

06

Гексагональные слои AlN, выращенные на сульфидированной Si(100)-подложке

© В.Н. Бессолов¹, Е.В. Гущина¹, Е.В. Коненкова^{1,2}, Т.В. Львова¹,
В.Н. Пантелеев¹, М.П. Щеглов¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: bes.triat@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 8 августа 2017 г.

Изучалось влияние сульфидной пассивации на начальные стадии зарождения и роста слоев AlN методом хлор-гидридной газофазной эпитаксии на ориентированной по плоскости (100) подложке кремния. Установлено, что после обработки подложки в водном растворе $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ наблюдается столбчатое зарождение кристаллов гексагонального нитрида алюминия двух кристаллографических модификаций, развернутых на угол 30° . С использованием сульфидной обработки разработан простой способ удаления оксидов и подготовки поверхности подложки Si(100), пригодной для эпитаксии слоев III-нитридов.

DOI: 10.21883/PJTF.2018.02.45470.17006

Нитрид алюминия (AlN) является перспективным материалом для создания приборов УФ-оптоэлектроники, мощной, высокочастотной и биосенсорной электроники, а также эффективно используется в качестве буферного слоя для синтеза монокристаллических слоев нитрида галлия (GaN) на кремниевой подложке. Использование Si(100) для эпитаксии слоев III-нитридов является наиболее перспективным путем для интеграции нитридной и кремниевой электроники. Однако, как показывают исследования [1], рост таких полупроводников, как GaN, на подложке Si(100) приводит к формированию поликристаллических или текстурных слоев, состоящих из многих зерен. Причиной этого является сопряжение гранецентрированной решетки Si(100) с гексагональной решеткой GaN, которое приводит к значительному несоответствию решеток. Для решения этой проблемы используется подслои AlN,

поскольку несоответствие решеток между плоскостями AlN(11–20) и Si(100) составляет около 15%, а для AlN(10–10) и Si(100) — только 0.7% [2], причем эти значения рассогласования ниже, чем для AlN(0001) на подложке Si(111). Однако даже столь малое несоответствие постоянных решетки AlN с подложкой Si(100) приводит к низкому качеству выращиваемых слоев. Разориентация поверхности Si(100) на $4\text{--}7^\circ$ позволяет повысить качество слоев гексагонального AlN, что и было использовано при синтезе слоев методами молекулярно-пучковой эпитаксии (МВЕ) [3], магнетронного напыления [4] и пульсирующего лазерного напыления [5]. Однако такие разориентированные подложки неприменимы в технологии кремниевой микроэлектроники, поскольку затрудняют формирование воспроизводимого микрорельефа поверхности [6]. Сведений о синтезе AlN(0001) методом хлор-гидридной газофазной эпитаксии (HVPE) на ориентированной по плоскости (100) подложке кремния пока нет. Ключевой проблемой зарождения и роста слоев AlN на кремниевой подложке является наличие на поверхности естественных оксидов кремния. Как известно, поверхностные атомы кремния при адсорбции кислорода легко окисляются и формируют интерфейс Si–SiO₂, который представляет собой напряженную гетероструктуру с неоднородным по толщине и структуре слоем оксида кремния.

Одним из эффективных методов удаления оксидов с поверхности полупроводников A^3B^5 является химическая халькогенидная пассивация [7], которая успешно применяется главным образом на кристаллах GaAs, GaSb, InAs. Обработка водными растворами (NH₄)₂S приводит к удалению оксидного слоя с поверхности полупроводников и формированию на ней сульфидного пассивирующего покрытия. Кроме того, этот метод обеспечивает сохранение исходного рельефа поверхности подложки. Химическая пассивация подложки кремния в водных растворах (NH₄)₂S привела к удалению оксидов кремния и улучшению параметров прибора на основе барьера Шоттки, сформированного на сульфидированной поверхности Si(100) [8]. Работ, посвященных исследованию сульфидной пассивации кремния для эпитаксиального роста III-нитридов, мы не обнаружили.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния обработки подложки Si(100) в водном растворе сульфида аммония (NH₄)₂S на зарождение и рост слоев AlN методом HVPE.

В экспериментах использовались подложки кремния *n*-типа, разориентация поверхности (100) составляла не более 10 arcmin. В процессе предэпитаксиальной подготовки поверхность всех образцов очищалась ацетоном (осч) в ультразвуковой ванне в течение 5 min. Затем одна группа образцов травилась в разбавленном растворе HF, а другая — обрабатывалась концентрированным (~6M) водным раствором сульфида аммония при температуре 40–50°C в течение 4 min. После окончания процесса сульфидирования образцы промывались в проточной дистиллированной воде и высушивались на воздухе при комнатной температуре. Для сравнения методов предэпитаксиальной подготовки поверхности подложек образцы Si(100) обеих групп загружались в камеру роста одновременно.

Эпитаксиальное выращивание слоев AlN осуществлялось методом HVPE на Si(100)-подложках, которые вращались в потоке водорода с частотой 10–60 rpm аналогично [9]. Температура эпитаксии составляла 1080°C, а скорость потоков HCl и NH₃ — 1.7 и 2.4 l/min соответственно.

Структуры AlN/Si(100) исследовались методами рентгеновской дифрактометрии, которая проводилась на базе трехкристального рентгеновского спектрометра. Кривые качания регистрировались для симметричного брэгговского рефлекса (0002) в режиме сканирования двухкристальной (ω) схемы дифракции.

Рельеф поверхности образцов контролировался с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) „Smena“ („НТ-МДТ“) в атмосферных условиях [10]. Измерения проводились в полуконтактном режиме с использованием стандартных кремниевых зондов NSG01 (коэффициент жесткости 5 N/m, радиус закругления зонда 10 nm).

Сравнение АСМ-изображений поверхностей слоев AlN, синтезированных методом HVPE при двух способах предэпитаксиальной подготовки Si(100), показало, что на начальной стадии роста как в одной, так и в другой группе формируется столбчатая гексагональная структура AlN (рис. 1, *a, b*). Однако на образцах, обработанных сульфидным раствором, наблюдается формирование столбчатых структур в основном двух кристаллографических модификаций: AlN-I и AlN-II (рис. 1, *b*). Как следует из рис. 1, *b*, разные модификации структуры AlN развернуты относительно друг друга на угол 30°.

Рентгенодифракционные измерения слоев AlN показали, что величина FWHM кривых для брэгговского рефлекса (0002) составляет $\omega_{\Theta} \sim 100$ arcmin в слоях толщиной 2 μ m, синтезированных на сульфи-

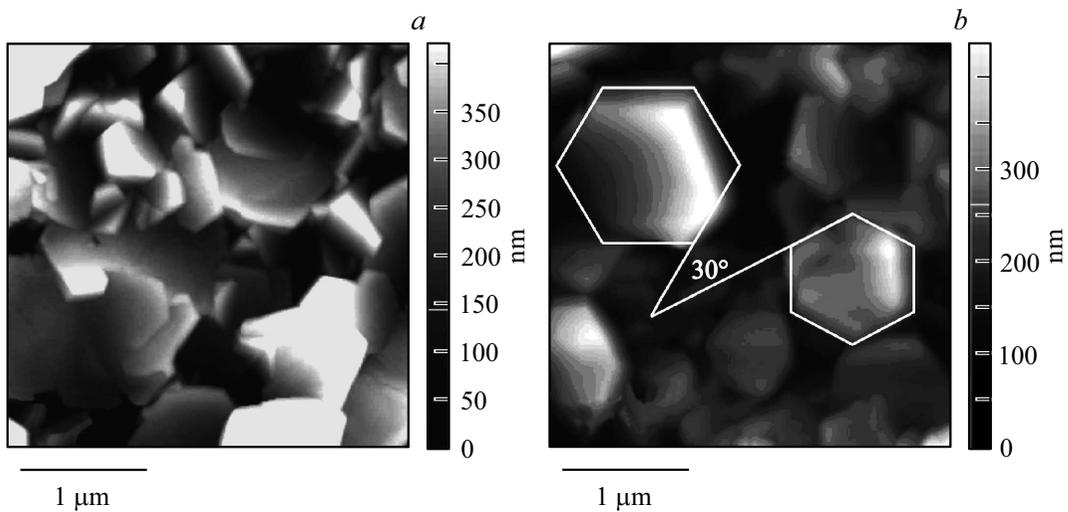


Рис. 1. АСМ-изображения поверхности AlN(0001) на ориентированной по плоскости (100) подложке кремния с разной предэпитаксиальной подготовкой: *a* — обработка в HF, *b* — химическая пассивация в $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

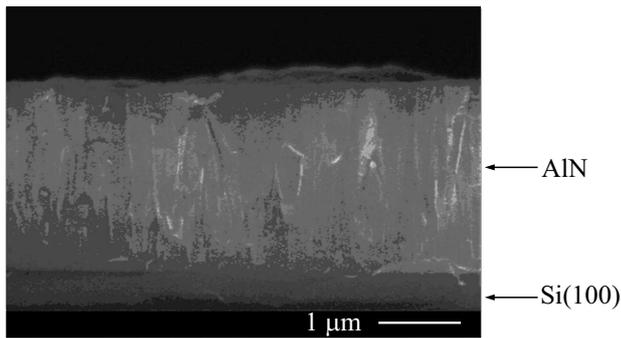


Рис. 2. СЭМ-изображение скола структуры AlN(0001)/Si(100).

дированной подложке, и $\omega_{\Theta} \sim 180$ arcmin на подложках без сульфидной обработки. Изображение, полученное с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) для сульфидированных подложек, отображает ровный интерфейс AlN(0002)/Si(100) (рис. 2).

Для выяснения роли сульфидной обработки поверхности Si(100) мы сравнили данные рентгеноструктурного анализа структур AlN/Si(100), полученных другими методами. Оказалось, что методом МВЕ на Si(100)-подложке, разориентированной в направлении [110] на 4° , удалось вырастить слой AlN(0002) толщиной 500 nm с $\omega_{\Theta} = 0.273^\circ$, а на ориентированной по плоскости (100) подложке кремния — с $\omega_{\Theta} = 0.54^\circ$ [4]. Методом магнетронного распыления на ориентированной по плоскости (100) подложке кремния удалось получить слой AlN(0002) толщиной $2 \mu\text{m}$ с $\omega_{\Theta} = 1.7^\circ$ [11], что не превосходит данных, полученных нами.

В таких эпитаксиальных системах при слабом взаимодействии между слоем и подложкой выбор ориентации роста в основном регулируется внутренней энергией термодинамически стабильного вюртцита. При сопряжении гранецентрированной решетки Si(100) с гексагональной решеткой AlN возможны две позиции согласования на гетерогранице: AlN(11–20)/Si(100) и AlN(10–01)/Si(100). Зарождение эпитаксиального слоя AlN на подложке Si зависит от наличия оксидов на ее поверхности. Так как водный раствор сульфида аммония является довольно сильным окислителем, на первой стадии обработки поверхности Si(100) в

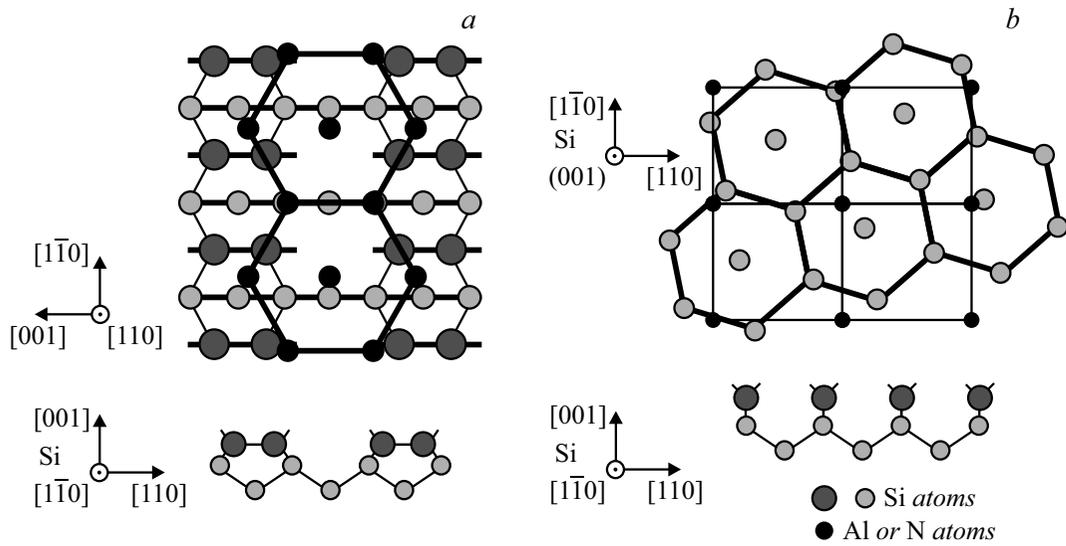


Рис. 3. Схематическое изображение сопряжения AlN на Si(2 × 1) (a) и Si(1 × 1) (b).

щелочном сульфидном растворе удаляется слой естественного оксида, а затем на второй стадии формируется сплошной хемосорбционный слой из атомов серы, когерентно связанных с атомами кремния. Поскольку температура эпитаксии слоев AlN существенно выше температуры десорбции S–Si, в процессе отжига подложки Si происходит десорбция сульфидного покрытия, в результате чего открывается чистая стабилизированная поверхность Si(100), на которой возможно формирование двух типов поверхностных решеток: Si(2 × 1) и Si(1 × 1). Зарождение AlN на Si(100) с поверхностной решеткой (2 × 1) и (1 × 1) в свою очередь приведет к образованию столбчатых структур AlN, развернутых относительно друг друга на 30° (рис. 3).

Наличие двух столбчатых зародышей с разными кристаллографическими направлениями (рис. 3) и приводит к уширению рентгеновской кривой дифракции структур для AlN/Si(100) по сравнению с данными для структур AlN/Si(111) [9], для которых, как известно, характерно формирование зародышей одного кристаллографического типа. При эпитаксии AlN на Si(100) методом MBE авторы [3] показали, что в высоком вакууме возможно существование двух типов гексагональных доменов, смещенных на 30° по отношению друг к другу.

Таким образом, сульфидная обработка — простой и перспективный способ удаления оксидов и подготовки поверхности Si(100) для HVPE-эпитаксии слоев III-нитридов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-08-00208.

Список литературы

- [1] Zhang X., Hou Y.-T., Feng Z.-C., Chen J.L. // J. Appl. Phys. 2001. V. 89. P. 6165–6170.
- [2] Dadgar A., Schulze F., Wienecke M., Gadanecz A., Bläsing J., Veit P., Hempel T., Diez A., Christen J., Krost A. // New J. Phys. 2007. V. 9. P. 389–393.
- [3] Lebedev V., Jinshek J., Kranblich J., Kaiser U., Schroter B., Richter W. // J. Cryst. Growth. 2001. V. 230. P. 426–431.
- [4] Valcheva E., Birch J., Persson P.O.A., Tungasmita S., Hultman L. // J. Appl. Phys. 2006. V. 100. P. 123514 (1–6).
- [5] Wang Wei-Kai, Jiang M.-C. // Jpn. J. Appl. Phys. 2016. V. 55. P. 095503 (1–4).
- [6] Hughes A.J., Thorsen A.C. // J. Appl. Phys. 1973. V. 44. P. 2304–2310.

- [7] Бессолов В.Н., Лебедев М.В. // ФТП. 1998. Т. 32. В. 11. С. 1281–1299.
- [8] Hu A., Wang W., Xu Q. // J. Semicond. 2009. V. 30. P. 084001 (1–4).
- [9] Бессолов В.Н., Жилев Ю.В., Коненкова Е.В., Сорокин Л.М., Феоктистов Н.А., Шарофидинов Ш.Ш., Щеглов М.П., Кукушкин С.А., Метс Л.И., Осипов А.В. // Опт. журн. 2011. Т. 78. № 7. С. 23–28.
- [10] <http://www.ntmdt-si.ru/>
- [11] Lin C.M., Lien W.C., Felmetger V.V., Hopcroft M.A., Senesky D.G., Pisano A.P. // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 97. P. 141907 (1–3).