

Рост и структура слоев GaN, выращенных на SiC, синтезированном на подложке Si методом замещения атомов: модель образования V-дефектов при росте GaN

© С.А. Кукушкин^{1,2}, А.В. Осипов^{1,2}, М.М. Рожавская^{1,3}, А.В. Мясоедов³, С.И. Трошков³,
В.В. Лундин^{3,4}, Л.М. Сорокин³, А.Ф. Цацульников^{1,3,4}

¹ Институт проблем машиноведения РАН,
Санкт-Петербург, Россия

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

³ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

⁴ Научно-технологический центр микроэлектроники и субмикронных гетероструктур,
Санкт-Петербург, Россия

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

(Поступила в Редакцию 7 апреля 2015 г.)

Представлены результаты электронно-микроскопического исследования образцов GaN/AlGaN/AlN/SiC/Si(111), выращенных методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений. Буферный слой эпитаксиального SiC нанометровой толщины получен новым методом замещения атомов на Si(111). Обнаружена сильная зависимость плотности дислокаций и V-дефектов от условий синтеза SiC и толщины слоя AlN. Экспериментально доказано, что создание низкотемпературной вставки AlN с одновременным уменьшением толщины слоя AlN до значений, не превышающих 50 nm, позволяет практически полностью исключить образование V-дефектов в слое GaN. Плотность винтовых и смешанных дислокаций в слое GaN в исследуемых образцах находилась на уровне $5 \cdot 10^9 - 1 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Развита теоретическая модель образования V-дефектов при росте GaN.

С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, М.М. Рожавская, А.Ф. Цацульников благодарят за финансовую поддержку Российский научный фонд (грант № 14-12-01102).

1. Введение

В обзорах [1,2] были изложены основные положения нового метода синтеза тонких эпитаксиальных пленок SiC на Si. Данный метод получения пленок карбида кремния на кремнии принципиально отличается от всех существующих в настоящее время способов и технологий выращивания монокристаллов, пленок и наноструктур. В его основе лежит идея замещения части атомов кремния атомами углерода внутри кремниевой подложки. Для реализации данного подхода в межузельную позицию решетки кремния предварительно внедряют атом углерода, а соседний с ней атом кремния удаляют, создавая кремниевую вакансию. При этом в приповерхностной области кремниевой решетки образуется ансамбль дилатационных диполей — устойчивых комплексов, состоящих из центров дилатации (атома углерода в межузельной позиции и кремниевой вакансии). В кристалле кубической симметрии эти два центра дилатации упруго взаимодействуют друг с другом. В частности, если дилатационные диполи расположены перпендикулярно плоскости (111) кремния, они притягиваются друг к другу и практически вся дилатационная упругая энергия, возникшая из-за внедрения атома углерода и образования вакансии, релаксирует. Синтез подобного рода упругих диполей осуществляется при

помощи химической реакции между кремнием и монооксидом углерода. Скорость данной химической реакции максимальна в направлении, вдоль которого дилатационные диполи притягиваются, т.е. вдоль направления [111] подложки Si. После завершения процесса химического превращения механические диполи, выполнившие свою роль, распадаются на пленку карбида кремния и поры под ее поверхностью. Ориентацию пленки при этом задает „старая“ кристаллическая структура исходной матрицы Si, а не только поверхность подложки, как это обычно реализуется в традиционных методиках выращивания пленок. Температура и давление газа выбираются так, чтобы процесс появления зародышей SiC и пор протекал одновременно и с одинаковой скоростью. Образование упругих диполей атом углерода–вакансия Si позволяет получать пленки карбида кремния высокого качества. Одним из важнейших свойств nano-SiC, синтезированного методом замещения атомов, является уникальная возможность выращивания не только кубического, но и ряда гексагональных политипов SiC [1,2].

На подложках nano-SiC/Si(111) методом хлоридно-гидридной газовой эпитаксии (HVPE) были выращены слои GaN и показано их хорошее структурное совершенство [3]. Толщины выращенных слоев GaN достигали 20 μm. Плотность дислокаций, ориентированных параллельно оси роста [0001] c, составляла $(3.4 \pm 0.5) \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$, дислокаций, ориентированных

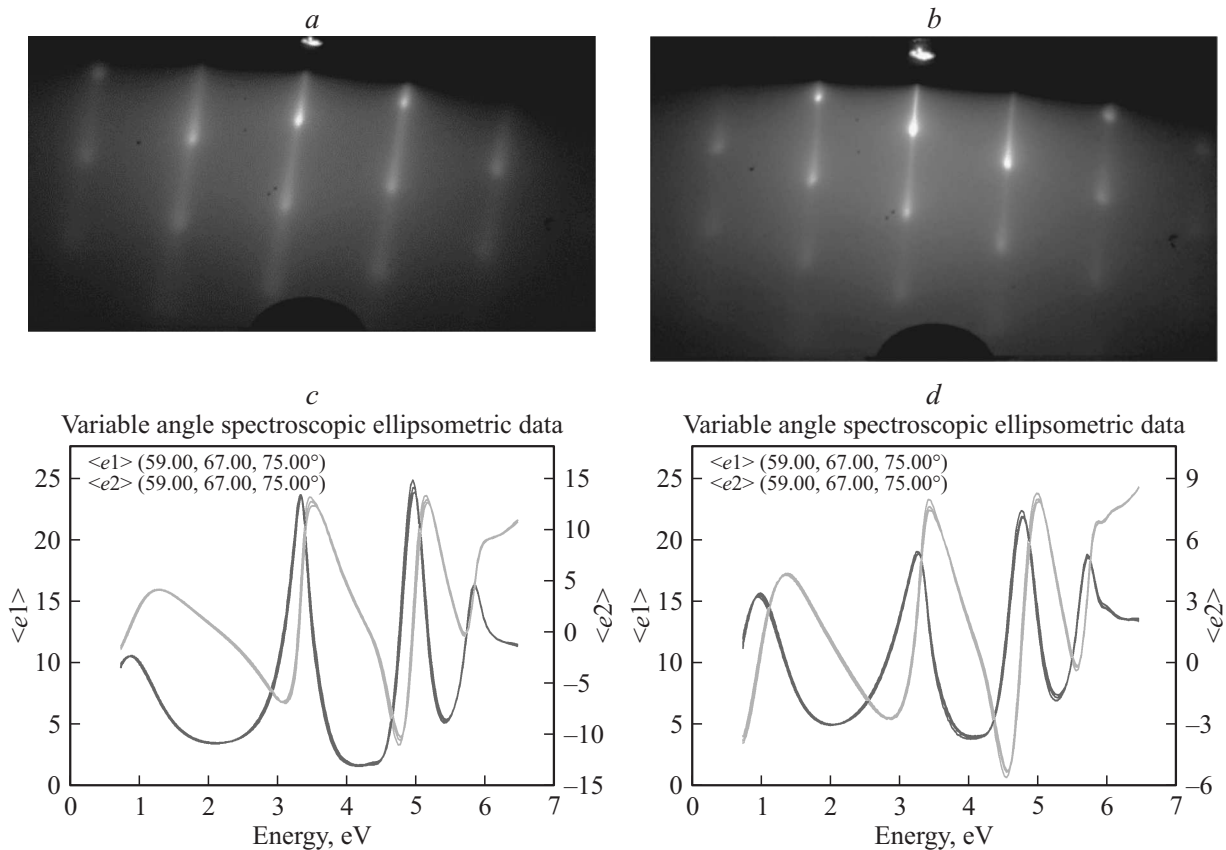


Рис. 1. Электронограммы на отражение от поверхности слоя SiC на Si (*a, b*) и эллипсограммы (*c, d*) образцов FK-999 (*a, c*) и FK-1018 (*b, d*).

перпендикулярно оси роста, $(4.5 \pm 0.5) \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$, и наклонных дислокаций — $(1.1 \pm 0.3) \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ [3]. Следует отметить, что для выращивания пленок GaN в работе [3] использовалась специальная методика. Она заключается в создании тонкого ($< 100 \text{ nm}$) зародышевого слоя AlN, предварительно синтезированного на слое SiC/Si. Сочетание тонкого слоя AlN и слоя SiC, лежащего на поверхности пор, приводит к практически полной релаксации упругой деформации в толстых слоях ($> 2 \mu\text{m}$) GaN [4].

Отметим, что в работе [5] методом металлоорганической газовой эпитаксии (МОГФЭ) была выращена светодиодная структура на основе III-нитридов на подложке Si(111) с использованием нанослоя SiC (50–200 nm), полученного методом замещения атомов. В [5] были получены спектры фотолюминесценции и электролюминесценции светодиодной гетероструктуры, синтезированной на подложке SiC/Si, но не были проведены исследования дислокационной структуры полученных слоев.

Цель настоящей работы — нахождение зависимости между плотностью дислокаций и плотностью V-дефектов в пленках GaN и условиями их выращивания методом МОГФЭ на поверхности слоев SiC на Si ориентации (111), синтезированных при различных давлениях газа CO и временах роста. Для решения данной задачи

на поверхности пленок SiC/Si была выращена серия из четырех структур, состоящих из буферных, переходных слоев AlGaIn и слоя GaN.

2. Методика выращивания слоев GaN на подложках SiC/Si и их структура

Для роста GaN использовались кремниевые подложки ориентации (111) без отклонения от базового направления $\langle 111 \rangle$ с предварительно осажденным буферным слоем карбида кремния. Синтез пленок SiC проводился на двух типах подложек кремния. Это подложки кремния марки КДБ-10 (образцы FK-1018 в табл. 1) и подложки, изготовленные из низкодислокационного высокоомного ($\geq 1000 \Omega \cdot \text{cm}$) кремния марки КОФ-1000 (образцы FK-999 в табл. 1). Условия роста пленок SiC представлены в табл. 1. Выращенные пленки SiC были исследованы методом эллипсометрии и электронографии. На рис. 1 приведены электронограммы и эллипсометрические спектры данных пленок. Электронограммы были получены с поверхности (111) подложки SiC в направлении [110] (рис. 1, *a* и *b*). Точечные рефлексы электронограмм однозначно указывают на то, что на поверхности Si лежит слой SiC политаипа 3C-SiC с выходящей на поверхность подложки плоскостью (111).

Таблица 1. Основные технологические условия синтеза пленок SiC на Si

Параметр	Образец			
	№ 1 (FK-999)	№ 2 (FK-999)	№ 3 (FK-1018)	№ 4 (FK-1018)
Марка Si	КОФ-1000	КОФ-1000	КДБ-10	КДБ-10
Температура роста, °C	1250	1250	1270	1270
Время роста, min	20	20	15	15
Общее давление газовой смеси (CO + SiH ₄), Torr	0.9	0.9	2.0	2.0
Скорость потока газовой смеси, ml/min	12	12	12	12
Содержание силана (SiH ₄) в смеси, %	25	25	25	25

Таблица 2. Толщины слоев AlN, AlGaN, GaN и количество низкотемпературных вставок AlN при росте GaN на подложках SiC/Si

Параметр	Образец			
	№ 1 (FK-999)	№ 2 (FK-999)	№ 3 (FK-1018)	№ 4 (FK-1018)
Толщина AlN, nm	90	45	45	45
Толщина AlGaN, nm	580	580	580	580
Толщина GaN, nm	700	700	850	530 ± 320
Число низкотемпературных вставок	—	—	—	1

Из электронограмм также следует, что пленки SiC являются эпитаксиальными, гладкими и не содержат двойников на поверхности. Тяжи на электронограммах образцов FK-999 и FK-1018 соответствуют реконструкции поверхности 1×1 . Однако тяжи от поверхности образца FK-1018 более четкие, менее расплывчатые, что однозначно свидетельствует о более совершенной реконструкции поверхности 1×1 SiC этого образца.

Из эллипсограмм (рис. 1, *c* и *d*) также следует, что существуют различия в структуре слоев SiC в образцах FK-999 и FK-1018. Так, согласно эллипсометрическим спектрам, толщина слоя SiC на образце FK-999 примерно соответствует 95 nm, а толщина слоя на образце FK-1018 — 100 nm. Расчеты, проведенные с использованием эллипсометрической модели, показали, что пленка SiC на образце FK-999 содержит меньше остаточных примесей вакансий и углеродных атомов, чем слой SiC на образце FK-1018.

Итак, согласно электронографическим данным, поверхность образца FK-1018 имеет более высокую степень совершенства эпитаксиальной структуры поверхности по сравнению с поверхностью образца FK-999. В то же время с точки зрения эллипсометрии в целом объемная фаза слоя на образце FK-999 более совершенна по сравнению с объемной фазой слоя на образце FK-1018. Как следует из эллипсометрических данных в образце FK-999 доля не превратившихся в молекулы SiC атомов углерода и вакансий Si, связанных в упругие дилатационные диполи [1,2], составляет приблизительно 2.5%, в то время как в образце FK-1018 доля таких диполей в 2 раза выше и равна примерно 5% от общего числа молекул SiC.

Структуры GaN выращивались методом МОГФЭ на модифицированной установке Epiquip. Триметилгаллий, триметилалюминий, аммиак, водород и азот использовались в качестве соединений-источников и несущего газа. Исследуемая серия состояла из четырех структур, две из которых были выращены на образцах FK-999, а две — на образцах FK-1018 (табл. 2). Условия роста приведены в табл. 2. Рост начинался с создания на подложках высокотемпературного зародышевого слоя нитрида алюминия. Для первой структуры его толщина составила 90 nm, для остальных трех толщина была уменьшена в 2 раза, что делалось с целью проверки влияния толщины этого слоя на характер роста GaN. На поверхности зародышевого слоя выращивался буферный слой AlGaN, в котором содержание алюминия линейно убывало в процессе роста от 100 до 0%. Толщина этого слоя составляла 580 nm и была одинаковой для всех структур (табл. 2). Далее выращивался слой GaN. В структурах № 1 и 2 толщина этого слоя была 700 nm, а в структурах № 3 и 4 — 850 nm. Структура № 4 в отличие от структур № 1–3 содержала низкотемпературную вставку нитрида алюминия толщиной в несколько нанометров.

Выращенные пленки GaN исследовались методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) и методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Для электронно-микроскопических исследований на просвечивающем электронном микроскопе были приготовлены поперечные срезы серии из четырех образцов со структурой Si(111)/SiC/AlGaN/GaN. Образцы готовились по стандартной для ПЭМ методике, включающей механическую шлифовку образцов на алмазных шкурках с последующим ионным травлением на установке

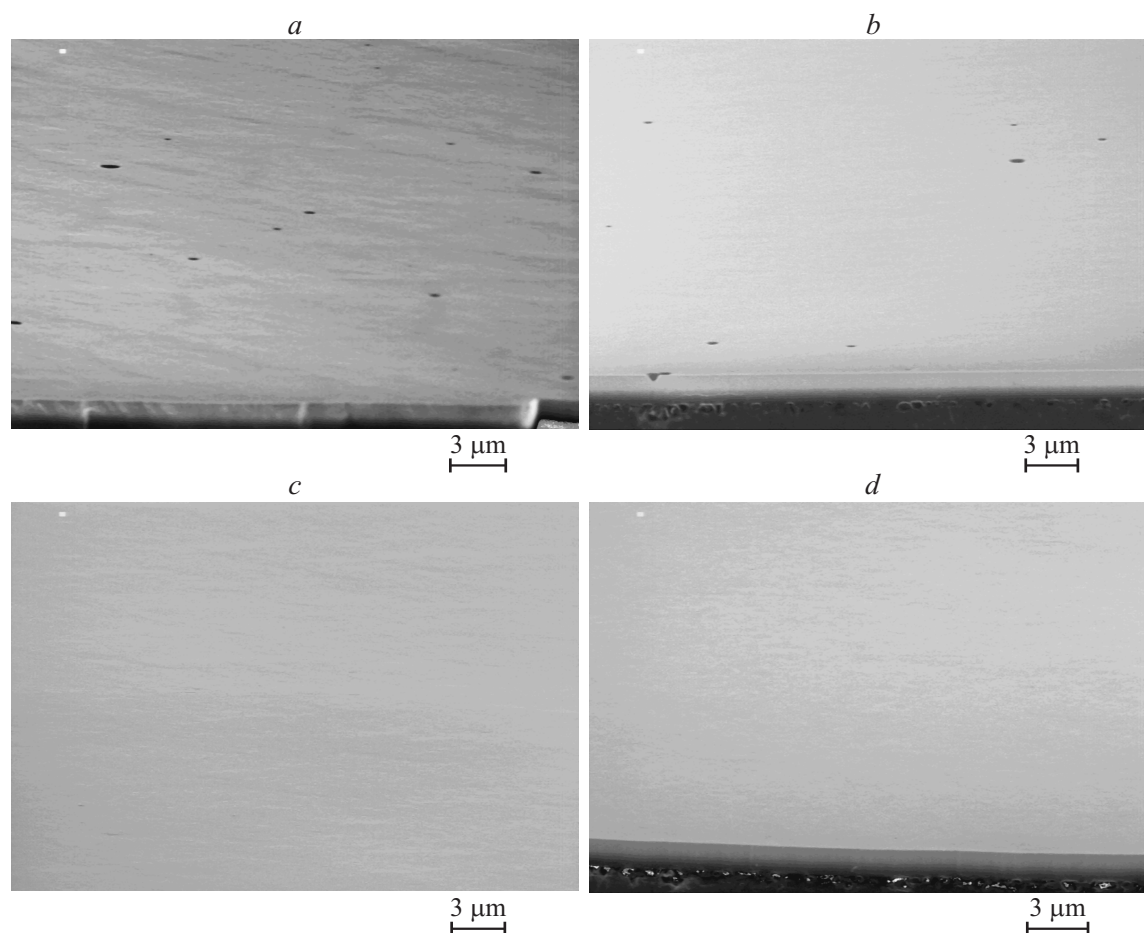


Рис. 2. РЭМ-изображения поверхности образцов № 1–4.

Gatan Precision Ion Polishing Sistem с энергией ионов аргона 4 keV. Электронно-микроскопические исследования проводились на просвечивающем электронном микроскопе Philips EM420 при ускоряющем напряжении 100 kV.

Результаты экспериментов показали, что с уменьшением толщины зародышевого слоя AlN резко уменьшается плотность V -дефектов. Так, например, двукратное снижение толщины слоя AlN (табл. 2) в структуре № 2 (рис. 2, *c*) по сравнению с толщиной слоя в структуре № 1 (рис. 2, *a*) позволило полностью исключить образование V -дефектов. Однако для структуры № 3 подобное снижение толщины слоя AlN не позволило полностью исключить образование V -дефектов (рис. 2, *b*). Только уменьшение толщины слоя AlN с одновременным созданием низкотемпературной вставки AlN в GaN привело к полному исчезновению V -дефектов в структуре № 4 (рис. 2, *d*). Таким образом, экспериментально было доказано, что создание низкотемпературной вставки с одновременным уменьшением толщины слоя AlN до значений, не превышающих 50 nm, позволяет практически полностью исключить образование V -дефектов.

На рис. 3, *a, b* приведены ПЭМ-изображения структуры № 4 и изображение V -дефекта в структуре № 4. На

рис. 3, *b* хорошо видна низкотемпературная вставка нитрида алюминия. Из этих данных можно сделать вывод, что низкотемпературная вставка позволяет заравнивать V -дефекты. На величину плотности дислокаций в слое GaN данная вставка, однако, не оказала значительного влияния (табл. 3). Из рис. 3, *b* однозначно следует, что V -дефекты образуются на границе зерен, где формируется пучок дислокаций. Подобная картина наблюдалась для большинства исследуемых V -дефектов.

В табл. 3 приведены данные ПЭМ-исследования структур № 1–4. По результатам ПЭМ-исследования толщина промежуточного эпитаксиального слоя SiC, полученного методом замещения атомов, для всех образцов составляет 85 nm, что весьма близко к рассчитан-

Таблица 3. Плотность дислокации ρ в слоях AlGaN и GaN

Образец	$\rho, 10^{10} \text{ cm}^{-2}$	
	AlGaN	GaN
№ 1 (FK-999)	> 10	1.00
№ 2 (FK-999)	2.00	1.00
№ 3 (FK-1018)	> 10	0.60
№ 4 (FK-1018)	> 10	0.36

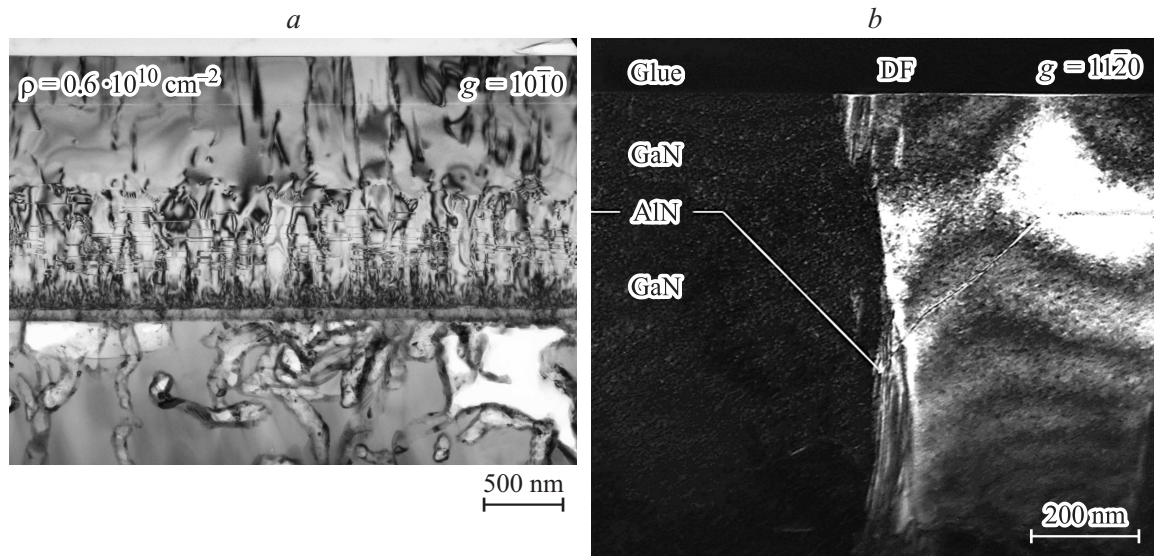


Рис. 3. *a)* ПЭМ-изображения структуры GaN/AlGaIn/SiC/Si(111). *b)* Изображение *V*-дефекта в слое нитрида галлия в образце № 4 со вставкой AlN (обозначена светлой линией).

ным исходя из эллипсометрических спектров значений толщин, приведенных нами выше. Приповерхностная область кремниевой подложки в области интерфейса Si/SiC характеризуется наличием системы пор, проникающих на глубину до $2\ \mu\text{m}$ от границы интерфейса. Образование пор в кремнии является сопутствующим процессом метода замещения атомов, используемого при эпитаксии SiC [1,2]. Суммарная толщина структуры AlGaIn/GaN в серии находится в диапазоне от $1.3\text{--}2.0\ \mu\text{m}$. В слое AlGaIn наблюдается высокая плотность дислокаций, также в нем выявлено образование дислокационных трубок. В образцах № 3 и 4 в слое AlGaIn были выявлены дефекты упаковки, лежащие в базовой плоскости (0001). Плотность дефектов упаковки в слое AlGaIn для этих образцов находится на уровне $1.5 \cdot 10^5\ \text{cm}^{-2}$. Возможно, что данный вид дефектов образовался вследствие более высокой плотности дилатационных диполей, состоящих из углерода и вакансий Si, не прореагировавших до конца в процессе синтеза SiC. Очевидно, эти диполи и были обнаружены нами методом эллипсометрии в образце FK-1018, на котором были сформированы структуры № 3 и 4.

Плотности винтовых и смешанных дислокаций в слое GaN для всей серии находились на уровне $5 \cdot 10^9\text{--}1 \cdot 10^{10}\ \text{cm}^{-2}$.

3. Обсуждение результатов: модель образования *V*-дефектов в эпитаксиальных пленках GaN

На основании полученных экспериментальных результатов можно сделать следующие выводы.

1. Качество и структура слоя SiC оказывает существенное влияние на плотность дефектов и в первую очередь на плотность дислокаций в слоях GaN.

2. Экспериментальные данные однозначно показали, что *V*-дефекты, как правило, образуются на границе зерен, где формируется пучок дислокаций.

3. Уменьшение толщины слоев AlN приводит к двум эффектам: снижению плотности дислокаций в слое AlGaIn для образцов FK-999 и резкому (вплоть до полного исчезновения) уменьшению плотности *V*-дефектов в слоях GaN.

4. Снижение плотности дислокаций в слое AlGaIn не сказалось на изменении плотности дислокаций в объеме слоя GaN. Причина, по которой плотность дислокаций в слое GaN осталась неизменной, пока не выяснена и требует проведения дополнительных экспериментов.

5. Для всех структур характерно снижение плотности дислокаций на границе AlGaIn/GaN. Этот эффект может возникать вследствие трехмерного роста алюминийсодержащих слоев аналогично снижению плотности дислокаций при росте ELOG-структур (эпитаксиально разрощенных) [6].

В работе [7] было доказано, что образование *V*-дефектов связано с конкуренцией двух процессов: с ростом и растворением поверхности слоя GaN. *V*-дефекты будут зарождаться и расти в том случае, если скорость роста поверхности в определенном ее месте будет меньше, чем скорость растворения. Это становится возможным вблизи выхода на поверхность пленки дислокации. Вблизи выхода дислокации соотношение между ростом и растворением поверхности может нарушаться. Изменение данного соотношения связано с тем, что равновесные давления прекурсоров, из которых образуется GaN, вблизи выхода дислокации будут выше, чем на гладкой поверхности. Это приводит к тому, что в области выхода дислокации скорость растворения пленки может быть выше, чем на бездефектной поверхности. Согласно [7], определяющую роль в формировании *V*-дефектов на

поверхности GaN играют дислокационные нанотрубки, образованные из пучков дислокаций. В присутствии нанотрубок травление поверхности реализуется по механизму слоисто-спирального растворения. Оказалось [7], что если над поверхностью подложки, на которой выращивается пленка, имеет место недосыщение по компонентам, то вблизи выхода дислокации зарождение V-дефекта, собственно ямки травления, будет происходить более интенсивно, чем на бездефектной поверхности. Физически это связано с тем, что дислокация понижает свободную энергию зарождения ямки травления [8]. Фактически для того, чтобы определить, будет ли V-дефект зарождаться спонтанно (безбарьерно), необходимо найти значение величины

$$\eta = \frac{1}{\Delta\mu^*} \xi. \quad (1)$$

Здесь $\Delta\mu^* = 2\pi^2\gamma^2\Omega/\kappa G^{\text{GaN}}b^2$; G^{GaN} — модуль сдвига GaN; b — вектор Бюргера дислокации в GaN; $\kappa = \cos\psi^2 + \sin\psi^2/(1-\nu)$ для дислокации смешанного типа, где $b\cos\psi$ и $b\sin\psi$ — компоненты вектора Бюргера [8], ν — коэффициент Пуассона GaN; для чисто краевой дислокации $\kappa = 1/(1-\nu)$, а для чисто винтовой $\kappa = 1$; Ω — объем на атом в GaN; γ — поверхностная энергия грани GaN, ξ — химическое сродство. Химическое сродство, записанное для случая роста GaN по реакции



имеет вид

$$\xi = kT \ln \frac{P_{\text{Ga}(\text{CH}_3)_3} P_{\text{NH}_3}}{(P_{\text{CH}_4})^3 K_{\text{eg}}^{\text{GaN}}}, \quad (3)$$

где $K_{\text{eg}}^{\text{GaN}} = P_{\text{NH}_3}^0 P_{\text{Ga}(\text{CH}_3)_3}^0 / (P_{\text{CH}_4}^0)^3$ — константа равновесия химической реакции (2), k — константа Больцмана, T — температура, $P_{\text{Ga}(\text{CH}_3)_3}^0$, $P_{\text{NH}_3}^0$ и $P_{\text{CH}_4}^0$ — равновесные давления триметилгаллия, аммиака и метана в газовой фазе при температуре синтеза GaN, $P_{\text{Ga}(\text{CH}_3)_3}$, P_{NH_3} и P_{CH_4} — рабочие давления Ga(CH₃)₃, NH₃ и CH₄. В настоящей работе мы не учитываем при расчете $K_{\text{eg}}^{\text{GaN}}$, что в процессе синтеза GaN могут протекать промежуточные реакции [9,10]. Это связано с тем, что мы рассматриваем только квазиравновесную ситуацию. Отметим, что в работе [7] выражение, аналогичное (3) было записано для роста GaN, образующегося в результате протекания химической реакции между GaCl и NH₃.

Процесс зарождения V-дефекта можно рассмотреть с обратной точки зрения, а именно с точки зрения роста пленки. Энергия образования зародыша GaN на дислокации будет выше, чем на бездефектной поверхности подложки. Действительно, свободную энергию зарождения на месте выхода дислокации двумерного зародыша в форме цилиндра радиуса r и высотой h , которую можно приближенно положить равной высоте моноатомной ступени $h \sim a$, можно представить в виде [8,9]

$$\Delta F = 2\pi h \gamma r - \pi r^2 h \frac{\xi}{\Omega} + h A \kappa \ln(r/r_0), \quad (4)$$

где $A = \kappa G^{\text{GaN}} b^2 / 4\pi$, r_0 — радиус ядра дислокации, вне которого справедлива теория упругого континуума;

в дальнейшем для оценок будем считать, что $r_0 \sim a$. Отметим для исключения недоразумений, что при выводе формулы (4) мы полагали исходя из простейших модельных представлений, что при образовании двумерного зародыша высотой $h \approx a$ дислокация из подложки „мгновенно“ прорастает в зародыш, что приводит к росту его свободной энергии образования (4) на величину $h A \kappa \ln(r/r_0)$. В принципе в некоторой степени этот процесс отражает первоначальное зарождение на поверхности кристалла ступеньки с закрепленной в ее центре дислокацией, которая затем будет разрастаться „безбарьерно“ по механизму Бартона, Франка, Кабреры [11,12], формируя кристаллическую поверхность. Однако в начале эта ступенька должна образоваться. Если условия синтеза GaN таковы, что на поверхности кристалла в области существования дислокации они не позволяют зародиться двумерному зародышу ступеньки, то, как видно из дальнейшего, возможен обратный процесс испарения этой части поверхности, и данная область не будет зарастать.

Экспериментальные данные, как уже отмечалось, однозначно свидетельствуют о том, что V-дефекты образуются на границе зерен, т.е. в районе области, в которой формируется пучок дислокаций. Хорошо известно [13], что малоугловая граница с углом разориентировки θ представляет собой „полигонизированную стенку“ из дислокаций. Энергия такой границы на единицу площади равна $E = E_0 \theta (B_0 - \ln \theta)$, где $E_0 = G^{\text{GaN}} b / 4\pi (1 - \nu)$; $B_0 = 1 + \ln(b/2\pi r_0)$ [13]. Отсюда, следует, что вместо последнего слагаемого в (4) мы должны написать слагаемое вида $2rhE_0 \theta (B_0 - \ln \theta)$. В рамках простой модели мы предполагаем, что центр зародыша может пересекаться стенкой из дислокаций. При малых θ плотность дислокаций в границе порядка θ/b . При $\theta \approx 10^0$ плотность дислокаций будет порядка $\sim 10^9 \text{ см}^{-2}$. Отметим, что для малоугловых границ угол θ не превышает $\theta \leq 15^\circ$ [14]. Существуют различные модели малоугловых и большеугловых границ, на основании которых можно рассчитать энергию дислокаций, которую необходимо включить в выражение (4). Особенно подробно этот вопрос исследовался в работах Овидько с сотрудниками [14,15], Владимировой, Романова [16] и Малыгина [17]. В настоящей работе мы его не рассматриваем.

Вычислим производную функции (4) по радиусу r , приравняв ее к нулю, и найдем, что экстремум (4) может удовлетвориться в двух случаях, а именно при

$$r_1 = \frac{\gamma\Omega}{2\xi} (1 + \sqrt{1 + \eta}), \quad (5)$$

$$r_2 = \frac{\gamma\Omega}{2\xi} (1 - \sqrt{1 + \eta}). \quad (6)$$

Корень r_2 мы рассматривать не будем, поскольку он не является физически обоснованным. Из выражения следует, что дислокация, находясь на поверхности подложки, уменьшает химическое сродство (пересыщение) ξ на величину $(1 + \sqrt{1 + \eta})$ по сравнению с пересыщением

на свободной от дислокации поверхности подложки. Скорость нуклеации зародышей новой фазы определяется Больцмановским распределением $I \sim \exp(-\Delta F^*/kT)$, в котором ΔF^* — свободная энергия (4) при $r = r_1$. Оценим величину η , входящую в подкоренное выражение (5). В работе [7] было показано, что в эпитаксиальных слоях GaN с вюртцитной структурой решетки наблюдаются дислокации трех типов: краевые (вектор Бюргерса b_e), смешанные (b_m, b_s) и винтовые нанотрубки (b_{nano}). Соответствующие им векторы Бюргерса равны $b_e = 1/3(11\bar{2}0)$ ($b_e = a$); $b_m = 1/3(11\bar{2}3)$ ($b_m = (c^2 + a^2)^{1/2}$, $b_m^2 = 3.66a^2$); $b_s = (0001)$ ($b_s = c$, $b_s^2 = 2.66a^2$); $b_{\text{nano}} = n \times b_s$, n может принимать значения $n = 1, 2, \dots$; $a = 0.312 \text{ nm}$, $c = 0.519 \text{ nm}$. Расчет, проведенный в [7], показал, что на грани (0001) GaN для нанотрубок с $n = 2$ $\Delta\mu_{0001}^* \sim 1 \cdot 10^{-19} \text{ J}$, а для одиночной дислокации $\Delta\mu_{(0001)}^* \sim 4 \cdot 10^{-19} \text{ J}$. Как правило, значение величины $\ln[P_{\text{Ga}(\text{CH}_3)_3} P_{\text{NH}_3} / (P_{\text{CH}_4})^3 K_{\text{Eg}}^{\text{GaN}}]$ изменяется от нуля до единицы, поэтому при температуре порядка 1000°C , при которой происходит рост GaN, величина химического сродства лежит в пределах $0 \leq \xi \leq 2 \cdot 10^{-20} \text{ J}$. Таким образом, величина η для одиночной дислокации составляет ~ 0.05 , для пучка из двух дислокаций (нанотрубки) с $n = 2$ — $\eta \sim 0.2$, для $n = 3$ — $\eta \sim 0.5$, для $n = 4$ — $\eta \sim 0.8$. Если подставить эти значения формулу (5), то критический размер для $n = 2$ и 1 будет лишь незначительно различаться. Так, критический радиус r_1 зародыша, формирующегося вблизи дислокации с $n = 2$, будет незначительно превышать критический радиус зародыша, образующегося на свободной от дислокаций поверхности подложки. Однако с ростом числа n критический радиус начинает резко возрастать. Рассмотрим, как это скажется на изменении свободной энергии образования зародыша. Свободную энергию ΔF^* образования двумерного зародыша можно приближенно записать в виде

$$\Delta F^* \approx r^* \frac{h(1 + \sqrt{1 + \eta})}{2} \times \left[\frac{\pi\gamma}{2} (3 - \sqrt{1 + \eta}) + \frac{\kappa G^{\text{GaN}} b^2}{4\pi r_0} \right], \quad (7)$$

где r^* — критический радиус двумерного зародыша, образующегося на свободной от дислокаций поверхности подложки, $r^* = \gamma\Omega/\xi$; выше мы приняли, что $r_0 \sim a \sim b$. Формула (7) включает в себя два слагаемых (в квадратных скобках). Первое слагаемое показывает, что с ростом величины η , определяемой формулой (1), т.е. либо с ростом химического сродства, либо с ростом числа дислокаций, образующих нанотрубки, и, следовательно, уменьшением величины $\Delta\mu^*$ свободная энергия незначительно уменьшается. Это означает, что при зарождении новой фазы в области выхода дислокаций вклад члена в (4), содержащего поверхностную энергию, в зарождение также слабо уменьшается. Второе слагаемое, наоборот, с ростом величины $b_{\text{nano}} = n \times b_s$ возрастает как квадрат числа n . Уменьшает величину

химического сродства ξ и множитель $(1 + \sqrt{1 + \eta})$, стоящий в числителе (7) перед квадратной скобкой. Это приводит к росту ΔF^* . Из формулы (7) следует однозначный вывод, что только изменением пересыщения (химического сродства) невозможно добиться увеличения скорости нуклеации на дислокациях и их зарастания. Так, если при одном и том же значении вектора Бюргерса величина ξ возрастает, т.е., например, увеличиваются рабочие давления газов $P_{\text{Ga}(\text{CH}_3)_3}$, P_{NH_3} , то, с одной стороны, будут уменьшаться первое слагаемое и r^* . Однако, с другой стороны, будет уменьшаться и эффективное пересыщение, поскольку в соответствии с формулой (7) множитель $(1 + \sqrt{1 + \eta})$ будет возрастать. Поскольку величина η входит в подкоренное выражение, эти изменения в общем случае незначительны. Оценки показывают, что изменение пересыщения в разумных пределах лишь незначительно влияет на величину свободной энергии (7). Можно отметить с некоторой долей осторожности следующее. Дислокации „застопорили“ процесс зарождения в определенном положении и, изменить его, т.е. увеличить вероятность зарождения зародыша на дислокации, даже при постоянной величине $\Delta\mu$, не меняя температуру и состав газовой среды, а изменяя только давления рабочих газов, не представляется возможным. Отметим, что это утверждение справедливо только в рамках модели двумерного зарождения (4) (зарождение 3D-островков мы здесь не рассматриваем) и в том случае, если энергию дислокации можно записать исходя из модели Кабреры [8], т.е. в виде $E_{\text{dis}} = -\kappa A \ln(r/r_0)$. Эта энергия входит в последний член правой части уравнения (4). Таким образом, основное негативное влияние на зарождение островков будет оказывать последний член в выражении (7). Оценим влияние этого члена на скорость нуклеации I зародышей новой фазы. Согласно теории зарождения [9], величина I может быть представлена в виде $I \sim \exp(-\Delta F^*/kT)$. Сравним величину I при различных значениях ΔF^* со скоростью нуклеации на гладкой поверхности подложки I_{sub} . Примем, как и в [7], что модуль сдвига $G_{(0001)}^{\text{GaN}} \sim 113 \text{ GPa}$, коэффициент Пуассона $\nu_{(0001)} \sim 0.336$; значения векторов Бюргерса для винтовых нанотрубок b_{nano} приведены выше. Простейшие оценки дают следующее. При $n = 1$ величина $I \sim I_{\text{sub}} \cdot 10^{-0.7}$, при $n = 2$ — $I \sim I_{\text{sub}} \cdot 10^{-1}$; при $n = 3$ — $I \sim I_{\text{sub}} \cdot 10^{-2}$; при $n = 4$ — $I \sim I_{\text{sub}} \cdot 10^{-3}$; при $n = 5$ — $I \sim I_{\text{sub}} \cdot 10^{-4}$. Таким образом, с ростом числа n , т.е. с увеличением числа дислокаций, объединяющихся в нанотрубки, скорость нуклеации резко падает. Если одна дислокация лишь в десять раз уменьшает скорость нуклеации, то в случае $n = 5$ скорость нуклеации уменьшается на четыре порядка. Поскольку мы рассматриваем образование V -дефектов в слое GaN по мере увеличения его толщины (именно в слое GaN или вблизи перехода от слоя AlGaN к слою GaN согласно эксперименту и образуются V -дефекты), рост слоя GaN должен в соответствии с теорией роста кристаллов [10] осуществляться по механизму двумерного

зарождения ступеней и их последующего разрастания. Это означает, что величина I_{sub} может иметь весьма малое значение и уже при $n > 3$ скорость нуклеации I может сравниться с нулем, т.е. процесс зарождения полностью прекратится. Поверхность кристалла, находящаяся вдали от места образования пучка (нанотрубки) дислокаций, будет зарастать, а само место, где находится выход пучка дислокации зарастать не будет. В результате на месте выхода дислокации будет образовываться незарастающий „колодец“. Форма данного „колодца“ на поверхности GaN (0001), как показано в [7], вследствие гексагональной симметрии кристалла GaN будет напоминать перевернутую к поверхности слоя шестигранную пирамиду, расширяющуюся кверху. Это собственно и есть V -дефект. Ограничься V -дефекты на поверхности GaN будут плотноупакованными гранями (110). Именно этот процесс и наблюдался нами в эксперименте. На рис. 3, *b* хорошо видно, что V -дефект образуется на границе зерен, где формируется пучок дислокаций. Подобная картина наблюдалась для большинства исследуемых V -дефектов.

Отметим, что на тех участках поверхности GaN, на которых скорость нуклеации будет близка к нулю, может происходить процесс дальнейшего растворения V -дефектов. Этот процесс был рассмотрен в работе [7]. Для его исследования вместо зарождения двумерных островков (1), (2) необходимо рассмотреть обратный процесс — зарождение ямок травления. При этом выражение для свободной энергии (7), переписанное для ямки травления, будет практически совпадать с формулой (4) за исключением знака последнего члена $hA\kappa \ln(r/r_0)$. В случае зарождения ямок травления данный член войдет в уравнение (4) со знаком минус. Изменяясь и знаки подкоренных выражений в уравнениях (5) и (6) (подробнее см. в [7]). Для исследования процесса образования ямки травления согласно [7,8], следует сравнить найденную нами выше величину $\Delta\mu^*$ с химическим сродством растворения (не путать со сродством ξ , определяемым формулой (3)) ξ_{dis} , записанным для реакции (2),

$$\xi_{\text{dis}} = kT \ln \frac{P_{\text{NH}_3}^{0d} P_{\text{Ga}(\text{CH}_3)_3}^{0d}}{(P_{\text{CH}_4}^{0d})^3 K_{\text{eg}}^{\text{GaN}}}, \quad (8)$$

где $P_{\text{Ga}(\text{CH}_3)_3}^{0d}$, $P_{\text{NH}_3}^{0d}$ и $P_{\text{CH}_4}^{0d}$ — равновесные давления этих газов над дислокацией, которые могут превышать равновесные значения рабочих давлений $P_{\text{Ga}(\text{CH}_3)_3}^0$, $P_{\text{NH}_3}^0$ и $P_{\text{CH}_4}^0$ в газовой фазе, входящих в константу $K_{\text{eg}}^{\text{GaN}}$. Потенциал $\Delta\mu^*$ в случае растворения учитывает тот факт, что вблизи дислокации энергетический барьер для растворения GaN снижается. Снижение барьера зарождения V -дефектов связано с тем, что вблизи дислокации из-за воздействия упругих напряжений равновесные давления атомов могут превышать давления в газовой фазе.

Если $\xi_{\text{dis}} > \Delta\mu^*$, то V -дефекты будут образовываться в результате спонтанного нестационарного растворения поверхности пленки. Если $\xi_{\text{dis}} = \Delta\mu^*$, будет наблюдаться

устойчивый процесс спирального растворения поверхности пленки GaN вокруг винтовой дислокации или повторяющийся процесс двумерного зародышеобразования ямок травления, инициируемый краевой дислокацией. Эти процессы и ведут к образованию и дальнейшему развитию V -дефектов.

Таким образом, одновременно происходящие процессы замедления скорости зарождения островков новой фазы на нанотрубках и недосыщение по компонентам $P_{\text{Ga}(\text{CH}_3)_3}^{0d}$, $P_{\text{NH}_3}^{0d}$ в области дислокации приводят к интенсивному зарождению V -дефектов. Как следует из нашего рассмотрения, „залечить“ данные дефекты простым увеличением химического сродства (пересыщения) не представляется возможным из-за нелинейной зависимости свободной энергии (7) от пересыщения. Увеличение пересыщения, кроме того, может привести и к переходу от 2D-зарождения к образованию 3D-зародышей. Это в свою очередь приведет к зарождению новых дислокаций или границ зерен. В результате значение величины $\kappa G^{\text{GaN}} b^2 / 4\pi r_0$, входящей в формулу (7), возрастет. Для исключения образования V -дефектов необходимо изменить условия роста GaN таким образом, чтобы уменьшилось влияние дислокационных нанотрубок на величину свободной энергии образования зародыша (7). Именно этот эффект мы и наблюдали экспериментально, когда с одновременным уменьшением толщины слоя AlN и внедрением низкотемпературной вставки в слой GaN образование V -дефектов полностью исключалось.

4. Заключение

Исследования показали следующее.

1. Подложки эпитаксиального нано-SiC/Si (111), выращенные методом замещения атомов, пригодны для выращивания слоев GaN методом МОГФЭ и могут при соответствующей доработке технологии заменить подложки из сапфира и монокристаллического SiC.

2. Изменением технологии создания промежуточных слоев AlN можно добиться существенного снижения плотности V -дефектов в слоях GaN (вплоть до их полного исчезновения). Расчеты, проведенные в рамках развитой теоретической модели образования V -дефектов, показали, что, только предотвращая слияние дислокаций в нанотрубки, можно получить слой GaN, свободный от V -дефектов.

Авторы выражают глубокую признательность В.В. Антипову за подготовку образцов Si к синтезу SiC, В.П. Рубцу за получение электронограмм и И.П. Сошникову за помощь в их анализе.

Список литературы

- [1] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. J. Phys. D: Appl. Phys. **47**, 313 001 (2014).
- [2] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, Н.А. Феоктистов. ФТТ **56**, 1457 (2014).

- [3] Л.М. Сорокин, А.Е. Калмыков, В.Н. Бессолов, Н.А. Феоктистов, А.В. Осипов, С.А. Кукушкин, Н.В. Веселов. Письма в ЖТФ **37**, 7, 72 (2011).
- [4] В.Н. Бессолов, Ю.В. Жиляев, Е.В. Коненкова, Л.М. Сорокин, Н.А. Феоктистов, Ш. Шарофидинов, М.П. Щеглов, С.А. Кукушкин, Л.И. Метс, А.В. Осипов. Письма в ЖТФ **36**, 11, 17 (2010).
- [5] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, С.Г. Жуков, Е.Е. Заварин, В.В. Лундин, М.А. Сеницын, М.М. Рожавская, А.Ф. Цацульников, С.И. Трошков, Н.А. Феоктистов. Письма в ЖТФ **38**, 6, 90 (2012).
- [6] P. Gibart. Rep. Prog. Phys. **67**, 667 (2004).
- [7] V.N. Bessolov, E.V. Konenkova, A.V. Zubkova, A.V. Osipov, T.A. Orlova, S.N. Rodin, S.A. Kukushkin. Mater. Phys. Mech. **21**, 3, 266 (2014).
- [8] К. Сангвал. Травление кристаллов (теория, эксперимент, применение). Мир, М. (1990). 496 с.
- [9] R. Zuo, H. Yu, N. Xu, X. He. ECS J. Solid State Sci. Technol. **1**, 1, P 46 (2012).
- [10] A. Hirakoa, M. Yoshitania, M. Nishibayashia, Y. Nishikawab, K. Ohkawa. J. Cryst. Growth **931**, 237 (2002).
- [11] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. УФН **168**, 1083 (1998).
- [12] А.А. Чернов, Е.И. Гиваргизов, Х.С. Багдасаров, В.А. Кузнецов, Л.Н. Демьянец, А.Н. Лобачев. Современная кристаллография. Т. 3. Образование кристаллов. Наука, М. (1980). 411 с.
- [13] А. Келли, Г. Гровс. Кристаллография и дефекты в кристаллах. Мир, М. (1974). 496 с.
- [14] М.Ю. Гуткин, И.А. Овидько. ФТТ **42**, 1948 (2002).
- [15] М.Ю. Гуткин, И.А. Овидько. Физическая механика деформируемых наноструктур. Т. II. Янус, СПб (2005). 352 с.
- [16] В.И. Владимиров, А.Е. Романов. Дисклинации в кристаллах. Наука, Л. (1986). 224 с.
- [17] Г.А. Малыгин. ФТТ **37**, 2281 (1995).