

УДК 621.315.592

¹Г.К. Сугурбекова, ²Х.А. Абдуллин, ¹Д. Урозаев, ¹Б. Рустем, ¹Д. Алимжанов¹Nazarbayev University and Research Innovation System, Казахстан, г. Астана²Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы

*E-mail: gulnar.sugurbekova@nu.edu.kz

Морфология поверхности и Раман спектры соединений галлия

В настоящей работе представлены результаты исследований микроструктуры и морфологии поверхности нитрида галлия, полученного методом химического осаждения из газовой фазы (CVD) на кремниевой и кварцевой подложках. Изучены спектры комбинационного рассеяния, рентгеновской дифракции и EDAX. Получен нитрид галлия пирамидальной структуры при 760 °С, при нормальном атмосферном давлении, однородный по размерам (1,75 μm) ребра направлены преимущественно перпендикулярно к поверхности подложки высотой 4,59 μm .

Ключевые слова: Нитрид галлия, морфология поверхности, химическое осаждение из газовой фазы (CVD), подложка, поликристалл.

G.K. Sugurbekova, H.A. Abdullin, G. Demeuova, Rustem Bolat, D. Alimzhanov

Surface morphology and Raman spectra of gallium compounds

Results of studies of microstructure and surface morphology of gallium nitride obtained by chemical vapor deposition (CVD) on silicon and quartz substrates were presented in this paper. Raman spectra, X-ray diffraction and EDAX were studied. Gallium nitride with pyramidal structure at 760 °C at normal atmospheric pressure, uniform in size (1,75 μm) and directed mainly perpendicular to the substrate surface height 4,59 μm was obtained.

Key words: gallium nitride, surface morphology, chemical vapor deposition (CVD), substrate, polycrystal.

Г.К. Сугурбекова, Х.А. Абдуллин, Г.Демеуова, Б. Рустем, Д. Алимжанов

Галлий қосылыстарының беттік морфологиясы мен Раман спектрлері

Берілген жұмыста кремний және кварц беттерінде газ фазасынан химиялық тұндыру әдісімен алынған галлий нитридінің микрорұрылысы мен морфологиясының зерттеу нәтижелері келтірілген. Комбинациялық таралудың, рентген дифракциясының, EDAX спектрлері зерттелді. Ұзындығы 4,59 μm бетке перпендикуляр бағытталған және өлшемі бірдей (1,75 μm), 760 °С нормальды атмосфералық қысымда галлий нитриді алынды.

Түйін сөздер: галлий нитриді, беттік морфология, газ фазасынан химиялық тұндыру (CVD), арқау, поликристалл.

Введение

Уникальные свойства нитридов металлов третьей группы делают их очень перспективными для создания на их основе электронных, оптоэлектронных и акустоэлектронных приборов. Уникальный комплекс физико-химических свойств этих материалов позволяет существенно улучшить технические характеристики современных приборов: повысить эффективность светодиодов и лазеров и расширить спектр их

излучения в фиолетово-голубую и ближнюю УФ область спектра, многократно повысить допустимую мощность полевых транзисторов и интегральных схем. Приборы на основе этих материалов могут стабильно работать в более широком диапазоне температур и уровня радиации [1-3].

Морфология поверхности эпитаксиального слоя обусловлена механизмами зарождения слоя и технологическими параметрами, определяющими скорость эпитаксиального роста и соот-

ношения взаимодействующих компонентов в газовой фазе.

В пределах одной структуры морфология может изменяться из-за радиальной неоднородности этих технологических параметров, что вызвано различной концентрацией и соотношением компонентов у поверхности растущего слоя. Выбор технологических параметров существенно влияет на скорость роста и однородность толщины слоев, что должно отразиться и на морфологии поверхности эпитаксиальных слоев.

При недостатке Ga на поверхности структур наблюдается рост большого количества пирамид и наблюдается сильно развитый мелкий рельеф поверхности и поликристаллический рост слоя. Полученные результаты объясняются влиянием геометрических факторов и величины несущего потока азота через источник на транспорт галлия и аммиака к поверхности подложки, а, следовательно, на соотношение компонентов в зоне осаждения эпитаксиального слоя GaN. Были выбраны технологические параметры, обеспечивающие оптимальное соотношение активных реагентов на всей поверхности подложки, максимальную однородность толщины слоёв GaN.

Эксперимент

Для газофазного синтеза нитрида галлия использовали установку с многозонным кварцевым реактором проточного типа и внешними резистивными нагревателями. Конструкция реактора и внутренняя оснастка разрабатывалась с учетом особенностей процесса синтеза нитрида галлия. Поддержание заданной температуры внутри зон осуществлялось внешними трубчатыми резистивными нагревателями. Внутри

кварцевого реактора помещались жидкий галлий и твердый хлорид аммония, разделенные жидкостным затвором, что позволяло поддерживать заданную температуру галлия и хлорида аммония. В третьей (высокотемпературной) зоне находились подложки. Процесс протекал по следующей схеме. При нагревании хлорида аммония происходила его сублимация (NH_3 и HCl), проходя через нагретый галлий, вступали с ним в реакцию с образованием моноаммиаката трихлорида галлия (GaCl_3NH_3). Пары последнего током азота переносились в высокотемпературную зону, где протекал пиролиз GaCl_3NH_3 с образованием нитрида галлия. В качестве исходных компонентов использовали металл 99,99 % и хлорид аммония (ОСЧ), предварительно высушенный над P_2O_5 . Высокочистый азот (99,999 %) служил газом-носителем. В качестве подложек использовали кремний, арсенид галлия и кварц. Поток азота, подаваемого в реактор, составлял 4 л/час. Расход хлорида аммония задавался температурой третьей зоны и варьировался в различных экспериментах в пределах 0,4 – 1,0 г/час ($T_1 = 180 - 300^\circ\text{C}$). Температура галлия (T_2) составляла $470 \pm 10^\circ\text{C}$. Температура зоны пиролиза (T_3) в различных экспериментах варьировалась в пределах $750 - 1100^\circ\text{C}$. Процесс проводили при атмосферном давлении. Среднюю скорость роста слоев нитрида галлия рассчитывали по изменению массы подложки с учетом ее площади.

Поддержание стационарных условий роста требует учета многих факторов. Поток паров галлия поступает в зону роста внутри реактора. Поток аммиачно-хлористоводородно – азотной смеси проходит снаружи. Щель в реакторе, напротив которой расположены подложки, играет роль диафрагмы, разделяющей эти потоки (рисунок 1).

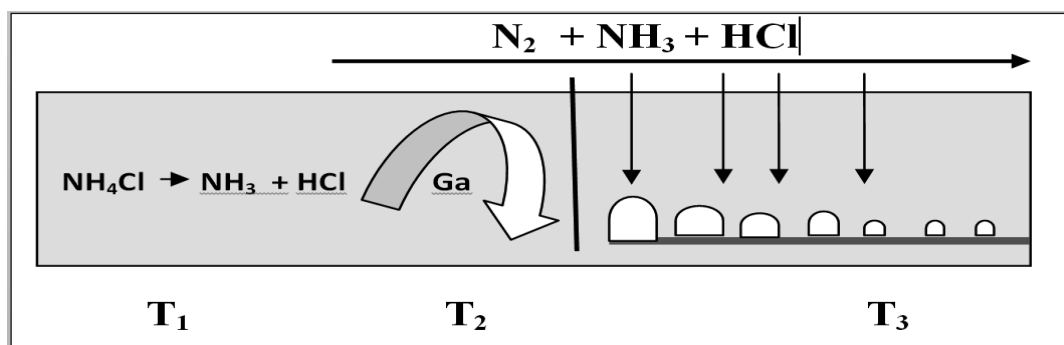


Рисунок 1 – Схема газовых потоков внутри реактора при осаждении нитрида галлия

Молекулы смеси газов диффундируют сквозь пары галлия к подложке, где адсорбируются на каплях галлия и вступают с ними в реакцию с образованием нитрида галлия. Образовавшийся нитрид растворяется в жидком галлии и диффундирует к интерфейсу подложки. Скорость роста наностержней GaN определяется скоростью диффузии смеси газов, которая в свою очередь зависит от концентрации N_2 в газовой смеси, давления паров галлия и расстояния от щели до подложки. Стационарная концентрация нитрида галлия вблизи поверхности первой подложки будет определяться соотношением скоростей образования GaN и его диффузии к границе жидкий металл/кристалл.

Следует отметить, что происходит осаждение нитрида галлия на боковых гранях стержней непосредственно из газовой фазы, приводящее к формированию конусности у стержней. Существенное влияние на результат могут оказывать и другие факторы, такие как последовательность и скорость нагрева и охлаждения зон, место расположения подложек в ростовой зоне, размеры реактора.

Из-за разности коэффициентов термического расширения подложки и нитрида галлия наблюдается появление трещин, что является важной задачей на пути к более надежным и механически стабильным подложкам для изготовления эффективных светодиодов. Высокий уровень внутренних напряжений в GaN структурах, выращенных на сапфире, может приводить к трещинообразованию, возникновению неровностей поверхности, отслоениям, которые значительно уменьшают качество светодиодного чипа. Один из эффективных путей уменьшения подобных напряжений связан с формированием пористых структур в пленке нитрида галлия вблизи грани-

цы с сапфировой подложкой. Подобные структуры вызывают локализацию напряжений в окрестности границы раздела нитрида галлия и сапфира, таким образом разгружая оставшийся объем подложки.

На сегодняшний день, сапфир является наиболее часто используемой подложкой, но, в последние годы, большой интерес вызывает создание структур на основе нитридов с использованием Si подложек, что связано с его уникальными свойствами: низкая цена, большие площади, высокая теплопроводность, возможность легкого отделения подложки от эпитаксиальной структуры. Однако, очень высокая степень несоответствия решеток Si и GaN, а так же большое различие коэффициентов их термического расширения приводит к слишком высокой концентрации дислокаций и трещин и создает большие трудности для выращивания эпитаксиальных структур [4-5].

Определение взаимосвязи температуры подложкодержателя, температуры структуры и профиля ее изгиба позволяет получить ценную информацию о качестве структуры и о процессе эпитаксиального роста.

В процессе роста существует проблема возникновения механических напряжений, из-за которых пленка изгибается и может растрескаться, что обусловлено температурными градиентами в реакторе и рассогласованием параметров кристаллической решетки между эпитаксиальным слоем и подложкой. Кроме этого, на температуру структуры влияют температурный профиль подложкодержателя и параметры роста, такие как давление в реакторе, тип газа-носителя.

Расположение подложек и исходных реактивов располагали согласно температурному профилю печи, которая представлена на рисунке 2.

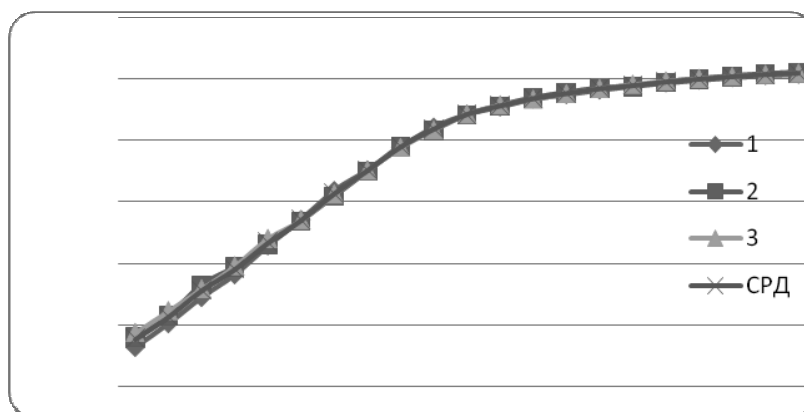


Рисунок 2 – Температурный профиль печи

В зоне нагрева от 180 до 300° С располагали хлорид аммония, на расстоянии 2 см, при 4,5 см – зона 470° С располагали галлий и начиная от 9-10 см располагали подложки. Синтез проводили при нормальном атмосферном давлении с продувкой газа-носителя азота чистоты 99,999 %, скорость подачи азота был равен 4л/ч, скорость NH_4Cl – 2,7 г/ч. Изменяли время синтеза и меняли подложки (кремний, кварц и кремний модифицированный арсенидом галлия).

Результаты и обсуждение

Массивы наностержней нитрида галлия, осажденные на различных подложках: кремнии, кварце, кремнии, покрытом арсенидом галлия, которые были охарактеризованы физико-химическими методами – (РЭМ, рентгеновской дифракции, Рамман спектроскопии, оптической микроскопии).

На рисунке 3 представлены микрофотогра-

фии SEM нитрида галлия, полученного хлоридным газофазным осаждением CVD методом на кремниевой подложке.

Синтез проводили на кремниевой подложке при нормальном атмосферном давлении в течении 56 минут, скорость подачи азота составляла 4 л/ч. Анализ микроструктуры полученных покрытий на подложках, расположенных согласно температурному профилю на расстоянии соответственно а – 8 см, что соответствует температуре 760 ° С, б – 10 см (870 °С), в – 12 см (930 °С), г – 14 см (960 °С), показал, что образуются стержни, концы которых представляют собой шестигранники (рис. 3а – 3г). Размер частиц равен 1-1,3 μm . Из-за несоответствия коэффициентов термического расширения нитрида галлия и подложки при охлаждении происходит растрескивание пленки, появление трещин видно явно на рисунке 4б. Наиболее плотное покрытие получилось при температуре 760°С.

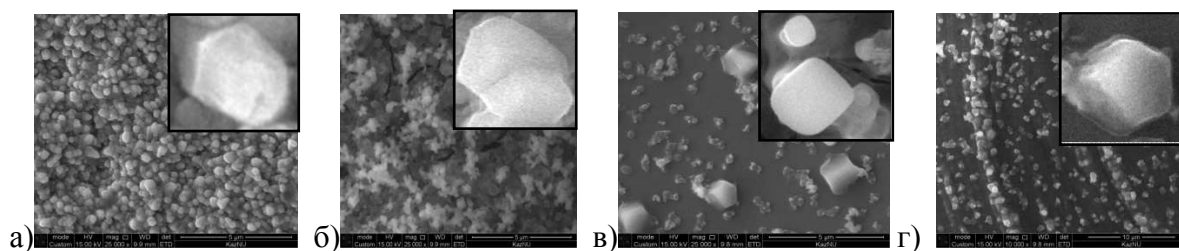


Рисунок 3 – Микрофотографии (РЭМ) нитрида галлия на кремниевой подложке в зависимости от температурного профиля: а-8 см; б -10 см; в -12 см; г- 14 см

Для характеристики полученных соединений были изучены Рамман спектры, рентгеновской дифракции и проведен их элементный

анализ. Спектры комбинационного рассеяния показали образование в системе нитрида галлия (рис.4).

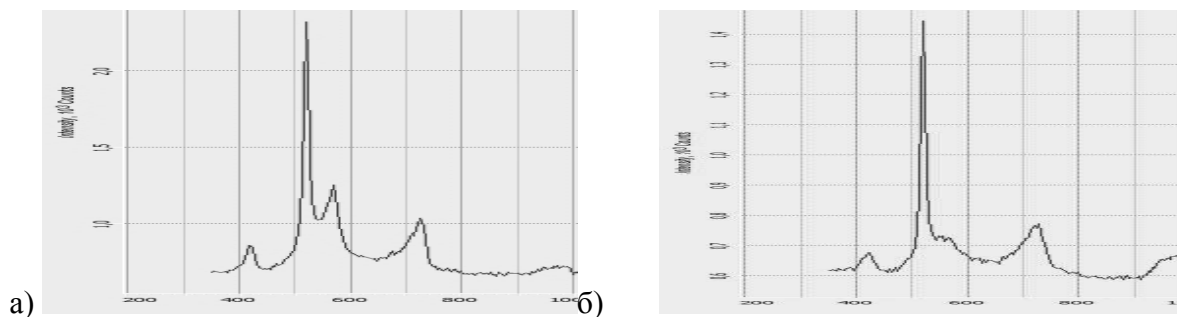


Рисунок 4 – Раман спектры нитрида галлия на а – кремниевой и б – кварцевой подложках

На рисунке 4 ясно видна эволюция четырех рамановских пиков GaN с максимумами 252, 418, 564 и 720 см^{-1} выделенных стрелками. Эти пики начинают выявляться на КР-спектре при температуре 750°C и постепенно начинают доминировать в ходе повышения температуры нитрирования.

Рентгеновская дифракция и рамановское рассеяние света показывают отсутствие смещения периода кристаллической решетки. Известно, что деформация растяжения и сжатия соответствуют сдвигу пика E_2 . Отсутствие сдвига подразумевает, что наностержень является свободным от напряжения.

Применение рамановского комбинационного рассеяния наноматериалов GaN привело к появлению пика с максимумом 418 см^{-1} . Пик был

обнаружен в GaN нанопроводниках, структура вюрцита которых была выращена различными методами [6-7].

Увеличение времени нитрирования способствует образованию нестабильных Ga-N_6 соединений, образуя пик с максимумом 418 см^{-1} . Однако высокая температура обработки преобразует нестабильные структуры Ga-N_6 связи к стабильной фазе Ga-N_4 [7].

Пики рамановских спектров $E_2(\text{high}) = 566 \text{ см}^{-1}$ и $A_1(\text{LO}) = 730 \text{ см}^{-1}$ соответствуют упруго-напряженной структуре вюрцита GaN, и пик 516 см^{-1} связанный с Si [7].

Подтверждением этого являются и результаты рентгеновского анализа, представленного на рисунке 5, на котором показан спектр рентгеновской дифракции нитрида галлия.

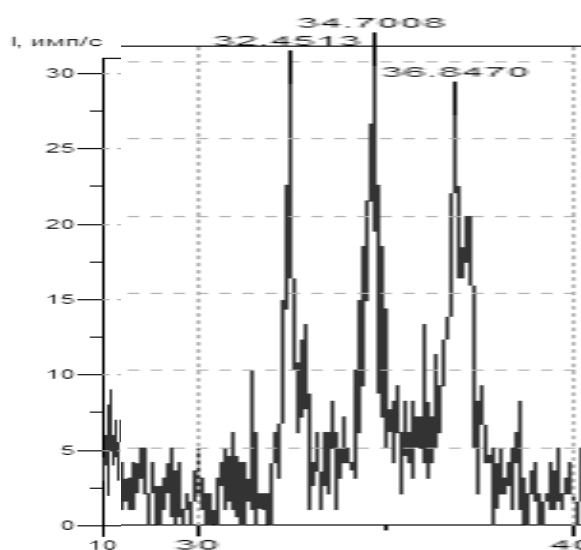


Рисунок 5 – Спектр рентгеновской дифракции нитрида галлия

Морфология и оптические свойства полученных материалов сильно зависят от наличия и качества зародышевого слоя, а также от природы подложки, от ориентации и предварительной обработки подложек [8]. Как морфология полученных структур, так и концентрация точечных дефектов и связанные с ними люминесцентные свойства, сильно зависят от условий роста [9].

Электронная микроскопия позволяет оценить форму, размеры и взаимную ориентацию синтезированных наноматериалов. Электронно-микроскопическое исследование, морфология и химический состав образцов исследовались с помощью растрового электронного микроскопа Quanta 200i 3D (FEI Company), системы рамановского отражения на основе NTEGRA SPECTRA

(NT-MDT) с микрообъективом, лазеры на длину волны 473 нм, рентгеновского дифрактометра Дрон-7 (Буревестник), спектрофотометров Lambda 35 (PerkinElmer) и UV-3600 (Shimadzu) для измерения поглощения, пропускания и отражения различных образцов в широкой области спектра от 185 до 3300 нм и фотолюминесцентного спектрометра Carry Eclipse (Agilent).

GaN осаждается перпендикулярно поверхности подложки, изображения поперечного скола массивов наностержней, выращенных на подложках различного типа в области зоны роста, расположенной ближе к источнику паров галлия представлены на рисунке 6. Согласно данным растровой электронной микроскопии, выращенные кристаллические стержни нитрида галлия имеют форму цветка (рисунок 6).

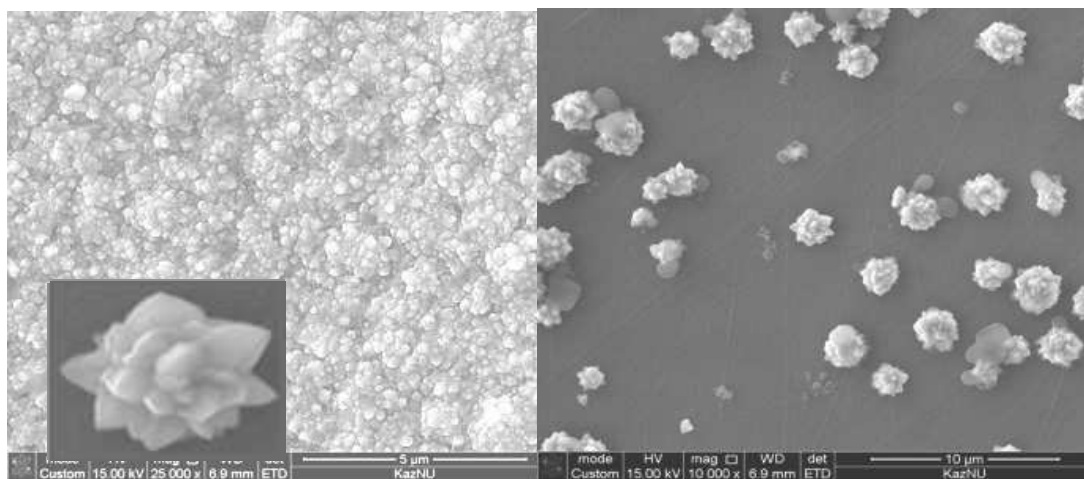
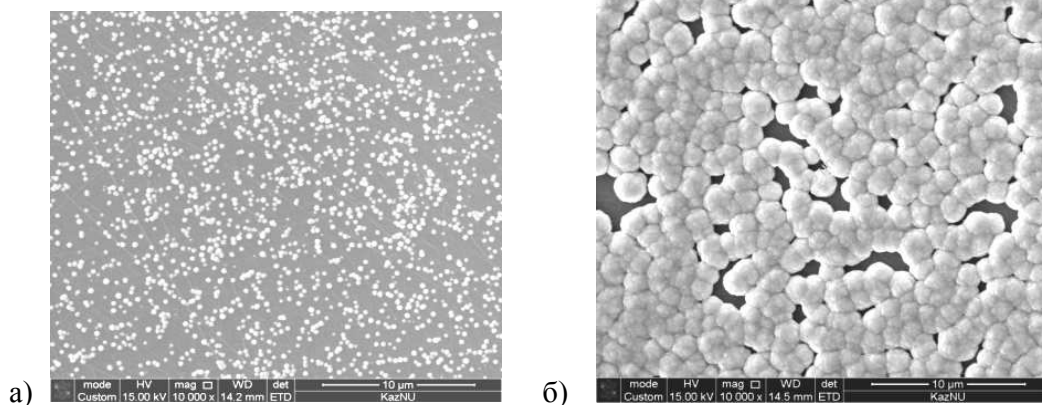


Рисунок 6 – Микрофотографии нитрида галлия на кремниевой подложке

Растущие нанокристаллы имеют определенную ориентацию относительно подложки. Как правило, в этом случае поликристаллический

подслой либо отсутствует, либо представляет собой слой сросшихся относительно крупных хорошо ограненных кристаллов (рисунок 7).



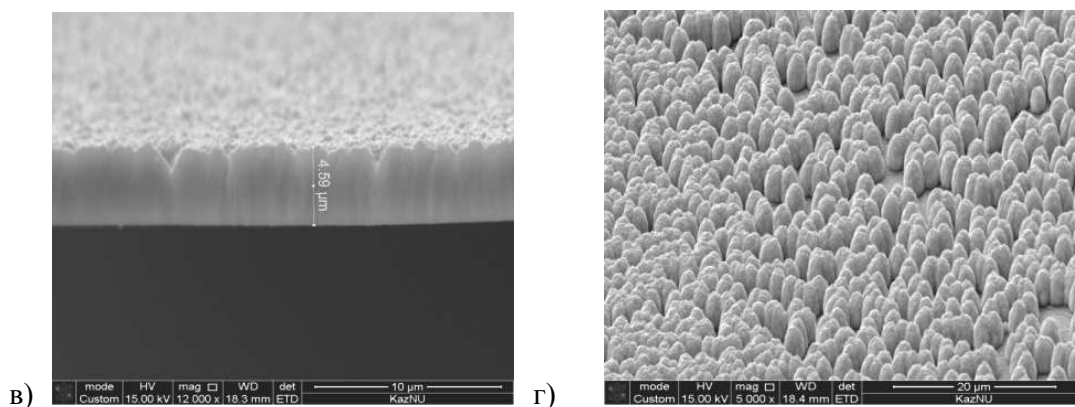


Рисунок 7 – SEM нитрида галлия на кварцевой подложке: а, б – вид сверху при различном разрешении, б – боковой срез, г – вид под углом 75°

Видно, что образцы, полученные на кварцевой подложке, представляют собой массивы наностержней, однородных по размерам (1,75 μm) и направленных преимущественно перпендикулярно к поверхности подложки высотой 4,59 μm (рисунок 7 в, г). С учетом гексагональной (вюрцитной) кристаллической структуры GaN это свидетельствует о преимущественном направлении роста наностержней вдоль кристаллографической оси c (см. рисунок 7).

Дифрактограммы всех исследованных образцов, независимо от типа подложки, содержат только рефлексы, отвечающие межплоскостным расстояниям 002 и 004 кристаллической решетки GaN, а также линии подложки (рисунок 5). Следовательно, образцы представляют собой исключительно массивы наностержней ориентированных вдоль c -оси кристаллической решетки.

Механизм роста наностержней можно интерпретировать таким образом. Начальная плотность нанокapель галлия на подложке определяет плотность наностержней в выращенном массиве. Отсюда понятно, почему более однородные массивы вырастают, как правило, в области, расположенной ближе к зоне испарения галлия. Тот факт, что сходные результаты были получены на подложках различного типа, в том числе на кварце, можно объяснить тем, что поверхность кремния всегда покрыта тонким слоем природного оксида, близкого по свойствам к стеклу. Из-за этого начальные условия формирования массива зародышей были примерно оди-

наковыми для всех исследованных типов подложек. Из полученных результатов следует, что кристаллографическая ориентация подложек в условиях проведенных экспериментов не играет существенной роли. Продemonстрированная возможность получения упорядоченных массивов наностержней нитрида галлия на дешевых прозрачных кварцевых подложках существенно расширяет перспективы их практического применения.

Заключение

Таким образом, метод газофазного осаждения массивов стержней и поликристаллических слоев открывает возможности для контролируемого получения материалов, которые могут использоваться в качестве эмиттеров электронов (холодных катодов), сенсоров, оптоэлектронных устройствах и т.д.

Основными преимуществами метода являются:

- 1) возможность получения материала высокого кристаллического качества при относительно небольших температурах;
- 2) возможность осуществлять селективное осаждение массивов кристаллов на различных модифицированных подложках;
- 3) гибкость метода, позволяющая получать, в зависимости от выбранных условий синтеза, разнообразные продукты, от тонких прозрачных пленок, до упорядоченных массивов микро-стержней.

Литература

- 1 Li C.-P., Lee C.-S., Ma X.-L., Wang N., Zhang R.-Q., Lee S.-T. Growth direction and cross sectional study of silicon nanowires // *Adv. Mater.* – 2003. – Vol.15., № 7-8. – P. 607-609.
- 2 Zhang Y.F., Tang Y.H., Wang N., Lee C.S., Bello I., Lee S.T. Germanium nanowires sheathed with an oxide layer // *Phys. Rev. B.* – 2000. – Vol. 61, № 7. – P.4518-4521.
- 3 Barth S., Hernandez-Ramirez F., Holmes J. D., Romano-Rodriguez A. Synthesis and applications of one-dimensional semiconductors // *Prog. Mater. Sci.* – 2010. – Vol.55. – P. 563–627.
- 4 Gottschalch V., Wagner G., Bauer J., Paetzelt H., Shirnow M. VLS growth of GaN nanowires on various substrates // *J. Cryst. Growth.* – 2008. – Vol. 310. – P. 5123–5128.
- 5 Dirk Ehrentraut, Elke Meissner, Michal Bockowski. *Technology of Gallium Nitride Crystal Growth*. Springer Series in Materials Science. ISBN 978-3-642-04828-9 e-ISBN 978-3-642-04830-2. DOI 10.1007/978-3-642-04830-2
- 6 J.Q. Ning, S.J. Xu, Y.Y. Shan and S.T. Lee. 418 cm⁻¹Raman scattering from gallium nitride nanowires: is it a vibration mode of N-rich Ga-N bond configuration. *Applied Physics Letters*.91.103117 (2007); doi: 10.1063/1.2780081.
- 7 J.Q. Ning, S.J. Xu, Y.Y. Shan and S.T. Lee. 418 cm⁻¹Raman scattering from gallium nitride nanowires: is it a vibration mode of N-rich Ga-N bond configuration. *Applied Physics Letters*.91.103117 (2007); doi: 10.1063/1.2780081
- 8 Varadarajan E., Puvvarasu P., Kumar J., Dhanasekaran R. On the chloride vapor-phase epitaxy growth of GaN and its characterization // *J. Cryst. Growth.* – 2004. – Vol. 260, № 1-2. – P. 43-49.
- 9 Liu H-P., Tsay J-D., Liu W-Y., Guo Y-D., Hsu J.T., Chen I-G. The growth mechanism of GaN grown by hydride vapor phase epitaxy in N₂ and H₂ carrier gas // *J. Cryst. Growth.* – 2004. – Vol. 260, № 1-2. – P. 79-84.