

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ НИТРИДА ГАЛЛИЯ

*Канд. физ.-мат. наук НОВИКОВ В. П.,
докт. физ.-мат. наук, проф. ДОМАНЕВСКИЙ Д. С.,
кандидаты физ.-мат. наук ЖОХОВЕЦ С.В., ИВАНОВ В. А., физ. СТЕЦИК А. Н.,
доктора, профессора АМБАХЕР О., ГОБШ Г.*

*Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси,
Белорусский национальный технический университет,
Технический университет Ильменау (Германия)*

Нитрид галлия – перспективный материал оптоэлектроники. На его основе могут быть созданы светодиоды и инжекционные лазеры, излучающие свет в голубой и ультрафиолетовой области спектра. Кроме того, порошки на основе GaN применяются в качестве люминофоров. Известно также применение этого соединения в виде покрытий с развитой поверхностью в полупроводниковых газовых сенсорах [1].

Нитрид галлия относится к «алмазоподобным» полупроводникам, построенным на основе sp^3 -гибридных связей. Соединения с этим типом химической связи часто кристаллизуются в двух кристаллохимически родственных структурах: вюрцита (гексагональная сингония) и сфалерита (кубическая сингония).

Нитрид галлия, синтезированный традиционным термоаммиачным методом, имеет гексагональную кристаллическую структуру. Эту же структуру имеет нитрид галлия, полученный большинством вариантов методов тонкопленочной технологии (метод газового транспорта, CVD, физическое распыление и т. д.).

В то же время к синтезу кубической фазы GaN проявляется большой интерес. Это связано с тем, что кубическая фаза (цинковой обманки) объективно обладает рядом технологических преимуществ по сравнению с гексагональной. Во-первых, структура цинковой обманки допускает более широкий выбор подложек для эпитаксиального наращивания. Во-вторых, при эпитаксиальном сопряжении кубических решеток механическое напряжение на межфазной

границе релаксирует быстрее вследствие легкости генерации дислокаций [2].

В настоящее время отсутствуют сведения о термодинамических параметрах кубической фазы GaN, однако принято считать, что это соединение является метастабильной фазой по отношению к гексагональному GaN в широком диапазоне условий (Р, Т). Это обстоятельство объясняет сложность синтеза GaN этой модификации.

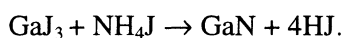
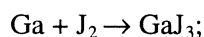
Известно достаточно много сообщений о синтезе кубической фазы GaN. В большинстве случаев нитрид галлия кубической модификации получен в условиях эпитаксиального наращивания. В отличие от гексагональной фазы кубическая фаза GaN формируется в существенно более узких условиях параметров наращивания и выбора подложек. Анализ данных по синтезу кубического GaN показал, что стабильности кубической фазы благоприятствуют дефекты кристаллической структуры. Насыщение дефектами может быть достигнуто как особыми условиями синтеза (большие термодинамические пересыщения и низкие температуры синтеза) [3], так и за счет взаимодействия растущей пленки с неидеальной подложкой. Так, было показано, что при напылении пленки GaN на поверхность кремния возможно получение как кубической, так и гексагональной фазы в зависимости от состояния поверхности подложки. Например, при выращивании на монокристаллических подложках получалась гексагональная модификация нитрида галлия или неоднородный материал. Одновременно при выращива-

нии пленки на пористой подложке, по данным сканирующей электронной микроскопии и катодоллюминесцентных измерений (при толщине

около $2000 \text{ \AA}$), получались сплошные слои нитрида галлия кубической модификации независимо от ориентации исходной подложки.

В предлагаемом методе синтеза были созданы условия для высокого термодинамического пересыщения и одновременно низкой температуры синтеза.

Основная химическая реакция, положенная в основу нашего метода получения:



Для синтеза были взяты навески металлического галлия, кристаллического йода и обезвоженного йодистого аммония. Все реактивы квалификации ОСЧ нагревались выше температуры плавления металлического галлия (27°C) и перетирались в ступе до однородной гомогенной механической смеси. Смесь помещалась в кварцевую ампулу, которая продувалась азотом, помещалась в вертикальную печь. Верхний конец ампулы закрывался пробкой с гидрозатвором. Ампула выдерживалась в печи в течение 16...20 ч при температуре $220\text{...}250^\circ\text{C}$. С целью отгонки не прореагировавших компонентов (J_2 , NH_4J) и летучих продуктов реакции (GaJ_3) температура в печи на последнем этапе синтеза поднималась до $450\text{...}500^\circ\text{C}$ и выдерживалась 15...20 мин. При этом летучие компоненты конденсировались в верхней части ампулы. Содержимое нижней части ампулы извлекалось, растиралось в ступке, кипятилось в соляной кислоте, затем фильтровалось и сушилось. Образцы исследовались методами электролюминесценции и рентгенофазного анализа. Результаты исследований приведены на рис. 1, 2.

Кривая люминесценции по форме близка к кривой Гаусса с полушириной около 100 нм и максимум при длине волны излучения 550 нм. По положению максимума и полуширине линии спектр полученного вещества идентичен спектрам люминесценции гексагонального и кубического GaN. Однако отсутствие тонкой

структуры (узких линий) не позволяет идентифицировать структурный тип полученного материала.

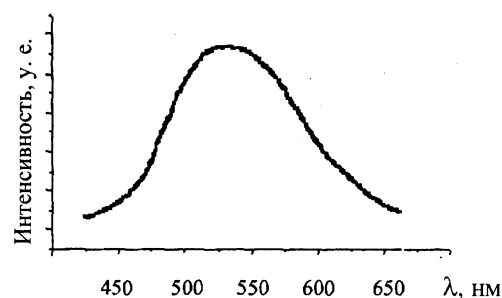


Рис. 1. Спектр люминесценции образца GaN, полученного йод-аммониевым способом

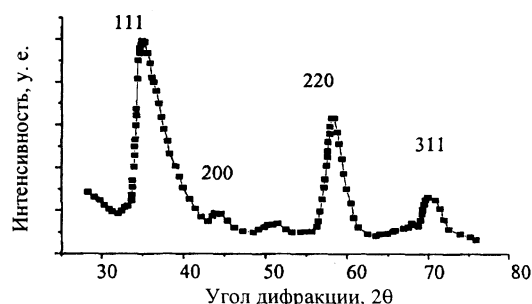
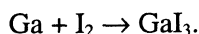


Рис. 2. Рентгенограмма GaN кубической модификации, полученного низкотемпературным йод-аммониевым методом

Вместе с тем рентгенограмма образца сильно отличается (рис. 2) от рентгенограмм GaN гексагональной модификации. Полуширина рентгеновских рефлексов составляла около 2 градусов, что может свидетельствовать либо об нанодисперсности данного образца, либо о наличии в нем большого количества дефектов кристаллической решетки. Основные рефлексы данного образца достаточно хорошо (3 %) идентифицируются в кубической сингонии с периодом решетки $4,4 \text{ \AA}$. Эта величина достаточно близка к периоду решетки сфалеритной модификации GaN ($4,52 \text{ \AA}$) [2]. Расхождение с данными, опубликованными в научной литературе, может быть объяснено высокой концентрацией дефектов кристаллической структуры, связанных с сильно неравновесными условиями синтеза GaN этим методом.

При химическом анализе промежуточных продуктов реакции, сконденсировавшихся на стенках ампулы, а также отходящих газов были обнаружены следующие вещества: GaI_3 , H_2 , I_2 . На основании этого можно сделать следующие предположения о механизме образования GaN . На первой стадии синтеза происходит образование иодида галлия по реакции

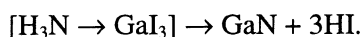


Трехвалентный галлий имеет свободную орбиталь, в то время как аммиак имеет не поделенную электронную пару. Поэтому между этими молекулами возможно образование донорно-акцепторной связи.

$\text{GaI}_3 + \text{NH}_3 \rightarrow [\text{H}_3\text{N} \rightarrow \text{GaI}_3]$ – аммиак, необходимый для этой реакции, возникает в результате диссоциации иодистого аммония



Данный комплекс отщепляет молекулы иодной кислоты, что приводит к образованию конечного продукта



Образование комплекса $[\text{H}_3\text{N} \rightarrow \text{GaI}_3]$ устанавливает связь азот–галлий. В то же время его

образование протекает с низкой энергией активации. По-нашему мнению, формирование этого комплекса существенно снижает температуру синтеза GaN предложенным методом.

Известно эмпирическое правило, согласно которому диффузионная подвижность атомов вещества и связанная с ней рекристаллизация вещества становятся заметными при температуре не менее $2/3$ от его температуры плавления. Для нитрида галлия эта температура должна быть не меньше 1000°C , т. е. существенно выше, чем температура синтеза в предложенном методе. Это означает, что дефекты кристаллической решетки, возникшие при низкотемпературном синтезе, могут накапливаться в высоких концентрациях, стабилизируя тем самым кубическую модификацию этого соединения.

ЛИТЕРАТУРА

1. GaN : Processing, defects and devices / S. J. Pearton, J. C. Zolper, R. J. Shul, F. Ren // J. Appl. Phys. – 1999. – V. 86, № 1. – P. 1–78.
2. Epitaxial growth of zinc blende and wurtzitic gallium nitride thin films on (001) silicon / T. Lei, M. Fanciulli, R. J. Molnar et al. / J. Appl. Phys. Lett. – 1991. – V. 59, № 11. – P. 944–946.
3. Получение кубического GaN молекулярно-пучковой эпитаксией на подложках пористого GaN / В. В. Мамутин, В. П. Улин, В. В. Третьяков и др. // Письма в ЖТФ. – 1999. – Т. 24, № 1. – С. 3–9.