

Б.К. Котлярчук, Д.І. Попович, А.С. Середницький

## Властивості тонких шарів нітриду галію одержаних з допомогою імпульсної лазерної реактивної технології

*Інститут прикладних проблем механіки і математики ім. Я.С. Підстригача  
вул. Наукова 36, Львів, 79601, Україна  
Tel: +380 (322) 65 19 84, Fax: +380 (322) 63 70 88 E-mail: [dept16@iapmm.lviv.ua](mailto:dept16@iapmm.lviv.ua)*

Описано лабораторний лазерний технологічний процес синтезу нітридних тонких шарів GaN, GaN:Zn, GaN:Mn, GaN:Cr та вивчені їх основні структурні, електрофізичні та катодолюмінесцентні характеристики. Досліджені спектральні та кінетичні характеристики паро-плазмового факелу в проміжку мішень-підкладка при лазерному випаровуванні в нітридному середовищі. Вивчений характер швидкості переносу і ступеня іонізації плазми від технологічних параметрів (тиск азоту в камері, відстані від мішені, магнітного поля в зоні мішені). Встановлені закономірності взаємозв'язку між термодинамічними характеристиками процесу конденсації (тиск азоту, температура підкладки), енергетично-часовими режимами і геометрією лазерного наплення з одного боку, та структурою, електрофізичними і катодолюмінесцентними властивостями одержаних тонких нітридних шарів, з другого боку. Вивчені основні закономірності імпульсної лазерної кристалізації, характер зміни яскравості катодолюмінесценції та спектру випромінювання в залежності від густини енергії лазерного відпалу.

**Ключові слова:** імпульсна лазерна конденсація, нітриди, тонкі шари, люмінофори.

*Стаття постуила до редакції 13.06.2004; прийнята до друку 07.06.2004.*

### I. Вступ

У даний час нітриди III групи викликають значний науковий і практичний інтерес через можливості створення на їх базі оптоелектронних приладів, що працюють у видимій і ультрафіолетовій областях спектру [1]. Одержання якісних нітридних тонких шарів заданого складу становить значну технологічну складність. Одним з найбільш перспективних способів вирішення цієї проблеми є імпульсна лазерна реактивна технологія одержання тонких шарів, яка вже засвідчила свої переваги і унікальності [2,3]. Широкі можливості керування як просторово-часовими і енергетичними характеристиками лазерного випромінювання так і параметрами хімічно-активного середовища та електромагнітного поля суттєво розширюють технологічні можливості методу. Це в свою чергу вимагає необхідність аналізу всієї багатогранності фізичних процесів, що мають місце при формуванні шарів згаданим методом і вибору найбільш оптимальних як лазерних технологічних засобів так і параметрів процесу, що і стало головною метою виконання даної роботи.

### II. Методика і техніка експерименту

Для цих цілей було використано установку на

базі оптичного квантового генератора ЛТИ-205-1 ( $\lambda = 1,06$  мкм,  $\tau_i = 10-150$  нс,  $q = 10^4-10^9$  Вт/см<sup>2</sup>,  $n = 1-56$  Гц) та високовакуумної установки ВУП-5 ( $P = 10^{-6}$  Тор,  $P_{N_2} = 10^{-4}-5 \cdot 10^{-3}$  Тор) з використанням спеціальної системи очистки газоподібного азоту. Ця система очистки азоту включає, зокрема, адсорбенти цеоліту, активованого вугілля і силікагелю та кріосилікагенну пастку для виморожування парів водню, кисню тощо. Згадана установка дозволяє проводити конденсацію тонких шарів в умовах квазізамкненого хімічного активного середовища та контролювати як структуру вихідного лазерного випромінювання, просторово-часові і спектральні характеристики сформованої лазерної плазми, так і технологічні параметри одержання тонких шарів з можливістю двопробного випаровування, очистки підкладки, легування конденсату, а також проводити селективний лазерний відпал конденсованих шарів в процесі їх росту [3]. В якості об'єктів дослідження були вибрані фосфорні матеріали GaN, GaN:Zn, GaN:Mn, GaN:Cr. Конденсація плівок проводилась на підкладки плавненого кварцу, (0001) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а також солі KCl із окремих металічних циліндричних мішеней з використанням двопробного лазерного випаровування або з синтезованих таблеток шляхом спікання вихідних компонентів у відповідних пропорціях (Ga:Zn, Ga:Mn, Ga:Cr). Тривалість

напилення шарів для товщин 0,2-0,5 мкм складала 10-20 хвилин. Лазерний відпал і кристалізація тонких шарів проводилися на лазерній установці ЭМ-220 або ГОР-300.

Дослідження структури конденсованих шарів здійснювалося методами електронографії і електронної мікроскопії на електронних мікроскопах ЭММА-3, ПЭМ-125К, а також рентгенівському дифрактометрі ДРОН-4 та оптичному мікроскопі Leitz.

Якісний і кількісний аналізи синтезованих мішеней і тонких шарів проводилися методами лазерного оптичного емісійного спектрального аналізу на мікроаналізаторі LMA та Оже-аналізу на аналізаторі Jeol.

### III. Результати та їх аналіз

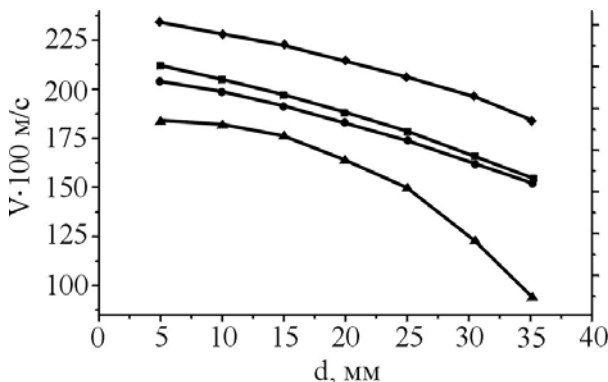
Проведені роботи по одержанню та аналізу інтегральних спектрів випромінювання лазерної плазми і синхронізованих осцилограм лазерного імпульсу, а також власного випромінювання лазерної плазми від галієвої мішені. Аналіз інтегральних спектрів випромінювання свідчить про наявність поблизу мішені ( $d < 0,5$  см) суцільного спектру випромінювання, що перебиває діапазон від 0,2 до 0,82 мкм. Характерний лінійчатий спектр випромінювання помітно проявляється на відстані більше 0,5 см від поверхні мішені і чітко вказує на наявність збуджених і іонізованих як атомів галію (GaI 403,3, GaI 417,2), так і азоту (НИ 399,5, НИ 444,7). Сильне розширення спектральних ліній, що явно проявляється на відстані менше 0,9-1,2 см, свідчить про високу концентрацію електронів в генерованій плазмі. Аналіз спектру випромінювання галієвої мішені вказує на максимальну концентрацію іонів на відстані 0,5-0,6 см від поверхні мішені як у вакуумі так і у азотній атмосфері ( $P_{N_2} \sim 10^{-2}$  Тор).

Згідно з одержаними синхронізованими осцилограмами лазерного імпульсу і власного випромінювання плазми найбільш імовірна

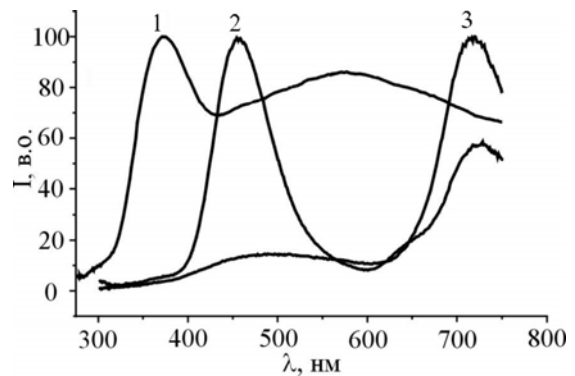
швидкість іонів складає  $7 \cdot 10^2 - 2 \cdot 10^4$  м/с при густині потоку лазерного випромінювання  $q \sim 10^8$  Вт/см<sup>2</sup>, тиску азоту в камері  $P_{N_2} = 10 \cdot 10^{-3}$  Тор і відстані мішень-підкладка 1 см.

Досліджено швидкості розльоту збуджених атомів галію і відповідних їм кінетичних енергій (рис. 1). Як видно з рисунку, ріст тиску азоту в об'ємі призводить до зменшення кінетичних енергій частинок через скорочення їхньої довжини вільного пробігу. Остання додатково зменшується при накладанні магнітного поля. Найбільш чітко гальмування спостерігається для іонів і атомів більш легких елементів мішені (Cr, Mn).

Проведені дослідження впливу режимів лазерного напилення нітридних матеріалів в атмосфері азоту на спектральні характеристики сформованого паро-плазмового факелу та властивості конденсованих плівок показали, що спектральні характеристики паро-плазмового факелу залежать від комплексу технологічних параметрів (енергії лазерного імпульсу і його тривалості, тиску азоту в камері та відстані від мішені). Інтенсивність спектральних ліній та їх кількість зростають зі збільшенням енергії лазерного імпульсу та скороченням його тривалості. Зміна тиску азоту в камері ( $P_{N_2} = 4 \cdot 10^{-4} - 6 \cdot 10^{-1}$  Тор) веде до значних змін спектру емісії зі зміною як кольору так і форми самого факелу. При  $P_{N_2} < 10^{-3}$  Тор паро-плазмовий факел не має різких границь і чітко висвічується тільки ядро факела в зоні дії лазера. Збільшення тиску азоту ( $P_{N_2} \geq 7 \cdot 10^{-3}$  Тор) призводить до помітних перерозподілів інтенсивностей окремих спектральних ліній (зокрема НИ 399,5 і НИ 444,7). Колір факелу змінюється від фіолетового (GaI 403,3, GaI 417,2,  $P_{N_2} < 10^{-3}$  Тор) до голубого (НИ 444,7,  $P_{N_2} \geq 10^{-2}$  Тор) з одночасною зміною яскравості і розмірів факелу та різкості його границь. При подальшому рості тиску азоту ( $P_{N_2} \geq 10^{-1}$  Тор) краї факелу стають більш різкі зі зменшенням розмірів самого факелу. В останньому випадку факел не доходить до підкладки і конденсовані плівки



**Рис. 1.** Залежність швидкості розльоту збуджених атомів Ga(v) від відстані мішень-підкладка (d). ♦ P = 10<sup>-6</sup> Тор; ■ P<sub>N2</sub> = 5 · 10<sup>-2</sup> Тор; ● P<sub>N2</sub> = 5 · 10<sup>-2</sup> Тор, B = 0,1; Тл, ▲ P<sub>N2</sub> = 5 · 10<sup>-1</sup> Тор.



**Рис. 2.** Спектри катодоліумінесценції 1 – GaN:Zn; 2 – GaN:Cr (до відпалу); 3 – GaN:Cr (після відпалу).

характеризуються нестачею азоту. Максимальна інтенсивність свічення для більшості спектральних ліній при тиску азоту ( $P_{N_2} \sim 10^{-2}$  Тор) припадає на 1,5-1,9 см і визначається зіткнувально-рекомбінаційними процесами у плазмі.

Стехіометричний склад структури впорядкованих шарів конденсату визначається в основному складом паро-плазмового потоку в зоні підкладки. Аналіз елементного складу тонких шарів з допомогою лазерного мікроаналізатора LMA показав, що при  $10^{-2} < P_{N_2} < 2 \cdot 10^{-1}$  Тор і відстані мішень-підкладка  $h = 2-2,8$  см та використанні центральної частини лазерного факелу в діапазоні не більше  $70^\circ$  спостерігається однорідний стехіометричний склад у конденсованій плівці.

Вивчення умов наплення тонких шарів GaN в квазізамкненому хімічно-активному азотному середовищі із лазерної плазми свідчать про її високу реакційну здатність. Випаровування металічної мішені Ga в атмосфері азоту ( $P_{N_2} \sim 10^{-2}$  Тор) веде до формування на підкладці плівок GaN, про що свідчать їх електронграфічні дослідження структури та положення краю оптичного поглинання.

Дослідження особливостей формування структури тонких шарів показали, що основними факторами, які визначають їх ступінь кристалічності і однофазність є температура підкладки, тиск азоту в реакційній камері і відстань мішень-підкладка.

При конденсації GaN на підкладку плавненого кварцу при  $T_n < 500^\circ\text{C}$  конденсуються аморфні шари. В діапазоні температур  $550-680^\circ\text{C}$  (на підкладках як з плавненого кварцу так і сапфіру) формується полікристалічна в'юрцитна фаза, а при  $T_n > 700^\circ$  – текстуровані шари. Блочна структура конденсату з розмірами кристалітів 0,4-0,8 мкм (при  $h = 0,2$  мкм) формується на монокристалічній підкладці  $Al_2O_3$  при  $T_n = 720-800^\circ\text{C}$ . На електронграмах цих зразків спостерігаються точкові рефлекси від кристалітів.

Локальні зміни температури по площині підкладки в процесі наплення ведуть до зміни оптичної прозорості плівок, часткова матовість якої зумовлена як розорієнтацією кристалітів так і наявністю виступів, впадин та мікрокрапель.

Встановлено, що оптимальним для лазерного наплення нітридних матеріалів є технологічний

режим, коли тиск азоту в камері забезпечує як нітрування випаровуваної мішені так і необхідний енергетичний стан паро-плазмового потоку в зоні підкладки, що складає  $P_{N_2} \approx 3 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-2}$  Тор. Підкладка повинна знаходитися в зоні дотику лазерного паро-плазмового факелу, а тиск азоту в камері і частота слідування лазерних імпульсів забезпечувати достатню взаємодію атомів азоту з конденсатом за час між двома лазерними імпульсами.

На основі проведених досліджень встановлено, що в залежності від енергії лазерного імпульсу, тиску азоту в камері і відстані мішень-підкладка може бути реалізований режим наплення зі збуджених атомів та іонів мішені і хімічно-активного газу (азоту), що стимулює формування тонких плівок з мінімальним відхиленням від стехіометричного складу.

Усі конденсовані кристалічні шари володіли катодолюмінісценцією (рис. 2). Одержані спектральні характеристики катодолюмінісценції добре узгоджуються з експериментальними та теоретичними даними одержаними в роботі [4].

Основні технологічні параметри одержання та властивості конденсованих тонких шарів нітриду галію зведені у таблиці.

На рис. 3 зображена спектральна характеристика фотопровідності легованого тонкого шару GaN:Zn. Як видно із наведеної залежності, має місце широка смуга фотопровідності в домішковій та власнодефектній областях спектру з максимумом 455 нм

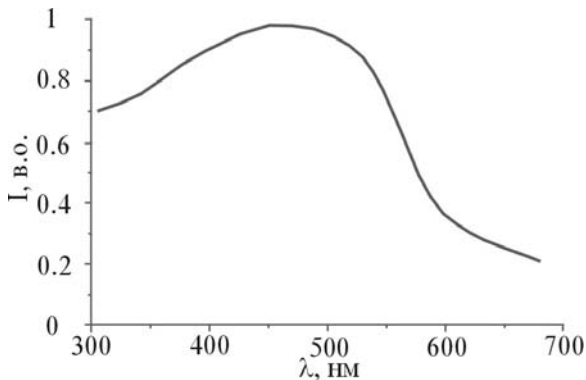
Проведені експериментальні дослідження імпульсної лазерної кристалізації і відпалу тонких шарів GaN в азотній атмосфері з метою вибору оптимальних технологічних режимів їх лазерної обробки.

Встановлено, що лазерний імпульсний відпал в режимі модульованої добротності ( $\tau_1 = 10-50$  нс) в азотному середовищі ( $P_{N_2} = 1 \div 5 \cdot 10^3$  Тор) аморфних нітридних шарів, попередньо синтезованих на підкладках кварцу або сапфіру при густині енергії світлового потоку, достатніх для проплавлення аморфного шару (що складає  $0,5-0,8$  Дж/см<sup>2</sup> для шарів товщиною 0,1-0,5 мкм) призводить до їх кристалізації. Кристалізовані лазером шари володіли катодолюмінісценцією. В залежності від густини

Таблиця

Основні технологічні параметри одержання та властивості конденсованих тонких шарів нітриду галію

Матеріал плівки	Рід підкл.	Тип ґратки плівки	$P_{N_2}$ , Тор	$T_n$ , °C	$\rho$ , Ом/см	$\lambda_{\max}$ , нм	Опт. край погл., мкм
GaN	$Al_2O_3$ , $SiO_2$	Гексагональна	$5 \cdot 10^{-2}$	120-750	$10^2 \div 10^8$	430-480	0,37
GaN:Zn (2%)				200-750	$10^3 \div 3 \cdot 10^8$	450-520	0,37
GaN:Zn (6%)				220-770	$3 \cdot 10^3 \div 6 \cdot 10^8$	450-530	0,39
GaN:Mn (2%)				500-880	$6 \cdot 10^3 \div 10^6$	430-510	0,39
GaN:Cr (4%)				480-800	$10^4 \div 10^6$	660-710	0,38



**Рис. 3.** Спектральна характеристика фотопровідності тонкого шару GaN:Zn (2% моль.) при  $T = 300 \text{ K}$  ( $T_{\text{п}} = 630^{\circ}\text{C}$ ).

енергії лазерного імпульсу, для заданого тиску азоту в реакційній камері ( $P_{\text{N}_2} = 5 \cdot 10^3 \text{ Тор}$ ), можна змінювати в певних межах величину яскравості катодолюмінесценції одержаних шарів, яка для GaN досягає максимуму при  $E = 0,6-0,8 \text{ Дж/см}^2$  ( $h = 0,5-1,0 \text{ мкм}$ ).

Лазерний відпал кристалічних тонких шарів GaN:Cr в атмосфері азоту ( $P_{\text{N}_2} \sim 10^{-3} \text{ Тор}$ ) призводить не тільки до росту яскравості катодолюмінесценції, але й до змін у спектрах випромінювання (рис. 2). У цьому випадку основну роль в процесах поглинання лазерного випромінювання, очевидно, відіграють

активаційні домішки (Cr), дефекти та їх асоціати без помітного нагріву всього шару. Це дає можливість безпосередньо впливати на центри, що визначають люмінесцентні та світлотехнічні характеристики нітридного фосфорного шару.

#### IV. Висновки

Розроблена лабораторна лазерна технологія синтезу нітридних тонких шарів GaN, GaN:Zn, GaN:Mn, GaN:Cr та вивчені їх основні структурні, електрофізичні і катодолюмінесцентні властивості. Дослідження спектральних та кінетичних характеристик паро-плазмового факелу в проміжку мішень-підкладка дало змогу встановити характер швидкості переносу і ступінь іонізації плазми від тиску азоту в камері та відстані від мішені. Встановлено, що основними факторами які визначають ступінь кристалічності тонких шарів є температура підкладки і тиск азоту в реакційній камері. Всі конденсовані кристалічні шари володіли катодолюмінесценцією в широкому спектрі видимого випромінювання. Лазерний імпульсний відпал конденсованих тонких шарів в режимі модульованої добротності в азотному середовищі призводить до змін величини яскравості катодолюмінесценції та спектру випромінювання.

- [1] S. Strite, M. Lin, H. Morkoc. Progress and Prospects for GaN and the III-V Nitride Semiconductors // *Thin Sol. Films*, **231**, pp. 197-210 (1993).
- [2] Я.В. Бобицький, Б.К. Котлярчук, Д.І. Попович, А.С. Середницький. Одержання тонких фосфорних шарів нітриду алюмінію лазерно-магнетронним напыленням // *Вісник НУ "Львівська політехніка", Електроніка*, **455**, сс. 3-9 (2002).
- [3] Я.В. Бобицький, Б.К. Котлярчук, Д.І. Попович. Дослідження процесів конденсації тонких шарів оксидних люмінофорних матеріалів з лазерної плазми // *Вісник НУ "Львівська політехніка", Електроніка*, **401**, сс. 3-8 (2000).
- [4] S.J. Chung, O.H. Cha, C-H. Hong, E-K. Sun and H.J. Lee. Emission Mechanism of the Yellow Luminescence in Undoped GaN // *Journal of the Korean Physical Society*, **37**(6), pp. 1003-1006 (2000).

B.K. Kotlyarchuk, D.I. Popovych, A.S. Serednytski

### Properties of GaN Thin Layers Obtained by Means of the Pulse Laser Reactive Technique

*Pidstryhach Institute for Applied Problems of Mechanics and Mathematics NASU, 3b, Naukova Str, Lviv, 79601, Ukraine, Tel: +380 (322) 65 19 84, Fax: +380 (322) 63 70 88, E-mail: dept16@iapmm.lviv.ua*

Laser technology of synthesis of GaN, GaN:Zn, GaN:Mn, GaN:Cr nitride thin layers was developed. Studied their basic structural, electrophysics and cathodoluminescent parameters. Spectral and kinetic characteristics of vapor-plasma torch in target-substrate region under laser evaporation in nitride ambience were investigated. Character of transfer speed and plasma ionization level from technological parameters (nitrogen pressure in the chamber, distance from target, electromagnetic floors in the area a dartboard-lining) was studied. Regularities of correlation between on the one hand on thermodynamic parameters of condensation process (nitrogen pressure and substrate temperature), energy-time modes laser depositions geometry and on the other hand on structure, electrophysics and cathodoluminescent characteristics of obtained nitride thin layers were established. Basic regularities of pulse laser crystallization and cathodoluminescent brightness alteration and radiation spectrum dependencies on energy density of laser annealing were studied.