

Владислав Бугров | Алексей Ковш |  
Владимир Николаев | Максим Одноблюдов | Алексей Романов

# Высококачественные подложки GaN

для современной светодиодной индустрии

Хорошо известно, что в современные технологии для производства твердотельных светодиодов (Light Emitting Diodes, LEDs), основанных на нитридах металлов III группы Периодической системы химических элементов Менделеева, обязательно входит подготовка пластин нитрида галлия (GaN). Такие пластины, как правило, производятся на подложках из других материалов, что приводит к значительному несогласованию в постоянных кристаллических решетках слоя GaN и чужеродной подложки. Наиболее часто используются подложки из сапфира или карбида кремния.

Рост слоев GaN на подложках с высоким несоответствием постоянных кристаллических решеток происходит через образование трехмерных (3D) островков с последующим их слиянием [1]. Такой режим роста приводит к чрезвычайно высокой плотности ростовых дислокаций (РД) до  $10^{10}$ – $10^{11}$  см<sup>-2</sup> внутри слоя [1]. Эти РД известны как основные источники вредоносного воздействия на светодиоды и другие электронные и оптоэлектронные устройства на основе III-нитридов [2]. Поэтому существует острая необходимость в разработке эффективных и недорогих методов понижения плотности РД при производстве пластин GaN.

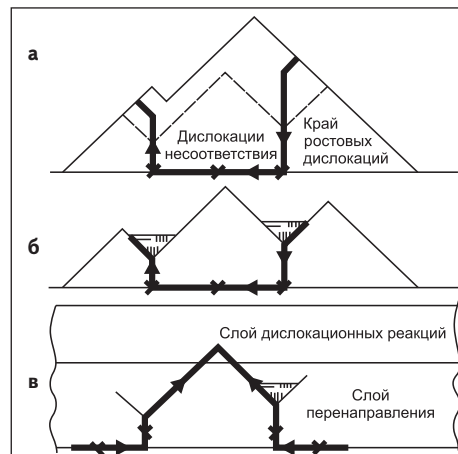
Ряд интересных методов уменьшения плотности РД в пластинах GaN уже был описан в литературе [3]. Эти методы включают в себя: предварительное нанесение тонкого зародышевого слоя при сравнительно низкой температуре с последующим ростом при высокой температуре; предварительное азотирование подложки или применение поверхностно-активных веществ; использование напряженных промежуточных слоев и сверхрешеток; рост толстых буферных слоев; разнообразные варианты техники латерального эпитаксиального наращивания. Однако указанные выше методы либо не очень эффективны, либо довольно дороги.

В настоящей статье описан эффективный подход, разработанный для уменьшения плотности РД в слоях GaN при непосредственном регулировании условий роста. Отправной точкой является физическая модель, которая описывает эволюцию плотности РД в растущих слоях III-нитридов. Демонстрируются экспериментальные доказательства уменьшения плотности РД в пла-

стинах GaN. Обсуждается дополнительная техника, связанная с улучшением качества пластин посредством уменьшения уровня механических напряжений, и выделяется роль передовых подходов в ряде других технологий, разработанных компанией «Оптоган».

## Общий физический принцип

Существует три возможности по контролю и сокращению плотности РД в растущих слоях в условиях несоответствия постоянных решетки слоя и подложки: предотвращение формирования РД; вывод РД из внутреннего слоя к боковым поверхностям (например, к краю пластины); способствование реакциям между РД [4]. Если



**Рис. 1.** Схема поперечного сечения растущего слоя GaN: а) этап I — наклон РД во время роста ОЗ (пунктирной линией отмечены частично объединенные островки с РД, заканчивающимися на дне канавок, которые, выходя на интерфейс РД, формируют дислокации несоответствия); б) этап I — дополнительное заполнение канавок материалом маски для повышения вероятности наклона РД; в) этап II — возобновление роста с гладкой поверхностью и реакцией между РД

рассматривать по отдельности, то все вышеописанные возможности с трудом могут быть реализованы в слоях нитридов, выращенных в кристаллографической ориентации (0001). Стадия зарождения контролируется большим количеством островков зарождения (ОЗ), что, по существу, и является главной причиной экспериментально наблюдаемой высокой плотности РД в слоях GaN. В принципе, латеральное удаление дислокации может быть получено для структурированных субстратов (пендеоэпитаксия) или путем латерального эпитаксиального наращивания [5]. Однако эти методы оперируют с постростовыми изделиями и поэтому достаточно дороги. Реакции между РД в (0001) ориентированных слоях GaN обладают гораздо более низкой вероятностью, чем в (001) кубических полупроводниковых слоях. В кубических полупроводниках РД наклонные. Это позволяет свести пару РД на расстояние, на котором возможно прохождение реакции между ними во время роста слоя [4, 6]. В (0001) нитридах практически все РД имеют свои линии, параллельные направлению роста, и демонстрируют отсутствие возможности изменить взаимные расстояния для реагирования в процессе послойного роста [7].

Последнее наблюдение дает ключ к разработке физических основ для нового подхода к снижению плотности РД при росте (0001) GaN, который может быть описан как двухстадийный рост слоев GaN [8]. Первый этап для облегчения реакции между дислокациями может протекать через форсированный внешними факторами наклон дислокаций. Это может быть достигнуто, например, путем перехода к режиму роста ОЗ с наклонной поверхностью граней, то есть граней с высокими кристаллографическими индексами плоскостей {hk.l}. Грань с высоким индексом в данном случае означает кристаллические плоскости структуры кристалла вюрцита, характеризующиеся индексами, отличными от (0001) или {1–100}, и с индексом l ≠ 0. На первой стадии мы обозначим слой с намеренно полученными шероховатостями поверхности в качестве слоя перенаправления дислокаций. Затем режим роста должен быть изменен на рост с преимущественно плоской поверхностью (0001), чтобы обеспечить достаточную толщину материала для реакций между дислокациями. На второй стадии мы определяем

растущий слой как слой дислокационных реакций. Два вышеописанных этапа могут повторяться, образуя многоступенчатую процедуру роста.

На рис. 1 показаны основные идеи подхода. На стадии роста, прежде чем слой с плоской поверхностью сформируется, РД в основном обрываются в канавках между соседними ОЗ (пунктирные линии на рис. 1а). В случае продолжения режима 3D-роста небольшие соседние островки будут объединены в более крупные острова, и часть вертикальных РД будет обрываться на их наклонных поверхностях. Для этих РД энергетически выгодно изменить свое направление распространения при условии, что энергетический барьер, препятствующий наклону РД, может быть преодолен (рис. 1а). Наклон РД может быть облегчен путем размещения небольшого количества материала маски (например, аморфного Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) на рифленой поверхности (рис. 1б). РД будет оставаться на границе новой фазы и нитрида галлия из-за разницы в кристаллографических и упругих свойствах вещества маски и GaN. При последующем росте GaN с плоской поверхностью РД останутся наклонными и будут иметь высокую вероятность слияния или аннигиляции в слое дислокационных реакций (рис. 1в). В результате может быть получена компактная пленка GaN с низкой плотностью дислокаций.

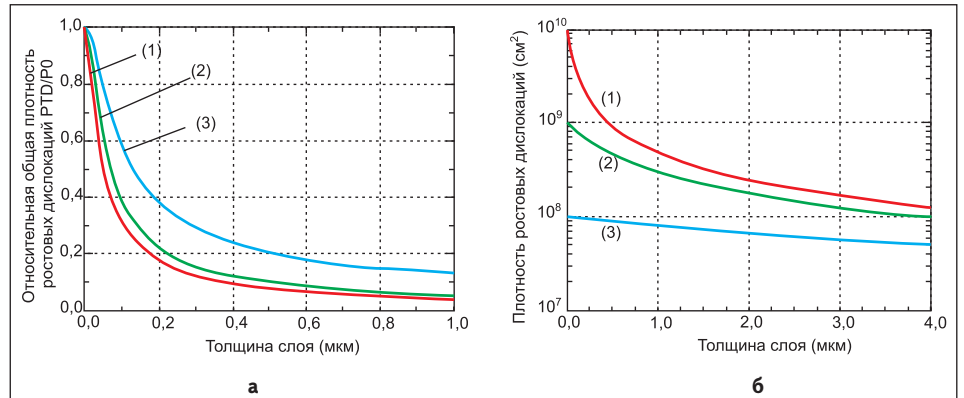
Наклон РД в слое перенаправления осуществляется за счет уменьшения энергии РД (потому что РД становится короче, когда она отклоняется к намеренно внедренной плоскости граней с высоким индексом) по сравнению с энергией РД с линией вдоль [0001] оси вюрцитного кристалла. Кроме того, РД с вектором Бюргера базисного типа ±1/3<2110>1 обладают максимальной энергией на единицу длины (что описывается энергетическим фактором [9]), когда направление их линий параллельно с-оси элементарной ячейки вюрцита, то есть для случая краевого характера РД.

В слое дислокационных реакций РД с «замороженными» наклонными направлениями демонстрируют перемещение точек их пересечения с плоской поверхностью слоя по мере его роста. Этот эффект был впервые описан в работах [4, 6]. В результате вероятность взаимодействия РД значительно увеличивается, что может привести к аннигиляции двух РД с противоположными векторами Бюргера или к слиянию двух РД с возникновением только одной РД. Оба эти процесса обеспечивают снижение плотности РД.

### Реакционно-кинетическая модель уменьшения плотности дислокаций

Необходимая толщина слоев и число шагов в процедуре зависят от целевой плотности РД и могут быть предсказаны количественно путем применения реакционно-кинетической модели для описания поведения ансамбля взаимодействующих РД [4]. В соответствии с вышеизложенной идеей, снижение общей плотности РД  $\rho = \rho_v + \rho_i$  (которая подразделяется на плотность  $\rho_v$  вертикальных РД и плотность  $\rho_i$  наклонных РД) должно подчиняться системе «реакционно-кинетических» уравнений [8]:

$$d\rho_v/dh = -f_{redirect}(\rho_v, \rho_i) - f_{react}(\rho_v, \rho_i), \quad (1)$$



**Рис. 2.** Результаты модельных расчетов снижения плотности РД в структуре со слоями перенаправления дислокаций и дислокационных реакций: а) относительная плотность РД для структур с начальной плотностью  $\rho_0 = 10^{10} \text{ см}^{-2}$  и типичными значениями параметров  $p = 0,5$  (1); 1 (2); 2 (3); б) абсолютная плотность РД в случае  $p = 1$  и различных начальных плотностях  $\rho_0 = 10^{10}$  (1);  $10^9$  (2);  $10^8$  (3)  $\text{см}^{-2}$ .

$$d\rho_i/dh = +f_{redirect}(\rho_v, \rho_i) - f_{react}(\rho_v, \rho_i). \quad (2)$$

Здесь  $h$  — толщина слоя, играющая роль эволюционной переменной; функции на правой стороне, на  $f_{redirect}$  и  $f_{react}$  описывают процессы перенаправления вертикальных РД, их превращение в наклонные РД и реакции между различными типами РД. Функции реакций  $f$  зависят от выбранного метода производства подложки и, следовательно, включают в себя (в параметрической форме) зависимость от условий роста и процесса нанесения материала маски. Они также могут явно включать толщину слоя и параметры, описывающие интенсивность реакций РД. Мы рассматриваем пример, для которого выбраны следующие функции:

$$f_{redirect} = f_{react} = 1/\rho \times \rho_v/h, \quad (3)$$

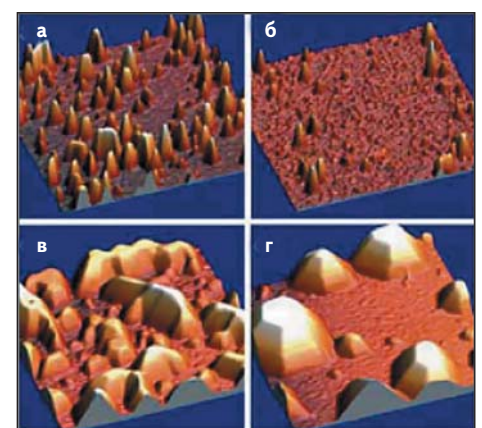
$$f_{react} = \theta \times f_{react} = k\rho_i^2. \quad (4)$$

Для всех кривых параметр дислокационных реакций  $k = 100$  нм. Общая толщина слоя включает в себя части перенаправления и реакции. Для такой параметризации  $p$  связан с углом  $\alpha$  между плоскостью поверхности ОЗ и (0001) плоскостью посредством  $p = 1/\gamma \times \cos\alpha/(1 - \cos\alpha)$ , где  $\gamma$  — коэффициент, зависящий от кристаллической структуры и дополнительных факторов (например, наличия материала маски на рифленой поверхности);  $k$  — параметр поперечного сечения дислокационной реакции. Результаты, иллюстрирующие уменьшение плотности РД в растущих слоях GaN для этого конкретного примера и для определенного набора параметров модели, приведены на рис. 2. Важно отметить, что скорость уменьшения плотности РД зависит от их исходной плотности. Наиболее высокая начальная плотность РД ведет к более быстрому снижению их плотности. Это следует из того факта, что при более высокой плотности РД обладают повышенной вероятностью встретиться друг с другом и вступить в реакцию. Поэтому для дальнейшего сокращения РД должны быть выращены более толстые слои, что может ограничить эффективность этого метода, в частности, из-за появления высокого уровня механических напряжений

в пластине. Тем не менее явным преимуществом предлагаемого подхода перенаправления и дислокационных реакций является то, что он может быть выполнен *in situ* путем многоступенчатого регулирования условий роста.

### Экспериментальная реализация предлагаемого подхода

Методы, которые обеспечивают эффективный наклон РД во время начальной стадии роста, приобретают важное значение для создания тонких слоев GaN с более низкой плотностью РД. Для достижения продолжительного образования ОЗ с высокими кристаллографическими индексами граней необходим процесс, позволяющий уменьшить их плотность. Это позволяет дополнительно сократить количество слияний границ между ОЗ. Ранее нами была предложена многоступенчатая



**Рис. 3.** Данные с AFM, иллюстрирующие: а) плотность ОЗ для образца А; б) плотность ОЗ для образца В; в) разрастание разрезанных ОЗ может привести к образованию новых островков; г) образование новых островков во время высокотемпературного роста может быть подавлено увеличением давления в реакторе (все сканы 10×10 мкм)

МОСVD-методика [10] для выращивания ОЗ на *c*-плоскости сапфира. Эта техника может помочь в снижении плотности РД в пленках GaN и других III-нитридов [11–12].

В результате применения многоступенчатого метода на сапфире были выращены ОЗ GaN с различным числом циклов и с различным временем осаждения за цикл. Один рабочий цикл состоял из двух этапов: осаждение GaN при низкой температуре (LT) +530 °C и последующий отжиг этой пленки для перекристаллизации, как описано в работе [10]. Молярный расход TMGa (триметил галлий) 60 мкмоль/мин. и поток аммиака 2 slm (стандартный литр в минуту) были использованы во время LT-осаждения. Данные с атомно-силового микроскопа (AFM) на рис. 3 показывают морфологии нескольких образцов, в которых были использованы различные методы для изготовления ОЗ. В нашей работе мы использовали AFM системы NanoScope IIIe.

Образец А, показанный на рис. 3а, был получен стандартным одноцикловым методом путем LT-осаждения пленки при +530 °C и далее равномерным увеличением температуры до +1060 °C в течение 300 с для рекристаллизации. Процесс роста для образца В, показанного на рис. 3б, состоял из четырех рабочих циклов. Общая номинальная толщина осаждаемого материала составляла примерно 50 нм для обоих образцов. Таким образом, средняя толщина LT-пленки в каждом цикле многоступенчатого процесса для образца В составляла примерно 13 нм. Этапы отжига были идентичны для обоих образцов. Плотность ОЗ, рассчитанная по данным AFM для образцов А и В, составляла  $1,0 \times 10^8 \text{ см}^{-2}$  и  $2,5 \times 10^7 \text{ см}^{-2}$  соответственно. В качестве второго этапа многоступенчатого метода разреженные ОЗ зарастали таким образом, чтобы обеспечить продолжительное образование граней с высокими кристаллографическими индексами для этих островков. V/III-соотношение было затем увеличено до 800 в целях стимулирования слияния островков и результирующего возникновения реакций между дислокациями. Увеличение V/III-соотношения стимулирует 2D-рост и устраняет шероховатость поверхности. ОЗ зарастали при высокой температуре (HT) в течение 300–700 с при давлении

200–500 торр (мм рт. ст.) с водородом (расход 10–12 slm). Молярный расход TMGa составлял 200 мкмоль/мин., поток аммиака — 3 slm в начале HT-заращивания, чтобы стимулировать вертикальный рост ОЗ. Зарождение между ОЗ было измерено с помощью AFM. Плотность островков GaN составляла порядка  $4,0 \times 10^7 \text{ см}^{-2}$  (рис. 3в), что было выше первоначальной плотности ОЗ, показанной на рис. 3б. Для примера, приведенного на рис. 3в, давление реактора и расход водорода были 200 торр и 10 slm соответственно. Увеличение общего давления до 500 торр понижает зарождение новых островков между первоначальными ОЗ. Об этом свидетельствуют данные AFM, показанные на рис. 3г, где плотность островков порядка  $1,7 \times 10^7 \text{ см}^{-2}$ . Причиной такого результата является повышенное разложение GaN при более высоком давлении. Быстрый распад термически более нестабильной пленки между ОЗ подавляет образование новых островков, поэтому зарождение происходит избирательно на первоначальных ОЗ.

### Пластины GaN с низкой плотностью дислокаций

Продолжительный вертикальный рост ОЗ, имеющий место благодаря их низкой плотности, создает необходимые условия для более эффективного наклона РД. Просвечивающая электронная микроскопия (ТЕМ) была использована для определения ориентации РД внутри ОЗ при HT-росте с низким соотношением V/III. Рассматриваемый образец был выращен в процессе, который был прерван до слияния ОЗ. В данных ТЕМ на рис. 4 можно ясно увидеть, что существенная часть РД отклоняется от направления [0001], и дислокации становятся перпендикулярными граням ОЗ с высокими кристаллографическими индексами. Этот тип наклона РД внутри ОЗ ранее не был продемонстрирован методами *in situ*. Для наблюдения дислокаций использовался электронный микроскоп Philips EM420 с ускоряющим напряжением 100 кВ.

Некоторые образцы были протравлены в смеси 1:1 ортофосфорной и серной кислот после процесса роста. Плотность выявленных ямок травления была впоследствии оценена с помощью AFM. На рис. 5 показаны данные



**Рис. 4.** Выполненная методом ТЕМ микрофотография поперечного сечения ОЗ, выращенных при низких температурах с низким соотношением V/III; РД перпендикулярны высокоиндексным граням ОЗ

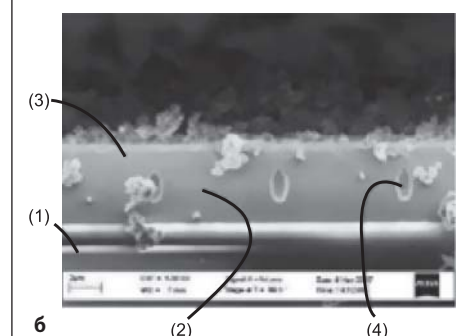
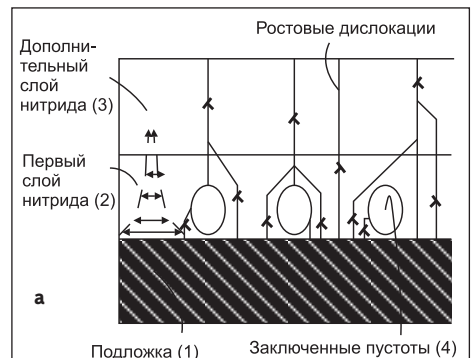


**Рис. 5.** Данные AFM, иллюстрирующие ямки травления в пленках GaN, выращенных: а) стандартным двухэтапным процессом; б) многоступенчатым процессом [11]. Оба скана имеют размер  $10 \times 10 \text{ мкм}$ . Вертикальная шкала контраста для обоих изображений — 2 нм

AFM для двух пленок GaN толщиной 2,3 мкм с ямками травления на их поверхности. Рис. 5а дает представление о плотности ямок травления (EPD) для образца, выращенного стандартным двухступенчатым методом. Плотность ОЗ  $1,6 \times 10^8 \text{ см}^{-2}$  была использована для слоя зарождения. На рис. 5б показана картина EPD образца, выращенного многоступенчатым процессом. Для этого образца была получена плотность ОЗ примерно  $5,0 \times 10^7 \text{ см}^{-2}$  и не наблюдалась шероховатость поверхности буферного слоя. EPD оказалась  $1,4 \times 10^8 \text{ см}^{-2}$  и  $5,0 \times 10^7 \text{ см}^{-2}$  для стандартного и многоступенчатого образцов соответственно. Результаты измерений EPD были также подтверждены наблюдением РД при исследовании методом ТЕМ. Экспериментально полученная плотность РД  $5,0 \times 10^7 \text{ см}^{-2}$  хорошо согласуется с результатами моделирования.

### Передовые технологии для светодиодной промышленности

Теоретические и экспериментальные результаты по снижению плотности РД в III-нитридах и изготовлению пластин GaN с низкой плотностью дислокаций дают конкретный пример развития передовых технологий для светодиодной промышленности. Другой важный аспект в производстве высококачественных пленок GaN и буферных слоев — это снижение уровня внутренних механических напряжений в пленках и подложках [13]. Для этой цели недавно был предложен новый метод снижения механических напряжений, основанный на создании



**Рис. 6.** Механически стабильный пористый буферный слой GaN с низкой плотностью дислокаций, размещенный на тонкой подложке из сапфира: а) схема; б) сечение

микро- и нанопор в полупроводниковых структурах с помощью контролируемого травления и последующего изменения в режимах роста III-нитридных слоев (рис. 6).

Наличие пор в буферном слое GaN позволяет повысить светоотдачу из светодиодных чипов за счет эффективного изменения показателя преломления подложки. В другом методе, разработанном для повышения светоотдачи, используются вставки в чип светорассеивающих прослоек. Важные компоненты этих технологий направлены на контроль физических процессов в рабочей области светонизлучающих гетероструктур и оптимизацию электрического тока в чипе. Обе эти технологии подтверждены национальными и международными патентами, например Европейским патентом № EP1903619B1 [14].

## Выводы

Продемонстрирован метод многоступенчатого роста, позволяющий существенно снизить плотность ростовых дислокаций при MOCVD-выращивании эпитаксиальных слоев GaN. За счет уменьшения количества материала, осаждаемого в каждом цикле многоступенчатого процесса, было получено значительное снижение плотности островков зарождения на поверхности сапфировой подложки. Низкое соотношение V/III использовалось для стимулирования вертикального роста ОЗ до слияния, в результате чего удалось сформировать крупные ОЗ с гранями, характеризуемыми высокими кристаллографическими индексами. Такая форма ОЗ обеспечивает

эффективный наклон РД во время начальной стадии высокотемпературного роста, а затем повышает вероятность реакции между РД на второй стадии роста с плоской поверхностью. Предлагаемый метод позволил сократить плотность РД до  $5,0 \times 10^7 \text{ см}^{-2}$  при производстве высококачественных пластин GaN и других III-нитридов. ●

## Литература

1. Nakamura S. GaN growth using GaN buffer layer // Japanese Journal of Applied Physics. 1991. V. 30
2. Speck J. S., Rosner S. J. The role of threading dislocations in the physical properties of GaN and its alloys // Physica B. 1999. V. 274.
3. Jasinski J. Classic and novel methods of dislocation reduction in heteroepitaxial nitride layers // Physica Status Solidi. 2005. V. 2.
4. Romanov A. E., Pompe W., Beltz G. E., Speck J. S. An approach to threading dislocation, reaction kinetics // Applied Physics Letter. 1996. V. 69.
5. Gibart P. Metal organic vapour phase epitaxy of GaN and lateral overgrowth // Reports on Progress in Physics. 2004. V. 67.
6. Speck J. S., Brewer M. A., Beltz G. E., Romanov A. E., Pompe W. Scaling laws for the reduction of threading dislocation densities in homogeneous buffer layers // Journal Applied Physics. 1996. V. 80.
7. Mathis S. K., Romanov A. E., Chen L. F., Beltz G. E., Pompe W., Speck J. S. Modeling of threading dislocation reduction in growing GaN layers // Physica Status Solidi (a). 2000. V. 179.
8. Bougrov V. E., Odnoblyudov M. A., Romanov A. E., Lang T., Konstantinov O. V. Threading dislocation density reduction in two-stage growth of GaN layers // Physica Status Solidi (a). 2006. V. 203.
9. Gradecak S., Stadelmann P., Wagner V., Ilegems M. Bending of dislocations in GaN during epitaxial lateral overgrowth // Applied Physics Letters. 2004. V. 85.
10. Lang T., Odnoblyudov M., Bougrov V., Sopenan M. MOCVD growth of GaN islands by multistep nucleation layer technique // Journal of Crystal Growth. 2005. V. 277.
11. Lang T., Odnoblyudov M. A., Bougrov V. E., Romanov A. E., Suihkonen S., Sopenan M., Lipsanen H. Multistep method of threading dislocation density reduction in MOCVD grown GaN epilayers // Physica Status Solidi (a). 2006. V. 203.
12. Lang T., Odnoblyudov M. A., Bougrov V. E., Suihkonen S., Svensk O., Torma P. T., Sopenan M., Lipsanen H. Reduction of threading dislocation density in Al<sub>0.12</sub>Ga<sub>0.88</sub>N epilayers by a multistep technique // Journal of Crystal Growth. 2007. V. 298.
13. Bougrov V. E., Kovsh A. R., Odnoblyudov M. A., Romanov A. E. High Quality GaN Substrates for Modern LED Technology // LED professional Review. 2010.
14. Patent № 1903619B1 (European Patent Specification) Semiconductor Heterostructure / V. Bougrov, M. Odnoblyudov. Bull. 2009. № 46.