

# Рамановская и инфракрасная спектроскопии нанокристаллов GaN, выращенных хлорид-гидридной эпитаксией на оксидированном кремнии

© В.Н. Бессолов<sup>¶</sup>, Ю.В. Жиляев, Е.В. Коненкова, В.А. Федирко\*, D.R.T. Zahn<sup>+</sup>

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

\* Московский государственный технологический университет „Станкин“,  
101472 Москва, Россия

<sup>+</sup> Institut für Physik, TU Chemnitz,  
D-09107 Chemnitz, Germany

(Получена 27 января 2003 г. Принята к печати 28 января 2003 г.)

Методами рамановской и инфракрасной спектроскопии изучались нанокристаллические GaN-пленки, которые были выращены хлорид-гидридной эпитаксией на SiO<sub>2</sub>/Si (111)-подложке при  $T = 520^\circ\text{C}$ . Установлено, что нанокристаллы GaN формируются на поверхности оксидированного кремния со скоростью  $10^{-2}$  нм/с. Показано, что пики рамановских спектров  $E_2(\text{high}) = 566 \text{ см}^{-1}$  и  $A_1(\text{LO}) = 730 \text{ см}^{-1}$  соответствуют упругонапряженной структуре вюрцита GaN. Обнаружено, что в инфракрасных спектрах проявляется пик, связанный с  $E_1(\text{TO}) = 558 \text{ см}^{-1}$ , который показывает, что упругие напряжения в нанокристаллах велики.

Нитрид-галлиевые эпитаксиальные пленки играют важную роль в создании приборов коротковолновой электроники. Отсутствие идеального материала для подложки является основным препятствием, которое сдерживает прогресс в получении высокоэффективных приборов на основе этого полупроводника. Различные монокристаллы (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC, GaAs, Si) активно используются как подложки для гетероэпитаксиального роста GaN. Несмотря на большое рассогласование коэффициентов термического расширения и параметров решетки эпитаксиального вюрцитного слоя GaN и подложки Si, использовать последнюю при создании приборов особенно привлекательно из-за интеграции GaN в Si-микронэлектронику.

В последнее время много внимания уделяется разработке технологии нанокристаллов GaN как потенциального материала для приборов нанoeлектроники. Нанокристаллы [1,2], нанопроволоки [3] GaN были синтезированы различными физическими или химическими методами, однако работ, посвященных исследованию наноструктур GaN на кремниевой подложке, практически нет. Эпитаксиальные слои GaN на кремниевой подложке получают различными методами: химическим осаждением в высоком вакууме [4], MOCVD [5] и HVPE [6]. В газофазной эпитаксии в хлоридной системе при низких температурах формирование слоя GaN на оксидированной кремниевой подложке начинается с образования нанокристаллических островков [7].

Для того чтобы получить полное представление об оптических и электронных свойствах как слоев GaN, выращенных на Si-подложке [8], так и нанокристаллов GaN успешно применяется рамановская [3,9] и инфракрасная (ИК) [10] спектроскопии.

Данная работа посвящена изучению свойств нанокристаллов GaN, выращенных методом хлоридно-гидридной эпитаксии на подложке оксидированного кремния.

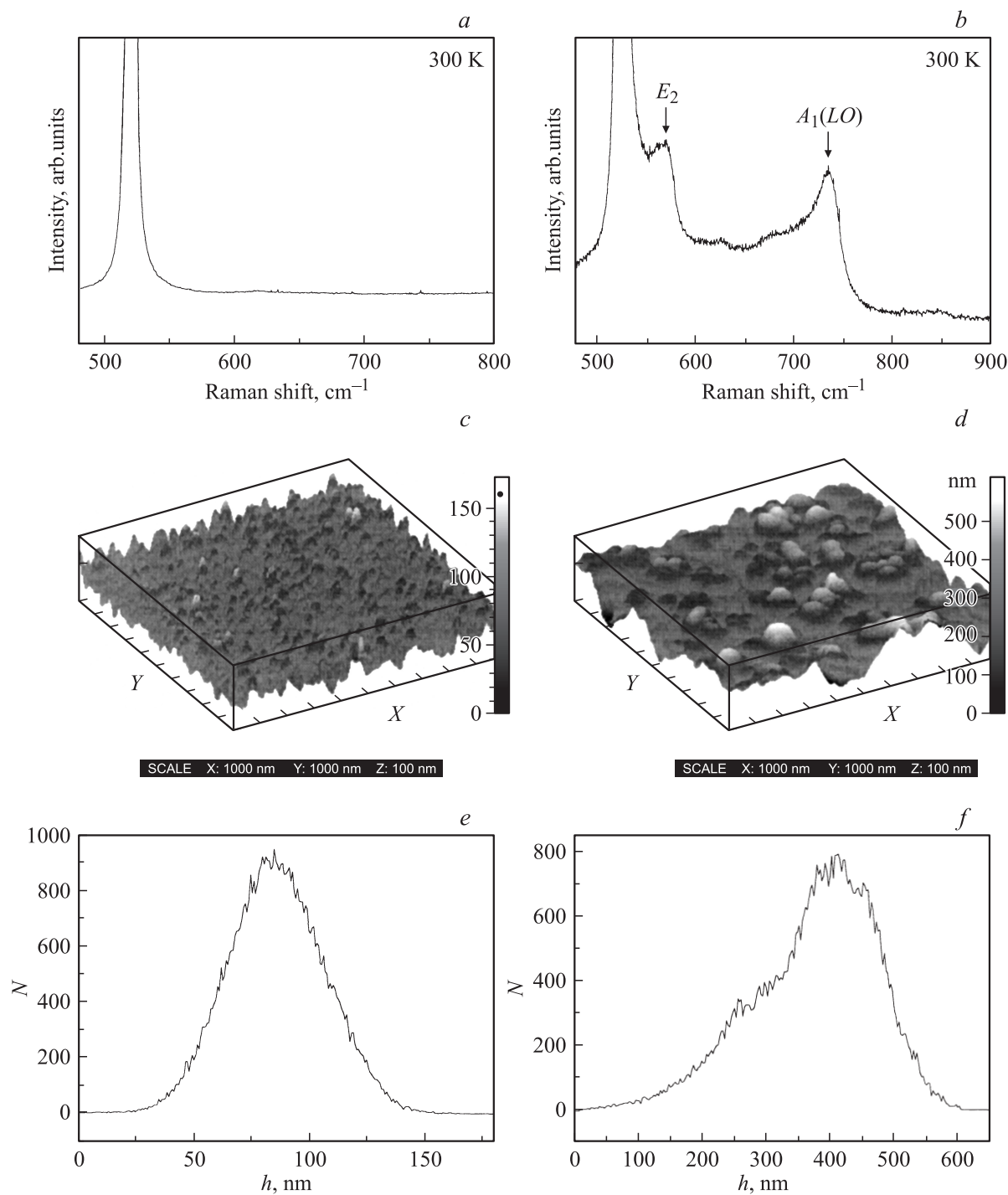
Гетероэпитаксия GaN осуществлялась на предварительно окисленных подложках кремния диаметром 50 мм, которые вращались потоком водорода с частотой 1 Гц. Соотношение потоков H<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> = 2:1, температура эпитаксии  $T = 520^\circ\text{C}$ . После гетероэпитаксии, с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ), при комнатной температуре в атмосферных условиях производилась регистрация картины зародышеобразования GaN.

Рамановские спектры были сняты, используя Z(X,Y)Z-геометрию, где Z направлена вдоль C-оси вюрцита. Известно, что идеальный GaN-кристалл имеет гексагональную структуру вюрцита (пространственная группа симметрии  $C_{6v}^4$ ). В Г-точке оптические фононы принадлежат неприводимому представлению  $\Gamma_{\text{opt}} = A_1(Z) + 2B + E_1(X,Y) + 2E_2$ , где X, Y, Z — направления поляризации. Рамановски активным фононам принадлежат моды  $A_1(Z)$ ,  $E_1(X,Y)$  и  $E_2$ , в то время как B-моды являются немymi. Рамановские измерения были выполнены при комнатной температуре, используя монокроматор системы Dilor XY, оборудованный мультиканальным детектором. Аргоновый лазер ( $\lambda = 514.5 \text{ нм}$ ) был использован в качестве источника возбуждения. Размер лазерного пятна составлял 1 мкм и спектральное разрешение было около  $2 \text{ см}^{-1}$ . Мощность излучения, падающего на образец, составляла около 20 мВт.

Инфракрасная спектроскопия проводилась на приборе Bruker IFS66.

Гетероэпитаксиальный рост на предварительно окисленной подложке кремния при низких температурах начинается с трехмерного зарождения островка GaN, причем высота островка  $h$  в момент его возникновения

<sup>¶</sup> E-mail: Bes@triat.ioffe.ru

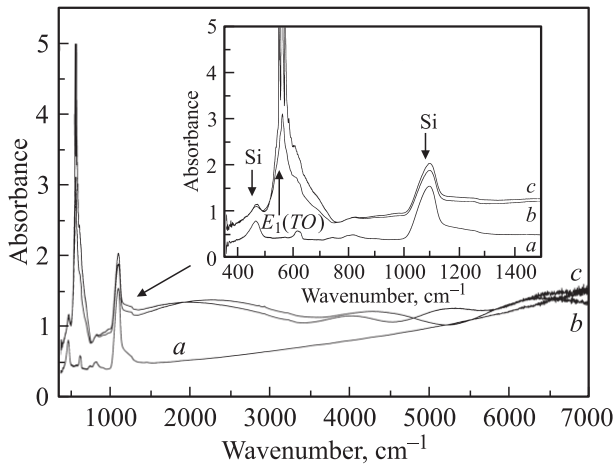


**Рис. 1.** Спектры рамановского рассеяния света нанокристаллов GaN (*a, b*), профиль поверхности GaN/SiO<sub>2</sub> (*c, d*) и распределение зародышей GaN по размерам (*e, f*) при различных временах роста (время в мин): *a, c, e* — 100, *b, d, f* — 200. Масштабы (*c, d*), нм: *x* — 1000, *y* — 1000, *z* — 100.  $T = 300$  К.

соизмерима с радиусом его основания  $R$  [7]. Распределение зародышей GaN по размерам на поверхности подложки изменяется: с увеличением времени роста от 10 до 200 мин средний размер  $h$  увеличивается линейно от 15 до 400 нм (рис. 1, *c-f*).

Изучались нанокристаллы GaN с тремя различными величинами  $h$ : 50, 200 и 400 нм. Инфракрасная

спектроскопия показала, что спектры нанокристаллов с  $h \approx 200$  нм и  $h \approx 400$  нм подобны и состоят из пиков с максимумами 1100 и 480  $\text{cm}^{-1}$ , которые мы связываем с Si, и пика с максимумом 558  $\text{cm}^{-1}$ , обусловленного  $E_1(TO)$ -модой (рис. 2), в то время как в спектре нанокристалла с  $h \approx 50$  нм пик, обусловленный  $E_1(TO)$ -модой, отсутствует.



**Рис. 2.** Спектры ИК поглощения нанокристаллов GaN/SiO<sub>2</sub>/Si с различным значением  $h$  (нм):  $a$  — 50,  $b$  — 200,  $c$  — 400.

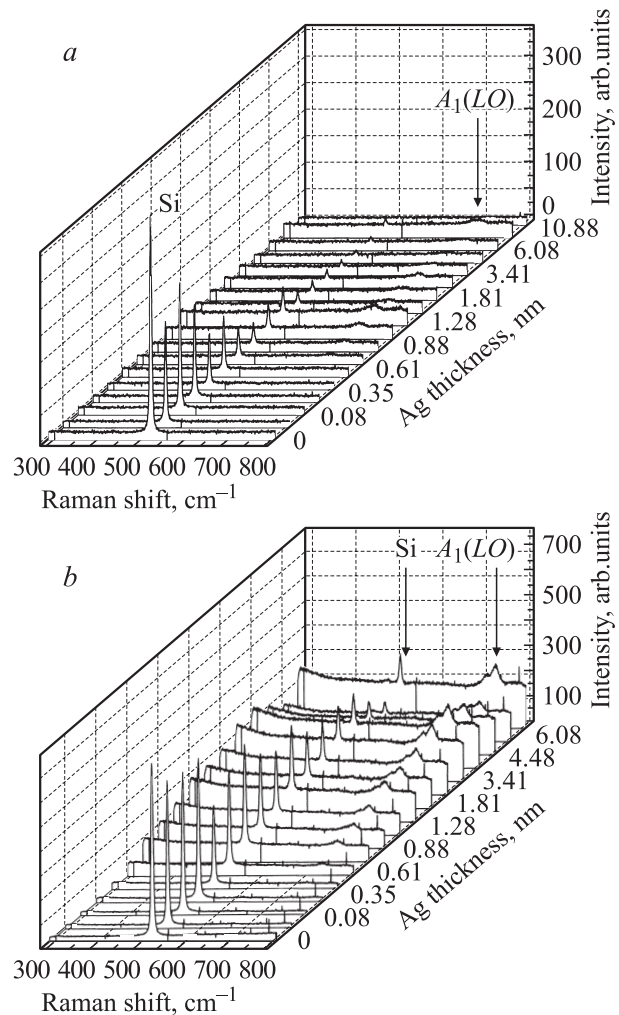
Рамановская спектроскопия использовалась для выявления свойств нанокристаллов GaN как в зависимости от их размеров, так и при нанесении на их поверхность атомов серебра в высоком вакууме. Для нанокристаллов GaN с размерами  $h \approx 400$  нм были зарегистрированы пики с максимумами 566 и 730  $\text{cm}^{-1}$ , обусловленными модами  $E_2(\text{high})$  и  $A_1(\text{TO})$  соответственно, и пик 516  $\text{cm}^{-1}$ , который мы связываем с Si (рис. 1,  $b$ ). Спектры нанокристаллов с  $h \approx 50$  и 200 нм имели только пик с максимумом 516  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 1,  $a$ ). При помещении всех исследуемых нанокристаллов в вакуум и последующем отжиге рамановские спектры вначале имели лишь один пик с максимумом 516  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 3), однако в процессе нанесения Ag на поверхность появлялся пик с максимумом  $\sim 737$   $\text{cm}^{-1}$ , который мы связываем с  $A_1(\text{LO})$ -модой. Для нанокристаллов с  $h \approx 200$  и 400 нм после нанесения Ag был обнаружен еще один пик с максимумом 716  $\text{cm}^{-1}$ . По мере нанесения атомов Ag на поверхность интенсивность пика 516  $\text{cm}^{-1}$  уменьшалась, а интенсивность пиков 737 и 716  $\text{cm}^{-1}$  вначале возрастала при увеличении толщины покрытия Ag до 3 нм, а затем падала.

Как известно, на начальной стадии формирования GaN на SiO<sub>2</sub>/Si-подложке происходит образование нанокристаллических зародышей, которые подвержены как упругой, так и пластической деформации с образованием дислокаций несоответствия. На оптические свойства таких пленок, помимо состояния самого нанокристалла, будет оказывать влияние также и состояние среды между нанокристаллами (поры, дефекты, дислокации) и наличие аморфных кластеров. Поэтому анализ рамановских и ИК спектров непрост.

Из АСМ измерений видно, что на поверхности SiO<sub>2</sub> возникают новые зародыши, причем их размеры увеличиваются линейно с увеличением времени роста пленок со скоростью  $\sim 10^{-2}$  см/с (рис. 1,  $e, f$ ). Такая небольшая скорость роста островка обусловлена низкой

температурой эпитаксии (520°C) и высоким барьером для возникновения зародыша GaN на оксидном слое кремния.

Спектры инфракрасного поглощения показывают (рис. 2), что для зародышей GaN с размером  $h \approx 50$  нм проявляются только пики 480 и 1100  $\text{cm}^{-1}$ , связанные с Si [10] (рис. 2,  $a$ ), а для зародышей GaN с  $h \approx 200$  и 400 нм появляется пик 558  $\text{cm}^{-1}$ , который обусловлен  $E_1(\text{TO})$ -модой [10] (рис. 2,  $b, c$ ). Подобный пик 566  $\text{cm}^{-1}$  наблюдали авторы [10] при ИК спектроскопии слоев GaN толщиной 0.8 мкм, выращенных методом MOCVD на Si(001)-подложке. Меньшее значение максимума пика  $E_1(\text{TO})$ , полученное в нашей работе, можно связать с меньшими упругими напряжениями в нанокристаллах с размером 400 нм по сравнению с напряжениями в слоях толщиной 0.8 мкм. Это связано с тем, что зарождение нанокристаллов происходит не на Si, как в [10], а на аморфном слое оксида кремния. Следует отметить, что в объемном нитриде галлия величина пика, обусловленного  $E_1(\text{TO})$ -модой,



**Рис. 3.** Спектры рамановского рассеяния света при разных толщинах нанесенного Ag двух нанокристаллов GaN с различным значением  $h$  (нм):  $a$  — 50,  $b$  — 400.

составляет  $557\text{ см}^{-1}$  по теоретическим оценкам [10]. Итак, видно, что наличие оксидного слоя не только предотвращает взаимодействия кремния с аммиаком с образованием  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , но и снижает упругую деформацию нанокристаллов, вызванную различием параметров решеток Si и GaN.

Рамановские спектры таких нанокристаллов подтверждают данные ИК спектроскопии. Если размеры нанокристаллов GaN  $h \approx 50, 200\text{ нм}$ , то в рамановских спектрах проявляется только пик  $516\text{ см}^{-1}$ , который связан с Si. А если  $h \approx 400\text{ нм}$ , то проявляется еще пик с максимумом  $566\text{ см}^{-1}$ , который обусловлен  $A_1(LO)$ -модой. Подобный пик  $566.2\text{ см}^{-1}$  наблюдали авторы [8] при изучении GaN-слоев толщиной  $2\text{ мкм}$ , выращенных МOCVD на Si(111)-подложке, и связывали его с упругонапряженным состоянием слоя. Итак, рамановская спектроскопия нанокристаллов с  $h \approx 400\text{ нм}$  GaN/SiO<sub>2</sub>/Si(111), выращенных методом HVPE, и слоев GaN/Si(111) толщиной  $2\text{ мкм}$ , выращенных методом МOCVD, показывает сходные результаты, что свидетельствует о примерно равных упругих напряжениях.

Рамановская спектроскопия нанокристаллов GaN с  $h = 400\text{ нм}$ , помещенных в высокий вакуум и отожженных при  $T = 600^\circ\text{C}$ , приводит к исчезновению пика  $566\text{ см}^{-1}$ , однако нанесение атомов серебра приводит к появлению пика с максимумом  $737\text{ см}^{-1}$  во всех исследуемых нанокристаллах, который тоже связан с  $A_1(LO)$ -модой [11] (рис. 3). С увеличением толщины осажденного серебра до  $3\text{--}4\text{ нм}$  интенсивность пика  $737\text{ см}^{-1}$  возрастала, а интенсивность пика с максимумом  $516\text{ см}^{-1}$  падала. В рамановских спектрах нанокристаллов с  $h \approx 400\text{ нм}$  по мере осаждения серебра проявлялся еще и пик с максимумом  $716\text{ см}^{-1}$ , идентифицировать который нам не удалось.

Таким образом, методами рамановской и инфракрасной спектроскопии обнаружено, что нанокристаллы GaN, выращенные на оксидированном кремнии, проявляют монокристаллические свойства, присущие напряженной структуре вюрцита. Невысокая ( $\sim 10^{-2}\text{ см/с}$ ) скорость роста нанокристаллов позволяет управлять их размерами и открывает новые возможности метода HVPE для нитрид-галлиевой наноэлектроники.

Работа была частично поддержана программой Министерства промышленности и науки Российской Федерации (госконтракт 40.012.1.1.1153) и грантом РФФИ (03-03-32503).

Один из авторов (Е.В. Коненкова) считает своим приятным долгом поблагодарить Саксонское Министерство науки и культуры (Германия) за финансовую поддержку.

## Список литературы

- [1] P. Millet, A. Colka, J.S. Williams, G.J.H. Vantenaar. Appl. Phys. Lett., **63**, 2505 (1993).
- [2] M. Benaissa, M. Jose-Yacamán, J.M. Hernandez, X. Bokhimi, K.E. Gouseles, G. Gerison. Phys. Rev. B, **54**, 17 763 (1996).

- [3] G.S. Cheng, L.D. Zhang, Y. Zhou, G.T. Fei, L. Li, C.M. Mo, Y.Q. Mao. Appl. Phys. Lett., **75**, 2455 (1999).
- [4] M.H. Kim, Y.-C. Bang, N. M. Park, C.J. Choi, T.Y. Seong, S.J. Park. Appl. Phys. Lett., **78**, 2858 (2001).
- [5] A. Munkholm, C. Thompson, M.V. Raman Murty, J.A. Eastman, O. Anciello, G.B. Stephenson, P. Fini, S.P. DenBaars, J.S. Speck. Appl. Phys. Lett., **77**, 1626 (2000).
- [6] Yu.V. Melnik, K.V. Vassilevski, I.P. Nikitina, A.I. Babanin, V.Yu. Davidov, V.A. Dmitriev. MRS Internet J.: Nitride Semicond. Res., **2**, 39 (1997).
- [7] В.Н. Бессолов, Ю.В. Жиляев, Е.В. Коненкова, С.А. Кукушкин, А.В. Лукьянов, С.Д. Раевский, В.А. Федирко. Письма ЖТФ, **27** (23), 60 (2001).
- [8] M. Benyonul, M. Kuball, B. Benumont, P. Gibart. Appl. Phys. Lett., **80**, 2275 (2002).
- [9] Y.G. Cao, X.L. Chen, Y.C. Lan, X.P. Xu, Y.K. Liang. J. Mater. Res., **15**, 267 (2000).
- [10] X. Zhang, Y.T. Hou, Z.C. Feng, J.L. Chen. J. Appl. Phys., **89**, 6165 (2001).
- [11] S. Tripathy, S.J. Chua, P. Chen, Z.L. Miao. J. Appl. Phys., **92**, 3503 (2002).

Редактор Л.В. Беляков

## The Raman and IR spectroscopy of GaN nanocrystals grown by chloride-hydride epitaxy on oxidized silicon

V.N. Bessolov, Yu.V. Zhylayev, E.V. Konenкова, V.A. Fedirko\*, D.R.T. Zahn<sup>+</sup>

Ioffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia

\* The Moscow State Technological University „Stankin“,  
101472 Moscow, Russia

<sup>+</sup> Institut für Physik, TU Chemnitz,  
D-09107 Chemnitz, Germany