

# Комбинационное рассеяние света в кристаллах AlN, выращенных методом сублимации на затравках SiC и AlN

© И.Д. Бреев<sup>1</sup>, А.Н. Анисимов<sup>1,¶</sup>, А.А. Вольфсон<sup>1</sup>, О.П. Казарова<sup>1</sup>, Е.Н. Мохов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики (Университет ИТМО), 197101 Санкт-Петербург, Россия

¶ E-mail: Mokhov@mail.ioffe.ru, aan0100@gmail.com

Поступила в Редакцию 28 мая 2019 г.

В окончательной редакции 3 июня 2019 г.

Принята к публикации 3 июня 2019 г.

Методом комбинационного рассеяния света проведен анализ структурного совершенства объемных кристаллов AlN, выращенных методом сублимации на затравках SiC и AlN. Рост на затравках SiC осуществлялся с сохранением затравки SiC в процессе роста (тип 1), с полным испарением затравки SiC (тип 2) и на затравках AlN в вольфрамовых контейнерах, не имеющих графитовых деталей (тип 3). Согласно анализу спектров методом комбинационного рассеяния света, наиболее качественными являются кристаллы типа 3, характеризующиеся минимальным значением полной ширины на половине высоты линий. Наблюдаемые в этой работе особенности обусловлены различиями в механизме роста и содержанием легирующих примесей в выращиваемых кристаллах.

**Ключевые слова:** AlN, сублимационный сэндвич-метод, КРС.

DOI: 10.21883/FTR.2019.11.48461.9171

## 1. Введение

На сегодняшний день структуры на основе нитрида алюминия являются наиболее предпочтительными для создания таких высокоэффективных оптических и электрических приборов, как коротковолновые светоизлучающие диоды, лазеры, фотодетекторы, а также силовые и высоковольтные устройства. Однако выращивание слоев нитрида алюминия на инородных подложках, таких как SiC или Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, приводит к появлению в слое большого количества дефектов из-за различия параметров решетки и коэффициентов термического расширения. Это вызывает значительное снижение эффективности приборов, создаваемых на основе этих слоев. Естественно, оптимальным решением было бы использование подложек, сформированных из совершенных объемных кристаллов самого AlN. Однако получение достаточно крупных кристаллов AlN (диаметром более двух дюймов) путем разрачивания предварительно полученных мелких кристаллов в настоящее время является принципиально сложной и нерешенной проблемой. Поэтому, несмотря на значительные технологические трудности, активно развиваются и совершенствуются различные способы гетероэпитаксиального выращивания этих кристаллов, с использованием совершенных кристаллов других материалов, например SiC. Для выращивания объемных кристаллов AlN наиболее широко применяются сублимационные методы роста (PVT), обеспечивающие получение кристаллов весьма высокого качества при достаточно высоких скоростях роста.

В их ряду одним из наиболее перспективных является сублимационный сэндвич-метод (ССМ). Первоначально этот метод использовался для выращивания кристаллов SiC [1], а позднее был успешно применен и для AlN [2]. Высокое качество получаемых этим методом кристаллов AlN было подтверждено их микроскопическими, оптическими, рентгеновскими исследованиями [2], а также изучением электронного парамагнитного резонанса [3]. Позднее удалось дополнительно повысить качество выращиваемых кристаллов за счет испарения затравки непосредственно в ходе процесса роста, что позволило избежать их растрескивания и образования микротрещин в результате процесса послеростового остывания [4].

В данной работе в ходе поиска оптимальных способов получения качественных кристаллов AlN проведено сравнение рамановских спектров трех типов кристаллов AlN, выращенных на затравках AlN и SiC :

- 1) кристаллы AlN, выращенные на затравках SiC в реакторе с графитовым нагревателем;
- 2) кристаллы AlN, выращенные на затравках SiC при одновременном испарении затравок в процессе роста в реакторе с графитовым нагревателем;
- 3) кристаллы AlN, выращенные на затравках AlN в реакторе с вольфрамовым нагревателем, не имеющем графитовых деталей.

В кристаллах серии 1 из-за различия коэффициентов термического расширения SiC и AlN в процессе охлаждения возникают сильные напряжения на границе раздела SiC/AlN, приводящие к возникновению трещин, распространяющихся на большую глубину в толщу кри-

сталла. Для того чтобы избежать образования трещин был предложен метод, в котором при высокой температуре в процессе роста испаряется затравка SiC [4]. Такие слои не содержат трещин, имеют относительно низкую плотность дислокаций, но содержание примесей Si и C в них остается весьма высоким.

Для снижения концентрации примесей рост проводится в более чистых условиях (обычно в вольфрамовых контейнерах и печах без графитовых деталей, снабженных вольфрамовым нагревателем) на подложках AlN, которые ранее были выращены с помощью графитового нагревателя. Это позволяет снизить содержание примесей на  $\sim 2$  порядка.

## 2. Эксперимент

Для получения кристаллов AlN использовался сублимационный сэндвич-метод. Экспериментальная сторона ССМ достаточно подробно описана в работе [5]. В качестве затравок карбида кремния использовались пластины политаипа 6H и 4H с углом разориентации ростовой поверхности относительно  $c$ -оси  $\sim 3^\circ$ .

Рост кристаллов происходил с выдерживанием следующих основных параметров ростового процесса:

- температура в ростовой ячейке —  $\sim 2000^\circ\text{C}$ ,
- величина зазора между источником и затравкой — 3–10 мм,
- градиент температуры в зоне роста —  $\sim 5^\circ\text{C}/\text{мм}$ ,
- давление азота в ростовой камере — 0.3–1 атм.

Предварительно ростовая камера прогревалась в вакууме при  $1600^\circ\text{C}$ , а затем в атмосфере азота при  $1800^\circ$ . Этим обеспечивалось удаление кислорода и образование тонкого буферного слоя AlN (для типов 1 и 2). Основная часть ростового процесса проходила при температуре  $\sim 2000^\circ$ . Кристаллы типа 1 и 2 выращивались в условиях резистивного нагрева графитовым нагревателем, а кристаллы типа 3 — в реакторе, не имеющем графитовых деталей, с резистивным нагревателем из вольфрама. На рис. 1 приведена диаграмма ростового процесса.

Измерения спектров комбинационного рассеяния света (КРС) были выполнены при комнатной температуре с помощью монохроматора, оборудованного ПЗС камерой, позволяющей одновременно регистрировать спектр от 200 до  $1000\text{ см}^{-1}$ . Полупроводниковый лазер ( $\lambda = 532\text{ нм}$ ) был использован в качестве источника возбуждения. Размер области фокусировки источника лазерного излучения  $\sim 1\text{ мкм}^2$ , за счет использования конфокальной системы регистрации спектров. Мощность излучения, падающего на образец, составляла  $\sim 30\text{ мВт}$ . В эксперименте использовалась геометрия обратного рассеяния. Точность измеренных фоновых частот составляла  $\sim 0.2\text{ см}^{-1}$ .

Для кристаллов типа 1 и 3 спектры КРС были записаны со стороны ростовой поверхности (top), а для кристалла типа 2 с обеих сторон (top и bottom).

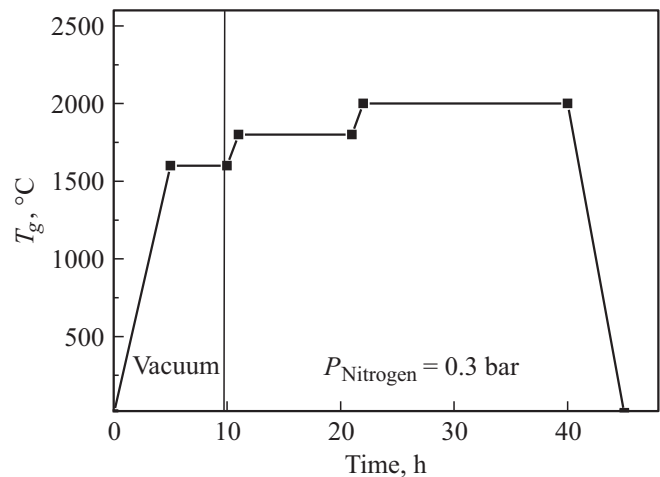


Рис. 1. Диаграмма ростового процесса.

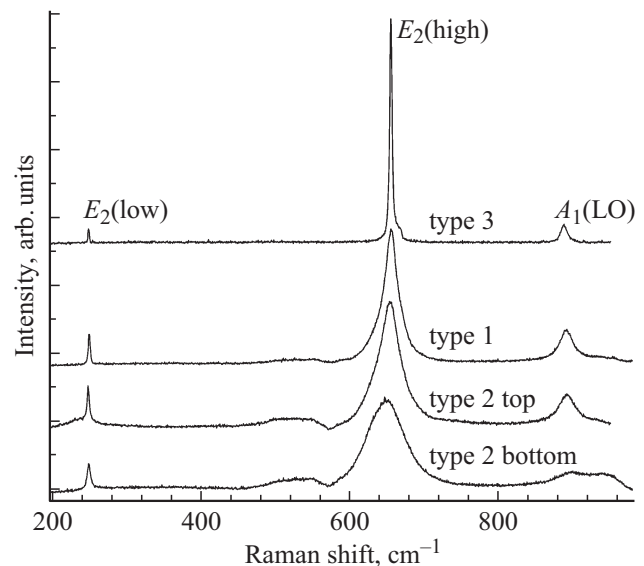


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния света нитрида алюминия для трех типов образцов. Для второго типа образца приведены результаты со стороны стравленной подложки (bottom) и с ростовой стороны (top).

## 3. Результаты и их обсуждение

На рис. 2 показаны спектры комбинационного рассеяния света нитрида алюминия для трех типов образцов, полученные в геометрии рассеяния  $z(xy)\bar{z}$ . Известно, что идеальные кристаллы AlN имеют гексагональную структуру (пространственная группа симметрии  $C_{6v}^4$ ). В  $\Gamma$ -точке оптические фононы принадлежат неприводимому представлению

$$\Gamma_{\text{opt}} = A_1(z) + 2B_{\Delta} + E_1(x, y) + 2E_2,$$

где  $x, y, z$  — направления поляризации. Рамановски активным фононам принадлежат моды  $A_1(z)$ ,  $E_1(x, y)$  и  $E_2$ . Здесь направление  $z$  совпадает с направлением

Положение ПШПВ фононных линий в исследованных образцах

Образец	Тип 1		Тип 2 (top) верх		Тип 2 (bottom) нижняя сторона		Тип 3	
	Положение пика, см <sup>-1</sup>	FWHM, см <sup>-1</sup>	Положение пика, см <sup>-1</sup>	FWHM, см <sup>-1</sup>	Положение пика, см <sup>-1</sup>	FWHM, см <sup>-1</sup>	Положение пика, см <sup>-1</sup>	FWHM, см <sup>-1</sup>
<i>E</i> <sub>2</sub> (low)	248.4	3.2	248.2	8.3	248.5	13.5	247.6	2.3
<i>E</i> <sub>2</sub> (high)	655.8	25.2	654.2	29.0	649.9	61.4	655.4	4.2
<i>A</i> <sub>1</sub> (LO)	892.2	22.2	893.9	33.1	894.6	53.6	889.1	10.8
<i>E</i> <sub>1</sub> (TO)							665.2	10.1

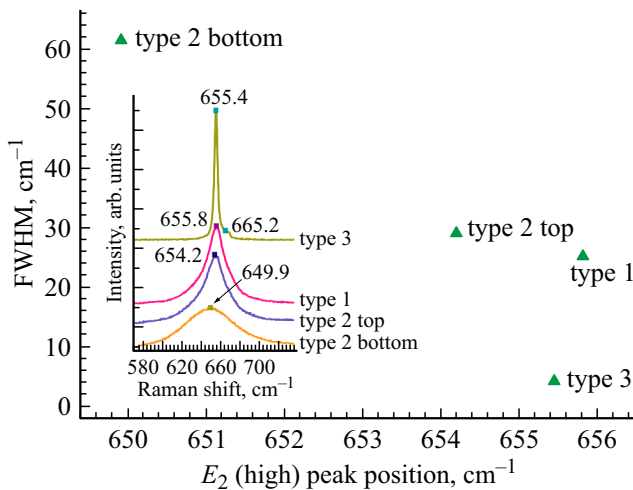


Рис. 3. ПШПВ и положение линии *E*<sub>2</sub> (high) для трех типов кристаллов.

гексагональной оси слоя *c*, а направление *x* перпендикулярно оси *c* и лежит в плоскости слоя.

Из спектров были определены положения и значения полной ширины на половине высоты (ПШПВ, FWHM) фононных линий. Положения фононных линий и значения ПШПВ приведены в таблице.

На рис. 3 представлены данные о положении ПШПВ для линии *E*<sub>2</sub> (high).

При анализе результатов измерения КРС следует иметь в виду, что ширина линий КРС характеризует наличие дефектов: примесей, дислокаций, пор, микротрещин, а смещение пиков относительно положения, нормированного для ненапряженной решетки (657.4 см<sup>-1</sup> для *E*<sub>2</sub> (high) и 890 см<sup>-1</sup> для *A*<sub>1</sub>(LO) [6–8]), характеризует присутствие в ней напряжений. Для кристаллов типа 1 и типа 2 (top) (т.е. верх, ростовая сторона) можно утверждать, что их отличие друг от друга незначительно. Они имеют близкие и относительно малые значения FWHM и небольшие смещения пика *E*<sub>2</sub> (high) в сторону меньших значений относительно стандартной ненапряженной решетки, что указывает на наличие небольших деформаций в решетке. В то же время для нижней (bottom) стороны кристаллов 2 типа все характеристики сильно отличаются в худшую сторону — большие ширина и смещение линий КРС (ПШПВ для *E*<sub>2</sub> (high) —

61.4 см<sup>-1</sup>, для *A*<sub>1</sub>(LO) — 53.6 см<sup>-1</sup>). Это означает, что, несмотря на испарение подложки, примеси Si и C успевают проникнуть в растущий кристалл. Кристаллы AlN, выращенные на затравках AlN (тип 3), согласно спектрам КРС, характеризуются наиболее высоким качеством (минимальные ПШПВ для *E*<sub>2</sub> (high) — 4.2 см<sup>-1</sup>, для *A*<sub>1</sub>(LO) — 10.8 см<sup>-1</sup> и минимальный сдвиг линий в сторону меньших значений). Это объясняется тем, что спектры не чувствительны к деформациям, обусловленным присутствием примесей кремния и углерода, концентрация которых в кристаллах типа 3 на 1–2 порядка ниже, чем в кристаллах типов 1 и 2 [9].

#### 4. Заключение

Проведены измерения, анализ и сравнение спектров КРС трех типов кристаллов, выращенных с помощью метода ССМ. Установлено, что образцы типов 1 и 2 имеют сравнительно близкие значения ПШПВ фононных линий (ПШПВ для *E*<sub>2</sub> (high) — 25.2 и 29.0 см<sup>-1</sup>, для *A*<sub>1</sub>(LO) — 22.2 и 23.1 см<sup>-1</sup>). На нижней стороне для типа 2 (bottom) наблюдаются уширенные линии КРС (ПШПВ для *E*<sub>2</sub> (high) — 61.4, для *A*<sub>1</sub>(LO) — 53.6 см<sup>-1</sup>), т.е. несмотря на испарение подложки в ходе ростового процесса, примеси кремния и углерода успевают проникнуть в растущий кристалл. Образцы типа 3, согласно спектрам КРС, являются наиболее качественными (ПШПВ для *E*<sub>2</sub> (high) — 4.2 см<sup>-1</sup>, для *A*<sub>1</sub>(LO) — 10.8 см<sup>-1</sup>). Это связано с пониженным (~ на 1–2 порядка) содержанием примесей (Si, C) в кристаллах типа 3, что и приводит к наименьшим деформациям решетки.

По результатам исследования с использованием метода комбинационного рассеяния света наилучшей характеристикой обладают кристаллы типа 3. Данные кристаллы обладают наименьшей шириной рамановских линий, и их положение наиболее близко к расчетному значению. При этом следующим по качеству получаемых кристаллов стоит кристалл типа 1. Уширение линии в получаемых кристаллах типа 1 и 2 может быть связано с двумя факторами. Первый наиболее значимый фактор — это сильное легирование кристаллов AlN примесями Si и C в процессе роста. Об этом можно судить по уменьшению ПШПВ линий при удалении от подложки SiC [10]. Второй фактор — это возникновение ПШПВ поперечных напряжений за счет

рассогласования постоянных решетки карбида кремния и нитрида алюминия. В связи с этим становится трудным получить большой кристалл высокого качества, так как дополнительные напряжения приводят к тому, что он становится хрупким.

#### Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-02-00649-а.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] Y.A. Vodakov, E.N. Mokhov. Growth of Semiconductor SiC, Patent: USSR N 403275 (1970), USA N 414572 (1979).
- [2] E.N. Mokhov, O.V. Avdeev, I.S. Barash, T.Yu. Chemekova, A.D. Roenkov, A.S. Segal, A.A. Wolfson, Yu.N. Makarov, M.G. Ramm, H. Helava. *J. Cryst. Growth*, **281**, 93 (2005).
- [3] V.A. Soltamov, I.V. Ilyin, A.S. Gurin, D.O. Tolmachev, N.G. Romanov, E.N. Mokhov, G.V. Mamin, S.B. Orlinskii, P.G. Baranov. *Phys. Status Solodi C*, **10** (3), 449 (2013).
- [4] E.N. Mokhov, T.S. Argunova, J.H. Je, O.P. Kazarova, K.D. Shcherbachev. *Cryst. Eng. Commun.*, **19**, 3192 (2017).
- [5] E.N. Mokhov, A.A. Wolfson. *Single Crystals of Electronic Materials. Growth and Properties*, ed. by R. Fornary (Elsevier, 2018).
- [6] V.Yu. Davydov, Yu.E. Kitaev, I.N. Goncharuk, A.N. Smirnov, J. Graul, O. Semchinova, D. Uffmann, M.B. Smirnov, A.P. Mirgorodsky, R.A. Evarestov. *Phys. Rev. B*, **58**, 12899 (1998).
- [7] M. Kuball. *Surf. Interface Anal.*, **31**, 987 (2001).
- [8] L. Liu, B. Liu, J.H. Edgar, S. Rajasingam, M. Kuball. *J. Appl. Phys.*, **92**, 5183 (2002).
- [9] O.V. Avdeev, T.Yu. Chemekova, E.N. Mokhov, S.S. Nagalyuk, H. Helava, M.G. Ramm, A.S. Segal, A.I. Zhmakin, Yu.N. Makarov. *Development of 2 AlN Substrates Using SiC Seeds*. In: *Modern Aspects of Bulk Crystal and Thin Film Preparation* (2012) p. 213.
- [10] E.N. Mokhov, A.D. Roenkov, Yu.A. Vodakov et al. *Mater. Sci. Forum „Silicon carbide and Related materials-2002“*, **433–436**, 979 (2003).

Редактор А.Н. Смирнов

## Raman scattering in AlN crystals grown by sublimation on SiC and AlN seed crystals

I.D. Breev<sup>1</sup>, A.N. Anisimov<sup>1</sup>, A.A. Wolfson<sup>1</sup>,  
O.P. Kazarova<sup>1</sup>, E.N. Mokhov<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Ioffe Institute,  
194021 St. Petersburg, Russia  
<sup>2</sup> ITMO University,  
194101 St. Petersburg, Russia

**Abstract** The method of Raman spectroscopy was used to analyze the structural perfection of bulk AlN crystals grown by sublimation on SiC and AlN seeds. Growth on SiC seed crystals was carried out with preservation of SiC seed crystals during growth (type 1), with complete evaporation of SiC seed crystals (type 2) and on AlN seed crystals in tungsten containers that did not have graphite parts (type 3). According to the analysis of the Raman spectra, the highest quality crystals are of type 3, characterized by a minimum (full width at half maximum of peaks). The features observed in this work are due to differences in the mechanical growth and release of the alloying components in the grown crystals.