

МИКРОСТРУКТУРА ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ GaN, ПОЛУЧЕННЫХ НА НАНОПРОФИЛИРОВАННЫХ Si(001)-ПОДЛОЖКАХ

© 2021 г. А. В. Мясоедов^{1,*}, Н. А. Берг¹, В. Н. Бессолов¹¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт Петербург, Россия

*E-mail: amyasoedov88@gmail.com

Поступила в редакцию 09.06.2020 г.

После доработки 09.06.2020 г.

Принята к публикации 22.06.2020 г.

Представлены результаты исследования методом просвечивающей электронной микроскопии микроструктуры эпитаксиальных слоев нитрида галлия, синтезированных методами хлоридно-гидридной газофазной эпитаксии и эпитаксии из металлоорганических соединений на нанопрофилированных подложках NP–Si(001) с использованием и без промежуточного слоя 3C–SiC. Установлено, что слой GaN, полученный методом хлоридно-гидридной эпитаксии на комбинированной подложке NP–Si(001)/SiC, обладает относительно гладкой морфологией поверхности и имеет следующие ориентационные соотношения с подложкой: $(\bar{2}\bar{2}0)_{\text{Si}} \parallel (\bar{2}\bar{1}10)_{\text{GaN}}$ и $(2\bar{2}0)_{\text{Si}} \parallel (0\bar{1}10)_{\text{GaN}}$. В то же время слои GaN, полученные методом эпитаксии из металлоорганических соединений, имеют грубую морфологию поверхности и представляют собой текстуру с преимущественной ориентацией зерен на нанопрофилированной подложке NP–Si(001) $[\bar{1}10]_{\text{Si}} \parallel [\bar{2}110]_{\text{GaN}}$ с углом между $[111]_{\text{Si}}$ и $[0001]_{\text{GaN}} \sim 4.5^\circ$ и на комбинированной подложке NP–Si(001)/SiC $[\bar{1}\bar{1}0]_{\text{Si}} \parallel [\bar{2}110]_{\text{GaN}}$ и $[\bar{1}11]_{\text{Si}} \parallel [0001]_{\text{GaN}}$.

DOI: 10.31857/S0023476121040159

ВВЕДЕНИЕ

Бинарные прямозонные полупроводниковые соединения типа III–N и их твердые растворы являются одним из основных материалов современной коротковолновой оптоэлектроники, а также широко применяются в силовой высокочастотной электронике. Данные соединения обладают кристаллической структурой вюрцита, и при производстве приборных структур обычно используется полярная ориентация – с плоскостью (0001), параллельной подложке. В то же время значительный интерес вызывает получение слоев полуполярной ориентации – с плоскостью (0001), наклоненной относительно подложки, что обусловлено ожидаемым снижением негативного влияния внутренней спонтанной поляризации, существенно снижающей эффективность оптоэлектронных приборов [1, 2] на основе соединений III–N с полярной ориентацией.

Ввиду отсутствия коммерчески доступных подложек для гомоэпитаксии синтез подавляющего большинства приборных структур на основе GaN осуществляется гетероэпитаксией на подложках *c*-Al₂O₃, *H*-SiC и Si(111). В то же время с точки зрения интеграции нитридных структур в кремниевую электронику представляется перспективным осуществление синтеза нитридных

структур с использованием Si(001)-подложек. Однако различие в симметрии поверхности Si(001) с симметрией четвертого порядка и плоскости III–N(0001) с симметрией шестого порядка препятствует их интеграции. Согласно [3] существуют два основных набора возможных ориентаций формирования зародышевых зерен на стадии нуклеации GaN на подложке Si(001): формирование зерен полярной ориентации, развернутых друг относительно друга на 30°, и формирование зерен с *r*-гранью GaN {01 $\bar{1}$ 2}, параллельной плоскости подложки. Все это затрудняет получение монокристаллических слоев и приводит к формированию поликристаллических пленок с грубой морфологией поверхности. В [4] было продемонстрировано получение полярного слоя GaN на Si(001) путем выбора ростовых условий и формирование полуполярного слоя GaN одной ориентации путем использования разориентированной подложки, но интеграция с кремниевой технологией требует применения сингулярных или близких к ним подложек. В качестве одного из вариантов формирования полуполярных слоев GaN на Si(001) предложен способ использования профилированных подложек, на которых нуклеация зародышевого слоя происходит на одном специ-

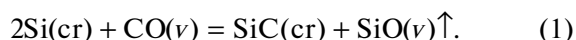
ально выделенном наборе фасеток $\text{Si}\{111\}$ подложки [5, 6], задающих полуполярную ориентацию.

Целью работы являлось выяснение структурного состояния, ориентационных соотношений относительно подложки, морфологии поверхности эпитаксиальных слоев GaN, полученных на нанопрофилированной NP–Si(001) и комбинированной NP–Si(001)/SiC подложках методами хлорид-гидридной газофазной эпитаксии (ХГФЭ) и газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений (ГФЭМОС).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Нанопрофилированная кремниевая подложка NP–Si(001) представляла собой упорядоченный массив V-образных наноканавок с периодом ~ 90 нм и глубиной наноканавки ~ 70 нм, полученный путем формирования WOS-структуры (*wave-ordered structure*) на поверхности кремниевой подложки Si(001) с точностью ориентации $\pm 0.5^\circ$. WOS-структура была сформирована бомбардировкой ионами N_2^+ с последующим плазмохимическим травлением [7, 8]. Предполагается, что такая поверхность преимущественно состоит из фасеток (111) и $(11\bar{1})$, которые в данном случае должны задавать ориентацию для роста полуполярных слоев GaN.

Используемый в комбинированной подложке тонкий слой кубического SiC толщиной ~ 100 нм синтезирован на Si-подложке методом топохимического замещения [9]. В этом методе карбид кремния является продуктом реакции между кристаллическим кремнием и газообразным монооксидом углерода:



В процессе реакции в приповерхностном слое Si-подложки образуется система пор глубиной несколько микрометров. Согласно [10] объем пор должен быть примерно равен объему слоя карбида кремния. Эту систему пор можно рассматривать как область, которая должна снижать напряжения на границе Si/SiC, вызванные значительным расхождением параметров кристаллических решеток и коэффициентов теплового расширения. Ранее было продемонстрировано применение таких комбинированных подложек для эпитаксии полярных слоев AlN, GaN методом ГФЭМОС с использованием Si-подложки с ориентацией (111) [11] и эпитаксии полуполярных слоев AlN, GaN методом ХГФЭ с использованием разориентированной подложки Si(001) [12].

Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводили на следующих структурах: слой GaN, синтезированный методом ХГФЭ на комбинированной подложке NP–Si(001)/SiC при температуре 1050°C с

использованием промежуточного слоя AlN (~ 250 нм, $T_s = 1080^\circ\text{C}$), слой GaN, синтезированный методом ГФЭМОС на комбинированной подложке NP–Si(001)/SiC и на подложке NP–Si(001) без использования слоя SiC при температуре 1025°C . Предварительно для роста слоев GaN на подложках NP–Si(001)/SiC и NP–Si(001) формировали тонкий (~ 20 нм) затравочный слой AlN. Согласно результатам рентгеновской дифрактометрии и люминесценции данных структур, приведенным в [13], слой GaN, полученный методом ХГФЭ, имеет полярную ориентацию, а слой, полученные ГФЭМОС, полуполярные ориентации: $(0\bar{1}11)$ при росте на комбинированной подложке NP–Si(001)/SiC и $(0\bar{1}12)$ для подложки NP–Si(001) соответственно.

ПЭМ-исследование микроструктуры образцов осуществляли на электронном микроскопе Philips EM420 при ускоряющем напряжении 100 кВ. Образцы для ПЭМ были приготовлены каждый в двух взаимно ортогональных поперечных сечениях $(\bar{1}\bar{1}0)$ и $(1\bar{1}0)$ Si-подложки по стандартной процедуре, включающей в себя предварительную механическую шлифовку-полировку и финишное травление ионами Ag^+ с энергией в диапазоне от 4 до 1 кэВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Примем направление $[1\bar{1}0]$ за параллельное массиву наноканавок WOS-структуры, а $[\bar{1}\bar{1}0]$ – за перпендикулярное к ним (рис. 1).

Результаты ПЭМ-исследования слоя GaN, полученного методом ХГФЭ, подтверждают, что слой является полярным, как это было установлено в [13] по данным рентгеновской дифрактометрии. На рис. 2а приведено темнопольное ПЭМ-изображение в рефлексе $\mathbf{g} = \bar{2}110_{\text{GaN}}$ поперечного сечения $(1\bar{1}0)$ Si и полярного слоя GaN, полученного методом ХГФЭ на комбинированной подложке NP–Si(001)/SiC с использованием промежуточного слоя AlN. Видно, что слой GaN состоит из слегка развернутых друг относительно друга зерен, является однородным по толщине, с толщиной ~ 1.5 мкм, и обладает относительно гладкой морфологией поверхности. Анализ картин микродифракции, полученных для поперечных сечений $(\bar{1}\bar{1}0)$ и $(1\bar{1}0)$, выявил следующие ориентационные соотношения (рис. 1а): $(002)_{\text{Si}} \parallel (002)_{\text{SiC}} \parallel (0002)_{\text{AlN}} \parallel (0002)_{\text{GaN}}$, $(\bar{2}\bar{2}0)_{\text{Si}} \parallel (\bar{2}\bar{2}0)_{\text{SiC}} \parallel (\bar{2}\bar{1}10)_{\text{AlN}} \parallel (\bar{2}\bar{1}10)_{\text{GaN}}$ и $(\bar{2}\bar{2}0)_{\text{Si}} \parallel (\bar{2}\bar{2}0)_{\text{SiC}} \parallel (0\bar{1}10)_{\text{AlN}} \parallel (0\bar{1}10)_{\text{GaN}}$. На рис. 2б приведено ПЭМ-изображение сечения слоя, приготовленного в планарной геометрии, на котором наблюдаются участки с протяженными малоугловыми

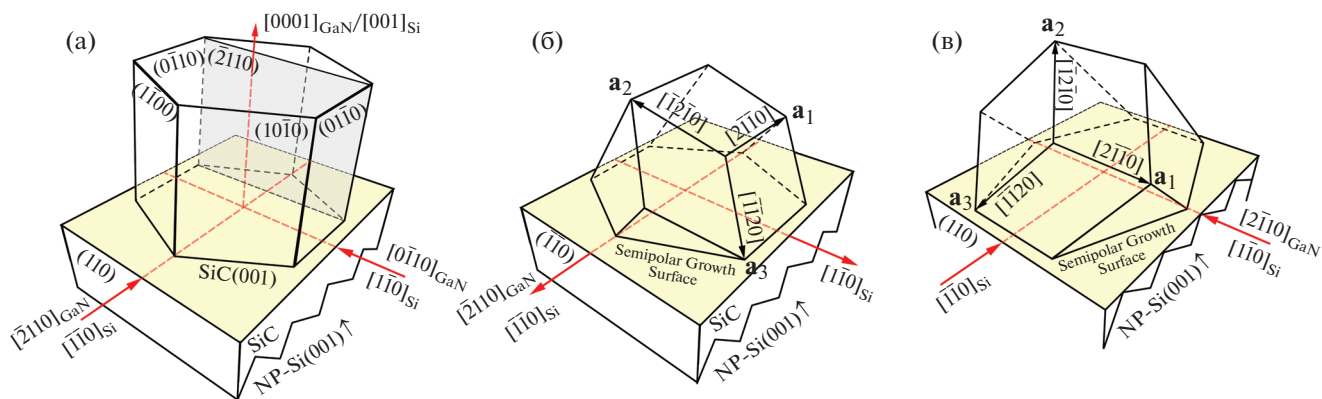


Рис. 1. Схематическое изображение геометрии, в которой были приготовлены образцы: а – полярный слой GaN, полученный методом ХГФЭ; б, в – полуполярные слои GaN, полученные методом ГФЭМОС на NP–Si(001) соответственно с использованием промежуточного слоя SiC и без него. Стрелками обозначены используемые оси зон.

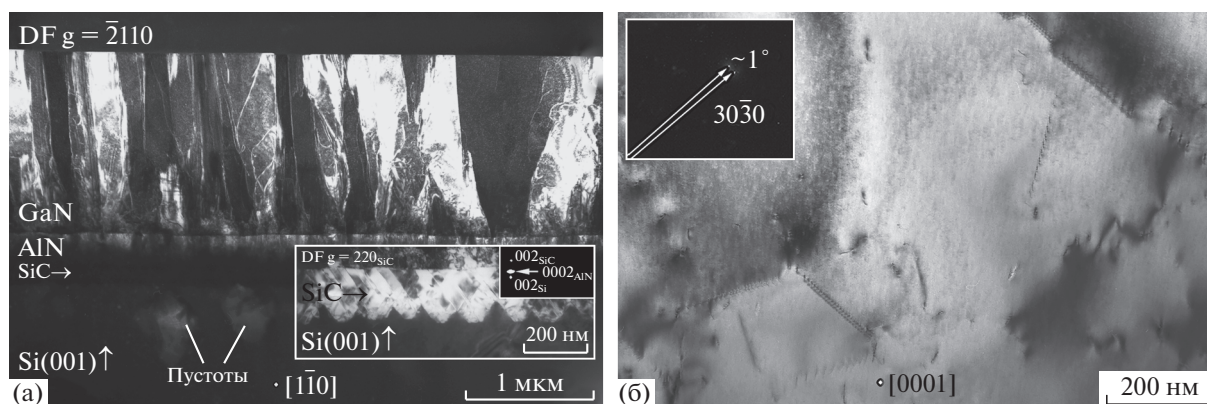


Рис. 2. Темнопольное ПЭМ-изображение поперечного сечения полярного слоя GaN в рефлексе $g = \bar{2}110_{\text{GaN}}$ (а), на вставке – увеличенное изображение границы NP–Si(001)/SiC в рефлексе $g = 220_{\text{SiC}}$ и фрагмент электронограммы, полученный от этой области; ПЭМ-изображение полярного слоя GaN, приготовленного в планарной геометрии (б), на вставке – фрагмент электронограммы в области рефлекса 3030.

границами. Из анализа картины микродифракции следует, что угол разворота таких участков составляет $\sim 1^\circ$.

ПЭМ-исследование слоев GaN, синтезированных методом ГФЭМОС, также подтвердило данные [13] о том, что слои имеют полуполярную ориентацию, и уточнило, что слои состоят из кристаллитов. На рис. 3 приведены ПЭМ-изображения полуполярных слоев GaN, полученных методом ГФЭМОС на комбинированной NP–Si(001)/SiC (а) и нанопрофилированной NP–Si(001) (б) подложках, для случая сечения $(1\bar{1}0)$ Si-подложки. Аналогичные ПЭМ-изображения для сечения $(\bar{1}\bar{1}0)$ подложек приведены на рис. 4. Видно, что слои являются поликристаллическими, состоящими в основном из кристаллитов, имеющих преимущественную ориентацию. Слои имеют грубую морфологию поверхности и неоднородную толщину, варьирующуюся в диапазоне

0.5–2 мкм. Оба полуполярных слоя характеризуются высокой плотностью дефектов упаковки в базисной плоскости, при этом для комбинированной подложки плотность дефектов на порядок выше, чем для случая нанопрофилированной подложки без применения слоя SiC.

Анализ картин микродифракции для слоя GaN, полученного на подложке NP–Si(001), выявил наличие наклона $\sim 4.5^\circ$ между плоскостью $(111)_{\text{Si}}$ фасеток подложки и плоскостью $(0001)_{\text{GaN}}$, вызванное, по всей видимости, значительным рассогласованием параметров решетки, при сопряжении плоскостей $(111)_{\text{Si}}$ и $(0001)_{\text{GaN}}$ оно составляет $\sim 17\%$. При этом для кристаллитов выполняется ориентационное соотношение $(2\bar{2}0)_{\text{Si}} \parallel (2\bar{2}0)_{\text{SiC}} \parallel (\bar{2}110)_{\text{GaN}}$ (рис. 1в).

Для структуры GaN/SiC/NP–Si(001) аналогичный анализ показал, что для нее выполня-

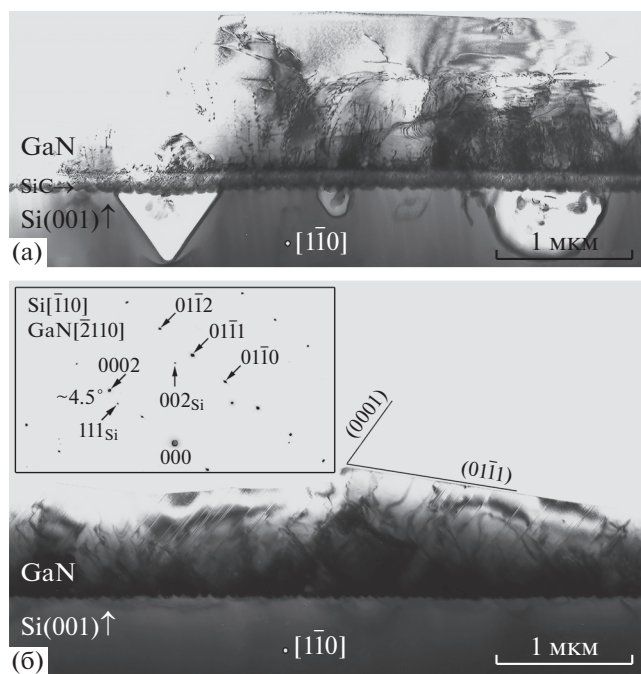


Рис. 3. ПЭМ-изображение поперечного сечения полуполярного слоя GaN, полученного: а – на комбинированной подложке NP-Si(001)/SiC, на вставке – соответствующая картина микродифракции; б – на нанопрофилированной подложке NP-Si(001) без применения слоя SiC. Изображения выполнены в сечении $(1\bar{1}0)$ Si-подложки.

ются следующие ориентационные соотношения: $(1\bar{1}1)_{\text{Si}} \parallel (1\bar{1}1)_{\text{SiC}} \parallel (0001)_{\text{GaN}}$ и $(\bar{2}20)_{\text{Si}} \parallel (\bar{2}20)_{\text{SiC}} \parallel (\bar{2}110)_{\text{GaN}}$ (рис. 16). Плоскость $(1\bar{1}1)_{\text{Si}}$ не является одной из фасеток нанопрофилированной NP-Si(001)-подложки, следовательно, полуполярная ориентация не задается структурой поверхности подложки, т.е. слой SiC нивелирует ее влияние, а конечная ориентация слоя GaN, по-видимому, определяется изначально небольшой разориентацией Si-подложки.

На изображении в поперечном сечении слоя GaN, приведенном на рис. 4а, наблюдается формирование “пилообразного” рельефа поверхности, сформированного, видимо, путем “наползания” кристаллитов друг на друга. Анализ данного ПЭМ-изображения и картины микродифракции позволил определить грани кристаллитов: $(01\bar{1}1)$ – длинная грань, $(0\bar{1}11)$ – короткая грань. Аналогичная картина наблюдалась для слоя AlN, полученного методом ХГФЭ на комбинированной Si(001)/SiC-подложке с разориентацией 7° . На рис. 5а приведено изображение в режиме Z-контраста “пилообразной” структуры слоя AlN. Анализ высокоразрешающего электронного микроскопического (ВРЭМ) изображения, приведен-

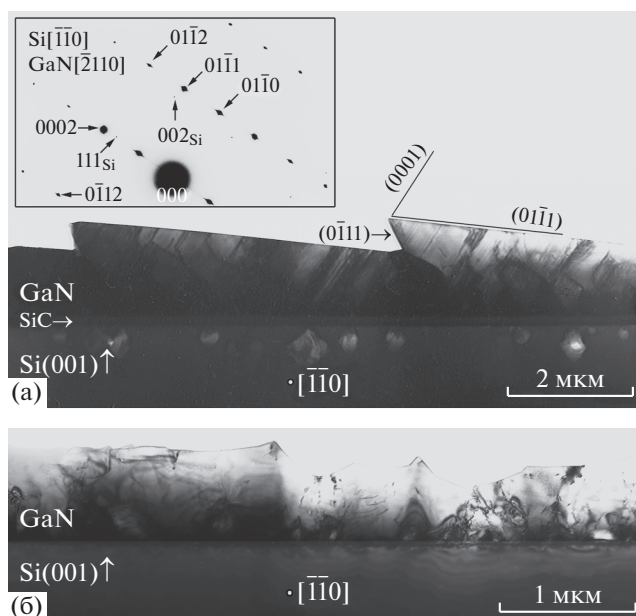


Рис. 4. ПЭМ-изображение поперечного сечения полуполярного слоя GaN, полученного: а – на комбинированной подложке NP-Si(001)/SiC; б – на нанопрофилированной подложке NP-Si(001) без применения слоя SiC, на вставке – соответствующая картина микродифракции. Изображения выполнены в сечении $(\bar{1}\bar{1}0)$ Si-подложки.

ного на рис. 5б, показал, что эта структура также формируется гранями типа $\{01\bar{1}1\}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

ПЭМ-исследование поперечных сечений полуполярного слоя GaN, полученного методом ХГФЭ на комбинированной подложке NP-Si(001)/SiC, показало, что слой является однородным по тол-

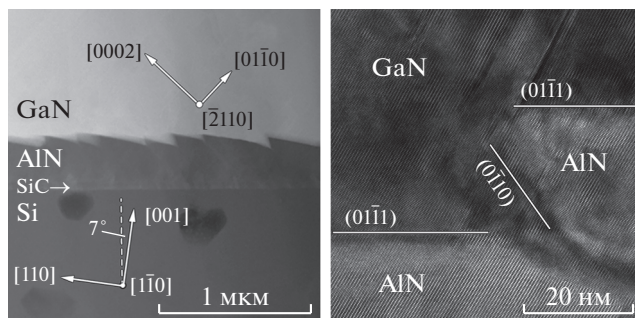


Рис. 5. Изображение в режиме Z-контраста поперечного сечения слоев AlN и GaN, полученных методом ХГФЭ на комбинированной Si(001)/SiC-подложке с разориентацией 7° в сечении $(1\bar{1}0)$ Si-подложки (а); ВРЭМ-изображения стыка двух кристаллитов AlN из приведенных на рис. 5а (б).

щине, величина которой составляет ~ 1.5 мкм, и обладает относительно гладкой морфологией поверхности. Для слоя установлены следующие ориентационные соотношения: $(\bar{2}20)_{\text{Si}} \parallel (\bar{2}\bar{1}10)_{\text{GaN}}$ и $(2\bar{2}0)_{\text{Si}} \parallel (0\bar{1}10)_{\text{GaN}}$. Исследование слоя, приготовленного в планарной геометрии, показало, что он состоит из зерен, развернутых друг относительно друга на угол $\sim 1^\circ$.

Для слоя GaN, полученного методом ГФЭМОС на подложке NP–Si(001), выявлено наличие наклона между плоскостью $(111)_{\text{Si}}$ фасеток подложки и плоскостью $(0001)_{\text{GaN}}$, вызванное, по всей видимости, значительным рассогласованием параметров решетки.

Для структуры GaN/SiC/NP–Si(001), также полученной методом ГФЭМОС, анализ ПЭМ-изображений поперечных сечений и соответствующих картин микродифракции показал, что выполняются следующие ориентационные соотношения: $(0001)_{\text{GaN}} \parallel (1\bar{1}1)_{\text{Si}}$. Плоскость $(1\bar{1}1)_{\text{Si}}$ не является одной из фасеток нанопрофилированной подложки NP–Si(001), следовательно, полуполярная ориентация не задается профилем поверхности подложки, т.е. слой SiC нивелирует ее влияние.

Оба полуполярных слоя характеризуются высокой плотностью дефектов упаковки в базисной плоскости, неоднородной толщиной и грубой морфологией поверхности. Преимущественно поверхность имеет пилообразный рельеф, сформированный наклонными фасетками $(01\bar{1}1)_{\text{GaN}}$.

Исследования методом ПЭМ выполнены с использованием оборудования федерального ЦКП “Материаловедение и диагностика в передовых технологиях” при поддержке Минобрнауки России (Уникальный идентификатор проекта RFME-FI62117X0018) и Совета по грантам Президента Российской Федерации (А.В. Мясоедов).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Paskova T. // Phys. Status Solidi. B. 2008. V. 245. № 6. P. 1011.
<https://doi.org/10.1002/pssb.200743274>
2. Ni X., Shimada R., Leach J.H. et al. // Proc. SPIE. 2008. V. 6894. P. 689428.
<https://doi.org/10.1117/12.763260>
3. Schulze F., Dadgar A., Biasing J., Krost A. // J. Cryst. Growth. 2004. V. 272. № 1–4. P. 496.
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.08.065>
4. Schulze F., Dadgar A., Bläsing J., Krost A. // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 84. № 23. P. 4747.
<https://doi.org/10.1063/1.1760214>
5. Izyumskaya N., Zhang F., Okur S. et al. // J. Appl. Phys. 2013. V. 114. № 11. P. 113502.
<https://doi.org/10.1063/1.4821343>
6. Reuters B., Strate J., Hahn H. et al. // J. Cryst. Growth. 2014. V. 391. P. 33.
<https://doi.org/10.1016/J.JCRYSGRO.2014.01.002>
7. Smirnov V.K., Kibalov D.S., Orlov O.M., Graboshnikov V.V. // Nanotechnology. 2003. V. 14. № 7. P. 709.
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/14/7/304>
8. Smirnov V.K., Kibalov D.S., Krivelevich S.A. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1999. V. 147. № 1–4. P. 310.
[https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(98\)00610-7](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(98)00610-7)
9. Kukushkin S.A., Osipov A.V. // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2018. V. 387. № 012044. P. 012044.
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/387/1/012044>
10. Kukushkin S.A., Osipov A.V. // J. Appl. Phys. 2013. V. 113. № 2. P. 024909.
<https://doi.org/10.1063/1.4773343>
11. Кукушкин С.А., Осипов А.В., Рожавская М.М. и др. // ФТТ. 2015. Т. 57. № 9. С. 1850.
12. Bessolov V.N., Konenkova E.V., Kukushkin S.A. et al. // Mater. Phys. Mech. 2014. V. 21. № 1. P. 71.
13. Бессолов В.Н., Коненкова Е.В., Орлова Т.А. и др. // Физика и техника полупроводников. 2019. Т. 53. № 7. С. 1006.
<https://doi.org/10.21883/ftp.2019.07.47881.9049>