

06

Буферные слои аморфного углерода для отделения свободных пленок нитрида галлия

© А.С. Алтахов¹, Р.И. Горбунов², Л.А. Кашарина¹,
Ф.Е. Латышев³, В.А. Тарала^{¶,1}, Ю.Г. Шретер²

¹ Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург

³ ООО „НТС“, Санкт-Петербург

¶ E-mail: vitaly-tarala@yandex.ru

Поступило в Редакцию 7 июня 2016 г.

Исследована возможность использования пленок аморфного алмазоподобного углерода (diamond-like carbon, DLC) для самоотделения слоев нитрида галлия (GaN), выращенного методом хлорид-гидридной газофазной эпитаксии. Пленки DLC были синтезированы методом плазмохимического осаждения при пониженном давлении на подложках сапфира (Al_2O_3) с кристаллографической ориентацией (0001). Проведены исследования образцов методами комбинационного рассеяния света и рентгеноструктурного анализа. Показано, что тонкие пленки DLC не оказывают существенного влияния на процессы зарождения и роста пленок нитрида галлия. При этом уменьшается прочность границы раздела „пленка GaN–подложка Al_2O_3 “, что способствует отделению слоев GaN.

Приборные структуры на основе нитрида галлия (GaN), выращенные методом гомоэпитаксии, по своим характеристикам превосходят аналоги, созданные с использованием подложек сапфира, кремния и карбида кремния [1,2]. На данный момент технология промышленного производства подложек GaN отсутствует, поэтому работы над созданием таких подложек являются актуальными и ведутся по нескольким направлениям. В основе одних из них лежит выращивание объемного монокристалла GaN аммонотермальным методом [3], при высоком давлении [4] или из натриевого флюса [5] с дальнейшим изготовлением из кристалла подложек. Другие связаны с гетероэпитаксией GaN с последующим удалением исходной подложки. Среди таких методов можно выделить стравливание подложки [6], лазерное [7] или механиче-

ское [8,9] отделение слоя GaN от подложки, на которой осуществлялась гетероэпитаксия. Спонтанное механическое отделение может происходить после завершения ростового процесса при остывании вследствие различия в температурных коэффициентах расширения GaN и подложки. Показано [6], что при использовании для гетероэпитаксии пластин сапфира диаметром 50 mm и толщиной 430 μm при выращивании слоя GaN с толщиной более 2.5 mm самоотделение возможно без разрушения слоя GaN. Для упрощения отделения GaN активно используется идея ослабления границы раздела „GaN–подложка“. С этой целью на поверхности подложки синтезируют различные промежуточные слои [10–12]. В последние годы появилось много работ по росту слоев GaN с использованием таких углеродных материалов, как нанотрубки [13], графен [14] и графит [15].

Целью представленной работы является проверка возможности роста и самоотделения слоев GaN при предварительном нанесении на сапфировую подложку слоя аморфного алмазоподобного углерода (diamond-like carbon, DLC).

При проведении экспериментов в первую очередь осуществлялось нанесение пленки DLC на сапфировую подложку. Затем полученная структура использовалась для выращивания слоя нитрида галлия. В определенных условиях при остывании происходило самоотделение выращенного GaN от подложки.

В данной работе пленки DLC синтезировались методом плазмохимического осаждения (13.56 MHz) на подложках лейкосапфира (Al_2O_3) диаметром 50 mm с кристаллографической ориентацией (0001) (ЗАО „Монокристалл“, РФ). Условия синтеза: комнатная температура, давление метана — 6.7 Pa, потенциал самосмещения — -400 V , расход метана — 50 sccm. Скорость роста пленки DLC — 19.8 nm/min. Толщина выращенных пленок — $60 \pm 2\text{ nm}$.

Слой GaN осаждался методом хлоргидридной газофазной эпитаксии (ХГФЭ) на подложках сапфира и структурах DLC/ Al_2O_3 . Детали процесса роста GaN изложены в работе [16].

Спектры комбинационного рассеяния (КР) получены при помощи установки inViA Raman Microscope (Renishaw), длина волны лазерного возбуждения составляла 514.5 nm. Рентгеновские измерения производились при помощи дифрактометра ARL X'TRA (Thermo Fisher Scientific), оснащенного параболическим зеркалом Гебеля и тонкопленочным коллиматором, β -фильтр не использовался. Шаг сканирования 0.02 deg.

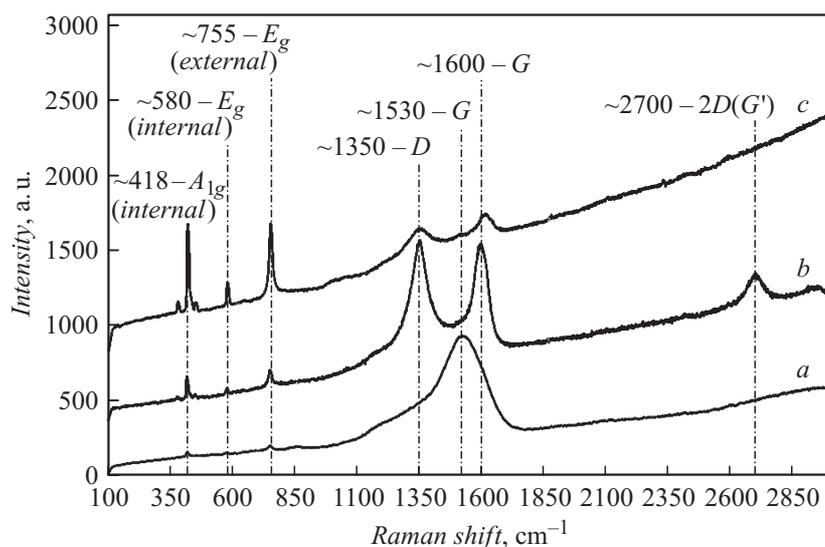


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния: *a* — пленки DLC после синтеза; *b* — пленки DLC после высокотемпературного отжига; *c* — углеродного материала на подложке сапфира после самоотделения GaN.

Перед нанесением слоев нитрида галлия были измерены спектры КР структур DLC/Al₂O₃ сразу после осаждения DLC на поверхность сапфира и после нагрева структуры до температуры роста GaN (рис. 1, *a* и *b* соответственно). На рис. 1, *a* видны характерные для полосы DLC с максимумами при 1350 и 1530 см⁻¹ [17], а также полосы с максимумами при 418, 578 и 755 см⁻¹, связанные с монокристаллической подложкой Al₂O₃ [18]. Наклон базовой линии спектра КР указывает на присутствие в пленках DLC порядка 20–25% связанного водорода, что позволяет рассматривать их как гидрогенизированные (*a*-C:H) [19].

Пленки *a*-C:H являются метастабильными [20], поэтому в результате нагрева до ростовых температур GaN их микроструктура и состав изменяются. На рис. 1, *b* можно видеть, что после отжига структуры DLC/Al₂O₃ при 1050°C спектр КР в области 1100–1800 см⁻¹ значительно видоизменяется. Известно [17], что в монокристаллическом графите в этой области спектра имеется только одна *G*-полоса с

максимумом при 1580 cm^{-1} , которая соответствует тангенциальным колебаниям углеродных атомов с sp^2 -типом гибридизации. С уменьшением размеров областей упорядочения и с возникновением границ кристаллитов появляется D -полоса с максимумом в области 1350 cm^{-1} , а G -полоса смещается в область более высоких значений волнового числа. Полоса в области 2700 cm^{-1} является второй гармоникой D -моды и обозначается как $2D$ или G' [21]. Эта полоса возникает в процессе двухфононного процесса рассеяния, а ее присутствие указывает на дальний порядок в структуре образца. Принимая во внимание данные обстоятельства, а также тот факт, что толщина пленки DLC составляла порядка 60 nm , можно предположить, что после отжига эти пленки превращаются в слои высокодефектного нанокристаллического графита.

Далее гетероструктура $\text{DLC}/\text{Al}_2\text{O}_3$ была использована для выращивания пленки нитрида галлия толщиной порядка $200\text{ }\mu\text{m}$. При остывании произошло самоотделение GaN от подложки за исключением небольшого фрагмента (рис. 2). Исследования подложки сапфира после самоотделения слоя GaN показали практически полное исчезновение $2D(G')$ -полос в области $2300\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ (рис. 1, с). Кроме этого, было обнаружено смещение высокочастотного пика в область волновых чисел более 1600 cm^{-1} . Как показано в работе [21,22], в наноуглеродных материалах в области $1610\text{--}1620\text{ cm}^{-1}$ существует D' -полоса, интенсивность которой возрастает с увеличением дефектов в решетке углерода с sp^2 -типом гибридизации. Этот факт говорит о том, что модификация структуры углеродного материала продолжалась и после первоначального нагрева до температур начальных стадий роста нитрида галлия, а также о более низкой степени порядка в итоговом углеродном слое по сравнению с отожженными образцами.

Несмотря на наличие углеродной пленки со структурой аморфного материала, существенных изменений в механизмах зарождения и роста GaN не произошло. Ширина кривой качания самоотделившегося слоя нитрида галлия, выращенного с использованием структуры $\text{DLC}/\text{Al}_2\text{O}_3$, составила $340 \pm 16\text{ arcsec}$, а ширина кривой качания пленки GaN, полученной в том же процессе на чистом сапфире, была порядка $246 \pm 14\text{ arcsec}$, из чего следует, что отделившийся слой был выращен в режиме эпитаксии.

Были проведены исследования фазового состава поверхности подложки Al_2O_3 после самоотделения выращенного на ней слоя GaN и самоотделившегося слоя GaN с обеих сторон. В первом случае наблю-

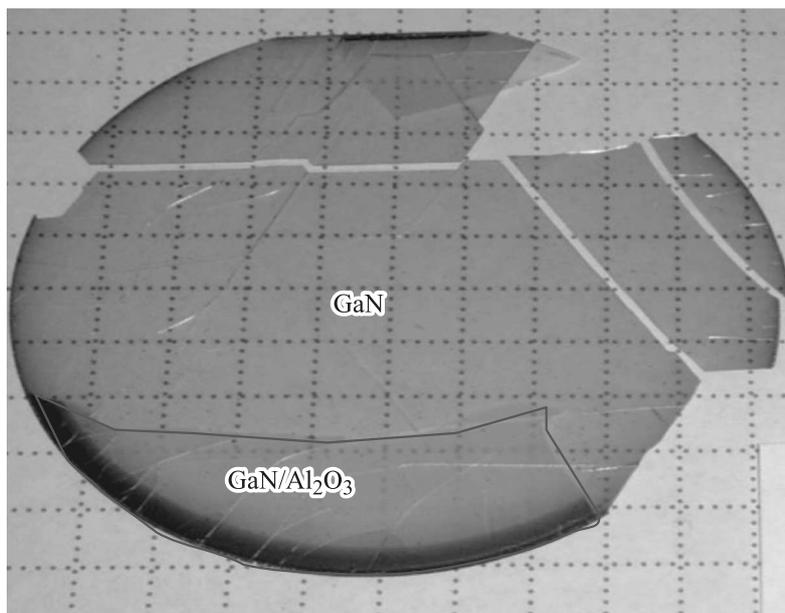


Рис. 2. Фотография самоотделившегося слоя GaN толщиной $200\ \mu\text{m}$, полученного в результате использования структуры DLC/Al₂O₃. На фотографии выделена неотделившаяся область.

дались рентгеновские рефлексы, соответствующие сапфиру (20.3° — (0003), 41.5° — (0006), 63.9° — (0009)) и нитриду галлия (17.1° — (0001), 34.6° — (0002), 52.9° — (0003), 72.9° — (0004)), что свидетельствует о наличии GaN на поверхности подложки Al₂O₃. Во втором случае обнаружены только рентгеновские рефлексы нитрида галлия, причем рентгенограммы, измеренные с разных сторон самоотделившегося слоя, выглядят одинаково. Ни в одном из случаев не было обнаружено рентгеновских рефлексов, связанных с углеродным материалом. Исходя из того, что спектр КР демонстрировал наличие углеродного материала на поверхности сапфира после самоотделения слоя GaN (рис. 1, с), можно предположить, что оставшийся на сапфире углеродный материал имеет рентгеноаморфную стеклоподобную микроструктуру.

После процесса самоотделения GaN было произведено травление сапфировой подложки в плазме кислорода. Такая обработка привела к исчезновению в спектре КР полос в диапазоне волновых чисел $1100\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$, связанных с углеродным материалом.

Исследования свободных пластин GaN методом КР позволили идентифицировать только полосы с максимумами при 145, 570, 738, 1283, 1313 и 1390 cm^{-1} , характерные для гексагонального поли типа нитрида галлия [23,24], при этом следов углерода обнаружено не было.

Основываясь на вышеизложенных результатах, можно сделать предположение, что самоотделение GaN происходило по верхней границе рентгеноаморфного углеродного материала, имеющего пористую структуру.

Таким образом, на основании проведенных исследований продемонстрирована возможность использования гетероструктур DLC/Al₂O₃ для выращивания слоев GaN с их последующим самоотделением. Показано, что наличие тонкого слоя углеродного материала на границе „подложка–нитрид галлия“ не оказывает существенного влияния на эпитаксиальный рост GaN и значительно ослабляет ее прочность. Выяснено, что в процессе роста нитрида галлия пленка DLC превращается в аморфный стеклоподобный материал. Высказано предположение, что самоотделение GaN протекает по верхней границе углеродного материала. Принимая во внимание, что все образцы нитрида галлия выращивались при режимах, оптимизированных для гетероэпитаксии на подложках Al₂O₃, можно предположить, что использование пленок DLC является перспективным для разработки технологии производства свободных пластин GaN. Вопрос о структуре и составе оптимальных пленок a-C:H пока остается открытым.

Список литературы

- [1] Meyer D.J. et al. // IEEE Electron Device Lett. 2013. V. 34. N 2. P. 199–201.
- [2] Rahman S.S. et al. // AIP Advances. 2014. N 4. P. 077119-(1–8).
- [3] Dwilinski R. et al. // J. Cryst. Growth. 2010. V. 312. N 18. P. 2499–2502.
- [4] Bockowski M. et al. // J. Cryst. Growth. 2008. V. 310. N 17. P. 3924–3933.
- [5] Mori Y. et al. // J. Solid State Sci. Technol. 2013. V. 2. N 8. P. N3068–N3071.
- [6] Motoki K. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 2001. V. 40. P. L140–L143.
- [7] Miskys C.R. et al. // Phys. Status Solidi (c). 2003. V. 0. N 6. P. 1627–1650.
- [8] Williams A.D., Moustakas T.D. // J. Cryst. Growth. 2007. V. 300. N 1. P. 37–41.

- [9] *Вороненков В.В.* Дис. ... канд. физ.-мат. наук. 2014. 174 с.
- [10] *Sasaki H.* et al. // *Phys. Status Solidi (a)*. 2009. V. 206. N 6. P. 1160–1163.
- [11] *Yoshida T.* et al. // *J. Crystal Growth*. 2008. V. 310. N 1. P. 5–7.
- [12] *Lee Hyun-Jae* et al. // *Phys. Status Solidi (c)*. 2009. V. 6. N 2. P. S313–S316.
- [13] *Tae Hoon Seo* et al. // *Sci. Reports*. 2015. N 5. P. 07747-(1–7).
- [14] *Pecz B.* et al. // *Semicond. Sci. Technol*. 2015. N 30. P. 114001-(1–6).
- [15] Патент 2543212 РФ. Способ выращивания эпитаксиальной пленки нитрида третьей группы на ростовой подложке / Шретер Ю.Г., Ребане Ю., Миرونнов А.В. 2015.
- [16] *Горбунов Р.И.* и др. // 7-я Всерос. конф. „Нитриды галлия, индия и алюминия — структуры и приборы“. Москва, 1–3 февраля 2010. С. 135–136.
- [17] *Ferrari A.C., Robertson J.* // *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*. 2004. P. 2477–2512.
- [18] *Li P.G., Lei M., Tang W.H.* // *Mater. Lett*. 2010. N 64. P. 161–163.
- [19] *Casiraghia C.* et al. // *Diamond Relat. Mater*. 2005. V. 14. P. 1098–1102 .
- [20] *Peter S.* et al. // *Diamond Relat. Mater*. 2014. V. 45. P. 43–57.
- [21] *Kaniyoor A., Ramaprabhu S.* // *AIP Advances*. 2012. N 2. P. 032183-(1–13).
- [22] *Ferrari A.C.* // *Solid State Commun*. 2007. N 143. P. 47–57.
- [23] *Murugkar S.* et al. // *J. Appl. Phys*. 1995. V. 77. N 11. P. 6042–6043.
- [24] *Haboeck U.* et al. // *Phys. Status Solidi (c)*. 2003. N 6. P. 1710–1731.