

06

## **Влияние поверхностно-активных веществ на эпитаксиальный рост нитрида галлия, выращенного из газовой фазы в системе Ga–HCl–NH<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>–Ar**

© Ю.В. Жилияев, В.В. Зеленин, Т.А. Орлова, В.Н. Пантелеев,  
Н.К. Полетаев, С.Н. Родин, С.А. Сныткина

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург  
E-mail: zhilyaev@jyuv.ioffe.rssi.ru

Поступило в Редакцию 17 июля 2014 г.

Объектом исследования являются эпитаксиальные слои нитрида галлия, входящие в состав темплейта, выращиваемые из газовой фазы методом хлоридно-гидридной эпитаксии с использованием поверхностно-активных веществ. В качестве поверхностно-активных веществ использовались 5 mass % добавки сурьмы и индия к источнику галлия. Сравнительный анализ полученных результатов показал положительное влияние поверхностно-активных веществ на морфологию эпитаксиальных слоев.

Отсутствие собственных подложек GaN и необходимость реализации физических параметров материала в электро- и оптоэлектронных приборах привело к использованию роста на чужеродных подложках с системой буферных слоев. Буферные слои необходимы для снятия напряжений, вызванных разницей в постоянных решеток между подложкой и эпитаксиальным слоем GaN. Такие сложные структуры называются темплейтами, и они служат подложками при росте приборных структур. Улучшение качества темплейтов до сих пор является актуальной задачей, и для ее решения нами предлагается введение поверхностно-активных веществ [1] в процессе роста. Эпитаксия с использованием поверхностно-активных веществ в зарубежной литературе получила название „Surfactant Mediated Epitaxy (SME)“ [2] — эпитаксия, опосредованная поверхностно-активными веществами. Для исходно-растущего полупроводника поверхностно-активные вещества — это, как правило, специально введенные чужеродные атомы, которые могут воздей-

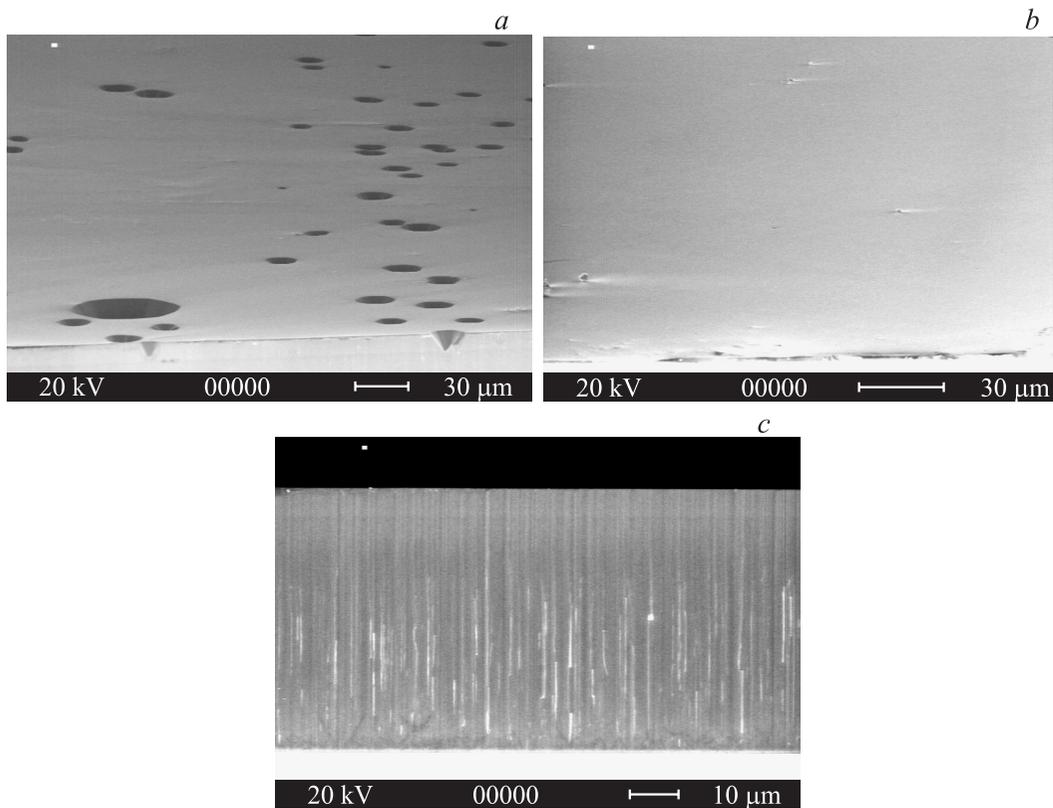
вать на химические реакции, проходящие на поверхности вплоть до возможности изменения механизмов роста (от 3- до 2-мерного) [3].

В данной работе обсуждается эпитаксиальный рост слоев GaN из газовой фазы на темплейтах GaN/AlN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с ориентацией (0001) с раздельным участием атомов In и Sb. Эти атомы ведут себя по отношению к поверхности GaN как поверхностно-активные вещества. Принадлежность атомов In и Sb к поверхностно-активным веществам соответствует критерию, согласно которому размер ионов атомов должен быть больше, чем у ионов кристаллообразующих атомов, в частности, ионов атомов Ga и N (более подробно о критерии см. в [4,5]). Использование других методов роста GaN с участием поверхностно-активных веществ обсуждается в работах [6–12], где показано их положительное влияние на морфологию слоев.

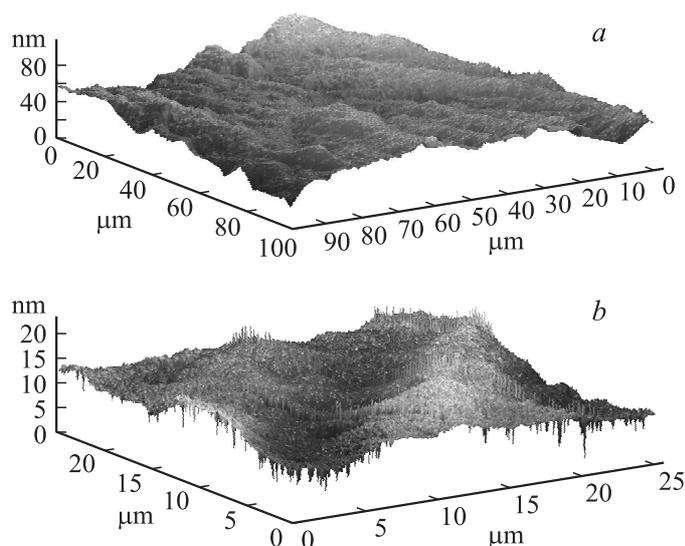
Рост GaN проводился в системе Ga–Al–HCl–NH<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>–Ar. Источники формировали в виде растворов Ga + In и Ga + Sb. Соотношение добавок к Ga по массе составляло ~ 5%. Источники размещали в реакторе при температуре  $T \sim 850^\circ\text{C}$ . Температура роста эпитаксиальных слоев GaN варьировалась от 1000 до 1080°C. Давление в реакторе ~ 1 atm, расход HCl через источник 10 cm<sup>3</sup>/min, расход NH<sub>3</sub> = 600–1000 cm<sup>3</sup>/min.

Результаты сканирующей электронной микроскопии показывают, что при росте эпитаксиального слоя GaN без использования поверхностно-активных добавок на поверхности имеет место большая концентрация V-образных дефектов ( $\sim 5 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$ ). Из рис. 1, а видно, что они зарождаются на границе темплейта и эпитаксиального слоя GaN и связаны с выходом дислокаций на поверхность темплейта. Природа V-образных дефектов проявляется в релаксации на поверхности напряжений, вызванных несоответствием решеток. В общем случае поверхностные напряжения приводят к увеличению площади поверхности растущего слоя. Напряжения неоднородны. Они могут породить волнообразную неоднородную поверхность, в том числе и образование V-образных дефектов. Дополнительной возможностью влияния на эпитаксиальный рост является добавление поверхностно-активных веществ на растущую поверхность. Согласно уравнению Гиббса, этими добавками достигается снижение поверхностной энергии [1] и соответственно морфология выращиваемых слоев сглаживается.

В зависимости от использованного поверхностно-активного вещества изменяется морфология поверхности. Добавление сурьмы умень-



**Рис. 1.** Поверхности GaN, выращенные на темплейтах GaN/AlN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: *a* – без использования поверхностно-активных веществ, *b* – с использованием источника Ga:In, *c* – скол структуры, представленной на фрагменте *b*.



**Рис. 2.** Изображение рельефов поверхностей GaN, выполненных с помощью атомно-силового микроскопа: *a* — без использования поверхностно-активных веществ, *b* — с использованием источника Ga:In.

шило число V-образных дефектов до  $\sim 10^8 \text{ cm}^{-2}$ , однако добавка индия (рис. 1, *b*) приводит к более эффективному уменьшению их концентрации в эпитаксиальном слое GaN. На рис. 1, *c* показан скол образца 1, *b*. Как видно из рис. 1, *b*, граница с вновь выращенным слоем GaN практически незаметна и находится (согласно приведенному масштабу) на уровне  $6.5 \mu\text{m}$  от верхнего края скола; скорость роста  $13 \mu\text{m/h}$ . Аналогичные сколы наблюдались в образцах, выращенных с источником Ga:Sb, при этом скорость роста с теми же условиями была выше и равна  $18 \mu\text{m/h}$ . Отсутствие видимой границы с вновь выращенным слоем GaN указывает на то, что и In, и Sb при исходных концентрациях (5 mass%) малорастворимы в GaN. В процессе роста поверхностно-активные вещества сегрегируют на фронте продвижения атомных ступеней, часть из них может временно встраиваться в пределах 2–4 поверхностных атомных слоев (межатомные расстояния на поверхности могут быть больше, чем в объеме), но по мере

роста выдавливаются на поверхность упругими силами из-за своего большого ионного радиуса. Эти же упругие силы, по-видимому, не дают прорасти дислокациям. Вышеупомянутые механизмы обсуждаются, например, в [13,14]. Таким образом, поверхностно-активные вещества приводят к снижению концентрации прорастающих на поверхность дислокаций (до  $5-8 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$ ) и улучшают морфологию слоев. Исследование поверхностей GaN на атомно-силовом микроскопе Solver Next производства NT-MDT показало, что шероховатость поверхности  $\sim 40 \text{ nm}$ , полученная при росте без использования поверхностно-активных веществ (рис. 2, *a*), больше, чем шероховатость  $\sim 10 \text{ nm}$ , полученная при росте с источником Ga:In (рис. 2, *b*). Для поверхности, выращенной с источником Ga:Sb, шероховатость была  $\sim 15 \text{ nm}$ .

Результаты рентгеновских исследований указывают на удовлетворительное структурное качество эпитаксиальных слоев. Среднее значение полуширины пика рентгеновской дифракции составляет  $\sim 3.5 \text{ arcmin}$ .

Исходя из совокупности проведенных исследований сканирующей электронной микроскопии поверхности, атомно-силовой микроскопии, рентгеноструктурного анализа можно заключить, что введение добавок чужеродных атомов в газовую фазу позволяет влиять на кинетику поверхностных реакций в конденсированной фазе и снизить дефектность интерфейса при переходе от одного слоя нитрида галлия к другому. Это выражается в улучшении планарности поверхности и уменьшении числа V-образных дефектов. Лучшие результаты получены с использованием индия в качестве поверхностно-активных добавок. Таким образом, результаты проведенных исследований являются основой для решения проблемы улучшения качества темплейтов.

Авторы благодарят М. Блондина за помощь в подготовке образцов.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП „Аналитический центр нано- и биотехнологий“ ГОУ СПбГПУ на базе ФГБОУ ВПО СПбГПУ, при поддержке РФФИ (№ 12-08-01127) и программы фундаментальных исследований Отделения физических наук РАН.

## Список литературы

- [1] Базаров И.П. Термодинамика. М.: Физматгиз, 1961.
- [2] Copel M., Reuter M.C., Kaxiras E. et al. // Phys. Rev. Lett. 1989. V. 63. N 6.
- [3] Kern R., Miller P. // J. Cryst. Growth. 1995. V. 46. P. 193–197.

- [4] Семенченко В.К. Поверхностные явления в металлах и сплавах. М.: Госиздат, 1957.
- [5] Зеленин В.В., Корогодский М.Л., Лебедев А.А. // ФТП. 2001. Т. 35. В. 10. С. 1173.
- [6] Zhang L., Tang H.F. et al. // J. Crystal Growth. 2002. V. 242. P. 302–308.
- [7] Foxon C.T., Novikov S.V., Li T. et al. // Phys. Stat. Sol. 2002. V. 192. P. 441–445.
- [8] Zhang L., Tang H.F., Kuech T.F. // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 79. N 19.
- [9] Jin Eun Ok, Dong Wan Jo et al. // J. Kor. Phys. Soc. 2011. V. 58. N 5. P. 1146–1150.
- [10] Gokhale A.A., Kuech T.F., Mavrikakis M. // J. Crystal Growth. 2005. V. 285. P. 146.
- [11] Kruse C., Einfeldt S., Bottcher T. et al. // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 79. N 21.
- [12] Neugebauer J., Zywiets T.K., Scheffler Matthias // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 9. N 5.
- [13] LeGoues F.K., Kesan V.P., Iyer S.S., Tersoff J., Tromp R. // Phys. Rev. Lett. 1990. V. 64. P. 2038.
- [14] Tersoff J // Phys. Rev. Lett. 1995. V. 74. P. 5080.