

03,07,08

## Влияние олова на свойства нитрида галлия, выращенного методом хлорид-гидридной газофазной эпитаксии

© А.В. Осипов<sup>1</sup>, Ш.Ш. Шарофидинов<sup>2</sup>, Е.В. Осипова<sup>1</sup>, А.В. Редьков<sup>3</sup>, С.А. Кукушкин<sup>3,¶</sup>

<sup>1</sup> Институт проблем машиноведения РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Санкт-Петербургский государственный университет,  
Санкт-Петербург, Россия

¶ E-mail: sergey.a.kukushkin@gmail.com

Поступила в Редакцию 4 июля 2024 г.

В окончательной редакции 4 июля 2024 г.

Принята к публикации 5 июля 2024 г.

Слой GaN *n*-типа, легированный оловом был выращен методом хлорид-гидридной газофазной эпитаксии (HVPE). Легирование оловом осуществлялось путем химической реакции с образованием SnCl<sub>2</sub> и его последующим распадом в присутствии NH<sub>3</sub>. Показано, что легирование оловом приводит к исчезновению трещин и уменьшению шероховатости GaN. Исследованы оптические свойства GaN, легированного оловом. Показано, что в рамановском спектре GaN:Sn появляется толстая зона линий в области от 620 до 740 см<sup>-1</sup>, связанная с колебаниями связей Sn–N. Электроны проводимости, возникающие при легировании GaN оловом, поглощают свет в области 2.2–3.3 eV. Методом функционала плотности показано, что атомы Sn сильно взаимодействуют друг с другом в кристалле GaN анизотропным образом, определяя локальную группу симметрии легированного кристалла.

**Ключевые слова:** нитрид галлия, метод функционала плотности, хлорид-гидридная эпитаксия, ионный радиус, рамановский спектр.

DOI: 10.61011/FTT.2024.08.58598.177

### 1. Введение

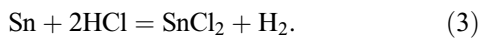
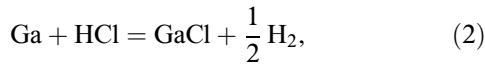
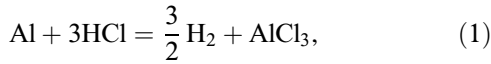
Как известно, нитрид галлия (GaN) обладает целым рядом преимуществ над кремнием: большая ширина запрещенной зоны, высокая электрическая прочность, высокая подвижность электронов, высокая рабочая температура, высокая дрейфовая скорость насыщения электронов [1]. Сочетание высокой концентрации электронов проводимости и высокой подвижности электронов существенно снижает сопротивление GaN транзисторов в открытом состоянии, и, как следствие, энергетические потери в преобразователях мощности [2]. Поэтому весьма актуальной является задача о создании высокой концентрации легирующих веществ в GaN [3,4]. Часто в качестве *n*-примеси используется кремний Si, однако, из-за того, что ионный радиус Si на 30% меньше, чем ионный радиус Ga, GaN, сильно легированный Si, выращенный на сапфире, сильнее растрескивается [5]. Кроме того, после достижения электронной плотности 10<sup>19</sup> см<sup>-3</sup>, она начинает снижаться из-за компенсации носителей заряда [5]. Использование германия Ge в качестве легирующей добавки приводит к появлению большого количества ямок из-за капель Ge. Так как ионный радиус Sn на 17% больше ионного радиуса Ga, то возникает идея об использовании олова Sn вместо Si [5]. Поскольку Sn увеличивает подвижность атомов Ga, то предполагается, что добавка Sn должна также

делать GaN более гладким. И, наконец, олово должно увеличивать коэффициент термического расширения GaN и, следовательно, уменьшать растрескивание GaN на сапфире. Методом металлоорганической эпитаксии из паровой фазы (MOVPE) очень трудно осуществить легирование оловом из-за недоступности соответствующего прекурсора. Метод хлорид-гидридной газофазной эпитаксии (HVPE) известен как наиболее коммерчески успешный метод изготовления подложек из GaN, поскольку он обеспечивает высокую скорость роста при относительно простом контроле типа проводимости и электропроводности за счет легирования примесями. В настоящей работе этим методом выращены образцы GaN, сильно легированные Sn. Прекурсор Sn получался в результате химической реакции Sn с HCl. Исследованы оптические свойства полученных образцов.

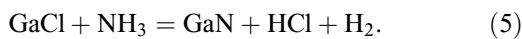
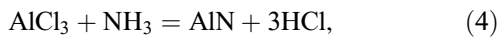
### 2. Методика эксперимента

Рост GaN:Sn осуществлялся методом хлорид-гидридной эпитаксии на подложках SiC/Si и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в установке HVPE. Установка состояла из кварцевого реактора диаметром 76 мм с пятью нагреваемыми зонами с помощью печи резистивного нагрева. В качестве реагентов использовались аммиак (NH<sub>3</sub>) хлористый водород (HCl), а транспортирующим газом служил аргон высо-

кой чистоты (Ar). В качестве источников использовались расплавы галлия (Ga), алюминия (Al) и олова (Sn). Температура в зоне источников варьировалась от 600°C до 850°C в зависимости металла (для Ga ниже, для Al выше). В зоне роста GaN температура составляла 1040°C. Хлористый водород вступал в реакцию с расплавленным металлом, образуя соответствующий хлорид



Полученные таким образом хлориды смешивались с другим реагентом  $\text{NH}_3$  и вступали с ним в реакцию на поверхности подложки



Хлорид олова не вступает в реакцию с  $\text{NH}_3$ , но зато в его присутствии распадается с образованием чистого олова



Термодинамические расчеты показывают, что в идеальной ситуации при давлении 0.01 atm максимальное число распавшихся молекул  $\text{SnCl}_2$  образуется при температуре 840° и равно 26%.

В качестве подложек использовались пластины кремния Si ориентации (111) с выращенным на них слоем карбида кремния кубического политипа SiC–3C толщиной 50–100 nm. Карбид кремния выращивался методом согласованного замещения атомов [6] за счет химической реакции Si с газом CO [7]. Особенностью данного метода роста SiC является отсутствие дислокаций несоответствия решеток и наличие пористого слоя в Si под слоем с SiC [6,7]. Данные подложки отлично зарекомендовали себя при выращивании толстых слоев GaN для светодиодов [8].

Предварительно перед загрузкой в реактор для очищения от ненужных примесей подложки проходили стандартную химическую обработку. Вначале выращивался буферный слой AlN толщиной порядка 500–700 nm при температуре 1080°C за счет реакции (4). Затем на полученном слое выращивался GaN за счет реакции (5) с добавлением олова (Sn) и без него (для сравнения). Пропорция соотношения галлия Ga к олову Sn в реакциях (2) и (3) составляла примерно 10 : 1. Ростовая температура составила 1040°. Совокупный поток аргона Ar составлял 4 l/min, скорость роста GaN была примерно 0.5  $\mu\text{m}/\text{min}$ .

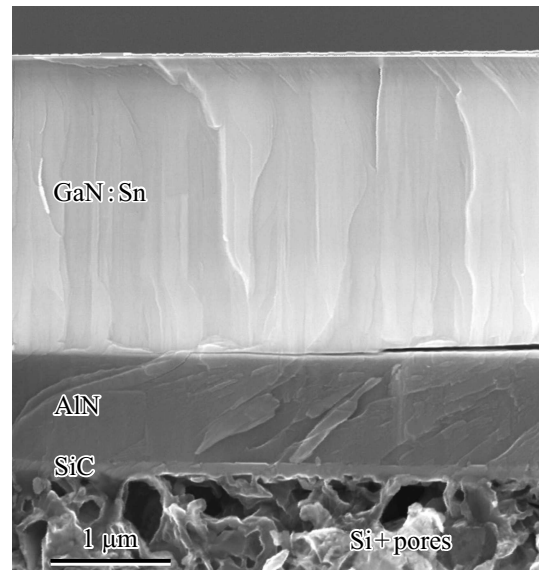


Рис. 1. Изображение среза образца GaN:Sn/AlN/SiC/Si, полученное сканирующим электронным микроскопом.

### 3. Результаты исследований

На рис. 1 приведено изображение среза образца GaN:Sn/AlN/SiC/Si, полученное сканирующим электронным микроскопом. Слой AlN имеет толщину около 800 nm, GaN — 2.5  $\mu\text{m}$ . Под слоем карбида кремния толщиной ~ 100 nm отчетливо видны поры и пустоты в объеме подложки кремния, которые образовались в результате реакции согласованного замещения атомов [6,7].

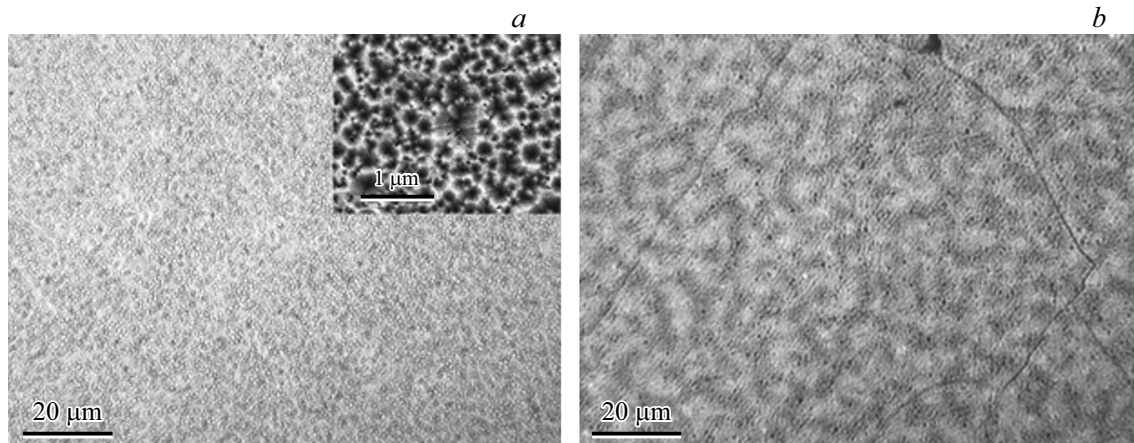
На рис. 2,а приведено изображение поверхности пленки GaN:Sn в оптический микроскоп. Видно полное отсутствие больших трещин, которые присутствуют на образце GaN без олова (рис. 2, б). На вставке к рис. 2, а приведено изображение поверхности пленки GaN:Sn в электронный микроскоп. Шероховатость поверхности GaN:Sn, измеренная оптическим профилометром Zygo NewView6000, была равна приблизительно 10 nm, что примерно в 2 раза меньше шероховатости пленки GaN без олова (19 nm).

Картина дифракции быстрых электронов на отражение с энергией 50 KeV с поверхности GaN:Sn изображена на рис. 3. Видно, что поверхность GaN:Sn полностью соответствует гексагональному кристаллу политипа 2H. Видимые дефекты дифракционной картины типа поликристаллических кругов или аморфного гало полностью отсутствуют.

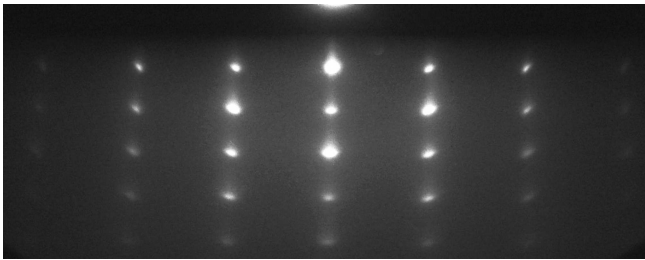
На рис. 4 приведены рамановские спектры образцов GaN/AlN/SiC/Si с оловом и без олова, полученные в одинаковых условиях и измеренные конфокальным рамановским микроскопом WiTec Alpha300R. Рис. 4, а соответствует чистому GaN без легирующей примеси Sn, а рис. 4, б соответствует GaN:Sn при соотношении потоков Ga к Sn 10:1. Основные линии подписаны.

Значения энергии кластера  $\text{Ga}_{47}\text{SnN}_{48}$ , отсчитанные от минимально возможного состояния, в зависимости от группы симметрии

Группа симметрии	P31m	P31c	CC	P63mc	Cmc21	Cm	P3m1	21	P3
Энергия, eV	0.0	0.06	0.14	0.22	0.28	0.42	0.52	0.60	0.60



**Рис. 2.** Изображение поверхности пленки GaN с оловом (a) и без олова (b) в оптический микроскоп. На вставке к части (a) приведено изображение поверхности пленки GaN:Sn в электронный микроскоп.



**Рис. 3.** Картина дифракции быстрых электронов на отражение с энергией 50 KeV с поверхности GaN:Sn, полученная электронографом ЭМР-100.

Видно, что легирование оловом приводит появлению дополнительной зоны линий в области от  $620$  до  $740 \text{ cm}^{-1}$  и исчезновению линии  $A_1(\text{LO})$ . Кроме того, видно, что основная линия  $E_2(\text{high})$  при легировании становится заметно толще у основания. Линия кремния становится слабее примерно в 2 раза, что объясняется поглощением света электронами проводимости, образовавшимися при легировании GaN оловом.

Для изучения природы изменения рамановских спектров при легировании GaN оловом был использован метод функционала плотности с использованием программного обеспечения Medea-Vasp [9]. Во всех расчетах использовались периодические граничные условия по всем трем измерениям, обменно-корреляционный вклад вычислялся с использованием градиентного функционала PBEsol [10]. Для интегрирования по зоне Бриллюэна использовалась сетка  $k$ -точек, генерируемая по схеме

Монхорста–Пака [11], расстояние между которыми было не более  $0.3 \text{ \AA}^{-1}$ . Во всех расчетах использовались псевдопотенциалы, использующие метод проекционных присоединенных волн Блоха (PAW) [12]. Энергия обрезания плоских волн во всех расчетах была равна 500 eV. Вначале был выполнен теоретико-групповой анализ распределения атомов Sn по кристаллу GaN. В качестве исследуемой системы был выбран кластер  $(\text{GaN})_{288}$  из 576 атомов. 6 атомов Ga заменялись на 6 атомов Sn всеми возможными способами и находились все возможные группы симметрии нового кластера. Затем после оптимизации геометрии системы, т. е. минимизации энергии по координатам атомов и объему системы находились наиболее выгодные конфигурации атомов. Расчеты показали, что наиболее выгодной конфигурацией системы, где каждый 48 атом Ga замещен на атом Sn, является конфигурация с группой симметрии P31m (см. таблицу). Она представлена на рис. 5.

Из данных таблицы видно, что замещенные атомы Sn довольно сильно взаимодействуют между собой, причем анизотропно. Если каждый 48 атом Ga замещен на атом Sn, то объем системы увеличивается на 1%, а концентрация атомов Sn становится равной  $9.35 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Расчет рамановского спектра чистого GaN и  $\text{Ga}_{47}\text{SnN}_{48}$  с группой симметрии P3m1 методом функционала плотности представлен на рис. 6.

Из рис. 6 видно, что легирование GaN оловом приводит к исчезновению линии  $A_1(\text{LO})$ , что, скорее всего, объясняется изменением группы симметрии, утолщению основной линии  $E_2(\text{high})$  и появлению новой линии  $\sim 700 \text{ cm}^{-1}$ , связанной с колебаниями связей Sn–N.

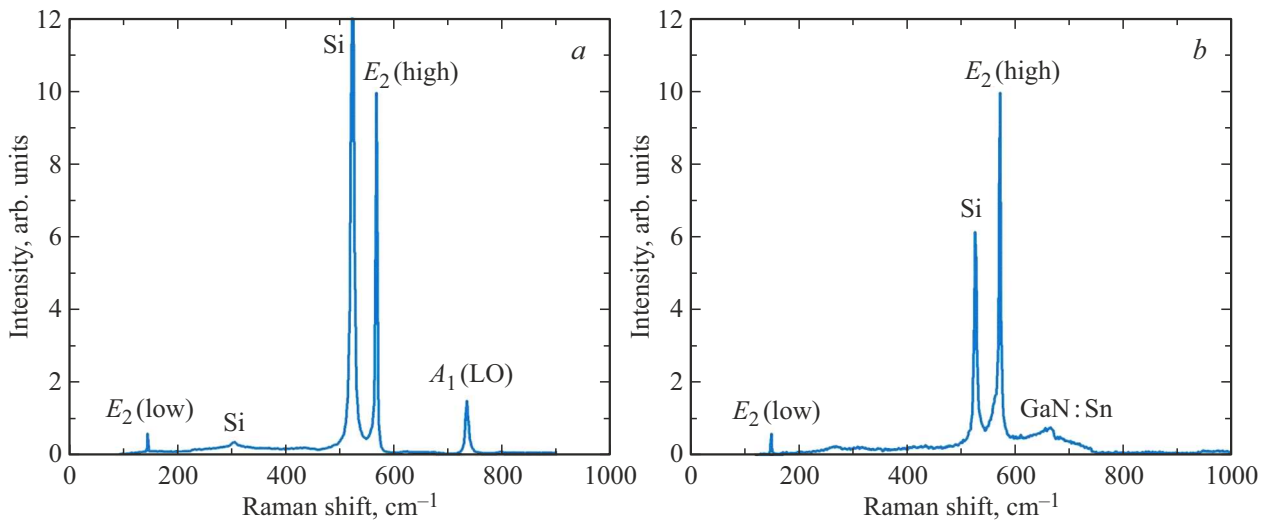


Рис. 4. Рамановские спектры чистого GaN (*a*) и GaN, легированного Sn *b*), полученных в одинаковых условиях.

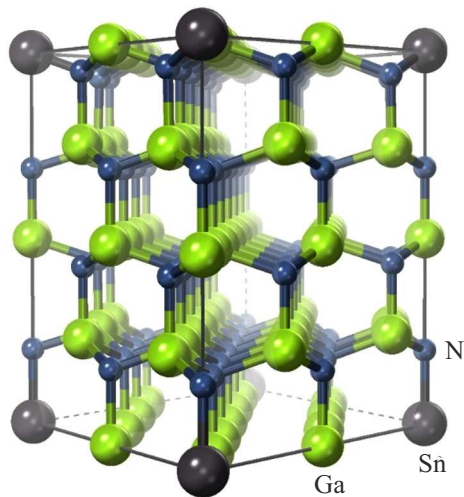


Рис. 5. Наиболее выгодная конфигурация  $\text{Ga}_{47}\text{SnN}_{48}$  с размерами  $a = b = 10.94 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.32 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 60^\circ$ , соответствующая тригональной группе симметрии  $P3m1$ .

Анализ, проведенный методом функционала плотности, показывает, что атомы Sn являются практически неподвижными из-за своей массы, а колеблются лишь атомы N. На рис. 7 показаны направления колебаний атомов N, дающих основной вклад в новую линию рамановского спектра GaN:Sn. В целом можно сделать вывод о том, что моделирование рамановского спектра (рис. 6) хорошо совпадает с экспериментальными данными (рис. 4). Если предположить, что амплитуда новой линии рамановского спектра GaN:Sn ( $680 \pm 60 \text{ cm}^{-1}$ , рис. 4, *b*) прямо пропорциональна концентрации атомов Sn, то сопоставляя экспериментальную и теоретическую кривые, показанные на рис. 4, *b* и рис. 6, *b*, соответственно, можно оценить концентрацию атомов Sn в полученном образце, как  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ .

С помощью эллипсометра WVASE<sup>TM</sup> (0.7–6.4 eV) J.A. Woollam были измерены эллипсометрические спектры образцов с оловом и без олова. После чего стандартными методами [13,14] из них была извлечена информация о диэлектрической проницаемости чистого GaN и GaN:Sn, которая приведена на рис. 8. Видно, что основное различие между ними состоит в дополнительном поглощении света электронами проводимости легированного образца в области 2.2–3.3 eV. Именно из-за этого поглощения линия кремния на рамановском спектре GaN:Sn примерно в 2 раза слабее, чем у GaN, так как излучение лазера поглощается сильнее.

#### 4. Заключение

В настоящей работе методом хлорид-гидридной газофазной эпитаксии выращены образцы GaN, сильно легированные оловом. Показано, что легирование оловом приводит к исчезновению трещин и уменьшению шероховатости GaN, что, по-видимому, связано с более высокой подвижностью атомов Ga в присутствии Sn. Исследованы оптические свойства GaN, легированного оловом. Показано, что в рамановском спектре GaN:Sn появляется толстая зона линий в области от 620 до  $740 \text{ cm}^{-1}$ , связанная с колебаниями связей Sn–N. Установлено, что моделирование рамановского спектра GaN:Sn методом функционала плотности хорошо совпадает с экспериментальными данными. Колебания, дающие основной вклад в линии рамановского излучения, визуализированы. Электроны проводимости, возникающие при легировании GaN оловом, поглощают свет в области 2.2–3.3 eV, делая его менее прозрачным в этой области по сравнению с чистым GaN. Атомы Sn сильно взаимодействуют друг с другом в кристалле GaN анизотропным образом, определяя локальную группу симметрии легированного кристалла. Возможность ле-

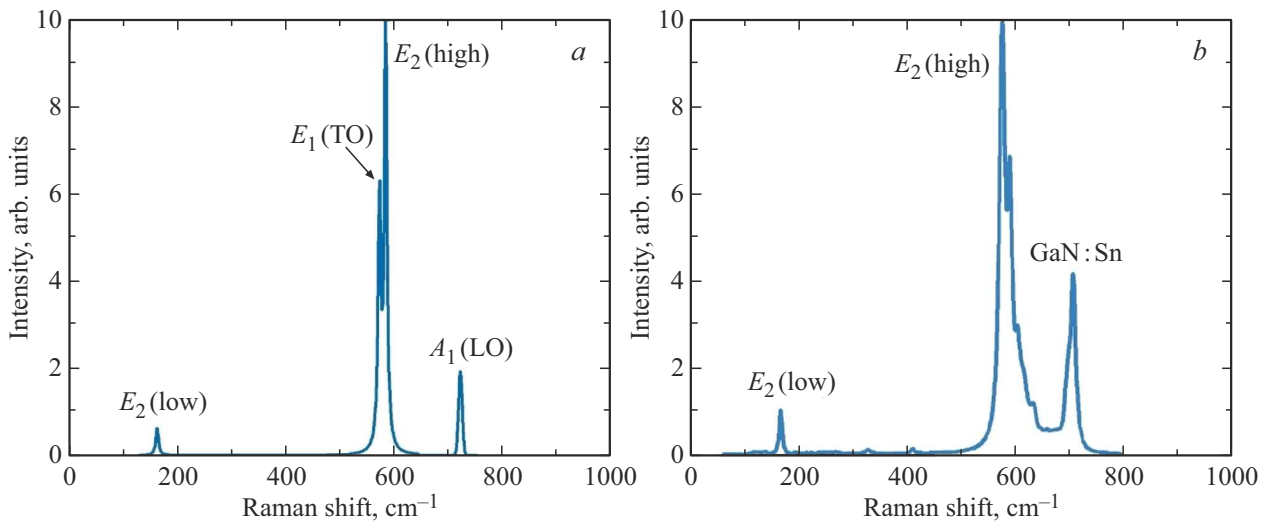


Рис. 6. Рамановские спектры чистого GaN (a) и Ga<sub>47</sub>SnN<sub>48</sub> с группой симметрии P3m1 (b).

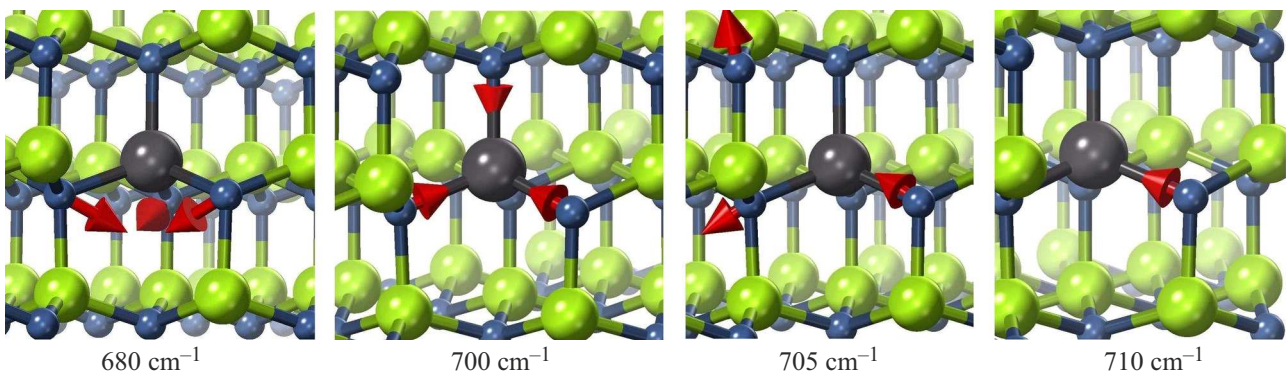


Рис. 7. Визуализация колебаний, дающих основной вклад в новую линию рамановского спектра GaN:Sn. Направление колебаний атомов N показано красными стрелками.

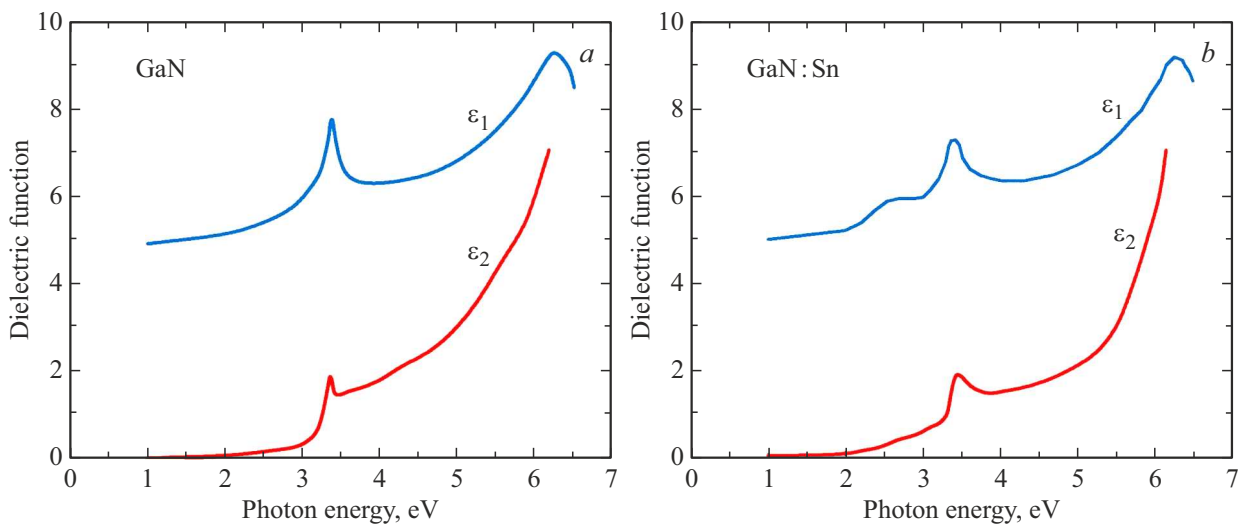


Рис. 8. Зависимость диэлектрической проницаемости от энергии фотонов чистого GaN (a) и GaN, легированного Sn (b), полученных в одинаковых условиях.

гирования GaN примесью *n*-типа с концентрацией до  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  и выше связана с тем, что ионный радиус олова больше, чем у галлия (на 17%). Таким образом, использование добавок с большим ионным радиусом, в частности, олова является весьма перспективным при росте кристаллов  $A^3B^5$  методом хлорид-гидридной газофазной эпитаксии.

### Финансирование работы

А.В. Осипов и Е.В. Осипова выполняли свою часть работы в рамках госзадания ФГУП ИПМаш РАН № FFNF-2021-0001 Министерства науки и высшего образования РФ. С.А. Кукушкин и А.В. Редьков выполняли свою часть работы при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания СПбГУ № 95440344.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] Wide Bandgap Semiconductors / Eds K. Takahashi, A. Yoshikawa, A. Sandhu. Springer, Berlin (2007). 460 p.
- [2] Gallium Nitride-enabled High Frequency and High Efficiency Power Conversion/Eds G. Meneghesso, M. Meneghini, E. Zazoni. Springer, Cham. (2018). 232 p.
- [3] K. Mochizuki. Vertical GaN and SiC Power Devices. Artech House, Norwood (2018). 263 p.
- [4] H.D.Jabbar, M.A. Fakhri, M.J. AbdulRazzaq. Mater. Today: Proc. **42**, 2829 (2021). DOI: 10.1016/j.matpr.2020.12.729.
- [5] K. Hamasaki, K. Ohnishi, Sh. Nitta, N. Fujimoto, H. Watanabe, Y. Honda, H. Amano. J. Cryst. Growth **628**, 127529. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2023.127529.
- [6] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. Condens. Matter Interphas. **24**, 407 (2022). DOI: 10.1134/S1070363222040028.
- [7] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. Russ. J. General Chem. **92**, 584 (2022). DOI: 10.1134/S1070363222040028.
- [8] S.A. Kukushkin, L.K. Markov, A.S. Pavlyuchenko, I.P. Smirnova, A.V. Osipov, A.S. Grashchenko, A.E. Nikolaev, A.V. Sakharov, A.F. Tsatsulnikov, G.V. Sviatets. Coatings **13**, 1142 (2023). DOI: 10.3390/coatings13071142.
- [9] G. Kresse, J. Furthmüller. Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996). DOI: 10.1103/PhysRevB.54.11169.
- [10] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke. Phys. Rev. Lett. **100**, 136406 (2008). DOI: 10.1103/PhysRevLett.100.136406.
- [11] J.G. Lee. Computational Materials Science. CRS Press, Boca Raton (2017). 351 p.
- [12] G. Kresse, D. Joubert. Phys. Rev. B **59**, 1758 (1999). DOI: 10.1103/PhysRevB.59.1758.
- [13] Ellipsometry at the Nanoscale / Eds M. Losurdo, K. Hingerl. Springer, Berlin (2013). 730 p.
- [14] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. Materials **15**, 4653 (2022). DOI: 10.3390/ma15134653.

Редактор Ю.Э. Китаев