

УДК 621.315.592

Формування шарів нітриду галію на поверхні сколів монокристалів моноселеніду та півтораоксиду галію

О.О.Балицький, В.П.Савчин, В.І.Васильців

Львівський Національний університет імені Івана Франка, фізичний факультет.
79005 м.Львів, вул.Драгоманова 50

Методами катодолюмінесцентного (КЛ) та рентгеноструктурного аналізу вивчали процеси фазових перетворень на поверхні монокристалів моноселеніду та півтораоксиду галію при їх термообробці в атмосфері аміаку. Встановлено, що при азотуванні моноселеніду галію при температурах до 1070 К утворюється Ga₂Se₃ та дефектний GaN. При підвищенні температури обробки півтораселенід галію зникає. Нітрид галію, утворений на поверхні монокристалів Ga₂O₃ є дефектним при температурі обробки 1270 К і більш досконалий при 1470 К. Поява крайової люмінесценції нітриду галію в азотованих кристалах можлива лише при повільному відпалі кристалів.

Ключові слова: GaN, GaSe, Ga₂O₃, катодолюмінесценція, фазові перетворення.

Стаття поступила до редакції 17.11.1999; прийнята до друку 3.12.1999

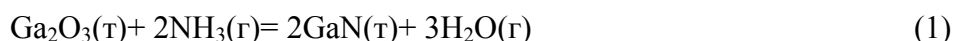
I. Вступ

Поряд з прогресом, досягнутим в останні роки у застосуванні нітридів третьої групи у світловипромінюючих приладах, існує перспектива використання їх у фотоприймальних пристроях, наприклад, сонячних елементах, фотодіодах тощо [1,2]. Поряд з цим сполуки системи A³B⁶ вже зарекомендували себе, як привабливі для потенційного застосування у гетероструктурах на їхній основі, наприклад, на основі термоокислених селенідів галію [3]. У зв'язку з цим викликає певний інтерес створення гетероструктур, наприклад, типу GaN-GaSe

та дослідження їх властивостей.

Синтез нітриду галію при термообробці Ga₂O та Ga₂O₃ в атмосфері аміаку описаний в [4,5]. Як показує термодинаміка реакції синтезу GaN з газоподібного Ga₂O [4], цей процес є можливим при температурах, вищих за 1370 К. Як стверджують автори роботи [5], утворення GaN азотуванням кристалів Ga₂O₃ можливе при температурах понад 1070 К.

Поряд з цим, порахувавши стандартну вільну енергію Гіббса реакції:



визначену як

$$\Delta G_f^T(\text{продуктів}) = \Delta H_f^0(\text{продуктів}) - T \Delta S^0,$$

де $\Delta S^0 = S^0(\text{продуктів}) - \Sigma S^0(\text{реактантів})$, ми можемо визначити температуру, при якій

$\Sigma \Delta G_f^T = 0$, і вище якої термодинамічно вигідне протікання реакції (1). Ця температура, обчислена на основі даних з [6], рівна 991 К, що непогано узгоджується з

експериментальним значенням, вказаним у [5]. Порівнюючи ентальпії утворення Ga_2O_3 та $GaSe$ [6], зауважимо, що ентальпія утворення оксиду значно більша, ніж для селеніду (-1089 кДж/моль та -165 кДж/моль відповідно), що вказує на можливість синтезу GaN в атмосфері аміаку при значно нижчих температурах ($T > 800$ К).

Отже, мета даної роботи полягала у вивченні процесів формування нітриду галію на поверхні сколів монокристалів $GaSe$ та Ga_2O_3 при їх термообробці в атмосфері аміаку.

II. Методика досліджень

Шари нітриду галію формувалися внаслідок реакцій заміщення на поверхнях сколів монокристалів $GaSe$ та Ga_2O_3 при атмосферному тиску протічного аміаку у горизонтальному реакторі (виготовленому з кварцового скла), який розміщувався у нагрітій до відповідної температури електропечі. Попередньо реактор, у який були поміщені досліджувані зразки, протягом 0,3-0,5 год. промивали азотно-аміачною сумішшю. Під час азотування температура пічки підтримувалась в межах ± 3 К. Підкладками служили монокристалічні зразки ϵ - $GaSe$, вирощеного методом Бріджмена, та β - Ga_2O_3 , вирощеного оптичним зонним плавленням. Азотування проводилось протягом 0,5-1 год в інтервалі температур 970-1120 К для $GaSe$ і 1270-1470 К для Ga_2O_3 . Верхня межа температурного інтервалу азотування $GaSe$ обмежувалась температурою плавлення даної сполуки-1233 К. Використовували як швидке охолодження, яке забезпечувалося зануренням реактора із зразком у воду, так і повільне при поступовому (близько 5 К/хв.) зниженні температури в печі.

Для встановлення закономірностей у процесах фазових перетворень при азотуванні $GaSe$ та Ga_2O_3 проводили катодолюмінесцентні (КЛ) та рентгеноструктурні дослідження. Слід відмітити, що метод КЛ успішно застосовувався для вивчення процесів окислення ряду халькогенідів II, III та IV груп [7-9]. При цьому зміни у спектрах КЛ від глибини проникнення електронів (тобто від їх енергії) дають інформацію про

розподіл відповідних фаз у товщині сформованих шарів. Крім цього, еволюція спектрів КЛ при зміні режимів формування шарів може дати додаткову інформацію стосовно їх структурної досконалості.

КЛ дослідження проводились у високовакуумній системі з електронною гарматою, яка забезпечувала енергію електронного пучка в межах 3-10 кеВ. Люмінесценція збуджувалася при 77 К короткими (2-3 мкс) електронними імпульсами і реєструвалася фотопомножувачами у спектральному інтервалі 1,1-4,0 еВ з допомогою системи імпульсного синхронного детектування. Саме цей спектральний інтервал є найбільш інформативний, оскільки йому відповідають і спектри люмінесценції GaN [10-14], і підкладок, на яких формувалися шари GaN , а також додаткових фаз, які при цьому утворюються [8,9].

Для рентгеноструктурного аналізу використовували як азотовані монокристалічні зразки, так і порошкоподібні зразки, отримані азотуванням подріблених монокристалів. Рентгенограми знімались в діапазоні 10-80° з кроком 0,02° на рентгєнівському дифрактометрі ДРОН-3 з мідним антикатодом.

III. Еспериментальні результати та їх обговорення

На рис.1 наведені спектри КЛ термообробленого в аміаку монокристала Ga_2O_3 . Вигляд цих спектрів залежить як від температури азотування, так і від способу охолодження оброблених зразків. Так після швидкого охолодження у спектрах КЛ Ga_2O_3 , азотованого при 1470 К протягом 1 год., проявляються два піки при 3,2 та 3,3 еВ (рис.1а), а після повільного охолодження додатково досить різко виділяється смуга при 3,4 еВ (рис. 1б), яка, як свідчать літературні дані [10,11], зумовлена крайовою люмінесценцією нітриду галію. Зокрема, в роботі [10] при дослідженні спектрів КЛ монокристала GaN спостерігалася інтенсивна крайова смуга при 3,4 еВ та менш інтенсивна "жовта" люмінесценція при 2,1-2,2 еВ, в той час як у

полікристалічному GaN крайова смуга практично зникає одночасно з появою серії смуг при 3,2-3,35 еВ та ростом інтенсивності "жовтої" люмінесценції. Аналогічний результат був отриманий і в роботі [11], де досліджувалась фото- та

електролюмінесценції спостерігався зсув "жовтої" смуги від 2,0 до 2,2 еВ залежно від прикладеного потенціалу [11]. Подібну картину спостерігали і в роботі [12], де докладно вивчена "жовта" дефектна люмінесценція. Зокрема виділено смуги 2,2

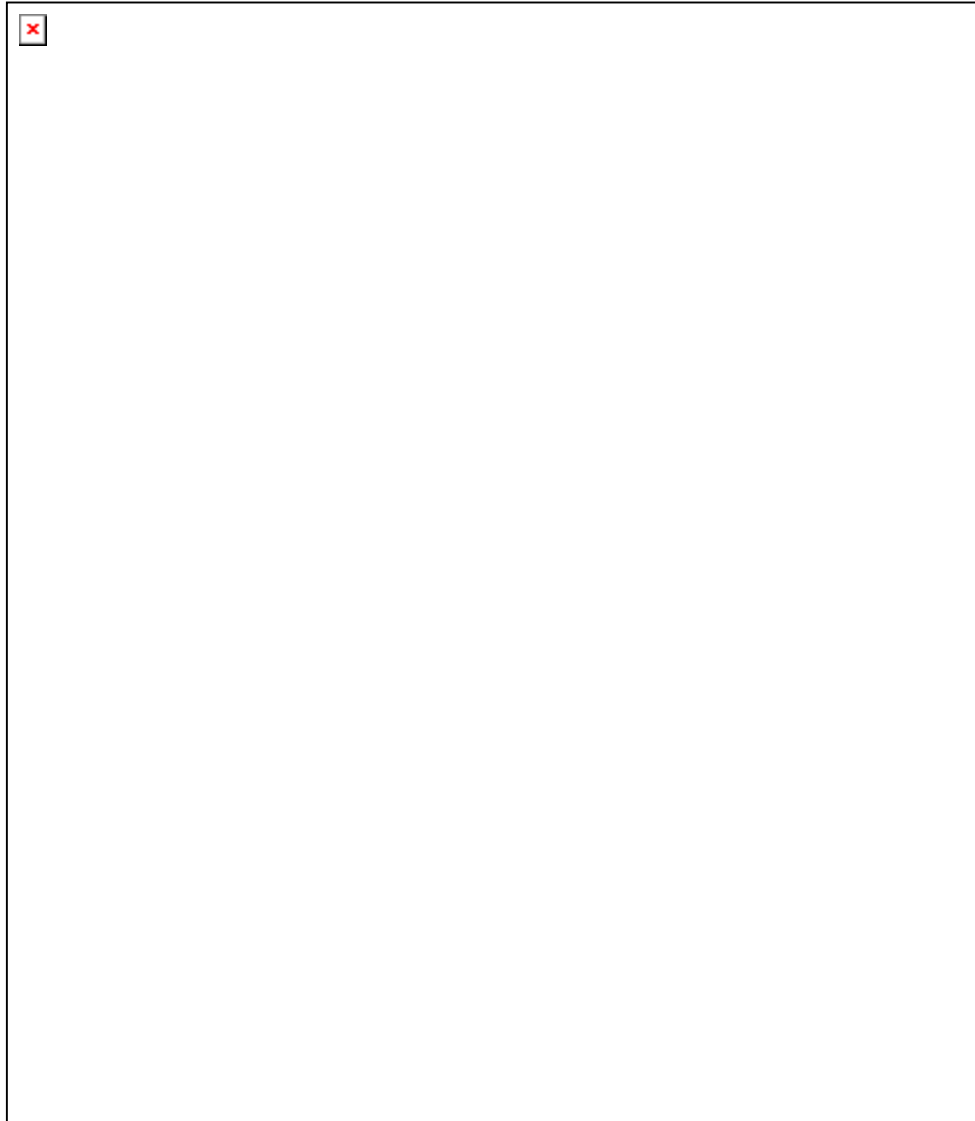


Рис.1. КЛ спектри β -Ga₂O₃, термообробленого в атмосфері аміаку протягом 0,5 год. при 1470 К (а, б) і 1270 К (в) після швидкого (а, в) та повільного (б) охолодження: 1 – енергія електронів E_p=9 кеВ, 2 E_p=5 кеВ. Вставка: залежність інтенсивності низькоенергетичної (1) та високоенергетичної (2) смуг КЛ β -Ga₂O₃, азотованого при 1270 К, від глибини проникнення електронів.

електролюмінесценція плівкових та кристалічних зразків GaN. Щодо природи смуг в області 3,2-3,4 еВ, то автори [12] пов'язують їх з переходами між донорно-акцепторними рівнями.

У спектрах фотолюмінесценції плівкових та кристалічних зразків GaN виділяється крайова та "жовта" смуги при 3,4 та 2,16 еВ, відповідно, тоді як у спектрі

еВ, 2,4 еВ, 2,6 еВ та 2,8 еВ, природа яких пов'язується з переходами між глибокими рівнями домішок (V_{Ga}-Si_{Ga} та V_{Ga}-O_N). В цій же роботі показано, що останні три смуги спостерігаються при низьких температурах (до 70 К), в той час як при вищих температурах переходи стають безвипромінювальними. В цій роботі єдина стабільна при азотній температурі смуга (2,2

еВ) пов'язана з переходом $V_{Ga}-O_N$ (вакансія галію - атом кисню на азотній вакансії). В роботі [13] теоретично уточнено перехід між $V_{Ga}-O_N$ рівнями, що становить 2,15 еВ. В роботі [14] досліджено також "червону" люмінесценцію при 1,6-1,8 еВ. Автори не дають чіткого пояснення природи цієї смуги, а лише зазначають її більшу інтенсивність в нітриді галію, легovanому вуглецем.

Залежність інтенсивності смуг від енергії електронів (в межах до 10 кеВ) в азотованому при 1470 К Ga_2O_3 є монотонною (рис. 1б, крива 2) і не вказує на наявність границі розділу чи на присутність

в плівці інших фаз, тобто плівка нітриду галію при даній температурі азотування за товщиною перевищує максимальну глибину проникнення електронів і є однорідною. Відсутність відчутної люмінесценції в інфрачервоній області спектру ми пов'язуємо з високою структурною досконалістю утвореної плівки нітриду.

На рис.1с представлений спектр люмінесценції $\beta-Ga_2O_3$, азотованого при 1270 К протягом 0,5 год. (швидке охолодження), та залежність інтенсивності окремих смуг від енергії (тобто глибини проникнення) електронів (рис. 1с; *вставка*). У спектрі КЛ спостерігаються інтенсивна

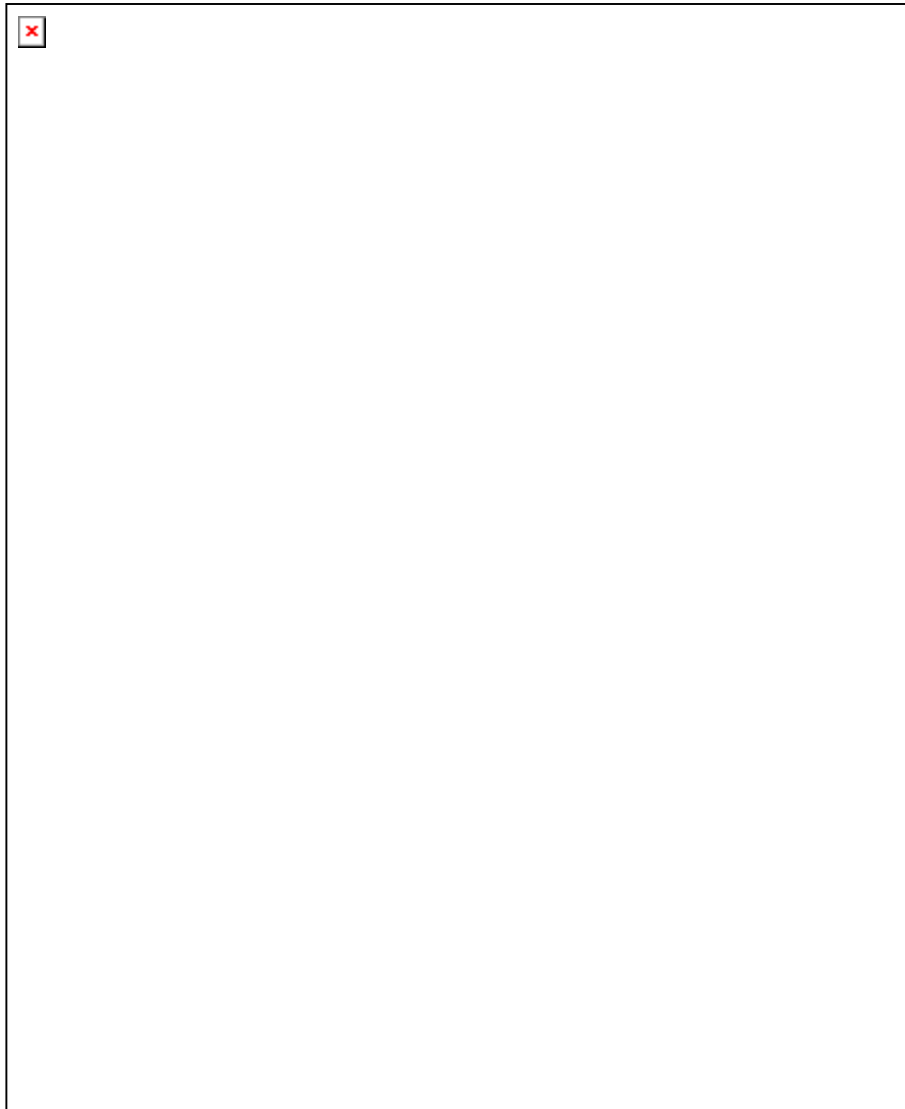


Рис.2. КЛ спектри (суцільні лінії) та їх представлення гаусіанами (пунктирні лінії) низькоенергетичної області свічення кристалу $\beta-Ga_2O_3$, азотованого протягом 0,5 год. при 1270 К (а); кристалів $\varepsilon-GaSe$, термооброблених в атмосфері аміаку протягом 0,5 години при 970 К (б); та при 1070 К(в). ($E_p=9$ кеВ)

смуга з максимумами в області біля 1,6 еВ, інтенсивність якої суттєво не залежить від енергії електронів (відповідає люмінесценції GaN) та широка високоенергетична смуга при 3,3 еВ, інтенсивність якої різко спадає із зменшенням енергії електронів (рис.1 б; *вставка*). Остання смуга відповідає свіченню власних дефектів у Ga₂O₃ [15] і спостерігалась як при дослідженні люмінесцентних властивостей монокристалічних зразків β-Ga₂O₃, так і при дослідженні окислених монокристалічних зразків моноселеніду галію [8,9]. Враховуючи залежність інтенсивності смуг від глибини проникнення, ми можемо зробити висновок, що Ga₂O₃ покривається плівкою GaN товщиною близько 300 нм, а на більшій глибині має місце суміш оксиду та нітриду галію. Слід зауважити, що даний нітрид

галію в значній мірі відмінний від того, що утворюється при температурі 1470 К: окрім відсутності крайової люмінесценції, в ньому відсутні також і прикорайові смуги в області 3,2 еВ, але натомість яскраво проявляється "жовта" люмінесценція та декілька смуг в інфрачервоній області (рис. 2а). Рентгеноструктурні дослідження азотованих кристалів Ga₂O₃ підтверджують існування на його поверхні гексагонального GaN.

На рис. 2 наведений спектр КЛ зразків ε-GaSe, азотованих при 970 К і 1070 К (швидке охолодження) та інфрачервона область КЛ спектру β-Ga₂O₃, азотованого при 1270 К протягом 1 год. (швидке охолодження). Дані спектри представлені за допомогою кривих Гауса, використовуючи метод найменших квадратів.

У спектрі свічення Ga₂O₃ (рис. 2а) спостерігається широка смуга, яка



Рис.3. Рентгенограми порошків ε-GaSe, азотованих протягом 1 год. при 1020 К (а) та 1120 К (б):
Лінії А, В, С належать δ-GaSe, β-Ga₂Se₃ та GaN відповідно.

простягається від 1,1 до 2,3 еВ і, як впливає з розкладу на елементарні смуги, є суперпозицією трьох смуг: достатньо інтенсивної при 1,62 еВ з півшириною близько 0,4 еВ; а також при 2,02 еВ з півшириною 0,2 еВ і 2,22 з півшириною 0,11 еВ. Інтенсивність жодної з цих смуг не виявляє суттєвої залежності від енергії електронів і дані смуги зумовлені, очевидно, дефектним нітридом галію, про що говориться, як вже згадувалося вище, у роботах [11-14]. Слід зауважити, що "червона" люмінесценція GaN при 1,6-1,8 еВ виявлена, зокрема, в роботі [14], де відзначена більша її інтенсивність у нітриді галію, легovanому вуглецем. Очевидно пов'язана вона з вуглецевими дефектами.

У спектрі моноселеніду галію, азотованого при 970 К (рис. 2б), особливо виділяється смуга при 2,02 еВ. Інші смуги в цьому спектрі, а саме - при 1,45 еВ та 1,75 еВ в роботі [7] були пов'язані із свіченням дефектів Ga₂Se₃. Крім того, значення величини відношення інтенсивностей $I_{1.75\text{eV}}/I_{1.45\text{eV}} \approx 0,2$ є характерне для люмінесценції Ga₂Se₃. Як видно з спектру КЛ для GaSe, азотованого при 1070 К (рис. 2с), інтенсивність смуг при 1,75 і 1,45 зменшується практично на порядок порівняно із спектрами GaSe, азотованого при 970 К, що свідчить про розклад Ga₂Se₃ і утворення GaN при збільшенні температури азотування. На це вказує також ріст інтенсивності смуги при 2,02 еВ та поява ще однієї смуги при 1,68 еВ, яка присутня у спектрі азотованого Ga₂O₃. Крім того, спостерігається деяка трансформація спектра КЛ при зменшенні енергії електронів, яка проявляється у зменшенні інтенсивності смуг, що відповідають Ga₂Se₃. Це вказує на існування інтерфейсного прошарку, збагаченого фазою Ga₂Se₃. Азотування при достатньо високих для GaSe температурах (1070-1120 К) з тривалим відпалом при повільному охолодженні приводить до появи люмінесценції, притаманній прикорайовій люмінесценції GaN.

Ці результати добре корелюють із даними рентгеноструктурних досліджень, проведеними на азотованих

порошкоподібних зразках ϵ -GaSe, (рис 3). Дифрактограми цих зразків розшифровувалися на основі індивідуальних штрих-рентгенограм, наведених в [16]. На дифрактограмі GaSe, азотованого при 1020 К (рис. 3а), з'являються рефлекси (002), (100), (110) гексагонального GaN. Спостерігаються також лінії (008), (118), (2014), що відповідають гексагональному γ -GaSe, який утворюється внаслідок політипного фазового переходу $\epsilon \rightarrow \gamma$, дослідженого раніше у роботах [16-18] при високотемпературному ізотермічному відпалі гексагональних монокристалів і тонких плівок GaSe у вакуумі та інертній атмосфері. Решта ліній відповідають Ga₂Se₃, утворення якого зафіксовано також при термічному окисленні моноселеніду галію, на що вказують і спектри КЛ [8,9].

Дифрактограма GaSe, азотованого при 1120 К (рис. 3б), містить, в основному, лінії гексагонального GaN з декількома незначними рефлексами, що відповідають селенідам галію. Очевидно, що ці рефлекси є наслідками неповного азотування селенідів всередині зерен порошоків.

IV. Висновки

Процес азотування аміаком моноселеніду галію має наступну особливість: крім утворення GaN, виділяється додатково фаза Ga₂Se₃, кількість якої зменшується до поверхні зразка і при підвищенні температури азотування.

GaN утворюється у кристалічному вигляді, однак його структурна досконалість не відповідає якісним монокристалом, про що свідчить відсутність крайової та прикорайової люмінесценції. Лише азотування при достатньо високих для GaSe температурах з тривалим відпалом при повільному охолодженні приводить до появи прикорайової люмінесценції GaN.

Підвищення температури утворення GaN до 1470 К (що можливо зреалізувати лише на кристалах Ga₂O₃) з наступним відпалом суттєво підвищує структурну якість шару GaN, що проявляється у виникненні крайової та прикорайової люмінесценції та у зменшенні інтенсивності "жовтої"

люмінесценції.

- [1] С.Е. Александров, В.А.Зыков, Т.А. Гаврикова и Д.М. Красовицкий, Электрические и фотоэлектрические свойства анизотропных гетеропереходов n-Ga_xIn_{1-x}N/p-Si // *ФТП*. **32(4)**, сс.461-465 (1998).
- [2] E.Monroy, F.Calle, E.Munoz, F.Omnes, B.Beaumont, P.Gibart, J.A.Munoz and F.Cusso, Ultraviolet photodetectors based on Al_xGa_{1-x}N Schottky barriers//*MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* **3(9)** (1998).
- [3] J.Stakhira, V.Savchyn, V.Kytsay. Electric and photoelectric properties of GaSe-Ga₂O₃ heterostructures. *Molecular Physics Reports* **23**, pp. 184-186 (1999).
- [4] T.L.Chu, R.K.Smeltzer and S.S.C.Chu, Crystal grows and characterization of gallium nitride// *J.Electrochem.Soc.* **121(1)**, pp.159-162 (1974).
- [5] Г.В.Самсонов и М.Д.Лютая, Получение нитрида галлия//*Ж.Прикладной Химии*.**35(7)**, сс.1680-1685 (1962).
- [6] *Термические константы веществ*(т.1,2,3,5)/Под.ред. П.И.Глушкова, - М: ВИНТИ., (1972-1980).
- [7] N.N.Berchenko, I.I.Izhnin, V.P.Savchyn, J.M.Stakhira and A.V.Voitsekhovskii, Cathodoluminescence characterization of a compound semiconductor - native dielectric interface/ *Mater. Sci. Eng.* **44**, pp. 139-142 (1997).
- [8] V.P.Savchyn and J.M.Stakhira, Cathodoluminescence studies of thermally oxidized cleaved surfaces of gallium selenide layered crystals // *Phys.Stat.Solidi (a)* **156**, pp. 113-118 (1996).
- [9] N.N. Berchenko, O.A.Balitskii, R.V.Lutsiv, V.P.Savchyn and V.I.Vasylytsiv, Characteristics of phase formation during GaSe oxidation // *Mater.Chem.Phys.* **51**. pp. 125-129 (1997).
- [10] В.А. Иванцов, В.А.Суховеев, В.И. Николаев, И.П. Никитина и В.А. Дмитриев, Исследование физических свойств объемных монокристаллов нитрида галлия // *ФТТ* **39(3)**, сс. 858-860 (1997).
- [11] C.-J. Hung, L.I. Halaoui, A.J. Bard, P.A. Grudowski, R.D. Dupuis, J. Molstagn and F.J. DiSalvo, Electroluminescence at GaN and Ga_xIn_{1-x}N electrodes in aqueous electrolytes // *Electrochem.Solid State Lett.* **1(3)**, pp. 142-144 (1998).
- [12] G. Salviati, M.Albrecht, C. Zanotti-Fregonara, N. Armani, M. Mayer , Y. Shreter, M. Guzzi, Yu.V. Melnik, K. Vassilevski, V.A. Dmitriev and H.P. Strunk, Cathodoluminescence and transmission electron microscopy of the influence of crystal defects on optical transitions in GaN // *Phys.Stat. Solidi (a)* **325**, pp. 325-339 (1999).
- [13] J.Elsner, Th.Frauenheim, R.Gutierrez, R.Jones and M.I.Heggie, Extended defects in GaN: A theoretical study // *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* **4S1**, G3.29 (1999).
- [14] E.E.Reuter, R.Zhang, T.F.Kuech and S.G.Bishop, Photoluminescence excitation spectroscopy of carbon-doped gallium nitride // *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* **4S1**, G3.67 (1999).
- [15] В.И.Васильцев, Я.М.Захарко и Я.И.Рим, О природе голубой и зеленой полос люминесценции Ga₂O₃ // *УФЖ* **33**, сс.1320-1324 (1988).
- [16] JCPDS-ICDD, *Powder diffraction files CD-ROM*, cards №№ 2-1078, 44-930, 37-931, 29-628, 44-931(1995).
- [17] R.Ollitrault-Fichet, J.Rivet et J.Flahaut,La système Ga-Se et les séléniures de gallium//*J. Solid State Chem.* **33**, pp. 49-61 (1980).
- [18] А.И.Балицкий, А.С.Крочук, Ё.М.Стахира, А.В.Франив, Высокотемпературный фазовый переход в монокристаллах GaSe // *ФТТ* **24**, сс.76-80 (1982).

Formation of gan layers on the cleaved surfaces of GaSe and Ga₂O₃ single crystals

O.A.Balitskii, V.P.Savchyn, V.I.Vasylytsiv

*Lviv Ivan Franko National University, Physical Department
Drahomanov str., 50, Lviv, 79005, Ukraine*

The phase transformations on the surfaces of GaSe and Ga₂O₃ single crystals during heat-treatment in the ammonia atmosphere have been investigated using cathodoluminescence and X-ray diffraction methods. We have established that such treatment at the temperatures up to 1070 K is accompanied by a creation of Ga₂Se₃ and defective GaN. At the higher temperatures Ga₂Se₃ disappeared. The heat-treatment of Ga₂O₃ single crystals leads to the creation of a defective GaN at the temperature 1270 K and to the more perfect one at the temperature 1470 K. The appearance of the band-edge luminescence is only possible in the samples, which have been slowly cooled.