

Андрей Туркин |

# Обзор развития технологии полупроводниковых гетероструктур на основе нитрида галлия (GaN)

**В настоящей статье приводится исторический обзор исследовательских работ по нитриду галлия (GaN), являющемуся в настоящий момент основой для производства полупроводниковых источников света в коротковолновой — синей и зеленой — области спектра и для производства белых светодиодов, которые являются базовыми для производства светотехнических устройств. Также отмечено, что GaN, будучи широкозонным полупроводником, является перспективным для силовой и СВЧ-электроники.**

## Введение

Нитрид галлия (GaN) достаточно давно интересует исследователей и разработчиков полупроводниковых приборов. Гетероструктуры GaN и его твердых растворов обладают физическими свойствами, которые обеспечивают электронным приборам на их основе оптические, мощностные и частотные характеристики, позволяющие применять их в разных областях полупроводниковой электроники.

Начиная с середины 90-х годов XX в. о нитриде галлия (GaN) и его твердых растворах заговорили, как об одном из самых перспективных оптоэлектронных материалов. Спектр применения данного материала в оптоэлектронике действительно широк: светодиоды сине-зеленой области видимого спектра, светодиоды ближнего ультрафиолетового диапазона, активные среды лазерных диодов и др. [1]. Стоит также отметить, что структуры на основе GaN перспективны не только в оптоэлектронике, но и для разработки компонентной базы силовой и СВЧ-электроники — диодов Шоттки и транзисторов.

Максимумы спектров первых светодиодов на основе гетероструктур GaN и его твердых растворов InGaN и AlGaN лежали в интервале энергии  $h\nu_{\max} = 2,55\text{--}2,75$  эВ в синей,  $h\nu_{\max} = 2,38\text{--}2,45$  эВ в зеленой и  $h\nu_{\max} = 2,48\text{--}2,60$  эВ в сине-зеленой областях [1–3]. Полученные результаты открыли для полупроводниковых светодиодов дорогу в коротковолновую часть видимого спектра — в диапазон длин волн 400–550 нм [1–3]. Это позволило светодиодам перекрыть полностью весь видимый диапазон и сделало возможным применение их в полноцветных устройствах: индикаторах, экранах и т. д.

Транзисторы на основе GaN-гетероструктур перспективны для применения в передающих СВЧ-устройствах. Обусловлено это рядом преимуществ широкозонных структур на основе

GaN перед структурами на основе узкозонных полупроводниковых материалов [4]. Основное преимущество транзисторов на основе GaN — высокая удельная мощность [4], что позволяет существенно упростить топологию интегральных схем усилителя мощности, повысить эффективность, уменьшить массу и улучшить габаритные параметры. Развитие данной технологии на основе GaN в последние несколько лет привело к существенным практическим результатам и освоению мощных СВЧ-транзисторов и монолитных интегральных схем в промышленном производстве [5].

GaN — очень интересный и перспективный материал. В данной статье рассмотрим подробно некоторые нюансы работ по развитию технологии получения структур на основе GaN с исторической точки зрения.

## Первые исследования структур на основе GaN

Новыми перспективными оптоэлектронными материалами с широким спектром практических применений в качестве активных сред в лазерных диодах и светодиодах в области коротких длин волн являются структуры на основе полупроводниковых нитридов (GaN, AlN и некоторые соединения типа AlGaN и InGaN). Одним из направлений является создание ярких источников света в коротковолновой (синие-зеленой) области видимого спектра, а также создание источников белого цвета на основе системы кристалл-люминофор: полупроводниковый кристалл, покрытый люминофором.

Первые работы по исследованию GaN проводились в Принстонском университете США в 30–40-х гг. XX в. [1, 6]. Когда GaN стал рассматриваться как самый перспективный материал для создания полупроводниковых светодиодов в коротковолновой области

спектра, исследования были продолжены в лаборатории компании Radio Corporation of America (RCA) [1, 5]. Для получения данного материала использовали реакцию аммиака с жидким галлием, протекающую при повышенной температуре. В качестве подложки для выращивания структур GaN выбрали сапфир. Исследование выращенных пленок показало, что без легирования они обладают проводимостью *n*-типа, а для получения *p-n*-перехода требовалось подобрать соответствующую примесь, позволяющую получить материал *p*-типа. В качестве такой примеси использовали цинк, но технологическая сложность состояла в том, что при высоких концентрациях цинка пленки GaN становились диэлектриками [1, 6].

В начале семидесятых годов в лаборатории RCA были получены структуры металл-диэлектрик-полупроводник (МДП), в которых наблюдалась электролюминесценция голубого (с длиной волны 475 нм) и зеленого цвета свечения [1, 6]. Эти МДП-структуры стали первыми светодиодами на основе GaN.

В дальнейшем технологи заменили цинк магнием. В результате удалось получить структуру, излучающую свет в голубом и фиолетовом (с длиной волны 430 нм) диапазонах. Следует, правда, отметить, что полученные исследователями в 70-х годах пленки GaN, легированные магнием, не обладали проводимостью *p*-типа, а также являлись диэлектриками, поэтому люминесценция в них протекала либо за счет инжекции неосновных носителей, либо за счет ударной ионизации диэлектрических слоев структуры в сильном электрическом поле. Исследователями группы Жака Панкова даже была предложена модель, описывающая принцип действия такого МДП-светодиода, которая основана на ударной ионизации и туннельном эффекте Фаулера-Нордхейма и параметры которой практически не зависят от температуры [1, 6, 7]. К сожалению, такие светодиоды обладали очень низким квантовым выходом и эффективностью, поэтому работы по GaN были приостановлены почти на десять лет.

В 80-х годах XX в. работ по GaN в Европе и США практически не было. Но их продолжали вести исследователи в Советском Союзе и Японии. В начале 80-х приоритетными были работы исследователей МГУ им. М. В. Ломоносова Г. В. Сапарина и М. В. Чукичева по акти-

ваии люминесценции в GaN, проводившиеся на физическом факультете [1, 8–10], и работы исследовательской группы В. Г. Сидорова в Ленинградском политехническом институте (ныне Санкт-Петербургский технический университет) [1, 11].

Японским исследователям из университета Нагойи под руководством профессора Исаму Акасаки в конце 80-х гг. удалось получить светодиод на основе GaN со слоем *p*-типа [1, 6, 12, 13]. Стойкие акцепторы магния активировались при облучении структур GaN электронным пучком; возможность этого в GaN-структурах с акцепторами цинка показали в своих работах исследователи из МГУ в начале десятилетия. Дополнительное легирование *p*-слоя GaN позволяет улучшать эффективность активации глубоких акцепторов [1, 6, 12, 13]. Этот прорыв открыл дорогу к использованию GaN-структур с *p-n*-переходом в оптоэлектронике, да и в электронике в целом. В настоящее время на основе GaN-структур, легированных магнием, изготавливают полупроводниковые светодиоды и лазерные диоды, излучающие сигнал в коротковолновой области видимого спектра.

### Светодиодные структуры GaN на подложках из сапфира

В самом начале 90-х гг. XX в. японские исследователи создали первый светодиод на основе GaN-структур с *p-n*-переходом. Структура светодиода была выращена на сапфировой подложке. Данный светодиод излучал свет в ультрафиолетовом и синем диапазоне, его КПД составлял порядка 1%. Для того времени это была достаточно большая величина для GaN на сапфировой подложке, когда наблюдается сильное рассогласование параметров решетки.

Буквально через год сотрудники японской компании Nichia Chemical во главе с Шуджи Накамурой, разработав новую систему выращивания GaN методом металлоорганической газовой эпитаксии и предложив более технологичный способ активации акцепторов магния путем высокотемпературного отжига, получили первые светодиоды голубого и зеленого цвета свечения [1, 6, 14, 15]. Светодиоды эти были изготовлены на основе гетероструктур GaN и его твердых растворов InGaN и AlGaN голубого и зеленого цвета свечения, КПД этих светодиодов достигал 10% [1, 16]. Еще через некоторое время ими были разработаны сначала первые импульсные лазеры, а затем и первые лазеры непрерывного излучения на основе GaN и его твердых растворов, работающие при комнатной температуре [1, 17].

Исследователи фирмы Nichia показали также, что кристаллы на основе GaN и его твердых растворов подходят для получения светодиодов белого свечения. Был предложен метод использования люминофоров, преобразующих длину волны синего свечения кристалла в желто-зеленое свечение [1, 6]. Как результат сложения сигналов в указанных диапазонах получается белый цвет свечения.

Успехи технологии создания светодиодных структур на основе GaN, произошедшие в сере-

дине 90-х гг. XX в., дали определенный импульс развитию исследований данного материала во всем мире. Первые светодиодные структуры на основе GaN исследовались разными группами ученых в различных институтах, университетах и исследовательских центрах США, в странах Азии и Европы, в том числе и в России [1, 2, 18, 19]. Были организованы специальные секции по GaN и сопутствующим материалам на различных конференциях по полупроводниковым соединениям, физике полупроводников (например, сессии на ежегодном Симпозиуме Материаловедческого Общества (MRS) в Бостоне), а также специальные семинары и конференции по GaN во всем мире (например, Европейский семинар по GaN (EGW) или Международная конференция по полупроводниковым материалам на основе нитридов (ICNS)). Начиная с 1997 г. в России усилием исследовательских групп физического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова и ФТИ им. А. Ф. Иоффе стали проводиться рабочие совещания по GaN и приборам на его основе («Нитриды галлия, индия и алюминия: структуры и приборы»), в которых принимали участие представители ведущих исследовательских групп России и стран СНГ, а также зарубежные исследователи. Начиная с 2001 г. данное совещание получило статус Всероссийской конференции, которая проводится раз в полтора года поочередно в Москве на физическом факультете МГУ и в Санкт-Петербурге в ФТИ.

Первые структуры, несмотря на указанный достаточно высокий квантовый выход, содержали большое количество примесей и дефектов [1–3, 18, 19], что снижало их эффективность. В спектрах синих светодиодов при низких значениях прямого тока наблюдалась туннельная полоса под действием сильных электрических полей в активной области, обусловленных флуктуацией потенциала и кулоновскими полями примесей [1, 18]. Аналогичные туннельные составляющие обнаруживались и на вольт-амперных характеристиках [1, 18]. При обратном напряжении, равном примерно  $3E_p$ , в структурах синих светодиодов наблюдался ионизационный пробой и ударная ионизация, при которых также фиксировалось свечение [1, 19]. В спектрах наблюдалась широкая полоса в диапазоне энергии квантов 2,2–2,3 эВ, что соответствовало «желтой полосе» дефектов в GaN, связанной с донорно-акцепторными парами и/или двойными донорами [1, 19].

Вслед за компанией Nichia, выращивающей кристаллы в основном небольших размеров (приблизительно  $0,35 \times 0,35$  мм), технология выращивания светодиодных кристаллов на подложках из сапфира ( $Al_2O_3$ ) стали осваивать и другие компании. Развитие шло довольно быстрыми темпами. Постепенно концентрации дефектов и дислокаций в структурах уменьшались, тем самым улучшалось их качество. На сегодня многие компании выпускают светодиодные кристаллы на основе гетероструктур GaN и его твердых растворов, выращенных на подложках  $Al_2O_3$ , синего цвета свечения с КПД порядка 40–45%.

### Светодиодные структуры GaN на подложках из карбида кремния

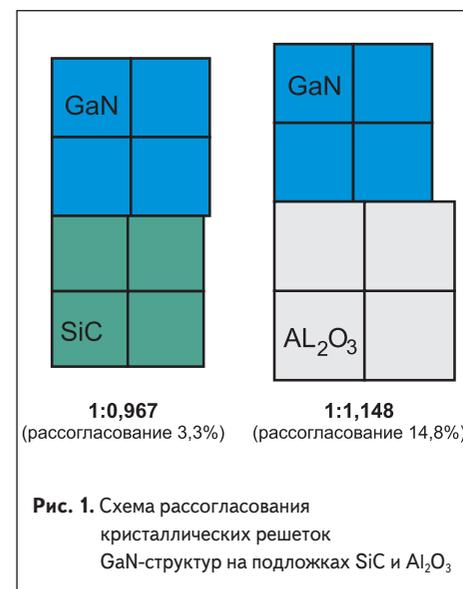
Кроме технологии выращивания гетероструктур GaN и его твердых растворов на подложках  $Al_2O_3$ , существует альтернативная технология выращивания данных структур на основе карбида кремния (SiC). Компания Cree, основанная в 1987 г. как производитель полупроводниковых материалов на основе SiC, начала активные исследования по разработке светоизлучающих структур GaN и его твердых растворов на SiC-подложках в начале 90-х гг. прошлого века. С 2005 г. обе компании — Nichia и Cree — обеспечивают более 80% мирового производства кристаллов синего и зеленого излучений. При этом Cree традиционно использует технологию эпитаксиального выращивания GaN на SiC-подложках, а Nichia Corporation — на подложках из  $Al_2O_3$ .

Технология выращивания GaN на SiC обладает рядом принципиальных преимуществ перед технологией GaN на сапфире.

Во-первых, SiC обладает на порядок большей теплопроводностью (3,8 Вт/см·К у SiC против 0,3 Вт/см·К у  $Al_2O_3$ ). Это упрощает решение проблемы отвода тепла от активной области кристалла (*p-n*-перехода), являющейся ключевой для кристаллов с токами более 100 мА.

Во-вторых, кристаллическая решетка 6H-SiC обладает лучшим, по сравнению с сапфиром, сродством с GaN. Отношение постоянных решетки GaN и SiC равно 1:0,967, т. е. рассогласование составляет примерно 3,3%. Отношение постоянных решеток GaN и  $Al_2O_3$  равно 1:1,148, т. е. рассогласование составляет примерно 14,8%. Схематично это представлено на рис. 1. Меньшее рассогласование постоянной решетки базовой структуры и подложки принципиально снижает концентрацию дефектов и дислокаций в структуре GaN и повышает квантовый выход кристаллов [1, 20].

В-третьих, SiC, являясь полупроводником, позволяет разрабатывать на своей основе кристаллы с вертикальным механизмом протекания тока, что приводит уменьшению



сопротивления структур и снижению величины рабочего напряжения и, как следствие, снижению потребляемой мощности.

Новое семейство кристаллов EZBright, разрабатываемое компанией Cree с 2004 г., имеет ряд принципиальных технологических отличий (схематичное изображение кристалла Cree семейства EZ-1000 приведено на рис. 2 [20]). Например, в процессе постростовой обработки производится стравливание через маску части SiC-подложки толщиной до 0,035 мм. Таким образом, производится образование линзовой системы, которая обеспечивает собирание светового потока с поверхности структуры и формирует стандартную кривую силы света, что упрощает нанесение люминофора на кристалл при производстве СД белого цвета свечения [1, 20]. Применение новой контактной системы позволило увеличить площадь поверхности излучения до 90%, а параллельное соединение перемычек контактов катода дополнительно вдвое снизило потери проводимости при повышенных значениях плотности [1, 20].

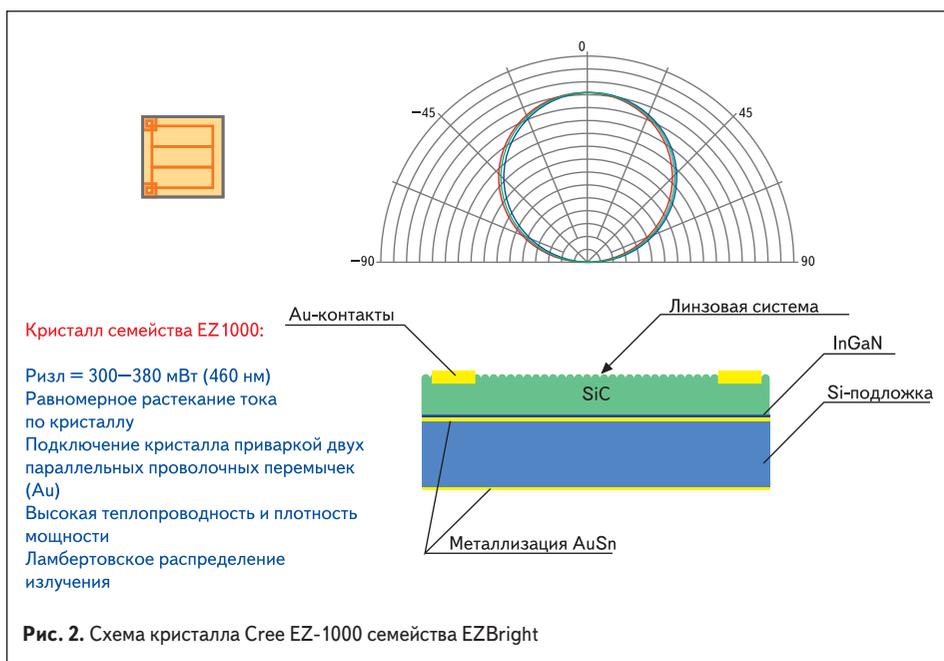
Благодаря указанным технологическим особенностям, применяемым в процессе роста и особенно постростовой обработки, для нового семейства кристаллов удалось получить высокие показатели эффективности. Квантовый выход кристаллов малого размера (приблизительно 0,3×0,3 мм) составил 55–75%, а у больших кристаллов (1,0×1,0 мм) типичный квантовый выход равен 40–55%. Кроме того, за счет вертикального протекания тока и улучшения контактной системы удалось получить прямое падение напряжения на кристалле при номинальном токе на 20% ниже, чем у других производителей [1, 20].

## Структуры на основе GaN для транзисторов

Как уже говорилось выше, транзисторы на основе GaN-гетероструктур перспективны для применения в передающих СВЧ-устройствах [4].

В гетероструктурах на основе GaN и его твердых растворов возможно формировать слои с различным составом и свойствами, что открывает широкие возможности для их конструирования и оптимизации под конкретные задачи [4]. В гетероструктурах AlGaIn/GaN полярная природа GaN и AlGaIn приводит к их спонтанной поляризации уже в процессе роста. Кроме того, возникает дополнительная пьезоэлектрическая поляризация из-за тангенциальных растягивающих напряжений на границе раздела AlGaIn/GaN. В гетероструктурах InGaIn/GaN, напротив, при выращивании слоя InGaIn/GaN возникают сжимающие напряжения, которые приводят к генерации зарядов противоположного знака. Таким образом, в гетероструктурах на основе GaN и его твердых растворов можно управлять их свойствами под конкретные применения уже в процессе роста [4].

В последние годы получили развитие технологические способы повышения характеристик



структур на основе GaN для СВЧ-транзисторов, которые применяются для различных типов гетероструктур.

Одним из наиболее важных является углубление подзатворной области путем плазмохимического травления, которое обычно совмещается с процедурой травления щели в диэлектрике [4]. В результате происходит улучшение многих параметров, например крутизны транзистора из-за уменьшения расстояния затвор-канал, снижение сопротивления истока и стока из-за отсутствия обеднения областей затвор-исток и затвор-сток транзистора, уменьшение или даже устранение переходных процессов при включении транзистора из-за уменьшения влияния ловушек в области затвор-сток, так как поверхность, на которой они находятся, может быть отодвинута на безопасное расстояние. В связи с этим предлагается выращивать пассивирующий слой диэлектрика непосредственно после выращивания всех слоев гетероструктуры [4].

Также в последние годы развернулись интенсивные поиски новых оптимальных пассивирующих материалов для транзисторных гетероструктур на основе GaN и его твердых растворов. Применение новых материалов позволяет увеличить более чем в два раза импульсный ток транзистора, его крутизну и значительно уменьшить времена включения за счет компенсации поверхностных состояний [4, 21].

Исследователи и разработчики из компании Cree, TriQuint, Northrop Grumman и др. достигли хороших частотных параметров транзисторных структур, которые явились основой для разработки и создания эффективных интегральных схем усилителей мощности в разных диапазонах, более чем в 10 раз превосходящих интегральные схемы на основе GaAs по массо-габаритным показателям [4]. Также указанными производителями уже освоены массовый выпуск усилителей мощности на основе GaN-гетероструктур с частотами до 100 ГГц;

компанией QuinStar Technology совместно с HRL разрабатываются приемопередающие модули для радиолокаторов диапазона 94 ГГц с выходной мощностью более 5 Вт [4].

Получается, что в последние несколько лет были решены основные производственные и технологические проблемы, не позволявшие транзисторам, а также монолитным интегральным схемам на основе GaN выйти на коммерческий уровень [5]. С этого момента началось активное внедрение технологии структур на основе GaN в область СВЧ-приборов. Темпы промышленного освоения новой технологии существенно (в два-три раза) превышают темпы, которыми развивались технологии создания приборов на основе кремния (Si) и арсенида галлия (GaAs) [5]. В ближайшие годы частотный диапазон 1–50 ГГц может стать подвластным технологиям приборов как на основе GaN, так и на основе GaAs, которые практически равны по частотным и усилительным свойствам. Однако надо отметить, что технология производства приборов на основе GaN обладает серьезными преимуществами по параметрам и свойствам, тогда как вторая, на основе GaAs, более выгодна по себестоимости и уровню освоенности в массовом производстве [5].

Однако, поскольку новая технология не стоит на месте, ее освоение в массовом производстве будет увеличиваться, по мере чего себестоимость будет снижаться. Все указанные преимущества при этом останутся.

## Перспективы технологии выращивания гетероструктур на основе GaN

В последнее время некоторые производители светодиодных кристаллов GaN-структур на подложках из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> отработали технологию отсоединения структуры от подложки (lift-off). Это позволяет снизить количество дислокаций в приграничном слое, образующиеся из-за несоответствия параметров кристаллической

решетки GaN и  $Al_2O_3$ , тем самым уменьшить долю безызлучательной рекомбинации в структуре. Кроме того, эта технология позволяет изготавливать кристаллы с вертикальным протеканием тока и тем самым уменьшить прямое напряжение. Также отсутствие подложки позволяет улучшить отвод тепла от активной области кристалла, а значит, понизить тепловое сопротивление светодиода и светодиодного устройства в целом. Наконец, данная технология предусматривает возможность повторного использования  $Al_2O_3$ -подложки, что позволяет снизить себестоимость готовой продукции.

Применение данной технологии позволило поднять квантовый выход структур GaN, выращенных на подложках  $Al_2O_3$ , до 60%.

Развитие технологии идет очень быстрыми темпами: за последние 15 лет квантовый выход излучения кристаллов на основе GaN-структур вырос более чем в шесть раз. Это обуславливает быстрый прогресс характеристик белых светодиодов, которые уже сейчас постепенно становятся основой новых светотехнических устройств.

Также можно сказать, что в последние годы технологический прорыв произошел и в технологии изготовления гетероструктур на основе GaN и его твердых растворов для разработки транзисторов. Новые исследования и разработки в области СВЧ-микронэлектроники, связанные с расширением области применения транзисторов на основе широкозонных GaN-структур в миллиметровый и субмиллиметровый диапазоны длин волн, открывают новые интересные возможности для разработчиков.

Приведенные в статье материалы показывают, что GaN и его твердые растворы являются одними из самых востребованных и перспективных материалов современной электроники. Работы по ним ведутся во всем мире, регулярно проводятся конференции и семинары. ●

## Литература

1. Туркин А. Н. Нитрид галлия как один из перспективных материалов в современной оптоэлектронике // Компоненты и технологии. 2011. №5.
2. Юнович А. Э. Светодиоды на основе гетероструктур из нитрида галлия и его твердых растворов // Светотехника. 1996. Вып. 5, 6.
3. Золина К. Г., Кудряшов В. Е., Туркин А. Н., Юнович А. Э. Спектры люминесценции голубых и зеленых светодиодов на основе многослойных гетероструктур InGaN/AlGaN/GaN с квантовыми ямами // ФТП. 1997. Т. 31. № 9.
4. Федоров Ю. Широкозонные гетероструктуры (Al,Ga,In)N и приборные на их основе для миллиметрового диапазона длин волн // Электроника НТБ. 2011. № 2.
5. Кицинский А. А. Твердотельные СВЧ-усилители на нитриде галлия — состояние и перспективы развития // Материалы 19 Крымской конференции «СВЧ техника и телекоммуникационные технологии». 2009.
6. Шуберт Ф. Е. Светодиоды. М.: ФизМатЛит. 2008.
7. Pankove J. I., Lampert M. A. Model for electroluminescence in GaN // Phys. Rev. Lett. 1974.
8. Четверикова И. Ф., Чукичев М. В., Храпцов А. П. Оптические свойства нитрида галлия // Обзоры по электронной технике. 1982. Сер. 6. Вып. 1, 8.
9. Сапарин Г. В., Обыден С. К., Четверикова И. Ф., Чукичев М. В. // Бюлл. МГУ. Сер. 3 «Физика и Астрономия». 1983. Т. 24. № 3.
10. Перловский Г. В., Обыден С. К., Сапарин Г. В., Попов С. И. Температурная релаксация катодолуминесценции, стимулированной электронным пучком в GaN:Zn // Бюлл. МГУ. Сер. 3 «Физика и Астрономия». 1984. Т. 25. № 3.
11. А. с. № 699967 (СССР), H01L 33.00. Источник света / М. Д. Шагалов, В. Г. Сидоров, А. Г. Дрижук, В. М. Андреев, В. Л. Оплеснин // № 2628156/18-25. Приор. 14.06.1978.
12. Akasaki I., Amano H., Itoh K., Koide N., Manabe K. GaN based UV/blue light-emitting devices // GaAs and Related Compounds conference. 1992.
13. Amano H., Kito M., Hiramatsu K., Akasaki I. P-type conduction in Mg-doped GaN treated with low energy electron beam irradiation (LEEBI) // Jpn. J. Appl. Phys. 1989.
14. Nakamura S., Senoh M., Mukai T. Highly p-type Mg doped GaN film grown with GaN buffer layers // Jpn. J. Appl. Phys. 1993.
15. Nakamura S., Senoh M., Iwasa N., Nagahama S. High-brightness InGaN blue, green and yellow light-emitting diodes with quantum well structures // Jpn. J. Appl. Phys. 1995.
16. Туркин А. Н., Юнович А. Э. Измерения мощности излучения голубых и зеленых InGaN/AlGaN/GaN светодиодов с помощью фотопреобразователей из аморфного кремния // Письма в ЖТФ. Т. 22. Вып. 23. 1996.
17. Nakamura S., Senoh M., Nagahama S., Iwasa N., Yamada T., Matsushita T., Sugimoto Y., Kiyoku H. Room-temperature continuous-wave operation of InGaN multi-quantum-well structure laser diodes // Appl. Phys. Lett. 1996.
18. Ковалев А. Н., Кудряшов В. Е., Маняхин Ф. И., Туркин А. Н., Золина К. Г., Юнович А. Э. Туннельные эффекты в светодиодах на основе гетероструктур InGaN/AlGaN/GaN с квантовыми ямами // ФТП. 1997. Т. 31. № 11.
19. Ковалев А. Н., Маняхин Ф. И., Кудряшов В. Е., Туркин А. Н., Юнович А. Э. Электролюминесценция гетероструктур InGaN/AlGaN/GaN при ионизационном пробое // ФТП. 1998. Т. 32. № 1.
20. Полищук А. Г., Туркин А. Н. Новое поколение светодиодов компании Cree для освещения // Автоматизация в промышленности. 2008. № 7.
21. Федоров Ю. В., Гнатюк Д. Д., Галиев Р. Р., Щербакова М. Ю., Свешников Ю. Н., Цыпленков И. Н. Усилители мощности КВЧ-диапазона на гетероструктурах AlGaN/AlN/GaN/Сапфир // Материалы IX научно-технической конференции «Твердотельная электроника, сложные функциональные блоки РЭА». Звенигород, 1–3 декабря. 2010.