## 06;07

# Хлоридная газофазная эпитаксия GaN слоев, выращенных на подложке Si(111) с AIN буферным подслоем

# © В.Н. Бессолов, В.Ю. Давыдов, Ю.В. Жиляев,

Е.В. Коненкова, Г.Н. Мосина, С.Д. Раевский, С.Н. Родин, Ш. Шарофидинов, М.П. Щеглов, Hee Seok Park, Masayoshi Koike

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург Samsung Electro-Mechanics Co., Ltd, Suwon, Gyunggi-Do, Korea

#### Поступило в Редакцию 17 мая 2005 г.

Методом хлоридной газофазной эпитаксии выращены ориентированные слои GaN толщиной около 10  $\mu$ m на подложке Si(111) с буферными AlN подслоями. Полуширина кривой качания рентгеновской дифракции (FWHM) для лучших слоев  $\omega_{\theta} = 3 \div 4$  mrad.

Показано, что величина остаточных напряжений в буферных подслоях AIN уменьшается с ростом температуры эпитаксии, а при температурах около 1080°С происходит практически полностью релаксация напряжений, возникающих из-за разницы постоянных решетки AIN и Si.

Нитрид-галлиевые эпитаксиальные пленки играют важную роль в создании приборов коротковолновой электроники, поэтому их получение на кремниевой подложке представляет существенный интерес из-за низкой стоимости последней и возможной интеграции нитрид-галлиевой оптоэлектроники в кремниевую микроэлектронику. Однако кремниевая подложка создает дополнительные трудности для гетероэпитаксиального роста GaN, во-первых, из-за существенного различия постоянных решетки и коэффициентов термического расширения GaN и Si и, во-вторых, из-за активного взаимодействия кремниевой поверхности с аммиаком с образованием SiN<sub>x</sub> на стадии зарождения эпитаксиального слоя. Одним из путей преодоления этих трудностей является использование промежуточных слоев (подслоев), нанесенных на кремниевую подложку. В последние годы в этом направлении методами молекулярно-пучковой и газовой эпитаксии из металлоорганических соединений получены слои GaN на подслоях AlAs [1], HfN [2],

30

Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [3], Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [4], AlN [5] и AlGaN/GaN сверхрешетке [6], которая использовалась как подслой.

Метод хлоридной газофазной эпитаксии (HVPE) благодаря высоким скоростям роста используется в основном для получения толстых (> 100  $\mu$ m) слоев GaN преимущественно на сапфировой подложке. Однако имеются сведения о получении слоев GaN этим методом на подложках арсенида галлия [7] и Si [8,9] с предварительным изготовлением подслоя AlN методом высокочастотного распыления.

В данной работе сообщается о создании методом HVPE ориентированного слоя GaN на подложке Si(111) с подслоем AlN.

Рост подслоя AlN осуществлялся на предварительно очищенных подложках Si(111) диаметром 50 mm, которые вращались в потоке водорода с частотой 60 rot./min. Соотношение потоков  $H_2/NH_3 = 2:1$ , температура эпитаксии слоя AlN варьировалась в интервале  $800-1100^{\circ}$ C. Время нахождения подложки в зоне роста AlN составляло 1-20 min. Эпитаксиальный рост слоев GaN толщиной  $10\,\mu$ m происходил при температуре  $950^{\circ}$ C в течение 60 min на буферном подслое AlN толщиной 30-300 nm.

Для выяснения картины формирования буферного подслоя AlN и оценки качества слоя GaN изучались два типа структур: AlN/Si(111) и GaN/AlN/Si(111) методами рамановской спектроскопии, трансмиссионной электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии.

Рамановские спектры, измеренные в области  $E_2(high)$  фононной моды, для подслоев AlN, выращенных на Si(111) методом HVPE, приведены на рис. 1, где для сравнения изображен и рамановский спектр высококачественного ненапряженного слоя AlN (толщина 5  $\mu$ m), выращенного на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> методом MOCVD. Полуширины измеряемой фононной линии  $E_2(high)$ -FWHM, ее частотное положение  $\omega$  в исследованных слоях AlN в зависимости от температуры эпитаксии  $T_{growth}$  и толщины слоя h при одинаковом времени роста t представлены в табл. 1, где для сравнения представлены и величины FWHM,  $\omega$  для ненапряженного AlN, выращенного на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Из данных в таблице хорошо видно, что положение пика линии  $E_2(\text{high})$  для AlN слоев сдвинуто в низкочастотную сторону по отношению к его положению в недеформированном слое. Этот факт свидетельствует в пользу наличия деформации растяжения в AlN в плоскости, параллельной плоскости подложки, а различная величина сдвига указывает на разную величину остаточной деформации. Наличие растягивающих деформаций в подслоях AlN, выращенных на Si(111),



**Рис. 1.** Спектры рамановского рассеяния света слоев AlN/Si(111), выращенных при различных температурах:  $a - 1000^{\circ}$ C,  $b - 900^{\circ}$ C,  $c - 800^{\circ}$ C; d -спектр ненапряженного AlN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

	$E_2(\text{high}), \omega, \text{cm}^{-1}$	FWHM, $cm^{-1}$	$T_{growth}, ^{\circ}\mathrm{C}$	t, min	<i>h</i> , nm	
AlN/Si	654.5	12.4	1000	10	$\sim 1650$	
AlN/Si	652.4	11.3	900	10	1000	
ALN/Si	651.2	12.6	800	10	870	
AlN/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	657.6	3.5	—	_	_	

Таблица 1.

Таблица 2.

Температура роста AlN, $^{\circ}C$	$\sigma_{300\mathrm{K}},\mathrm{GPa}$	$\sigma_{\Delta \alpha},$ GPa	$\sigma_{growth},$ GPa		
800	1.71	0.16	1.55		
900	1.35	0.17	1.18		
1000	0.74	0.18	0.56		

легко понять, если учесть, что *а* параметр решетки для AlN меньше, а коэффициент термического расширения для AlN больше, чем для Si(111), что и приводит к деформации структуры при  $T_{growth}$  и ее увеличению при охлаждении от  $T_{growth}$  до комнатной температуры. Мы оценили величину остаточной деформации  $\varepsilon_{300}$  в подслоях AlN в рамках модели двуосной деформации, считая, что сдвиг частоты фононной линии пропорционален величине деформации  $\Delta \omega_{\gamma} = K_{\gamma} \varepsilon_{300}$  [10]. Величина коэффициента пропорциональности  $K_{\gamma}$  для AlN была заимствована из работы [11]. Полученные оценки напряжений для слоев AlN на Si(111) при комнатной температуре  $\sigma_{300}$  представлены в табл. 2.

Затем по формуле [12]

$$\sigma_{\Delta lpha} = rac{E_{
m AIN}}{1 - 
u_{
m AIN}} rac{\Delta lpha \Delta T}{1 + rac{E_{
m AIN}(1 - 
u_{
m Si})h}{E_{
m Si}(1 - 
u_{
m AIN})H}}$$

где *h*, *H* — толщины слоя AlN и подложки Si; *E*, v — модули Юнга и коэффициенты Пуассона слоя и подложки;  $\Delta T = T_{growth} - T_{300}$  — температурный интервал охлаждения структуры;  $\Delta \alpha$  — разность коэффициентов термического расширения подложки Si и слоя AlN, определялась величина упругой термической деформации, которая и отображена в табл. 2. Известно, что зарождение и размножение дислокаций в кристаллах происходят при напряжениях, превышающих критические  $\sigma_{cr}$ . Для большинства гетероструктур, как правило, считают, что термические напряжения, по крайней мере при температурах меньше половины

температуры плавления вещества, практически не релаксируют и проявляются в виде упругой деформации при комнатной температуре [13]. Используя это утверждение, можно получить величину остаточных упругих деформаций для AIN/Si при температуре эпитаксии  $\sigma_{growth}$ :

$$\sigma_{growth} = \sigma_{300 \,\mathrm{K}} - \sigma_{\Delta \alpha}.$$

Видно, что повышение температуры эпитаксии подслоя AlN приводит к уменьшению величины упругой деформации  $\sigma_{growth}$  и при температурах около 1080°С происходит практически полная релаксация упругой деформации, возникающей из-за разницы постоянных решетки AlN и Si (рис. 2).

Анализ рентгеноструктурных параметров слоя GaN проводился на базе трехкристального рентгеновского спектрометра. Кривые качания регистрировались для двух брэгговских рефлексов: симметричного (0002) и кососимметричного (1124)<sub>СиК<sub>a1</sub></sub> — в режимах двухкристальной ( $\omega$ )-скан. и трехкристальной ( $\omega - 2\omega$ )-скан. схемы дифракции. Полу-



**Рис. 2.** Зависимость величин термических напряжений  $\sigma_{\Delta \alpha}$  и упругих напряжений из-за несоответствия постоянных решетки  $\sigma_{(300 \text{ K})} - \sigma_{\Delta \alpha}$  от температуры роста AlN слоя на Si подложке.

Таблица 3.

	$hk \cdot 1$	$\omega_{\theta},$ arcsec	$\omega_{\theta/2\theta},$ arcsec	$ heta_B,$ grad	$c(5.1850 \overset{\smile}{\mathrm{A}}) \\ a (3.1892 \overset{\smile}{\mathrm{A}})$	$\begin{array}{c} \Delta c(\widecheck{\mathrm{A}})\\ \Delta a(\widecheck{\mathrm{A}}) \end{array}$	Substrate
GaN/AlN/Si	(0002)	660″	45″	17.2814	5.1859	+0.0009	Si(111)
	(1124)	$780^{\prime\prime}$	—	49.9694	3.1898	+0.0006	

ченные результаты значений полуширин и постоянных решетки  $\langle a \rangle$ и  $\langle c \rangle$  представлены в табл. 3. Значения деформации решетки в слое определены из сравнения с параметрами для недеформированного GaN из [14]. Электронно-дифракционная картина на просвет гетероструктур GaN/AlN/Si(111) (рис. 3) показала, что подслой AlN толщиной 30 nm имеет поликристаллическую структуру, но уже на толщине 300 nm на микродифракционной картине проявляется текстура коалесценции, характеризующая азимутальную ориентировку зерен. Поэтому во всех структурах с AlN толщиной менее 100 nm слой GaN имел тоже поликристаллическую структуру, однако, если толщина AlN составляла величину более 250 nm, слой GaN был ориентирован и имел структуру с параметрами, указанными в табл. 3.

Полученные результаты согласуются с опубликованными в [15] данными, согласно которым AlN при росте методом MOCVD на сапфировой подложке вначале всегда имеет поликристаллическую



Рис. 3. Дифракционная картина слоев AlN у гетерограницы AlN/Si(a)и AlN/GaN(b)

структуру, но в процессе отжига, за счет коалесценции, образуется ориентированная пленка. В методе HVPE при высокой температуре  $(T = 1080^{\circ}\text{C})$  на кремниевой подложке также вначале формируется островковая практически поликристаллическая пленка AlN, которая, по-видимому за счет роста и укрупнения островков, преобразуется в пленку, степень ориентации которой достаточна для дальнейшего формирования ориентированного к подложке слоя GaN.

Таким образом, методом газофазной хлоридной эпитаксии созданы ориентированные слои GaN толщиной около  $10\mu$ m на подложке Si(111) с промежуточным тонким упругонапряженным буферным слоем AlN.

Работа была частично поддержана грантами РФФИ (03-03-32503, 04-02-17635) и контрактом Samsung Electro-Mechanics Co. Ltd. (N66/1-2004).

Один из авторов (Е.В. Коненкова) считает своим приятным долгом поблагодарить Фонд содействия отечественной науке за финансовую поддержку.

### Список литературы

- [1] Strittmatter A. et al. // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 74. P. 1242.
- [2] Armitage R., Yang Q., Feick H. et al. // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 81. P. 1450.
- [3] Ying-Ge Yang et al. // Physica B. 2003. V. 325. P. 230.
- [4] Wakahara A. et al. // J. Cryst. Growth. 2002. V. 236. P. 21.
- [5] Zhang B.S. et al. // J. Cryst. Growth. 2003. V. 258. P. 34.
- [6] Seong-Hwan Jang, Cheul-Ro Lee // J. Cryst. Growth. 2003. V. 253. P. 64.
- [7] Motoki K. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 2001. V. 40. P. L140.
- [8] Kim S.T., Lee Y.J., Chung S.H., Moon D.C. // Semicond. Sci. Technol. 1999. V. 14. P. 156.
- [9] Yu P.W., Park C.S., Kim S.T. // J. Appl. Phys. 2001. V. 89. P. 1692.
- [10] Davydov V.Yu., Averkiev N.S., Goncharuk I.N., Nelson D.K., Nikitina I.P., Semchinova O.K. // J. Appl. Phys. 1997. V. 82. P. 5097.
- [11] Kuball M., Hayes J.M., Prins A.D., van Uden N.W.A., Dunstan D.J., Shi Y., Edgar H.J. // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 78. P. 724.
- [12] Tavernier P.R., Imer B., DenBaars S.P., Clarke D.R. // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 85. P. 4630.
- [13] Мильвидский М.Г., Освенский В.Б. // Кристаллография. 1977. Т. 22. № 2. С. 431.
- [14] Detchprohm T. et al. // Jpn. Appl. Phys. 1992. V. 31. L1454.
- [15] Akasaki I. et al. // J. Crystal Growth. 1998. V. 98. P. 209.