

Влияние толщины нанослоя Ti на процесс самоотделения толстых эпитаксиальных слоев GaN

© А.А. Югов⁺, С.С. Малахов⁺, А.А. Донсков⁺, М.П. Духновский^{*}, С.Н. Князев⁺,
Ю.П. Козлова[‡], Т.Г. Югова⁺, И.А. Белогорохов⁺

⁺ Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности „Гиредмет“, 119017 Москва, Россия

^{*} Научно-производственное предприятие „Исток“, 141190 Фрязино, Россия

[‡] Институт ядерных исследований Российской академии наук, 117315 Москва, Россия

E-mail: P_Yugov@mail.ru

(Получена 23 июня 2015 г. Принята к печати 30 июня 2015 г.)

Показано влияние типа подложки — сапфир (с- и г-ориентации) или темплейт GaN/Al₂O₃ (с- и г-ориентации) — на процесс нитридации аморфного нанослоя титана. Обнаружено влияние толщины нанослоя титана на процесс самоотделения толстого слоя GaN от подложки. Толщина нанослоя титана, при котором воспроизводимо происходит самоотделение толстого слоя GaN от подложки, находится в пределах 20–40 нм.

1. Введение

При получении методом хлоридно-гидридной эпитаксии (ХГЭ) толстых эпитаксиальных слоев GaN, используемых для изготовления так называемых „квазиподложек“, необходимо обеспечить их структурное совершенство и возможность воспроизводимого отделения слоев от инородных подложек. Значительное улучшение кристаллической структуры слоев наблюдается при зарастивании предварительно сформированных на подложках различных масок. Для качественного отделения „квазиподложек“ предлагается использовать дефектные слои GaN на гетерогранице структуры с большой плотностью пор и микротрещин, по которым при остывании происходит отделение толстого слоя нитрида галлия. Возможно использование промежуточных слоев, которые образуют пористую структуру, обеспечивают и латеральное разрастание GaN, и формирование дефектного слоя.

В качестве такого промежуточного слоя предлагается использовать слой Ti, образующий при нитридации столбчатый слой TiN, на котором в дальнейшем нарастает слой GaN с улучшенной структурой [1–3]. Использование титана уменьшает трещинообразование в толстых слоях, а также улучшает их физические и структурные характеристики [4].

Целью настоящей работы является разработка метода получения самотделяющихся от подложки слоев нитрида галлия, выбор типа подложки или темплейта для эпитаксии, а также изучение влияния толщины слоя титана на кристаллическое качество слоев нитрида галлия.

2. Методика эксперимента

Для наращивания нитрида галлия методом ХГЭ использовали классическую схему в реакторе вертикального типа. Экспериментально были определены условия

получения монокристаллических слоев GaN со скоростью наращивания ~ 100 мкм/ч: температура источника Ga 925–970°С, температура подложки 1060–1080°С; расходы газов по линии источника HCl — 1 л/ч, N₂ — 18 л/ч; расходы по линии подачи аммиака NH₃ — 50 л/ч, N₂ — 90 л/ч, расстояние от подающего GaCl патрубков до подложки 30 мм [5]. Были выращены слои нитрида галлия толщиной 300–400 мкм. Слои титана (Ti) толщиной 20–50 нм наносились методом вакуумного напыления на различные типы подложек (сапфир с-ориентации, GaN/Al₂O₃ — темплейты на сапфире с- и г-ориентации). Темплейты GaN на сапфире с- и г-ориентации были получены на подложках сапфира с помощью молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ), а также с помощью ХГЭ. Процесс нитридации подложки со слоем Ti проводили в атмосфере NH₃ : N₂ при температуре 1060°С в течение 30 мин.

Исследование структуры слоев Ti, TiN и полученных слоев GaN проводили с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) и оптической микроскопии.

3. Экспериментальные результаты

Осажденные слои Ti толщиной 20–25 нм являются аморфными. Для преобразования их в TiN проводилась нитридация при температуре 1060°С в течение 30 мин в потоке газовой смеси N₂ : NH₃. В процессе этого отжига на поверхности подложки образовывались nanoостровки TiN, которые создавали так называемую „наномаску“ (рис. 1). Образование островков связано с тем, что TiN при температуре нитридации находится в жидком состоянии и под действием силы поверхностного натяжения из-за малой толщины жидкого слоя TiN собирается в отдельные островки. Размер этих островков и их плотность на поверхности зависят от толщины слоя TiN. Чем тоньше слой TiN, тем больше размер островков и меньше их плотность. С увеличением толщины

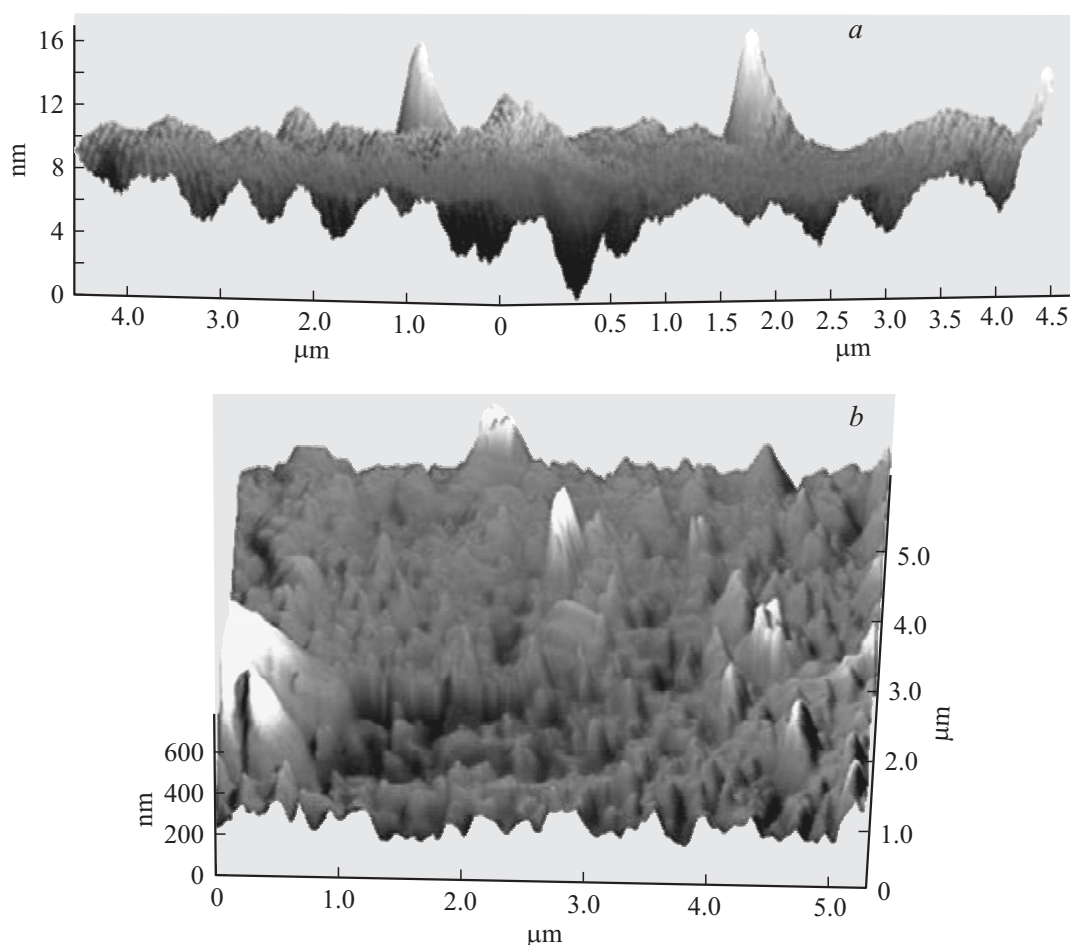


Рис. 1. АСМ-фотографии поверхности слоев TiN, образовавшегося после нагрева в потоке N_2 и нитридации в атмосфере разбавленного аммиака структур Ti/c- Al_2O_3 (a) и Ti/GaN/c- Al_2O_3 (b).

слоя TiN размер островков уменьшается, а их плотность увеличивается [3]. При определенной толщине слоя TiN покрывает поверхность подложки полностью. В процессе эпитаксии на этих островках происходит зарождение GaN, и в дальнейшем, при латеральном разрастании, происходит коалесценция зародышей и образование сплошного слоя GaN. В местах на поверхности подложки, свободных от островков TiN, в зависимости от их размера происходит или зарождение GaN на самой подложке, при большом размере этих областей, или, при малом их размере, на границе образуются поры.

На рис. 1 представлены фотографии поверхности слоев TiN, полученных в одном процессе нитридации слоев Ti толщиной 30 нм, нанесенных на подложку сапфира (рис. 1, a) и на темплейт GaN/c- Al_2O_3 (рис. 1, b). Видно, что после нагрева до рабочей температуры в потоке азота и нитридации в разбавленном азотом аммиаке структуры Ti/c- Al_2O_3 образовывался пористый столбчатый слой TiN (рис. 1, a) с высотой столбцов до 16 нм. В отличие от слоя TiN, образовавшегося на сапфире, поверхность слоя TiN на темплейте GaN/c- Al_2O_3 после

нитридации характеризовалась пористой столбчатой структурой с высотой столбиков до ~ 400 нм (рис. 1, b), что указывает как на образование островков TiN, так и на частичное термическое разложение слоя GaN в промежутках между островками TiN при высокой температуре [1].

Слои GaN, выращенные на подложках TiN/c- Al_2O_3 , характеризовались блочной структурой (0001) и полушириной кривой качания $B_{h/2} = 360-520''$. Слои GaN, выращенные на структурах Ti/GaN/c- Al_2O_3 , были монокристаллическими с ориентацией (0001), полушириной кривой качания $B_{h/2} = 250-340''$ и плотностью дислокаций $N_D = 6 \cdot 10^6 - 1 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$. Поверхность полученных структур характеризовалась наличием гексагональных ямок роста, террас и пирамид [6].

На поверхности слоев GaN после эпитаксии на темплейтах, выращенных на $\gamma\text{-}Al_2O_3$ методом МЛЭ, наблюдался рельеф, характерный для слоев нитрида галлия, выращенных на подложке сапфира γ -ориентации [7]. Пики кривых дифракционного отражения соответствовали 1180 и $950''$ в направлении $[0001]$ и $530''$ в направлении $[01\bar{1}0]$. При травлении в слоях выявля-

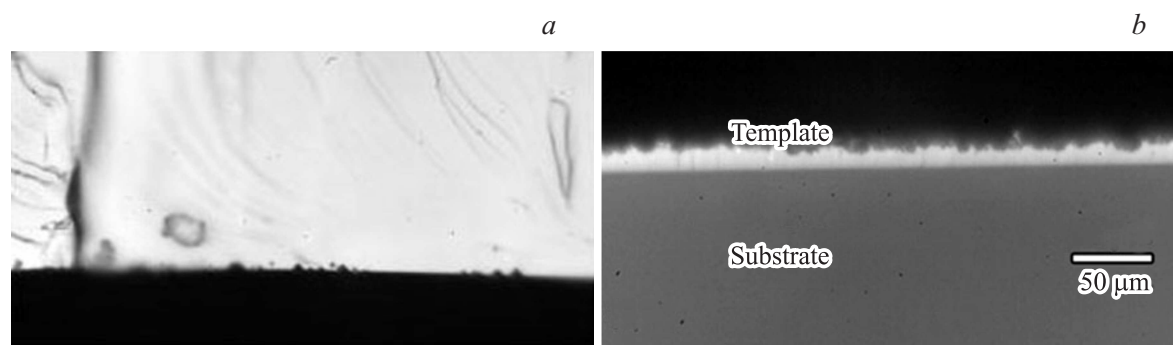


Рис. 2. Фотография скола отделившегося от структуры Ti/GaN/c-Al₂O₃ слоя GaN толщиной 200 мкм (а), остаток темплейта на сапфировой подложке (b).

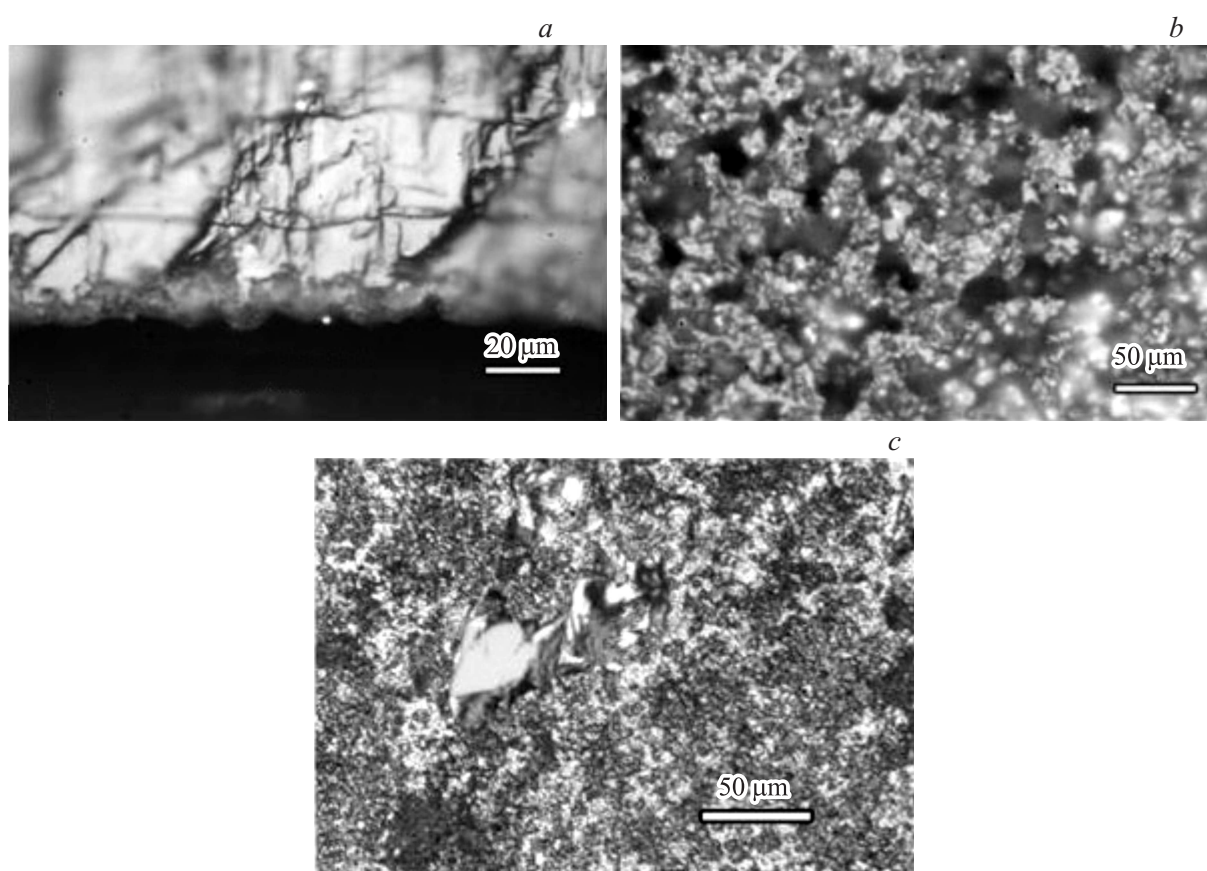


Рис. 3. Скол слоя GaN в случае неполного отделения от подложки (а), обратная сторона слоя (b) и поверхность подложки с кусками не отслоившегося GaN (с).

лись дислокационные ямки с плотностью $1 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$ и дефекты упаковки. На темплейтах с толщиной слоя GaN $\sim 1.5 \text{ мкм}$, выращенных методом ХГЭ и имеющих сильно развитый рельеф, получили блочные слои с разориентацией блоков $0.35\text{--}0.5^\circ$.

Отделение слоя нитрида галлия от подложки сапфира и темплейта происходило по границе GaN/TiN из-за наличия большого количества пор на этой границе, связанного с большой плотностью и малым размером островков титана. Слои GaN полностью отделялись по

нарушенному слою TiN–темплейт, либо при охлаждении от температуры выращивания до комнатной, либо при незначительном механическом давлении при толщине слоя Ti от 20 до 40 нм.

При толщине слоя титана $\sim 30 \text{ нм}$ происходило полное отделение слоя от подложки и от темплейта. На рис. 2 показаны сколы слоя GaN и темплейта, оставшегося на поверхности подложки.

Очевидно, что как на нижней кромке слоя GaN, так и на верхней кромке темплейта наблюдаются ямки. Ямки

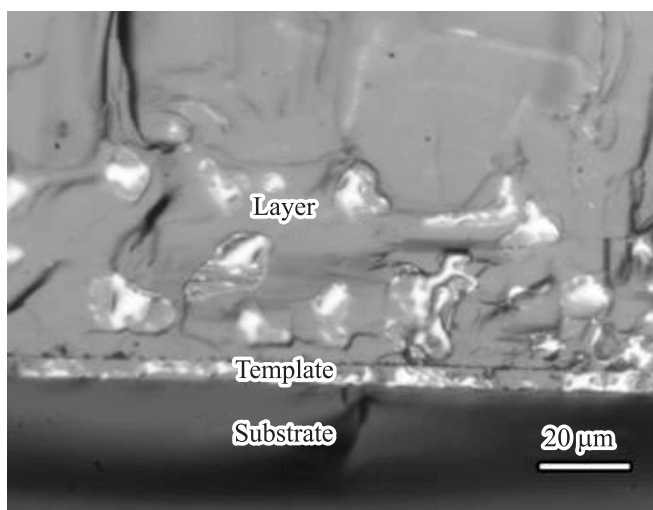


Рис. 4. Поры на границе темплейт GaN–слой GaN.

на нижней кромке слоя образовывались при латеральном разрастании слоя GaN. На поверхности темплейта ямки, как было указано выше, образовались в процессе нитридации из-за разложения GaN.

При толщине слоя титана < 20 нм в процессе нитридации на поверхности происходило образование крупных островков TiN с небольшой плотностью. Наличие большой поверхности подложки, не покрытой TiN, приводило к зарождению GaN как непосредственно на поверхности сапфира, так и на поверхности темплейта GaN/c-Al₂O₃. Все это приводило к плохому отделению слоя от подложки.

При охлаждении выращенной структуры GaN/TiN/c-Al₂O₃ (толщина слоя Ti < 20 нм) не происходило полного отделения слоя от подложки, при этом наблюдалось вырывание кусков GaN из объема слоя, что хорошо видно на рис. 3. Это подтверждается тем, что на кромке скола слоя наблюдаются крупные ямки, значительно большего размера, чем при полном отделении слоя (рис. 2, а). На обратной стороне слоя также наблюдались крупные ямки (рис. 3, б), а на поверхности подложки — куски не отслоившегося GaN (рис. 3, с).

В структурах GaN/TiN/GaN/c-Al₂O₃ использование тонкого слоя титана (< 20 нм) не приводило к самоотделению слоя от темплейта, что хорошо видно на рис. 4.

На сколе структуры с неотделившимся слоем GaN на границе темплейт–слой хорошо видны микропоры, по которым должно происходить отделение слоя GaN (рис. 4). Однако нарастание слоя GaN на поверхности темплейта GaN/c-Al₂O₃ не дало возможности слою самоотделиться.

При использовании толстого слоя Ti (> 50 нм) во время нитридации TiN переходит в жидкую фазу и полностью покрывает всю поверхность подложки. Это не давало возможности образованию пор на границе, эпитаксия проходила как на обычной подложке, и не про-

исходило отделения слоя от подложки при охлаждении структуры.

Необходимо отметить, что процесс самоотделения толстого слоя в процессе охлаждения структуры зависел также и от толщины слоя GaN. Слой GaN толщиной 200 нм, выращенный на слое Ti 30 нм, отделился частично, тогда как слой GaN 350 нм, выращенный на таком же слое Ti, отделился полностью.

4. Заключение

Показано, что нитридизация аморфного слоя Ti на различного типа подложках проходит по-разному. При нитридации слоя на подложке сапфира (с- и г-ориентации) образуется столбчатая структура с высотой столбиков до 16 нм, в то время как при нитридации слоя Ti на темплейте GaN/Al₂O₃ (с- и г-ориентации) величина столбиков увеличивается до 400 нм за счет термического разложения GaN. Обнаружено влияние толщины нанослоя титана на процесс самоотделения GaN от подложки. При малых толщинах нанослоя Ti процесс отделения GaN от подложки затруднен. При толщинах слоя Ti 20–40 нм процесс отделения GaN проходит воспроизводимо с толщинами слоя GaN > 350 нм. При толщине слоя Ti > 50 нм отделения эпитаксиального слоя GaN от подложки не происходит.

Работа поддержана в рамках ФЦП „Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы“, соглашение о предоставлении субсидии № 14.576.21.0029 от 30.06.2014 г., уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI57614X0029.

Список литературы

- [1] P.R. Tavernier, B. Imer, S.P. DenBaars, D.R. Clarke. Appl. Phys. Lett., **85** (20), 4630 (2004).
- [2] Y. Uchida, K. Ito, S. Tsukimoto, Y. Ikemoto, K. Hirata, N. Hibata, M. Murakami. J. Electron. Mater., **35** (10), 1806 (2006).
- [3] K. Ito, Y. Uchida, S. Lee, S. Tsukimoto, Y. Ikemoto, K. Irata, M. Murakami. J. Electron. Mater., **38** (4), 511 (2009).
- [4] Y. Fu, F. Yun, Y.T. Moon, U. Ozgur, J.Q. Xie, X.F. Ni, N. Biyikli, H. Morkoc, Lin Zhou, David J. Smith, C.K. Inoki, T.S. Kuan. J. Appl. Phys., **99**, 033 518 (2006).
- [5] A.Y. Polyakov, A.V. Markov, M.V. Mezhenyi, A.A. Donskov, S.S. Malakhov, A.V. Govorkov, Yu.P. Kozlova, V.F. Pavlov, N.B. Smirnov, T.G. Yugova. J. Vac. Sci. Technol. B, **28** (5), 1039 (2010).
- [6] А.И. Белогорохов, А.А. Донсков, Л.И. Дьяконов, Ю.П. Козлова, С.С. Малахов, М.В. Меженный, Т.Г. Югова. Изв. вузов. Сер. Матер. электрон. техн., № 1, 30 (2011).
- [7] А.А. Донсков, Л.И. Дьяконов, Ю.П. Козлова, С.С. Малахов, М.В. Меженный, В.Ф. Павлов, Т.Г. Югова. Кристаллография, **56** (2), 294 (2011).

Редактор Л.В. Шаронова

Influence of Ti nanolayer thickness on the process of thick GaN epilayers self-lift-off

A.A. Yugov⁺, C.C. Malahov⁺, A.A. Donskov⁺,
M.P. Duhnovskii^{*}, S.N. Knyazev⁺, Yu.P. Kozlova[‡],
T.G. Yugova⁺, I.A. Belogorochov⁺

⁺ Institute of Rare Metals „Giredmet“,
119017 Moscow, Russia

^{*} Scientific-Production Enterprise „Istok“,
141190 Fryazino, Russia

[‡] Institute for Nuclear Research,
Russian Academy of Sciences,
117315 Moscow, Russia

Abstract The influence of substrate type — sapphire (c- and r-orientation) or templates GaN/Al₂O₃ (c- and r-orientation) — on amorphous titanium nanolayers nitridization have been shown. The thickness of titanium nanolayers have been affected on process of thick GaN epilayer selfseparation. It is revealed that the titanium nanolayers thickness under which thick GaN epilayer self-lift-off from substrate happened reproducibility was in limits of 20–40 nm.