

06;07

## Объемные слои нитрида галлия большой площади

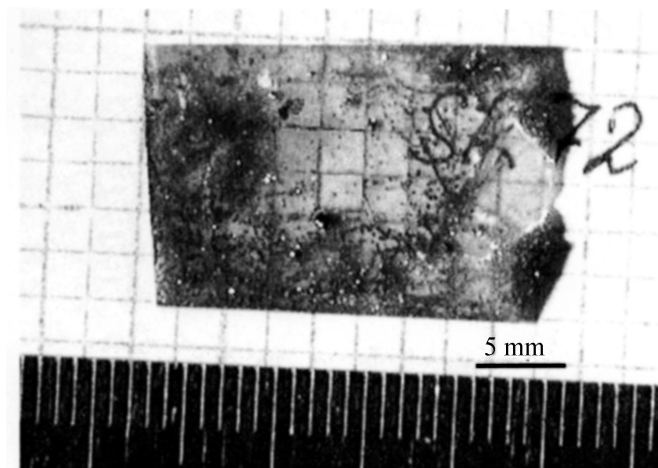
© Ю.В. Жиляев, А.В. Насонов, С.Д. Раевский, С.Н. Родин,  
М.П. Щеглов, Ш.А. Юсупова, В.Ю. Давыдов

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

Поступило в Редакцию 21 января 2003 г.

Получены объемные зеркально-гладкие прозрачные слои нитрида галлия площадью до  $2 \times 3$  см, толщиной до 1 мм. Рост пластин GaN осуществлялся методом хлоридной газофазной эпитаксии (ХГФЭ), для предотвращения растрескивания слоев применялся двухстадийный рост, отделение слоя GaN от подложки обеспечивалось осаждением низкотемпературного (НТ) буферного слоя оптимальной толщины. Полуширина кривой качания рентгеновской дифракции (FWHM) для лучших образцов составила  $\omega_0 = 3.5'$ , а плотность дислокаций —  $10^7 - 10^8 \text{ см}^{-2}$ .

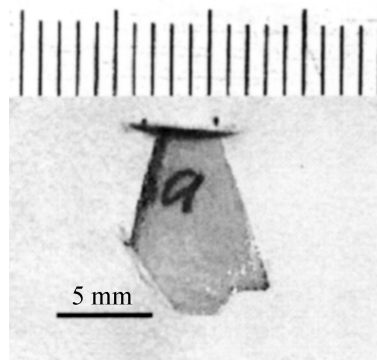
**Введение.** В последние годы был достигнут значительный прогресс в разработке и производстве приборов на основе нитридов. Получены сверхъяркие синие и зеленые светодиоды [1], разработан фиолетовый лазер на основе InGaN/GaN/AlGaN-гетероструктур [2], реализованы на практике различные электронные приборы, стабильно работающие при повышенных температурах [3]. Однако главной проблемой, сдерживающей дальнейший прогресс приборов на основе GaN, остается отсутствие подходящей подложки. Применение в качестве подложки сапфира, обладающего значительным рассогласованием с GaN, как параметров кристаллической решетки, так и коэффициента термического расширения ведет к образованию высокой плотности дислокаций в приборных структурах и быстрой их деградации. Наилучшим решением данной проблемы было бы использование собственной подложки GaN. Группа Поровского [4] достигла определенных успехов в синтезе объемных кристаллов нитрида галлия при высоких давлениях и температурах, однако дороговизна и небольшие размеры сдерживают их применение в качестве подложек. В настоящее время наиболее распространенным решением является рост толстых эпитаксиальных слоев GaN на сапфи-



**Рис. 1.** Пластина объемного нитрида галлия, выращенная двухстадийным методом.

ре с использованием технологии латерального разращивания [5,6]. Ряд исследователей использовали различные способы получения объемных слоев нитрида галлия. В частности, для этого используют простое сошлифовывание сапфира [7], Мельник и другие [8] применяли ионное травление SiC-подложки. Кроме того, сообщалось об использовании более щадящей технологии отделения выращенного методом ХГФЭ толстого эпитаксиального слоя лазерным лучом, сканирующим по его обратной поверхности сквозь подложку сапфира и разлагающим прилежащий к подложке слой GaN [9].

Ранее нами сообщалось о разработке технологии роста слоев нитрида галлия методом ХГФЭ, позволяющей получать объемные слои без применения специальной дополнительной процедуры отделения [10]. Отделение пластин обеспечивается предварительным осаждением тщательно подобранного по толщине низкотемпературного буферного слоя. В работах [10,11] рост основного слоя осуществлялся при температуре  $\sim 910^\circ\text{C}$ , и полученные образцы не обладали гладкой морфологией поверхности, были непрозрачными. В настоящей работе нами сообщается об усовершенствовании этого метода, что позволило

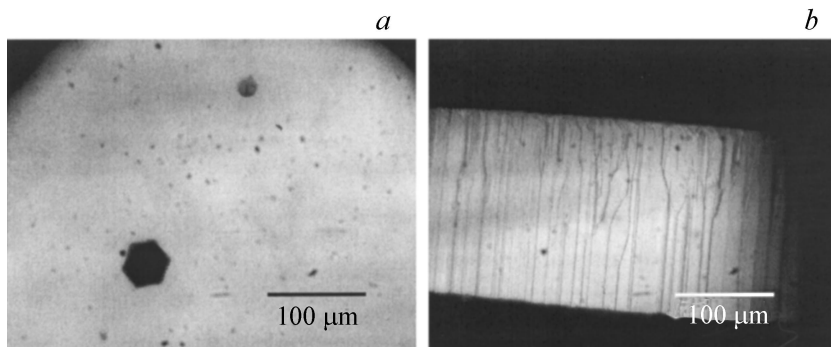


**Рис. 2.** Объемный нитрид галлия, полученный обычным методом.

получать объемные зеркально-гладкие прозрачные слои нитрида галлия большой площади и высокого качества (рис. 1).

**Эксперимент.** Рост слоев GaN производился методом ХГФЭ в горизонтальном кварцевом реакторе с внутренним диаметром 40 mm. Рост осуществлялся в потоке Ar, источником Ga был GaCl, получаемый непосредственно в реакторе путем пропускания газообразного HCl над лодочкой с Ga, источником азота был аммиак, доставлявшийся непосредственно в зону роста. Подложкой служил сапфир (0001).

Для получения объемных слоев применялась стандартная технология с предварительным осаждением низкотемпературного буферного слоя ( $T_1 = 500\text{--}530^\circ\text{C}$ ), однако его толщина подбиралась таким образом, чтобы получить отделение выращенных слоев на этапе охлаждения. Температура роста основного слоя составляла  $T_2 = 1030\text{--}1075^\circ\text{C}$ . Объемные слои, выращенные подобным методом, имели вид зеркально-гладких прозрачных пластин, однако такие образцы растрескивались, максимальные размеры осколков составляли  $7 \times 7\text{ mm}$  (рис. 2). В целях предотвращения растрескивания получаемых пластин применялся рост основного слоя в две стадии, при этом использовались два варианта. В первом варианте после осаждения буферного слоя рост первого слоя осуществлялся в той части ростовой зоны, которая характеризовалась относительно небольшой скоростью роста, но позволяла



**Рис. 3.** Микрофотографии поверхности (*a*) и скола (*b*) образца, полученного двухстадийным методом по второму варианту.

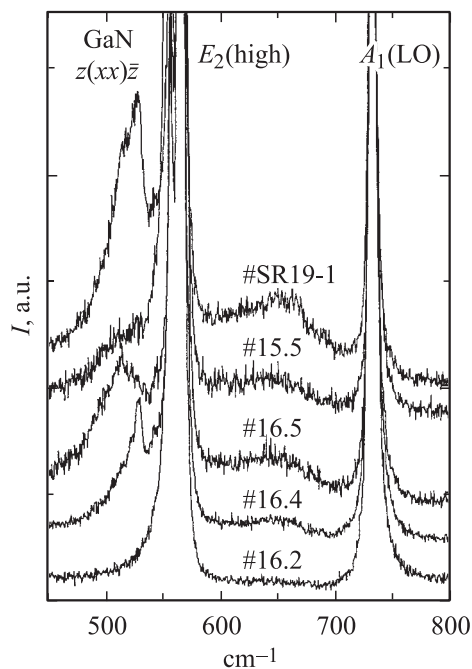
получать объемные слои наилучшего качества. После прерывания роста и охлаждения образцы перемещались в зону, характеризующуюся большей скоростью осаждения, затем осуществлялся рост второго слоя. Одновременно образцы разворачивались в горизонтальной плоскости на  $180^\circ$  с целью уменьшения неоднородности слоев по толщине. Таким способом удалось получить пластины размером  $2 \times 3$  см (рис. 1). Они не уступали по качеству слоям, выращенным в одну стадию. Отдельные черные точки на образце, видимые на фотографии, связаны с падением частиц поликристаллического GaN на поверхность слоя с внутренней оснастки реактора при перемещении подложек. Двухстадийный рост по второму методу производился следующим образом: после осаждения буферного слоя рост основного слоя осуществлялся в оптимальных условиях, позволявших получать объемные слои наилучшего качества. После роста первичного слоя достаточной толщины осуществлялось увеличение потока HCl без прерывания роста. Увеличение потока HCl на втором этапе приводило к увеличению скорости роста слоев. В итоге получаемые пластины при охлаждении и отделении от подложки оставались целыми, их размер составлял до  $2 \times 2$  см, растрескивалась же подложка  $Al_2O_3$ . Поликристаллические частички GaN в виде черных точек на поверхности отсутствовали. Качество таких объемных слоев также значительным образом не ухудшалось. Это говорит о наследо-

вании механизма роста и структурного совершенства от первичного слоя вторичными эпитаксиальными слоями, рост которых происходил в условиях, отличных от оптимальных, но на поверхности нитрида галлия, а не сапфира. На рис. 3, *b* изображен скол образца, полученного подобным способом. Видно, что линия раздела различных этапов роста неразличима.

**Результаты и обсуждение.** Структурное совершенство образцов оценивалось по полуширине кривой качания дифракции рентгеновских лучей (FWHM), которая для лучших слоев составила  $\omega_\theta = 3.5'$ . Холловские измерения показали концентрацию носителей  $n = 10^{18} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , подвижность  $\mu$  до  $100 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ .

Структурное совершенство выращенных слоев исследовалось также методом рамановского рассеяния света. Измерение рамановских спектров проводилось при комнатной температуре в геометрии обратного рассеяния (направление  $z$  было параллельно оптической оси кристалла). В качестве источника возбуждения использовался  $\text{Ar}^+$ -лазер с длиной волны 488 nm. Рассеянное излучение анализировалось с помощью двойного решеточного монохроматора, спектральная ширина щели составляла  $1 \text{ cm}^{-1}$ . На рис. 4 представлены рамановские спектры образцов GaN, выращенных на подложке  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . В спектрах большинства образцов наблюдаются линии, соответствующие фононам симметрии  $E_2$  (high) и  $A_1$  (LO), а также нижней фонон-плазмонной моде (ФПМ). Наличие в спектре спектральной линии, соответствующей незранированному фонону симметрии  $A_1$  (LO), указывает на наличие областей с малой концентрацией носителей свободного заряда ( $n \sim 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ), тогда как положение нижней ФПМ отражает присутствие областей с высокой концентрацией носителей ( $n > 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ). Одной из причин неоднородного распределения носителей заряда в образцах, возможно, является наличие областей с высокой дефектностью, на присутствие которых указывает широкая спектральная полоса с максимумом  $\sim 650 \text{ cm}^{-1}$  (рис. 4).

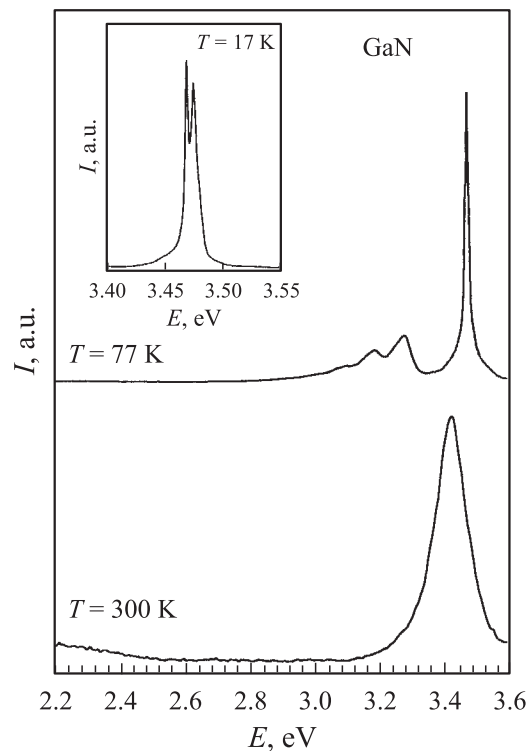
В спектре образца #16.2 детектируются только две спектральные линии, соответствующие фононам симметрии  $E_2$  (high) и  $A_1$  (LO), которые разрешены правилами отбора для образцов GaN с однородным распределением свободных носителей заряда в них. Отсутствие полосы в районе  $650 \text{ cm}^{-1}$  также указывает на более высокое структурное совершенство этого образца. Малая полуширина ( $\sim 3 \text{ cm}^{-1}$ ) линии



**Рис. 4.** Рамановские спектры слоев GaN при  $T = 300$  К в геометрии рассеяния  $z(xx)\bar{z}$ , нормированные на интенсивность фоновой линии  $E_2$  (high).

неполярного фона симметрии  $E_2$  (high) является дополнительным подтверждением хорошего структурного качества образца.

Наличие в слоях GaN деформаций приводит к сдвигу фоновых линий относительно их положения в недеформированном объемном образце GaN. Анализ спектров показывает, что во всех слоях GaN, выращенных на  $Al_2O_3$ , регистрируется остаточная деформация. Величина напряжений сжатия в плоскости слоя GaN на подложке  $Al_2O_3$ , определенная из сдвига моды  $E_2$  (high), составляет  $0.1-0.2$  GPa (№ 15) [12]. Однако в GaN, отделенном от подложки деформации, практически отсутствуют. Анализ рамановских спектров, полученных как от свободной поверхности GaN, так и со стороны границы слоя с подложкой, показывает, что слои GaN являются структурно-однородными по толщине.



**Рис. 5.** Спектры фотолюминесценции слоев GaN, полученные при разных температурах.

Изучение морфологии поверхности полученных пластин позволило сделать вывод, что лицевая сторона образцов представляет собой ровную и достаточно однородную поверхность с отдельными дефектами — шестиугольными ямками (рис. 3, *a, b*).

Спектральные исследования фотолюминесценции в геометрии на отражение проводились при температуре 300, 77 и 17 К. Фотолюминесценция образцов однородна по площади и отличается большой интенсивностью. Основная линия излучения образцов GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при комнатной температуре расположена при энергии 3.43 eV (рис. 5), т.е. смещена от нормального положения 3.39 eV на 40 meV, такое

положение говорит о напряжениях, существующих в слое. Основной пик фотолюминесценции GaN, отделенного от подложки, соответствует энергиям 3.40–3.41 eV, что свидетельствует о значительном уменьшении напряжений. Фотолюминесценция при температуре жидкого азота (77 К) показала расщепление основного пика „зона–зона“ на линии, соответствующие связанному и свободному экситону, что говорит о достаточно высоком качестве полученных образцов. В спектре присутствует полоса, соответствующая рекомбинации „донор–акцептор“, которая показывает малое количество посторонних примесей при высоком качестве материала (значительно более узкий основной пик, рис. 5). Изучение спектра фотолюминесценции при 17 К показало четкие линии расщепления пика краевого излучения (рис. 5), относящиеся к связанному и свободному экситону.

**Выводы.** Применение двухстадийного роста основного слоя позволило получить объемные слои нитрида галлия высокого качества площадью до  $2 \times 3$  см и предотвратить растрескивание пластин. Пластины GaN — прозрачные, имеют зеркально-гладкую морфологию поверхности, обладают следующими характеристиками: полуширина кривой качания рентгеновской дифракции  $\omega_\theta = 3.5'$  для лучших образцов, плотность дислокаций  $10^7$ – $10^8$  см<sup>-2</sup>, концентрация носителей  $n = 10^{18}$ – $10^{19}$  см<sup>-3</sup>, подвижность  $\mu = 100$  см<sup>2</sup>/V·с.

Авторы благодарят за поддержку работы Российский фонд фундаментальных исследований (РФФИ) (гранты № 00-02-16989, 99-02-18318).

## Список литературы

- [1] Nakamura S., Senoh M., Iwasa N., Nagahama S., Yamada T., Mukai T. // Jpn. J. Appl. Phys. 1995. V. 34. L1332.
- [2] Nakamura S., Senoh M., Iwasa N., Nagahama S., Yamada T., Matsushita T., Kiyoku H., Sugimoto Y. // Jpn. J. Appl. Phys. 1996. V. 35. L74.
- [3] Yoshida S., Suzuki J. // Jpn. J. Appl. Phys. 1998. V.37. L482.
- [4] Grzegory I., Bockowski M., Lucznik B., Krukowski S., Wroblewski M., Porowski S. // MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. 1996. V. 1. P. 20.
- [5] Usui A., Sunakawa H., Sakai A., Yamaguchi A. // Jpn. J. Appl. Phys. 1997. V. 36. L899.
- [6] Sone H., Nambu S., Kawaguchi Y., Yamaguchi M., Miyake H., Hiramatsu K., Iyechika Y., Maeda T., Sawaki N. // Jpn. J. Appl. Phys. 1999. V. 38. L356.



- [7] Nakamura S., Senoh M., Nagahama S., Iwasa N., Yamada T., Matsushita T., Kiyoku H., Sugimoto Y., Koyaki T., Umemoto H., Sano M., Chocho K. // Appl. Phys. Lett. 1998. V. 72. L2014.
- [8] Melnik Yu.V., Vassilevski K.V., Nikitina I.P., Babanin A.I., Davydov V.Yu., Dmitriev V.A. // MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. 1997. V. 2. P. 39.
- [9] Kelly M.K., Vaudo R.P., Phanse V.M., Görgens L., Ambacher O., Stutzmann M. // Jpn. J. Appl. Phys. 1999. V. 38. L217.
- [10] Bel'kov V.V., Botnaryuk V.M., Fedorov L.M., Diakonu I.I., Krivolapchuk V.V., Scheglov M.P., Zhilyaev Yu.V. // MRS Symposium Proceedings, III–V Nitrides. 1997. V. 449. L 343.
- [11] Bel'kov V.V., Botnaryuk V.M., Fedorov L.M., Goncharuk I.V., Novikov S.V., Ulin V.P., Zhilyaev Yu.V., Cheng T.S., Jeffs N.J., Foxon C.T., Katsavets N.I., Harrison I. // Journal of Crystal Growth. 1998. V.187. P. 29.
- [12] Davydov V.Yu., Averkiev N.S., Goncharuk I.N., Nelson D.K., Nikitina I.P., Polkovnikov A.S., Smirnov A.N., Jacobson M.A., Semchinova O.K. // J. Appl. Phys. 1997. V. 82. P. 5097.