

05;06.2

## ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ СЛОИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НИТРИД ГАЛЛИЯ — НИТРИД АЛЮМИНИЯ: ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

© А.М.Царегородцев, А.Н.Ефимов

В последнее пятилетие нитрид галлия выдвинулся в бесспорные лидеры среди материалов для оптических устройств коротковолнового диапазона. Для многих приборов на базе GaN требуется создание гетеропереходов с участием твердых растворов. Твердые растворы в системе GaN—AlN представляют и самостоятельный интерес для оптических устройств в диапазоне 0.24—0.28 мкм [1]. Однако свойства твердых растворов  $Al_xGa_{1-x}N$  изучены недостаточно. В частности, практически не исследованы ориентационные соотношения в системе слой-подложка. Данные о параметрах решетки твердых растворов  $Al_xGa_{1-x}N$  также отрывочны и противоречивы. Так, в работе [2] наблюдалось сильное положительное отклонение от закона Вегарда для порошка твердого раствора эквимольного состава ( $Al_{0.5}Ga_{0.5}N$ ). Авторы работы [3], напротив, наблюдали значительное отрицательное отклонение от закона Вегарда при изменении с-параметра от состава твердого раствора  $Al_xGa_{1-x}N$ . Измерения проводились на эпитаксиальных слоях, полученных молекулярно-лучевой эпитаксией. При этом состав определялся на слоях, выращенных на (111)-Si, а свойства — на слоях, осажденных на (0001)- $\alpha$ - $Al_2O_3$ . Данные о толщине и однородности состава слоев в работе [3] отсутствуют.

В настоящей работе проведено исследование структурных характеристик эпитаксиальных слоев твердых растворов  $Al_xGa_{1-x}N$ , полученных хлоридно-гидридным методом.

Эпитаксиальные слои твердых растворов  $Al_xGa_{1-x}N$  во всем диапазоне составов получали методом газофазного осаждения в хлоридно-гидридной системе ( $Al-Ga-HCl-NH_3-Ar$ ), которая ранее применялась для эпитаксии нитрида алюминия [4]. Использовался горизонтальный реактор проточного типа с резистивным нагревом. В зоне источника в результате реакции хлористого водорода с металлами (Al и Ga) образуются соответственно трихлорид алюминия и монохлорид галлия. Хлориды смешиваются затем с аммиаком, и гомогенизированная смесь подается с помощью газа-транспортера аргона в зону роста,

Плоскость $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	(0001)	(11 $\bar{2}$ 0)	(01 $\bar{1}$ 2)	(10 $\bar{1}$ 4)
Направление $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	[ $\bar{1}$ 100]	[0001]	[0 $\bar{1}$ 11]	
Параллельная плоскость слоя $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$	(0001)	(0001)	(11 $\bar{2}$ 0)	(0001)
Параллельное направление слоя $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$	[ $\bar{1}$ 2 $\bar{1}$ 0]	[10 $\bar{1}$ 0]	[0001]	

где взаимодействие хлоридов с аммиаком при  $T \sim 1300\text{ K}$  приводит к эпитаксии твердого раствора  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  на подложках. В качестве подложек использовались пластины лейкосапфира ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) кристаллографических ориентаций (0001), (11 $\bar{2}$ 0), (01 $\bar{1}$ 2), (10 $\bar{1}$ 4). Управление составом твердого раствора производилось путем варьирования соотношения парциальных давлений хлоридов галлия и алюминия, подаваемых в зону роста. Толщина слоев составляла от 2 до 20 мкм при скоростях роста 0.1–0.7 мкм/мин.

Все полученные слои  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  имели структуру вюрцита. Ориентационные соотношения в гетеросистеме  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , определенные методами Лауэ (на просвет) и рентгеновской дифрактометрии, представлены в таблице. Ориентационные соотношения не зависели от состава твердого раствора и идентичны тем, которые установлены ранее для гетеросистемы  $\text{AlN}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [5]. Для эпитаксиальных слоев, выращенных на (10 $\bar{1}$ 4)- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , уверенно установить азимутальное соотношение не удалось из-за невысокого кристаллического качества слоев. Однако наиболее вероятно, что оно имеет вид  $\langle \bar{1}2\bar{1}0 \rangle \text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N} // \langle 20\bar{2}1 \rangle \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [6].

Для определения состава твердого раствора по основным компонентам использовался метод рентгеноспектрального микроанализа (микроанализатор MS-46). При зондировании с поверхности от разных точек образца относительное стандартное отклонение интенсивности  $\text{GaK}\alpha$ -линии не превышало 2%. Эти вариации могут быть отнесены на счет статистической природы рентгеновского излучения. Исследования однородности состава по глубине слоя, проведенные на косых шлифах (угол 0.5–1°), показали присутствие у гетерограницы переходного, неоднородного по составу слоя толщиной 0.3–3.0 мкм, за которым следует значительно более толстый слой практически постоянного состава (рис. 1). Все слои, выращенные на (0001)- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , имели переходный слой, обогащенный нитридом галлия по отношению к последующему слою постоянного состава. В то же время в

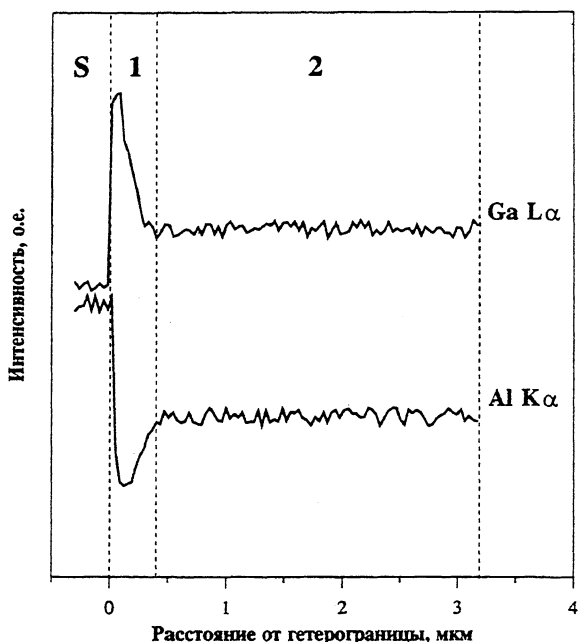


Рис. 1. Концентрационные профили по толщине гетероструктуры  $(0001)\text{Al}_2\text{O}_3/(0001)\text{Al}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{N}$ . *S* — подложка; 1 — переходный слой; 2 — слой постоянного состава.

слоях, которые осаждались на пластины лейкосапфира других ориентаций, а именно:  $(11\bar{2}0)$ ,  $(01\bar{1}2)$ ,  $(10\bar{1}4)$ , наблюдались как переходные слои, обогащенные нитридом галлия, так и слои с избытком нитрида алюминия. Наиболее вероятными причинами возникновения такого типа неоднородности состава могут являться изменение состава газовой фазы на начальных стадиях роста и(или) каталитическое влияние подложки на состав твердой фазы [7].

Основная сложность при исследовании зависимости параметров решетки от состава твердого раствора заключалась в интерпретации данных рентгеновской дифрактометрии неоднородных по составу образцов. Для этих исследований были отобраны слои, выращенные на базовой плоскости лейкосапфира, имевшие толщину 2–20 мкм и минимальную протяженность переходного слоя (0.3–0.6 мкм). В качестве состава твердого раствора, ответственного за максимум интенсивности рентгеновского отражения, принимался состав, измеренный методом рентгеноспектрального микроанализа с поверхности образца (область 2 на рис. 1). Для прецизионного измерения параметров решетки твердого раствора использовалось кобальтовое излучение ( $\text{CoK}_\alpha$  и  $\text{CoK}_\beta$ ), дающее наибольшие брэгговские углы. Па-

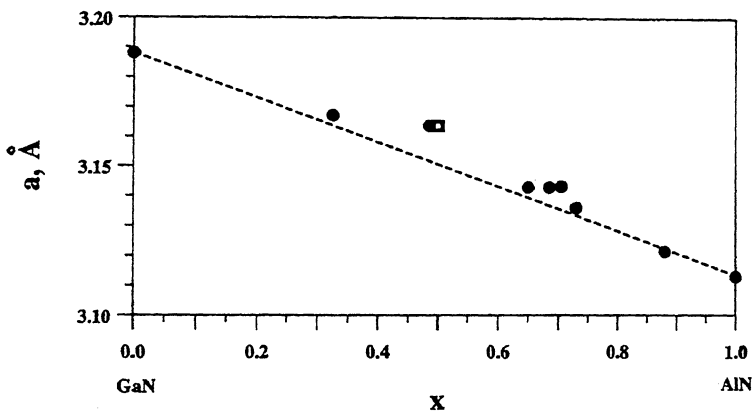
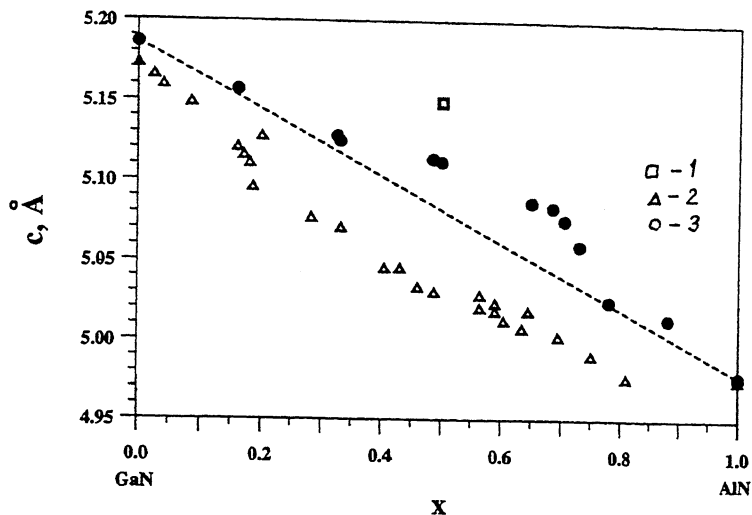


Рис. 2. Зависимости параметров решетки ( $c$  и  $a$ ) твердого раствора  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  от состава ( $x$ ): 1 — данные [2]; 2 — данные [3]; 3 — наши данные.

параметр  $c$  определялся по положению (0006)-рефлекса (излучение  $\text{CoK}_\beta$ ). При этом использовались как метод Бонда, так и метод внутреннего эталона, где репиром служил рефлекс от подложки лейкосапфира. Независимые измерения параметра  $a$  эпитаксиальных слоев базовой ориентации проводились на  $\text{CoK}_\alpha$ -излучении по методике, совмещающей дифракцию с полным внешним отражением. При этом дифракция от  $\{30\bar{3}0\}$ -плоскостей, перпендикулярных поверхности слоя, осуществлялась при скольжении падающего луча вдоль поверхности. Для исключения ошибки, вызванной эксцентриситетом, данная методика совмещалась с методом Бонда.

Зависимости параметров решетки твердого раствора  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  от состава представлены на рис. 2. Там же показаны результаты работ [2,3]. Видно, что зависимости параметров решетки твердого раствора  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  от состава, полученные в настоящей работе, характеризуются значительным положительным отклонением от закона Вегарда, особенно в области составов от  $x \sim 0.3$  до  $x \sim 0.7$ . Чтобы убедиться, не связано ли это с методической ошибкой при определении значений параметров решетки неоднородного по составу образца, были сняты рентгеновские дифрактограммы от образцов после изготовления на них косо́го шлифа с углом  $0.5-1^\circ$ . Типичная дифрактограмма от шлифа показана на рис. 3. Удаление при изготовлении шлифа значительной части поверхностного слоя постоянного состава увеличило относительный вклад в интенсивность отражения переходного слоя. Пик 2 на рис. 3, который мы связываем с областью постоянного состава (область 2 на рис. 1), практически не изменил своего положения после изготовления шлифа. В то же время в области меньших углов появился пик 1, который следует отнести к переходному слою (область 1 на рис. 1). Из рис. 3 отчетливо видно, что экспериментально обнаруженное отклонение от закона Вегарда не является результатом наложения пика 1 на пик 2.

Существенная нелинейность зависимости параметров решетки от состава в эпитаксиальных слоях твердых растворов  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  не может быть также следствием деформаций, возникающих из-за несоответствия решеток и коэффициентов термического расширения слоя и подложки. Эти эффекты должны действовать противоположным образом на параметр  $a$  и параметр  $c$ , тогда как эксперимент показывает одинаковый характер нелинейности для обоих параметров решетки. Кроме того, деформации, связанные с несоответствием решеток слоя и подложки, сосредоточены вблизи гетерограницы и в значительной мере должны релаксировать.

Причиной наблюдаемого эффекта может являться значительная доля межузельных атомов, которые должны расширять решетку. Известно, что в образцах GaN сильное завышение значений параметров решетки (на  $\sim 0.4$  и  $\sim 0.3\%$  для  $c$  и  $a$  соответственно) коррелирует с высокой концентрацией межузельных атомов, определенной методом каналирования [8,9].

С другой стороны, следует отметить, что в общем случае выполнение закона Вегарда является скорее исключением, чем правилом (см., например, [10]).

Дальнейшие усилия по совершенствованию технологии необходимы для получения однородных по составу эпитаксиальных слоев твердых растворов  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  для уточне-

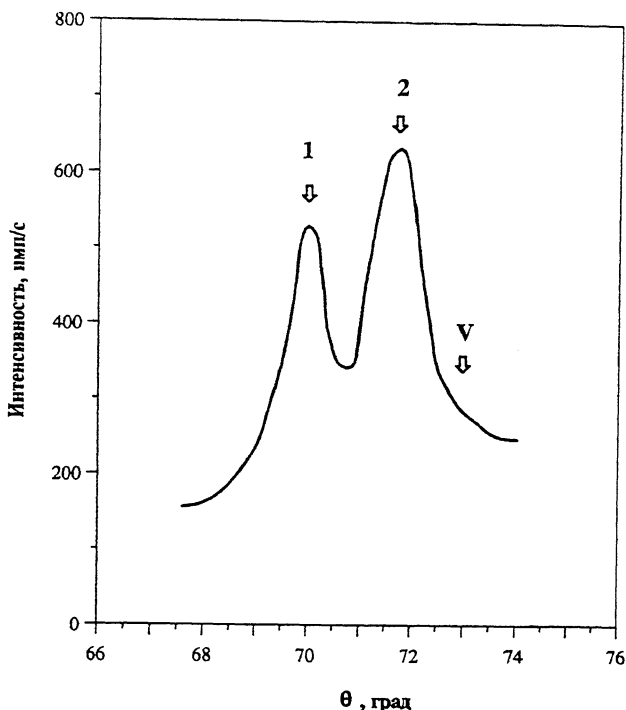


Рис. 3. Дифрактограмма от косо шлифа эпитаксиальной структуры  $\text{Al}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{N}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Рефлекс 0006,  $\text{CoK}\beta$ . Пики 1 и 2 соответствуют областям 1 и 2 на рис. 1. Стрелка V указывает угол, соответствующий закону Вегарда.

ния зависимости параметров решетки от состава. Вместе с тем следует отметить, что результаты, полученные в настоящей работе, являются, как нам представляется, наиболее достоверными на настоящий момент.

Авторы выражают благодарность М.А. Чернову за помощь в проведении рентгеновских измерений.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (95-02-04148-а).

#### Список литературы

- [1] Strite S., Morkoc H.J. // Vac. Sci. Technol. B. 1992. V. 10. N 4. P. 1237-1266.
- [2] Лютая М.Д., Бартницкая Т.С. // Методы получения, свойства и применение нитридов. Киев: Наук. думка, 1972. С. 365-369.
- [3] Yoshida S., Misawa S., Gonda S. // J. Appl. Phys. 1982. V. 53. N 10. P. 6844-6848.

- [4] *Lebedev A.O., Melnik Y.V., Tsaregorodtsev A.M.* // Silicon Carbide and Related Materials. Inst. Phys. Conf. Ser. N 137. Bristol and Philadelphia: Inst. Phys. Publishing, 1994. P. 405-407.
- [5] *Bugge F., Efimov A.N., Pichugin I.G. et al.* // Cryst. Res. Technol. 1987. V. 22. N 1. P. 65-73.
- [6] *Efimov A.N., Lebedev A.O.* // Thin Solid Films. 1995. V. 206. P. 111-117.
- [7] *Сурис Р.А., Чернавская О.Д., Чернавский Д.С.* 6-я конф. по процессам роста и синтеза полупроводниковых кристаллов и пленок. Тез. докл. Новосибирск, 1982. С. 174-175.
- [8] *Lagerstedt O., Monemar B.* // Phys. Rev. 1979. V. 19. N 6. P. 3064-3070.
- [9] *Linden M., Ejder E., Hellborg R.* // Phys. Stat. Sol. A. 1978. V. 45. N 2. P. K167-K170.
- [10] *Ferraris G., Angela M.F.* // Rendiconti della Societa Italiana di Mineralogia e Petrologia. 1971. V. 27. N 1. P. 105-147.

Физико-технический  
институт им. А.Ф. Иоффе РАН  
С.-Петербург

Поступило в Редакцию  
22 ноября 1996 г.