

Фотоэлектрические свойства слоев GaN, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии с плазменной активацией на подложках Si(111) и эпитаксиальных слоях SiC на Si(111)

© С.А. Кукушкин¹⁻³, А.М. Мизеров⁴, А.С. Гращенко¹, А.В. Осипов^{1,2}, Е.В. Никитина⁴,
С.Н. Тимошнев⁴, А.Д. Буравлев⁴, М.С. Соболев⁴

¹ Институт проблем машиноведения Российской академии наук,
199178 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет
информационных технологий, механики и оптики,
197101 Санкт-Петербург, Россия

³ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
195251 Санкт-Петербург, Россия

⁴ Санкт-Петербургский Академический университет,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: sergey.a.kukushkin@gmail.com

(Получена 21 июля 2018 г. Принята к печати 28 июля 2018 г.)

Приведены результаты экспериментальных исследований фотоэлектрических свойств гетероструктур GaN/SiC/Si(111) и GaN/Si(111), выращенных методом молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией азота при одинаковых условиях роста на одинаковых подложках кремния, но с различными буферными слоями. Структура GaN/SiC/Si(111) была выращена на подложке Si с буферным слоем SiC, выращенным новым методом замещения атомов, структура GaN/Si(111) на подложке Si, подвергнутой предэпитаксиальной плазменной нитридации. Обнаружено существенное влияние углеродно-вакансионных кластеров, присутствующих в слое SiC, на механизм роста слоя GaN, его оптические и фотоэлектрические свойства. Экспериментально установлено, что гетероструктура GaN/SiC/Si(111) обладает более высокой фоточувствительностью по сравнению с гетероструктурой GaN/Si(111). В гетероструктуре GaN/SiC/Si(111) экспериментально обнаружено существование двух, противоположно направленных $p-n$ -переходов. Один $p-n$ -переход образуется на границе SiC/Si, а второй — на границе GaN/SiC. Показано, что причиной возникновения электрического барьера в гетероструктуре GaN/Si(111), на гетерогранице GaN/Si(111) является формирование тонкого переходного слоя нитрида кремния во время предэпитаксиальной плазменной нитридации подложки Si(111).

DOI: 10.21883/FTP.2019.02.47097.8915

1. Введение

Создание в последние годы на основе нитрида галлия (GaN) светодиодов, фиолетовых инжекционных лазеров, ультрафиолетовых детекторов, высокотемпературных транзисторов выдвинуло этот полупроводник в ряд наиболее интенсивно исследуемых [1,2]. В настоящее время существенным фактором, сдерживающим прогресс в этой области, является отсутствие GaN с низкой, менее 10^7 см^{-2} , плотностью дислокаций на дешевых проводящих подложках. В связи с этим, бесспорно, использование экономически выгодных кремниевых (Si) подложек для роста гетероструктур на основе GaN в настоящее время является одной из актуальных проблем современной нитрид-галлиевой микро-и оптоэлектроники.

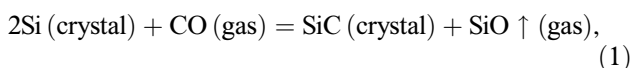
Важнейшей и до настоящего времени не решенной проблемой является преодоление большого кристаллографического и межатомного рассогласования между кристаллическими решетками Si и GaN. Так, кроме того, что решетка GaN гексагональная, а решетка Si кубическая, межатомные параметры в плоскостях (0001) GaN и Si(111) отличаются на $\sim 17\%$, имеются и весьма

сильные различия в коэффициентах термического расширения этих материалов. Поэтому непосредственное выращивание пленки GaN на подложке Si(111) даже с использованием метода молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) приводит, как правило, к 3D островковому росту GaN и генерации высокой плотности дислокаций несоответствия на гетерогранице. Релаксация напряжений, кроме того, часто сопровождается образованием трещин в слоях GaN. Таким образом, одной из основных задач при росте слоев GaN на Si(111) является разработка фундаментальных научных и технологических подходов, позволяющих снизить упругие напряжения несоответствия на начальных стадиях роста GaN. Решение данной проблемы заключается в создании переходных буферных слоев между кремнием и нитридом галлия. Как известно [3], существует не так много соединений, которые бы по своим структурным и химическим свойствам одновременно могли образовать высокосовершенную структуру на кремнии и сами бы являлись хорошим подложечным материалом для роста GaN. Одним из материалов, подходящих по данному критерию, является карбид кремния (SiC), выращенный на Si. Однако между параметрами решетки Si и параметрами решетки куби-

ческого политипа 3C-SiC, который только и возможно вырастить по стандартной методике [4,5], существует различие ~ 19%. Это создает большие упругие деформации при росте пленки, приводящие к образованию различного рода дефектов. Отметим, что рост пленок SiC эпитаксиального качества на Si все же возможен только потому, что один из элементов, а именно Si, у них общий, что, как хорошо известно из практики, стимулирует образование эпитаксиальных структур. При стандартной методике роста прекурсоры, обеспечивающие образование пленки SiC поступают на поверхность подложки Si из внешней газовой фазы, а кремниевая подложка, обладающая кубической симметрией, задает кубическую симметрию образующейся пленке SiC. В результате образуется только кубический 3C-SiC политип. И хотя в плоскости (111) гексагональные и кубические политипы SiC практически не отличаются друг от друга [6], тем не менее, как показано в обзоре Бахтизина и соавт. [7], даже на поверхности (0001) гексагональных кристаллов SiC, на гранях разной полярности, т.е. на гранях (0001) и (000 $\bar{1}$) гексагональных SiC, механизмы роста GaN существенно различаются. Это связано с выходом на поверхность SiC либо Si, либо C. Далее мы покажем, что политип 3C-SiC на Si, выращенный стандартным методом, не приведет к подобной смене полярности GaN, а приведет к образованию двойников и дефектов в структуре GaN.

Еще одним из возможных способов преодоления рассогласования решеток Si и GaN является создание тонкого переходного слоя нитрида кремния во время нитридизации подложки в потоке активированного азота [8,9]. Субмонослойные пленки SiN_x (или монокристаллические слои Si₃N₄) служат демпферами, а также стимулируют латеральный рост GaN и тем самым понижают величину упругих напряжений и плотность прорастающих дислокаций в эпитаксиальном слое GaN. Монокристаллические слои Si₃N₄ могут кристаллизоваться в гексагональной фазе, что способствует росту гексагональных III-нитридов на кремниевой подложке. На наш взгляд, важно еще то, что, как уже указывалось выше, если имеется хотя бы один общий элемент у пленки и подложки, то пленка будет расти более качественной. В данном случае этим элементом является атом азота.

В цикле работ [10–12], обобщенных в обзорах [13,14], был открыт и разработан новый метод роста эпитаксиальных пленок SiC на кремниевых подложках. Метод основан на замещении половины атомов Si в приповерхностном слое подложки Si на ровно такое же число атомов углерода (C). Естественно, что напрямую это сделать невозможно без полного разрушения кремниевой кристаллической ячейки. Тем не менее в работах [10–14] было теоретически и экспериментально показано, что если использовать химическую реакцию взаимодействия монооксида углерода (CO) с Si типа



то можно без разрушения кремниевой матрицы заменить часть атомов кремния на атомы углерода и

тем самым превратить Si в SiC. Как оказалось [13,14], реакция (1) протекает в несколько стадий. Подробное описание механизма превращения Si в SiC можно найти в цитируемых выше работах. С точки зрения роста GaN важно следующее.

1. Получаемая в результате метода замещения атомов пленка SiC может состоять из нескольких эпитаксиальных слоев SiC различных политипов. Как правило, это могут быть стандартные политипы 3C-SiC, 6H-SiC, реже политип 4H-SiC. Весьма любопытно, что в процессе превращения Si в SiC могут образовываться слои редкого гексагонального политипа 2H-SiC [15] и даже слои неизвестного ранее политипа, названного в работе [16] тригональным.

2. Слои SiC лежат на поверхности Si, над порами, образовавшимися в процессе синтеза Si как „мост над рекой“. Такая структура буферного слоя позволяет значительно снизить термические упругие напряжения, возникающие при охлаждении, гетероструктур от температуры роста до комнатной температуры.

3. И наконец, самое важное отличие слоев SiC, выращенных по методу замещения атомов, является образование углеродно-вакансионных структур на поверхности SiC из кремниевых вакансий, которые образуются при синтезе SiC из Si методом замещения атомов. Образование углеродно-вакансионных структур связано с механохимическим эффектом [17]. Согласно [18], углеродно-вакансионная структура представляет собой почти плоский кластер из 4 атомов C и связанную с ним углеродную вакансию с характерным диаметром ~ 4 Å на расстоянии 2.4 Å от него. Образование подобных структур возможно только при росте SiC из Si методом замещения атомов. Эти структуры отличаются от углеродных вакансий, образующихся при гетерополитипной эпитаксии пленок карбида кремния методом сублимации [19]. Образование углеродных вакансий в кристаллах SiC при стандартном сублимационном методе роста связано с недостатком углерода в углеродной подрешетке SiC. В случае топохимического образования SiC углеродные вакансии образовались вместе с углеродными кластерами в момент превращения SiC в Si, когда углеродный атом сместился в кремниевую вакансию Si. При этом произошел отрыв предкарбидного Si от матрицы Si и его превращение в SiC с одновременной его усадкой. В этот момент происходит резкое изменение деформации, что приводит к сильному механохимическому эффекту [17], в результате которого часть атомов Si, которые занимают больший объем по сравнению с атомами C, удаляются из пленки SiC, образуя в кремниевой подрешетке вакансии. Расчеты [18] показали, что на место кремниевой вакансии в SiC выгодно попасть одному из 4 соседних атомов C. Таким образом, в данном случае образуются не отдельные углеродные вакансии, как в [19], а связанные с ней углеродно-вакансионные структуры. Это приводит к иной структуре и совершенно иным свойствам поверхности SiC, чем поверхность у стандартных кристаллов и пленок SiC [5,6,19]. Даже

у кубического полита SiC поверхность становится обогащенной углеродом, подобно граням $(000\bar{1})$ гексагональных SiC [7], что должно приводить к росту N-полярных слоев GaN. В работе [20] были проведены фотоэмиссионные исследования электронной структуры слоев SiC, выращенных методом замещения атомов на поверхности Si(111) с использованием синхротронного излучения. Фотоэмиссионные исследования выполнены на Российско-Германском канале синхротрона BESSY II (Берлин, Германия) с использованием метода фотоэлектронной спектроскопии ФЭС высокого энергетического разрешения при возбуждении в диапазоне энергий квантов 120–450 эВ. В результате этих исследований было однозначно доказано, что на поверхности нано-SiC присутствуют углеродно-вакансионные кластеры. При этом существует химический сдвиг электронной плотности от кремния к углероду. Это означает, что поверхностный кремний частично теряет электронную плотность и становится акцептором для адсорбированных атомов, а углерод, наоборот, будет, в некоторой степени, проявлять свойства донора. Исследования также показали, что адсорбированные атомы бария (Ba) индуцируют процесс переноса заряда от атомов Si к атомам C. Это означает, что и атом Ga, который является металлом, также будет выгодно адсорбироваться на поверхности нано-SiC. Это подтверждается и расчетами, выполненными в работе [21], атому Ga выгодно находиться на поверхности SiC, а атому азота на поверхности SiC выгодно замещать атом углерода, соединяясь при этом с атомом кремния. Как показано в работах [22,23] на примере начальных стадий зарождения GaN на сапфире, скорость нуклеации зародышей GaN, их распределение по размерам и состав образующейся пленки GaN зависят от таких параметров, как время жизни Ga и атомарного азота (N), коэффициентов поверхностной диффузии Ga и N и их длин свободного пробега. В случае роста GaN на SiC, и особенно на поверхности SiC с углеродно-вакансионными структурами, выращенными методом замещения атомов, как следует из приведенного выше качественного анализа, будут принципиально отличаться от сапфира. Однако в работах [22,23] рассматривались процессы на подложках, не подвергнутых плазменной активации азотом, как это будет сделано в настоящем сообщении. При подобной обработке должны измениться время жизни атомов и их коэффициенты поверхностной диффузии. Мы посвятим исследованию этого вопроса отдельное сообщение.

Цель настоящей работы — экспериментальное исследование воздействия углеродно-вакансионных структур на подложках SiC/Si(111) на механизм роста и соответственно на оптические и электрические свойства двумерных эпитаксиальных слоев GaN и их сравнение с оптическими и электрическими свойствами выращенных с ними в одном ростовом процессе методом молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией азота (МПЭ-ПА) слоями GaN на нитридных подложках Si(111). Отметим, что подложки SiC/Si(111) также подвергались одновременно с подложками Si(111) воздействию плазменной активации азотом.

2. Эксперимент

Исследуемые эпитаксиальные слои GaN выращивались методом МПЭ ПА на установке промышленного типа Veeco Gen 200, позволяющей использовать во время одного ростового процесса одновременно несколько подложек. Одной из важных особенностей технологии роста GaN — МПЭ ПА является возможность использовать различные (металло- и азотообогащенные) стехиометрические условия роста, характеризующиеся отношением интенсивностей потоков атомов III группы и активированного азота, и формировать слои A^{III}N как с наноклончатой (в азотообогащенных условиях), так и с гладкой морфологией (в металлообогащенных условиях), без предэпитаксиального маскирования подложек [24].

Установка оборудована десятью портами для источников Кнудсена — элементов III группы (Al, Ga, In) и легирующих элементов (Si), а также для плазменного источника активированного азота. Для активации азота использовался высокочастотный (13.56 МГц) плазменный источник Riber RFN 50/63.

Для роста нелегированных слоев GaN использовали подложки Si *p*-типа проводимости ориентации (111). На одной из этих подложек предварительно была синтезирована наномасштабная пленка SiC, а другая была химически обработана по методу Шираки [25] с целью очистки ее от естественного оксида кремния и покрытия поверхности Si искусственным, стехиометрического состава слоем оксида, который затем удаляется в ростовой камере установки. Синтез слоя SiC на Si(111) проводили методом [10–14] в смеси монооксида углерода CO и силана SiH₄ при температуре 1250°C и давлением в реакторе 1.5 Торр на подложке Si(111), время синтеза составляло 20 мин. Далее обе подложки были подвергнуты плазменной активации азотом. Обработку плазмой проводили при фиксированной температуре подложки $T_S = 850^\circ\text{C}$ в потоке активированного азота $F_N \sim 0.1$ мкм/ч в течение $t_n = 30$ мин.

Далее, на приготовленных таким образом подложках Si и SiC в одном ростовом процессе и при одинаковых условиях выращивались слои GaN/SiC/Si(111) и GaN/Si(111) методом МПЭ ПА. Удаление защитного слоя оксида кремния с подложки Si(111), а также термическая очистка подложек SiC/Si(111) осуществлялись во время их отжига в ростовой камере при температуре $T_S = 850^\circ\text{C}$ в течение 30 мин и контролировались по изменениям картин дифракции отраженных быстрых электронов (ДОБЭ). После этого обе подложки были подвергнуты процессу нитридации с целью формирования переходного слоя нитрида кремния на подложке Si. Следует отметить, что влияние нитридации на свойства подложек SiC/Si(111) пока недостаточно изучено. В настоящей работе мы лишь коснемся этого вопроса. Для ответа на вопрос — оказывает ли влияние на структуру и свойства поверхности SiC/Si(111) плазменная обработка азотом, нами был отдельно выращен

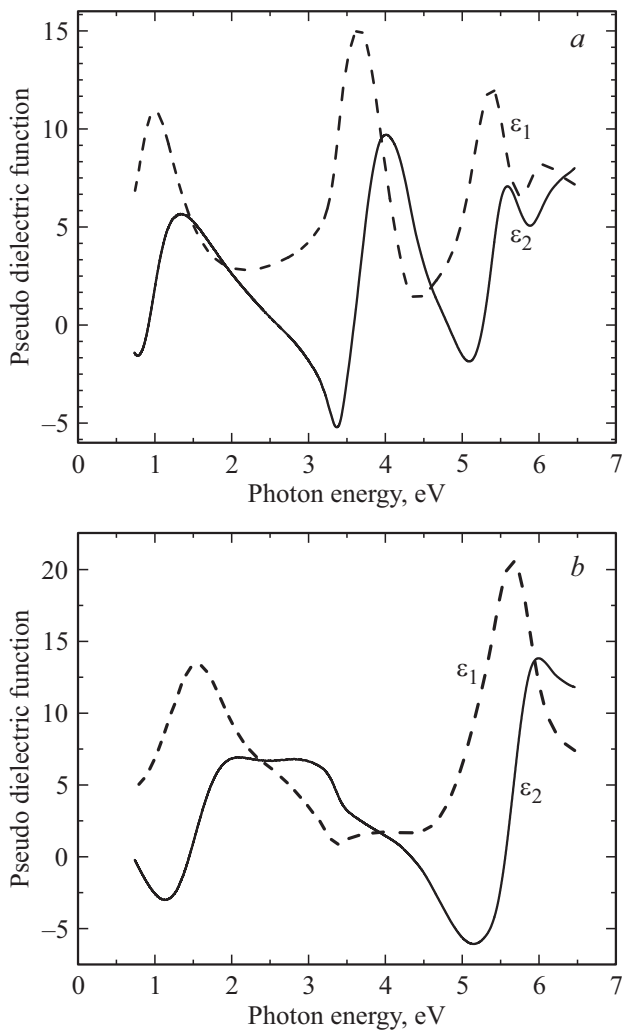


Рис. 1. Вещественные (ϵ_1) и мнимые части (ϵ_2) диэлектрической проницаемости эллипсометрических спектров как функции энергии фотонов от образца SiC/Si до нитризации методом МПЭ ПА (a) и после его нитризации в азотной плазме методом МПЭ ПА (b).

образец слоя SiC на Si(111). Условия синтеза слоя SiC были аналогичны условиям синтеза образца SiC, на котором мы вместе с образцом Si выращивали слой GaN. С этого образца была снята эллипсограмма на эллипсометре VASE J.A. Woollam. Затем в отдельном ростовом процессе образец SiC/Si(111) был подвергнут нитризации. После этого с его поверхности снова была снята эллипсограмма. Полученные нами от не обработанной и обработанной плазмой азота поверхности SiC эллипсометрические спектры приведены на рис. 1. Отдельную эллипсограмму от обработанного плазмой образца Si(111) без слоя SiC мы не снимали, поскольку математические методы анализа эллипсограмм позволяют определить присутствие промежуточных слоев (в нашем случае это слои нитридов кремния) на фоне основных слоев, даже если их толщина составляет всего несколько нанометров. Как будет показано далее, использование

метода эллипсометрии позволило нам доказать, что на подложке Si(111) после удаления слоя оксида кремния методом МПЭ ПА и обработки поверхности Si плазмой формируется переходный слой нитрида кремния.

Рост пленок GaN на подложках SiC/Si(111) и Si(111) осуществлялся методом МПЭ ПА в два этапа. На первом этапе при температуре подложки $T_s = 650^\circ\text{C}$ формировался зародышевый слой GaN толщиной 200 нм. На этом этапе роста устанавливались равные соотношения плотности потоков галлия и активированного азота, $F_{\text{Ga}} = F_{\text{N}} = 0.1$ мкм/ч. Следует отметить, что потоки определяются по скорости роста слоя GaN (мкм/ч). На втором этапе роста температуру подложек повышали до значения $T_s = 730^\circ\text{C}$. При этом плотность потока Ga увеличивали до значения $F_{\text{Ga}} = 0.6$ мкм/ч, а плотность потока азота оставляли на прежнем уровне, равном $F_{\text{N}} = 0.1$ мкм/ч. При этих значениях параметров, т.е. в условиях повышенной плотности поступающих атомов Ga, выращивался высокотемпературный слой GaN толщиной 600 нм. Отметим, что в процессе роста слоев GaN регистрируемая картина ДОБЭ имеет характерные линейчатые тяжи, свидетельствующие о структурном совершенстве растущих слоев GaN/SiC/Si(111) и GaN/Si(111) и гладкости их поверхности.

Морфология поверхности выращенных слоев GaN/SiC/Si(111) и GaN/Si(111) и структура торцевых сколов исследовались методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе Zeiss Supra 25. Состав слоев и состав межфазных границ определяли на основании анализа эллипсометрических спектров, снятых на эллипсометре VASE J.A. Woollam. Толщину слоев GaN определяли как при помощи анализа РЭМ микрофотографий торцевых сколов образцов, так и по данным спектральной эллипсометрии.

Измерения спектральных и вольт-амперных характеристик (BAX) слоев GaN/SiC/Si(111) и GaN/Si(111) проводились на оптическом столе. Электрическое соединение к подложке Si(111) осуществлялось через металлический подложкодержатель и соединительный слой проводящей серебряной пасты, а к пленке нитрида галлия (GaN) — через гибкий контакт (изогнутую металлическую проволоку). В качестве источника излучения использовалась ксеноновая лампа OSRAM XBO 150W/4, излучающая в спектральном диапазоне 185–3500 нм. Свет фокусировался на образец кварцевой линзой диаметром 50 мм с фокусным расстоянием 100 мм. Диаметр сфокусированного на поверхности образца пятна составлял ~ 2 мм. Интенсивность света устанавливалась ирисовой диафрагмой, световой поток контролировался фотодиодом FD-ЛОМО, установленным на держателе рядом с измеряемым образцом. Измерения спектральных характеристик проводили, используя линейный вариационный фильтр LVF-HL с пропусканием на 300–750 нм и моторизованный линейный транслятор 8MT175-100. Фототок образцов при измерении спектральных нагрузочных характеристик фиксировался с помощью специального многофункционального прибора (вольтметр

универсальный В7-21А), позволяющего измерять напряжение и силы постоянного и переменного токов. ВАХ измеряли с помощью подключенного к контактам источника постоянного напряжения PWS4323 Programmable DC Power Supply 0–32 В, 0–3 А фирмы Tektronix и вольтметра универсального В7-21А. Измерения ВАХ проводились при освещении имитатором солнечного излучения с ультрафиолетовым (УФ) фильтром УФС-8, без фильтра и без освещения. Положительным считали напряжение, когда положительная клемма источника постоянного напряжения соединена с пленкой GaN. Все электрические и оптические характеристики снимались при комнатной температуре, $T = 293$ К.

3. Результаты и обсуждение

Согласно данным эллипсометрии (рис. 1), толщина исходной, до обработки плазмой азота, пленки SiC составляла 60 нм (рис. 1, а). Концентрация углеродно-вакансионных структур в пленке SiC увеличивается почти линейно от нуля на границе раздела SiC-Si до значений, составляющих 20–25% на верхней границе пленки SiC. После травливания верхнего слоя SiC толщина пленки SiC стала равной 20 нм. Соответственно концентрация углеродно-вакансионных структур уменьшилась в ~ 3 раза, до значений, составляющих 7–8%. Тем не менее эти структуры сохранились в верхнем слое.

Исследования поверхности пленок GaN методами РЭМ подтверждают, что выращенные слои являются

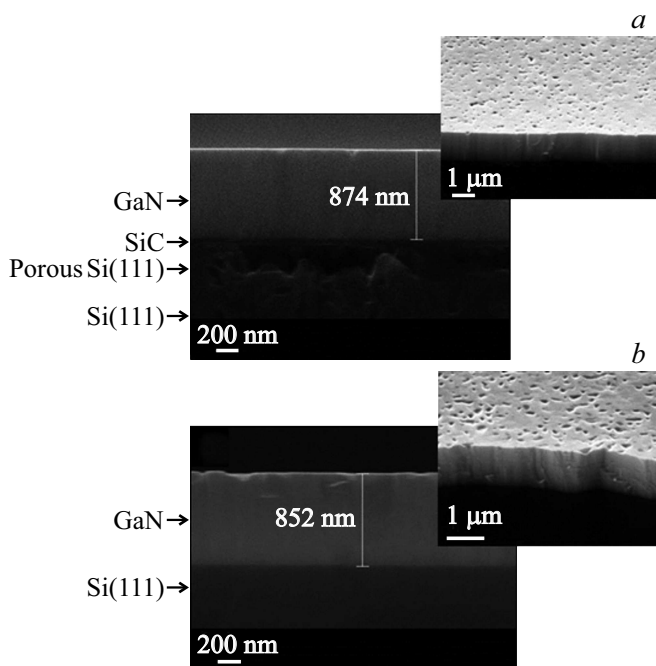


Рис. 2. Микрофотографии, сделанные при помощи РЭМ, торцевого скола и поверхности слоев GaN, выращенных методом МПЭ ПА: *a* — на нитризированной подложке SiC/Si(111); *b* — на нитризированной подложке Si(111).

однородными и гладкими. На рис. 2 приведены изображения торцевых сколов и поверхности слоев GaN. Эти данные показывают, что трещины отсутствуют, но на поверхности присутствуют не глубокие V-дефекты. Средняя глубина V-дефектов, по данным АСМ, лежит в пределах 100–250 нм. Изображения РЭМ (рис. 1) также показывают резкость и однородность гетероинтерфейсов GaN/SiC и GaN/Si(111).

Вместе с тем в слоях GaN/SiC/Si(111) и GaN/Si(111) на втором этапе роста, т.е. при высоком значении отношения потоков галлия $F_{\text{Ga}} = 0.6$ мкм/ч и азота $F_{\text{N}} = 0.1$ мкм/ч и более высокой температуре подложки, было зафиксировано отсутствие капельной фазы Ga на поверхности пленок GaN. Таким образом, во время роста высокотемпературных слоев GaN при $T_S = 730^\circ\text{C}$ скорость десорбции Ga с поверхности роста $F_{\text{Ga}}^{\text{des}} = F_{\text{Ga}} - F_{\text{N}} = 0.5$ мкм/ч соответствовала скорости испарения Ga из жидкой фазы Ga [26]. Это означает, что рост гладких слоев GaN/SiC/Si(111) и GaN/Si(111) проводился при условиях эпитаксии, близких к равновесным для образования жидкой (капельной) фазы Ga на поверхности как SiC, так и Si.

Анализ эллипсометрических спектров исследуемых образцов, т.е. зависимости вещественной и мнимой частей диэлектрической проницаемости от энергии фотонов, привел к следующим выводам. Оба образца, выращенные вышеуказанным способом, являются стехиометрическими, т.е. численное соотношение между количеством реагирующих веществ, в нашем случае Ga и N, отвечает законам стехиометрии и близко к монокристаллу GaN. Пленка GaN, выращенная на гетероструктуре SiC/Si, имеет двухслойную структуру. Верхний слой толщиной 800 нм состоит из стехиометрического эпитаксиального слоя GaN. На границе GaN–SiC лежит слой толщиной 10 нм, представляющий собой твердый раствор SiC и GaN. Таким образом, общая толщина пленки составляет 810 нм. Пленка GaN, выращенная на подложке Si, напротив, имеет резкую границу без какого-либо переходного слоя, а толщина слоя GaN равна 850 нм. Следует отметить, что слой SiN толщиной несколько нанометров и меньше при общей толщине пленки 850 нм зафиксировать методом эллипсометрии практически невозможно.

На рис. 3 представлены спектральные характеристики фотоответа гетероструктур SiC/Si (рис. 3, кривая 1), GaN/SiC/Si (рис. 3, кривая 2) и GaN/Si (рис. 3, кривая 3) относительно фототока кремниевого фотодиода FD-ЛОМО. Сравнительные исследования зависимостей фототоков в выращенных образцах GaN/SiC/Si(111) и GaN/Si(111) от длины волны освещения проводились в диапазоне длин волн $\lambda = 300\text{--}700$ нм. Для фиксации спектральных фотооткликов гетероструктуры GaN/SiC/Si, которые связаны с буферным слоем SiC (рис. 3), мы привели типичную спектральную зависимость этой области спектра [27] для структуры SiC/Si, выращенной методом замещения атомов. Из спектральной зависимости (рис. 3) интенсивности фототока ге-

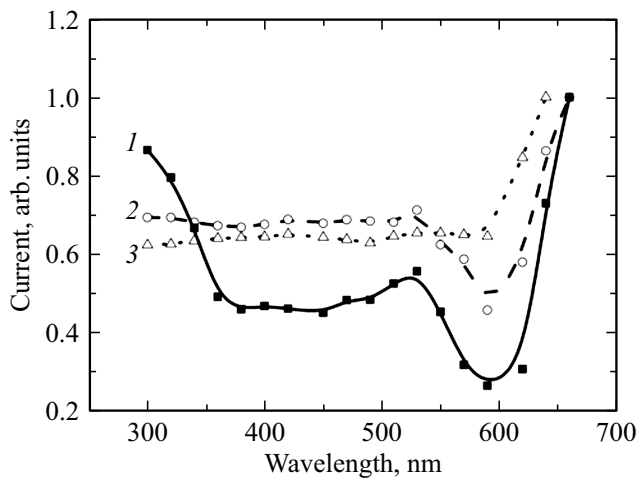


Рис. 3. Зависимости фототока от длины волны освещения, снятые с образцов: 1 — SiC/Si(111), 2 — GaN/SiC/Si(111), 3 — GaN/Si(111).

гетероструктуры GaN/SiC/Si хорошо видно, что в области длин волн, лежащих между 380 и 650 нм, эта зависимость практически полностью повторяет поведение аналогичной спектральной зависимости фототока гетероструктуры SiC/Si, но без слоя GaN. Различия в поведении начинают проявляться в области длин волн, где $\lambda < 380$ нм. В этой области происходит слабый рост фототока (значительно менее резкий, чем у гетероструктуры SiC/Si) по отношению к фототоку стандартного кремниевого диода, взятого в качестве эталона, который в данной спектральной области постоянен. Очевидно, что в области длин волн, лежащих между 380 и 650 нм, слой GaN играет роль „окна“, а фоточувствительность определяется только генерацией пар носителей заряда в гетероструктуре SiC/Si. Роль таких пар в пленке SiC, выращенной методом замещения атомов, играют углеродно-ваканионные кластеры, влияние которых на фоточувствительность структур SiC/Si было рассмотрено в работе [27].

Фотоотклик гетероструктуры GaN/Si (рис. 3, кривая 2) в области длин волн, лежащих между 380 и 600 нм, подобен фотоотклику гетероструктуры GaN/SiC/Si, но значительно менее выражен. Только в области длин волн, где $\lambda > 600$ нм спектральная зависимость фототока возрастает, что, по нашему мнению, связано с фотооткликом от кремниевой подложки. Отметим, что в гетероструктуре GaN/Si в отличие от гетероструктуры GaN/SiC/Si в области $\lambda < 380$ нм фототок постоянен и даже незначительно уменьшается.

В области длин волн, лежащих между 480 и 420 нм, в гетероструктуре GaN/SiC/Si наблюдается небольшой рост фотоотклика, который не характерен как для типичных $p-n$ -переходов в Si, так и для $p-n$ -переходов, образующихся в пленках SiC в процессе их роста методом замещения атомов. Фотоотклик от образца GaN/Si в этой

области спектра никаких особенностей в спектральной характеристике не имеет.

Как и в случае SiC/Si, для гетероструктуры GaN/SiC/Si в области между 530 до 590 нм наблюдается небольшой рост фототока, а затем его резкий спад. В работе [27] данная особенность поведения фототока связывалась с наличием пор в Si под пленкой SiC (рис. 1). Эти поры проникают в глубь подложки на несколько микрон. Таким образом, в зависимости от параметров технологического процесса между пленкой SiC и кремнием находится разупорядоченная область толщиной до нескольких микрон, в которой возможна эффективная рекомбинация неравновесных носителей. По нашему мнению, рекомбинация в этой области является причиной снижения фотоотклика гетероструктуры GaN/SiC/Si в области от 530 до 590 нм. В области длин волн, превышающих 600 нм, спектральные зависимости возрастают, что, по нашему мнению, связано с фотооткликом от кремниевых подложек.

На рис. 4 представлены темновые вольт-амперные характеристики (ВАХ) гетероструктур GaN/SiC/Si(111) и GaN/Si(111). Темновая ВАХ образца GaN/SiC/Si(111) при невысоких значениях напряжений имеет типичный диодный характер с растущей веткой прямого тока. Такое поведение темновой ВАХ подтверждает наличие $p-n$ -перехода в гетероструктуре GaN/SiC/Si(111). Следует отметить, что при напряжениях, превышающих 10 В, происходит пробой. При этом прямая и обратная ветви тока темновой ВАХ становятся практически симметричными и слабонелинейными. Симметричный и слабонелинейный характер темновой ВАХ имеет гетероструктура GaN/Si(111), что свидетельствует об отсутствии $p-n$ -перехода в этой гетероструктуре.

Подобное поведение эти гетероструктуры показывают при освещении их светом с длиной волны 350 нм (рис. 5). Следует отметить, что свет от источника света с длиной волны 350 нм приводит к несколько более выраженной нелинейности ВАХ гетероструктуры

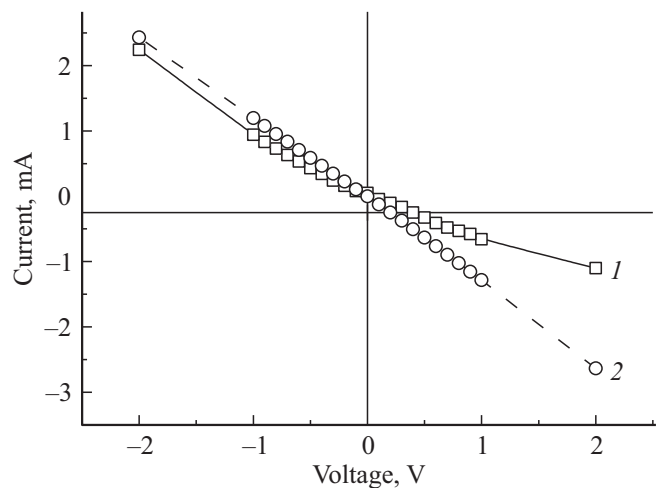


Рис. 4. Темновые ВАХ, снятые с образцов: 1 — GaN/SiC/Si(111), 2 — GaN/Si(111).

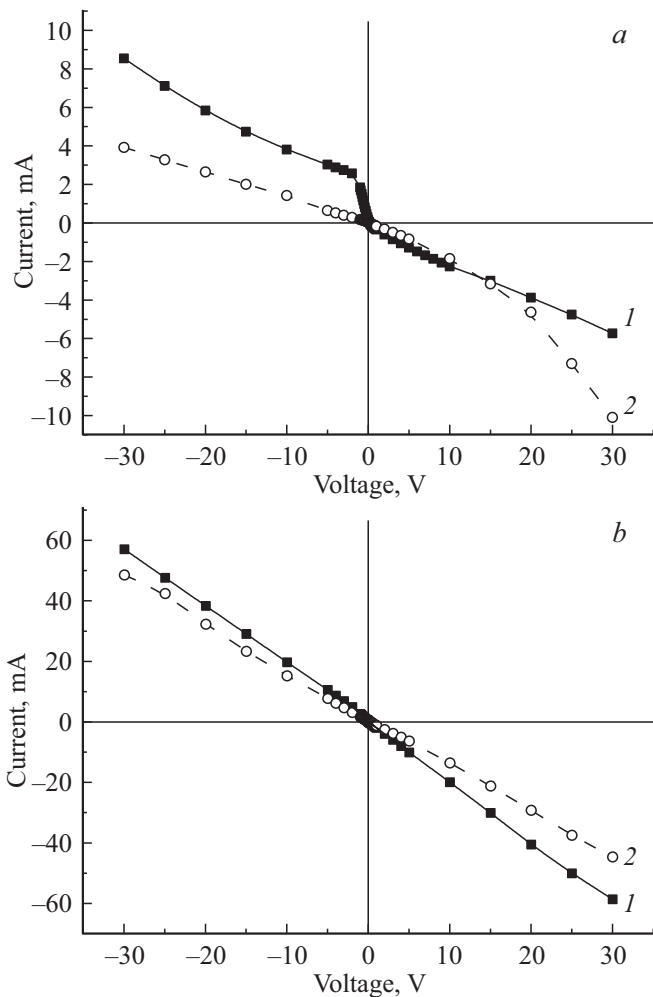


Рис. 5. ВАХ, снятые с образцов гетероструктур GaN/SiC/Si (a) и GaN/Si (b) при освещении: 1 — имитатором солнечного света, 2 — светом с длиной волны 350 нм.

GaN/Si(111), чем свет от имитатора солнечного света. Возможно, это связано с наличием слоя нитрида кремния на границе GaN/Si и образованием соответствующих электрических дефектов.

ВАХ гетероструктуры GaN/SiC/Si(111) при освещении имитатором солнечного света имеет ярко выраженный диодный характер, с пробоем в области -1 В. При освещении светом с длиной волны 350 нм ВАХ также имеет диодный характер, без резкого пробоя в области от -30 до 30 В. Однако при освещении световым пучком с длиной волны 350 нм происходит инверсия прямой и обратной веток ВАХ. Это свидетельствует о переключении диода и смене электронной проводимости внутри гетероструктуры GaN/SiC/Si(111) в зависимости от длины волны освещения. По нашему мнению, этот эффект связан с тем, что при $\lambda = 350$ нм, т. е. в области коротких длин волн и, в частности, при $\lambda = 350$ нм, кремний не обладает фоточувствительностью. Поэтому в этой части спектра гетероструктуры GaN/SiC/Si фотоувствительность возникает только из-за наличия $p-n$ -перехода

между SiC и GaN. Таким образом, очевидно, что в данной гетероструктуре существуют два $p-n$ -перехода, один из них находится на границе SiC/Si, а второй — на границе GaN/SiC. При этом они имеют разную направленность. При длинах волн света с $\lambda > 350$ нм за фотоувствительность ответствен первый $p-n$ -переход, а при длинах волн света с $\lambda \leq 350$ нм — второй.

Описанные выше различия в темновых и в световых характеристиках образцов GaN/SiC/Si(111) и GaN/Si(111), по всей видимости, определяются более высоким кристаллическим совершенством эпитаксиальных слоев GaN и гетероинтерфейсов GaN/SiC, сформированных методом МПЭ ПА на подложках SiC/Si(111), по сравнению со структурами GaN, сформированными на подложках Si(111). В результате при использовании для МПЭ ПА GaN подложек Si(111) наблюдается более высокая эффективность рекомбинации неравновесных носителей на кристаллографических несовершенствах GaN, которая ведет к снижению фотоувствительности образцов GaN/Si(111) в коротковолновой области спектра. Кроме того, более низкие фотоэлектрические характеристики образцов GaN/Si(111) по сравнению с образцами GaN/SiC/Si(111) могут иметь место и вследствие возникновения электрического барьера на гетерогранице GaN/Si(111) из-за формирования тонкого переходного слоя нитрида кремния во время предэпитаксиальной нитридации подложки Si(111).

4. Заключение

Таким образом, в данной работе получены следующие результаты.

1. Плазменная активация азотом поверхностей SiC/Si(111) и Si(111) методом МПЭ ПА приводит к удалению части поверхностного дефектного слоя SiC(111). При этом, как показал эксперимент, частично удаляются и углеродно-вакансионные кластеры. Мы полагаем, что, возможно, после плазменной обработки SiC на поверхности остается один из гексагональных политипов SiC, поскольку, согласно теоретическим выводам работы [18], углеродно-вакансионные кластеры стабилизируют кубический 3C-SiC-политип в пленке SiC, выращенной методом замещения атомов. Малая толщина слоя, оставшегося после обработки плазмой SiC (20 нм), не позволяет нам с полной уверенностью это утверждать и тем более определить тип образовавшегося политипа. Однако полученные ранее в работах [13,14] результаты показывают, что, как правило, пленки SiC, выращенные методом замещения атомов, состоят из ряда слоев различных политипов SiC. Поэтому утверждение о том, что плазменная обработка методом МПЭ ПА приводит к образованию одного из гексагональных политипов SiC, с большой долей вероятности соответствует действительности. Из этого вывода следует интересное следствие. Если действительно образуется один из гексагональных политипов SiC и он содержит

углеродно-вакансионные структуры, то, согласно выше приведенным рассуждениям, на его поверхности будут с большей вероятностью осаждаться атомы Ga. В этом случае атомы азота будут осаждаться уже на покрытую слоем Ga поверхность SiC. Это приведет к росту N-полярного GaN. На подложке Si(111) подобного явления не должно наблюдаться.

2. В работе показано, что использование предэпитаксиальной высокотемпературной нитридации подложек с последующим двухстадийным ростом GaN методом МПЭ ПА позволяет получать стехиометрические, сплошные, гладкие слои GaN как на гибридных подложках SiC/Si(111), так и на подложках Si(111). Экспериментально доказано, что для оптимального роста высокосовершенных слоев GaN необходимо вначале вырастить зародышевый слой GaN при температуре подложки $T_S = 650^\circ\text{C}$ и плотностях потоков $F_{\text{Ga}} = F_{\text{N}} = 0.1$ мкм/ч, а затем на поверхности зародышевого слоя выращивать сплошной слой GaN при температуре подложки $T_S = 730^\circ\text{C}$ и плотностях потоков $F_{\text{Ga}} = 0.6$ мкм/ч и $F_{\text{N}} = 0.1$ мкм/ч.

3. Показано, что структурное совершенство слоя GaN, выращенного на подложке SiC/Si(111), значительно выше, чем структурное совершенство слоя GaN, выращенного на подложке Si(111).

4. Экспериментально установлено, что межфазная граница раздела GaN-SiC является гладкой и содержит слой толщиной 10 нм, представляющий собой твердый раствор SiC и GaN, который, по нашему мнению, приводит к дополнительной релаксации упругих механических напряжений, в отличие от слоя GaN на подложке Si(111), в котором подобный слой отсутствует.

5. Анализ ВАХ гетероструктуры GaN/Si(111) показал, что в этом образце $p-n$ -переход отсутствует. В гетероструктуре GaN/SiC/Si(111) обнаружен эффект инверсии прямой и обратной зависимостей ВАХ при освещении светом с длиной волны $\lambda \leq 350$ нм. Таким образом, в гетероструктуре GaN/SiC/Si(111) обнаружено существование двух противоположно направленных $p-n$ -переходов.

6. В спектральной области, в которой $\lambda > 380$ нм слой GaN в гетероструктуре GaN/SiC/Si(111) играет роль шикозонного „окна“, а фоточувствительность обеспечивается гетеропереходом SiC/Si(111). При $\lambda \leq 350$ нм за фоточувствительность становится ответственным гетеропереход GaN/SiC.

А.С. Гращенко, С.А. Кукушкин, А.М. Мизеров и А.В. Осипов благодарят за финансовую поддержку Российский научный фонд РФ (РНФ грант № 14-12-01102). Исследования проводились с использованием оборудования уникальной научной установки „Физика, химия и механика кристаллов и тонких пленок“ ФГУП ИПМаш РАН (г. Санкт-Петербург). Исследования морфологии выращенных образцов проводились в рамках выполнения государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации № 16.9789.2017/БЧ.

Список литературы

- [1] D. Ehrentraut, E. Meissner, M. Bockowski. *Technology of Gallium Nitride Crystal Growth* (Springer, Heidelberg, 2010).
- [2] Р. Куэй. *Электроника на основе нитрида галлия*, пер. с англ. д.т.н. Ю.А. Концегово, к.т.н. Е.А. Митрофанова под редакцией д.ф.-м.н. А.Г. Васильева (М., Техносфера, 2011).
- [3] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov, V.N. Bessolov, V.K. Medvedev, V.K. Nevolon, K.A. Tcarik. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **17**, 1 (2008).
- [4] A. Severino, C. Locke, R. Anzalone, M. Camarda, N. Piluso, A. La Magna, S.E. Sadow, G. Abbondanza, G. D'Arrigo, F. La Via. *ECS Transactions*, **35**, 99 (2011).
- [5] Gabriel Ferro. *Critical Rev. Solid State and Mater. Sci.*, **40**, 56 (2015).
- [6] Р.С. Телятник, А.В. Осипов, С.А. Кукушкин. *ФТТ*, **57**, 153 (2015).
- [7] Р.З. Бахтизин, Ч.-Ж. Шые, Ч.-К. Шые, К.-Х. Бу, Т. Сакурай. *УФН* **174**, 383 (2004).
- [8] A. Gkanatsiou, Ch.B. Lioutas, N. Frangis, E.K. Polychroniadis, P. Prystawko, M. Leszczynski. *Superlat. Microstr.*, **103**, 376 (2017).
- [9] J. Falta, Th. Schmidt, S. Gangopadhyay, T. Clausen, O. Brunke, J.I. Flege, S. Heun, S. Bernstorff, L. Gregoratti, M. Kiskinova. *EPL*, **94**, 16003 (2011).
- [10] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. *ФТТ*, **50**, 1188 (2008).
- [11] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. *ДАН*, **444**, 266 (2012).
- [12] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. *Изв. РАН. МТТ*, **2**, 122 (2013).
- [13] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, Н.А. Феоктистов. *ФТТ*, **56**, 1457 (2014).
- [14] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **47**, 313001 (2014).
- [15] М.Е. Компан, И.Г. Аксянов, И.В. Кулькова, С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, Н.А. Феоктистов. *ФТТ*, **51**, 2326 (2009).
- [16] Ю.Э. Китаев, С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. *ФТТ*, **59**, 30 (2017).
- [17] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. *Письма ЖТФ*, **43**, 81 (2017).
- [18] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. *ФТТ*, **60** (9), 1841 (2018).
- [19] А.А. Лебедев, С.Ю. Давыдов. *ФТП*, **39**, 296 (2005).
- [20] S.A. Kukushkin, G.V. Benemanskaya, P.A. Dementev, S.N. Timoshnev, B. Senkovskiy. *J. Phys. Chem. Solids*, **90**, 40 (2016).
- [21] С.Ю. Давыдов. *ФТТ*, **46**, 241 (2004).
- [22] С.А. Кукушкин, В.Н. Бессолов, А.В. Осипов, А.В. Лукьянов. *ФТТ*, **43**, 2135 (2001).
- [23] С.А. Кукушкин, В.Н. Бессолов, А.В. Осипов, А.В. Лукьянов. *ФТТ*, **44**, 1337 (2002).
- [24] G. Koblmueller, R. Averbeck, L. Geelhaar, H. Riechert, W. Höslер, P. Pongratz. *J. Appl. Phys.*, **93**, 9591 (2003).
- [25] A. Ishizaka, Y. Shiraki. *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 666 (1986).
- [26] O. Brandt, H. Yang, K.H. Ploog. *Phys. Rev. B*, **54**, 4432 (1996).
- [27] А.С. Гращенко, Н.А. Феоктистов, А.В. Осипов, Е.В. Калинина, С.А. Кукушкин. *ФТП*, **51**, 651 (2017).

Редактор Г.А. Оганесян

The photoelectric properties of the GaN layers grown by the PA MBE on Si(111) substrates and SiC/Si(111) epitaxial layers

S.A. Kukushkin^{1–3}, A.M. Mizerov⁴,
A.S. Grashchenko¹, A.V. Osipov^{1,2}, E.V. Nikitina⁴,
S.N. Timoshnev⁴, A.D. Bouravlev⁴, M.S. Sobolev⁴

¹ Institute of Problems of Mechanical Engineering,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

² ITMO University,
197101 St. Petersburg, Russia

³ Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University,
195251 St. Petersburg, Russia

⁴ St. Petersburg Academic University,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract The results of experimental studies of the photoelectric characteristics of GaN/SiC/Si(111) and GaN/Si(111) structures grown by plasma assisted molecular-beam epitaxy (PA MBE) under the same growth conditions with using different buffer layers are presented. The GaN/SiC/Si(111) structure was grown on Si(111) substrate with using a SiC buffer layer grown by a new method of substitution of atoms. The GaN/Si(111) structure was grown on Si(111) with using of high-temperature nitridisation of Si(111) substrates, which was carried out immediately before the formation of GaN. A significant effect of the carbon-vacancy clusters present in the SiC layer on the growth mechanism of the GaN layer as well as on its optical and photoelectric properties was studied. It has been experimentally found that the GaN/SiC/Si(111) heterostructure exhibits a higher photosensitivity than the GaN/Si(111) one. The existence of two oppositely directed $p-n$ -junctions was experimentally observed in the GaN/SiC/Si(111) heterostructure. One $p-n$ -junction was formed at the SiC/Si(111) interface, and the second was formed at the GaN/SiC interface. It is shown that the formation of a thin silicon nitride transition layer during the pre-epitaxial plasma nitridization of the Si(111) substrate is the cause of the occurrence of an electrical barrier at the GaN/Si(111) heterointerface of the GaN/Si(111) heterostructure.