повреждений и получить высококачественные пленки III-нитридов. Нами использовался RF-источник с выходной мощностью 250 Вт (EPI Corp.).

В качестве сканирующих зондов использовались вольфрамовые остирия, изготовленные путем электроли-

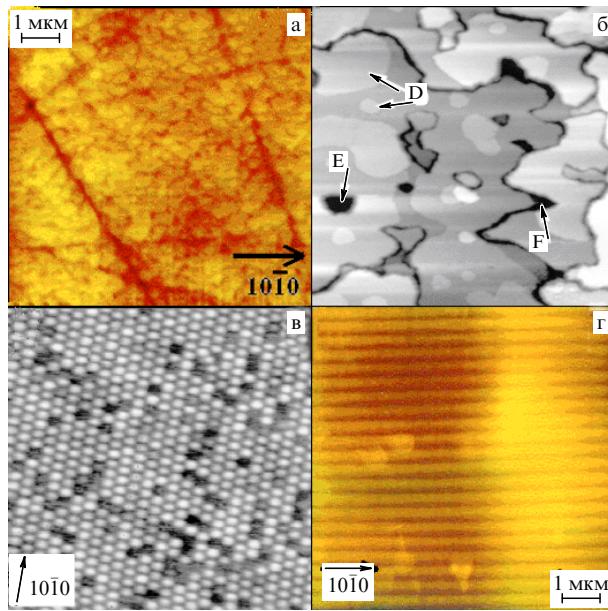
тического травления W монокристаллической проволоки с ориентацией  $\langle 111 \rangle$  (FEI Corp.), и аттестованные остирия из сплава Pt–Ir (Unisoku Ltd.). Для оценки пригодности зондирующих остирий, модификации их формы и очистки поверхности от возможных загрязнений в ходе экспериментов СТМ был оборудован встроенным полевым ионным микроскопом.

### 3.2. Приготовление чистой поверхности 6H-SiC(0001)

При эпитаксиальном росте атомная структура и морфология подложки оказывают непосредственное влияние на структуру растущего кристалла и образование дефектов, так что приготовление чистой поверхности играет решающую роль в успешном получении гетероэпитаксиальных пленок III-нитридов. Постоянная решетка и коэффициент теплового расширения 6H-SiC в наибольшей степени близки к GaN, однако получение чистой поверхности 6H-SiC (в частности, удаление микродефектов после механической полировки или примесных включений) оказывается сложной задачей [20], что долгое время препятствовало его использованию. Например, высокотемпературный прогрев в условиях сверхвысокого вакуума не удаляет оксиды и примеси с поверхности, а приводит к обеднению приповерхностного слоя кремнием и графитизации поверхности [28]. В работе [29] для удаления оксидов было предложено обрабатывать поверхность SiC пучками Si или Ga, поскольку при этом образуются летучие соединения SiO и Ga<sub>2</sub>O. Перспективность такого подхода была подтверждена и с помощью СТМ [30]. Другим способом, также позволяющим удалять толстые окисные слои, является травление в HF [31], однако оба метода не устраняют механические повреждения (царапины и т.п.). С другой стороны, травление в водороде не является селективным и позволяет получать зеркально-гладкие поверхности, а в качестве продуктов реакции дает газообразные углеводороды и исходный кремний [32], поэтому оно может быть использовано для приготовления поверхности SiC. Однако, как показали СТМ-исследования, в этом случае требуется дополнительная ее обработка [33].

Для очистки поверхности SiC нами был разработан двухступенчатый метод, включающий высокотемпературную обработку в атмосфере атомарного водорода и *in situ* травление в потоке Si в условиях сверхвысокого вакуума [34]. Используя такой подход, удалось получить атомарно-чистую поверхность 6H-SiC(0001), вырастить на ней эпитаксиальные пленки GaN и провести исследование их атомных структур [35]. Согласно разработанной процедуре, образец 6H-SiC(0001) очищали в ультразвуковой ванне, заполненной ацетоном/метанолом, затем подвергали травлению в потоке атомарного водорода (20 %) и аргона (80 %) в специальной печи при температуре 1600 °C и помещали в камеру подготовки образцов, где он длительное время обезгаживался при 650 °C в условиях сверхвысокого вакуума. В этой же камере производили травление в потоке Si с интенсивностью  $10^{14} - 10^{15} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ . Процедура травления заключалась в нанесении на поверхность образца нескольких слоев Si при 850 °C и прогреве серией вспышек до 1000 °C в потоке Si. Для получения чистой поверхности обычно было достаточно 10 таких циклов.

На рисунке 2а приведено изображение поверхности большой площади исходной пластины 6H-SiC(0001),



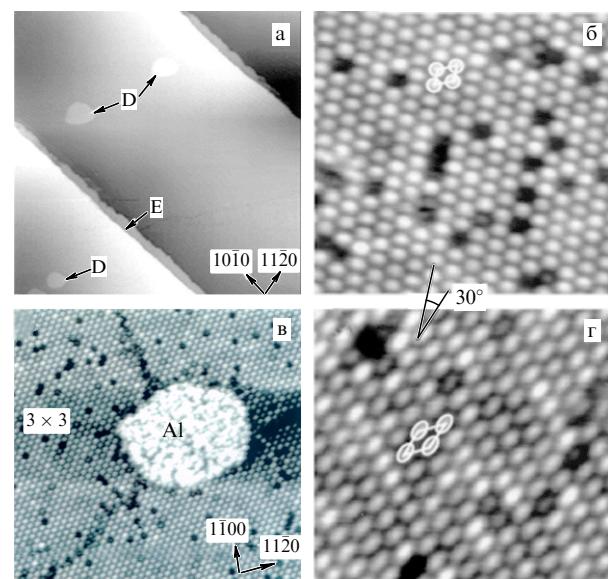
**Рис. 2.** (а) АСМ-изображение исходной подложки 6H-SiC(0001). (б) СТМ-изображения этой поверхности после травления в потоке Si (площадь сканирования  $2500 \text{ \AA} \times 2500 \text{ \AA}$ , напряжение смещения между образцом и зондирующим острием  $V_s = -3,0 \text{ В}$ , туннельный ток  $I_t = 4,0 \times 10^{-11} \text{ A}$ ). (в) Увеличенное изображение участка той же поверхности ( $195 \text{ \AA} \times 280 \text{ \AA}$ ). (г) АСМ-изображение подложки 6H-SiC(0001) после травления в водороде.

полученное на воздухе с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ). Благодаря присутствию естественного окисла на поверхности не наблюдается каких-либо топографических особенностей и не проявляется ступенчатая структура. Механические царапины, образовавшиеся в результате полировки образца, отображаются в виде темных прожилок, беспорядочно распределенных по поверхности. Среднеквадратичное значение высоты неоднородностей составляет  $\sim 60 \text{ \AA}$ .

*Травление в потоке Si* приводит к десорбции оксида кремния благодаря образованию летучей моноокиси и позволяет избежать карбонизации/графитизации вследствие обеднения приповерхностной области кремнием при более высоких температурах отжига [29]. На СТМ-изображении заполненных состояний поверхности, подвергнутой такой обработке (рис. 2б), можно отчетливо наблюдать двумерные островки SiC (обозначены стрелками D), ямки (указаны стрелкой E), а также канавки в виде извилистых темных линий (указаны стрелкой F), образовавшиеся благодаря полировке. Заметим, что в областях, которые соответствуют макроскопическим царапинам (темные полосы на рис. 2а), сканирование становилось нестабильным. Это обстоятельство позволяет предположить, что подобные области не подвергались воздействию пучка Si. АСМ-изображение высокого разрешения (рис. 2в) показывает, что, несмотря на образование локально упорядоченных областей с реконструкцией  $3 \times 3$ , поверхность, обработанная в потоке Si, состоит в целом из террас нерегулярной формы, разделенных беспорядочно ориентированными ступеньками различной высоты. Можно было ожидать, что травление при более высоких температурах ( $> 1100^\circ\text{C}$ ) ускорит процесс разложения SiC [28] и тем самым будет способствовать удалению царапин, но заметных изменений в морфологии обнаружить не удалось.

*Травление атомами водорода в сочетании с травлением в потоке Si.* После высокотемпературного травления в водороде ситуация кардинально меняется. На АСМ-изображении (рис. 2г) видны преимущества водородного травления: теперь поверхность характеризуется равномерно распределенными террасами (светлые полосы), разделенными прямыми ступенями (темные прожилки на изображении), которые простираются по крайней мере на  $10 \text{ мкм}$  в направлении  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ . Ширина террас в вертикальном направлении равна  $0,4 \text{ мкм}$ , а среднеквадратичное значение разницы в высотах неоднородностей не превышает  $15 \text{ \AA}$  (в четыре раза меньше прежней величины), что явно свидетельствует об улучшении морфологии поверхности. Однако исследование этой поверхности в СТМ показало, что и ее структура оказывается неупорядоченной, а отжиг в сверхвысоком вакууме лишь иногда приводил к образованию локально упорядоченных доменов со структурой  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  [33], подтверждая необходимость дальнейшей обработки.

На рисунке 3 приведены СТМ-изображения заполненных состояний поверхности образца после травления в водороде и обработки в потоке Si. Видно, что обработанная поверхность состоит из чистых плоских (на атомном уровне) террас, разделенных прямыми ступенями, ориентированными в направлении  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  (рис. 3а), причем на поверхности отсутствуют (удалены) как макро-, так и микроцарапины. Заметим, что на изображениях высокого разрешения в зависимости от условий приготовления поверхности можно было наблюдать реконструкцию  $3 \times 3$  (рис. 3б), которая не изменялась в ходе нанесения небольшого количества Al (рис. 3в). Хорошо видно, что Al образует двумерный островок.



**Рис. 3.** СТМ-изображения атомарно-чистой поверхности 6H-SiC(0001) ( $V_s = -3,0 \text{ В}$ ,  $I_t = 8,0 \times 10^{-11} \text{ A}$ ). (а) Площадь сканирования  $5000 \text{ \AA} \times 5000 \text{ \AA}$  (D — двумерный островок высоты, равной двойному слою SiC ( $2H = 2,5 \text{ \AA}$ ), E — полуступенька 4H около нормальной ступеньки 6H). (б) Изображение высокого разрешения, показывающее реконструкцию  $3 \times 3$  (площадь сканирования  $84 \text{ \AA} \times 95 \text{ \AA}$ ). (в) Изображение той же поверхности после нанесения  $0,05$  монослоя Al при комнатной температуре и последующего отжига при  $600^\circ\text{C}$  в течение  $10$  мин (площадь сканирования  $180 \text{ \AA} \times 200 \text{ \AA}$ ). (г) Изображение высокого разрешения, показывающее реконструкцию  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  (площадь сканирования  $124 \text{ \AA} \times 95 \text{ \AA}$ ).

Отжиг при температуре 700 °C приводил к десорбции всего количества Al, что свидетельствует о его низкой реакционной способности по отношению к Si. Изменяя концентрацию Si в потоке, можно было также получить реконструкцию  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  (рис. 3г), что согласуется с результатами исследований других авторов [29, 30, 36]. Высота всех ступеней  $\sim 15$  Å и соответствует шестикратной высоте единичной ступени политипа 6H. Однородное распределение ступеней по высотам указывает на то, что наружный слой всех террас оканчивается двойным слоем Si-C, относящимся к той же самой последовательности расположения, которая характеризуется наименьшей поверхностной энергией [37], а одинаковое расстояние между ступенями может быть результатом их взаимного отталкивания [38]. Структура и морфология наблюдавшейся нами атомарно-чистой поверхности SiC (см. рис. 3) вполне сопоставимы по качеству с хорошо изученными поверхностями Si и GaAs, что доказывает эффективность двухступенчатого метода очистки образцов. Определенное из СТМ-изображений среднее значение ширины равномерно расположенных террас оказалось равным  $4100 \pm 20$  Å, т.е. той же самой величине, которую мы наблюдали в АСМ (рис. 2а), а угол разориентации образца находится в пределах 0,5°, что хорошо согласуется с паспортными данными компании-изготовителя (Cree Res. Corp.).

После небольшой модификации этот же метод был использован и для очистки C-полярной поверхности 6H-SiC.

### 3.3. Приготовление чистой поверхности 6H-SiC(0001)

Как отмечалось выше, критичными для получения чистой поверхности SiC являются проблемы удаления царапин и других повреждений, вызванных полировкой, а также остающихся на ней оксидов и загрязнений. Бернхардт [39] применил процедуру водородного травления к поверхности 6H-SiC(0001), т.е. к C-полярной поверхности 6H-SiC, и получил упорядоченную поверхностную морфологию, что было показано с помощью дифракции медленных электронов. Заметим, однако, что водородное травление проводится при таких высоких температурах, что неоднородность нагрева может привести к растрескиванию поверхности, поэтому в ряде случаев для удаления оксидов приходилось ограничиваться травлением в потоке Si, чтобы избежать графитизации и сохранить стехиометрию поверхности.

Образцы 6H-SiC(0001) перед помещением в вакуум также промывали в ультразвуковой ванне с ацетоном/метанолом. АСМ-изображение поверхности исходного образца (рис. 4а) показывает, что она очень грубая и содержит беспорядочно ориентированные царапины и углубления, возникающие в результате механической полировки, а ступенчатая структура не проявляется. После обезгаживания при 650 °C в сверхвысоком вакууме и проведения 10 циклов травления в потоке Si поверхность становилась плоской, и на ее изображении становились видны широкие, до 0,4 мкм, террасы, разделенные извилистыми ступенями (рис. 4б). При этом на поверхности не наблюдалось ни микроканавок, ни углублений, что свидетельствует об удалении всех механических повреждений за счет травления в Si. Анализ СТМ-изображений позволил выделить два типа ступенек, обозначенных стрелками: А (высотой  $4H = 10$  Å) и В (высотой  $2H = 5$  Å), дающих в резуль-

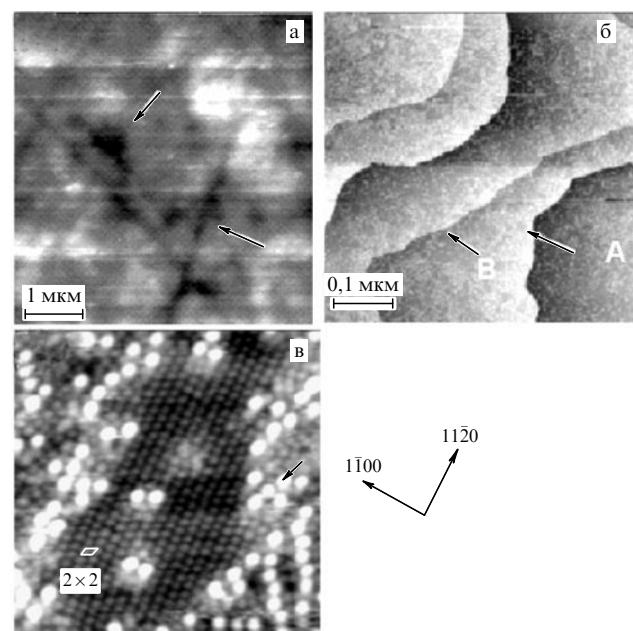


Рис. 4. (а) АСМ-изображение исходной подложки 6H-SiC(0001) (площадь сканирования 5 мкм × 5 мкм; стрелками указаны царапины и микроуглубления, образовавшиеся после механической полировки. Разница в высоте между светлыми и темными областями соответствует 20 нм). (б) СТМ-изображение заполненных состояний этой же поверхности после травления в потоке Si (стрелки А и В указывают на ступеньки высоты 4H и 2H соответственно). (в) СТМ-изображение поверхности 6H-SiC(0001) со структурой  $2 \times 2$  ( $V_s = -2,6$  В,  $I_t = 1,0 \times 10^{-10}$  А, площадь сканирования 100 Å × 100 Å).

тате два типа террас, принадлежащих разным последовательностям упаковки в структуре 6H-SiC. Оценка распределения этих террас по размерам показала, что общая площадь террас со ступенями А превышает площадь террас со ступенями В, поэтому они характеризуются более низкой поверхностной свободной энергией и большей стабильностью. Важно отметить, что в случае Si-полярной подложки 6H-SiC использование только травления в потоке Si не позволяло удалить все механические повреждения. Такая разница в поведении может быть связана с более высокой скоростью разложения C-полярной поверхности 6H-SiC. Кроме этого, структура беспорядочно ориентированных ступеней на поверхности 6H-SiC(0001) (рис. 4б) заметно отличается от структуры поверхности 6H-SiC(0001), приготовленной с помощью водородного травления (рис. 3а), где все ступеньки строго прямолинейны и имеют одинаковую высоту, равную шестикратной высоте двойного слоя Si-C (6H = 15 Å).

На C-полярной поверхности 6H-SiC наблюдался ряд реконструкций. Используя прогрев в сверхвысоком вакууме без травления в Si, Бернхардт получил структуры  $3 \times 3$  и  $2 \times 2$  [41], а прогрев в потоке Si приводил к образованию обогащенной Si реконструкции  $2 \times 2$ . В работах других групп сообщалось о наблюдении в таких же условиях обогащенных Si реконструкций  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ,  $2 \times 2$ ,  $3 \times 3$ ,  $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$  [30, 39, 43]. В наших исследованиях после прогрева образца в потоке Si при 1050 °C наблюдалась картина дифракции медленных электронов  $2 \times 2$ , на которой отсутствовала часть рефлексов  $2 \times$ . На рисунке 4в приведено изображение

этой поверхности с атомным разрешением, показывающее, что фаза  $2 \times 2$  не является вполне упорядоченной: наряду со структурой  $2 \times 2$  присутствуют беспорядочно расположенные яркие пятна, проявляющие тенденцию к образованию цепочек в направлении  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  плотной упаковки. Для выяснения природы этих пятен на исследуемую поверхность наносили некоторое количество Si при комнатной температуре и прогревали ее при  $900 - 950^\circ\text{C}$ . При больших степенях покрытия это приводило к образованию структуры Si(111)- $7 \times 7$ , а в случае субмомонослойного покрытия область с реконструкцией  $2 \times 2$  становилась неупорядоченной, но яркие пятна оставались видимыми. Прогрев при более высокой температуре с целью удаления Si-покрытия приводил к восстановлению структуры  $2 \times 2$ , но распределение ярких пятен не менялось, поэтому было сделано заключение, что эти точки обусловлены туннелированием из оставшихся после испарения кремния атомов C, что согласуется с результатами Бернхардта [39, 41, 42].

#### **4. Поверхностные атомные структуры пленок GaN со структурой вюрцита, выращенных на Si-полярной и C-полярной подложках 6H-SiC**

Гексагональная epitаксиальная пленка GaN, выращенная вдоль полярной оси подложки, всегда проявляет полярность: образуется либо Ga-полярная поверхность (0001), либо N-полярная поверхность (000 $\bar{1}$ ), что согласуется с электроотрицательностью элементов Ga и N и преимущественным формированием связей Si–N и C–Ga на межфазной границе [15, 44, 45]. Вместе с тем анализ результатов недавних СТМ-исследования и *ab initio* вычислений [46–48] позволил выявить новые аспекты в механизме минимизации поверхностной энергии, связанные с полярностью поверхности, которые не проявляются в традиционных соединениях III–V, но могут оказывать влияние на реконструкцию поверхности.

Вообще возникновение сверхструктур на поверхности GaN может происходить традиционным путем за счет образования новых связей между поверхностными атомами в ходе их релаксации либо между атомами поверхности и адсорбата. Благодаря структурной релаксации с сопутствующим переносом заряда или эффектам сильной электронной корреляции между наивысшими занятymi и наизнешими незанятymi поверхностными состояниями (НОМО и ЛУМО) формируется щель, дающая в результате полупроводниковую или изолирующую поверхность, способствующую понижению поверхностной энергии. Однако структурная релаксация вызывает искажение связей поверхностных атомов в локальном окружении, приводящее к образованию поля поверхностного напряжения, которое добавляется к поверхностной энергии. Окончательная поверхностная атомная структура будет определяться балансом между выигрышем в энергии, образовавшимся из-за уменьшения числа оборванных связей, и затратами энергии, вызванными образовавшимся поверхностным напряжением. В случае поверхности полярных полупроводниковых соединений механизм реконструкции усложняется из-за возможных изменений в поверхностной стехиометрии, и тогда полезным для проверки устойчивости образовавшихся сверхструктур оказывается правило счета электронов [49–51].

#### **4.1. Тонкие пленки GaN(0001), выращенные на подложке 6H-SiC(0001)**

Первые исследования сверхструктур на поверхности GaN(0001) были выполнены с помощью ДБЭО. Наблюдались фазы  $1 \times 1$ ,  $2 \times 1$ ,  $2 \times 2$ ,  $2 \times 3$ ,  $2 \times 4$ ,  $3 \times 2$ ,  $3 \times 3$ ,  $4 \times 4$ ,  $4 \times 6$ ,  $5 \times 5$ , но полученные результаты не содержали информацию о детальной атомной структуре, а их корреляция с полярностью пленок не была установлена [51–57]. Позже для реконструкции  $2 \times 2$  были выполнены первопринципные расчеты полной энергии и предложены модели возможных стабильных атомных структур [58–61], которые, однако, не были проверены экспериментально. Впервые систематические СТМ- и ДБЭО-исследования поверхностных структур на пленках GaN с известной полярностью были проведены группой под руководством R.M. Feenstra [46, 47, 62–64]. Для N-полярной поверхности, выращенной на сапфире по технологии МВЕ, наблюдались реконструкции  $3 \times 3$ ,  $6 \times 6$ ,  $c(6 \times 12)$ , а для гомоэпитаксиальной пленки с Ga-полярной поверхностью — фазы  $2 \times 2$ ,  $5 \times 5$  и  $6 \times 4$ , так что путем прямого сравнения структур пленок, выращенных на различных подложках, было подтверждено сильное влияние полярности на поверхностную структуру.

В наших экспериментах выращивание пленок GaN начинали с нитридации атомарно-чистой поверхности 6H-SiC(0001)- $3 \times 3$ , после чего при  $750^\circ\text{C}$  наносили буферный слой AlN толщиной 150 Å, который позволял уменьшить рассогласование решеток (несоответствие между решетками GaN и AlN составляло 2,6 %, а между AlN и SiC — 1 %). Затем температуру подложки понижали до  $650^\circ\text{C}$ , и пленки GaN выращивали в условиях обогащения Ga со скоростью  $\sim 1000 \text{ \AA \cdot ch}^{-1}$ . Заметим, что рост пленок в условиях обогащения N сопровождался наблюдением прерывистой картины ДБЭО, а рост пленок в условиях обогащения Ga давал картины ДБЭО в виде четких полосок. Рост прекращали путем выключения азотной плазмы, после чего следовало нанесение двух монослоев Ga при температуре роста и быстрое охлаждение образца. В результате двухчасового роста поверхность приобретала характерную интерференционную окраску, и для нее наблюдалась картина  $1 \times 1$  ДБЭО. Если на такую поверхность наносили один моносвой Ga при комнатной температуре, а затем отжигали при  $200^\circ\text{C}$  в течение  $\sim 10$  мин, то появлялась фаза  $2 \times 2$ . Эта фаза соответствует стабильному фронту роста, при котором получались наиболее высококачественные пленки GaN, и рассматривается как базис поверхности (0001). Дальнейший отжиг при  $250^\circ\text{C}$  приводил к появлению поверхностных фаз  $4 \times 4$  и  $5 \times 5$ . Структуру  $4 \times 4$  можно было получить также путем нанесения более одного монослоя Ga на поверхность  $1 \times 1$  и 10 мин отжига при  $250^\circ\text{C}$ . Реконструкции  $5\sqrt{3} \times 2\sqrt{13}$ ,  $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ ,  $10 \times 10$  и жидккая псевдофаза  $1 \times 1$ -Ga могли быть получены подобным же образом после нанесения на поверхность со структурой  $1 \times 1$  от одного до двух монослоев Ga в порядке возрастания покрытия и последующего отжига при  $200 - 400^\circ\text{C}$ .

Для детального исследования поверхностной структуры в первую очередь необходимо было определить полярность пленки. Пленкам GaN, выращенным на Si-полярной подложке 6H-SiC, мы приписываем Ga-полярность, что основано на следующих соображениях.

1) После нанесения Ga- или Al-покрытия (от субмонослойного до трех монослоев) на 6H-SiC(0001) подложку и

низкотемпературного ( $\leq 600^{\circ}\text{C}$ ) отжига заметных изменений в морфологии поверхности и формирования новых структур не наблюдалось, за исключением образования нескольких (в зависимости от величины покрытия) двумерных или трехмерных островков Al или капелек Ga, беспорядочно распределенных по поверхности. Отжиг при более высоких (до  $700^{\circ}\text{C}$ ) температурах приводил к десорбции всех Al/Ga островков. Один из примеров показан на рис. 3в, где нанесенный Al образует двумерный островок, а окружающая структура  $3 \times 3$  остается неповрежденной, что говорит о низкой реакционной способности Al по отношению к Si и преобладании на межфазной границе химической связи N–Si [65].

2) В работах группы R.M. Feenstra, выполненных на пленках с полярностью  $(00\bar{0}1)$ , устойчиво наблюдались структуры  $1 \times 1$ ,  $3 \times 3$ ,  $6 \times 6$ ,  $c(6 \times 12)$  [46], а на пленках с полярностью  $(0001)$  — реконструкции  $2 \times 2$ ,  $5 \times 5$ ,  $6 \times 4$  [47], полярность же самой системы GaN/SiC устанавливалась с помощью химического травления. Похожие результаты были получены и в работах других групп [15]. В наших экспериментах, проведенных в аналогичных условиях, наблюдалась серия сверхструктур  $2 \times 2$ ,  $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ ,  $4 \times 4$ ,  $5 \times 5$ ,  $5\sqrt{3} \times 2\sqrt{13}$ ,  $10 \times 10$ , что согласуется с результатами, полученными на поверхности  $(0001)$ .

Для управления полярностью поверхности III-нитридов предпринимались попытки начать выращивание пленок с нитридизации С-полярной подложки или нанесения Al/Ga на Si-полярную подложку, но получить хорошие пленки не удалось ни в одном случае, что могло быть связано с перемешиванием связей Ga–Si и N–Si, приводящим в итоге к плохой кристаллизации. Согласно рекомендациям работ [15, 47, 51], для контроля полярности пленки GaN подвергали химическому травлению, однако морфология после этого изменялась мало, что свидетельствует об инертности поверхности к химическим воздействиям и согласуется с предположением о Ga-полярности. Поэтому мы полагаем, что пленки GaN, выращенные на подложках  $6H\text{-SiC}(0001)$ , являются Ga-полярными, т.е. пленками GaN( $0001$ ), а выращенные на подложках  $6H\text{-SiC}(000\bar{1})$  являются Si-полярными.

#### 4.2. Поверхностные реконструкции на Ga-полярной грани GaN( $0001$ )

**Поверхность GaN- $1 \times 1$ .** На рисунке 5а показана типичная морфология поверхности GaN, образовавшейся сразу после завершения процедуры выращивания. Поверхность характеризуется четко выраженной структурой терраса – ступень, причем высота ступеней равна  $2,55 \text{ \AA}$  и соответствует высоте двойного слоя гексагонального GaN вдоль полярной оси  $c$ , а протяженность гладких участков достигает  $0,5 \text{ мкм}$ , что, бесспорно, доказывает преимущества SiC подложки и необходимость использования буферного слоя AlN. В соответствии с условиями приготовления и наблюдавшейся картиной  $1 \times 1$  ДБЭО такая (быстро охлажденная) поверхность должна соответствовать объемной структуре  $1 \times 1$ -Ga. Однако несмотря на гладкую морфологию на увеличенном изображении этой же поверхности (рис. 5б) упорядоченная структура не наблюдается. Видно много темных дыр диаметра  $\sim 10 \text{ \AA}$  (указанные стрелками), хаотично расположенных по поверхности,

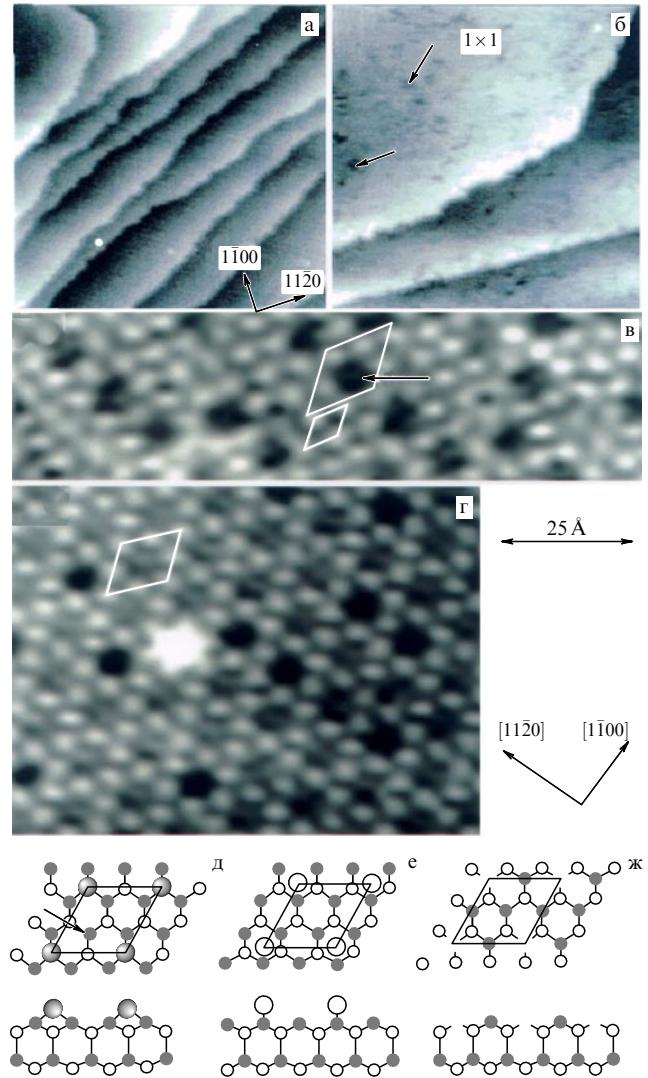


Рис. 5. СТМ-изображения заполненных состояний поверхности GaN( $0001$ ): (а) сразу после завершения процесса роста, площадь сканирования  $1500 \text{ \AA} \times 1500 \text{ \AA}$ ; (б) увеличенное изображение той же поверхности ( $250 \text{ \AA} \times 250 \text{ \AA}$ ); (в) изображение фазы  $2 \times 2$ ; (г) изображение фазы  $4 \times 4$ ;  $V_s = -2,8 \text{ В}$ ,  $I_t = 8,0 \times 10^{-11} \text{ А}$ . Геометрические модели (вид сверху и сбоку) структуры GaN( $0001$ )- $2 \times 2$ : (д) модель Ga-адатома (адатом Ga — большой заштрихованный кружок — занимает участок  $T_4$  непосредственно над атомом N второго слоя; предполагается, что промежуток между адсорбированным слоем и слоем  $1 \times 1$ -Ga равен  $1,73 \text{ \AA}$ ); (е) модель N-адатома (адатом N — большой светлый кружок — занимает участок  $H_3$ ; атом Ga, связанный с атомом N, оказывается приподнятым на  $0,15 \text{ \AA}$ ); (ж) модель Ga-вакансии (темные и светлые кружочки меньшего диаметра представляют атомы Ga первого слоя и атомы N второго слоя).

что свидетельствует о незавершенности формирования полного монослоя Ga.

**Фазы  $2 \times 2$  и  $4 \times 4$ .** На рисунке 5в приведено типичное СТМ-изображение заполненных состояний структурной фазы  $2 \times 2$ , которая характеризуется регулярно расположенным рядами ярких точек, отстоящих друг от друга на расстояние  $6,4 \text{ \AA}$  вдоль обоих направлений плотной упаковки. На рисунке 5г показано изображение фазы  $4 \times 4$ , которая образуется благодаря отсутствию каждого второго ряда ярких точек в структуре  $2 \times 2$ . Фазу  $4 \times 4$  приготавливали путем отжига фазы  $2 \times 2$ , что предполагает частичную десорбцию Ga с поверхности, сле-

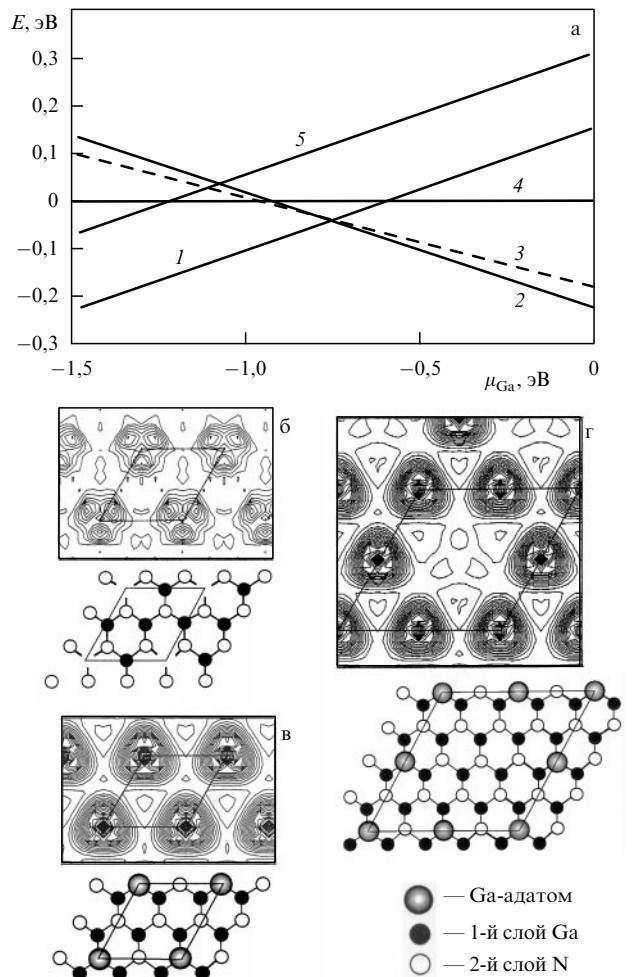
довательно, фаза  $4 \times 4$  менее обогащена Ga, чем фаза  $2 \times 2$ . На рисунках 5д–ж приведены возможные модели структуры  $2 \times 2$ , теоретически предсказанные в работах [59–61]. В зависимости от выбора модели ряды ярких точек на рис. 5а можно рассматривать как результат туннелирования из оборванных связей N, адатомов Ga наружного слоя или других заполненных поверхностных состояний. Модель N-адатома (рис. 5е) можно сразу же исключить, поскольку маловероятно, чтобы поверхность была обогащена N в подобных условиях ее приготовления, но этим условиям соответствует модель Ga-адатома (рис. 5д). Эта модель удовлетворяет правилу автокомпенсации [49–51], так что атомы  $1 \times 1$ -Ga, занимающие участки с тройной симметрией (указаны стрелкой на рис. 4в), не следует рассматривать как атомы первого поверхностного слоя (rest atoms) [66], а их оборванные связи остаются незаполненными. По этой же причине не следует ожидать заметного вклада атомов  $1 \times 1$ -Ga в СТМ-изображения заполненных состояний, и мы связываем яркие точки на рис. 4а с туннелированием из атомов Ga наружного слоя.

Согласно работе [59], структура с адатомом Ga оказывается стабильной лишь в ограниченной области значений химического потенциала Ga, а в условиях меньшего содержания Ga более предпочтительной является модель Ga-вакансии (рис. 5ж), поэтому было интересно выяснить, как она согласуется с СТМ-изображением фазы  $2 \times 2$  (рис. 5а). В этой структуре  $3/4$  электрона от каждой оборванной связи Ga переходит к трем оборванным связям атома N второго слоя. В нашей вакансационной модели, приведенной ниже, остающиеся атомы Ga структуры  $1 \times 1$  релаксируют вниз на  $0,39 \text{ \AA}$ , а атомы N второго слоя поднимаются на  $0,01 \text{ \AA}$ . Заполненные поверхностные состояния, образованные от атомов N, в этом случае становятся доступными для анализа в СТМ и должны доминировать при туннелировании в режиме заполненных состояний. Таким образом, сделать выбор корректной модели, основываясь только на анализе СТМ-изображений, не представляется возможным.

Для решения этой проблемы были выполнены перво-принципные расчеты полной энергии для всех моделей в рамках формализма функционала плотности. Сильно локализованный характер 2s и 2p электронов азота и 3d электронов галлия затруднял проведение *ab initio* расчетов, поэтому нами были использованы "мягкие" псевдо-потенциалы Troullier–Martins [65, 68] (результаты приведены на рис. 6). Расчетное значение теплоты образования GaN оказалось равным  $\Delta H_{\text{GaN}} = 1,4 \text{ эВ}$ , что согласуется с экспериментальной величиной  $1,14 \text{ эВ}$ , а относительная стабильность различных структур определялась как функция химического потенциала Ga в области термодинамически разрешенных значений:

$$\mu_{\text{GaN(bulk)}} - \Delta H_{\text{GaN}} \leq \mu_{\text{Ga}} \leq \mu_{\text{GaN(bulk)}}.$$

Как видно из рис. 6а, наиболее стабильными структурами являются те, которые описываются моделями Ga-адатома и N-адатома в условиях обогащения Ga и N соответственно (прямые 1 и 2). В процессе вычисления плотности заряда последний рассматривался как сумма вкладов от состояний валентной зоны, охватывающих область, расположенную на 2 эВ ниже наивысшей занятой молекулярной орбитали (НОМО), что вполне согла-



**Рис. 6.** (а) Зависимость энергии формирования поверхности от химического потенциала Ga, рассчитанная для грани GaN(0001) относительно объемной структуры GaN-1  $\times$  1: для модели N-адатома, реконструкция  $2 \times 2$  (линия 1); для модели Ga-адатома, реконструкция  $2 \times 2$  (2); для модели отсутствующего Ga-адатома, реконструкция  $4 \times 4$  (3); для структуры  $1 \times 1$ -Ga (4); для модели Ga-вакансии, реконструкция  $2 \times 2$  (5). Распределения плотности поверхностного заряда, рассчитанные для грани GaN(0001): (б) реконструкция  $2 \times 2$ , модель Ga-вакансии; (в) реконструкция  $2 \times 2$ , модель Ga-адатома; (г) реконструкция  $4 \times 4$ , модель отсутствующего Ga-адатома. Локальная плотность состояний вычислялась путем интегрирования вкладов от состояний валентной зоны, расположенных на 2 эВ ниже зоны НОМО, на уровне  $1,3 \text{ \AA}$  над внешним поверхностным слоем.

сяется с условиями проведения СТМ-исследований ( $V_s \leq -3,0 \text{ В}$ ). Отметим хорошее совпадение наблюдавшихся СТМ-изображений с результатами расчетов по модели Ga-адатома (рис. 6в), хотя, несмотря на ожидавшееся образование пар 2p-орбиталей атомов N, расположенных на участках с тройной симметрией базовой плоскости (0001), распределение заряда, вычисленное по модели Ga-вакансии, оказалось пространственно расщепленным (рис. 6б) и не согласуется с экспериментом.

Следует обратить внимание на то, что в работе [69] появление на Ga-полярной поверхности GaN(0001) структуры  $2 \times 2$  связывалось с присутствием примеси мышьяка, небольшое количество которого могло оставаться в камере MBE, прежде использовавшейся для выращивания пленок GaAs. Как было показано в работе

[70] той же группы, аналогичный эффект может оказывать и адсорбция Mg в процессе роста пленки GaN. Позже влияние примеси As на образование реконструкции  $2 \times 2$  было подтверждено в работе S. Vezian et al. [71], однако здесь структура  $4 \times 4$  наблюдалась лишь при дополнительном нанесении Ga на поверхность фазу  $2 \times 2$  (т.е. при большем покрытии Ga). Последнее обстоятельство связывается авторами с использованием аммиака (вместо азотной плазмы) для нитридизации поверхности и более точной оценкой количества Ga.

Вернемся к фазе  $4 \times 4$  (см. рис. 5). На СТМ-изображениях можно видеть отдельные ячейки  $4 \times 4$  (выделены ромбиком), образовавшиеся из-за отсутствия некоторых ярких точек (указано стрелкой). Заметим, что во время отжига при температурах от  $200^{\circ}\text{C}$  до  $300^{\circ}\text{C}$  фазы  $2 \times 2$  и  $4 \times 4$ , как правило, сосуществуют. Переход к фазе  $4 \times 4$ , который происходит с увеличением температуры и сопровождается потерей части атомов/адатомов Ga, позволил предположить, что фаза  $4 \times 4$  формируется благодаря десорбции Ga с поверхности  $2 \times 2$ . Для реконструкции  $4 \times 4$  была разработана модель отсутствующего адатома (рис. 6г), которая хорошо согласуется с экспериментом. Теоретический анализ этой модели, проведенный с использованием соотношений (3) и (4), показал, что в пределах широкой области разрешенных значений химического потенциала Ga ( $-0,72 \leq \mu_{\text{Ga}} \leq 0$  эВ) модель фазы  $4 \times 4$  (прямая 3 на рис. 6а) оказывается энергетически предпочтительнее всех остальных структур, за исключением модели Ga-адатома структуры  $2 \times 2$  (прямая 2 на рис. 6а). Согласно этой модели, содержание Ga в фазах  $2 \times 2$  и  $4 \times 4$  составляет 1,25 и 1,18 монослоя соответственно. В условиях меньшего содержания Ga обе модели становятся сравнимыми по энергии, а так как фазы  $4 \times 4$  и  $2 \times 2$  очень близки по структуре, то можно полагать, что энергия активации для соответствующего фазового перехода будет невелика. Выше отмечалось, что при фазовом переходе от структуры  $2 \times 2$  к структуре  $4 \times 4$  в каждой элементарной ячейке одна яркая точка с периодичностью  $2 \times$  (множитель  $\times$  указывает на число периодов решетки) теряется, проявляясь как темное пятно (рис. 5г). В модели фазы  $4 \times 4$  (рис. 6г) вакансии во внешнем слое адатомов Ga располагаются в треугольной решетке, а электростатическое отталкивание между заряженными адатомами Ga стабилизирует такую конфигурацию.

**Фаза  $5 \times 5$  и квазидномерные цепочки атомов Ga.** Условия приготовления фазы  $5 \times 5$  мало отличаются от тех, что были использованы в случае фазы  $4 \times 4$ , и отчетливую границу в их образовании установить не удалось. Это обстоятельство позволило предположить, что их поверхностные стехиометрии должны быть почти идентичны. В ходе исследования структуры  $5 \times 5$  на картинах ДБЭО наблюдались резкие, но прерывистые линии вдоль направления  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ , а когда электронный пучок падал вдоль оси  $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ , возникал сильный фон. На типичном СТМ-изображении фазы  $5 \times 5$ , где она сосуществует с фазой  $4 \times 4$  (рис. 7а), можно видеть отличительную особенность ее структуры: равномерно расположенные линейные цепочки, распространяющиеся в направлении  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ . Расстояние между цепочками, измеренное в направлении  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ , оказалось равным  $15,8 \text{ \AA}$ , что соответствует  $5a_0$  ( $a_0 = 3,19 \text{ \AA}$  — постоянная решетки грани GaN(0001)). На изображении высокого разрешения (рис. 7б) видно, что в действительности каждая цепочка

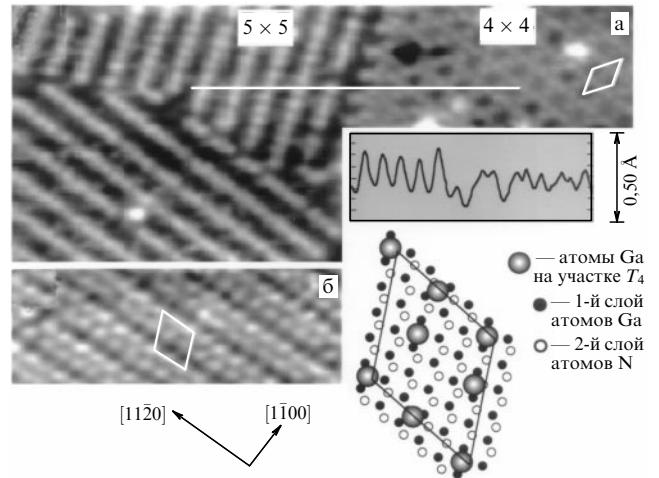


Рис. 7. СТМ-изображения заполненных состояний структурной фазы  $5 \times 5$ : (а)  $V_s = -3,0$  В (профиль сканирования показывает, что разница в контрасте между цепочками сверхструктуры  $5 \times 5$  и точками на структуре  $4 \times 4$  мала,  $\sim 0,15 \text{ \AA}$ , и подтверждает, что это чисто электронный, не топографический эффект); (б)  $V_s = -2,3$  В (справа приведена геометрическая модель, на которой показано несколько возможных позиций для релаксации адатома).

образуется последовательностью пар точек (т.е. каждая линия является дублетом). Сами точки отстоят друг от друга в зависимости от периодичности расположения на расстояниях  $6,4 \text{ \AA}$  ( $2\times$ ),  $9,6 \text{ \AA}$  ( $3\times$ ) или  $\sim 7 \text{ \AA}$  ( $2,5\times$ ), причем преобладают точки, разделенные промежутком  $\sim 7 \text{ \AA}$  (их почти 50 %), что в результате приводит к одномерному беспорядку вдоль направления  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ .

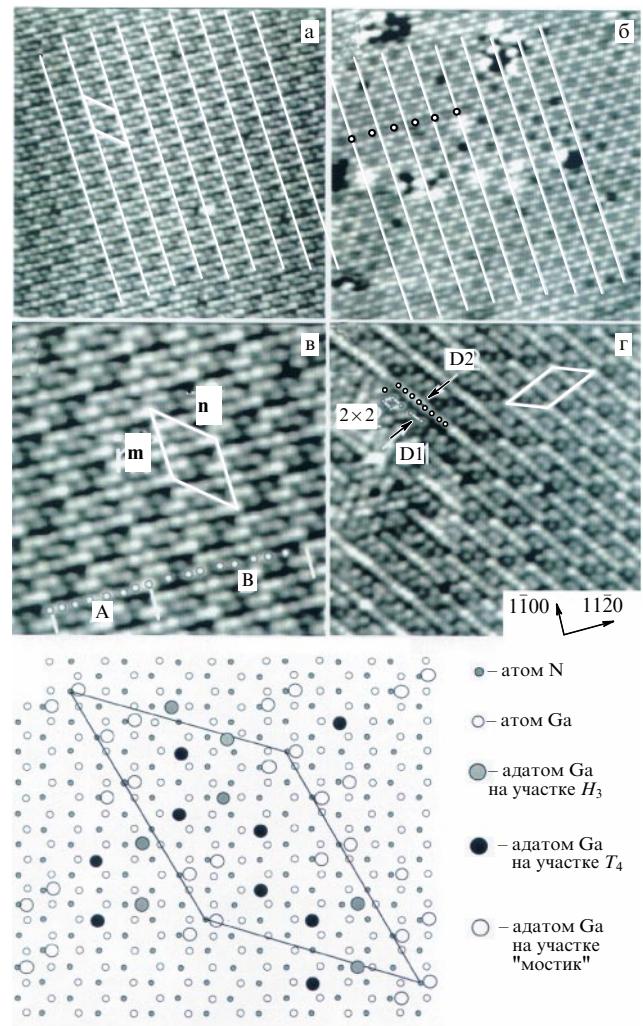
Таким образом, структура  $5 \times 5$  не имеет даже элементарной ячейки, такой, как фазы  $2 \times 2$  и  $4 \times 4$ , и не принадлежит к семейству сверхструктур  $N \times N$  [60], поэтому целесообразно описывать ее как сверхструктуру  $5 \times 2,5$  [65]. Если наблюдавшиеся точки соответствуют туннелированию из адатомов Ga, то некоторые из этих адатомов могут занимать положения между узлами решетки, позволяя предположить, что произошла атомная релаксация.

Согласно результатам измерения профиля сканирования (рис. 7а), контраст фазы  $5 \times 5$  лишь на  $0,15 \text{ \AA}$  превосходит контраст фазы  $4 \times 4$  и тем самым убедительно доказывает, что это чисто электронный эффект. Основываясь на модели структуры  $4 \times 4$  отсутствующего Ga-адатома (рис. 6г), условиях приготовления фазы  $5 \times 5$  и анализе СТМ-изображений, мы разработали ее геометрическую модель [65, 77], в соответствии с которой яркие точки на изображении высокого разрешения (рис. 7б) связываются с туннелированием из заполненных состояний адатомов Ga, а наблюдавшаяся (не вполне упорядоченная) структура может наилучшим образом быть объяснена пайерлсовскимиискажениями решетки адатомов, расположенных на участках  $T_4$ . Как показано в [72], в квазидномерном случае система может понижать свою энергию путем релаксации решетки, ведущей к образованию стабильной полупроводниковой зонной структуры. Наблюдавшаяся неравномерность в распределении положений атомов вдоль цепочки в таком случае будет результатом релаксации адатомов, занимающих участки  $T_4$  [73], что отражено на предложенной модели фазы  $5 \times 5$  (рис. 7б). Этот одномерный беспорядок хорошо объясняет появление силь-

ного фона на картинах ДБЭО при падении электронного луча в направлении  $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ . Отметим, что покрытие поверхности для этой модели составляет 1,16 монослоя, и она не удовлетворяет правилу счета электронов [49–51].

В дальнейшем было обнаружено, что СТМ-изображения сильно зависят от напряжения смещения  $V_s$  и туннельного тока, что впоследствии подтвердили Smith et al. [64]. В предложенной ими модели нерегулярное расположение ярких пятен связывается с различным расположением Ga-адатомов (на участках  $T_4$ ) и N-адатомов (на участках  $H_3$ ), хотя использовавшиеся экспериментальные условия не благоприятствуют такому смещению. Вместе с тем в рамках схемы Ga-адатома мы не можем указать ни одной структуры с незаполненными оборванными связями Ga, которая удовлетворяла бы правилу счета электронов. Принимая во внимание квазиодномерный характер рассматриваемой системы, мы полагаем, что в этом случае происходит образование волн зарядовой плотности (так называют периодическое перераспределение в пространстве зарядов, обусловленное регулярными смещениями ионов около их положений равновесия в кристаллической решетке) [66], связанных с пайерловскими искажениями [74]. Обычно переходы в состояния с волнами зарядовой плотности наблюдаются в системах с сильной анизотропией электронного спектра, которая, в частности, реализуется в соединениях со структурой цепочек. Однако во всех квазиодномерных конфигурациях металлические состояния оказываются нестабильными по отношению к образованию коллективных электронных состояний, и такой переход приводит к появлению энергетической щели на поверхности Ферми с потерей металлических свойств и диэлектризацией электронного спектра [75]. При этом квазиодномерные соединения, оказавшись в состоянии с волнами зарядовой плотности, становятся диэлектриками, а сам фазовый переход металл–диэлектрик (переход Пайерлса) сопровождается релаксацией решетки. В таком случае нерегулярное расположение ярких пятен на СТМ-изображении (рис. 7б) связано с релаксацией Ga-адатомов, находящихся на участках  $T_4$ , а не с различным расположением адатомов Ga и N. Если предположить, что среднее расстояние  $2,5 \times$  есть период этой несоразмерной решетки вдоль направления  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ , то величина  $5 \times$  (удвоенное значение  $2,5 \times$ ), определенная из ДБЭО-измерений, будет соответствовать длине одномерной волны зарядовой плотности  $\lambda = 5a_0$ , и в этом случае нет необходимости удовлетворять правилу счета электронов.

Рассмотрим фазу  $5\sqrt{3} \times 2\sqrt{13}$ , которую приготавливали путем нанесения 2,0 монослоев Ga на свежевыращенную поверхность  $1 \times 1$ -Ga и 10 мин отжига при  $400^{\circ}\text{C}$ . Соответствующее СТМ-изображение (рис. 8) позволило установить, что структура этой фазы образована цепочками, состоящими из регулярно расположенных одиночных точек и пар точек в направлении  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ , а сами цепочки разделены промежутками  $6,4 \text{ \AA}$  ( $2 \times$ ). Поскольку рассматриваемая структура достаточно сложна, для анализа ее деталей на рис. 8б в таком же масштабе приведено изображение фазы  $4 \times 4$ . На увеличенном изображении поверхности (рис. 8в) выделена элементарная ячейка с единичным вектором  $\mathbf{m}$  в направлении  $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ . Расстояние между цепочками вдоль вектора  $\mathbf{m}$  равно  $\sqrt{3}a_0$ , поэтому размер элементарной ячейки



**Рис. 8.** (а) СТМ-изображение заполненных состояний поверхности фазы  $5\sqrt{3} \times 2\sqrt{13}$  (параллельные белые линии расположены в направлении  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  с периодом  $L$ , равным проекции вектора  $\mathbf{n}$  на это направление,  $V_s = -3,0 \text{ В}$ ,  $I_t = 8 \times 10^{-11} \text{ А}$ , площадь сканирования  $200 \text{ \AA} \times 200 \text{ \AA}$ ). (б) СТМ-изображение фазы  $4 \times 4$ , полученное в том же масштабе, что и на (а) (кружочки нанесены на места расположения решетки  $4 \times 4$ , что означает  $5 \times 4a_0 = 4L$ , т.е.  $L = 5a_0$ ). (в) Увеличенное СТМ-изображение фазы  $5\sqrt{3} \times 2\sqrt{13}$  ( $\mathbf{m}$  и  $\mathbf{n}$  — базовые векторы структуры  $5\sqrt{3} \times 2\sqrt{13}$ ). (г) СТМ-изображение фазы  $5\sqrt{3} \times 2\sqrt{13}$ , демонстрирующее переходную область. (д) Структурная модель фазы  $5\sqrt{3} \times 2\sqrt{13}$ , вид сверху (маленькие белые кружочки — это атомы Ga, расположенные в соответствии с объемной структурой  $1 \times 1$ ; большие белые, серые и черные кружочки — адатомы Ga, расположенные соответственно на мостиках и участках  $H_3$  и  $T_4$ ; маленькие черные кружочки — атомы N второго слоя, находящиеся непосредственно под атомами Ga первого слоя со структурой  $1 \times 1$ ).

в этом направлении составляет  $5\sqrt{3}a_0$ . В направлении вектора  $\mathbf{n}$  элементарная ячейка включает три цепочки и простирается на расстояние  $5a_0$  вдоль оси  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  (эта величина определена путем сопоставления белых линий на рис. 8а с сеткой линий на изображении фазы  $4 \times 4$  на рис. 8б). Сравнивая эти сетки линий, нетрудно убедиться, что четырехкратное расстояние между линиями на рис. 8а в точности равно пятикратному значению ( $63 \text{ \AA}$ ) периода  $4 \times$  на рис. 8б, поэтому рассматриваемой поверхности была приписана структура  $5\sqrt{3} \times 2\sqrt{13}$ .

Отличительная особенность структуры  $5\sqrt{3} \times 2\sqrt{13}$  состоит в том, что она образована из цепочек с одно-

мерной элементарной ячейкой длиной  $25a_0$  в направлении  $\langle 1\bar{1}\bar{2}0 \rangle$ . В свою очередь каждая элементарная ячейка состоит из 16 точек, которые можно разбить на две группы: А (занимает область  $10a_0$ , куда входят спаренные точки на обоих концах участка и четыре отдельные точки между ними) и В (занимает область  $15a_0$ , включающую две пары точек и четыре отдельные точки), как это показано на рис. 8в. На рисунке 8г показан другой домен со структурой  $5\sqrt{3} \times 2\sqrt{13}$ , который повернут на  $120^\circ$ . На доменной границе выделены точки с локальным упорядочением  $2 \times 2$  (элементарная ячейка приведена там же). В верхнем левом и нижнем левом углах этого изображения также видны линейные цепочки, образующие структуру  $5 \times 5$ . Если удалить отдельные точки, то получим структуру  $5 \times 5$ , поэтому покрытие Ga-поверхности со структурой  $5\sqrt{3} \times 2\sqrt{13}$  должно быть близким к тому, что имеется в фазах  $2 \times 2$  и  $5 \times 5$ . Вариации контраста вдоль точек на изображении поверхности со структурой  $5\sqrt{3} \times 2\sqrt{13}$  не превышают  $0,3 \text{ \AA}$ , позволяя предположить, что все точки обусловлены туннелированием из атомов Ga одного и того же слоя.

Разработанная нами модель этой структуры приведена на рис. 8д. Благодаря присутствию спаренных точек на СТМ-изображениях не представляется возможным, чтобы все яркие точки соответствовали атомам, занимающим регулярные положения в узлах решетки, значит, некоторые атомы Ga могли бы находиться на различных адсорбционных участках:  $T_4$ ,  $H_3$  или мостиках. Однако теоретические оценки, выполненные в [65, 73], показали, что расположение на участках  $H_3$  и мостиках энергетически невыгодно. Другая возможность — это релаксация адатомов Ga, занимающих участки  $T_4$ , как это было в случае фазы  $5 \times 5$ . Мы полагаем, что фазы  $5 \times 5$  и  $5\sqrt{3} \times 2\sqrt{13}$  — это такие две конфигурации, которые проявляют уникальное одномерное расположение адатомов, что можно объяснить с помощью когерентного пайерлсовского искажения решетки адатомов вдоль направления  $\langle 1\bar{1}\bar{2}0 \rangle$  плотной упаковки [72, 74–76]. Более того, учитывая сильную зависимость СТМ-изображения от напряжения смещения и туннельного тока, мы полагаем, что в рамках схемы Ga-адатома фаза  $5\sqrt{3} \times 2\sqrt{13}$  также демонстрирует образование волн зарядовой плотности при комнатной температуре, но, в отличие от фазы  $5 \times 5$ , волны зарядовой плотности в структуре  $5\sqrt{3} \times 2\sqrt{13}$  соразмерны с поверхностной атомной решеткой.

**Фаза  $L-\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ .** Фаза, показывающая локально упорядоченную структуру  $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ , образуется в ходе приготовления фазы  $2 \times 2$ , если количество нанесенного Ga слегка превышает то, которое требуется для получения фаз  $2 \times 2$  или  $4 \times 4$ . На рисунке 9а показано типичное СТМ-изображение поверхности со структурой  $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ , существующей с фазой  $4 \times 4$ . Заметим, что получить поверхность с однодоменной структурой  $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$  нам не удавалось ни с помощью нанесения большего количества Ga, ни путем отжига при других значениях температуры. При этом не удалось добиться упорядочения  $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$  дальнего порядка, даже если вся поверхность была покрыта этой структурой. Во всех случаях наблюдалась картина  $1 \times 1$  ДБЭО, означающая, что локальное упорядочение — это внутреннее свойство фазы  $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ , и по этой причине мы назвали ее  $L-\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ . Контраст изображения фазы  $L-\sqrt{7} \times \sqrt{7}$  выше, чем соседней фазы  $4 \times 4$ , не менее чем на  $1 \text{ \AA}$ . Ниже (рис. 9б) показана разрабо-

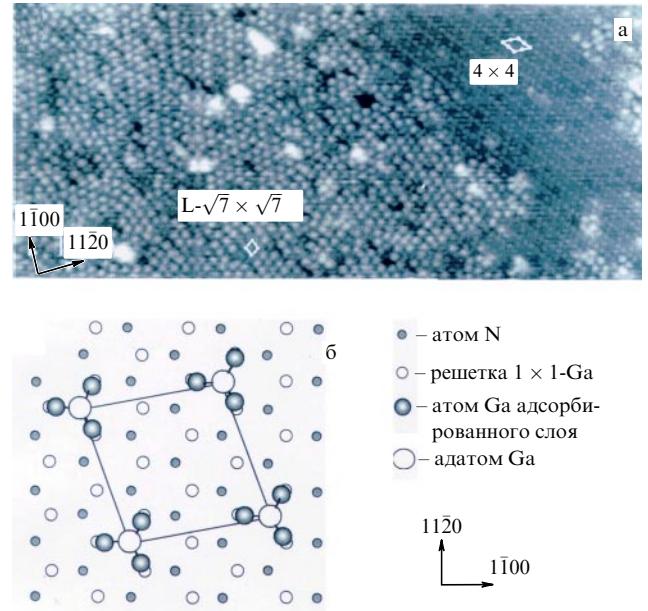
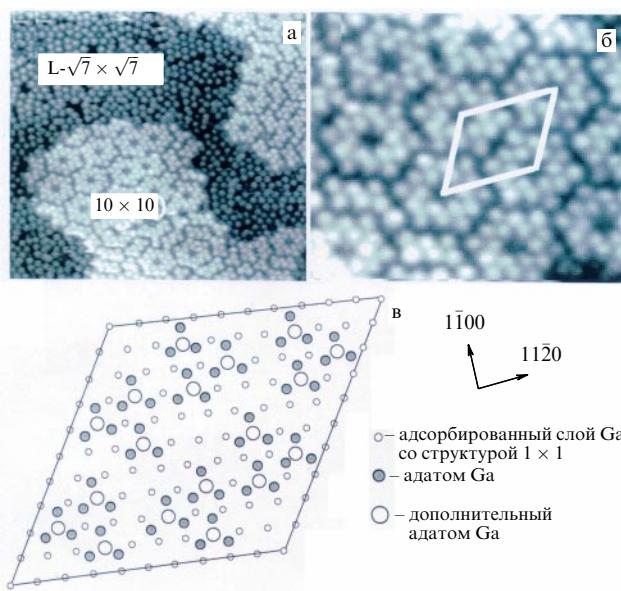


Рис. 9. (а) СТМ-изображение поверхности GaN(0001), содержащей фазы  $L-\sqrt{7} \times \sqrt{7}$  и  $4 \times 4$  (элементарные ячейки выделены,  $V_s = -2,3 \text{ В}$ ,  $I_t = 8 \times 10^{-11} \text{ А}$ ). (б) Геометрическая модель поверхности фазы  $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$  (вид сверху).

танная нами модель этой фазы, где серые кружочки — это атомы Ga адсорбированного слоя, которые связаны с атомами  $1 \times 1$ -Ga двойного слоя N-Ga.

Фазу  $10 \times 10$  получали путем дополнительного нанесения 1,5 монослоя Ga на поверхность  $L-\sqrt{7} \times \sqrt{7}$  и 10 мин отжига при  $350^\circ\text{C}$ . Типичная реконструкция  $10 \times 10$  показана на рис. 10а, где она сосуществует с фазой  $L-\sqrt{7} \times \sqrt{7}$  с контрастом изображения более  $1,6 \text{ \AA}$ . Согласно условиям приготовления, фаза  $10 \times 10$  включает три слоя Ga на поверхности с объемной структурой  $1 \times 1$  (рис. 10б) и характеризуется уникальной структурой типа пчелиных сот, состоящей из 18 ярких точек в элементарной ячейке (выделена ромбиком): внутреннее кольцо содержит 6 точек, а внешнее — 12 точек. На рисунке 10а можно также видеть множество незамкнутых колец, которые локализованы на краях островка со структурой  $10 \times 10$ . Полагая, что фаза  $10 \times 10$  энергетически более стабильна, чем поверхность со структурой  $L-\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ , такое локальное упорядочение можно интерпретировать как фазовый переход к структуре  $10 \times 10$  в условиях обогащения Ga. Ее атомная модель, разработанная на основе СТМ-изображения с атомным разрешением (рис. 10б), приведена на рис. 10в, где маленькие белые кружочки отображают адатомы Ga, находящиеся на вершинах атомов Ga, расположенных с сохранением объемной структуры. Серые кружочки — это адатомы Ga, связанные с тремя атомами Ga в адсорбированном Ga-слое. В свою очередь адатомы Ga внешнего слоя (большие белые кружочки) расположены на этих трех адатомах (серые кружочки).

Независимо от полярности поверхности и условий приготовления все рассмотренные выше упорядоченные фазы являются обогащенными Ga и могут быть поняты на основе простой схемы Ga-адатома. Отметим, что как димеризация, так и отсутствие атомов в их регулярных положениях в решетке, которые обычно наблюдаются на



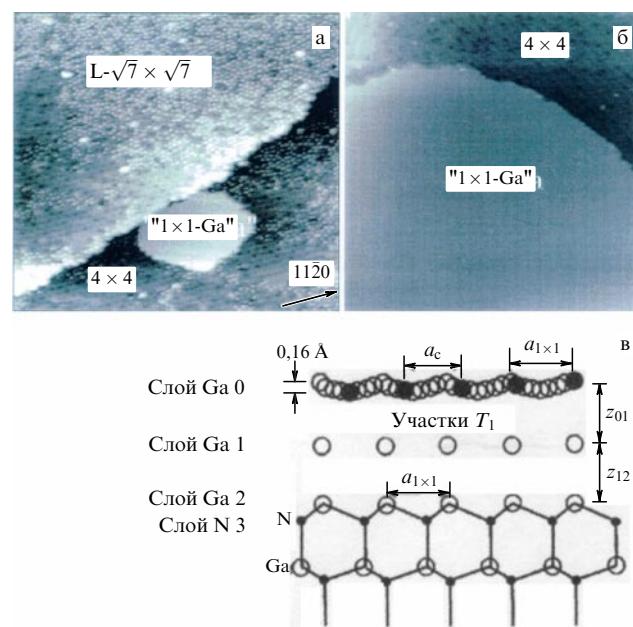
**Рис. 10.** СТМ-изображения заполненных состояний структурной фазы  $10 \times 10$ : (а) площадь сканирования  $200 \text{ \AA} \times 200 \text{ \AA}$  (фаза  $10 \times 10$  существует с фазой  $L-\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ ); (б) увеличение изображение этой же поверхности  $80 \text{ \AA} \times 80 \text{ \AA}$  (ромбиком выделена элементарная ячейка); (в) геометрическая модель фазы  $10 \times 10$ .

поверхностях традиционных полупроводниковых соединений III–V, не являются основным механизмом минимизации энергии в GaN. Кроме этого, правило автокомпенсации — один из ведущих принципов для традиционных полупроводниковых соединений III–V (GaAs, ...) — не всегда можно непосредственно применять к поверхности GaN; за исключением фазы  $2 \times 2$ , фаза  $4 \times 4$  и все остальные не удовлетворяют правилу счета электронов. И хотя модель Ga-адатома, представленная выше, предполагает очень сильную связь в соединении Ga–N, включающую как ковалентную, так и ионную составляющие, важную роль в стабилизации наблюдаемых структур играет также электростатическое отталкивание между заряженными адатомами. В этом контексте представленная здесь схема и развитые подходы оказываются более общими и могут быть применены для других широкозонных полупроводников.

Важно отметить, что ни в одной из исследованных фаз не было обнаружено даже следов образования димеров/тримеров N или Ga (или их вакансий), и это заметно отличает их от атомных структур, наблюдавшихся на поверхности традиционных соединений III–V. Образование III-нитридов вводит слишком большое упругое напряжение в пленке благодаря заметной разнице в длинах связей N–N и Ga–N. В последнем случае энергетический выигрыш оказывается слишком малым, чтобы объяснить низкое значение поверхностной энергии, поскольку длина связи Ga–Ga на поверхности очень близка к межатомному расстоянию Ga–Ga в объемном металлическом галлии, и при ассоциации атомов Ga в поверхностном слое металлический характер связи возрастает без всякой релаксации. Поиск процесса оптимизации энергии позволил выделить два типа реконструкции. Первый, к которому относятся такие фазы, как  $4 \times 4$ ,  $2\sqrt{7} \times 2\sqrt{7}$  и  $10 \times 10$ , характеризуется треугольной решеткой и принадлежит к семейству  $N \times N$ . В этом случае важную роль может играть коллективное взаимо-

действие между заряженными адатомами, что ведет к образованию зон Хаббарда и стабилизирует эту поверхность. Второй тип реконструкций, объединяющий фазы  $2 \times 4$ ,  $5 \times 2,5$  и  $5\sqrt{3} \times 2\sqrt{13}$ , отчетливо демонстрирует квазиодномерную структуру, часто включающую и внепрешеточные атомы. В этих фазах уменьшение полной поверхностной энергии может происходить благодаря пайерлсовским искажениям решетки адатомов [65, 72, 74–76].

Последнее наблюдение в этой серии — структура жидкой фазы псевдо $1 \times 1$ -Ga (рис. 11). Эта фаза в наибольшей степени обогащена Ga и всегда существует с другими поверхностными структурами, за исключением поверхности  $1 \times 1$  свежевыращенной пленки GaN. На рисунке 11а, б приведены СТМ-изображения, полученные в ходе приготовления поверхности  $2 \times 2$ . Здесь показаны сосуществующие фазы  $4 \times 4$ ,  $L-\sqrt{7} \times \sqrt{7}$  и псевдо $1 \times 1$ -Ga. Жидкая фаза псевдо $1 \times 1$ -Ga впервые была обнаружена в работе [78]; ее структура сильно отличалась от структуры свежеприготовленной поверхности  $1 \times 1$  и, как показали наблюдения в СТМ, по-видимому, близка к структуре объемного GaN. Вместе с тем на картинах ДБЭО, полученных при температурах, меньших  $350^\circ\text{C}$ , наблюдались дополнительные рефлексы, свидетельствующие о том, что базисные векторы поверхностной элементарной ячейки значительно пре-восходят базисные векторы элементарной ячейки  $1 \times 1$ , а анализ оже-спектров указывал на присутствие в фазе псевдо $1 \times 1$ -Ga от 2 до 3 монослоев Ga над двойным слоем Ga–N [78]. Модель этой фазы предложена



**Рис. 11.** (а) СТМ-изображение поверхности GaN(0001), демонстрирующее сосуществование структур  $4 \times 4$ ,  $L-\sqrt{7} \times \sqrt{7}$  и жидкой фазы псевдо $1 \times 1$ -Ga; ( $V_s = -3,0 \text{ В}$ ,  $I_t = 4 \times 10^{-11} \text{ А}$ , площадь сканирования  $450 \text{ \AA} \times 360 \text{ \AA}$ ). (б) Увеличенное изображение участка той же поверхности  $150 \text{ \AA} \times 80 \text{ \AA}$ , показывающее структуру жидкой фазы псевдо $1 \times 1$ -Ga (в верхней части изображения видна фаза  $4 \times 4$ ). (в) Модель латерально скатого двухслойного Ga-покрытия на обогащенной Ga-подложке GaN(0001) (среднее расстояние между слоями  $z_{12} = 2,54 \text{ \AA}$ ,  $z_{01} = 2,37 \text{ \AA}$ , светлые и темные кружочки соответствуют положениям атомов Ga в отдельные моменты времени, высота рельефа слоя 0 приблизительно  $0,16 \text{ \AA}$  [79]).

J.E. Northrup [79] и предполагает, что поверхность псевдо $1 \times 1$ -Ga представляет собой несоразмерную двухслойную структуру, сжатую в поперечном направлении (рис. 11в). Волнистый потенциальный рельеф, наблюдавшийся в СТМ, является результатом усреднения во времени, которое входит в процедуру измерений в СТМ. Предполагается, что атомы Ga, находящиеся на поверхности, оказываются достаточно упорядоченными для возникновения на картинах ДБЭО дополнительных рефлексов, но в то же время относительно подвижными, чтобы на СТМ-изображениях отображался усредненный во времени волнистый рельеф, вызванный движением атомов Ga по подложке со структурой  $1 \times 1$ . На рисунке 11б поверхность жидкой фазы псевдо $1 \times 1$ -Ga выглядит атомно-гладкой. Ни на одном из полученных СТМ-изображений этой фазы нам не удавалось добиться более высокого разрешения. Измерения профилей сканирования показали, что эта фаза на  $2,1 \text{ \AA}$  выше, чем структура  $4 \times 4$ . Согласно теоретической модели, предложенной в [59], поверхностная фаза  $2 \times 2$  на  $1,78 \text{ \AA}$  выше объемного слоя  $1 \times 1$ -Ga, поэтому высота островка со структурой псевдо $1 \times 1$ -Ga будет на  $3,88 \text{ \AA}$  превосходить высоту объемного слоя  $1 \times 1$ -Ga, и это соответствует покрытию 1,9 монослоя.

Поверхность со структурой псевдо $1 \times 1$ -Ga всегда проявляла металлический характер, поскольку туннелирование оказывалось стабильным даже при напряжениях смещения  $V_s \leq 0,2 \text{ В}$ , и СТМ-изображения, полученные при малых  $V_s$ , были подобны изображениям, полученным при больших  $V_s$ . Размеры областей поверхности со структурой псевдо $1 \times 1$ -Ga достигали нескольких тысяч ангстрем. Если такую поверхность подвергали нитридизации при  $500^\circ\text{C}$ , то заметных изменений не наблюдалось и лишь края островков со структурой псевдо $1 \times 1$ -Ga становились ярче. В противоположность этому все другие структуры после такой обработки полностью исчезали. Проведенные наблюдения отчетливо указывают, что жидкая фаза псевдо $1 \times 1$ -Ga является весьма стабильной и остается такой до тех пор, пока поверхность оказывается обогащенной Ga; это подразумевает очень низкую растворимость азота в объеме Ga и хорошо согласуется с моделью латерально сжатого двойного слоя Ga [79], причем для получения гладкой морфологии поверхности необходимо обеспечить рост материала в условиях обогащения Ga.

#### 4.3. Рост N-полярных тонких пленок GaN и атомные структуры на поверхности GaN(0001)

В отличие от Ga-полярных эпитаксиальных пленок, выращенных на сапфире по технологии MOCVD, N-полярные пленки всегда были очень грубыми и характеризовались гораздо более высокой плотностью дефектов [15]. Однако использование высококачественных SiC-подложек позволяло надеяться улучшить качество пленок GaN и с N-полярностью. В разделе 4.1 отмечалось, что пленки GaN, выращенные на Si-полярной подложке 6H-SiC, были Ga-полярными, поэтому можно было ожидать, что пленки, выращенные на C-полярной подложке, будут N-полярными.

**Рост и полярность тонких пленок GaN(0001).** Подложки 6H-SiC(0001) очищали с помощью травления в потоке Si в условиях сверхвысокого вакуума, наносили буферный слой AlN или GaN толщиной  $\sim 100 \text{ \AA}$  при  $550-600^\circ\text{C}$ , затем температуру подложки увеличивали

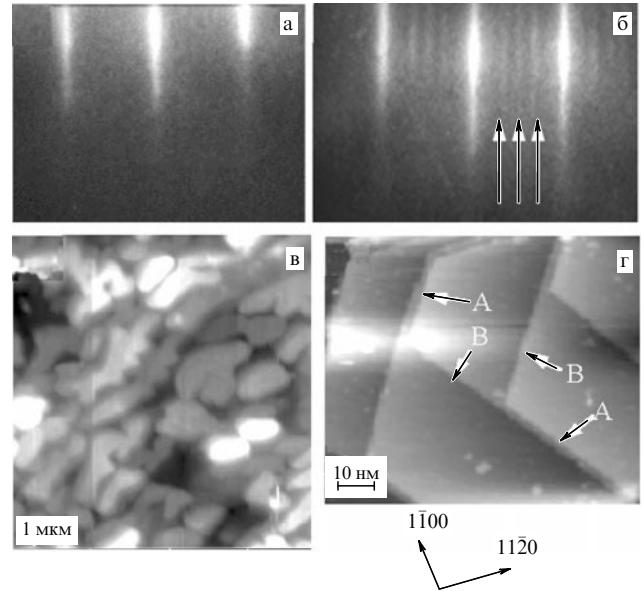


Рис. 12. Картинь ДБЭО вдоль азимутального направления  $\langle 111\bar{2} \rangle$  на пленке GaN(0001): (а) со свежевыращенной поверхностью  $1 \times 1$ ; (б) с реконструкцией  $6 \times 6$ , полученной после нанесения Ga, и последующим отжигом; (в) АСМ-изображение этой же пленки, демонстрирующее мезаструктуру; (г) СТМ-изображение поверхности выступов на пленке (стрелками указаны ступеньки типа А и В,  $V_s = -2,7 \text{ В}$ ,  $I_t = 1 \times 10^{-11} \text{ А}$ ).

до  $700^\circ\text{C}$  и начинали выращивать пленку GaN. Рост завершался путем выключения азотной плазмы, после чего при той же температуре на пленку наносили 2 монослоя Ga. Выращивание в течение 2 ч в условиях обогащения Ga позволяло получать пленки GaN толщиной до  $3500 \text{ \AA}$ , причем поток Ga устанавливался таким, чтобы растущая пленка давала резкую картину  $1 \times 1$  ДБЭО (рис. 12а), что свидетельствовало о двумерном режиме роста. Если на такую поверхность наносили дополнительное количество Ga, а затем подвергали ее низкотемпературному ( $250-350^\circ\text{C}$ ) отжигу, то в зависимости от величины Ga покрытия можно было получить серию упорядоченных структур, таких, как  $2 \times 3$ ,  $2 \times 4$ ,  $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ ,  $2\sqrt{7} \times 2\sqrt{7}$ ,  $6 \times 6$  и  $6 \times 8$ . В качестве примера такого упорядочения на рис. 12б приведена картина ДБЭО, соответствующая реконструкции  $6 \times 6$ .

Хотя подложка была атомно-гладкой, а картины ДБЭО на эпитаксиальной пленке GaN(0001) полосчатыми, АСМ-изображение на рис. 12в четко демонстрирует, что морфология поверхности N-полярной пленки GaN в целом не является такой же плоской и однородной, как подложка, и на нем наблюдается характерная мезаструктура в виде изолированных друг от друга выступов нерегулярной формы с плоскими вершинами высотой  $50-100 \text{ \AA}$  и извилистыми границами между ними. Заметим, что на АСМ-изображениях Ga-полярных пленок, выращенных на SiC(0001)-подложке, поверхность выглядела гладкой и бесструктурной [34, 35], что подразумевает более высокую латеральную скорость роста. СТМ-измерения, проведенные на вершинах выступов, выявили наличие структуры терраса – ступень (рис. 12г), причем вдоль основных кристаллографических направлений наблюдались чередующиеся одинарные или двойные ступеньки высоты, равной двухслойному покрытию Ga–N. Аналогичные

результаты были получены в работе [80]. Было предположено, что существуют два типа ступенек: А, состоящие из краевых атомов с двумя оборванными связями, и В, состоящие из атомов с одной оборванной связью. Таким образом, более активные ступеньки типа А растут быстрее и захватываются ступеньками типа В нижележащего слоя, приводя в результате к образованию ступенек высоты, равной двойному двухслойному покрытию Ga–N (т.е. группировка ступеней), как это показано на рис. 12г. Учитывая, что при этом на террасах не наблюдалось образование островков, такое поведение анизотропного роста свидетельствует о двумерном режиме роста ступеней и согласуется с результатами ДБЭО.

На рисунке 13а приведено СТМ-изображение заполненных состояний реконструкции  $6 \times 6$ , соответствующее картине ДБЭО на рис. 12б. Ее кольцеобразная структура такая же, как наблюдалась группой R.M. Feenstra [46] на поверхности GaN(0001), N-полярность которой была установлена заранее; последнее означает, что наши пленки также были N-полярными. С другой стороны, на эпитаксиальных пленках GaN, выращенных на Si-полярной поверхности 6H-SiC(0001), которым мы приписали Ga-полярность, наблюдалась серия реконструкций  $2 \times 2$ ,  $4 \times 4$ ,  $5 \times 5$ ,  $5\sqrt{3} \times 2\sqrt{13}$ ,  $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ ,  $10 \times 10$  (см. раздел 4.2), согласующаяся с данными, полученными этой же группой на Ga-полярной поверхности [47]. Окончательно полярность пленок была определена путем травления в KOH, приводящего к быстрому их растворению (эволюция морфологии поверхности контролировалась с помощью ACM). Она также согласуется с химическими свойствами N-полярных пленок GaN [51]. Таким образом, вюрцитные пленки GaN, выращенные на поверхности 6H-SiC(0001), являются N-полярными, а выращенные на поверхности 6H-SiC(0001) являются Ga-полярными. Это полностью совпадает с выводами E.S. Hellman [15] и может быть

приписано сильной ионности соединений GaN и SiC [81–83].

Атомные структуры на поверхности пленок GaN(0001), выращенных на сапфире по технологии MBE, впервые исследовали Smith et al. [46–48]. Пленки GaN, выращенные нами на SiC(0001)-подложке с AlN буферным слоем, обычно показывали картину  $1 \times 1$  ДБЭО, а дополнительное нанесение Ga с последующим отжигом приводило к появлению серии Ga-стабилизированных поверхностных фаз, атомные структуры которых были установлены, основываясь на СТМ-изображениях и первопринципных расчетах полной энергии. Так, реконструкция  $2\sqrt{7} \times 2\sqrt{7}$  (рис. 13б, в) получалась в результате нанесения 3–4 монослоев Ga на поверхность Ga- $1 \times 1$  при  $200^{\circ}\text{C}$  и последующего отжига при той же температуре в течение 10 мин. Картина ДБЭО вдоль направления  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  характеризовалась двумя полосками рефлексов дробного порядка, локализованных вблизи центра зоны Лауз нулевого порядка. При прогреве этой поверхности до  $600^{\circ}\text{C}$  наблюдался переход к структуре  $2 \times 4$  (рис. 13г). На рисунке 13б показано СТМ-изображение незаполненных состояний реконструкции  $2\sqrt{7} \times 2\sqrt{7}$ , которое при напряжении смещения  $V_s = 2,8$  В выглядит как гексагональный массив больших округлых максимумов. Если соединить центры ближайших максимумов, то получим элементарную ячейку этой фазы. При снижении  $V_s$  до 1,5 В каждый максимум переходил в гексагональную кольцевую структуру, а при  $V_s = 0,6$  В максимум в центре кольцевой структуры проявлялся в виде дырки. На СТМ-изображениях заполненных состояний реконструкции  $2\sqrt{7} \times 2\sqrt{7}$  (рис. 13в) также наблюдалась зависимость от напряжения смещения, и при  $V_s = -2,8$  В изображение состояло из гексагональных колец, в центре каждого из которых располагалась треугольная структура, которая пересекает ее края под углом  $120^{\circ}$ . Из изображения атомной структуры поверхности очевидно, что векторы элементарной ячейки повернуты от направления плотной упаковки, а ее симметрия  $2\sqrt{7} \times 2\sqrt{7}$  идентифицирована путем сравнения с реконструкцией  $2 \times 4$  того же самого размера (рис. 13г). Заметим также, что все СТМ-изображения были получены с помощью одного и того же сканирующего зонда в стабильных вакуумных условиях и на одной и той же террасе, причем зависимость от напряжения смещения четко воспроизводилась для каждой поверхности со структурой  $2\sqrt{7} \times 2\sqrt{7}$ ; последнее означает, что наблюдавшиеся изменения изображений обусловлены не использованным острием-зондом (tip effect), а соответствуют локальной плотности состояний на различных энергетических уровнях.

На рисунке 14 приведены СТМ-изображения высокого разрешения реконструкции  $2\sqrt{7} \times 2\sqrt{7}$  (рис. 14а) и реконструкции  $6 \times 8$  (рис. 14б), полученные в специфическом режиме dual mode, т.е. при попеременном приложении положительного и отрицательного напряжения смещения  $V_s$ . Верхняя половина — это изображение заполненных состояний, полученное при  $V_s = -3,0$  В, а нижняя — изображение незаполненных состояний ( $V_s = 3,0$  В) того же участка поверхности. Очевидно, что проявление сверхструктур  $2\sqrt{7} \times 2\sqrt{7}$  и  $6 \times 8$  в обоих случаях происходит различными путями, хотя как изображение (а), так и изображение (б) показывают одинаковую симметрию и отчетливую корреляцию. Так, большие яркие выступы на изображении незаполненных

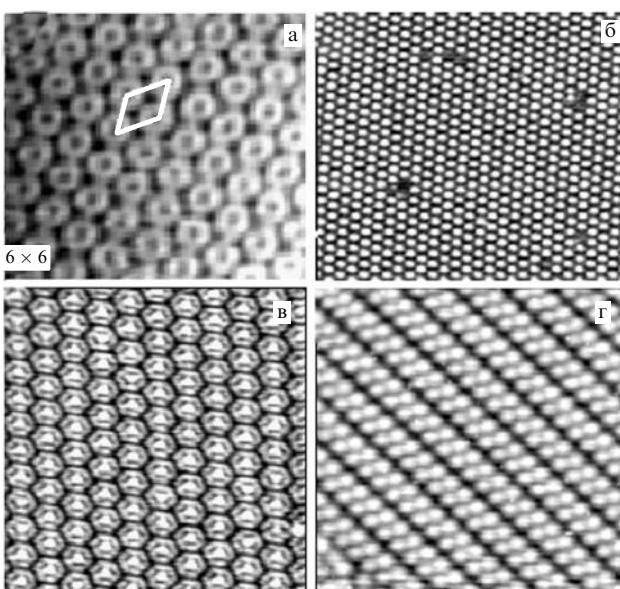


Рис. 13. СТМ-изображения атомных структур на поверхности GaN(0001): (а) фаза  $6 \times 6$  (элементарная ячейка выделена белым ромбиком,  $V_s = -2,7$  В); (б) фаза  $2\sqrt{7} \times 2\sqrt{7}$  ( $V_s = -2,7$  В); (в) фаза  $2\sqrt{7} \times 2\sqrt{7}$  ( $V_s = 2,7$  В); (г) фаза  $2 \times 4$  ( $V_s = -2,7$  В).

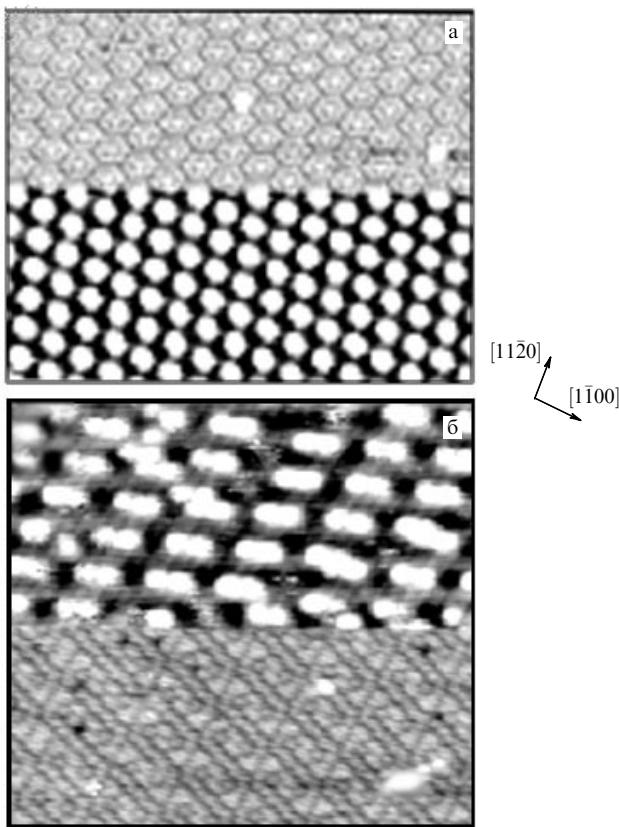


Рис. 14. Изображения поверхности GaN(000̄1), полученные в режиме dual mode: (а) реконструкция  $2\sqrt{7} \times 2\sqrt{7}$ ; (б) реконструкция  $6 \times 8$ .

состояний реконструкции  $2\sqrt{7} \times 2\sqrt{7}$  соответствуют гексагональной кольцевой структуре с шестью максимумами на изображении заполненных состояний. Однако центр кольцевой структуры на изображении заполненных состояний отображается иначе: при  $V_s < 0$  он проявляется в виде более низких выступов, а при  $V_s > 0$  выглядит как яркий выступ, который расположен выше, чем гексагональное кольцо. Таким образом, изображения как заполненных, так и незаполненных состояний реконструкции  $2\sqrt{7} \times 2\sqrt{7}$  демонстрируют сильную зависимость от напряжения смещения, предполагающую полупроводниковую поверхность с большим количеством поверхностных электронных состояний.

Вернемся к Ga-полярной поверхности GaN. Отметим, что дальнейшая экспозиция поверхности Ga-полярных пленок в азотной плазме не приводила к появлению N-индуцированных упорядоченных структур. Результатирующая поверхность всегда оказывалась грубой и неупорядоченной, а на СТМ-изображениях не удавалось обнаружить террасы, что могло быть связано с более низкой подвижностью атомов N на Ga-полярной поверхности [84], затрудняющей поиск равновесных положений. Для уменьшения числа оборванных связей на поверхности в условиях обогащения N атомы азота на растущей поверхности могли бы образовывать новые связи, например за счет димеризации. Однако благодаря большой энергии связи атомов в молекуле азота ( $\approx 5$  эВ) они оказываются термодинамически нестабильными по отношению к испарению в форме N<sub>2</sub> [73], так что для атомов азота первого слоя не представляется возможным образование димеров в качестве стабильных струк-

тур на поверхности, и они будут испаряться преимущественно в виде молекул N<sub>2</sub>. Если такие димеры и возникают, то лишь как переходная фаза, предшествующая образованию молекул N<sub>2</sub>, и с очень малой энергией активации. Это же является причиной большого различия между равновесной концентрацией атомов азота и равновесной концентрацией атомов Ga на поверхности GaN. Поэтому, хотя рост и происходил в условиях обогащения азотом, на растущей поверхности мог существовать локальный дефицит атомов N, что ограничивало кинетику формирования обогащенных N-структур, теоретически предсказанных в [73, 84]. Кроме того, из-за очень короткой длины связи N–N (1,8 Å) в молекуле N<sub>2</sub> по сравнению с поверхностью постоянной решетки GaN (3,2 Å) процесс образования димеров азота связан со значительными искажениями связи, образованием упругих напряжений в пленке и, таким образом, с большими затратами энергии, что может быть одной из причин, объясняющих трудности получения пленок III-нитридов. Чтобы увеличить число атомов азота, внедренных в растущий слой, и уменьшить концентрацию вакансий N, как правило, наблюдаемых в пленках III-нитридов, необходимо использовать рост в условиях обогащения азотом, однако этого трудно добиться при использовании технологии MBE. В этом случае кинетикой роста можно управлять с помощью поверхностью активных добавок (surfactants) или изменения поверхностную свободную энергию [73, 85]. Последнее обстоятельство также позволяет объяснить, почему технология MBE оказывается менее эффективной для выращивания пленок III-нитридов, чем MOCVD, где водород может играть роль такой добавки.

С другой стороны, в условиях обогащения Ga при стабильно растущей поверхности с учетом гораздо большего коэффициента диффузии атомов галлия вполне естественно было ожидать образования гладкой морфологии поверхности GaN [73, 84–86]. Выше (раздел 4.2) отмечалось, что в условиях очень сильного обогащения Ga может образоваться подвижная атомно-плоская жидккая фаза псевдо1 × 1-Ga, сглаживающая возникающие на поверхности неоднородности. Такое поведение кардинально отличается от того, что происходит на поверхности традиционных полупроводниковых соединений III–V. Например, в случае epitаксиального роста GaAs для получения высококачественной пленки с гладкой морфологией поверхности всегда необходим избыток As [27]. Рост же в условиях обогащения Ga может привести к возникновению Ga-кластеров и даже к образованию капелек Ga [87], что вызывает появление нестехиометрических покрытий, огрубление поверхности и препятствует получению высококачественных пленок GaAs. Таким образом, кинетические процессы в ходе MBE-роста пленок III-нитридов существенно отличаются от тех, что имеют место в случае традиционных соединений III–V. Вместе с тем анализ СТМ-изображений поверхности GaN не обнаружил образования димеров Ga. Причиной этого могло быть то, что расстояние между ближайшими соседями Ga–Ga в объемном галлии очень близко к длине связи в димерах Ga, а выигрыш в энергии из-за образования димеров незначительный. В то же время на поверхности GaN(0001) с тетраэдрическими связями (ее структура эквивалентна поверхности (111) кубического GaN и характеризуется тройной симметрией) оборванные связи 1 × 1-Ga ориен-

тированы параллельно нормали к поверхности, поэтому ограничения для димеризации оказываются более значительными, чем для поверхности (001) кубического GaN. По этой причине мы приписали характерные особенности на изображении этой поверхности туннелированию из атомов Ga, и в пределах такой схемы легко было определить, что число поверхностных реконструкций, которые удовлетворяют правилу счета электронов, ограничено.

Рассмотренные выше реконструкции  $2 \times 4$  и  $2\sqrt{7} \times 2\sqrt{7}$ , как и результаты работ [46–48], получены путем нанесения дополнительного количества атомов Ga в предположении, что атомы Ga на поверхности GaN(0001) имеют более высокую подвижность при низком диффузионном барьере и легко находят свои равновесные положения. Все это хорошо согласуется с результатами теоретических исследований [83] и объясняет, почему высококачественные пленки с плоской морфологией поверхности всегда получаются в условиях обогащения Ga. Такой вывод применим и для поверхности GaN(0001) [5, 14].

## 5. Эпитаксиальный рост тонких пленок GaN на GaAs(001)

Кубический GaN обладает рядом преимуществ для изготовления электронных приборов: более высокой кристаллографической симметрией, меньшей эффективной массой электронов, высокими баллистическими скоростями электронов, обусловленными меньшим фононным рассеянием [8, 89]. Как отмечалось выше (раздел 2), из-за отсутствия подходящих подложек и своей метастабильной природы получение высококачественных пленок кубического GaN является непростой задачей. Неравновесные технологии роста, в частности, MBE, позволяют получать  $\beta$ -GaN при относительно низких температурах, причем оптимальной подложкой для эпитаксиального роста с точки зрения рассогласования решеток и коэффициента теплового расширения является 3C-SiC. Благодаря метастабильным свойствам в кубических пленках GaN часто присутствует термо-динамически стабильная вюрцитная фаза. Так, на широко используемой подложке GaAs(001) недостаточная или избыточная нитридизация на начальной стадии роста в конечном счете ведет к образованию гексагонального GaN [22]. При использовании подложки 3C-SiC(001) рост оказывается менее чувствительным к нитридизации, но качество пленок в существенной степени зависит от кристалличности и морфологии подложки, а также от отношения концентраций [N]/[Ga] в потоках [88].

Атомные структуры на поверхности кубического GaN(001) исследовались главным образом с помощью ДБЭО. На поверхности  $\beta$ -GaN, выращенного на подложке GaAs(001), наблюдались структуры  $2 \times 2$ ,  $c(2 \times 2)$  [22, 89, 90], а на подложке 3C-SiC(001) — структура  $4 \times 1$  [22, 91]. Эти фазы обеспечивают стабильный фронт роста пленки GaN и дают возможность управлять стехиометрией поверхности путем ДБЭО контроля поверхностной структуры. Чтобы лучше понять свойства кубического GaN, были выполнены *in situ* СТМ-исследования эпитаксиального роста пленок GaN на GaAs(001), включая учет влияния различных режимов нитридизации поверхности на рост пленок GaN.

### 5.1. Нитридизация поверхности GaAs(001)

Подготовка образцов GaAs(001) и выращивание гомо-эпитаксиальных пленок GaAs(001)- $2 \times 4$  описаны в [27]. Гетероэпитаксиальный рост системы GaN/GaAs(001) должен учитывать как рассогласование решеток (до 20 %), так и значительную разницу в коэффициентах теплового расширения. После завершения роста буферного слоя GaAs, на котором наблюдалась резкая картина  $2 \times 4$  ДБЭО, и отжига в потоке As образец подвергался воздействию потока азотной плазмы при температуре подложки 500 °C. Эволюцию структуры поверхности по мере экспозиции в плазме и изменения температуры подложки контролировали с помощью ДБЭО, а затем образец исследовали с помощью СТМ.

*Поверхность 2 × 4.* Большинство работ по нитридизации подложки GaAs(001) были выполнены на обогащенной As поверхности GaAs(001), содержащей большие террасы  $2 \times 4$ , разделенные двухслойными ступеньками высоты 2,8 Å, на которой выделяют ступеньки типа А с прямыми краями, ориентированными вдоль направления  $\langle 110 \rangle$ , и изогнутые ступеньки типа В, ориентированные вдоль направления  $\langle 110 \rangle$  [27, 92, 93]. Первое успешное наблюдение в СТМ процесса нитридизации поверхности GaAs(001)- $2 \times 4$  было выполнено Gwo et al. [94]. Они же первыми наблюдали реконструкцию  $3 \times 3$ , и для ее объяснения предложили модель димеров N. Однако, как было показано в [95], процесс образования димеров азота на поверхности GaAs не будет стабильным из-за очень малого ковалентного радиуса N по сравнению с Ga, а вызванные этим искажения связи приведут к большим напряжениям в слое, поэтому само существование димеров N вызывает большие сомнения.

После проведения нитридизации при 500 °C на СТМ-изображениях по-прежнему наблюдалась структура терраса — ступень, указывающая на незначительное изменение морфологии поверхностного слоя по сравнению с подложкой, и образование атомно-гладкой нитридированной поверхности, однако на самих террасах было видно появление анизотропных островков вакансий, удлиненных в направлении  $\langle \bar{1}10 \rangle$ , а края ступенек типа А становились неровными. Можно полагать, что эти изменения обусловлены преимущественным травлением ступенек атомами N, причем анизотропия формы островков вакансий связана с предпочтительным травлением ступенек типа В, так как энергия отрыва от ступенек типа В меньше [92]. Кроме больших островков вакансий, наблюдалось и некоторое количество островков меньшей величины с почти изотропной формой и размерами до нескольких десятков ангстрем в обоих направлениях, но это не были дефекты типа отсутствующих атомов на исходной поверхности  $2 \times 4$ , где их размеры не превышают 10 Å. Наиболее вероятно, что островки малых размеров возникают из-за беспорядочного травления террас, но благодаря продолжающемуся воздействию азотной плазмы они в конечном итоге развиваются в анизотропные островки вакансий. Это естественным образом объясняет наблюдавшееся изменение морфологии поверхности слоев и хорошо согласуется с моделью огрубления подложки H. Okumura [22]. В то же время структура  $2 \times 4$  рядов димеров оказалась замещенной слоем, состоящим из небольших ярких точек, расположенных с периодичностью  $3 \times$  вдоль направления  $\langle \bar{1}10 \rangle$ . В направлении  $\langle 110 \rangle$  расположение точек не было таким регулярным, что приводило к появлению извилин на

изображении поверхности. Тем не менее расположение точек с промежутками  $3\times$  было преобладающим с некоторым количеством локально упорядоченных доменов со структурой  $3\times 3$ . Мы назвали эту структуру "искаженной" фазой  $3\times 3$ .

*Поверхность 2 × 6.* Обогащенную As поверхность  $2\times 6$  получали путем отжига обогащенной As поверхности  $2\times 4$  без потока As [93]. СТМ-изображения, полученные после нитридиизации с различными временами экспозиции, приведены на рис. 15. Как и в предыдущем случае, поверхность является атомно-плоской, и на ней наблюдается структура терраса – ступень, указывающая на образование однородно нитридиированного слоя. На террасах также видно значительное количество островков вакансий, размеры которых растут в направлении  $\langle\bar{1}10\rangle$  по мере увеличения времени экспозиции. Вместе с тем, хотя после нитридиизации поверхность и состоит из регулярных массивов небольших точек, анализ ее структуры позволил обнаружить две характерные особенности, которые не наблюдались на поверхности  $2\times 4$ : домены со структурой  $3\times 3$  хорошо упорядочены и показывают трансляционную симметрию  $3\times$  вдоль главных кристаллографических направлений (см. вставку на рис. 15в) и появление ярких линий, разделяющих эти домены; сами линии оказались достаточно стабильными в ходе дальнейшей нитридиизации и последующего отжига. С увеличением продолжительности отжига в сверхвысоком вакууме начиналась десорбция структуры  $3\times 3$ , все более преобладающими становились ряды димеров As и в конечном итоге поверхность  $2\times 6$  восстанавливалась. Как показали измерения профилей сканирования, яркие линии расположены на  $0,60 \pm 1,15$  Å выше, чем пятна  $3\times 3$ , что дало возможность сделать вывод о соответствии этих линий димерам As со структурой  $2\times 6$ .

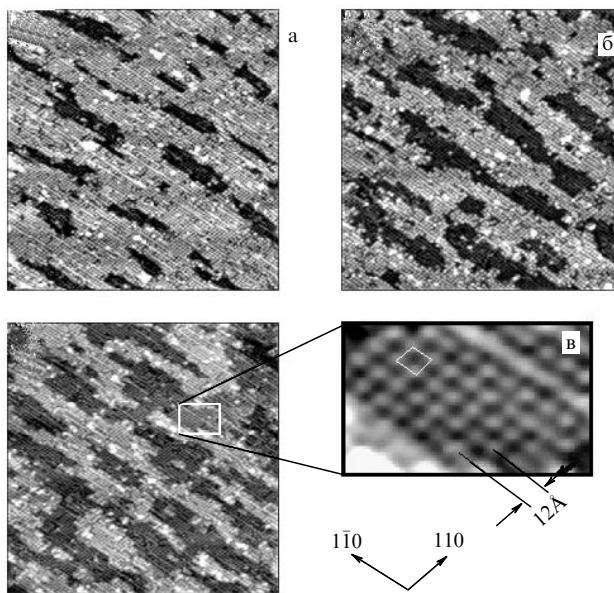


Рис. 15. СТМ-изображения обогащенной As поверхности GaAs со структурой  $2\times 6$  после нитридиизации при  $550^{\circ}\text{C}$ , показывающие эволюцию морфологии поверхности и процесса травления в азотной плазме при различных временах экспозиции: (а) 5 с; (б) 10 с; (в) 17 с;  $V_s = -3,3$  В,  $I_t = 4 \times 10^{-11}$  А, площадь сканирования  $1000$  Å  $\times$   $1000$  Å. На вставке приведено увеличенное изображение участка поверхности со структурой  $3\times 3$ .

Более высокая степень упорядочения нитридиированного слоя  $3\times 3$  на поверхности со структурой  $2\times 6$  и стабильность, в значительной мере присущая структуре  $2\times 6$ -As, оказывают сильное влияние на качество выращенной в итоге пленки GaN. Так, в недавней работе Trampert et al. [93] по исследованию поперечного сечения образцов в просвечивающем электронном микроскопе сообщалось о выращивании высококачественной пленки кубического GaN, что было приписано существованию так называемого "магического несоответствия" решеток GaN и GaAs:  $5a_0(\text{GaN}) = 4a_0(\text{GaAs})$ . На реконструированной поверхности  $2\times 6$  такое совпадение имеет место в направлении  $\langle 110 \rangle$ , где пятикратная периодичность  $3\times$  решетки GaN почти в точности равна двукратной периодичности  $6\times$  решетки GaAs. Если нитридиизация осуществляется путем механизма простого обмена  $\text{N} \leftrightarrow \text{As}$ , соответствующая симметрия  $6\times$  подложки обеспечивает естественный шаблон для упорядочения  $3\times$ . Но полное упорядочение приведет к перестройке поля напряжения в нитридиированных слоях и может потребовать включения процесса снятия напряжения, например путем образования дефектов и/или упругой релаксации. В случае необходимости они могут стать центрами кристаллизации или образования краевых дислокаций при последующем росте пленок, как это наблюдалось в [93], однако вследствие одновременного травления террас трудно сказать, является ли такой процесс кинетически ограниченным.

Упорядочение  $3\times$  в направлении димеризации подложки и образование завершенного нитридного слоя предполагает, что структура когерентно напряжена с подложкой, но независимо от того, каким путем атомы N связываются с нижележащим слоем Ga, наблюдавшаяся соразмерность в основном и вводит напряжение в поверхностном слое. Снятие/ослабление упругого напряжения может проявляться даже в однослойном GaN за счет образования дефектов на межфазной границе, образования трехмерных островков и огрубления поверхности [22]. Полагая, что нитридиизация осуществляется за счет механизма обмена  $\text{N} \leftrightarrow \text{As}$  и учитывая корреляцию между упорядочением подложки и искажением структуры  $3\times 3$ , приходим к выводу, что нерегулярное распределение пятен будет служить индикатором снятия напряжения путем деформации локальных связей.

*Дополнительная нитридиизация поверхности GaAs(001).* Как уже отмечалось, кратковременная ( $\sim 10$  с) нитридиизация поверхности GaAs(001)- $2\times 4/2\times 6$  при относительно низкой ( $\sim 500^{\circ}\text{C}$ ) температуре ведет к образованию когерентно напряженного тонкого слоя GaN с плоской морфологией поверхности и локальным упорядочением  $3\times 3$ . Но если продолжительность нитридиизации превышает 60 с, морфология поверхности резко огрубляется. Изображения, полученные после 60 с экспозиции в азотной плазме, показали, что на поверхности вблизи краев ступенек образуются трехмерные кристаллиты GaN с высотой 40–50 Å и поперечными размерами около 200 Å  $\times$  300 Å, а на части поверхности, не покрытой островками, наблюдаются неупорядоченные домены со структурой  $3\times 3$ . Вероятнее всего, благодаря нитридиизации второго слоя As, подвергнутого воздействию галлия, атомы Ga мигрируют к краям ступенек для образования GaN. Соответственно если температура образца была слишком высокой, то получающаяся в

результате нитридизации поверхность также оказывалась очень грубой.

### 5.2. Эпитаксиальный рост тонких пленок GaN на GaAs(001)

В этом случае после выращивания буферного слоя GaAs с резкой картиной  $2 \times 4/2 \times 6$  ДБЭО образец подвергался экспозиции в азотной плазме до тех пор, пока не происходил переход от структуры  $2 \times 4/2 \times 6$  к индуцированной N сверхструктуре  $3 \times 3$ . Обычно достаточно было  $\sim 10$  с экспозиции, чтобы рефлексы  $3 \times 3$  проявились полностью и достигли максимальной интенсивности; с увеличением продолжительности нитридизации они становились все более слабыми и в итоге переходили в пятнистую картину  $1 \times 1$ .

*Рост с кратковременной нитридацией* начинали в момент полного завершения развития резкой картины  $3 \times 3$  ДБЭО; последующая оптимизация условий роста приводила к формированию монокристаллического кубического GaN. Во время роста буферного слоя картина ДБЭО медленно переходила от резкой  $3 \times 3$  к пятнистой  $1 \times 1$ , что означает образование трехмерных островков GaN на GaAs(001). На этой стадии рост происходит в условиях сильного обогащения N; исследования с помощью просвечивающего электронного микроскопа подтвердили, что в этом случае на начальной стадии появляются хорошо ориентированные центры кристаллизации GaN, эпитаксиально связанные с подложкой [96, 97]. После выращивания низкотемпературного буферного слоя температуру подложки увеличивали до  $670^{\circ}\text{C}$ , а отношение концентраций  $[N]/[Ga]$  уменьшали почти до единицы, чтобы начать выращивать основную пленку. По мере продолжения роста пленки картины ДБЭО сохраняли кубическую симметрию, а после  $\sim 1$  ч выращивания ( $\geq 1000$  Å) рефлексы делались вытянутыми и тонкими, и становились видимыми слабые полоски  $2 \times 2$ . На СТМ-изображении такой пленки (рис. 16а) хорошо видна структура террас-ступень, причем высота ступеньки равна  $2,26$  Å (указано стрелкой), что соответствует двухслойной ступеньке кубического GaN. Изображение высокого разрешения (рис. 16б) свидетельствует о реконструкции поверхности  $2 \times 2$  (элементарная ячейка размером  $6,4$  Å  $\times$   $6,4$  Å выделена). Ранее в работах [9, 21] уже сообщалось о реконструкции  $2 \times 2$  на поверхности кубического GaN, выращенного на GaAs(001), а дополнительное нанесение Ga приводило к переходу  $2 \times 2 \rightarrow c(2 \times 2)$ . Эти две сверхструктуры получали при нанесении дополнительного количества Ga на поверхность  $1 \times 1$ , которая предполагалась N-полярной. Поскольку мы использовали аналогичные условия роста, то наша структура также является структурой  $2 \times 2$  и выступы на СТМ-изображении заполненных состояний (рис. 16б) образуются благодаря туннелированию из атомов Ga. Каждый атом верхнего слоя среза GaN с объемной структурой имеет две оборванные связи, поэтому димеризация атомов на поверхности должна быть энергетически выгодной. Разработанная нами модель реконструкции  $2 \times 2$ , которая основана на димерной структуре Ga–Ga, показана на рис. 16в. Два соседних атома Ga верхнего слоя образуют димер вдоль направления  $\langle\bar{1}10\rangle$ , и они связаны с четырьмя атомами N второго слоя.

*Рост с долговременной нитридацией*, которая ведет к образованию островков GaN, происходил иначе.

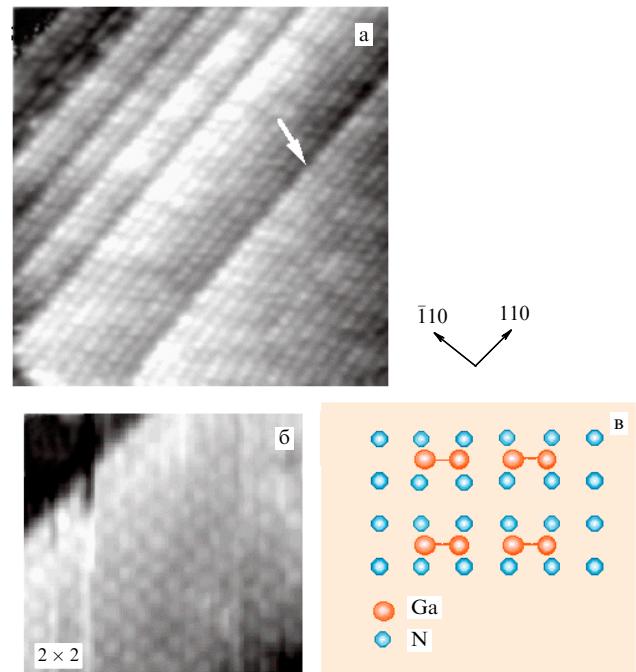


Рис. 16. СТМ-изображения заполненных состояний поверхности кубического GaN: (а) площадь сканирования  $250$  Å  $\times$   $250$  Å (стрелка указывает на одинарную ступеньку двухслойного GaN); (б) площадь сканирования  $80$  Å  $\times$   $80$  Å (выделена элементарная ячейка  $2 \times 2$ ); (в) модель реконструкции  $2 \times 2$  (атомы Ga верхнего слоя образуют димеры Ga–Ga вдоль направления  $\langle\bar{1}10\rangle$ ).

ДБЭО показывала пятнистую картину на протяжении всего процесса роста, и изменение отношения  $[N]/[Ga]$  не меняло морфологию поверхности, что является признаком трехмерного режима роста. Кроме того, на картине ДБЭО появлялись дополнительные дифракционные пятна, связанные с кубической фазой и возникающие из гексагональных зерен в пленке (подразумевается существование кубической и гексагональной фаз в данной пленке). СТМ-изображения большой площади показывали грубую морфологию поверхности, а в ряде случаев демонстрировали плоские террасы с реконструкцией  $2\sqrt{7} \times 2\sqrt{7}$ , для которой характерна сильная зависимость от напряжения смещения (см. рис. 14). Такая структура наблюдалась на пленках GaN, выращенных на подложках SiC(0001), и в дальнейшем указывала на формирование гексагональной фазы GaN.

Как упоминалось в разделе 1, кристаллы GaN как со структурой вюрцитита, так и со структурой цинковой обманки состоят из тетраэдрических согласованных элементарных ячеек с катионом в центре и анионом на краю, или наоборот. Единственное структурное различие заключается в том, что последовательность расположения вдоль направления наиболее плотной упаковки в кубическом GaN —  $\langle 111 \rangle$ , а в вюрцититном —  $\langle 0001 \rangle$ . Дефект упаковки преобразует одну структуру в другую. На рисунке 17 схематически проиллюстрирован переход от кубического GaN( $111$ ) к вюрцититному GaN( $0001$ ), где штриховая линия обозначает плоскость  $(111)$ , представляющую собой дефект упаковки. Поскольку кубический GaN метастабилен, а разница в энергии между кубической и вюрцититной фазами составляет всего  $9,8$  мэВ/атом [98], фасетки  $(111)$  трехмерного зародыша кубического GaN могут стать центрами зарождения термодинамиче-

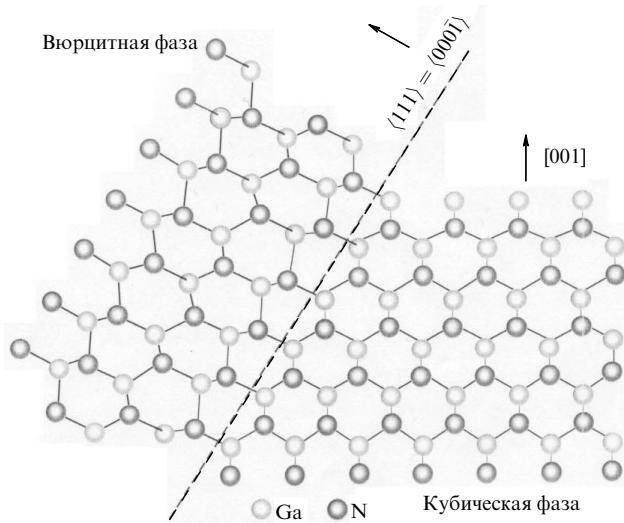


Рис. 17. Схема сосуществования стабильной вюрцитной фазы и метастабильной кубической фазы в пленке GaN. (Граница между кубической и вюрцитной фазами указана пунктирной линией.)

ски стабильной гексагональной фазы. Это и есть причина того, почему эпитаксиальные пленки GaN, рост которых начинался после долговременной нитридизации (ведущей к трехмерному режиму роста), содержат смешанные кубическую и гексагональную фазы.

Оптимизация условий роста играет важную роль в подавлении образования гексагональной фазы в пленке кубического GaN. Условие обогащения N всегда приводило к трехмерному режиму роста, а грубый фронт роста — к увеличению вероятности образования зерен GaN(0001) на фасетках (111). Но условие обогащения Ga ведет к образованию капель Ga, к уменьшению скорости роста и, таким образом, к деградации пленки [97]. Наилучший способ оптимизировать условия роста — контролировать структуру фронта роста с помощью ДБЭО в реальном масштабе времени: когда картины ДБЭО переходят от пятнистых к полосчатым, пленка начинает расти в послойном режиме. Таким путем могут быть получены пленки кубического GaN высокого качества [97]. Другой эффективный способ содействовать росту фазы  $\beta$ -GaN — использование surfactants, причем одной из лучших добавок является As [91]. При небольших потоках локальное расположение адсорбированных атомов As оказывается таким же, как в объемном GaAs. Поскольку GaAs кристаллизуется только в структуре цинковой обманки, адсорбция As будет препятствовать образованию вюрцитной структуры на фасетках (111) и способствовать преимущественному росту кубического GaN. Кроме того, использование подложки с малым рассогласованием решетки, например, кубического карбида кремния 3C-SiC(001), также будет весьма полезным для улучшения качества эпитаксиальных пленок  $\beta$ -GaN.

## 6. Заключение

Методами сканирующей туннельной микроскопии и дифракции быстрых электронов на отражение в условиях сверхвысокого вакуума *in situ* исследованы серии упорядоченных сверхструктур на базисных плоскостях поверхности GaN. Гексагональные пленки GaN обеих

полярностей выращивались методами молекуллярно-лучевой эпитаксии в присутствии азотной плазмы на подложках 6H-SiC(0001) и 6H-SiC(0001̄), а пленки с кубической симметрией — на подложках GaAs(001)- $2 \times 4$ .

Для очистки поверхности SiC разработан новый двухступенчатый метод, включающий высокотемпературную обработку в атмосфере водорода и травление в потоке кремния в условиях сверхвысокого вакуума; в зависимости от температуры подложки и интенсивности потока Si на поверхности 6H-SiC(0001) проявлялись реконструкции  $3 \times 3$  или  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ .

Показано, что пленки GaN, выращенные на подложке 6H-SiC(0001), являются Ga-полярными, а выращенные на подложке 6H-SiC(0001̄) — N-полярными. Результатирующая полярность определялась преимущественным образованием связей N-Si и Ga-C/Al-C на межфазных границах GaN/AlN/SiC. Две возможные полярности гексагонального GaN оказывают существенное влияние на кинетику роста, химические свойства и поверхностные реконструкции, причем решающую роль в получении высококачественных пленок III-нитридов играет структура фронта растущей поверхности.

На Ga-полярной поверхности GaN(0001) впервые наблюдалась серия упорядоченных структур  $2 \times 2$ ,  $4 \times 4$ ,  $5 \times 5$ ,  $5\sqrt{3} \times 2\sqrt{13}$ ,  $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ ,  $10 \times 10$  и жидккая фаза псевдо  $1 \times 1$ -Ga. Из сопоставления СТМ-изображений с атомным разрешением с результатами первопринципиальных расчетов полной энергии разработана структурная модель Ga-адатома, описывающая образование основных фаз, относящихся к семейству  $N \times N$ . Для другой группы поверхностных реконструкций, к которым относятся фазы  $5 \times 2,5$  и  $5\sqrt{3} \times 2\sqrt{13}$ , характерной оказалась квазидономерная структура, что может быть объяснено пайерлсовскимиискажениями решетки адатомов, расположенных на участках  $T_4$ . Показано, что все упорядоченные фазы являются обогащенными Ga и могут быть поняты на основе схемы Ga-адатома.

На N-полярной поверхности GaN(0001̄) наблюдалось другое семейство структур, включающее фазы  $2 \times 3$ ,  $2 \times 4$ ,  $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ ,  $2\sqrt{7} \times 2\sqrt{7}$ ,  $6 \times 6$  и  $6 \times 8$ , которые также являются обогащенными Ga и могут быть поняты на основе модели Ga-адатома. На обеих полярных базовых гранях не наблюдалось стабильных фаз, индуцированных N.

Экспозиция поверхности GaAs в потоке азотной плазмы на начальной стадии роста пленок GaN сразу же приводила к образованию нитридного слоя со структурой  $3 \times 3$ , отличавшегося плоской морфологией и содержащего анизотропные островки вакансий. Увеличение времени экспозиции или повышение температуры подложки приводило к ее огрублению и образованию трехмерных островков. Ход процесса нитридизации определялся вкладом двух конкурирующих механизмов — упорядочения  $3 \times 3$  и непрерывного травления.

Образование атомно-плоского нитридного слоя со структурой  $3 \times 3$  играло принципиально важную роль в формировании пленки GaN с кубической симметрией, на которой наблюдалась реконструкция  $2 \times 2$ . Если же рост происходил на грубой нитридной поверхности, то наблюдался рост трехмерных островков, и пленка содержала смешанные кубическую и гексагональную фазы, а на поверхности наблюдалась реконструкция  $2\sqrt{7} \times 2\sqrt{7}$ . В этом случае для выращивания высококачественных

пленок GaN с кубической симметрией целесообразно использовать поверхностно-активные добавки (As) или подложки с малым рассогласованием решеток.

**Благодарности.** Авторы признательны Т. Оно (Dr. T. Ohno, National Institute of Metals, Tsukuba, Japan) за помощь в проведении первопринципных расчетов на суперкомпьютере.

Работа выполнялась при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ), грант 03-02-16402.

## Список литературы

1. Nakamura S, Fasol G *The Blue Laser Diode: GaN Based Light Emitters and Lasers* (Berlin: Springer, 1997)
2. Orton J W, Foxon C T *Rep. Prog. Phys.* **61** 1 (1998)
3. Ambacher O *J. Phys. D: Appl. Phys.* **31** 2653 (1998)
4. Pearton S J et al. *J. Appl. Phys.* **86** 1 (1999)
5. Szweda R *Gallium Nitride & Related Wide Bandgap Materials & Devices: a Market and Technology Overview 1998–2003* 2nd ed. (Oxford, UK: Elsevier Adv. Technol., 2000)
6. Jain S C, Willander M, Van Overstraeten R *Compound Semiconductors Strained Layers and Devices* (Boston: Kluwer Acad. Publ., 2000)
7. Kikkawa J M, Awschalom D D *Science* **287** 473 (2000)
8. Strite S, Morkoç H *J. Vac. Sci. Technol. B* **10** 1237 (1992)
9. Amano H et al. *Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 2* **28** L2112 (1989)
10. Nakamura S et al. *Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 1* **31** 1258 (1989)
11. Nakamura S, Mukai T, Senoh M *Appl. Phys. Lett.* **64** 1687 (1994)
12. Nakamura S *Science* **281** 956 (1998)
13. Popovici G, Morkoç H, Mohammad S N, in *Group III Nitride Semiconductor Compounds: Physics and Applications* (Ser. on Semiconductor Sci. and Technol., Vol. 6, Ed. B Gil) (Oxford: Clarendon Press, 1998) p. 16
14. Feenstra R M, Northrup J E, Neugebauer J *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* **7** 3 (2002)
15. Hellman E S *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* **3** 11 (1998)
16. Qian G-X, Martin R M, Chadi D J *Phys. Rev. B* **38** 7649 (1988)
17. Massalski T B (Editor-in-Chief) *Binary Alloy Phase Diagrams* Vol. 2, 2nd ed. (Materials Park, Ohio: ASM Intern., 1990) p. 1824
18. Held R et al. *J. Appl. Phys.* **85** 7697 (1999)
19. Masri P *Surf. Sci. Rep.* **48** 1 (2002)
20. Starke U *Phys. Status Solidi B* **202** 475 (1997)
21. Trampert A, Brandt O, Ploog K, in *Gallium Nitride (GaN) I* (Semiconductors and Semimetals, Vol. 57, Eds J I Pankove, T D Moustakas) (New York: Academic Press, 1998)
22. Okumura H et al. *J. Cryst. Growth* **178** 113 (1997)
23. Kurobe T et al. *Appl. Phys. Lett.* **73** 2305 (1998)
24. Lide D R (Ed.) *Handbook of Chemistry and Physics* (London: CRC Press, 1996) p. 76
25. Neumayer D A, Ekerdt J G *Chem. Mater.* **8** 9 (1996)
26. Pavlovska A, Bauer E, Smith D J *Surf. Sci.* **496** 160 (2002)
27. Бахтизин Р З и др. УФН **197** 1227 (1997)
28. Muehlhoff L et al. *J. Appl. Phys.* **60** 2842 (1986)
29. Kaplan R *Surf. Sci.* **215** 111 (1989)
30. Li L, Tsong I S T *Surf. Sci.* **351** 141 (1996)
31. Starke U et al. *Appl. Surf. Sci.* **89** 175 (1995)
32. Burk A A (Jr), Rowland L B *J. Cryst. Growth* **167** 586 (1996)
33. Owman F et al. *J. Cryst. Growth* **167** 391 (1996)
34. Xue Q et al. *Appl. Phys. Lett.* **74** 2468 (1999)
35. Бахтизин Р З и др. *Поверхность* (11) 4 (2000)
36. Martensson P, Owman F, Johansson L I *Phys. Status Solidi B* **202** 501 (1997)
37. Heine V, Cheng C, Needs R *J Am. Ceram. Soc. Bull.* **74** 2630 (1991)
38. Ohtani N et al. *Surf. Sci.* **398** L303 (1998)
39. Bernhardt J et al. *Appl. Phys. Lett.* **74** 1084 (1999)
40. Kimoto T, Itoh A, Matsunami H *Appl. Phys. Lett.* **66** 3645 (1995)
41. Bernhardt J et al. *Mater. Sci. Eng. B* **61–62** 207 (1999)
42. Starke U et al. *Surf. Rev. Lett.* **6** 1129 (1999)
43. Hoster H E, Kulakov M A, Bullemer B *Surf. Sci.* **382** L658 (1997)
44. Bermudez V M, Koleske D, Wickenden A E *Appl. Surf. Sci.* **126** 69 (1998)
45. Ponce F A et al. *Appl. Phys. Lett.* **69** 337 (1996)
46. Smith A R et al. *Phys. Rev. Lett.* **79** 3934 (1997)
47. Smith A R et al. *Appl. Phys. Lett.* **72** 2114 (1998)
48. Smith A R et al. *J. Vac. Sci. Technol. B* **16** 1641 (1998)
49. Pashley M D *Phys. Rev. B* **40** 10481 (1989)
50. LaFemina J P *Surf. Sci. Rep.* **16** 137 (1992)
51. Rouviere J L et al. *Appl. Phys. Lett.* **73** 668 (1998)
52. Lin M E et al. *Appl. Phys. Lett.* **62** 702 (1993)
53. Hughes W C et al. *J. Vac. Sci. Technol. B* **13** 1571 (1995)
54. Hughes O H et al. *J. Vac. Sci. Technol. B* **16** 2237 (1998)
55. Iwata K et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** L289 (1996)
56. Foxon C T et al. *Surf. Sci.* **421** 377 (1999)
57. Thamm A et al. *Appl. Phys. Lett.* **75** 944 (1999)
58. Di Felice R, Northrup J E, Neugebauer J *Phys. Rev. B* **54** R17351 (1996)
59. Fritsch J et al. *Phys. Rev. B* **57** 15360 (1998)
60. Northrup J E, Di Felice R, Neugebauer J *Phys. Rev. B* **55** 13878 (1997)
61. Rapcewicz K, Nardelli M B, Bernholc J *Phys. Rev. B* **56** R12725 (1997)
62. Smith A R et al. *Appl. Phys. A* **66** S947 (1998)
63. Smith A R et al. *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* **3** 12 (1998)
64. Smith A R et al. *Surf. Sci.* **423** 70 (1999)
65. Xue Q-K et al. *Phys. Rev. Lett.* **82** 3074 (1999)
66. Stroscio J A, Kaiser W J (Eds) *Scanning Tunneling Microscopy* (Boston: Academic Press, 1993)
67. Бахтизин Р З и др. *Поверхность* (11) 9 (2000)
68. Vanderbilt D *Phys. Rev. B* **41** 7892 (1990)
69. Ramachandran V et al. *J. Cryst. Growth* **209** 355 (2000)
70. Ramachandran V et al. *Appl. Phys. Lett.* **75** 808 (1999)
71. Vézian S et al. *Surf. Sci.* **541** 242 (2003)
72. Peierls R E *Quantum Theory of Solids* (Oxford: Clarendon Press, 1955) p. 108
73. Neugebauer J et al. *Phys. Rev. Lett.* **80** 3097 (1998)
74. Grüner G *Density Waves in Solids* (Reading, Mass.: Addison-Wesley, 1994); Grüner G, Zettl A *Phys. Rep.* **119** 117 (1985)
75. Duke C B *Appl. Surf. Sci.* **65/66** 543 (1993)
76. Xue Q-Zh et al. *Phys. Rev. B* **59** 12604 (1999)
77. Bakhtizin R Z et al. *Phys. Low-Dim. Struct.* (3/4) 243 (2001)
78. Smith A R et al. *J. Vac. Sci. Technol. B* **16** 2242 (1998)
79. Northrup J E et al. *Phys. Rev. B* **61** 9932 (2000)
80. Xie M H et al. *Phys. Rev. Lett.* **82** 2749 (1999)
81. Capaz R B, Lim H, Joannopoulos J D *Phys. Rev. B* **51** 17755 (1995)
82. Ponce F A, Van de Walle C G, Northrup J E *Phys. Rev. B* **53** 7473 (1996)
83. Visconti P et al. *Phys. Status Solidi B* **228** 513 (2001)
84. Zyweitz T, Neugebauer J, Scheffler M *Appl. Phys. Lett.* **73** 487 (1998)
85. Feuillet G et al. *Appl. Phys. Lett.* **70** 1025 (1997)
86. Tarsa E J et al. *J. Appl. Phys.* **82** 5472 (1997)
87. Бахтизин Р З и др. *ЖЭТФ* **111** 1858 (1997)
88. Daudin B et al. *J. Appl. Phys.* **84** 2295 (1998)
89. Schikora D et al. *Phys. Rev. B* **54** R8381 (1996)
90. Brandt O et al. *Phys. Rev. B* **52** R2253 (1995)
91. Okumura H et al. *Appl. Phys. Lett.* **72** 3056 (1998)
92. Heller E J, Zhang Z Y, Lagally M G *Phys. Rev. Lett.* **71** 743 (1993)
93. Trampert A et al. *Appl. Phys. Lett.* **70** 583 (1997)
94. Gwo S, Tokumoto H, Miwa S *Appl. Phys. Lett.* **71** 362 (1997)
95. Bykhovski A D, Shur M S *Appl. Phys. Lett.* **69** 2397 (1996)
96. Yang H et al. *Appl. Surf. Sci.* **104/105** 461 (1996)
97. Ploog K H et al. *J. Vac. Sci. Technol. B* **16** 2229 (1998)
98. Yeh C-Y et al. *Phys. Rev. B* **46** 10086 (1992)

## Scanning tunneling microscopy studies of III-nitride thin film heteroepitaxial growth

**R.Z. Bakhtizin**

*Department of Physical Electronics, Bashkir State University,*

*Ufa 450074, Russian Federation*

*Tel./Fax + 7 3472 236-574*

*E-mail: raouf@bsu.bashedu.ru*

**Q.-Zh. Xue, K.-H. Wu, T. Sakurai**

*Institute for Materials Research, Tohoku University,*

*Sendai 980-7785, Japan*

*Tel. +81 22 215-2021. Fax +81 22 215-2020*

*E-mail: sakurai@imr.tohoku.ac.jp*

**Q.-K. Xue**

*State key Lab for Surface Science, Institute of Physics, The Chinese Academy of Sciences,*

*Beijing 100080, P.R. China*

*Tel. +86 10 8264-9561. Fax +86 10 8264-9228.*

*E-mail: qkxue@aphy.iphy.ac.cn*

The current status of studies and new trends in obtaining and exploring surface characteristics of III-nitride semiconductors are analyzed and reviewed. Using a unique setup combining a scanning tunneling microscope (STM) with a molecular beam epitaxy (MBE) chamber, surface atomic structures on both hexagonal and cubic GaN films grown by plasma assisted MBE have been studied *in situ* over a wide range of temperatures and [N]/[Ga] ratios. Models of the observed surface phases are proposed based on the comparative analysis of their atomic-resolution STM images and first-principles total energy calculations.

PACS numbers: 61.14.Hg, 71.15.Nc, 81.05.Ea

Bibliography — 98 references

*Received 14 April 2003, revised 27 October 2003*