

06:08

Синтез GaN нитевидных нано- и микрокристаллов, индуцированный нанослоем титана

© М.М. Рожавская, В.В. Лундин, Е.Ю. Лундина, А.В. Сахаров,
С.И. Трошков, А.Н. Смирнов, В.Ю. Давыдов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
E-mail: Mrozhavskaya@gmail.com

Поступило в Редакцию 8 ноября 2013 г.

Продемонстрированы возможности нового способа выращивания нитрид-галлиевых нитевидных нано- и микрокристаллов с использованием сплошных пленок титана толщиной 10–30 nm в процессе роста. Показано, что такой способ может обеспечить рост GaN нитевидных нанокристаллов высокого качества с рекордно высокой скоростью порядка 10 $\mu\text{m}/\text{min}$.

В технологии III–N соединений существенной проблемой являются механические напряжения в эпитаксиальных структурах, возникающие из-за отсутствия решеточно согласованных подложек, что приводит к большой плотности дефектов и в конечном итоге снижению эффективности приборных структур. Дополнительной трудностью является рассогласование параметров решеток самих бинарных III–N соединений, в результате чего возникает хорошо известный „green gap“ эффект, когда в случае использования в активной области слоев InGaN с высоким содержанием индия сильные пьезоэлектрические поля, характерные для III–N соединений, приводят к резкому падению эффективности излучения при увеличении длины волны. В связи с этим именно для нитридной технологии нитевидные нанокристаллы (ННК) представляют значительный интерес, так как благодаря малому диаметру не чувствительны к механическим напряжениям и могут быть синтезированы на любых, даже сильно несогласованных подложках, а кроме того, как, например, было показано в работе [1], позволяют увеличивать содержание индия и толщину слоев InGaN в активной области светодиодов на основе GaN ННК до десятков нанометров и

получать, таким образом, излучение во всем видимом диапазоне длин волн.

Синтез GaN ННК может быть осуществлен с использованием металлических катализаторов (рост по механизму пар–жидкость–кристалл) [2], частичного маскирования поверхности (методы селективной эпитаксии) [3] либо при помощи самоорганизации за счет релаксации упругих напряжений [4]. Из литературных источников известно о применении титановых пленок в молекулярно-пучковой эпитаксии для образования нитрид-титановых масок для селективной эпитаксии [5], для образования наномасок с последующим заращиванием для фильтрации дислокаций в газофазной эпитаксии из металл-органических соединений (МОГФЭ) [6], а также нитрид-титановых слоев для отделения толстых эпитаксиальных слоев от подложки в хлорид-гидридной эпитаксии [7]. Однако нет никаких упоминаний о возможности роста GaN ННК через сплошную титановую пленку. В данной статье мы сообщаем о принципиально новой возможности получения GaN ННК с использованием сплошных нанопленок титана толщиной 10–30 nm в процессе выращивания.

Образцы, содержащие ННК, были выращены методом металл-органической газофазной эпитаксии на модернизированной установке Epiquip VP50RP. В качестве источников азота и галлия использовались аммиак и триметилгаллий соответственно. Титановая пленка наносилась на сапфировую подложку или подложку с предварительно выращенным слоем GaN методом термического напыления в вакууме. Процедура роста начиналась с нагрева подложки в атмосфере азот-аммиака, затем атмосфера менялась на водород-аммиачную и в реактор подавался триметилгаллий. Температура подложкодержателя при росте ННК была 1040°C, время роста ННК составляло 15 min.

На рис. 1 приведены изображения ННК, полученные с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ). Хорошо видно, что все ННК имеют правильную гексагональную форму с четко различной огранкой. Диаметр ННК в ансамбле изменялся в диапазоне 30 nm–2 μm, при этом ННК с диаметром более 100 nm были строго ориентированы в направлении оси *c* сапфира. Выращенные ННК можно отнести к 2 типам: с плоской вершиной (рис. 1, *b*) и с заостренной вершиной (рис. 1, *c*).

Толщина сплошного слоя между ННК и подложкой составила 1–1.5 μm. На РЭМ-фотографиях хорошо видно разрушение сплошного

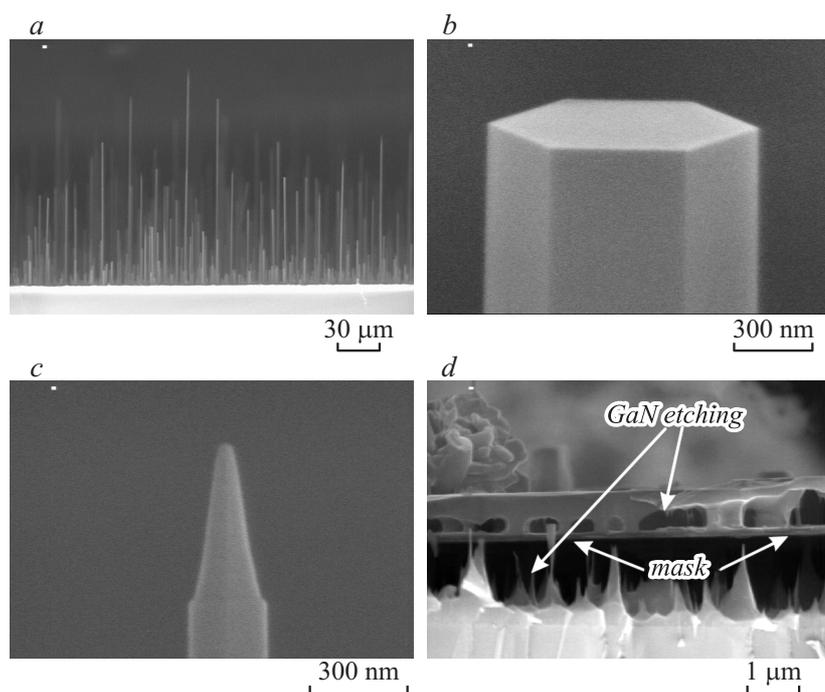


Рис. 1. РЭМ-изображения образцов, содержащих массив GaN ННК, синтезированный с использованием титановой пленки толщиной 10 nm: *a* — массив ННК на сапфировой подложке; *b* — одиночный ННК с плоской вершиной; *c* — одиночный ННК с заостренной вершиной; *d* — травление слоя GaN в окрестности подложки.

слоя GaN над металлической пленкой, а в случае использования подложек с предварительно осажденным слоем GaN — и под пленкой (рис. 1, *d*). При толщине титановой пленки больше 30 nm разрушение в окрестности пленки приводит к отделению эпитаксиального слоя от подложки. Подбор оптимальной толщины титановой пленки (10 nm) позволяет подавить этот эффект при росте на сапфировых подложках.

Рост каждого ННК начинался с пирамидального островка. На вершинах ННК не наблюдается металлических капель; это означает, что в данном случае рост ННК происходит не по механизму

пар–жидкость–кристалл [8]. Хорошо известно, что при температурах выше 800°C титан взаимодействует с азотом с образованием нитрида титана. Мы полагаем, что в предложенном нами методе титановая пленка частично конвертируется в нитрид титана, на поверхности которого образуются зародыши для дальнейшего роста ННК. Данный механизм наиболее близок к самоорганизации GaN ННК, наблюдаемой при росте методом молекулярно-пучковой эпитаксии с использованием буферного слоя AlN, когда нуклеация зародышей GaN ННК происходит на гранях $(1\bar{1}02)$ гексагональных ямок в слое AlN [9,10]. Такой механизм довольно подробно изучен в работах [11–13]. Во время начальной стадии роста на буферном слое нитрида алюминия образуются напряженные зародышевые островки нитрида галлия. После достижения ими критического размера происходит неупругая релаксация механических напряжений, в результате чего пирамидальные островки трансформируются в висеры с верхней горизонтальной гранью (0001) и боковыми вертикальными гранями $(1\bar{1}00)$. В работе [13] предложена кинетическая модель, объясняющая временные зависимости длины и радиуса ННК, а также зависимость длины от радиуса ННК на основе эффекта радиального роста ННК и эффекта затенения. В предложенном нами методе требуются дальнейшие исследования для прояснения механизмов зарождения и динамики роста ННК на титановой пленке.

Исследование РЭМ-изображений выращенных образцов показало, что высота максимальных ННК в ансамбле составила $200\ \mu\text{m}$, что соответствует скорости роста $13\ \mu\text{m}/\text{min}$. Эта величина на порядок превосходит максимальную скорость роста GaN ННК, опубликованную в литературе, и на 2 порядка превышает стандартную скорость роста планарного GaN для МОГФЭ. Такая высокая скорость роста GaN ННК может быть достигнута только при очень эффективной диффузии адатомов галлия по подложке и боковым стенкам растущего ННК к его вершине. Мы полагаем, что заострение вершины ННК объясняется именно нехваткой материала, приходящего со стенок ННК.

Спектроскопия фотолюминесценции с высоким пространственным разрешением (микроФЛ) и спектроскопия рамановского рассеяния были использованы для оценки качества выращенных ННК. На рис. 2 приведен спектр микроФЛ одиночного ННК, отделенного от подложки. Для сравнения пунктирной линией показан спектр микроФЛ сплошного эпитаксиального слоя GaN высокого качества. Спектры измерены при температуре $79\ \text{K}$. Ширины линий краевой люминесценции ННК и

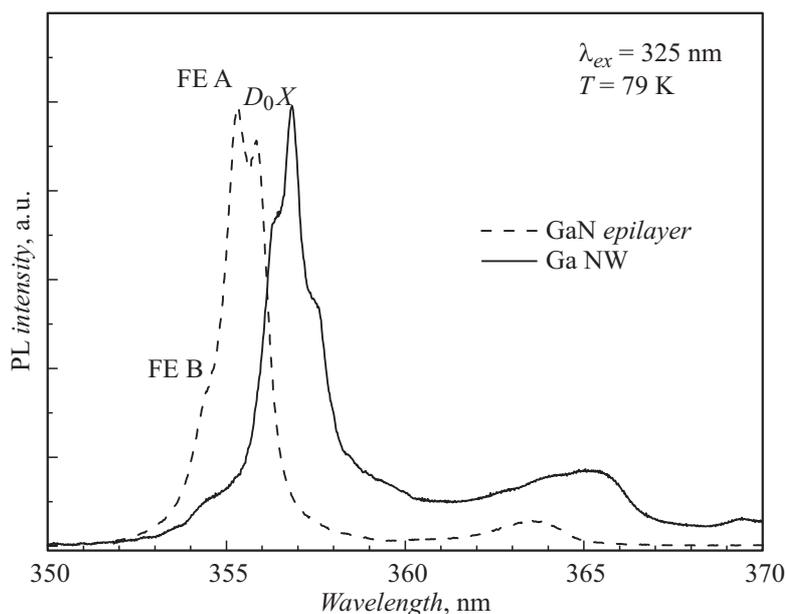


Рис. 2. Спектры микроФЛ одиночного GaN ННК (сплошная линия) и эпитаксиального слоя GaN высокого качества (пунктирная линия), измеренные при температуре 79 К.

сплошного слоя практически совпадают. В обоих спектрах разрешаются свободные и связанный экситоны, что говорит о высоком качестве материала ННК. Разница в спектральных положениях линий связана с механическими напряжениями в образцах: сплошной слой, выращенный на сапфировой подложке, сжат в плоскости подложки, в то время как положение линий люминесценции ННК соответствует ненапряженному материалу.

На рис. 3 приведены поляризованные спектры рамановского рассеяния, полученные от одиночных ННК. Известно, что положение фоновой линии симметрии E_2 (high) в спектре рамановского рассеяния GaN сильно зависит от величины деформации в образце [14]. В нашем случае эта спектральная линия регистрируется при 567.8 cm^{-1} , что свидетельствует об отсутствии какой-либо деформации в ННК. Анализ

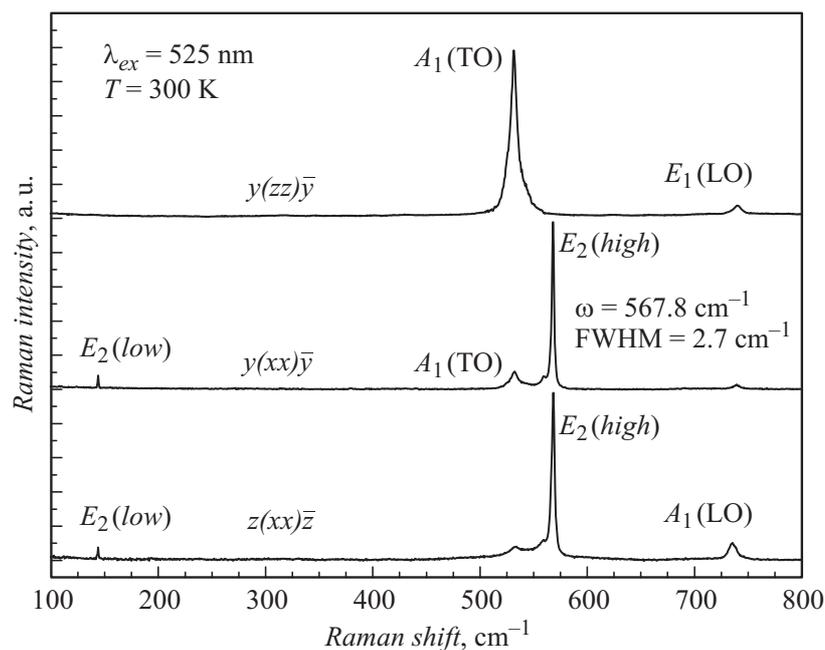


Рис. 3. Поляризованные рамановские спектры одиночных GaN ННК, измеренные при комнатной температуре.

частоты смешанных плазмон-LO-фононных мод в рамановском спектре GaN позволяет проводить оценку концентрации электронов в таких образцах [15]. Положение спектральной линии симметрии $A_1(LO)$, измеряемой в рамановском спектре одиночного ННК, близко к 734 cm^{-1} , что соответствует концентрации электронов не выше 10^{17} cm^{-3} .

Таким образом, реализован принципиально новый подход к проблеме синтеза GaN ННК, заключающийся в использовании сплошных тонких (10–30 nm) пленок титана в процессе роста. Такой способ позволяет обеспечить рост ННК высокого качества с рекордно высокой скоростью более $10 \mu\text{m}/\text{min}$. Это значение на порядок превосходит величину максимальной скорости роста GaN ННК, опубликованную в литературе, и на 2 порядка превосходит стандартную скорость роста планарного GaN для МОГФЭ.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 13-02-12082 и 12-02-00453) и программы президиума РАН „Физика новых материалов и структур“.

Список литературы

- [1] *Lin H.-W., Lu Y.-J., Chen H.-Y.* et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2010. V. 97. P. 073 101.
- [2] *Rozhavskaia M.M., Lundin W.V., Zavarin E.E.* et al. // *Phys. Stat. Solidi. C.* 2013. V. 10. P. 441.
- [3] *Hersee S.D., Sun X., Wang X.* // *Nanoletters.* 2006. V. 6. P. 1808.
- [4] *Sanchez-Garcia M.A., Calleja E., Monroy E.* et al. // *J. Cryst. Growth.* 1998. V. 183. P. 23.
- [5] *Kishino K., Sekiguchi S., Kikuchi A.* // *J. Cryst. Growth.* 2009. V. 311. P. 2063.
- [6] *Fu Y., Yun F., Moon Y.T., Özgür Ü.* et al. // *J. Appl. Phys.* 2006. V. 99. P. 033 518.
- [7] *Oshima Y., Eri T., Shibata M., Sunakawa H., Kobayashi K.* // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2003. V. 42. P. L1.
- [8] *Wagner R.S., Ellis W.C.* // *Appl. Phys. Lett.* 1964. V. 4. P. 89.
- [9] *Bertness K.A., Roshko A., Mansfield L.M.* et al. // *J. Cryst. Growth.* 2007. V. 300. P. 94.
- [10] *Sekiguchi H., Nakazato T., Kikuchi A., Kishino K.* et al. // *J. Cryst. Growth.* 2007. V. 300. P. 259.
- [11] *Landre'O., Bougerol C., Renevier H., Daudin B.* // *Nanotechnology.* 2009. V. 20. P. 415 602.
- [12] *Consonni V., Knelangen M., Geelhaar L., Trampert A., Riechert H.* // *Phys. Rev. B.* 2010. V. 81. P. 085 310.
- [13] *Dubrovskii V.G., Consonni V., Geelhaar L., Trampert A., Riechert H.* // *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 100. P. 153 101.
- [14] *Davydov V.Yu., Averkiev N.S., Goncharuk I.N.* et al. // *J. Appl. Phys.* 1997. V. 82. P. 5097.
- [15] *Emtsev V.V., Davydov V.Yu., Kozlovskii V.V.* et al. // *Semicond. Sci. Technol.* 2000. V. 15. P. 73.