

03

Эффект воздействия *n*- и *p*-типа проводимости подложки Si(100) с буферным слоем SiC на механизм роста и структуру эпитаксиальных слоев полуполярных AlN и GaN

© В.Н. Бессолов^{1,2}, А.С. Гращенко¹, Е.В. Коненкова^{1,2}, А.В. Мясоедов², А.В. Осипов^{1,3},
А.В. Редьков¹, С.Н. Родин², В.П. Рубец⁴, С.А. Кукушкин^{1,3}

¹ Институт проблем машиноведения РАН,
Санкт-Петербург, Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

³ Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет
информационных технологий, механики и оптики,
Санкт-Петербург, Россия

⁴ Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет),
Санкт-Петербург, Россия

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

(Поступила в Редакцию 16 апреля 2015 г.)

Обнаружен новый эффект влияния типа легирования подложки Si(100) с пленкой SiC на механизм роста и структуру эпитаксиальных слоев AlN и GaN. Экспериментально показано, что механизм роста слоев AlN и GaN на поверхности эпитаксиального SiC, синтезированного методом замещения атомов на подложках Si *n*- и *p*-типа проводимости, принципиально различен. Обнаружено, что на поверхности SiC/Si(100) полуполярные слои AlN и GaN растут в эпитаксиальной структуре на подложке *p*-Si и в поликристаллической — на *n*-Si. Предложен новый метод синтеза эпитаксиальных полуполярных слоев AlN и GaN методом хлоридно-гидридной эпитаксии на кремниевой подложке.

В.Н. Бессолов, А.С. Гращенко, Е.В. Коненкова, А.В. Осипов, А.В. Редьков, С.А. Кукушкин благодарят за финансовую поддержку Российский научный фонд (грант № 14-12-01102).

1. Введение

Эпитаксиальные структуры на основе полуполярного нитрида галлия играют важную роль при создании светодиодов [1] и лазерных диодов [2]. Среди различных материалов (Al₂O₃, SiC, Si) кремний является наиболее привлекательной подложкой для таких оптоэлектронных структур. Это обусловлено возможностью использования подложек Si больших (до 300 mm) размеров, их низкой стоимостью, хорошей электрической и тепловой проводимостью. Полуполярным слоям и структурам GaN, синтезированным на кремниевой подложке, в последнее время уделяется пристальное внимание [3–5].

В цикле работ [3,4] был развит и запатентован [6] метод выращивания полуполярных слоев AlN и GaN на поверхности буферного слоя SiC, синтезированного новым методом твердофазного замещения атомов [7,8] на (100) Si-подложках, разориентированных на 4° в сторону направления <011>. В этих работах экспериментально и теоретически было доказано, что возможность получения полуполярных слоев AlN и GaN высокого качества связана именно с особенностями синтеза SiC по методу [7,8]. Идейной основой данного метода является процесс замещения части атомов Si внутри кремниевой подложки атомами углерода. Одним из важнейших преимуществ nano-SiC, синтезированного при помощи

данной методики, является уникальная возможность создания специального типа подложек для выращивания полуполярных слоев гексагональных кристаллов. При выращивании SiC на поверхности (100) Si-подложек, разориентированных на 4° в сторону направления <011>, вместо первоначальных ступеней роста на поверхности подложки Si, ограниченных плоскостями (011), формируются продольные клинообразные плоскости карбида кремния с образованием угла ~ 55° по отношению к плоскости (100). В общем случае поверхность Si(100) со слоем SiC состоит из массива параллельных ступеней SiC, представляющих собой треугольные призмы [3,4,6]. Отметим, что поскольку симметрия подобных призм характерна как для кубических, так и для гексагональных кристаллов, т.е. симметрия не вырождена. Это означает, что на данных поверхностях могут расти кристаллы как с кубической симметрией, так и с гексагональной. И зависеть структура кристаллов, что весьма важно, будет только от термодинамических условий, т.е. от температуры и плотностей падающих потоков компонентов, из которых растет слой. Если при данных условиях устойчива гексагональная модификация, то будет расти гексагональная модификация, если устойчива кубическая структура, то будет расти кубическая. Это открывает новые перспективы для выращивания гексагональных полуполярных кристаллов.

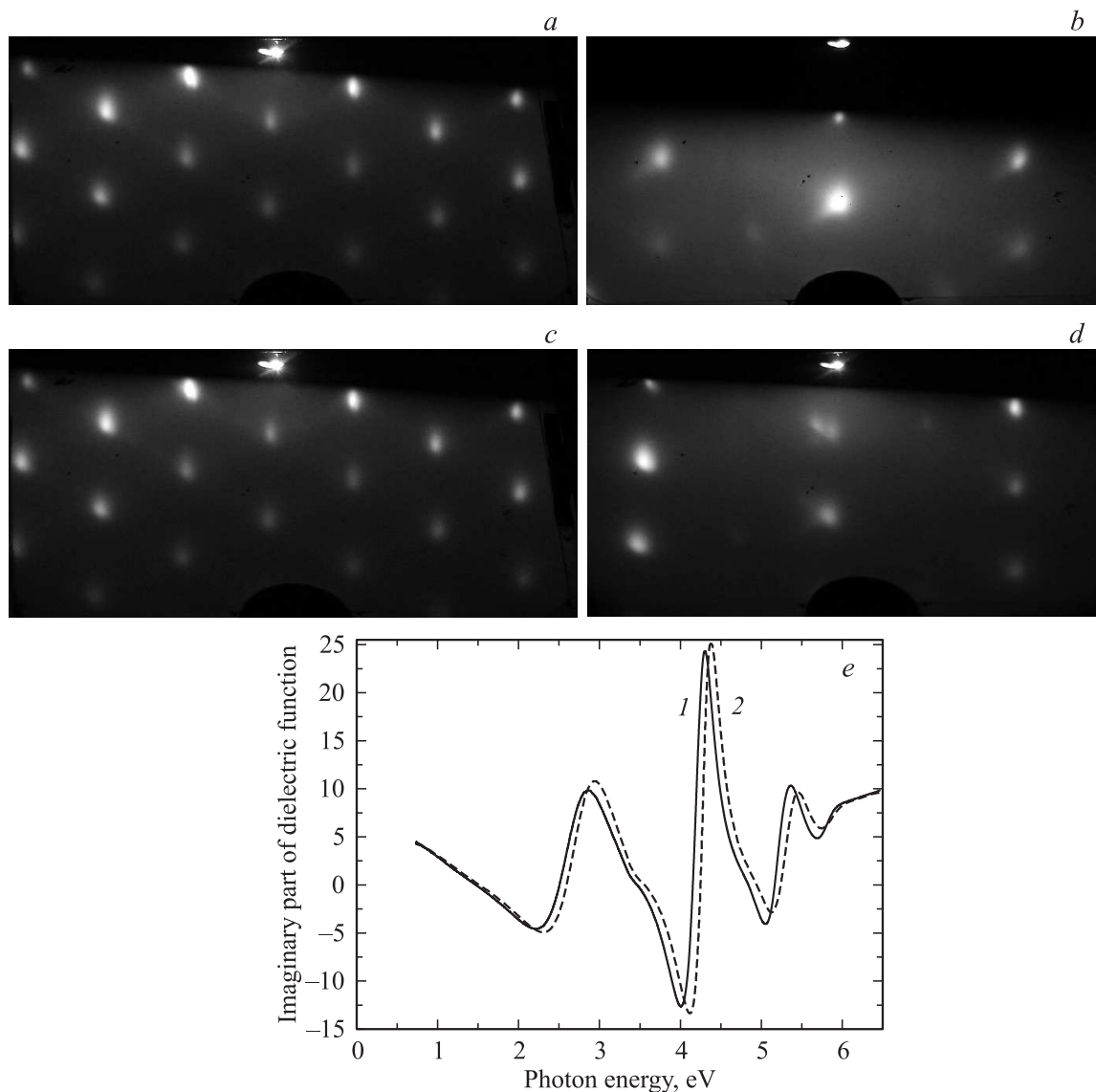


Рис. 1. Электронограммы на отражение (*a–d*) для структур типа *N* (*a,b*) и *P* (*c,d*). *e* — мнимые части диэлектрической проницаемости эллипсограмм для двух типов структур: *N* (кривая 1) и *P* (кривая 2).

В работах [3,4], однако, использовались только подложки *p*-типа Si(100). Ранее проведенные исследования [7,8] показали, что в процессе синтеза SiC на начальной стадии образуются дилатационные диполи — устойчивые комплексы, состоящие из упруго притягивающихся центров дилатации (атома углерода в межузельной позиции и кремниевой вакансии). При этом атом углерода, находящийся в межузельной позиции, имеет два неспаренных электрона [7]. Этот факт дает нам основание полагать, что структура *n*- и *p*-типа проводимости подложек Si со слоем SiC может быть существенно различной, и, как следствие, это различие будет сказываться и на структуре выращиваемых слоев AlN и GaN.

В связи с этим цель настоящей работы состоит в выявлении особенностей роста полуполярных слоев AlN

и GaN на поверхности (100) подложек Si *n*- и *p*-типа проводимости, разориентированных на 4° в сторону направления $\langle 011 \rangle$, покрытых слоем SiC (по методу замещения атомов).

2. Методика синтеза

Для роста слоев AlN и GaN использовались кремниевые подложки с базовой плоскостью (100), разориентированные на 4° в сторону направления $\langle 011 \rangle$. Синтез пленок SiC проводился методом [7,8] на подложках кремния *n*- и *p*-типа проводимости. Условия синтеза пленок SiC представлены в таблице, где структуры SiC, синтезированные на *n*-Si(100), обозначены как структуры *N*-типа, а синтезированные на *p*-SiC — как

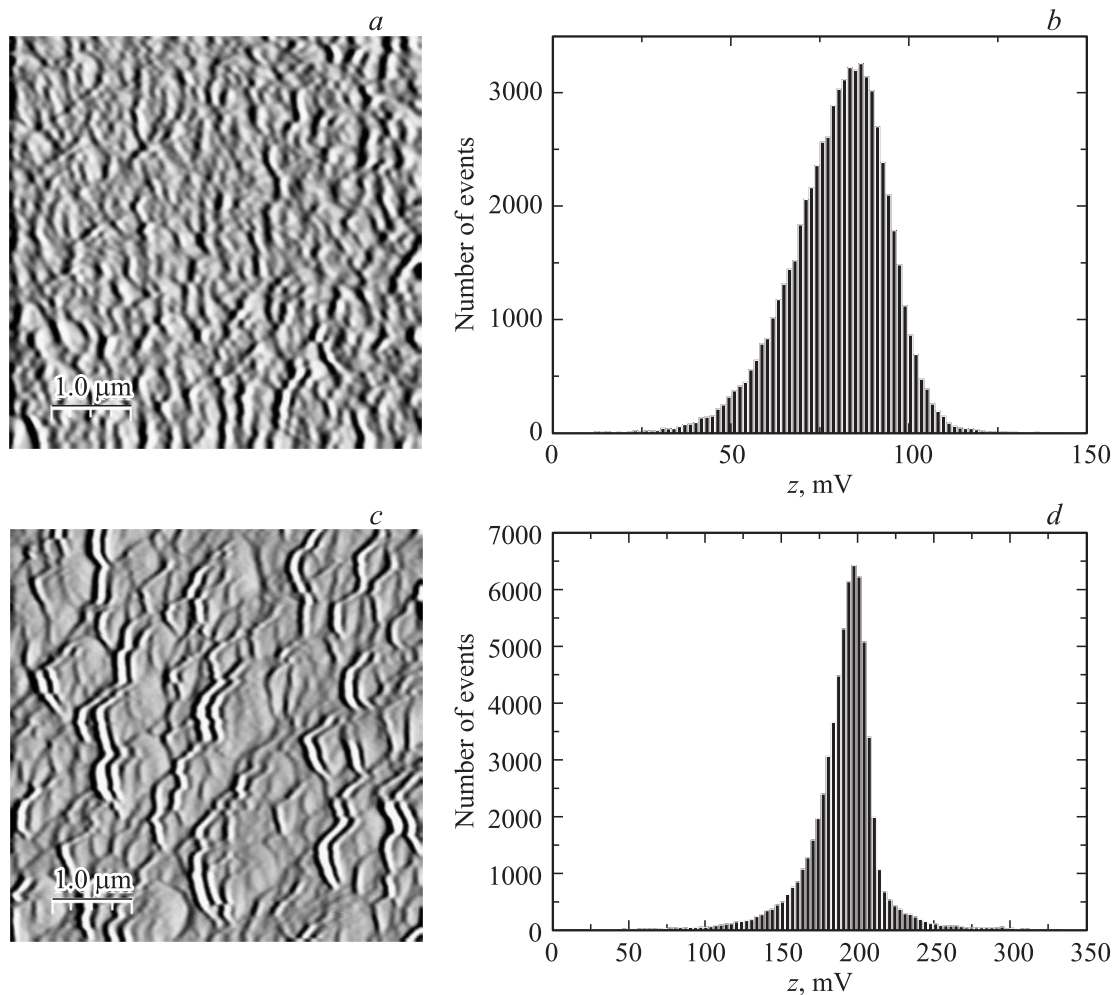


Рис. 2. AFM-изображения (*a, c*) и соответствующие им распределения блоков AlN по вертикальному размеру (*b, d*) для структур типа *N* (*a, b*) и *P* (*c, d*).

структуры *P*-типа. Отметим, что в общей сложности было проведено несколько десятков экспериментов при одинаковых условиях синтеза. Данные, полученные нами во всех экспериментах, полностью совпали. В настоящей работе в качестве иллюстрации мы описываем только два результата из проведенной нами серии исследований.

Структура и состав пленок SiC были изучены методом эллипсометрии и электронографии. На рис. 1 приведены электронограммы и мнимые части диэлектрической проницаемости эллипсометрических спектров данных пленок. Электронограммы были получены с поверхности (100) SiC/Si в проекции на ось зоны $\langle 011 \rangle$ (рис. 1, *a, c*) и проекции на ось зоны $\langle 310 \rangle$ (рис. 1, *b, d*). Точечные рефлексы электронограммы образца типа *N* однозначно указывают на то, что в проекции на ось зоны $\langle 011 \rangle$ и в проекции на ось зоны $\langle 310 \rangle$ на поверхности Si лежит слой гранецентрированного кубического кристалла SiC, т.е. на Si *n*-типа присутствует только политип 3C-SiC с небольшой долей двойниковой фазы. На это указывают дополнительные слабые рефлексы. Структуру двойников мы опишем в следующей работе.

Характер электронограмм образца типа *P* (рис. 1, *c, d*) показывает иную картину. Хорошо видно, что структура рефлексов от этого образца слегка изменилась. Они стали более вытянутыми. Двойниковые структуры отсутствуют. Особенно сильны изменения в области

Характеристики синтеза двух типов структур: *N* — SiC/*n*-Si(100), *P* — SiC/*p*-Si(100)

Характеристика синтеза SiC	Тип	
	<i>N</i>	<i>P</i>
Марка Si	КЭФ-5.4	КДБ-10
Температура синтеза, °C	1250	1250
Время синтеза, min	20	20
Общее давление газовой смеси (Co + SiH ₄), Torr	0.6	0.6
Скорость потока газовой смеси, cm ³ · min ⁻¹	12	12
Содержание силана (SiH ₄) в смеси, %	25	25

проекции на ось зоны $\langle 310 \rangle$ (рис. 1, *d*). Расшифровка электронографических рефлексов будет сделана нами в отдельной публикации.

Из эллипсограмм (рис. 1, *e*, кривые 1 и 2) следует, что существенных различий в структуре слоев SiC на образцах типа *N* и *P* не наблюдается. Эти образцы различаются лишь толщиной. Так, согласно эллипсометрическим спектрам, толщина слоя SiC на образце типа *N* примерно соответствует 120 nm, а толщина слоя на образце типа *P* — 110 nm. Расчеты, проведенные с использованием эллипсометрической модели, показали, что и пленка SiC на образце типа *N*, и пленка на образце типа *P* содержат примерно 3% от плотности SiC остаточных, не превратившихся в молекулы SiC атомов углерода и вакансий Si, связанных в упругие дилатационные диполи [7,8].

Итак, согласно электронографическим данным, слой SiC на образце типа *P* отличается от слоя SiC на образце типа *N*. Он обладает несколько иной структурой. Вполне возможно, что на образцах SiC, выращенных на Si *p*-типа, присутствует гексагональная фаза α -SiC. Ранее в работе [7] было показано, что на поверхности (111) Si методом замещения атомов при определенных условиях можно синтезировать гексагональные полиморфы SiC. В дальнейшем мы предполагаем провести специальное, более детальное исследование структуры слоев SiC, выращенных на подложках Si *n*- и *p*-типа. В то же время с точки зрения эллипсометрии в целом образцы близки по структуре и незначительно отличаются друг от друга толщиной.

Далее на синтезированных структурах SiC/Si типа *N* и *P* (см. таблицу) методом хлоридно-гидридной эпитаксии (HVPE) [9] были выращены слои AlN толщиной $\sim 4 \mu\text{m}$ и слои GaN толщиной $\sim 10 \mu\text{m}$. Пленки GaN выращивались на предварительно осажденных на поверхность SiC буферных слоях AlN толщиной $\sim 300 \text{ nm}$. Температура эпитаксии слоев AlN была 1080°C , а слоев GaN — 1050°C . Структуры AlN/SiC/*n*-Si(100), AlN/SiC/*p*-Si(100) и GaN/AlN/SiC/*p*-Si(100) были исследованы методами атомно-силовой микроскопии (AFM), сканирующей электронной (SEM) и просвечивающей электронной (TEM) микроскопии, а также методом рентгеновской дифрактометрии.

3. Результаты исследований

Изображения поверхности слоя AlN и соответствующие им распределения блоков пленки AlN, полученные при помощи AFM, представлены на рис. 2, *a-d*. Из этих данных однозначно следует, что при росте пленок AlN в одинаковых технологических условиях, т.е. при одной и той же температуре подложки, одинаковых соотношениях входящих потоков газов и степени разориентации подложки Si(100), средний вертикальный размер блоков AlN и степень его ориентации существенно различны для слоев AlN, выращенных на структурах типа *N*

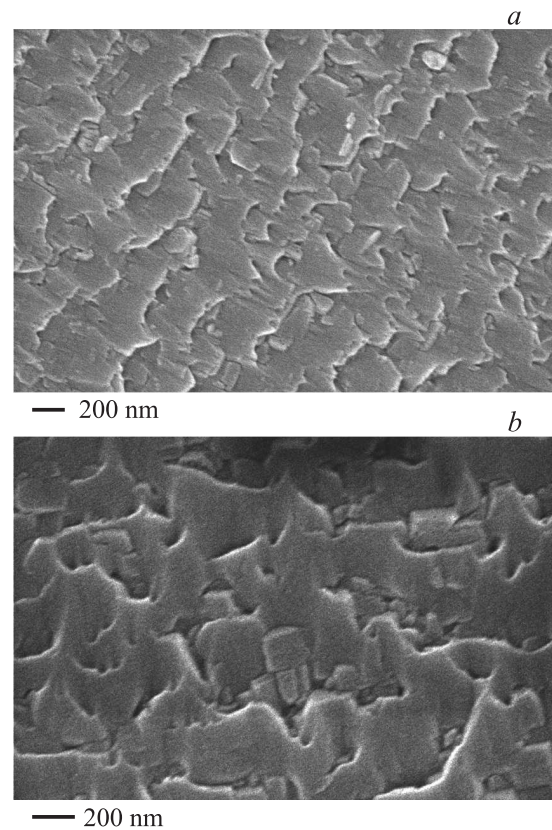


Рис. 3. SEM-изображения поверхности AlN, выращенной на структурах типа *N*(*a*) и *P* (*b*).

и *P*. Отметим, что средний размер блоков составляет $\sim 100 \text{ nm}$ при выращивании слоев на структуре типа *N* и 200 nm при выращивании на структуре типа *P*. SEM-изображение поверхности AlN подтверждает вывод, полученный методом AFM (рис. 2), и доказывает, что горизонтальный размер блоков слоя, синтезированного на *p*-Si(100), больше, чем для синтезированного на *n*-Si(100) (рис. 3, *a, b*).

Морфология структур слоев AlN на рис. 3, *a*, и *b* в целом весьма схожа. Эти структуры очень похожи на „чешуйки“ тающего весеннего снега, находящегося на солнечной стороне. Однако хорошо видно и их различие. Морфология слоев на рис. 3, *a* более плоская: слои AlN образуют плоскую волнообразную структуру. Они расположены почти параллельно плоскости подложки, в то время как слои структуры, изображенной на рис. 3, *b*, приподняты над плоскостью подложки, блоки AlN более массивные.

Электронографические данные, полученные для тонких ($\sim 300 \text{ nm}$) слоев AlN, однозначно свидетельствуют о различной картине начальных стадий роста слоев AlN на подложках *n*- и *p*-типа. Так, структура AlN/SiC/*n*-Si(100) (рис. 4, *a*) типа *N* является текстурой с большой долей примеси поликристаллической фазы. Слои AlN на структуре типа *P* (рис. 4, *b*) также имеют небольшую долю текстурированной фазы, однако поли-

кристаллической фазы в этой структуре не просматривается. Основные рефлексы свидетельствуют о том, что слой AlN является эпитаксиальным и состоит из большого числа кристаллических блоков (рис. 4, *b*).

Рентгенодифракционные измерения, проведенные нами, показали, что только на поверхности SiC, выращенного на подложке Si(100) *p*-типа, формируются упорядоченные слои нитридов галлия и алюминия с отклонением слоя от полярного положения оси *c* вюрцитного кристалла. ТЕМ-изображения скола структуры AlN/SiC/*p*-Si(100) (рис. 5), а также SEM (рис. 6, *a, b*) и TEM (рис. 6, *c*) структуры GaN/AlN/SiC/*p*-Si(100) показывают, что AlN и GaN растут в полуполярном направлении, причем полярная ось *c* нитрида галлия параллельна на-

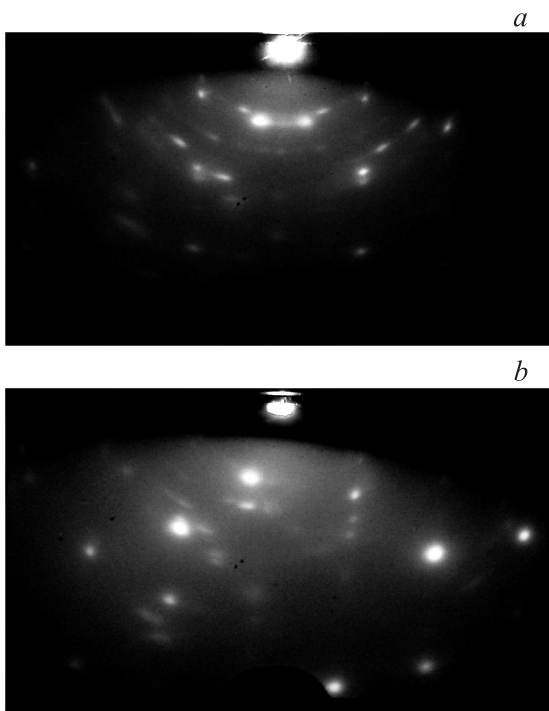


Рис. 4. Электронограммы AlN, выращенного на структурах типа *N* (*a*) и *P* (*b*).

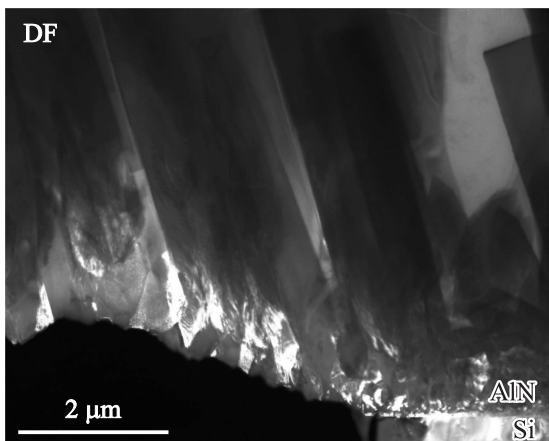


Рис. 5. ТЕМ-изображение скола AlN/SiC/*p*-Si(100).

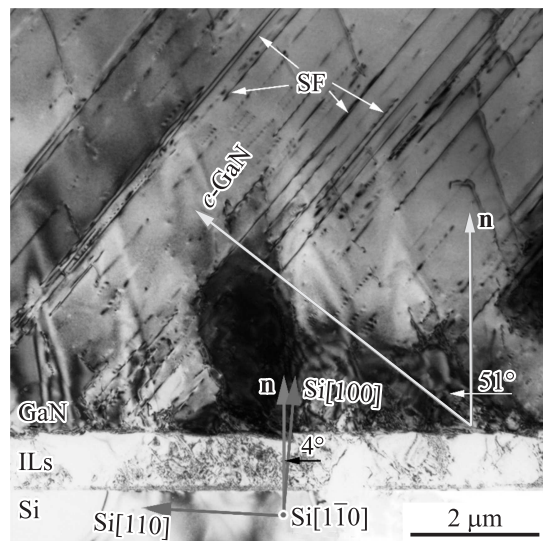
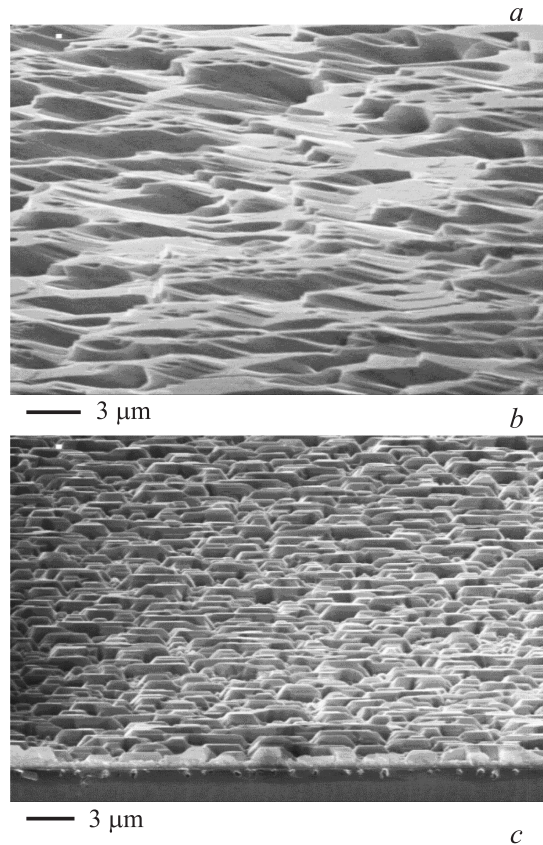


Рис. 6. SEM-изображения поверхности слоя GaN, синтезированной в одном процессе AlN/SiC/*p*-Si (*a*) и AlN/SiC/*n*-Si (*b*). *c* — TEM-изображение поперечного сечения гетероструктуры GaN/AlN/SiC/*p*-Si(100) с разориентацией поверхности на 4° в направлении $\langle 011 \rangle$, *n* — нормаль к плоскости подложки, ILs — промежуточные слои SiC и AlN, стрелками в слое нитрида галлия отмечены дефекты упаковки (SF).

правлению $[\bar{1}11]$ кремниевой подложки, т.е. отклонение слоя от полярного положения оси *c* вюрцитного кристалла составляет около 55° без учета разориентации подложки (рис. 6).

4. Выводы

Экспериментально обнаружено существенное различие в механизмах роста слоев AlN и GaN на поверхности пленок SiC, синтезированных методом замещения атомов на подложках Si(100) *n*- и *p*-типа проводимости.

Экспериментально установлено, что при применении метода HVPE слои AlN и GaN растут в полуполярном направлении только на поверхности слоев SiC, синтезированных на подложках Si(100) *p*-типа проводимости.

С помощью экспериментов доказано, что на подложках Si(100) *n*-типа проводимости со слоем SiC образуются поликристаллические слои AlN и GaN.

На основании полученных результатов предложен новый метод выращивания эпитаксиальных полуполярных нитридов алюминия и галлия на кремниевой подложке *p*-типа проводимости со слоем нано-SiC, синтезированного с использованием технологии замещения атомов кремниевой подложки.

Авторы выражают глубокую признательность В.В. Антипову за подготовку образцов Si к синтезу SiC, С.Г. Жукову и Н.А. Феоктистову за помощь в синтезе образцов SiC и И.П. Сошникову за помощь в их анализе.

Список литературы

- [1] Y. Zhao, Q. Yan, D. Feezell, K. Fujito, Ch.G. Van de Walle, J.S. Speck, S.P. DenBaars, S. Nakamura. *Opt. Express* **21**, A53 (2013).
- [2] M.C. Schmidt, K.-Ch. Kim, H. Sato, N. Fellows, H. Masui, S. Nakamura, S.P. DenBaars, J.S. Speck. *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, L190 (2007).
- [3] V.N. Bessolov, E.V. Konenkova, S.A. Kukushkin, A.V. Osipov, S.N. Rodin. *Rev. Adv. Mater. Sci.* **38**, 75 (2014).
- [4] V.N. Bessolov, E.V. Konenkova, S.A. Kukushkin, A.V. Myasoedov, S.N. Rodin, A.V. Osipov, M.P. Shcheglov. *Mater. Phys. Mech.* **21**, 71 (2014).
- [5] A. Dadgar. *Phys. Status Solidi B*, **252**, 1063 (2015).
- [6] В.Н. Бессолов, Е.В. Коненкова, С.А. Кукушкин, А.В. Лукьянов, А.В. Осипов. Патент № 254046. Приоритет 09.08.2013 г.
- [7] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **47**, 313 001 (2014).
- [8] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, Н.А. Феоктистов. *ФТТ* **56**, 1457 (2014).
- [9] В.Н. Бессолов, Ю.В. Жилиев, Е.В. Коненкова, Н.К. Полетаев, Ш. Шарофидинов, М.П. Щеглов. *Письма в ЖТФ* **38**, 21 (2012).