

Влияние продолжительности процесса роста на свойства GaN, выращенного методом сублимации

© А.А. Вольфсон, Е.Н. Мохов[¶]

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

(Получена 13 мая 2008 г. Принята к печати 21 мая 2008 г.)

Исследовалось изменение структурных и морфологических особенностей и люминесцентных характеристик толстых эпитаксиальных слоев GaN, выращенных сублимационным сэндвичем-методом, в зависимости от длительности процесса кристаллизации. Для этого, в частности, использовалась сканирующая электронная микроскопия в режимах вторичных электронов и катодолуминесценции с реальным отображением цветовой информации. Было установлено, что за время около 1.5 ч могут быть выращены весьма совершенные слои GaN толщиной до 0.5 мм, поверхность которых практически не имеет люминесценции в видимой области спектра. Однако если увеличить длительность ростового процесса с целью получения слоев большей толщины, то наблюдается ухудшение качества выращиваемого кристалла, которое сопровождается усилением катодолуминесценции его приповерхностного слоя в видимой (преимущественно желтой) части спектра. Обсуждаются причины ухудшения качества слоев GaN в этом случае. Предполагается, что по мере снижения скорости испарения источника убывает количество активного азота вблизи ростовой поверхности.

PACS: 81.05.Ea, 81.10.Bk, 78.60.Hk

1. Введение

Известно, что GaN является одним из наиболее перспективных широкозонных полупроводниковых материалов, используемых для создания оптоэлектронных приборов, в частности эффективных коротковолновых лазеров для систем с оптической памятью [1]. Однако серьезным препятствием на пути совершенствования таких приборов является отсутствие достаточно совершенных подложек GaN, пригодных для создания на их основе разнообразных эпитаксиальных структур. Несомненно наилучшим материалом для этой цели являются пластины самого GaN. Поэтому такое большое внимание уделяется выращиванию объемных кристаллов GaN с целью использования в качестве подложек для наращивания слоев GaN или твердых растворов на его основе.

Известно несколько способов выращивания объемных кристаллов GaN, одним из которых является сублимационный сэндвич-метод [2], применявшийся в данной работе. Этот перспективный метод позволяет выращивать объемные кристаллы GaN с высокими скоростями роста, вплоть до 1 мм/ч [3].

Нами изучалось влияние продолжительности ростового процесса на морфологическое и структурное совершенство выращенных слоев. Оценка их качества проводилась, в частности, по результатам исследования их люминесцентных свойств с использованием сканирующей электронной микроскопии в режиме катодолуминесценции. Это позволило получить представление о пространственном распределении центров люминесценции в связи с реальным структурным совершенством растущего кристалла. Было показано, что при увеличении продолжительности ростового процесса наблю-

дается ухудшение качества выращиваемого кристалла. Обсуждаются причины этого эффекта.

2. Эксперимент

GaN выращивался сублимационным сэндвич-методом, в котором подложка и источник, разделенные узким зазором порядка 3–5 мм (рис. 1), нагревались в темпера-

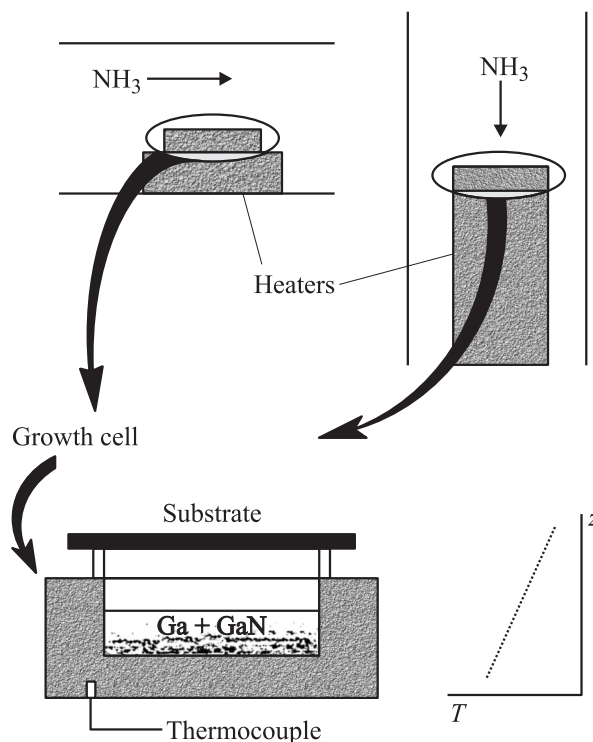


Рис. 1. Упрощенная схема получения кристаллов GaN сэндвич-методом.

[¶] E-mail: mokhov@mail.ioffe.ru

турном поле с осевым градиентом, причем температура источника была выше, чем у подложки, на несколько десятков градусов. Рост велся на подложке SiC или сапфира, в потоке аммиака при температурах 1100–1250°C. Источником паров служил порошок GaN. Скорость роста менялась в пределах 50–400 мкм/ч, а толщина выращенных слоев составляла от 70 до 1200 мкм. Длительность процесса роста была от 15 мин до нескольких часов.

Степень морфологического и структурного совершенства выращенных слоев предварительно изучалась методом оптической микроскопии. Далее проводилось комплексное изучение пространственного распределения люминесценции в видимой области спектра с помощью растровой электронной микроскопии в режимах вторичных электронов и катодолюминесценции с реальным отображением цветовой информации (ЦКЛ-СЭМ-метод [4]). Это позволяло получать информацию о связи топографии образца со спектральным составом и интенсивностью люминесценции в любой точке поверхности. Энергия возбуждающего пучка электронов находилась в пределах 5–20 кэВ, что соответствует глубине проникновения электронов 0.1–2.5 мкм.

Исследовалось распределение катодолюминесценции как по площади ростовой поверхности, так и по толщине выращенного слоя.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Было установлено, что качество выращенных слоев существенно зависит от продолжительности ростового процесса. При малых его длительностях (менее 1 ч)

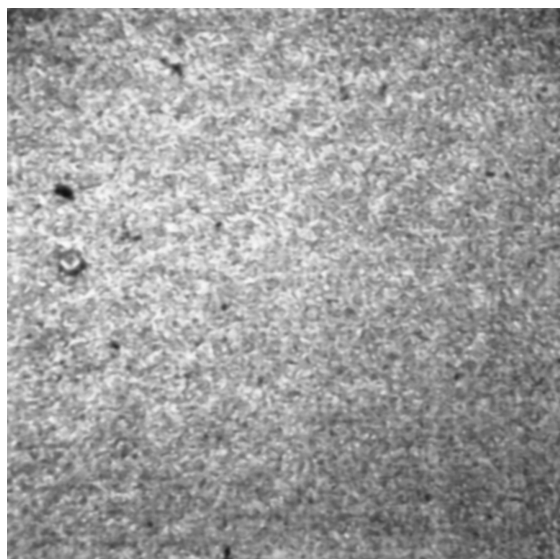


Рис. 2. Морфология поверхности слоя GaN на подложке SiC (в 1 см — 10 мкм). Время роста — 40 мин, толщина слоя — 160 нм.

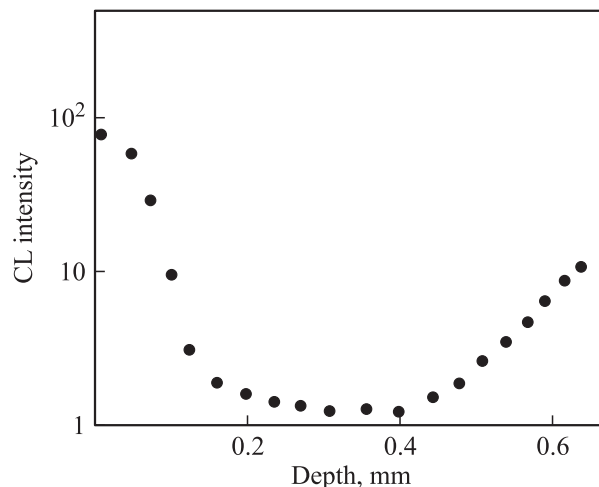


Рис. 3. Распределение интенсивности желтой катодолюминесценции по толщине слоя от интерфейса к внешней поверхности. GaN на SiC, время роста — 2.5 ч.

обычно получались структурно и морфологически совершенные слои GaN толщиной до 0.5 мм. Рельеф поверхности в этом случае выражен слабо (см. рис. 2). Важно отметить, что гладкие слои, не имеющие крупных структурных дефектов, можно было получать при высоких скоростях роста, вплоть до 0.5 мм/ч. Это слои практически не имели люминесценции в видимой области спектра. На просвет такие эпитаксиальные структуры на подложках как SiC, так и сапфира оставались светлыми и прозрачными даже при толщинах слоя более 0.2 мм. Высокое качество этих слоев подтверждается и результатами их комплексного исследования различными физическими методами [5]. Увеличение продолжительности ростового процесса сильно влияло на прозрачность слоя. Слои, выращенные в процессах длительностью в несколько часов, обычно были темными на просвет. Кроме того, наблюдалось ухудшение качества выращиваемого слоя. Его поверхность утрачивала гладкость, на ней возникали значительные неровности. При этом на поверхности образца, особенно в углублениях, наблюдалась интенсивная люминесценция в желтой части спектра.

На рис. 3 показано распределение интенсивности желтой люминесценции по толщине поперечного среза выращенного слоя (толщиной около 700 мкм, время роста — 3 ч). Видно, что интенсивная желтая люминесценция наблюдается вблизи интерфейса. В нижней части слоя, соответствующей начальному периоду роста и далее, в области 150–450 мкм люминесценция почти отсутствует и затем снова возрастает в верхней части слоя, соответствующей завершению ростового процесса.

Описанная выше зависимость люминесцентных свойств выращенных слоев от продолжительности ростового процесса не зависела от типа подложки. Сходные картины мы наблюдали как для SiC, так и для сапфировых подложек при широкой вариации парамет-

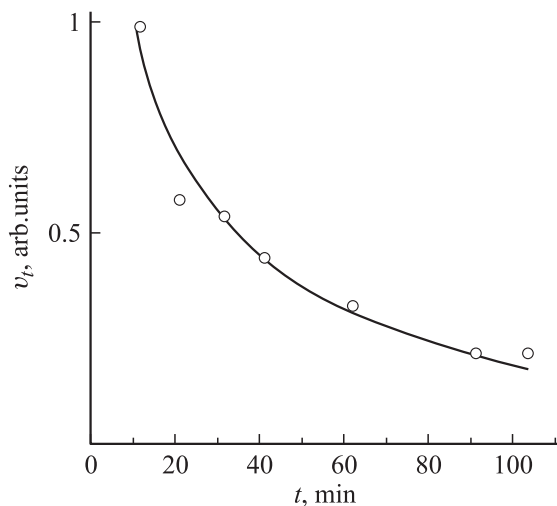


Рис. 4. Зависимость скорости испарения источника (порошок GaN) от продолжительности ростового процесса.

ров ростового процесса. Поэтому изменение характера люминесценции, очевидно, отражает реальные явления, имеющие место в ходе роста кристалла GaN.

Мы полагаем, что причиной, вызывающей ухудшение качества слоя и возникновение интенсивной желтой люминесценции, является отклонение от стехиометрии, связанное с возрастающим обогащением ростовой поверхности избытком галлия из-за дефицита активного азота в зоне роста.

Как известно, желтая полоса люминесценции в GaN может быть связана с дефектами, включающими в себя вакансии азота. Присутствием примесно-вакансионных ассоциатов можно объяснить и наличие голубой и синей полос, наблюдаемых в исследованных слоях. Причиной желтого свечения вблизи интерфейса можно считать напряжения и дефекты, возникающие там вследствие несоответствия решеток GaN и подложки [6]. Дефицит активного азота и связанный с ним процесс выделения свободного галлия может протекать более активно на границе с подложкой вблизи имеющихся там структурных дефектов.

Остается не ясным, почему интенсивность желтой люминесценции значительно возрастает с ростом длительности ростового процесса. Для ответа на этот вопрос необходимо учитывать тот факт, что сублимационный рост GaN ведется в существенно неравновесных условиях, при этом упругость паров Ga недостаточна, чтобы обеспечить его эффективный перенос от источника к подложке. Поэтому предполагается, что перенос Ga происходит в основном в виде микрокапель жидкости [7]. Для того чтобы подобный механизм имел место, требуется присутствие Ga в источнике или возможность его образования за счет разложения порошка GaN. В последнем случае процесс массопереноса был бы стационарным при неизменных условиях в ростовой ячейке.

Однако наши опыты показывают, что при использовании порошка GaN в качестве источника скорость его испарения v_t быстро уменьшается со временем (рис. 4). Этот эффект отмечался и другими исследователями (например, [8]).

Но именно в длительных процессах, когда скорость сублимации GaN снижается, происходит усиление желтой люминесценции, обусловленной дефицитом азота. Поэтому можно предположить, что более быстрый перенос Ga от источника каким-то образом стимулирует поддержание более стехиометрических по азоту условий на поверхности подложки. Это возможно, если предположить, что перенос Ga хотя бы частично происходит в виде метастабильных молекул, включающих в себя активный азот. Именно такой механизм, в котором десорбция и массоперенос Ga осуществляются в виде агрегатов типа Ga-NH₃, рассматривался ранее в [7]. Если время жизни таких агрегатов ограничено, то чем ниже скорость массопереноса, тем меньше активного азота достигает ростовой поверхности.

4. Заключение

При увеличении продолжительности процесса сублимационного осаждения GaN с использованием в качестве источника порошка GaN наблюдается ухудшение структурного и морфологического совершенства растущего слоя, сопровождаемое усилением желтой люминесценции. Кроме того, обнаружено снижение скорости массопереноса GaN в ходе ростового процесса.

Предполагается, что снижение скорости массопереноса приводит к уменьшению количества активного азота и к ухудшению стехиометрических условий на ростовой поверхности.

Список литературы

- [1] H. Morkoc, S. Strite, G.B. Gao, M.E. Lin, B. Sverdlov, M.J. Burns. *J. Appl. Phys.*, **76**, 1363 (1994).
- [2] Ю.А. Водаков, М.И. Карклина, Е.Н. Мохов, А.Д. Роевков. *Изв. АН СССР. Неорг. матер.*, **16**, 537 (1980).
- [3] Yu.A. Vodakov, E.N. Mokhov, A.D. Roenkov, M.E. Boiko, P.G. Baranov. *J. Cryst. Growth*, **183**, 10 (1997).
- [4] G.V. Saporin, S.K. Obyden. *Scanning*, **10**, 87 (1988).
- [5] C. Wetzel, D. Volm, B.K. Meyer, K. Pressel, S.N. Nilson, E.N. Mokhov, P.G. Baranov. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **339**, 453 (1994).
- [6] M. Tchoukueu, O. Briot, B. Gil, G.P. Alexis, R.L. Aulombard. *J. Appl. Phys.*, **80**, 5352 (1996).
- [7] P.G. Baranov et al. *Mater. Res. Soc. Internet J. Nitride Semicond. Res.*, **3**, 50 (1998).
- [8] S. Sakai, H. Sato, T. Suguhara, Y. Naoi, S. Kurai, K. Yamashita, S. Tottori, M. Hao, K. Wada, K. Nishino. *Mater. Sci. Forum*, **264–268**, 1107 (1998).

Редактор Т.А. Полянская

Effect of growth process duration on the properties of GaN grown by sublimation method

A.A. Wolfson, E.N. Mokhov

Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract The changing of morphological, structural and luminescent peculiarities of thick GaN epitaxial layers grown by sublimation sandwich-method as a function of growth process duration has been investigated. The scanning electron microscopy in second electrons and cathodoluminescence (cathodoluminescence regime) have been used to find out the quality of the grown layer. It was possible to observe the distribution and the real colour of the layer visible luminescence. It was found that rather perfect layers with the thickness near 0.5 mm may be grown during the time near 1.5 h. The surface of such layers has a very low luminescence in the visible part of spectrum. But if you use more long growing time to get more thick layer, the quality of the layer becomes worse and the visible (mainly yellow) luminescence of its upper part takes place. The reasons of structural degradation of GaN layers in such situation are discussed. It is assumed that the quantity of active nitrogen near the growing surface decreases when the decrease of the source evaporation velocity takes place.