

Исследование физических свойств объемных монокристаллов нитрида галлия

© В.А. Иванцов, В.А. Суховеев, В.И. Николаев, И.П. Никитина, В.А. Дмитриев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 13 января 1997 г.)

Проведено исследование кристаллической структуры и оптических характеристик монокристаллов нитрида галлия (GaN). Кристаллы были выращены из раствор-расплава на основе галлия. Рентгеноструктурный анализ показал, что кристаллы имеют структуру типа вюрцита $2H$ -GaN. По своим люминесцентным характеристикам и спектрам оптического поглощения кристаллы близки к описанным в литературе эпитаксиальным слоям $2H$ -GaN.

Нитриды третьей группы (InN, GaN, AlN) и их твердые растворы являются объектами интенсивного исследования, в первую очередь в связи с перспективами их использования в полупроводниковых источниках излучения в коротковолновой области видимого диапазона и ближнем ультрафиолете. Особое внимание привлекает нитрид галлия — прямозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны $E_g \sim 3.4$ eV (при 300 K), образующий непрерывный ряд твердых растворов с нитридом алюминия ($E_g \sim 6.2$ eV) и нитридом индия ($E_g \sim 1.9$ eV). На основе нитрида галлия выпускают промышленные светодиоды, излучающие в фиолетовой, синей и зеленой областях спектра [1], разработаны лабораторные образцы светодиодов для всего видимого диапазона [2]. Недавно появились сообщения о создании экспериментальных образцов фиолетовых инжекционных лазеров [3].

Все перечисленные приборные результаты получены на основе гетероэпитаксиальных структур. Проблема выращивания монокристаллов нитрида галлия, которые могли бы использовать в качестве подложек для гомоэпитаксии, не решена. До сих пор больших кристаллов GaN не было получено, хотя в этом направлении и предпринимаются постоянные попытки. Наибольших успехов в этой области добились польские исследователи, которые разработали в последние годы метод выращивания нитрида галлия из расплава галлия в атмосфере молекулярного азота при высоком давлении (до 20 Kbar) и температуре ~ 1500 °C [4]. Экстремальные технологические условия этого метода препятствуют быстрому освоению его в промышленности, но позволяют выращивать образцы для проведения экспериментов. Полученные недавно таким способом кристаллы имели максимальные размеры до 10 mm в поперечнике и толщину ~ 0.1 mm [5]. Исследования свойств этих образцов показали некоторую их специфику по отношению к ранее изучавшимся монокристаллическим пленкам нитрида галлия [6,7]. В настоящей работе приводятся результаты исследования свойств монокристаллов нитрида галлия, выращенных также из расплава, однако при существенно более низких температурах и давлениях.

1. Образцы, их состав и структура

Кристаллы GaN были выращены из раствор-расплава, основным компонентом которого был галлий. Рост проводился при постоянной температуре ~ 1000 °C и давлении азотосодержащей газовой среды в камере менее 2 atm. Продолжительность процесса роста составляла от 30 min до 2 h. Образование кристаллов в расплаве происходило спонтанно, без использования затравки. В результате на поверхности и в объеме расплава образовывались отдельные монокристаллы и их сростки, последние достигали 15 mm в поперечном размере. Для измерений обычно отбирались наиболее прозрачные монокристаллы, которые в большинстве случаев имели форму правильного шестигранника (рис. 1). Размер отдельных монокристаллов достигал $2 \times 2 \times 0.03$ mm.

Методом Оже-электронной спектроскопии было показано, что основными элементами, входящими в кристаллы, являются галлий и азот (рис. 2). Рентгеноструктурные исследования показали, что кристаллы имеют структуру типа вюрцита $2H$ -GaN (рис. 3). Измеренные при комнатной температуре параметры решетки $a = 3.186$ Å и $c = 5.185$ Å хорошо согласуются с соответствующими величинами для объемных кристаллов GaN [6].

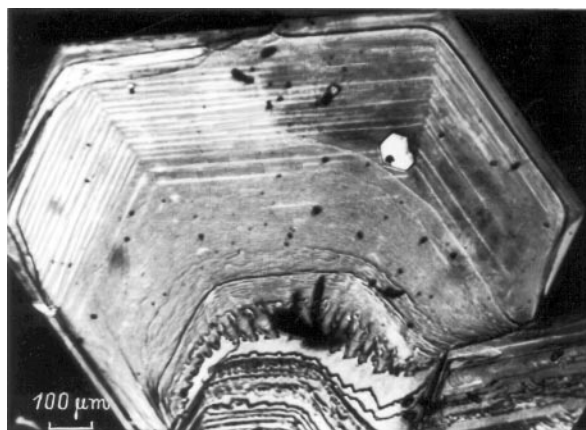


Рис. 1. Монокристалл нитрида галлия.

Полуширина (FWHM) рентгеновской кривой качания на отражении (0002) в геометрии ω -сканирования у отдельных блоков составила ~ 90 arcsec.

2. Оптические свойства кристаллов GaN

При освещении кристаллов ртутной лампой при комнатной температуре визуально наблюдалась яркая желтая люминесценция. Эта люминесценция была особенно интенсивной на границах сростков кристаллов. Такое распределение люминесценции можно объяснить сосредоточением по границам кристаллитов оптически активных примесей и дефектов. Спектры катодолуминесценции, измеренные при температуре 80 К, приведены на рис. 4. Краевая полоса в спектре доминирует над желтой (так называемой дефектной). Это особенно характерно для образцов, которые наиболее прозрачны и люминесцируют слабо (кривая 1 на рис. 4). В целом интенсивность краевой полосы люминесценции выращенных монокристаллов соизмерима с интенсивностью

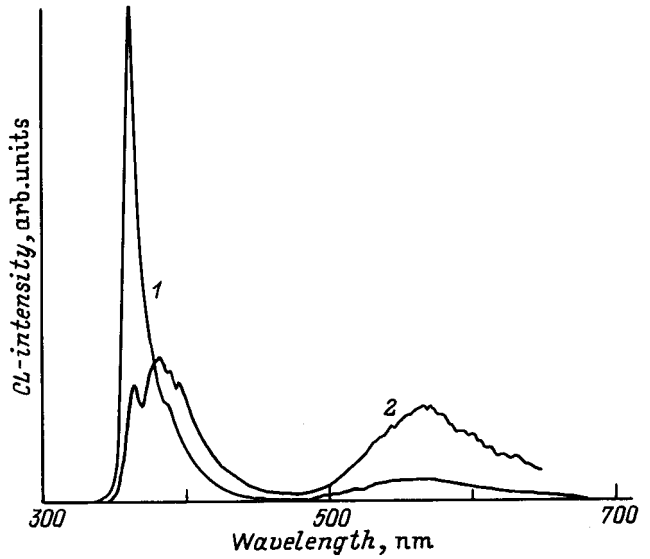


Рис. 4. Спектры катодолуминесценции образцов GaN при $T = 80$ К. Энергия возбуждающих электронов 13.5 keV, ток пучка 14 mA. 1 — монокристалл, 2 — поликристалл.

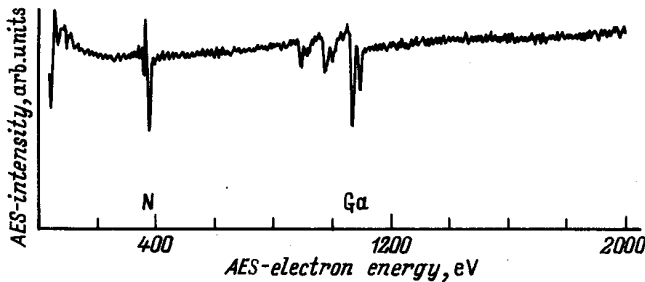


Рис. 2. Оже-электронный спектр, измеренный после кратковременной очистки поверхности кристалла GaN пучком ионов аргона.

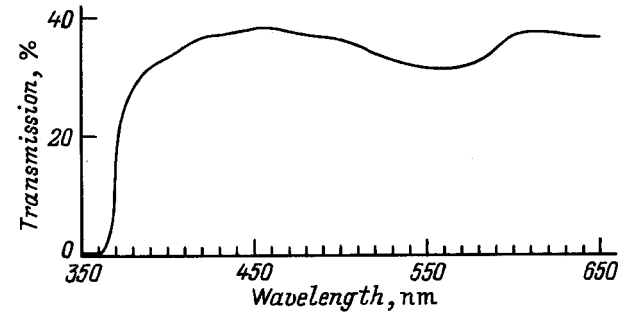


Рис. 5. Спектр оптического пропускания монокристалла нитрида галлия при $T = 300$ К.

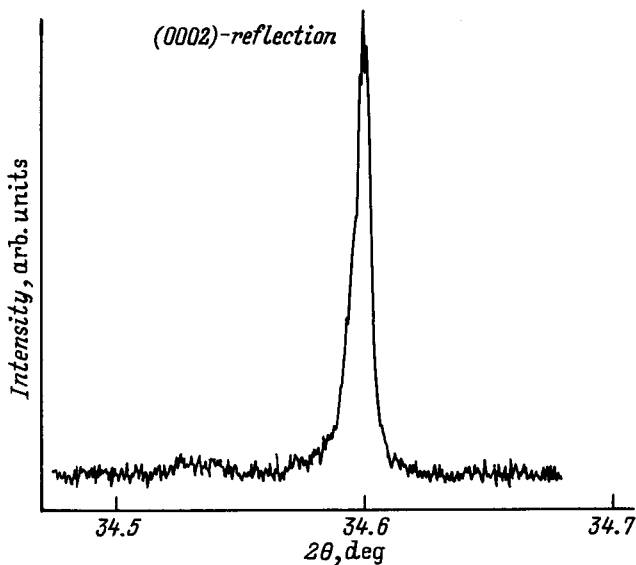


Рис. 3. Рентгеновская кривая качания в режиме $\omega-2\theta$ для монокристалла GaN.

краевой полосы люминесценции эпитаксиальных слоев GaN [7,8] (при эквивалентных условиях возбуждения люминесценции).

Благодаря достаточной прозрачности монокристаллов оказалось возможным измерить спектры оптического пропускания (рис. 5). Энергия края поглощения E_g , определенная по этим спектрам, составила ~ 3.43 eV (при 300 К). Эта величина занимает промежуточное положение между соответствующими значениями для монокристаллов GaN, выращенных при высоком давлении (3.48 eV), и эпитаксиальных слоев GaN, полученных на сапфире (3.40 eV) [9]. Сдвиг края поглощения в коротковолновую сторону в объемном монокристалле по отношению к слою ранее объясняли [9] высокой концентрацией носителей ($n \sim 10^{20}$ cm $^{-3}$) по сравнению с эпитаксиальным слоем (где $n \sim 10^{17}$ cm $^{-3}$), т.е. проявлением эффекта Бурштейна-Мосса [10]. Полученное нами значение края поглощения не противоречит подобному объяснению, поскольку по предварительным

оценкам концентрация носителей в наших кристаллах $N_d - N_a \sim 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (для нитрида галлия при комнатной температуре значение n близко $N_d - N_a$).

Авторы выражают благодарность Д.В. Цветкову и А.С. Зубрилову за проведение катодоллюминесцентных измерений, А.И. Бабанину за измерение Оже-электронных спектров и А.В. Гаврилину за помощь в проведении ростовых экспериментов и полезные советы.

Список литературы

- [1] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh. Appl. Phys. Lett. **64**, 13, 1687 (1994).
- [2] S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, S. Nagahama. Jpn. J. Appl. Phys. **34**, 7A, L797 (1995).
- [3] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamaba, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto. Jpn. J. Appl. Phys. **35**, 1B, L74 (1996).
- [4] S. Porowski, J. Jun, P. Perlin, I. Grzegory, H. Teisseyere, T. Suski. Inst. Phys. Conf. Ser., **137**, 369 (1993).
- [5] G. Nowak, S. Krukowski, I. Grzegory, S. Porowski, J. Banarowski, K. Pakula, J. Zak. MIJ-NSR **1**, article N 5 (1996) (<http://nsr.mij.mrs.org/1/5/>).
- [6] M. Leszynski, T. Suski, H. Teisseyre, P. Perlin, I. Grzegory, J. Jun, S. Porowski, T.D. Moustakas. J. Appl. Phys. **76**, 8, 4909 (1994).
- [7] V. Dmitriev, K. Irvine, G. Bulman, J. Edmond, A.S. Zubrilov, V. Nikolaev, I. Nikitina, D. Tsvetkov, A. Babanin, A. Sitnikova, Yu. Musikhin, N. Bert. Crystal Growth, in press (1996).
- [8] Yu.V. Melnik, I.P. Nikitina, A.S. Zubrilov, A.A. Sitnikova, Yu.G. Musikhin, V.A. Dmitriev. Inst. Phys. Conf. Ser., **142**, 863 (1996).
- [9] H. Teisseyre, P. Perlin, T. Suski, I. Grzegory, S. Porowski, J. Jun, A. Pietraszko, T.D. Moustakas. J. Appl. Phys. **76**, 4, 2429 (1994).
- [10] E. Burstein. Phys. Rev. **93**, 632 (1954).