

Сравнительные исследования свойств толстых слоев GaN с различным типом кристаллической структуры, выращенных на керамической подложке

© М.Г. Мынбаева, А.Н. Смирнов, В.Ю. Давыдов, А.А. Лаврентьев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: mgm@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 12 мая 2023 г.
В окончательной редакции 18 июля 2023 г.
Принята к публикации 30 октября 2023 г.

Приводятся результаты сравнительного исследования электронных свойств GaN с различным типом кристаллической структуры. Обнаружена ориентационная зависимость вхождения непреднамеренно введенной донорной примеси кислорода, которая определяет значение концентрации свободных электронов в выращенном материале.

Ключевые слова: нитрид галлия, керамическая подложка, текстура, поликристалл, рамановская спектроскопия.

DOI: 10.61011/FTT.2023.12.56739.5098k

Нитрид галлия (GaN) и твердые растворы на его основе играют важную роль в различных приложениях современной электроники и фотоники. В настоящее время ввиду отсутствия собственных подложек GaN ведется активный поиск альтернативных возможностей получения подложечного материала. Так, вопреки сложившимся представлениям о том, что только монокристаллический материал может служить подложкой для роста GaN, показано, что нитридные слои приборного качества могут быть выращены на пластинах из поликристаллического алмаза и композитных подложках на его основе, а также на подложках из керамики [1–3]. Ранее мы сообщали о том, что на основе керамических подложек могут быть получены свободно отделяющиеся пластины GaN миллиметровой толщины. Было установлено, что выращенный материал представляет собой полупроводник *n*-типа проводимости, теплофизические, механические и оптические свойства которого соответствуют свойствам GaN, получаемого традиционными методами объемного роста [4,5]. Рентгеноструктурный анализ показал, что в зависимости от условий нуклеации структура выращенного материала представляет собой либо упорядоченную вюрцитную текстуру, либо поликристалл, сформированный блоками GaN различной ориентации [6,7]. В настоящей работе приводятся результаты сравнительного исследования электронных свойств выращенных слоев GaN с указанными типами кристаллической структуры.

Пластины GaN толщиной до 3 мм были получены хлоридно-гидридным методом (HVPE) на подложках из нитрида бора (BN). Показано, что процесс нуклеации GaN на керамике происходит с участием жидкой фазы расплава галлия. Тип формирующейся структуры GaN определяется характером растекания расплава на поверхности BN подложки [7]. В случае, когда жидкая

фаза образует сплошную пленку, формируется текстура GaN, ориентированная в направлении [0001], т.е. перпендикулярно базовой плоскости (0001). По мере увеличения толщины материала, блоки GaN текстуры образуют когерентные границы (рис. 1, *a–b*). В случае, когда галлий сегрегируется в виде капель, формируется поликристаллическая структура (рис. 1, *c–d*). Поликристаллическая структура зарождается на поверхности дискретных капель расплава Ga в виде пластинчатых кристаллитов GaN и формируется в результате их латерального разрастания в базовой плоскости (0001).

Распределение основных химических компонентов и примесей в GaN с различным типом структуры были изучены с привлечением метода Оже-электронной спектроскопии (ОЭС). Профили ОЭС были получены при распылении материала с использованием ионного пучка Ar плотностью 2 мА/см². Глубина исследованной области составляла 1 мкм. Сравнительные исследования методом микрорамановской спектроскопии (спектроскопии комбинационного рассеяния света, КРС) в геометрии обратного рассеяния проводились с использованием спектрометра *LabRAM HR Evo UV-VIS-NIR-Open* (пр-во *Horiba*, Франция). Фокусировка луча Nd:YAG-лазера (532 нм) в пятно диаметром 1 мкм осуществлялась через объектив конфокального микроскопа *Olympus* (NA = 0.9) 100×.

Исследования элементного состава показали, что в образце со структурой текстуры соотношение основных компонентов соответствует стехиометрическому составу GaN (Ga = 49.7%; N = 49.72%), содержание непреднамеренно введенных примесей, в частности, углерода и кислорода, составляет: O = 0.18%; C = 0.4%. В образце с поликристаллической структурой наблюдается изменение соотношения основных компонентов и повышение процентного содержания примесей (рис. 2, *a*). В исследу-

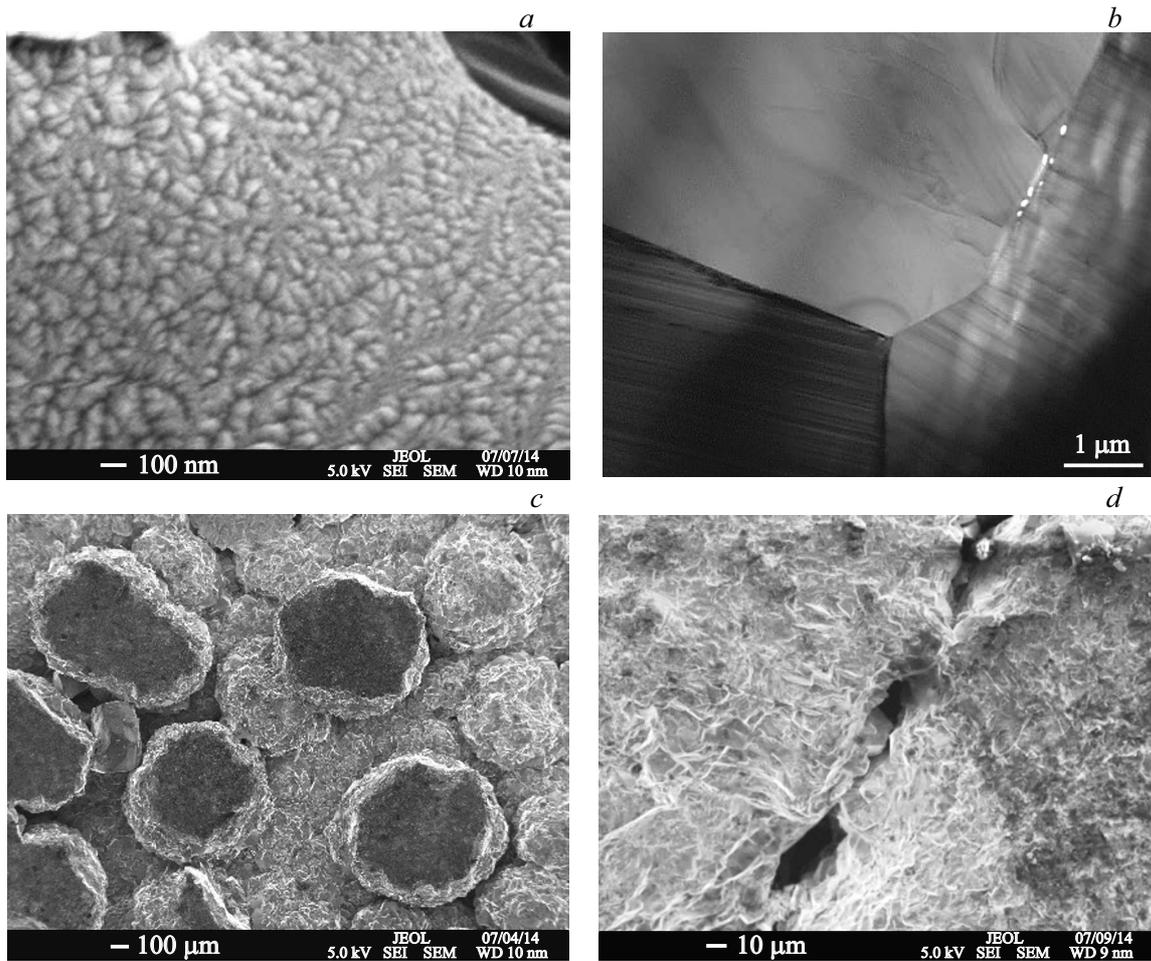


Рис. 1. Стадии формирования двух типов структуры GaN: (a) СЭМ-изображение начальной стадии формирования текстуры на слое расплава Ga; (b) ПЭМ-изображение межзлачных границ текстуры в образце толщиной 1.5 mm. СЭМ-изображения поликристаллической структуры: (c) стадия формирования отдельных блоков на каплях расплава; (d) изображение межзлачных границ. Шкалы масштаба на СЭМ-изображениях соответствуют: (a) — 100 nm; (c) — 100 μm; (d) — 10 μm.

дованном объеме образца на глубине 100–300 нанометров от поверхности определены следующие значения: Ga = 53.5–55.7%; N = 27.8–31.44%; O = 12.6–9.78%; C = 5.3–2.8%. Из характера полученных профилей ОЭС следует, что в объеме материала примесь кислорода замещает атомы азота.

В спектрах КРС изученных образцов наблюдались разрешенные правилами отбора линии, относящиеся к фононам симметрии $E_2(\text{low})$ и $E_2(\text{high})$. В спектре образца со структурой кристаллической текстуры (не приводится) присутствовала запрещенная линия симметрии $A_1(\text{TO})$ относительно малой интенсивности. Из анализа этого спектра следует, что преимущественная ориентация блоков текстуры совпадает с направлением гексагональной оси c [5].

На рис. 2, b представлен типичный спектр КРС, полученный на образцах со структурой поликристалла. В спектре наблюдаются две узкие линии, которые являются характерными для гексагонального GaN ($E_2(\text{low})$ и $E_2(\text{high})$), а также две широкие полосы, связанные с

фонон-плазмонными модами PLP^- и PLP^+ . Известно, что по положению и ширине на половине высоты линий PLP^- и PLP^+ можно определять концентрацию и подвижность свободных носителей заряда: с увеличением концентрации свободных электронов фонон-плазмонные моды смещаются в сторону высоких частот [8,9]. Согласно выполненным оценкам в образце GaN со структурой текстуры концентрация электронов соответствовала $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, в образце с поликристаллической структурой она была заметно выше и составляла величину $\sim 3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Следует отметить, что в спектре кроме основных линий, характерных для гексагонального GaN, наблюдаются две дополнительные линии с частотами ~ 546 и $\sim 648 \text{ cm}^{-1}$ (на рис. 2, b отмечены звездочкой и стрелкой соответственно). Линия с максимумом на частоте $\sim 648 \text{ cm}^{-1}$ попадает в спектральную область, находящуюся между поперечными (TO) и продольными (LO) фононами. В работе [10] отмечалось, что наличие такой широкой полосы предполагает рассеяние с участием фононов с волновыми векторами $\mathbf{q} \neq 0$.

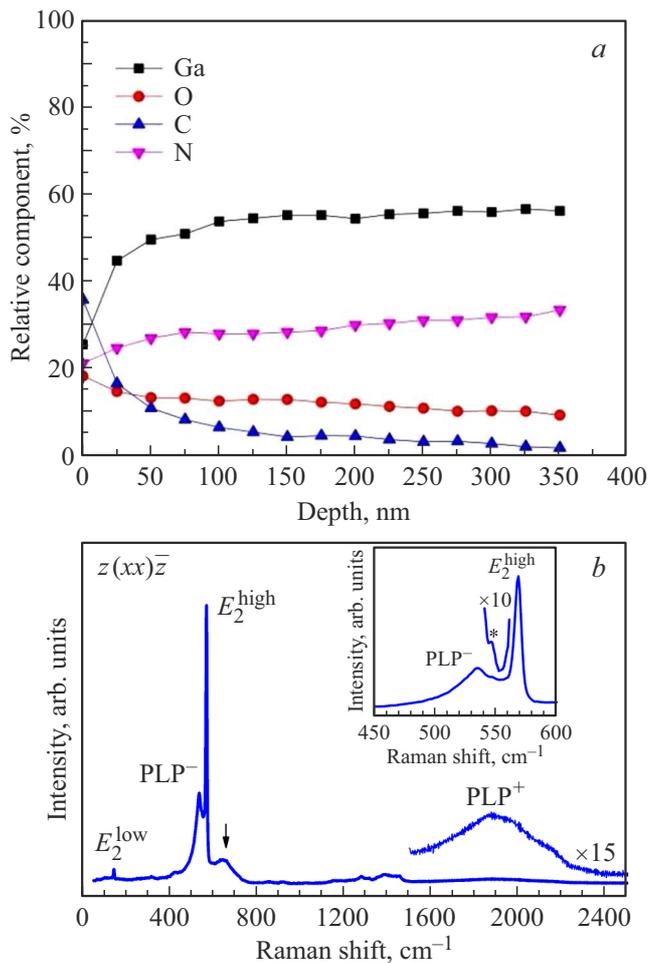


Рис. 2. (а) профиль ОЭС распределения основных компонентов в GaN со структурой поликристалла; (б) спектры КРС того же образца. Стрелкой отмечена линия на частоте 648 cm^{-1} , звездочкой — на частоте 546 cm^{-1} .

В этой работе для объяснения появления этой полосы были привлечены два возможных процесса: запрещенное ЛО-рассеяние Фрёлеха или рассеяние на флуктуациях плотности заряда ядра электронов.

Ранее было показано, что в спектрах КРС объемных кристаллов GaN с высоким содержанием кислорода наблюдается появление так называемых Q-мод (при нормальном давлении на частоте $\sim 544\text{ cm}^{-1}$). Эти моды являются колебательными модами донорной примеси кислорода, занимающей позиции атомов азота в решетке GaN [11]. С учетом данных ОЭС, можно полагать, что появление линии на частоте 546 cm^{-1} в спектре поликристаллического образца также может быть обусловлено наличием примеси кислорода.

Таким образом, результаты сравнительного исследования свойств GaN, выращенного на керамической подложке, выявили взаимосвязанные эффекты ориентационной зависимости вхождения в кристаллическую решетку непреднамеренно введенных примесей и повышения концентрации свободных носителей. Для случая поликри-

сталлической структуры, которая формируется вследствие латерального разраствания, наблюдается более чем шестикратное превышение содержания донорной примеси кислорода по сравнению с текстурированным материалом, блоки которого имеют преимущественную ориентацию параллельную нормали к поверхности подложки. Совокупность полученных результатов коррелирует с результатами работ [12,13], в которых также сообщалось о значительном увеличении концентрации свободных носителей в областях латерального разраствания объемного GaN в условиях аммонотермального синтеза, что, как показано, связано с увеличением концентрации примеси кислорода.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках Государственных заданий ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН (0040-2019-0014 и 0040-2019-0006)

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J. Cho, Z. Li, E. Bozorg-Grayeli, T. Kodama, D. Francis, F. Ejeckam, F. Faili, M. Asheghi, K.E. Goodson. IEEE Transact.Comp., Packaging Manufacturing Technology **3**, 1, 79 (2013).
- [2] Z. Cheng, F. Mu, L. Yates, T. Suga, S. Graham. ACS Appl. Mater. Interfaces **12**, 8376 (2020).
- [3] M.L. Tsai, J.H. Liao, J.H. Yeh, T.C. Hsu, S.J. Hon, T.Y. Chung. Opt. Express **21**, 27102 (2013).
- [4] М.Г. Мынбаева, А.И. Печников, А.А. Ситникова, Д.А. Кирилленко, А.А. Лаврентьев, Е.В. Иванова, В.И. Николаев. Письма в ЖТФ **41**, 5, 584 (2015). [M.G. Mynbaeva, A.I. Pechnikov, A.A. Sitnikova, D.A. Kirilenko, A.A. Lavrent'ev, E.V. Ivanova, V.I. Nikolaev. Tech. Phys. Lett. **41**, 3, 246 (2015)].
- [5] М.Г. Мынбаева, А.Н. Смирнов, К.Д. Мынбаев. ФТП **55**, 7, 554 (2021). [M.G. Mynbaeva, A.N. Smirnov, K.D. Mynbaev. Semiconductors **55**, 7, 617 (2021)].
- [6] M. Dermeneva, D.V. Muravijova, M.G. Mynbaeva, V.E. Bogrov. J. Phys. Conf. Ser. **1124**, 081008 (2018).
- [7] M.G. Mynbaeva, J. Phys. Conf. Ser. **2103**, 012097 (2021).
- [8] H. Harima. J. Phys.: Condens. Matter **14**, 8, R967 (2002).
- [9] P. Perlin, J. Camassel, W. Knap, T. Taliercio, J.C. Chervin. Appl. Phys. Lett. **67**, 2524 (1995).
- [10] F. Demangeot, J. Frandon, M.A. Renucci, C. Meny, O. Briot, R.L. Aulombard, J. Appl. Phys. **82**, 1305 (1997).
- [11] C. Wetzel, H. Amano, I. Akasaki, J.W. Ager III, I. Grzegory, M. Topf, B.K. Meyer. Phys. Rev. B **61**, 8202 (2000).
- [12] X. Lei, T. Li, G. Ren, X. Su, X. Gao, S. Zheng, H. Wang, K. Xu. J. Cryst. Growth **556**, 125987 (2021).
- [13] S. Sintonen, P. Kivisaari, S. Pimputkar, S. Suihkonen, T. Schulz, J.S. Speck, S. Nakamura. J. Cryst. Growth **456**, 43 (2016).

Редактор К.В. Емцев