

# Особенности начальных стадий роста GaN на подложках Si(111) при молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией азота

© А.М. Мизеров, С.Н. Тимошнев, М.С. Соболев, Е.В. Никитина, К.Ю. Шубина, Т.Н. Березовская, И.В. Штром, А.Д. Буравлев

Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: andreymizerov@rambler.ru

(Получена 25 апреля 2018 г. Принята к печати 7 мая 2018 г.)

Представлены результаты исследований влияния на кинетику роста и полярность слоев GaN/Si(111) начальных условий при молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией азота — условий нитридации подложки Si(111), температуры роста GaN, стехиометрических условий роста GaN. Экспериментально установлено, что оптимальными начальными условиями эпитаксии GaN на подложках Si(111) является высокотемпературная нитридация подложки Si(111), проводимая непосредственно перед ростом GaN. Показана возможность управления полярностью GaN за счет соответствующего выбора роста в условиях с N- или Ga-обогащением на начальной стадии эпитаксии GaN/Si(111).

DOI: 10.21883/FTP.2018.12.46751.30

## 1. Введение

Наличие встроенного электрического поля, термическая и химическая стабильность широкозонных полупроводниковых соединений на основе GaN, имеющих, как правило, гексагональную кристаллическую решетку, делают их перспективными материалами для создания СВЧ электронных и оптоэлектронных устройств, а также различных комбинаций этих приборов в единых монолитных интегральных схемах [1,2].

Преимущество использования для эпитаксии гетероструктур на основе GaN подложек кремния, основного материала современной электроники, обусловлено его физическими свойствами, экономической доступностью пластин монокристаллического кремния высокого качества с диаметром вплоть до 450 мм. Кроме того, отсутствие полярности у подложки Si позволяет выращивать на ней как Ga-, так и N-полярные гетероструктуры на основе GaN. Хорошо известно, что в большинстве случаев используются Ga-полярные соединения, так как они обычно имеют лучшие морфологические и электрофизические характеристики. Однако существует целый ряд приложений, где N-полярные соединения имеют преимущества. Так, например, в N-полярных транзисторных гетероструктурах GaN/AlGaIn направление поля внутренней поляризации создает энергетический барьер, который препятствует „выбросу“ электронов из канала в буферный слой, что имеет потенциальные преимущества по сравнению с Ga-полярными транзисторными гетероструктурами GaN/AlGaIn, в которых такого барьера не образуется [3]. Кроме того, большая эффективность встраивания индия при росте N-полярных твердых растворов в InGaIn по сравнению с Ga-полярными позволяет использовать более высокие температуры роста при эпитаксии N-полярных наногетероструктур InGaIn/GaN с высоким содержанием In, что ведет к их более высокому кристаллическому качеству [4].

При эпитаксии соединений нитридов элементов III группы на подложке из кремния управление полярностью возможно за счет выбора начальных условий роста. Известно, что рост металл-полярных слоев наблюдается в случае предэпитаксиального нанесения на подложку уже нескольких монослоев ( $\sim 1-2$  МС) промежуточного слоя атомов III группы (как правило, это слой Al), в то время как отсутствие такого слоя приводит к росту N-полярных слоев нитридных соединений [5-7].

Одной из ключевых проблем, сдерживающей развитие технологии роста „GaN-на-кремнии“, является сильное рассогласование параметров кристаллических решеток и различие коэффициентов термического расширения материалов. Это может приводить к возникновению большого числа различных дефектов и даже к растрескиванию гетероструктур при эпитаксиальном выращивании. Кроме того, взаимодиффузия атомов металлов III группы и кремния может приводить к образованию проводящего слоя *p*-типа проводимости в подложке Si, а также к травлению подложки Si [8].

Таким образом, для получения высококачественных соединений на основе GaN на Si(111) необходима разработка технологии, обеспечивающей эффективную релаксацию напряжений несоответствия кристаллических решеток этих материалов и ограничивающая взаимодиффузию Ga и Si во время роста буферных слоев GaN/Si(111). Недавно было показано, что один из подходов, которые могут быть для этого использованы, заключается в формировании тонкого переходного слоя  $Si_xN_y$  (аморфного или кристаллического) на поверхности подложки Si(111) во время ее нитридации в потоке активированных частиц азота непосредственно перед ростом GaN [9,10]. Тем не менее до настоящего времени детального исследования процессов, происходящих при формировании слоев нитридов на нитридированных подложках Si(111), в первую очередь связанных

с управлением полярностью синтезируемых соединений, практически не проводилось.

В работе представлены результаты исследований влияния на кинетику роста и полярность слоев GaN/Si(111) начальных условий молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией азота (МПЭ ПА) — условий нитридации подложки Si(111), температуры роста, соотношения потоков.

## 2. Эксперимент

Эпитаксиальные слои GaN выращивались методом МПЭ ПА на установке промышленного типа Veeco Gen 200, позволяющей использовать во время одного ростового процесса одновременно до 7 трехдюймовых пластин. Для активации азота использовался высокочастотный (13.56 МГц) плазменный источник Riber RFN 50/63. Следует отметить, что при использовании метода МПЭ ПА возможно осуществлять формирование как наноклончатых слоев GaN (в условиях обогащения азотом), так и относительно гладких слоев (при условиях обогащения металлом). Кроме того, эффективность активации молекулярного азота при МПЭ ПА не зависит от температуры подложки, что позволяет изменять температуру роста GaN в широких пределах — от экстремально низких до максимально возможных для данной технологии значений  $\sim 900^\circ\text{C}$ .

Для роста нелегированных слоев GaN использовались полуизолирующие подложки Si(111) (удельное сопротивление  $R > 10\,000\ \text{Ом/см}$ ), прошедшие предварительную химическую подготовку по методу Ширази [11]. Удаление защитного слоя оксида кремния с подложек Si(111) осуществлялось во время их отжига в ростовой камере при температуре  $T_S = 850^\circ\text{C}$  в течение 30 мин и определялось по появлению на картине дифракции отраженных быстрых электронов реконструкций ( $7 \times 7$ ). После этого подложки Si(111) были нитридованы при различных температурах в интервале  $T_N = 400\text{--}850^\circ\text{C}$ , временах  $t_N = 0\text{--}60$  мин и фиксированном потоке активированного азота, соответствующем эквивалентной скорости роста GaN  $F_N \sim 0.1\ \text{мкм/ч}$  с целью формирования переходного слоя нитрида кремния на подложках Si(111).

Для наблюдения *in situ* за зарождением и изменением морфологии поверхности при формировании слоев GaN/Si(111) использовался метод дифракции отраженных быстрых электронов (ДОБЭ). Для исследований *ex situ* морфологии поверхности выращенных образцов GaN/Si(111) использовался растровый электронный микроскоп (РЭМ) Zeiss Supra 25. Исследования электрических свойств образцов с помощью метода Холла проводили на установке Eсорia HMS-3000. Спектры фотолуминесценции (ФЛ) образцов GaN/Si(111) исследовались с помощью спектрометра, собранного на базе монохроматора МДР-204-2 (ООО ЛОМО Фотоника). ФЛ возбуждалась непрерывным гелий-кадмиевым лазером с энергией фотонов 3.83 эВ, плотность мощности

возбуждения составляла  $\sim 10\ \text{Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ . Полярность выращенных слоев определялась с помощью разработанной методики травления образцов в КОН [12].

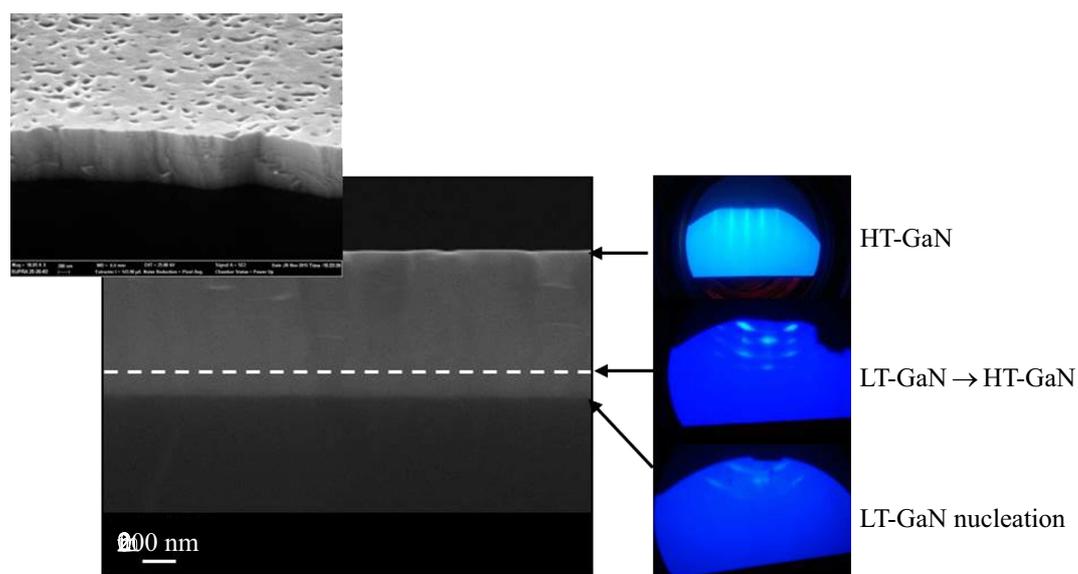
## 3. Результаты и обсуждение

Непосредственный синтез методом МПЭ ПА слоев GaN на нитридованных подложках Si(111) состоял из двух стадий: сначала выращивался зародышевый слой GaN в низкотемпературном режиме (LT-GaN) толщиной 200 нм при различных температурах  $T_S = 400\text{--}650^\circ\text{C}$ , соотношении потоков галлия и активированного азота 1 : 1. После этого выращивался основной слой GaN в высокотемпературном режиме (HT-GaN) толщиной 600 нм при  $T_S = 730^\circ\text{C}$ , соотношении потоков атомов V и III групп, равным 6.

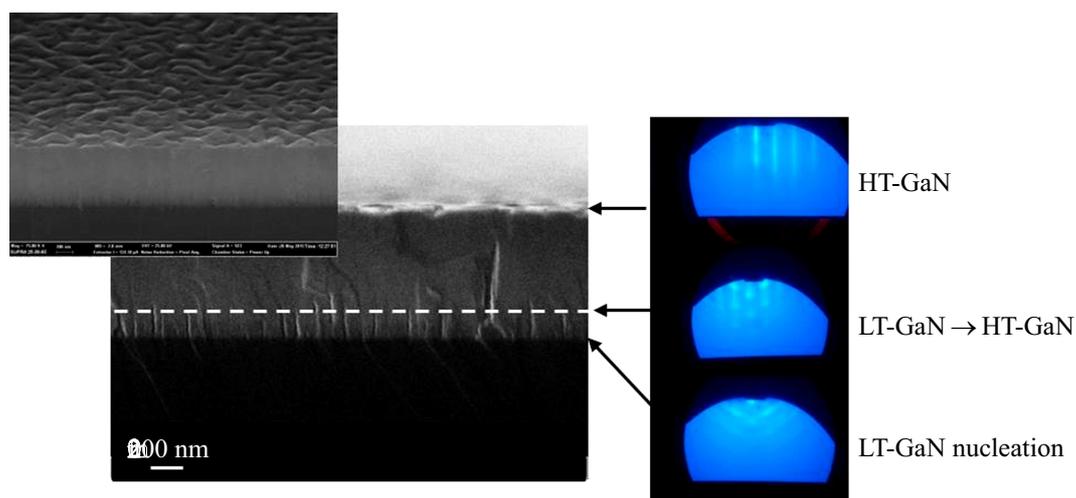
Было обнаружено, что при росте GaN на подложках Si(111) без предэпитаксиальной нитридации подложки или после высокотемпературной нитридации ( $T_N = 850^\circ\text{C}$ ), начало роста сопровождалось снижением интенсивности исходной картины ДОБЭ, наблюдаемой от подложки, с последующим формированием характерной для зарождения разориентированных по отношению друг к другу зерен LT-GaN „поликристаллической“ картины ДОБЭ (см. рис. 1 и 2). Эта картина наблюдалась до температуры, не превышающей  $T_S = 650^\circ\text{C}$ . В процессе роста LT-GaN происходило постепенное формирование „точечной“ картины ДОБЭ, характерной для роста сплошного слоя LT-GaN с развитой морфологией поверхности (рис. 1, 2). Дальнейший рост основного слоя HT-GaN при  $T_S = 730^\circ\text{C}$  сопровождался переходом от „точечной“ к „линейчатой“ картине ДОБЭ, свидетельствующим о переходе от наноклончатого к двумерному росту слоя HT-GaN (рис. 1, 2).

При этом в случае роста LT-GaN на подложке Si(111) после низкотемпературной нитридации,  $T_N = 400\text{--}800^\circ\text{C}$ , было обнаружено, что при увеличении времени нитридации  $t_N$  от 0 до 30 мин температуру начала роста LT-GaN необходимо снижать от 650 до  $400^\circ\text{C}$ , поскольку при более высоких значениях  $T_S$  начало роста сопровождалось формированием статичного диффузного фона на картинах ДОБЭ, характерного для поверхности образцов со сформированным слоем чистого Ga. Во время начала роста LT-GaN при  $T_S = 400^\circ\text{C}$  первоначально наблюдалось исчезновение рефлексов исходной картины ДОБЭ, наблюдаемой от подложки. Далее возникали полукольца, свидетельствующие о возможном формировании аморфного слоя LT-GaN (рис. 3). Последующий рост LT-GaN сопровождался переходом от „аморфной“ к „поликристаллической“ картине ДОБЭ (рис. 3). В процессе роста основного слоя HT-GaN наблюдался переход от „поликристаллической“ к „точечной“ картине ДОБЭ, что свидетельствовало о начале коалесценции разориентированных по отношению друг к другу зерен HT-GaN.

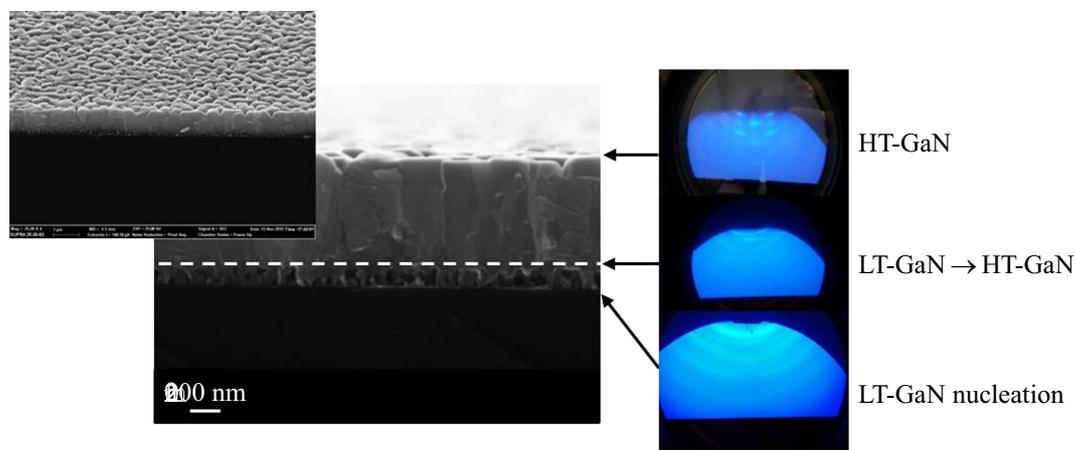
Исследования морфологии поверхности выращенных образцов, проведенные с помощью РЭМ, подтвердили,



**Рис. 1.** Картины ДОБЭ и РЭМ-изображения слоев HT-GaN/LT-GaN, выращенных методом МПЭ ПА на подложке Si(111), нитризированной при  $T_N = 850^\circ\text{C}$ ,  $t_N = 30$  мин и  $F_N = 0.1$  мкм/ч.



**Рис. 2.** Картины ДОБЭ и РЭМ-изображения слоев HT-GaN/LT-GaN, выращенных методом МПЭ ПА на подложке Si(111) без использования предэпитаксиальной нитридизации.



**Рис. 3.** Картины ДОБЭ и РЭМ-изображения слоев HT-GaN/LT-GaN, выращенных методом МПЭ ПА на подложке Si(111), нитризированной при  $T_N = 600^\circ\text{C}$ ,  $t_N = 30$  мин и  $F_N = 0.1$  мкм/ч.

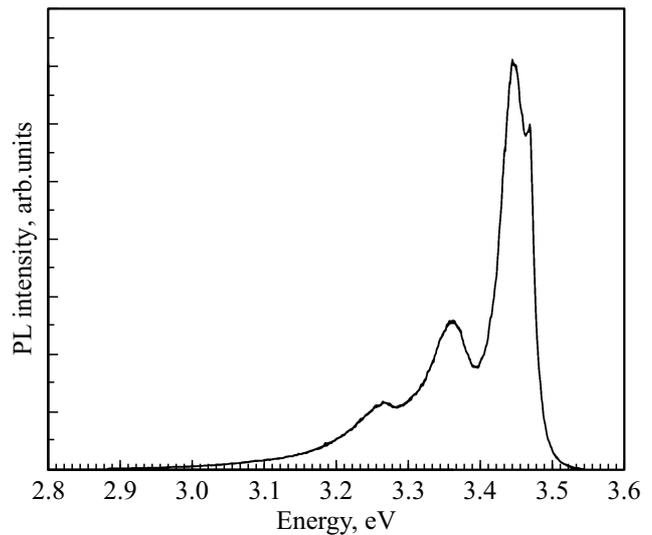
что наиболее гладкие поверхности слоев GaN на подложках Si(111) были выращены без предэпитаксиальной нитридации подложки и после высокотемпературной нитридации при  $T_N = 850^\circ\text{C}$  (рис. 1, 2). При этом использование нитридации при  $T_N = 850^\circ\text{C}$ ,  $t_N = 30$  мин приводило к однородности и резкости гетерограницы GaN/Si(111), в то время как отсутствие нитридации вело к наноклончатому началу роста GaN. Увеличение длительности высокотемпературной нитридации с  $t_N = 30$  до 60 мин не оказывало влияния на морфологию слоев HT-GaN/LT-GaN/Si(111).

Также было установлено, что слои GaN/Si(111), выращенные на подложках Si(111), нитридованных при более низких температурах ( $T_N = 400\text{--}800^\circ\text{C}$ ), обладали гораздо более шероховатой поверхностью. Результаты исследований методом РЭМ этих образцов свидетельствуют о том, что при росте основного слоя HT-GaN наблюдалась коалесценция разориентированных по отношению друг к другу наноклонок LT-GaN в поликристаллический слой HT-GaN с развитой морфологией поверхности (рис. 3). В данном случае также не наблюдалось изменения морфологии слоев HT-GaN/LT-GaN/Si(111) при использовании более длительной нитридации с  $t_N = 30\text{--}60$  мин.

Холловские измерения полученных образцов GaN/Si(111) показали, что они имеют проводимость  $p$ -типа, несмотря на то что слои GaN были синтезированы на полуизолированных подложках Si без их дополнительного легирования во время роста. При этом для образцов, выращенных с увеличенным временем нитридации с  $t_N = 0$  до 30 мин, наблюдалось уменьшение концентрации дырок с  $1 \cdot 10^{19}\text{ см}^{-3}$  до минимального значения  $3 \cdot 10^{17}\text{ см}^{-3}$ . Наблюдаемое снижение дырочной концентрации может быть объяснено формированием сплошного слоя нитрида кремния на поверхности Si(111), блокирующего проникновение атомов Ga в приповерхностный слой подложки Si. Минимально полученное значение концентрации дырок тем не менее может свидетельствовать о присутствии в слое  $\text{Si}_x\text{N}_y$  каналов для взаимодиффузии Ga и Si (микропроколов), обусловленных невозможностью формирования  $\text{Si}_x\text{N}_y$  вблизи дефектов подложки Si(111) [13].

Кроме того однородность и резкость гетерограницы LT-GaN/Si(111), а также гладкость поверхности слоев LT-GaN, выращенных с использованием высокотемпературной нитридации  $T_N = 850^\circ\text{C}$  также могут быть обусловлены формированием кристаллического слоя нитрида кремния. В то же время низкотемпературная нитризация подложки Si(111) при  $T_N = 400\text{--}800^\circ\text{C}$ , по-видимому, приводит к формированию аморфного слоя  $\text{Si}_x\text{N}_y$  и последующему росту LT-GaN с развитой морфологией.

Более того, полученные результаты могут являться следствием влияния различных механизмов снижения упругой энергии при росте GaN на Si(111): либо за счет формирования на подложке Si(111) более решеточно согласованного с GaN переходного слоя кристаллического



**Рис. 4.** Спектр фотолуминесценции (PL) при температуре 10 К слоя HT-GaN/LT-GaN, выращенного методом МПЭ ПА на подложке Si(111), нитридованной при  $T_N = 850^\circ\text{C}$ ,  $t_N = 30$  мин.

$\text{Si}_x\text{N}_y$ /Si(111) в процессе нитридации при  $T_N = 850^\circ\text{C}$ ,  $t_N > 30$  мин, либо за счет трехмерного роста GaN непосредственно на подложке Si(111) при отсутствии переходного слоя  $\text{Si}_x\text{N}_y$ /Si(111). Таким образом, было установлено, что оптимальным начальным условием эпитаксии гладких слоев GaN на подложках Si(111) является нитризация подложки Si(111), проводимая при  $T_N = 850^\circ\text{C}$ ,  $t_N = 30$  мин.

В свою очередь исследования оптических свойств образцов, выращенных на нитридованных при  $T_N = 850^\circ\text{C}$  подложках, показали наличие линий фотолуминесценции с максимумами при 3.47 и 3.44 эВ, соответствующих свободному и связанному на акцепторе экситонам в слоях GaN (см. рис. 4). При этом в спектрах отсутствовала низкоэнергетическая линия, обычно соответствующая так называемой „желтой“, или дефектной ФЛ, что может свидетельствовать об относительно высоком качестве синтезированных слоев GaN.

Были проведены исследования полярности слоев LT-GaN/Si(111), выращенных при соотношении потоков атомов V и III групп  $\sim 1$  на нитридованных при  $T_N = 850^\circ\text{C}$ ,  $t_N = 30$  мин подложках Si(111). Полученные результаты показали зависимость полярности синтезируемых слоев от температуры подложки на этапе зарождения LT-GaN. Слои LT-GaN/Si(111), выращенные при низкой температуре подложки,  $T_S \approx 400^\circ\text{C}$ , характеризовались высокой скоростью травления в растворе KOH, в то время как в слоях, выращенных при больших значениях,  $T_S \approx 650^\circ\text{C}$ , следов травления практически не наблюдалось. Это позволило сделать вывод об N- и Ga-полярности слоев соответственно. Наблюдаемое изменение N- на Ga-полярность слоев GaN при повышении температуры зарождения GaN с  $T_S \approx 400$  до  $T_S \approx 650^\circ\text{C}$  может быть обусловлено формированием

на поверхности подложки нескольких монослоев Ga при увеличении  $T_S$  в связи с уменьшением энтальпии образования GaN на добавочную величину упругой энергии Гиббса и увеличением потока десорбции азота (разложением GaN).

#### 4. Заключение

В работе показано, что для МПЭ ПА двумерных Ga-полярных слоев GaN на подложках Si(111) целесообразно использовать предэпитаксиальную высокотемпературную нитридизацию подложек при температурах  $\sim 850^\circ\text{C}$ , временах  $t_N = 30$  мин. Исследование оптических свойств синтезированных слоев показало, что они обладают относительно высоким качеством. Установлено, что для роста N-полярных слоев LT-GaN при соотношении потоков атомов V/III  $\sim 1$  на аналогично нитридизованных подложках Si(111) необходимо использовать меньшую температуру подложки,  $T_S = 400^\circ\text{C}$ , на стадии зарождения LT-GaN. Предложенный способ управления полярностью является актуальным для систем МПЭ ПА, не позволяющих использовать потоки активированного азота, достаточные для компенсации десорбции азота (подавления разложения GaN) на начальной стадии гетероэпитаксиального роста LT-GaN/Si(111), — например, для установок МПЭ ПА промышленного типа.

Ростовые эксперименты проводились в рамках выполнения государственного задания министерства образования и науки Российской Федерации № 16.9789.2017/БЧ. Морфологические и электрические исследования образцов выполнены в рамках генерального соглашения о научно-исследовательской деятельности между Сколтехом и СПбАУ РАН (№ 3663-MRA, проект 4).

#### Список литературы

- [1] D. Denninghoff, S. Dasgupta, J. Lu, S. Keller, U. Mishra. *IEEE Electron Dev. Lett.*, **33**, 785 (2012).
- [2] Xing Lu, Jun Ma, Xue Liang Zhu, Chi Ming Lee, C. Patrick Yu, Kei May Lau. *IEEE Inter. Ultrasonics Symp. Proc.* (2012) p. 2206.
- [3] J. Lu, X. Zheng, M. Guidry, D. Denninghoff, E. Ahmadi, S. Lal, S. Keller, P.S. DenBaars, U.K. Mishra. *Appl. Phys. Lett.*, **104**, 092107 (2014).
- [4] S. Keller, N.A. Fichtenbaum, M. Furukawa, J.S. Speck, S.P. DenBaars, U.K. Mishra. *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 191908 (2007).
- [5] Sang-Tae Lee, Byung-Guon Park, Moon-Deock Kim, Jae-Eung Oh, Song-Gang Kim, Young-Heon Kim, Woo-Chul Yang. *Current Appl. Phys.*, **12**, 385e388 (2012).
- [6] Koteswara Rao Peta, Byung-Guon Park, Sang-Tae Lee, Moon-Deock Kim, Jae-Eung Oh. *Microelectron. Engin.*, **93**, 100 (2012);
- [7] Koteswara Rao Peta, Sang-Tae Lee, Moon-Deock Kima, Jae-Eung Oh, Song-Gang Kim, Tae-Geun Kim. *J. Cryst. Growth*, **378**, 299 (2013).
- [8] M. Sobanska, K. Klosek, Z.R. Zytewicz, J. Borysiuk, B.S. Witkowski, E. Lusakowska, A. Reszka, R. Jakiela. *Cryst. Res. Technol.*, **47** (3), 307 (2012).
- [9] A. Gkanatsiou, Ch.B. Lioutas, N. Frangis, E.K. Polychroniadis, P. Prystawko, M. Leszczynsk. *Superlatt. Microstr.*, **103**, 376 (2017).
- [10] 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).
- [11] A. Ishizaka, Y. Shiraki. *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 666 (1986).
- [12] A.R. Smith, R.M. Feenstra, D.W. Greve, M.-S. Shin, M. Skowronsky, J. Neugebauer, J.E. Northrup. *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 2114 (1998).
- [13] Masao Tamura, M'aximo L'opez-L'opez, Tokuo Yodo. *Surfaces y Vac'io*, **13**, 80 (2001).

Редактор Л.В. Шаронова

#### Peculiarities of the initial stages of GaN growth on Si(111) substrates by plasma assisted molecular-beam epitaxy

A.M. Mizerov, S.N. Timoshnev, M.S. Sobolev, E.V. Nikitina, K.Yu. Shubina, T.N. Berezovskaia, I.V. Shtrom, A.D. Bouravleuv

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

**Abstract** The influence of initial plasma assisted molecular-beam epitaxy conditions, such as nitridisation of Si(111) substrates, GaN growth temperature, GaN stoichiometric growth conditions, on the growth kinetics and polarity of GaN/Si(111) layers is investigated. It is experimentally found that the optimal conditions for the GaN epitaxy on Si(111) substrates are the high-temperature nitridisation of Si(111) substrates, which can be carried out immediately before the formation of GaN. The possibility of the GaN polarity control due to the appropriate choice of N- or Ga-rich growth conditions at the initial stage of GaN/Si(111) epitaxy is demonstrated.