

06

## Рост слоев нитрида галлия методом хлоридной газофазной эпитаксии при пониженной температуре источника

© Ю.В. Жиляев, С.Н. Родин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург  
E-mail: Zhilyaev@jyuv.ioffe.rssi.ru

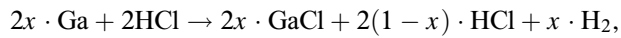
Поступило в Редакцию 14 октября 2009 г.

Методом хлоридной газофазной эпитаксии получены слои нитрида галлия на подложке сапфира при температуре источника Ga от 890 до 600°C. Все слои прозрачные, имеют гладкую морфологию поверхности. Структурное качество оценивалось по измерению полуширины кривой качания отражения в случае трехкристальной рентгеновской дифрактометрии, которая для лучших образцов составляет 8 arcmin. Данные по зависимости фотолюминесцентных свойств и кристаллического совершенства GaN от температуры галлиевого источника продемонстрировали, что снижение температуры источника вплоть до 600°C не влияет существенным образом на процесс роста нитрида галлия, несмотря на существенное изменение состава газовой фазы — соотношения GaCl и GaCl<sub>3</sub>.

Нитриды A<sub>3</sub>B<sub>5</sub> (AlN, GaN, InN) являются незаменимыми материалами для создания целого ряда полупроводниковых приборов. Например, для производства на их основе светодиодов и полупроводниковых лазеров в коротковолновой области спектра, электронных приборов, нечувствительных к высокоэнергетичному излучению и высокой температуре.

Хлоридная газофазная эпитаксия (ХГФЭ) — один из наиболее подходящих методов роста нитридных слоев и структур для коммерческого применения из-за относительной простоты и дешевизны, безопасности, а также возможности получения высококачественных толстых и объемных слоев при высокой скорости роста [1,2]. Обычно для роста нитрида галлия используется схема с двумя зонами: зона источника — зона роста [3]. В стандартном случае температура в зоне источника составляет ~ 850°C, а в ростовой зоне устанавливается на

уровне 1000–1080°С. При этом в зоне источника протекает реакция



где  $x$  — это мольная доля HCl, вступившего в реакцию с Ga (в условиях эксперимента  $x$  обычно 0.7–0.8), а основной химической реакцией осаждения нитрида галлия является реакция:



До настоящего времени проведено достаточно большое количество исследований ХГФЭ нитридов при различных ростовых температурах, с другой стороны, данные об особенностях процесса роста и качестве получаемых слоев в зависимости от температуры источника крайне скудны. Для ряда случаев, особенно для комбинированного роста приборных структур в системе In–Ga–Al–N (совместное использование ХГФЭ и технологии металлорганического синтеза), было бы заманчиво понизить температуру Ga до минимально возможной.

Для проведения экспериментальных исследований применялась установка хлоридной газофазной эпитаксии с горизонтальным реактором и резистивной системой нагрева. Рост слоев GaN производился на подложках сапфира Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001), ростовая температура составляла ~ 1050°С. Транспортирующим газом был аргон. Использовалась температура источника Ga в диапазоне от 890 до 600°С.

Полученные во всех опытах образцы GaN на подложках Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> были бесцветные, прозрачные и гладкие (рис. 1). Толщина получаемых слоев составляла от 15 до 60 μm.

Скорость роста при понижении температуры источника убывает (рис. 2). При аппроксимации зависимость от обратной температуры лучше описывается экспоненциальной кривой, чем линейным законом. При стандартных условиях — при температуре источника ~ 890°С скорость роста составила 58 μm/h; при температуре источника 600°С — 17 μm/h.

Полученный результат зависимости скорости роста слоев GaN от температуры источника представляется достаточно удивительным. Во-первых, он показывает, что понижение температуры Ga (мет.) до 600°С не влияет решительным образом на процесс роста. Во-вторых, снижение скорости роста только в три раза свидетельствует об особых механизмах, регулирующих транспорт источника Ga. В литературе



Рис. 1. GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученный при температуре источника 750°C.

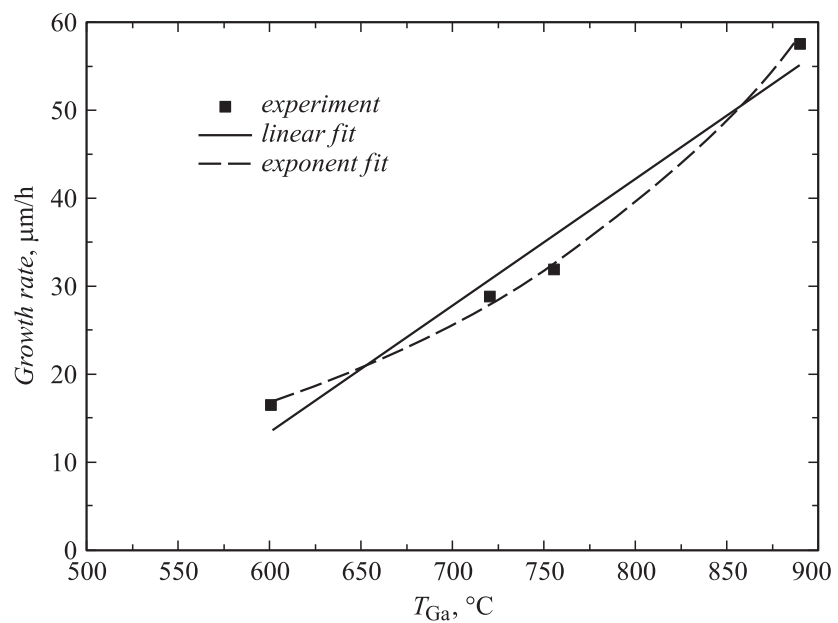
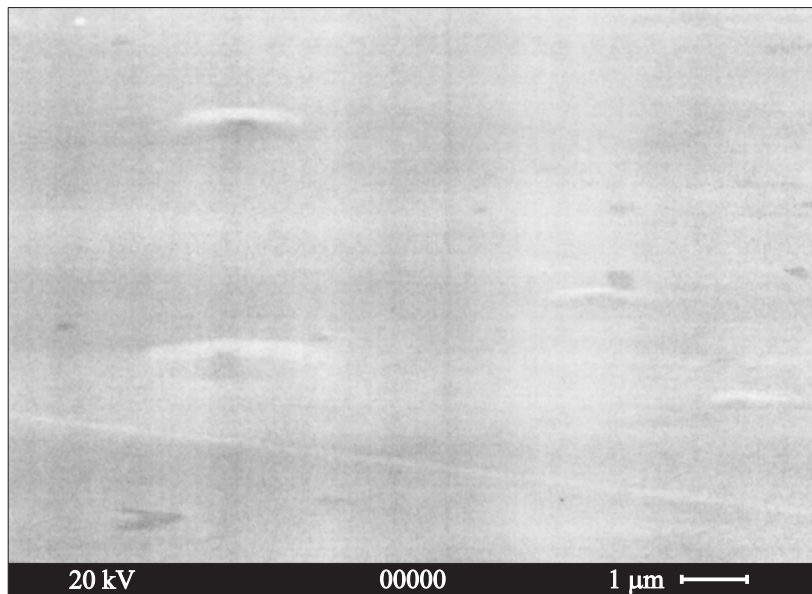


Рис. 2. Зависимость скорости роста слоя GaN от температуры источника Ga.



**Рис. 3.** SEM-изображение поверхности GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученного при температуре источника 600°C.

имеются противоречивые данные по химии и кинетике процессов, протекающих при понижении температуры в зоне источника. В нашем случае аппроксимация экспериментальных данных позволяет предположить, что снижение скорости роста вызвано уменьшением транспорта хлорида галлия, эффективность которого, исходя из расчетов, лимитируется процессом диффузии в квазислое газа над зеркалом жидкого Ga (мет.) с характерным значением энергии активации порядка 20 kJ/mol.

Исследование морфологии поверхности образцов проводилось с использованием оптического микроскопа, а также с применением сканирующей электронной микроскопии (SEM). Эти исследования показали, что поверхность образцов гладкая и однородная, что характерно для всех образцов, полученных при температуре источника от 890 до 600°C. Особенностью слоев было практически полное отсутствие шестиугольных ямок и наличие отдельно стоящих микроскопических „покатых холмиков“, диаметр которых был от  $\sim 0.5$  до  $3 \mu\text{m}$ , высота

Данные фотолюминесцентных и рентгеноструктурных исследований

Температура Ga, °C	Положение пика зона–зона, eV	$I_{DA}/I_{ABE}$	$I_D/I_{ABE}$	FWHM XRC $\omega_\theta$ , arcmin
600	3.47	9.32	12.4	10
720	3.46	3.07	9.94	10
890	3.46	1.53	7.9	8

над поверхностью составляла порядка 100 nm (рис. 3), их наибольшее количество было в образцах, полученных при температуре источника 600°C.

Исследование дифракции рентгеновских лучей полученных образцов показало, что структурное совершенство всех слоев GaN находится на достаточно высоком уровне. Полуширина кривой качания рентгеновской дифракции (FWHM XRC)  $\omega_\theta$  для лучших образцов указана в таблице. Приведенные данные демонстрируют, что определенной зависимости структурного совершенства по FWHM XRC от температуры источника не наблюдается.

Оптические свойства слоев исследовались с помощью фотолюминесценции, которая проводилась в геометрии на отражение при температуре жидкого азота.

В спектрах фотолюминесценции образцов присутствует пик, соответствующий излучению при переходах зона–зона, положение которого во всех образцах примерно одинаково и соответствует  $\sim 3.47$  eV (см. таблицу). Присутствует полоса, соответствующая донорно-акцепторной рекомбинации, кроме того, все спектры характеризуются наличием широкой полосы излучения с глубоких уровней — область дефектной фотолюминесценции. Особенностью спектра фотолюминесценции слоев была большая интенсивность донорно-акцепторной полосы.

Важным показателем, характеризующим полученные образцы, является отношение интенсивностей различных пиков и полос спектра фотолюминесценции к интенсивности основного пика, соответствующего излучению при переходах зона–зона ( $I_{ABE}$ ). Эти данные для образцов, полученных при различной температуре источника галлия, представлены в таблице. Полученная зависимость отношения интенсивности донорно-акцепторной полосы ( $I_{DA}$ ) к интенсивности основного пика показала, что этот параметр возрастает при понижении температуры источника.

Соотношение интенсивностей дефектной фотолюминесценции ( $I_D$ ) и основного пика также увеличивается при понижении температуры источника, т. е. оптические свойства слоев слегка ухудшаются.

Основные результаты исследований.

Уменьшение температуры зоны источников не повлияло решительным образом на процесс роста нитрида галлия, удается выращивать гладкие прозрачные слои GaN с достаточно высоким кристаллическим совершенством при пониженной температуре Ga вплоть до 600°C.

Обнаружено, что скорость роста слоев GaN уменьшается при понижении температуры источника от 58  $\mu\text{m/h}$  при 890°C до 1  $\mu\text{m/h}$  при 600°C. Аппроксимация зависимости скорости роста от обратной температуры лучше описывается экспоненциальной кривой  $V \sim \exp(-E_0/kT)$  с характерным для диффузионных процессов значением энергии активации порядка 20 kJ/mol.

В спектрах фотолюминесценции присутствуют основной пик перехода зона–зона, донорно-акцепторная полоса и полоса дефектной фотолюминесценции.

Существует зависимость отношения интенсивности донорно-акцепторной полосы  $I_{DA}$  и полосы дефектной фотолюминесценции  $I_D$  к интенсивности основного пика  $I_{ABE}$  от температуры источника галлия.

Выражаем благодарность Н.К. Полетаеву за фотолюминесцентные исследования, М.П. Щеглову за рентгенодифракционные исследования, В.П. Улину и П.Н. Сорокоумову за обсуждение результатов.

Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований ОФН РАН „Новые материалы и структуры“ 2003–2008 гг. и „Физика новых материалов и структур“ 2009–2011 гг.

## Список литературы

- [1] Melnik Yu.V., Nikolaev A., Nikitina I., Vassilevski K., Dmitriev V. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1998. V. 482. P. 269.
- [2] Жиляев Ю.В., Насонов А.В., Раевский С.Д., Родин С.Н., Щеглов М.П., Юсупова Ш.А., Давыдов В.Ю. // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. В. 10. С. 6–14.
- [3] Tietjen J.J., Amik J.A. // J. Electrochem. Soc. 1996. V. 113. P. 724.