ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 8, № 2 (2007) С. 227-239

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 8, № 2 (2007) P. 227-239

УДК 621.15

ISSN 1729-4428

Г.О. Сукач[1], В.В. Кідалов[2], А.С. Ревенко[2], В.М. Чобанюк[3], Д.М. Фреїк[3]

Фізико-хімічні аспекти матеріалів підкладок для епітаксійного вирощування плівок GaN (огляд)

[1]Державний університет інформаційно-комунікаційних технологій, Солом'янська, 7, м.Київ, Україна
[2]Бердянський державний педагогічний університет, Шмідта, 4, м.Бердянськ, Україна
[3]Прикарпатський національний університеті ім. В. Стефаника, вул. Шевченка, 57, 76000 м. Івано-Франківськ, Україна

Проведено порівняльний аналіз впливу фізико-хімічних властивостей матеріалів підкладок, які використовують для епітаксійного вирощування тонких плівок GaN, на структурно-морфологічні, кристалографічні, електрофізичні, оптичні та інші параметри і характеристики таких плівок. Крім широко використовуваних підкладок, таких, як сапфір, 6H-SiC, Si, GaAs, та AlN, особливо увагу приділено поруватим підкладкам на основі Si та GaAs, які за останні роки стали перспективним матеріалом для отримання тонких шарів GaN підвищеної структурної досконалості як гексагональної, так і кубічної модифікацій.

Ключові слова: епітаксійні плівки, підкладки, нітрид галію, структура, фізико-хімічні властивості.

Стаття поступила до редакції 10.10.2006; прийнята до друку 15.03.2007.

Зміст

Вступ
I. Монокристали Al_2O_3
II. Монокристали SiC
III. Монокристали Si
IV. Монокристали AlN
V. Монокристали GaAs
VI. Поруваті підкладки на основі GaAs
Висновки
Література

Вступ

Прогрес XXI століття, обумовлений, в першу чергу, розвитком наукоємних технологій, особливо технологій отримання нових матеріалів, зокрема таких як нітриди третьої групи. Згідно підрахункам спеціалістів уже сьогодні щорічно видається десятки тисяч публікацій в цьому напрямку.

Завдяки своїм унікальним фізичним властивостям (прямозонність, велика ширина забороненої зони, наявність спонтанної поляризації та міцного п'єзоефекту, високої теплопровідності, можливості отримання як n-, так і p-типу) нітриди знаходять все більш широке застосування у сучасній твердотільній електроніці та оптоелектроніці. На основі широкозонного GaN виробляють світлодіоди, лазери та датчики ультрафіолетового випромінювання. У наступні роки планується випуск надяскравих світлодіодів блакитного, зеленого та білого світіння. В якості підкладок для отримання плівок GaN використовується як SiC (європейські фірми), так і сапфір (японські фірми), причому надяскраві світлодіоди з білим світінням мають пряму направленість, що дуже важливо для їх застосування в освітлювальних приладах. Світловіддача білих світлодіодів більша, ніж 100 люм/Вт (що перевершує світловіддачу ламп розжарення 16 люм/Вт та люмінесцентних ламп 85 люм/Вт). Іншим (після світлодіодів та лазерів) застосуванням нітридів III групи є розробка високочастотних потужних високотемпературних електронних приладів перш за все польових

гетеротранзисторів (HEMT) на основі AlGaN/GaN гетероструктур. Потужні польові GaN – транзистори необхідні для радарів з фазованими решітками, супутникового зв'язку, генераторів та перемикачів базових станцій, комунікацій, де потрібна вихідна НВЧ- потужність 30-100 Вт. Суттєва зміна ширини забороненої зони від GaN (E_g = 3,4 еВ) до AlN (E_g = 6,2 еВ) робить перспективним використання твердих розчинів $Al_xGa_{1-x}N$ при створенні оптоелектронних приладів, які працюють у широкому спектральному діапазоні.

GaN, який використовується у промисловості, має гексагональну структуру, високоякісні гексагональні плівки GaN були отримані на сапфірі (Al_2O_3) з використанням тонкого проміжного шару з AlN або низькотемпературного шару з GaN.

До теперішнього часу об'ємні кристали GaN не є комерційно доступними, тому основним напрямком у сучасній галузі вирощування нітриду галію є гетероепітаксія, тобто використання в якості несучої основи підкладок чужорідних матеріалів. Вибір матеріалу підкладки визначається переважно наступними чинниками: комерційна доступність якісної підкладки, відповідність параметрів гратки між нітридом галію та матеріалом підкладки, відповідність між коефіцієнтами теплового розширення, ступінь технологічної „сприятливості" між матеріалами під час вирощування епітаксійного GaN та складність технологічного циклу в аспекті попередньої підготовки підкладки.

Порівняльний аналіз загальних властивостей епітаксійного GaN, вирощеного на різних підкладках, дозволить певною мірою визначитись із станом речей у даній галузі, колом технологічних проблем та методів їх вирішення, ступенями ефективності застосування різних методів дослідження плівок при вивченні фізичних, оптичних та електричних характеристик гетеро- та моноепітаксійного GaN. У даний час проводяться активні дослідження, спрямовані на подолання „монополізації" Al_2O_3 на ринку підкладок для вирощування тонких плівок GaN. Аналіз переваг та недоліків основних підкладок, що використовуються на сьогодні, дозволяє спрямувати активність на удосконалення не тільки методик вирощування, а й підготовчої обробки матеріалів підкладок з метою реалізації їх переваг як підкладок для GaN за різними фізичними, хімічними, електричними та іншими характеристиками.

В даному огляді проведено порівняльний аналіз впливу фізико-хімічних властивостей матеріалів різного типу підкладок на структурно-кристалографічні, електрофізичні, оптичні та інші параметри і характеристики тонких епітаксійних плівок GaN.

I. Монокристали Al_2O_3

Сапфір (Al_2O_3) – одна з перших підкладок для вирощування плівок GaN. До теперішнього часу Al_2O_3 залишається тим, матеріалом, що найбільш широко використовується для епітаксійного вирощування тонких плівок GaN.

До переваг сапфірових підкладок можна віднести такі: механічна міцність; твердість; висока термічна та хімічна стабільність. До того ж сапфірові підкладки високої структурної досконалості та великих розмірів на сьогодні є недорогими та цілком комерційно доступними. Основним недоліком їх є те, що сапфірові підкладки мають низьку теплопровідність (0,23 Вт/см·К), що робить їх непридатними для використання у потужних високочастотних електронних приладах. Крім того до недоліків сапфіру як матеріалу підкладки для епітаксійного вирощування GaN слід віднести значну невідповідність у параметрах ґраток. Невідповідність у даному параметрі між Al_2O_3 та GaN дорівнює 16%, що, звичайно, є причиною високої густини дислокацій у плівках GaN, величина якої сягає 10^{10} см$^{-2}$ [1]. Висока густина дислокацій зумовлює зменшення рухливості носіїв заряду та термічної провідності плівок GaN, що негативно впливає на якість напівпровідникових приладів, виготовлених на даних структурах. Коефіцієнт теплового розширення сапфіру більший ніж нітриду галію, тому структури GaN/Al_2O_3 визначаються великим ступенем напруженості стиснення при охолодженні структур від температури формування до кімнатної.

До недоліків сапфіру як підкладки для епітаксії GaN також відносять значну невідповідність в орієнтації площин розколу між підкладкою та отриманою плівкою GaN, що, звичайно, значно ускладнює технологію застосування даних структур у оптоелектронних та високочастотних напівпровідникових приладах.

Крім того, сапфір є ізолятором, тому при виробництві приладів електронної техніки на основі структур GaN/Al_2O_3 необхідно створення додаткового електричного контакту, що взагалі ускладнює технологію процесу виробництва. Наявність кисню в підкладці Al_2O_3 може бути причиною автодифузії даних атомів в епітаксійну плівку GaN, що, в свою чергу, збільшує фонову концентрацію електронів [2].

Аналізуючи переваги та недоліки підкладок на основі Al_2O_3, слід враховувати напрямок подальшого технологічного використання отриманих структур. Широке розповсюдження діодних напівпровідникових лазерів зумовлює широкий попит на зразки GaN, придатні для використання у відповідних оптоелектронних приладах. Таким чином, актуальним є питання щодо вирощування товстих шарів GaN високої кристалічної досконалості та чіткої геометричної форми. Використання сапфіру як підкладки дозволяє ефективно реалізовувати методику lift-off (за умовами вирощування достатньо товстих епітаксійних плівок), яка полягає у відділенні після вирощування епітаксійної плівки від підкладки. Наприклад, Накамура [3] доповів про отримання товстих шарів GaN з подальшим відділенням вирощеної плівки від підкладки. Отримані зразки GaN характеризувались високою атомарною та

площинною якістю поверхні, структурною досконалістю та використовувались у діодних лазерах. Але у загальному випадку, відділення плівки GaN від сапфірової підкладки є достатньо складною технічною проблемою, пов'язаною з високою хімічною та термічною стійкістю сапфіру.

Підготовка сапфірових підкладок перед вирощуванням на них плівок GaN характеризується необхідністю вирішення наступних проблем. По-перше, видалення з поверхні матеріалу різних типів домішок, зменшення механічних порушень поверхні внаслідок полірування. По-друге, зміна величини змочування вирощуваних шарів. Останнім підготовчим етапом процесу звичайно є вирощування низькотемпературного буферного шару [4].

Тривалість процесу нітридизації є одним із визначних чинників, які зумовлюють структурну досконалість та морфологічну якість поверхні підкладки. Зазвичай, збільшення часу нітридизації сприяє погіршенню морфології. У роботі [5] продемонстровано, що при збільшенні часу нітридизації підкладки від 60 до 400 с (за температури 1050 ^{0}C) у вирощених методом MOCVD шарах GaN спостерігається зменшення рухливості електронів [від 592 до 149 см^2/(В·с)] та зростання інтенсивності випромінювання дефектної „жовтої" смуги люмінесценції.

Формування буферного шару AlN на поверхні Al_2O_3 може бути здійснено шляхом нітридизації, завдяки якій поверхневі шари Al_2O_3 трансформуються у тонкі шари AlN (крізь проміжну стадію $AlO_{1-x}N_x$). Застосування даної методики дозволило вирощувати епітаксійні плівки GaN на підкладках Al_2O_3 із значно покращеними функціональними параметрами та характеристиками. У роботах [5,6] досліджено вплив параметрів нітридизації Al_2O_3 на функціональні параметри епітаксійних плівок GaN. Різка межа між сформованим у результаті нітридизації тонким шаром AlN та підкладкою свідчить про дифузійне обмеження реакції нітридизації [7]. У якості джерела азоту для нітридизації використовується або суміш газів аміаку та водню (для методики MOCVD), або відпал підкладки у плазмі азоту, або нагрів Al_2O_3 у атмосфері аміаку для термічної дисоціації останнього на поверхні підкладки.

Внаслідок різниці у коефіцієнтах теплового розширення (значення цього параметра для Al_2O_3 більше, ніж для GaN) при охолодженні зразків гетероструктур GaN/Al_2O_3, вирощених на підкладках **c** - Al_2O_3, до кімнатної температури в тонких епітаксійних шарах GaN виникає значне біаксіальне напруження стиснення. Як наслідок, параметр кристалічної ґратки отриманої плівки GaN є більшим, ніж постійна ґратки для **c**-площини Al_2O_3, та меншим, ніж значення постійної ґратки для **a**-площини. Звичайно, даний факт справляє значний вплив на спектри фотолюмінесценції та енергетичне положення раманівських піків. Окрім того, він може призводити до розтріскування епітаксійних плівок внаслідок значного механічного напруження. Величина механічного напруження визначається умовами технологічного процесу вирощування, товщиною плівки, та рівнем легування плівки [4].

У роботі [8] відзначено, що при зміщенні стехіометрії буферного шару у бік галію значно зменшуються механічні напруження при високотемпературному вирощуванні епітаксійного шару GaN. В свою чергу, це зумовлює збільшення холлівської рухливості електронів та зменшення густини ниткоподібних дислокацій.

Визначення ступеня напруження, природи і механізмів утворення та методів його зменшення в структурах GaN/Al_2O_3 є передумовою значного поліпшення функціональних параметрів оптоелектронних та електронних приладів, виготовлених на даній структурі. Середня величина механічних напружень в структурах GaN/Al_2O_3 складає 1 ГПа [9].

Таким чином, можна зробити висновок щодо використання Al_2O_3 як підкладки для епітаксійного вирощування GaN. Переваги підкладки полягають у комерційній доступності пластин достатньо великої площі та високої якості, термічної та хімічної стабільності, фізичної міцності матеріалу. З іншого боку, значна невідповідність у параметрах граток та коефіцієнтах теплового розширення між Al_2O_3 і GaN призводить до появи значних механічних напружень у структурах GaN/Al_2O_3, що негативно відбивається на електричних, оптичних та механічних властивостях отриманих епітаксійних плівок GaN. Для розв'язання даної проблеми застосовуються додаткові технологічні процеси вирощування буферних шарів, що, однак, не знімає ці проблеми у достатній мірі. Крім того, невідповідність у площинах розколювання матеріалів Al_2O_3 та GaN ускладнює процес підготовки структур GaN/Al_2O_3 для виробництва оптоелектронних приладів, зокрема, напівпровідникових лазерів.

II. Монокристали SiC

Підкладки на основі SiC (4H та 6H модифікацій) на відміну від сапфіру характеризуються значно меншою невідповідністю у параметрах ґратки із GaN. Наприклад, для плівок, орієнтованих у напрямку [0001], остання складає 3 %. SiC має рекордно високу теплопровідність (5 Вт/см·К), яка близька до теплопровідності міді, що дозволяє використовувати його як підкладку для високопотужних світловипромінюючих діодів та лазерів, а також потужних НВЧ транзисторів.

Наприклад, фірма Gree Inc (США) спільно з фірмою Nitres (США) створила перші MMIC (Monolithic Microwave Integrated Circuits) на основі GaN, використовуючи підкладки SiC, з вихідною потужністю до 20 Вт у імпульсному режимі при 9 ГГц та світлодіоди з довжиною хвилі 410 нм і зовнішньою квантовою ефективністю до 20 %. На основі гетероструктур InGaN/GaN/SiC створені світлодіоди блакитного (470 нм) та зеленого (525 нм) кольору випромінювання з потужністю 5 мВт та 3 мВт відповідно.

На сьогодні комерційно доступними є дві модифікації SiC: 6H-SiC та 4H-SiC, які належать до просторової групи $P6_3mc$, як і вюрцитова модифікація GaN.

До недоліків SiC відноситься те, що він непрямозонний. Таким чином, на його основі неможливо досягти високих функціональних характеристик. Крім того, одним із головних недоліків таких підкладок, особливо при виготовленні світлодіодів, є їх висока собівартість, яка майже у 10 разів вища, ніж вартість більшості інших підкладок.

Безпосереднє вирощування GaN на підкладці SiC ускладнюється низьким рівнем „змочування" даних сполук [10]; звичайним засобом подолання цієї проблеми є використання буферного шару AlN (або $Al_xGa_{1-x}N$). Але дана методика в свою чергу призводить до збільшення величини перехідного опору між підкладкою та епітаксійної плівкою GaN (AlN – ізолятор). В той же час у роботі [11] представлено дані щодо можливості отримання високоякісних нітридних структур на провідникових буферних шарах для виробництва потужних напівпровідникових лазерів. Незважаючи на те, що невідповідність між сталими ґратки SiC та GaN значно менша ніж у структурах GaN/Al_2O_3, її величина все ж залишається достатньо великою, що зумовлює високу густину дефектів невідповідності в епітаксійній плівці GaN.

Як було вже зазначено, перевагою підкладок SiC над підкладками Al_2O_3 є наявність у SiC вертикальної площини розколювання, у ролі якої виступає **a**-площина $\{11\underline{2}0\}$. Але дана площина не характеризується найбільш слабкою силою зв'язків. В той же час для Al_2O_3 **r**-площина $\{1\underline{1}02\}$ є найсприйнятливішою до розколювання, хоча вона не є перпендикулярною до поверхні, внаслідок чого при розколюванні не формується дзеркальна поверхня. При розколюванні сапфіру по **a**-площині (яка за кутовою орієнтацією близька до **r**-площини) виникає явище періодичного „зсуву" площини розколу між **a** та **r**-площинами, що призводить до „зубчатості" поверхні. Підкладки SiC не мають подібної проблеми внаслідок достатньо великої різниці енергій зв'язку між вертикальною площиною розколювання та сусідніми за орієнтацією площинами. Перелічені факти свідчать про певну перевагу механіко-технологічної обробки структур GaN/SiC над GaN/Al_2O_3.

До переваг підкладок SiC над підкладками на основі Al_2O_3 можна віднести також більш високу теплопровідність перших, що є немаловажним фактором при застосуванні у електронних пристроях з високою потужністю, що розсіюється, або режим експлуатації яких протікає за високих температур. З цієї точки зору приладові структури на основі SiC мають потенційні переваги над гетероструктурами GaN/Al_2O_3 при формуванні ефективного тепловідводу від електронних пристроїв.

Порівняно із Al_2O_3 виробники підкладок SiC зіштовхуються із труднощами стосовно отримання достатньо гладкої поверхні. Середня квадратична величина шорсткості поверхні зразків SiC дорівнює 1 нм, у той час як для підкладок на основі Al_2O_3 вона в середньому на порядок нижча. Високе значення шорсткості на поверхні SiC після процесу полірування сприяє появі дефектів в епітаксійній плівці GaN – густина гвинтових дислокацій у SiC знаходиться у межах 10^3-10^4 $см^{-2}$ [12]. Під час росту дані дефекти реплікуються у вирощувані плівки, що звичайно негативно відбивається на ефективності роботи приладів, виготовлених на основі даних структур. Залежно від величини вектора Бюргерса гвинтові дислокації можуть бути двох видів. Якщо величина вектора Бюргерса вдвічі більша за **c**-константу гратки 6H-SiC, або втричі більша за аналогічним показником для модифікації 4H-SiC, то виникають так звані нано- або мікротрубки. Ці пустоти орієнтовані вздовж **c**-вісі та проникають вздовж всієї довжини кристалу. На сьогодні дослідницькі зусилля спрямовані також на подолання проблеми так званих замкнутих гвинтових дислокацій, густина яких сягає величини 10^3-10^4 $см^{-2}$ [4].

Одним із основних факторів, який визначає структурно-кристалографічну досконалість плівок GaN на підкладках SiC є якість морфології поверхні підкладки, що зумовлює необхідність у додаткових технологічних прийомах по зменшенню величини середньоквадратичної шорсткості. Але даний процес ускладнюється внаслідок надзвичайної твердості SiC та його високої хімічної стійкості. Високотемпературний відпал в умовах надвисокого вакууму не вилучає оксиди з поверхні, а призводить до збіднення приповерхневого шару атомами Si та до його графітизації. Для вирішення цієї проблеми останнім часом запропоновано декілька технологій попередньої обробки підкладок SiC. У роботі [13] запропоновано травлення підкладки у потоці газової суміші $HCl+H_2$; автори [14,15] використали іонне травлення SiC. Найбільш загальним є використання високотемпературного ($T > 1500\ ^0C$) нагріву у атмосфері водню [16,17]. На рис. 1 наведено AFM-зображення двох зразків SiC: контрольного та обробленого за описаною технологією. Очевидно значне поліпшення поверхні SiC після високотемпературного відпалення у атмосфері водню [17]. Епітаксійні шари GaN, вирощені на таких підкладках MBE-методом, характеризувались високою кристалічною досконалістю, повна ширина смуги на висоті напівмаксимума XRD-вимірювань для GaN-плівок складала 220 аркс.

На якість епітаксійних плівок GaN значний вплив чинить також характеристика буферного шару AlN. У роботі [18] показано, що високотемпературна обробка підкладок SiC у водні сприяє більш високій структурній досконалості буферного шару AlN, який було вирощено після подібної обробки, на відміну від шарів AlN, вирощених на попередньо необроблених підкладках SiC. Автори [19] відзначили позитивний вплив попередньої обробки підкладки 6H-SiC у водні на кристалічну

досконалість епітаксійного шару GaN.

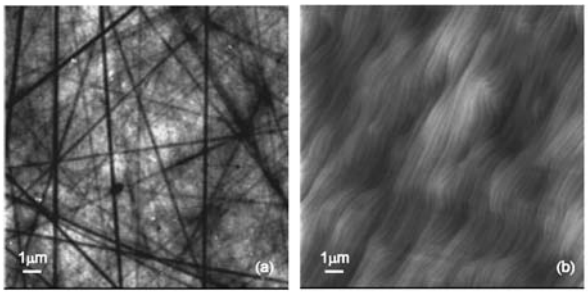

Рис. 1. AFM-зображення необробленої (a) та обробленої у водні (b) поверхні підкладок SiC [17].

З іншого боку, можна відмітити роботу [20], де методом газофазної епітаксії у хлоридній системі були вирощені шари GaN з високою структурною досконалістю безпосередньо на підкладках SiC(0001). Вивчено випромінювальні властивості GaN, отриманого безпосередньо на підкладках SiC; визначено, що фізичні властивості підкладки не мають суттєвого впливу на характеристики епітаксійної плівки GaN при товщинах останньої не менше ніж 0,2 мкм.

Коефіцієнт термічного розширення у SiC менший ніж у GaN, що зумовлює у більшості випадків біаксіальні напруження розтягнення в епітаксійних плівках при охолодженні від температури вирощування до кімнатної [4]. Ступінь напруження в структурах GaN/SiC наближається до значення 1 ГПа, що є наслідком не тільки різниці у параметрах кристалічних ґраток, а й значної різниці у коефіцієнтах теплового розширення. Така ситуація призводить звичайно до напружень розтягнення в епітаксійних плівках GaN, вирощених на підкладках SiC (на відміну від структур GaN/Al_2O_3, де виникають напруження стиснення). Таким чином, можна зробити висновок, що головним чинником виникнення подібного роду механічних напружень у структурі GaN/SiC є різниця у коефіцієнтах теплового розширення.

Напруження у структурах GaN/SiC (навіть із застосуванням буферних шарів) зумовлюють зміщення екситонних смуг фотолюмінесценції та розщеплення валентної зони [21]. У роботі [22] досліджено залежність між величиною механічного напруження та фотолюмінесценцією і раманівськими спектрами; з'ясовано, що напруження величиною 1 ГПа зумовлює зміщення екситонної смуги люмінесценції на 20 ± 0,3 меВ.

Можна зробити висновок, що підкладки SiC мають певні переваги над підкладками на основі Al_2O_3, але відзначимо, що SiC є одним із найдорожчих матеріалів серед підкладок для епітаксії плівок GaN, тому їх застосування в наш час, звичайно, не настільки поширено, як застосування підкладок на основі Al_2O_3.

III. Монокристали Si

Як недорогий та доступний матеріал монокристалічний кремній є найпоширенішим матеріалом для підкладок у сучасній напівпровідниковій промисловості взагалі і, зокрема, для епітаксійного вирощування плівок GaN [23,24]. Висока кристалічна досконалість підкладок на його основі, термічна стійкість за температур вирощування GaN, гладка поверхня підкладки – все це створює передумови розвитку технологій вирощування гетероструктур GaN/Si та інтеграції оптоелектронних пристроїв на основі GaN і Si [25].

Внаслідок значних невідповідностей у параметрах граток та коефіцієнтах теплового розширення плівок GaN та Si гетероструктури GaN/Si значно поступаються якістю гетероструктурам GaN/Al_2O_3 та GaN/SiC. Негативний вплив на фізичні властивості структур GaN/Si має тенденція до формування аморфного шару Si_xN_y під час процесу вирощування внаслідок реакції матеріалу підкладки з атомарним азотом. Приклад такого явища продемонстровано й представлено у роботі [26], де визначено, що наслідком такої ситуації є полікристалічність вирощеного на даній підкладці шару GaN.

У більшості випадків епітаксійні плівки GaN на підкладках Si(111) характеризуються високою густиною дефектів та центрів безвипромінювальної рекомбінації, що значно погіршує люмінесцентні властивості гетероструктур [4].

Епітаксія якісних та структурно досконалих шарів GaN в основному відбувається на підкладці Si з орієнтацією (111). Подібні структури успішно використовувались при виробництві блакитних світлодіодів [27], польових транзисторів. Структури GaN/Si(111) вирощуються практично усіма найпоширенішими методиками: HVPE – [24], MBE – [26,28-31], MOCVD – [23,32-35]. У більшості випадків значення повної ширини смуги на висоті напівмаксимума для XRD вимірювань знаходиться в діапазоні від 8 до 50 аркхв, смуги фотолюмінесценції в діапазоні 3,41-3,45 еВ (за кімнатної температури) та 3,46-3,47 еВ (за низьких температур).

Відношення між площинами у структурах GaN/Si досліджено у роботах [28,29,33], де визначено паралельність площин GaN[0001] та Si[111], у той час, як у роботі [27] з'ясовано наступні співвідношення (для інтерфейсу структур GaN/AlGaN/Si(111), вирощених MBE методом): $\mathrm{GaN}\langle 0001\rangle \| \mathrm{Si}\langle 111\rangle$ та $\mathrm{GaN}\langle 2\bar{1}\bar{1}0\rangle \| \mathrm{Si}\langle 011\rangle$.

Як і у випадку із сапфіровими підкладками, проблема оптимального вибору буферного шару для структур GaN/Si є однією з визначальних для досягнення необхідних оптичних, механічних та електрофізичних характеристик. Серед матеріалів, які застосовуються для буферного шару, найпоширенішими є: ZnO [24], AlAs [23], GaAs [31], GaN [36], 3C-SiC [37,38], та AlN [26,30,31].

З метою запобігання виникненню у поверхневій області підкладки Si аморфної сполуки Si_xN_y

використовують попередню обробку поверхні у потоці алюмінію та аміаку, що сприяє формуванню буферного шару AlN [31] та запобігає формуванню аморфного шару SiN_x на межі розділу в гетеросистемі GaN/Si(111).

Представляє інтерес вирощування на підкладці Si(001) тонких плівок GaN різних модифікацій: гексагональної та кубічної. На сьогодні епітаксійний GaN кубічної та гексагональної сингоній на підкладці Si(001) вирощується різними методами – HVPE ([39]), MBE – [40, 41], MOCVD – [41, 42].

Внаслідок великої різниці у параметрах ґраток безпосереднє вирощування кубічного GaN на підкладках Si(001) має певні труднощі. Можливість формування на межі розділу „плівка-підкладка" аморфного шару Si_xN_y призводить до того, що плівки GaN містять суміш як вюрцитової, так і кубічної фаз. З метою запобігання формуванню аморфного шару на підкладці Si(001) використовують буферний шар 3C-SiC, вирощений або методом CVD, або прямою карбонізацією поверхні (можна провести аналогію з результатами нітридизації підкладок Al_2O_3). Відзначимо, що використання товстих шарів 3C-SiC сприяє вирощуванню саме кубічної модифікації GaN. Використання інших підкладок, зокрема AlN або $Al_xGa_{1-x}N$ (роботи [43] та [39] відповідно), сприяє формуванню виключно вюрцитової модифікації GaN.

У роботі [44] представлено експериментальні дані, які підтверджують високу чутливість процесу вирощування GaN на підкладках Si(111) методом MBE до співвідношення компонент елементів груп III/V. Визначено, що при наближенні складу кристалу до стехіометрії морфологія та кристалічна структура епітаксійного GaN значно покращуються. На рис. 2 наведено SEM-зображення розколу структур GaN/Si (з використанням буферного шару AlN).

З аналізу рис. 2 очевидно, що за наявності зсуву співвідношення елементів III/V в бік азоту (зразок **A**) епітаксійний шар GaN характеризується „клумбчатою" структурою, яка складається з набору ниткоподібних мікрокристалів діаметром до 60 нм та довжиною до 1 мкм. SEM-зображення зразка **B** наочно демонструє зміну у структурі плівки. Ближчі до підкладки шари GaN вирощувались за умовами, близькими до стехіометрії, друга половина плівки – при значному зменшенні співвідношення компонент III/V, що призвело до появи структур, подібних до тих, що спостерігались для зразка **A**. Зразок **D**, що був вирощений за умовами близькими до стехіометрії, демонструє значно кращу структуру ніж зразки **A-C.** Зразок **C** характеризується кращою структурою, ніж зразки **A** та **B** (відсутня „колубмчатість"), але поступається за цим показником зразку **D**.

Нам невідомі роботи щодо отримання при безпосередньому вирощуванні на підкладках Si(001) епітаксійного шару GaN виключно кубічної модифікації. У доступних повідомленнях доповідається або про отримання суміші гексагонального та кубічного GaN [40], або тільки гексагонального GaN [41,45].

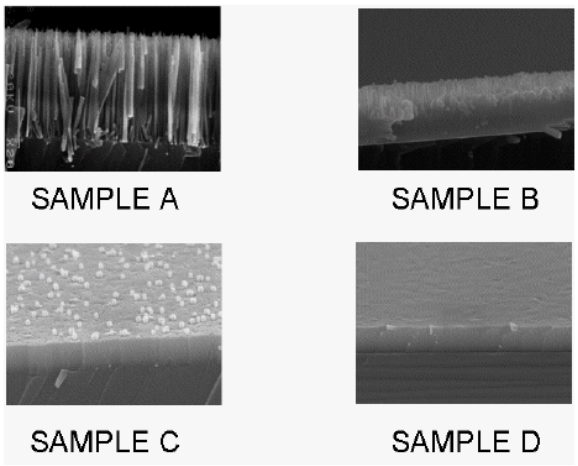

Рис. 2. SEM-зображення розколу епітаксійного GaN на підкладках Si(111) при різних величинах співвідношення елементів III/V груп: від умов значного превалювання азоту (зразок **A**) до наближення до стехіометрії (зразок **D**) [44].

З іншого боку, цікаві результати представлені у роботі [46]: термічна обробка підкладки Si(001) у пропані (за температур близько (1300-1400)^{0}C) призводить до формування тонкого (40 Å) шару кубічного SiC, на якому були вирощені плівки GaN кубічної модифікації.

Як і для більшості інших підкладок, які використовуються для вирощування епітаксійних плівок GaN, підкладки Si визначаються великою різницею не тільки у параметрах ґраток, але й у коефіцієнтах теплового розширення з GaN: для Si остання величина складає $2{,}5\cdot10^{-6}$ K, для GaN – $5{,}59\cdot10^{-6}$ K. Наслідком цього факту є формування значного механічного напруження розтягнення у плівках GaN, отриманих на монокристалах Si, при охолоджуванні структур від температур вирощування до кімнатних. Величини механічних напружень при цьому можуть призводити до руйнування цілісності плівок: у роботі [47] доповідалось про розтріскування епітаксійних плівок GaN. Вирішення проблеми цілісності плівок, як і в більшості подібних випадків, полягає у застосуванні буферних шарів. Буферні шари AlN, вирощені за низької температури процесу (700^{0}C), сприяють значному зменшенню величини механічних напружень [47]. В той же час цікавим є факт залежності типу напруження (розтягнення чи стискання) у буферних шарах AlN від їх товщини, що в свою чергу відбивається на величині та знаку механічних напружень в епітаксійному шарі GaN [48].

Внаслідок високого рівня залежності якості епітаксійних плівок GaN від характеристик буферного шару, в наш час продовжуються активні пошуки в даному напрямку. Успішна реалізація надасть можливість повною мірою використовувати великий потенціал накопиченого технологічного досвіду виробництва структурно досконалих та дешевих підкладок Si.

IV. Монокристали AlN

Бінарна напівпровідникова сполука AlN є майже ідеальним матеріалом підкладки для епітаксійного вирощування тонких плівок GaN з точки зору близькості параметрів ґратки та коефіцієнтів теплового розширення, високої теплопровідності та стійкості щодо окислення. Зазначені аспекти призводять до принципової можливості вирощування плівок GaN з мінімізованими механічними напруженнями. Висока кристалографічна досконалість зразків AlN продемонстрована в роботах [49,50]. Але висока ціна AlN до нашого часу стримує його широке застосування як матеріалу підкладки для вирощування епітаксійних плівок GaN. Матеріал AlN має певні переваги як підкладка навіть над „рідним" GaN: більш висока теплопровідність, більш близька відповідність у параметрах ґратки до сполуки AlGaN, епітаксійні шари якої ефективно використовуються у короткохвильових випромінювачах та детекторах ультрафіолетового діапазону. Крім того, підкладки AlN більш придатні до використання в деяких напівпровідникових пристроях мікроелектроніки, наприклад, у надвисокочастотних транзисторах внаслідок ізоляційних властивостей AlN [4].

Звичайно, AlN має вюрцитову структуру, але за певних умов можливе формування кубічної сингонії епітаксійного AlN [51]. Гексагональний AlN належить до просторової групи P_63mc. AlN стабільний за температури вирощування епітаксійного GaN як методом MBE, так і за технологією MOCVD. Внаслідок високого ступеня електронної спорідненості до кисню та великого негативного значення вільної енергії Гіббса для формування сполуки Al_2O_3 (- $1{,}58\cdot10^6$ Дж/моль) кисень є найпоширенішим контамінантом (домішкою) у AlN, внаслідок чого зменшується теплопровідність та активізується формування точкових дефектів та дефектів упаковки.

Найпоширенішим методом вирощування кристалів AlN є сублімаційна технологія [52]. Порівняно з вирощуванням напівпровідникової сполуки GaN тиск азоту над поверхнею кристала AlN на шість порядків менший, тому вирощування AlN можливе при тиску, нижчому ніж атмосферний. Зазначимо, що напівпровідникові бінарні сполуки AlN та GaN сьогодні конкурують на ринку матеріалів підкладок для епітаксійного GaN. Вирощування GaN сублімаційним методом найбільшою мірою ускладнено високим тиском дисоціації, але з іншого боку, вирощування GaN можливе з розплаву, на відміну від AlN, вирощування якого за таким методом є недоцільним внаслідок надзвичайно високої температури плавлення (близько 2800^0C). Один з найбільших кристалів AlN мав розмір до 470 мм^3 [53], швидкість вирощування складала 0,3 мм/год.

Серед нетрадиційних методів вирощування AlN є метод HVPE, останнім часом є повідомлення про подібні спроби [54], але параметри кристалів значно гірші за параметри зразків, які отримані методом сублімації.

У роботі [55] представлені перспективні результати вирощування об'ємних кристалів GaN методом конвекційного вирощування з використанням підкладки AlN(0001); вирощування відбувалось за температур 600 ^{0}C, 700 ^{0}C та 800 ^{0}C. Матеріалами для вирощування були порошки Ga та NaN_3.

Зазначимо, що необхідна температура для вирощування об'ємного GaN за такою методикою (без присутності підкладки) складала 800 ^{0}C. Наявність у реакторній камері підкладки AlN сприяла тому, що на поверхні підкладки були сформовані об'ємні зразки GaN, навіть за температури 600 ^{0}C. Таким чином, підкладка AlN відігравала роль шаблону для вирощування GaN за більш низьких температур. Запропонована методика дозволяє отримувати недорогі зразки об'ємного GaN.

Зразки GaN було досліджено за допомогою катодолюмінесценції (КЛ) та XRD методик. Спектри

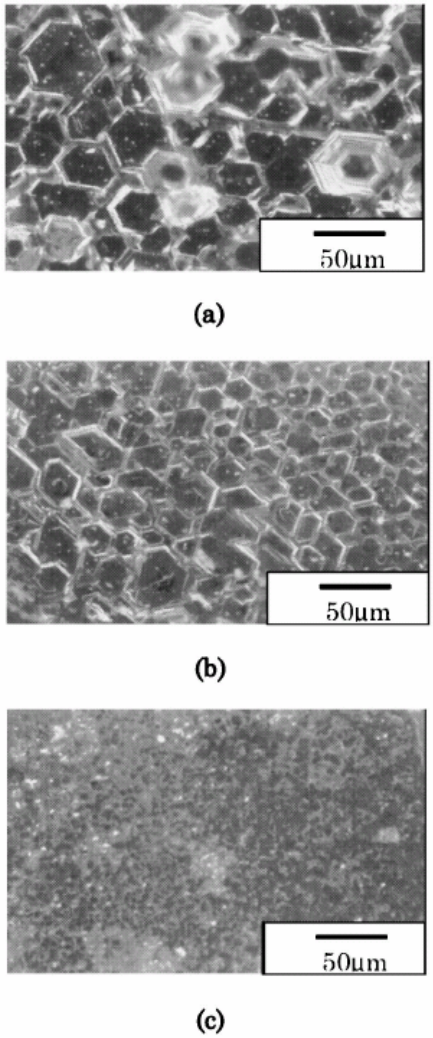

Рис. 3. AFM-зображення об'ємного GaN, отриманого на підкладці AlN за технологією конвекційного вирощування за температур 800 ^{0}C (a), 700 ^{0}C (b), 600 ^{0}C (c) [55].

КЛ (за кімнатної температури) містили смугу з енергією поблизу 3,4 еВ, значення FWHM складали 212, 125 та 109 меВ для температур вирощування 600, 700, 800 ^{0}C відповідно. XRD – дослідження виявили паралельність площин (0001) у об'ємного кристала GaN та підкладки AlN. Дані результатів вимірювань КЛ та XRD свідчать про високу якість та структурну досконалість сформованого об'ємного GaN. На рис. 3 наведено AFM-зображення GaN, вирощеного на підкладці AlN, отримані у роботі [55].

З аналізу AFM-зображень очевидна наявність гексагональних структур, розмір яких зменшується при зменшенні температури і тиску вирощування. Товщина кристалів GaN складала 55, 26 та 3 мкм для температур 800^{0}C, 700^{0}C та 600 ^{0}C відповідно. Зменшення товщини при зниженні температури вирощування є наслідком низької швидкості росту об'ємного GaN в умовах експерименту. Дана робота продемонструвала можливість отримання якісних в фізичному відношенні об'ємних кристалів GaN на підкладках AlN, що є перспективними гетероструктурами для подальшого гомоепітаксійного вирощування високоякісних епітаксійних плівок GaN.

V. Монокристали GaAs

Останнім часом, незважаючи на велику різницю між постійними кристалічних ґраток бінарних сполук GaAs та GaN, особлива увага приділяється підкладці GaAs. Ряд особливостей щодо технологічної привабливості саме GaAs як підкладки для епітаксійного вирощування GaN розглянуто нижче.

GaAs (001) є одним із не багатьох матеріалів для підкладок, на яких досить часто вдається вирощувати кубічну модифікацію нітриду галію, що в даний час є одним із пріоритетів досліджень у галузі вирощування нітридних сполук третьої групи. Порівняно з „головним" матеріалом для підкладки – сапфіром, GaAs має певні переваги: плівки GaN більш легко знімаються з поверхні GaAs, ніж з сапфіру, що робить GaAs перспективним матеріалом для отримання вільних плівок GaN.

Крім того, арсенід галію характеризується більш низьким напруженням пластичності, ніж сапфір, що визначає здатність GaAs брати на себе механічні напруження, значно зменшуючи їх в тонких епітаксійних плівках GaN. Матеріал GaAs з кристалографічною орієнтацією (111) є оптимальним для вирощування епітаксійного GaN з мінімізованими механічними напруженнями.

До переваг підкладки GaAs також відносять її придатність для вирощування об'ємних монокристалів GaN з метою подальшого використання останніх у відповідних пристроях або для епітаксійного вирощування нітриду галію та вирішення проблем епітаксійних плівок GaN, пов'язаних з гетероепітаксією [56, 57].

Таким чином, можна визначити головні позитивні аспекти використання GaAs як підкладки для отримання GaN: обидві структури відносяться до напівпровідникових сполук A^3B^5, а також присутність у підкладці GaAs хімічного елемента (галію), який входить до епітаксійної плівки (GaN), внаслідок чого можливе технологічне перетворення поверхневого шару на GaN. Окрім того, можна також виділити такі позитивні ознаки GaAs як підкладки для вирощування GaN: низький опір омічних контактів, площини розколювання для GaN та GaAs практично збігаються за орієнтацією, а також здатність підкладки GaAs брати на себе частину механічних напружень, що виникли в епітаксійній плівці GaN.

Очевидними негативними аспектами використання GaAs як підкладки для вирощування GaN є велика різниця у параметрах кристалічних ґраток та коефіцієнтів теплового розширення між нітридом галію та арсенідом галію. Іншою перешкодою для широкого застосування GaAs як підкладки для вирощування епітаксійних шарів GaN є недостатньо висока теплопровідність GaAs, а також більш низька ніж у GaN термічна стійкість GaAs (за температур близько 800 ^{0}C GaAs декомпозується на рідкий галій та миш'як у газовій фазі). Кінетику декомпозиції GaAs досліджено у роботі [58].

Серед найпоширеніших технологій вирощування епітаксійного шару GaN на підкладках GaAs є метод MBE, який характеризується використанням відносно невисоких температур вирощування, що звичайно зумовлює його більш широке застосування, ніж методів MOCVD або HVPE. Цікавим є також факт можливості подолання наступних труднощів: за допомогою вирощування тонкого „низькотемпературного" шару нітриду галію на поверхні підкладки GaAs останню можна використовувати при значно більш високих температурах за технологіями MOCVD або HVPE [4].

Безпосереднє утворення на поверхні підкладки GaAs центрів кристалізації GaN ускладнюється, по-перше, наявністю оксидів на поверхні GaAs, по-друге – більш короткою довжиною зв'язку у GaN в порівнянні з GaAs. Одним з шляхів вирішення даної проблеми є процес попередньої нітридизації поверхні GaAs, в результаті якої морфологія поверхні, як правило, погіршується. Це може бути певним чином виправдано, якщо поверхня GaAs містить оксиди, зокрема, компонент, що входять до його складу. Тоді за рахунок нітридизації одним із наслідків процесу буде вилучення шарів оксидів з поверхні підкладки.

Як зазначено у роботі [4], забезпечення гладкості поверхні нітриду галію протягом усіх технологічних стадій є поширеною проблемою переважної більшості робіт, присвячених отриманню структур GaN/GaAs, що зумовлено саме переліченими вище недоліками матеріалу GaAs як підкладки.

На підставі розглянутих вище робіт можна зробити висновок щодо необхідності вдосконалення технологій підготовки поверхні підкладки GaAs, та проведення процедури попереднього вирощування буферних шарів епітаксійних плівок нітриду галію. Одним із ключових елементів подібної підготовки є обробка поверхні підкладки GaAs в плазмі азоту. В

деяких роботах було запропоновано перед нітридизацією вирощувати на підкладці тонкий шар високоякісного GaAs, який характеризується гладкою в атомарному масштабі поверхнею [59-61]. До позитивних рис використання попередньо нарощуваного шару GaAs можна віднести значне зменшення негативного впливу поверхневих шарів оксидів на процес нітридизації.

За теоретичними розрахунками кубічна структура GaN зумовлює більш високу рухливість носіїв заряду, високий оптичний вихід (optical gain) та добрі ізотропні властивості внаслідок кубічної симетрії. Треба зазначити, що на практиці реалізувати подібний потенціал кубічного GaN ще не вдалося внаслідок того, що виникають певні труднощі в отриманні чистого ß-GaN. Кубічний нітрид галію вирощують також на інших підкладках (наприклад, Si, 3*C*-SiC, GaP, MgO), але найпоширенішою підкладкою є GaAs(001).

VI. Поруваті підкладки на основі GaAs

Середня величина біаксіального напруження у гетероепітаксійних плівках GaN отриманих на чужорідних підкладках дорівнює 1 ГПа [9,62]. Одним із найперспективніших напрямків усунення подібних механічних напружень є використання поруватих підкладок.

Першу вдалу спробу вирощування епітаксійних шарів GaN на поруватих підкладках GaAs було зроблено у роботі [63]. Автори продемонстрували можливість отримання метастабільної кубічної фази нітриду галію (β-GaN) на поруватих підкладках GaAs методом MBE. Електронно-мікроскопічні дослідження показали, що при товщинах близько 2000 Å на поруватих підкладках GaAs формується епітаксійний шар GaN.

У плівках GaN, вирощених на підкладках поруватого GaAs(100) та GaAs(111) спостерігалась крайова люмінесценція з енергією в максимумі 3.26 еВ, значення FWHM складало 180 меВ. Дана смуга приписується екситону, зв'язаному на нейтральному донорі у кубічному GaN.

Результати аналізу спектрів фотолюмінесценції свідчать про те, що на підкладках поруватого GaAs(100) та GaAs(111) були отримані епітаксійні плівки кубічної модифікації GaN (β-GaN), у той час як на „звичайних" монокристалічних підкладках GaAs з орієнтацією (111) формується переважно GaN гексагональної модифікації (α-GaN) а на підкладках GaAs (100) - суміш гексагональної та кубічної фаз GaN.

У роботі [64] було повідомлено про успішне отримання епітаксійних плівок GaN, на поруватих шарах GaN методом HVPE. Після вирощування шари нітриду галію було оброблено у розчині HF з використанням ультрафіолетового збудження для формування пор. Розміри пор були менші за 0,3 мкм. Верхній шар нітриду галію було також нарощено за допомогою методу HVPE на поруватому GaN. Вимірювання XRD та ФЛ продемонстрували більш

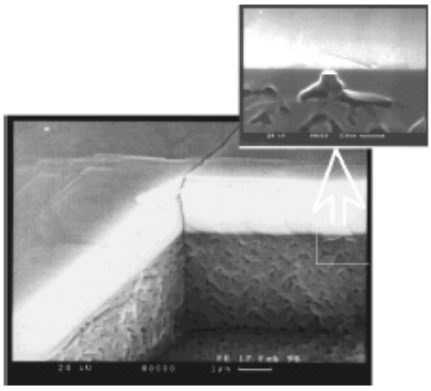

Рис. 4. SEM-зображення структур GaN/por-GaN/SiC (підкладка SiC не показана [64]).

високу якість та структурну досконалість епітаксійних плівок, отриманих на буферних шарах поруватого нітриду галію. На рис. 4 наведено SEM-зображення розколу GaN/por-GaN/SiC.

На рис. 5 наведено RHEED зображення для отриманих структур. Видно, що зразок має досконалу монокристалічну структуру. Значна „витягнутість" брегівських рефлексів на електронограмі свідчить про високу гладкість поверхні в атомарному масштабі. А наявність ліній Кіккучі, обумовлених непружно розсіяними електронами від шарів, що лежать під поверхнею (~ 100 Å), свідчить про високий ступінь структурної досконалості.

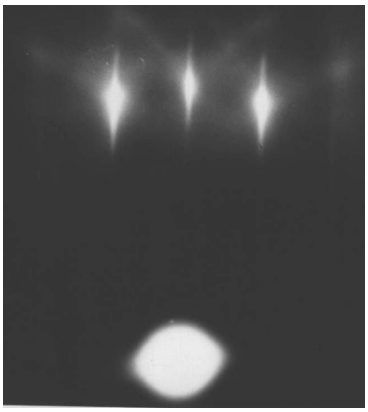

Рис. 5. RHEED-зображення для епітаксійного GaN, вирощеного на структурі por-GaN/SiC [65].

При цьому, однак, вид рефлексів на електронограмі більш характерний для трьохвимірної дифракції, що пов'язано з розвитим мікрорельєфом поверхні плівки GaN, отриманої на поруватій підкладці GaN.

Вимірювання спектрів ФЛ показали наявність смуги (при 77К), яка приписується екситону, що зв'язаний на донорі. Максимум подібної смуги для GaN/6H-SiC знаходився при 3.449 еВ. Положення максимуму аналогічної смуги для GaN/поруватий GaN було зміщено на 22 меВ у короткохвильову (блакитну) область, що, за даними досліджень [9], означає зменшення величини деформації на 0.9 ГПа. Параметр FWHM екситонних піків для структури GaN/пористий GaN складав 20 меВ. Для структури GaN/6H-SiC величина цього параметру складала

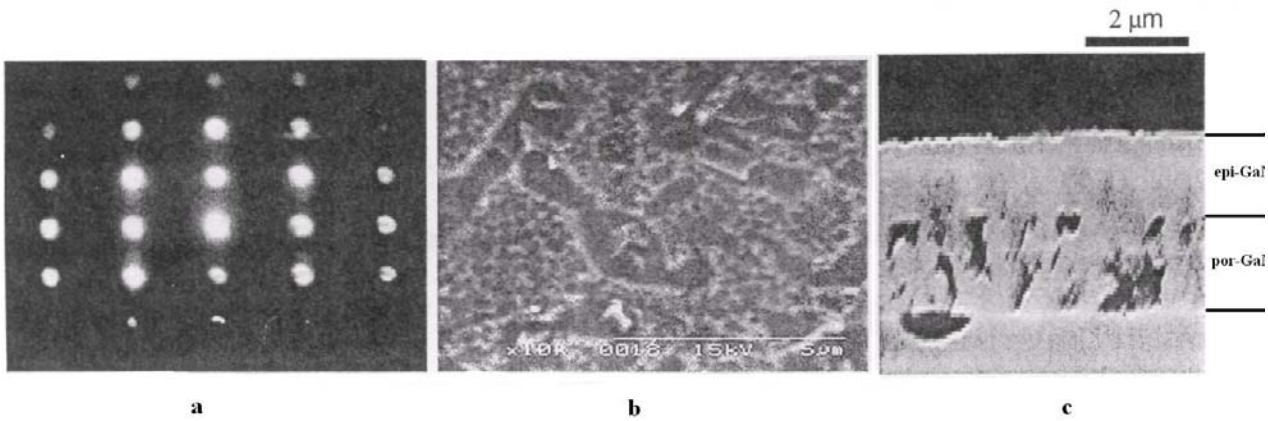

Рис. 6. RHHED- (**a**) та SEM-зображення поверхні (**b**) і розколу (**c**) структури GaN/GaAs/Si [65].

відповідно 32 меВ, що свідчило про більш високу якість епітаксійних плівок нітриду галію, вирощених на підкладках 6H-SiC з використанням буферного шару поруватого GaN, в порівнянні з плівками нітриду галію, вирощених безпосередньо на підкладці 6H-SiC.

Зменшення механічних напружень в епітаксійних плівках GaN, вирощених на Si, продемонстровано в роботі [65]. На підкладці Si був вирощений шар GaAs товщиною 2 мкм. За рахунок нітридизації (в атмосфері NH_3 за температури 1000^0C) була сформована частково порувата структура GaN. Природа пор у сформованому шарі GaN пояснюється, з одного боку, дифузією атомів миш'яку та галію (у результаті декомпозиції GaAs) та, з іншого боку, зустрічною дифузією атомів азоту під час нітридизації та вирощування епітаксійного GaN. На рис. 6 наведено RHEED та SEM зображення отриманих структур, вирощування яких характеризувалось формуванням епітаксійного шару GaN на поверхні додатково вирощеного (після нітридизації GaAs) буферного шару GaN.

Аналіз RHEED досліджень (рис 6 **a**) свідчить про формування на підкладці Si монокристалічного GaN. SEM-зображення поверхні дозволяє говорити про відносно високу шорсткість поверхні (рис.6 **b**). SEM-зображення розколу демонструє поруватість шару GaN (товщиною 2 мкм), що свідчить про конвертацію поверхневого шару GaAs у тонку плівку GaN під час нітридизації.

Механічні напруження в епітаксійних плівках GaN визначались за допомогою вимірювань ФЛ, XRD та раманівської спектроскопії. За результатами аналізу даних вимірювань було зроблено висновок щодо значного зменшення механічних напружень у плівках GaN за рахунок використання поруватого буферного шару GaN. Пік екситонного випромінювання знаходиться біля 364 нм (за кімнатної температури). Енергія екситонного піку досягала 3.4 еВ, що менше на 0.01 еВ від значення енергії такого ж екситону для плівок GaN, вільних від механічного напруження (за даними роботи [66]). Раманівський зсув при цьому дорівнював 563 $см^{-1}$; для вільних від механічних напружень плівок GaN (на підкладці сапфіру) ця величина становить 567 $см^{-1}$ [65].

Висновки

Проаналізовано фізико-хімічні властивості матеріалів монокристалічних підкладок таких, як сапфір, 6*H*-SiC, Si, GaAs, та AlN, які широко використовуються для епітаксійного вирощування тонких плівок GaN.

Експериментально отримано нанопоруваті шари GaAs n- і p-типу провідності, які за останні роки стали перспективним матеріалом для отримання тонких шарів GaN підвищеної структурної досконалості як гексагональної, так і кубічної модифікацій, досліджено їх фізичні властивості та проведено оцінку розмірів (5-10 нм) їх нанокристалітів.

Проаналізовані спектри фотолюмінесценції нанопоруватих шарів сполук GaAs – підкладок для отримання гетероструктур GaN/porous-GaAs/GaAs.

Експериментально встановлено зв`язок типу кристалічної гратки GaN з кристалографічною орієнтацією поруватої підкладки GaAs, зокрема показано, що плівки GaN кубічної сингонії, як правило, формуються на поруватих (001)-підкладках GaAs, а гексагональної сингонії - на поруватих (111)-підкладках GaAs.

Отримано гетероструктури GaN/porous-GaAs/GaAs та досліджено структурно-морфологічні, кристалографічні, електрофізичні, оптичні та інші параметри і характеристики таких плівок, а також проведено їх порівняння з відомими експериментальними даними.

Сукач Г.О. – доктор фіз.-мат. наук, професор, завідувач кафедри фізики;
Кідалов В.В. – доктор фіз.-мат. наук, завідувач кафедри фізики;
Ревенко А.С.– аспірант;
Чобанюк В.М. – кадидат фіз.-мат. наук, доцент, проректор;
Фреїк Д.М. – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла.

[1] F.A. Ponce and B. Gil (Ed.). Group III Nitride Semiconductor Compounds // *Oxford University Press.,* pp. 123 (1998).

[2] J.E. Van Nostrand, J. Solomon, A. Saxler, Q.-H. Xie, D.C. Reynolds, and D.C. Look. Dissociation of Al2O3(0001) substrates and the roles of silicon and oxygen in n-type GaN thin solid films grown by gas-source molecular beam epitaxy // *J. Appl. Phys.,*. **87**(12), pp. 8766-8772 (2000).

[3] S. Nakamura, M. Senoh, S. I. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H.Kiyoku, Y. Sugimoto, T. Kozaki, I. Umemoto, M. Sano, and K. Chocho. InGaN/GaN/AlGaN-based laser diodes grown on GaN substrates with a fundamental transverse mode // *J. Journal of Appl. Phys.,* **37(**9A/B), Part 2 (Letters), pp. L1020-1022 (1998).

[4] L. Liu and J.H. Edgar. Substrates for gallium nitride epitaxy // *Materials Science and Engineering,* **R 37**, pp. 61-21 (2002).

[5] S. Keller, B.P. Keller, Y.-F. Wu, B. Heying, D. Kaponek, J.S. Speck, U.K. Mishra, and S.P. DenBaars. Influence of sapphire nitridation on properties of gallium nitride grown by metalorganic chemical vapor deposition // *Appl. Phys. Lett.* **68**(11), pp. 1525-1527 (1996).

[6] N. Grandjean, J. Massies, and M. Leroux. Nitridation of sapphire. Effect on the optical properties of GaN epitaxial overlayers // *Appl. Phys. Lett.*, **69**(14). pp. 2071-2073 (1996).

[7] T. Hashimoto, Y. Terakoshi, M. Yuri, M. Ishida, O. Imafuji, T. Sugino, and K. Itoh. Quantitative study of nitridated sapphire surfaces by x-ray photoelectron spectroscopy // *J. Appl. Phys.*, **86**(7), pp. 3670-3675 (1999).

[8] Y. Kim, N. Shapiro, H. Feick, R. Armitage, E.R. Weber, Y. Yang, and F. Cerrina. Elastic strain relief in nitridated Ga metal buffer layers for epitaxial GaN growth // *Appl. Phys. Lett.,* **78** (7), pp. 895-897 (2001).

[9] W. Rieger, T. Metzger, H. Angerer, R. Dimitrov, O. Ambacher, and M. Stutzmann. Influence of substrate-induced biaxial compressive stress on the optical properties of thin GaN films // *Appl. Phys. Lett.,*. **68**(7), pp. 970-972 (1996).

[10] H. Lahreche, M. Leroux, M. Laugt, M. Valle, B. Beaumont, and P. Gibart. Buffer free direct growth of GaN on 6H–SiC by metalorganic vapor phase epitaxy // *J. Appl. Phys.,* **87**(1), pp. 577-583 (2000).

[11] K. Doverspike, G. E. Bulman, S. T. Sheppard, H. S. Kong, M. T. Leonard, H. Dieringer, J. A. Edmond, K. L. More, Y. K. Song, M. Kuball, and A. V. Nurmikko. InGaN/GaN lasers grown on SiC // *In-Plane Semiconductor Lasers: from Ultraviolet to Mid-Infrared IIUltraviolet to Mid-Infrared II,* San Jose, CA (1998).

[12] Q. Wahab, A. Ellison, A. Henry, E. Janze´n, C. Hallin, J. Di Persio, and R. Martinez. Influence of epitaxial growth and substrate-induced defects on the breakdown of 4H-SiC Schottky diodes // *Appl. Phys. Lett.*, **76**(19), pp. 2725-2727 (2000).

[13] Z.Y. Xie, C.H. Wei, L.Y. Li, Q.M. Yu, and J.H. Edgar. Gaseous etching of 6H-SiC at relatively low temperatures // *J. Cryst. Growth.*, **217**(1), pp. 115-124 (2000).

[14] K. Xie, J.R. Flemish, J.H. Zhao, W.R. Buchwald, and L. Casas. Low damage and residue-free dry etching of 6H–SiC using electron cyclotron resonance plasma // *Appl. Phys. Lett.*, **67**(3), pp. 368-370 (1995).

[15] P.H. Yin, V. Saxena, and A.J. Steckl. A Review of SiC Reactive Ion Etching in Fluorinated Plasmas // *Phys. Stat. Sol. (b).*, **202**(1), pp. 605-642 (1997).

[16] F. Owman, C. Hallin, Per Martensson, and E. Janzen. Removal of polishing-induced damage from 6H-SiC(0001) substrates by hydrogen etching // *J. Cryst. Growth.,* **167**(1-2), pp. 391-395 (1996).

[17] R. Lantier, A. Rizzi, D. Guggi, H. Luth, B. Neubauer, D. Gerthsen, S. Frabbni, G. Coli, and R. Cingolani. Influence of the First Preparation Steps on the Properties of GaN Layers Grown on 6H-SiC by MBE // *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.*, 4S1, G3.50 (2000).

[18] V.M. Torres, J.L. Edwards, B.J. Wilkens, D.J. Smith, and R.B. Doak. Influence of 6H–SiC(0001) substrate surface morphology on the growth of AlN epitaxial layers // *Appl. Phys. Lett.*, **74**(7), pp. 985-987 (1999).

[19] Z.Y. Xie, C.H. Wei, S.F. Chen, S.Y. Jiang, and J.H. Edgar. Surface Etching of 6H-SiC (0001) and Surface Morphology of the Subsequently Grown GaN via MOCVD // *J. Electron. Mater.,* **29**(4), pp. 411-417 (2000).

[20] А.С. Зубрилов, Ю.В. Мельник, Д.В. Цветков, В.Е. Бугров, А.Е. Николаев, С.И. Степанов, and В.А. Дмитриев. Люминесцентные свойства слоев нитрида галлия, выращенных газофазной эпитаксией в хлоридной системе на подложках карбида кремния // *Физика и техика полупроводников,* **31**(5), сс. 616-620 (1997).

[21] I.A. Buyanova, J.P. Bergman, B. Monemar, H. Amano, and I. Akasaki. Intrinsic optical properties of GaN epilayers grown on SiC substrates: Effect of the built-in strain // *Appl. Phys. Lett.,* **69**(9), pp. 1255-1257 (1996).V.Yu. Davydov, N.S. Averkiev, I.N. Goncharuk, D.K. Nelson, I.P. Nikitina, A.S. Polkovnikov, A.N. Smirnov, M.A. Jacobson, and O.K. Semchinova. Raman and photoluminescence studies of biaxial strain in GaN epitaxial layers grown on 6H–SiC // *J. Appl. Phys.*, **82**(10), pp. 5097-5102 (1997).

[22] A. Strittmatter, A. Krost, J. Blasing, and D. Bumberg. High Quality GaN Layers Grown by Metalorganic Chemical Vapor Deposition on Si(111) Substrates // **176**(1), pp. 611-614 (1999).

[23] W. Lee, S.W. Park, and J.B. Yoo. The Application of a Low Temperature GaN Buffer Layer to Thick GaN Film Growth on ZnO/Si Substrate // *Phys. Stat. Sol. (a),* **176**(1), pp. 583-587 (1999).

[24] M.A. Sanchez-Garcia, F.B. Naranjo, J.L. Pau, A. Jimenez, E. Calleja, and E. Munoz.

[25] E. Calleja, M.A. Sanchez-Garcia, F.J. Sanchez, F. Calle, F.B. Naranjo, E. Munoz, S.I. Molina, A.M. Sanchez, F.J. Pacheco, and R. Gaicia. Growth of III-nitrides on Si(1 1 1) by molecular beam epitaxy Doping, optical, and electrical properties // *J. Cryst. Growth.* **201-202**, pp. 296-317 (1999).

[26] S. Guha and N.A. Bojarczuk. Ultraviolet and violet GaN light emitting diodes on silicon // *Appl. Phys. Lett.*, **72**(4), pp. 415-417 (1998).

[27] F. Semond, B. Damilano, S. Vezian, N. Grandjean, M. Leroux, and J. Massies. GaN grown on Si(111) substrate: From two-dimensional growth to quantum well assessment // *Appl. Phys. Lett.,* **75**(1), pp. 82-84 (1999).

[28] H.P.D. Schenk, G.D. Kipshidze, V.B. Lebedev, S. Schokhovets, R. Goldhahn, J. Kraußlich, A. Fissel, and Wo. Richter. Epitaxial growth of AlN and GaN on Si(1 1 1) by plasma-assisted molecular beam epitaxy // *J. Cryst. Growth.,* **201-202,** pp. 359-364 (1999).

[29] R. Rinaldi, S. Antonaci, M. Anni, M. Lomascolo, R. Cingolani, A. Botchkarev, and H. Morkoc¸. Morphological and Optical Characterization of GaN/AlN Heterostructures Grown on Si(111) Substrates by MBE // *Phys. Stat. Sol. (b),* **216**(1). pp. 701-706 (1999).

[30] S.A. Nikishin, N.N. Faleev, V.G. Antipov, S. Francoeur, L. Grave de Peralta, G.A. Seryogin, H. Temkin, T.I. Prokofyeva, M. Holtz, and S.N.G. Chu. High quality GaN grown on Si(111) by gas source molecular beam epitaxy with ammonia // *Appl. Phys. Lett.*, **75**(14), pp. 2073-2075 (1999).

[31] A. Strittmatter, A. Krost, M. Straburg, V. Turck, D. Bimberg, J. Blasing, and J. Christen. Low-pressure metal organic chemical vapor deposition of GaN on silicon(111) substrates using an AlAs nucleation layer // *Appl. Phys. Lett.*, **74**(9), pp. 1242-1244 (1999).

[32] H. Ishikawa, G.Y. Zhao, N. Nakada, T. Egawa, T. Soga, T. Jimbo, and M. Umeno. High-Quality GaN on Si Substrate Using AlGaN/AlN Intermediate Layer // *Phys. Stat. Sol. (a).*, **176**(1), pp. 599-603(1999).

[33] H. Lahre`che, P. Venne´gue`s, O. Tottereau, M. Lau¨gt, P. Lorenzini, M. Leroux, B. Beaumont, and P. Gibar. Optimisation of AlN and GaN growth by metalorganic vapour-phase epitaxy (MOVPE) on Si (1 1 1) // *J. Cryst. Growth.* **217**(1-2), pp. 13-25 (2000).

[34] N.P. Kobayashi, J.T. Kobayashi, P.D. Dapkus, W.J. Choi, A.E. Bond, X. Zhang, and D.H. Rich. GaN growth on Si(111) substrate using oxidized AlAs as an intermediate layer // *Appl. Phys. Lett.,* **71**(24), pp. 3569-3571 (1997).

[35] H. Ishikawa, K. Yamamoto, T. Egawa, T. Soga, T. Jimbo, and M. Umeno. Thermal stability of GaN on (1 1 1) Si substrate // *J. Cryst. Growth.,* **189-190**, pp. 178-182 (1998).

[36] D. Wang, Y. Hiroyama, M. Tamura, M. Ichikawa, and S. Yoshida. Heteroepitaxial growth of cubic GaN on Si(001) coated with thin flat SiC by plasma-assisted molecular-beam epitaxy // *Appl. Phys. Lett.*, **76**(13), pp. 1683-1685 (2000).

[37] H.W. Liaw, R. Venugopal, J. Wan, R. Doyle, P.L. Fejes, and M.R. Melloch. GaN epilayers grown on 100 mm diameter Si(111) substrates // *Solid-State Electron.,* **44**(4), pp. 685-690 (2000).

[38] S.T. Kim, Y.J. Lee, S.H. Chung, and D.C. Moon. Relationship between crystallographic orientation and 3.42 eV emission bands in GaN grown by HVPE on Si substrate // *Semicond. Sci. Technol.,* **14**(2), pp. 156-160 (1999).

[39] B. Yang, A. Trampert, O. Brandt, B. Jenichen, and K.H. Ploog. Structural properties of GaN layers on Si(001) grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy // *J. Appl. Phys.,* **83**(7), pp. 3800-3806 (1998).

[40] J.H. Boo, S.B. Lee, Y.S. Kim, J.T. Park, S. Yu, Y. Kim, and P.S.S.a. 711. Growth of AlN and GaN Thin Films on Si(100) Using New Single Molecular Precursors by MOCVD Method // *Phys. Stat. Sol. (a).* **176**(1), pp. 711-717 (1999).

[41] L. Wang, X. Liu, Y. Zan, J. Wang, D. Wang, D. Lu, and Z. Wang. Wurtzite GaN epitaxial growth on a Si(001) substrate using -Al2O3 as an intermediate layer // *Appl. Phys. Lett.,* **72**(1). pp. 109-111 (1998).

[42] X. Zhang, S.J. Chua, Z.C. Feng, J. Chen, and J. Lin. MOCVD Growth and Characterization of GaN Films with Composite Intermediate Layer Buffer on Si Substrate // *Phys. Stat. Sol. (a).* **176**(1), pp. 605-609 (1999).

[43] M. A. Sánchez-García, F. J. Sánchez, F. B. Naranjo, F. Calle, E. Calleja, E. Muñoz, U. Jahn, and K. H. Ploog. Crystal Morphology and Optical Emissions of GaN layers grown on Si(111) substrates by Molecular Beam Epitaxy // *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.*, **3(**32)(1998).

[44] P.R. Willmott and F. Antoni. Growth of GaN(0001) thin films on Si(001) by pulsed reactive crossed-beam laser ablation using liquid Ga and N2 // *Appl. Phys. Lett.*, **73,**(1), pp. 1394-1396 (1998).

[45] A. Barski, U. Rössner, J. L. Rouviere, and M. Arlery. Epitaxial growth of cubic GaN and AlN on Si(001) // *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.,* 1, 21(1996).

[46] D.M. Follstaedt, J. Han, P. Provencio, and J.G. Fleming. Microstructure of GaN Grown on (111) Si by MOCVD // *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* 4S1, G3.72 (1999).

[47] H. Marchand, L. Zhao, N. Zhang, B. Moran, R. Coffie, U.K. Mishra, J.S. Speck, S.P. DenBaars, and J.A. Freitas. Metalorganic chemical vapor deposition of GaN on Si(111): Stress control and application to field-effect transistors // *J. Appl. Phys.*, **89**(12), pp. 7846-7851 (2001).

[48] C.M. Balkas, Z. Sitar, T. Zheleva, L. Bergman, R. Nemanich, and R.F. Davis. Sublimation growth and characterization of bulk aluminum nitride single crystals // *J. Cryst. Growth.,* **179**(3-4), pp. 363-370 (1997).

[49] L.J. Schowalter, J.C. Rojo, G.A. Slack, Y. Shusterman, R. Wang, I. Bhat, and G. Arunmozhi. Epitaxial growth of AlN and Al0.5Ga0.5N layers on aluminum nitride substrates // *J. Cryst. Growth.,* **211**(1-4), pp. 78-81 (2000).

[50] H. Okumura, H. Hamaguchi, T. Koizumi, K. Balakrishnan, Y. Ishida, M. Arita, S. Chichibu, H. Nakanishi, T. Nagatomo, and S. Yoshida. Growth of cubic III-nitrides by gas source MBE using atomic nitrogen plasma: GaN, AlGaN and AlN // *J. Cryst. Growth.*, **189-190,** pp. 390-394 (1998).
[51] G.A. Slack and T.F. McNelly. Growth of high purity AlN crystals // *J. Cryst. Growth*, **34**(2), pp. 263-279 (1976).
[52] G.A. Slack and T.F. McNelly. Ain single crystals // *J. Cryst. Growth,* **42,** pp. 560-563 (1977).
[53] A. Nikolaev, I. Nikitina, A. Zubrilov, M. Mynbaeva, Y. Melnik, and V. Dmitriev. AlN Wafers Fabricated by Hydride Vapor Phase Epitaxy // *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* 5S1, W6.5 (2000).
[54] Masaichi Yano, Mitsuo Okamoto, Yoke Khin Yap, Masahi Youshimura, Yusuke Mori, and Takatomo Sasaki. Control of Nucleation Site and Growth Orientation of bulk GaN Crystals // *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, pp. L1121-L1123 (1999).
[55] J.W. Orton and C.T. Foxon. Group III nitride semiconductors for short wavelength light-emitting devices // *Rep. Prog. Phys.*, **61,** pp. 1-67 (1998).
[56] Park, Y.-S. Current Status of Group III-Nitride Semiconductors and Future Prospects // *Journal Korean Physical Society,* **34,** S199-S219 (1999).
[57] S.Yu. Karpov and M.A. Maiorov. Model of the adsorption/desorption kinetics on growing III-V compound surface // *Surf.Sci.* **393**(1), pp. 108-125 (1997).
[58] O. Brandt, H. Yang, Trampert, Wassermeier, and K.H. Ploog Optimized growth conditions for the epitaxial nucleation of -GaN on GaAs(001) by molecular beam epitaxy // *Appl. Phys. Lett.,* **71**(4), pp. 473-475 (1997).
[59] A. Kikuchi, H. Hoshi, and K. Kishino. Substrate Nitridation Effects on GaN Grown on GaAs Substrates by Molecular Beam Epitaxy Using RF-Radical Nitrogen Source // *Jpn. J. Appl. Phys.,* **33**, pp. 688-693 (1994).
[60] A. Trampert, O. Brandt, H. Yang, and K.H. Ploog. Direct observation of the initial nucleation and epitaxial growth of metastable cubic GaN on (001) GaAs // *Appl. Phys. Lett.*, **70**(5), pp. 583-585 (1997).
[61] M. Mynbaeva, A. Titkov, A. Kryzhanovsky, I. Kotousova, A.S. Zubrilov, V.V. Ratnikov, V.Yu. Davydov, N.I. Kuznetsov, K. Mynbaev, D.V. Tsvetkov, S. Stepanov, A. Cherenkov, and V.A. Dmitriev. Strain relaxation in GaN layers grown on porous GaN sublayers // *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.,* 4, 14 (1999).
[62] В.В. Мамутин, В.П. Улин, В.В. Третьяков, С.В. Иванов, С.Г. Конников, and П.С. Копьев. Получение кубического GaN молекулярно-пучковой эпитаксией // *Письма в ЖТФ,* **25**(1), сс. 3-9 (1999).
[63] V.V. Kidalov, G.A. Sukach and A.S. Revenko. Model of the nitridation process of nanoporous GaAs surface // *The fifth international conference on low dimensional structures and devise (12 - 17 December, 2004).* - Cancyne Maiyna Riviera Mexico, pp. 368-369 (2004). Available from: http://www.fis.cinvestav.mx/ldsd2004/
[64] Bablu K. Ghosh, Toru Tanikawaa, Akihiro Hashimotoa, Akio Yamamotoa, and Yoshifumi Ito. Reduced-stress GaN epitaxial layers grown on Si(1 1 1) by using a porous GaN interlayer converted from GaAs // *Journal of Crystal Growth.* **249**(3-4), pp. 422-428 (2003).
[65] V.V. Kidalov, G.A. Sukach, A.S. Revenko and E.P. Potapenko. Photoluminescent and structural properties of GaN thin films obtained by radical - beam hettering epitaxy on porous GaAs(001) *// J. Lumin.,* **102-103,** pp. 712-714 (2003).

G.O. Sukach[1], V.V. Kidalov[2], A.S. Revenko[2], V.M. Chobanyuk[3], D.M. Freik[3]

Physical and Chemical Aspects of Substrate Materials for the Epitaxial Growing GaN Films (Review)

[1]State University of Information-Communication Processing Techniques, 7, Solomyanska Str, Kyiv, Ukraine
[2]Berdyansk State Pedagogical University, 4, Shmidta Str, Berdyansk, Ukraine
[3]Physics and Chemistry of Solid State Department, 'Vasiliy Stefanyk' Precarpathian National University, 201, Galytska Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine

The comparative analysis of influencing of physical and chemical properties of substrate materials which use for the epitaxial growing GaN thin films, on the structurally morphological, electro-physical, crystallographies optical and other parameters and characteristics of such films are lead. Except for the know substrates, such, as a sapphire, 6H-SiC, Si, GaAs, and AlN, especially attention is spared the porous substates on the basis of Si and GaAs, which in the last few years became perspective material for the receipt of GaN thin layers of the promoted structural perfection both hexagonal and cube modifications.