

06

## Пластины кристаллического GaN большой площади

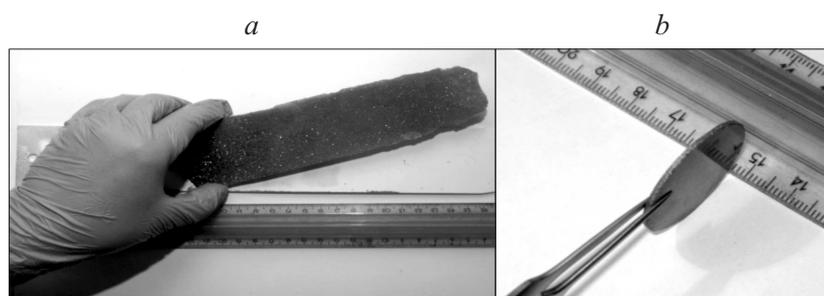
© М.Г. Мынбаева, А.И. Печников, А.А. Ситникова, Д.А. Кириленко,  
А.А. Лаврентьев, Е.В. Иванова, В.И. Николаев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург  
ООО „Совершенные кристаллы“, Санкт-Петербург  
Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет  
информационных технологий, механики и оптики  
E-mail: mgm@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 27 октября 2014 г.

Газофазным осаждением на керамическую основу с покрытием из гексагонального нитрида бора получены пластины кристаллического нитрида галлия большой площади (до  $100 \text{ cm}^2$ ). После шлифовки и полировки образцов, вырезанных из пластин, выполнена характеристика материала. Как установлено, материал пластин являлся полупроводником с электронным типом проводимости; оптические, теплофизические и механические свойства материала были близки к свойствам монокристаллического нитрида галлия, получаемого иными методами роста.

Развитие технологии нитрида галлия до сих пор не решило проблемы получения подложек из объемных монокристаллов GaN с размером, актуальным для промышленного использования. В настоящее время для решения этой задачи широко используется хлорид-гидридный метод (ХГМ), который обеспечивает возможность выращивания эпитаксиальных слоев (ЭС) GaN толщиной до нескольких миллиметров. В качестве подложек, как правило, используются пластины из неродственных полупроводниковых материалов (гетероподложки), таких как Si, SiC и GaAs, или пластины сапфира ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Свободные от подложки толстые ЭС нитрида галлия, или так называемого квазиобъемного GaN, получают с использованием различных методов отделения от подложки, например лазерного отделения [1,2]. В последнее время также широко применяются и новые методы отделения, реализуемые за счет формирования „ослабленной“ границы раздела GaN/гетероподложка. В этом случае отделение происходит самопроизвольно в условиях постро-



**Рис. 1.** Пластина GaN, свободно отделяемая от пьедестала непосредственно после ростового процесса и охлаждения (*a*), и вырезанный из нее и механически полированный диск диаметром 1.5" и толщиной 1.49 mm (*b*).

вого охлаждения структур [3,4]. Недавно было показано, что получение и последующее самоотделение ЭС на основе GaN возможно и в том случае, если на поверхность подложки нанесен слой гексагонального нитрида бора (*h*-BN) (см., например, [5]).

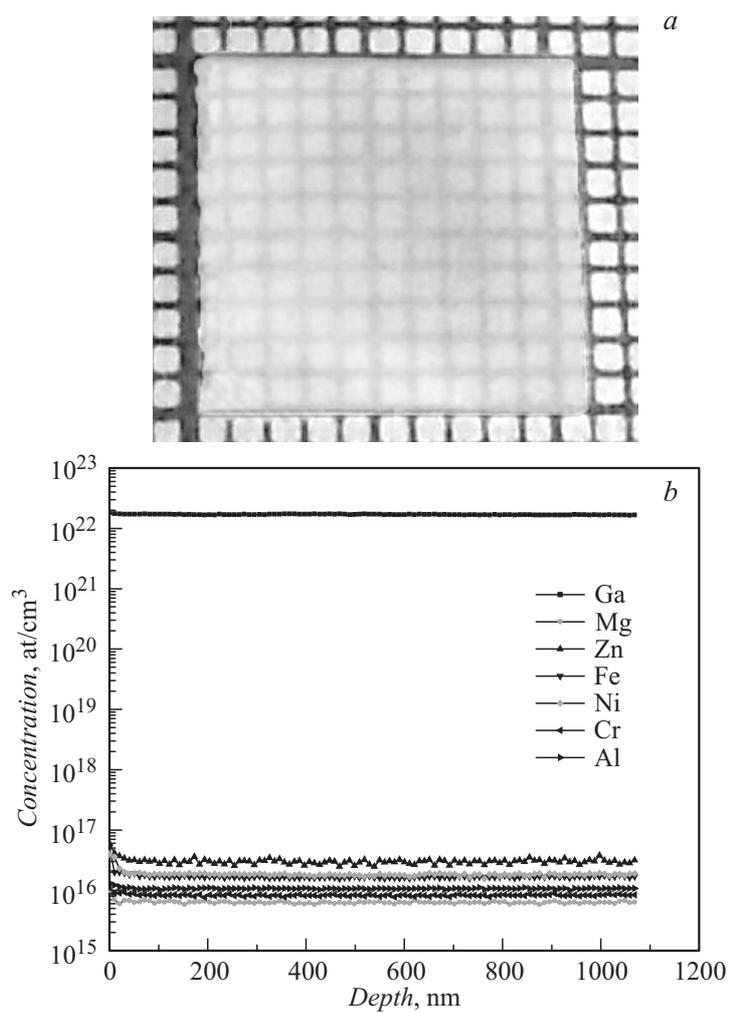
В данной работе сообщается о получении пластин кристаллического нитрида галлия длиной до 20 см, шириной до 5 см и толщиной до 3 mm. Материал был получен в установке хлорид-гидридной эпитаксии газофазным осаждением на керамический пьедестал с покрытием из *h*-BN. Как показали предварительные исследования, процесс нуклеации материала имел существенные отличия от процесса нуклеации при эпитаксии слоев GaN ХГМ на традиционных подложках, а именно происходил с участием жидкой фазы, формировавшейся на начальном этапе ростового процесса. Это, возможно, способствовало тому, что после окончания ростовых экспериментов пластины GaN свободно отделялись от поверхности керамического пьедестала (рис. 1, *a*). Важно, что при достигнутых толщинах материал не содержал трещин — дефектов, типичных для квазиобъемного GaN. С использованием механической резки, шлифования и полировки пластин могли быть получены образцы любой желаемой формы (рис. 1, *b*). Отдельно отметим, что механические воздействия при проведении процессов резки и полировки материала не приводили к образованию в нем трещин и сколов или к его крошению.

Для исследований свойств полученного материала были изготовлены образцы площадью  $1 \times 1 \text{ см}^2$  и толщиной 300–500  $\mu\text{m}$ , вырезанные из верхней, средней и нижней части пластин. На рис. 2, *a* представлена фотография образца материала толщиной 450  $\mu\text{m}$ . Видно, что образец прозрачен и практически бесцветен.

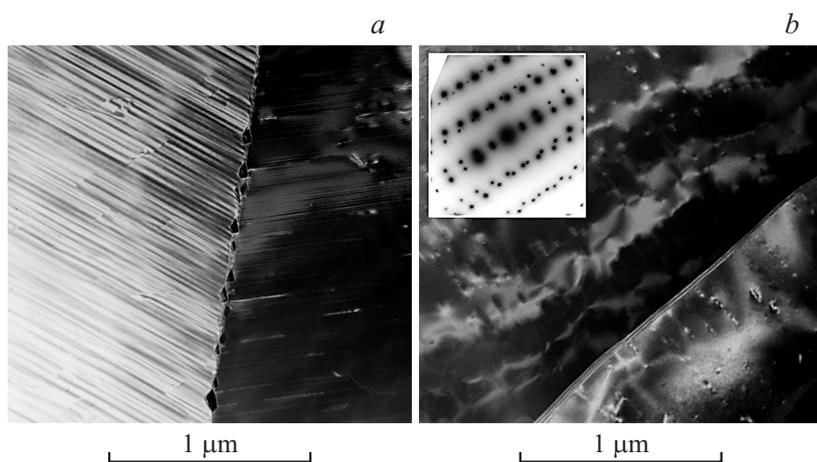
Анализ элементного состава материала был проведен с использованием методов оже-спектроскопии и масс-спектроскопии вторичных ионов (ВИМС). Распыление материала сфокусированными пучками кислорода или аргона ( $\text{O}^+$  или  $\text{Ar}^+$ ) дало возможность изучить состав как на поверхности образцов, так и в объеме на глубине до 1200 nm. Результаты анализа данных оже-спектроскопии на основе определения соотношения концентрации основных компонентов (галлия и азота) показали, что состав материала соответствовал стехиометрии GaN и, таким образом, полученный материал действительно являлся нитридом галлия. Содержание примесей определялось методом ВИМС и рассчитывалось на основе коэффициентов относительной чувствительности при анализе с помощью пучка ионов  $\text{O}^+$ . Концентрация выявленных примесных элементов (рис. 2, *b*) находилась на уровне фона.

Люминесцентные свойства образцов исследовались методом микрокатолюминесценции (МКЛ) при комнатной температуре. Для возбуждения МКЛ использовался электронный пучок диаметром 10  $\mu\text{m}$  с энергией 10 keV при токе 60 nA. Спектры были получены в разных точках по площади образцов. Сравнение данных МКЛ, полученных от образцов, вырезанных из различных областей пластин, показало, что во всех полученных спектрах доминировала полоса краевого излучения GaN с энергией пика 3.4 eV.

Структурные свойства материала изучались с помощью рентгеновской дифракции, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и микродифракции электронов, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), в том числе в режиме микроанализа элементного состава материала. Эти исследования показали, что выращенный GaN обладал упорядоченной макроблочной структурой, образованной чистой вюрцитной фазой. Поперечные размеры блоков варьировались от сотен микрометров до миллиметра (по данным СЭМ). В области пластин, примыкавшей к подложке, в незначительном количестве присутствовали и блоки с высокой степенью разориентации. В этом случае отдельные межблочные границы содержали микропоры (рис. 3, *a*). В образцах из средней части пластин блоки имели существенно меньшие углы разво-



**Рис. 2.** Фотография образца квазиобъемного GaN, подготовленного к проведению исследований (а), и профили ВИМС распределения детектируемых элементов (б).



**Рис. 3.** Изображение ПЭМ поперечного среза, отражающее эволюцию структуры в областях межблочных границ: область границы, содержащая поры, между двумя блоками с относительно большим углом разворота решеток (*a*) и вышележащая область той же границы (*b*). На вставке приведена картина электронной микродифракции, иллюстрирующая относительный малый разворот кристаллических решеток блоков GaN, показанных на фрагменте *b*.

рота. Преимущественным типом дефектов, наблюдавшихся в структуре сопряженных разориентированных блоков, являлись множественные дефекты упаковки (ДУ). Для случая, представленного на рис. 3, *a*, ДУ были расположены в плоскости (0001) и представляли собой границы между совершенными областями гексагональной решетки, смещенными на  $1/3[1-100]$  [6]. С увеличением толщины в материале формировались более когерентные межблочные границы, при этом плотность ДУ заметно уменьшалась (рис. 3, *b*). Несмотря на блочный характер структуры материала, полуширины пиков кривых качания для отражения (0002), полученных в  $\omega$ -режиме сканирования, имели значения, сравнимые со значениями, получаемыми для тонких гетероэпитаксиальных слоев GaN. В частности, для образца, представленного на рис. 3, *b*, они составляли 72–142 arcsec. Малые значения полуширин могут свидетельствовать об особенностях в распределении дефектов дислокационного типа в полученном материале. Так, известно, что если структура GaN

формируется с образованием внутренних субграниц, содержащих преимущественно чисто краевые дислокации, то в этом случае полуширины кривых качания для симметричных отражений могут иметь аномально низкие значения [7,8]. Измерения вольт-фарадных характеристик на частотах 1 и 10 kHz показали, что материал пластин GaN во всем их объеме являлся полупроводником с электронным типом проводимости. Концентрация некомпенсированных доноров в нижней части пластины составляла  $(1-3) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , в верхней части —  $(5-8) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Теплопроводность материала была определена методом лазерной вспышки с использованием прибора NETZSCH LFA 457 MicroFlash. Полученное при 300 K значение  $110 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$  оказалось близким к значению теплопроводности толстых монокристаллических эпитаксиальных слоев GaN ( $130 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$  при 300 K), ранее измеренному в работе [9].

Микротвердость полученного материала  $H_v$  была определена методом микроиндентирования по Виккерсу при нагрузке 1 N и составила 12 GPa, что совпадает со значением микротвердости монокристаллического GaN [10,11].

Таким образом, установлено, что полученные методом ХГМ пластины нитрида галлия имеют оптические, электронные, теплофизические и механические свойства, близкие к свойствам монокристаллического GaN, получаемого иными методами. В силу особенностей структуры материала он не содержал трещин. Вырезаемым из пластин образцам можно придать любую форму с использованием традиционных для полупроводниковых материалов способов механической резки, шлифования и полировки.

Работа была частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (гранты РФФИ 13-08-00809, 12-08-00397) и программой развития международных научных подразделений Университета ИТМО.

## Список литературы

- [1] *Wierer J.J., Jr., Tsao J.S., Sizov D.S.* // Laser Photonics Rev. 2013. V. 8. P. 963.
- [2] *Kang M.S., Lee C.H., Park J.B., Yoo H., Yi G.C.* // Nano Energy. 2012. V. 1. P. 391.

- [3] *Nikolaev V., Golovatenko A., Mynbaeva M., Pechnikov A., Nikitina I., Seredova N., Bougrov V., Odnobludov M.* // Phys. Status Solidi. C. 2014. V. 11. P. 502.
- [4] *Lipski F., Wunderer T., Schwaiger M.S., Scholz F.* // Phys. Stat. Sol. A. 2010. V. 207. P. 1287.
- [5] *Kobayashi Y., Kumakura K., Akasaki T., Makimoto T.* // Nature. 2012. V. 484. P. 223.
- [6] *Кириленко Д.А., Ситникова А.А., Кремлева А.В., Мынбаева М.Г., Николаев В.И.* // Письма ЖТФ. 2014. Т. 40. В. 24. С. 60.
- [7] *Heying B., Wu X.H., Keller S., Li Y., Kapolnek D., Keller B.P., DenBaars S.P., Speck J.S.* // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 68. P. 643.
- [8] *Safriuk N.V., Stanchu G.V., Kuchuk A.V., Kladko V.P., Belyaev A.E., Machulin V.F.* // Semicond. Phys. Quantum Electron. & Optoelectron. 2013. V. 16(3). P. 265.
- [9] *Sichel E.K., Pankove J.I.* // J. Phys. Chem. Solids. 1977. V. 38. P. 330.
- [10] *Drory M.D., Ager III J.W., Suski T., Grzegory J., Porowski S.* // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 69. P. 4044.
- [11] *Leszczynski M., Teisseyre H., Suski T., Grzegory J., Bockowski M., Jun J., Porowski S., Pakula K., Baranowski J.M., Foxon C.T., Cheng T.S.* // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 69. P. 73.