

06 Синтез гексагональных слоев AlN и GaN на Si(100)-подложке методом хлоридной газофазной эпитаксии

© В.Н. Бессолов,¹ Е.В. Гущина,¹ Е.В. Коненкова,¹ С.Д. Коненков,² Т.В. Львова,¹
В.Н. Пантелеев,¹ М.П. Щеглов¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный университет,
198504 Петергоф, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: lena@triat.ioffe.rssi.ru

(Поступило в Редакцию 16 апреля 2018 г.)

Рассмотрена технология синтеза AlN- и GaN-структур на Si(100)-подложке методом хлоридной газофазной эпитаксии, включающей в себя сульфидирование поверхности кремния, зарождение и рост AlN-слоя, а затем GaN/AlN-структуры. Обнаружено, что синтез GaN происходит на буферных слоях двух кристаллографических ориентаций AlN на подложке Si(100) по сравнению с одной кристаллографической ориентацией на подложке Si(111). Показано, что применение водных растворов $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ при обработке Si(100) приводит к уменьшению полуширины рентгеновской кривой качания GaN(0002) в 1.5 раза.

DOI: 10.21883/JTF.2019.04.47315.152-18

Введение

Нитриды алюминия и галлия являются перспективными материалами для создания приборов УФ-оптоэлектроники, мощной, высокочастотной и биосенсорной электроники.

Среди различных материалов подложек (Al_2O_3 , SiC, Si) для гетероэпитаксии III-нитридов кремний является наиболее привлекательным. Прежде всего, это обусловлено возможностью использования подложек большого диаметра (до 300 mm), их низкой стоимостью, высокой электрической и тепловой проводимостью. Использование Si(100) в качестве подложки для эпитаксии слоев III-N-полупроводников является предпочтительней из-за возможной интеграции нитрид-галлиевой и кремниевой электроники. Пионеры формирования слоев нитрида галлия на кремнии предложили [1] синтезировать GaN вначале на подложке Si(111), а затем механически перенести его на Si(100) с удалением Si(111), но предпочтительнее попытаться синтезировать GaN непосредственно на Si(100) с использованием AlN в качестве буферного слоя.

Как известно, [2] слои AlN формируются на подложке Si(100) в виде столбчатых доменов. Этот результат не удивителен, зная, что Si(001) и AlN(0001) имеют большое различие постоянных решеток и разную кристаллографическую симметрию сопрягающихся плоскостей [3]. При эпитаксии AlN на Si(100) методом хлоридной газофазной эпитаксии (HVPE) отмечено, что возможно существование гексагональных доменов, развернутых на 30° по отношению друг к другу, что связано с реконструкцией поверхности Si(100), а именно Si(2×1) и Si(1×1) [4]. Известно, что синтез AlN и GaN на Si(100) приводит к поликристаллическим или текстурным слоям, по крайней мере, с очень грубыми поверхностями,

состоящих из многих зерен [5]. Обычно для повышения качества слоев гексагонального AlN используют разориентированные в направлении на $4-7^\circ$ подложки Si(100), однако разориентированные Si(100)-подложки не применимы в технологии кремниевой микроэлектроники, поскольку затруднено формирование воспроизводимого микрорельефа поверхности, обладающего необходимыми характеристиками [6]. В работах, посвященных синтезу AlN, GaN на подложке Si(100), как правило, использовали разориентированные подложки Si(100): так AlN синтезировали методами молекулярной лучевой эпитаксии (MBE) [7], магнетронного напыления [2], HVPE [4]; а GaN с буферным слоем нитрида алюминия синтезировали методами импульсного лазерного осаждения (PLD) [8], MBE [9], HVPE [10] и металло-органической гидридной эпитаксией MOCVD [11]. Однако по сравнению со слоями GaN на подложке Si(111) качество слоев GaN на Si(100) не высоко.

Одной из проблем зарождения и роста слоев AlN на кремниевой подложке является нежелательное наличие на поверхности оксидов кремния. Как известно [12], эффективным методом удаления оксидов с поверхности полупроводников A^3B^5 является химическая халькогенидная пассивация, которая успешно применяется, главным образом, на кристаллах GaAs, GaSb, InAs. Обработка водными растворами $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ приводит к удалению оксидного слоя с поверхности A^3B^5 полупроводников и формированию на ней сульфидного пассивирующего покрытия. Имеются сведения об использовании водных растворов $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ для пассивации поверхностей GeSi(100) [13] и Si(100) [14]. Работ, посвященных использованию $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ для синтеза слоев нитрида галлия с буферным слоем нитрида алюминия на подложке Si(100), в литературе мы не обнаружили.

Настоящая работа и посвящена синтезу гексагональных слоев GaN на Si(100) подложке методом HVPE при обработке подложек в водном растворе сульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

Методика эксперимента

В экспериментах использовались подложки кремния *n*-типа с разориентацией поверхности не более 10 arcmin. В процессе предэпитаксиальной подготовки поверхность подложек очищалась ацетоном (осч) в ультразвуковой ванне в течение 5 min. Затем одна группа подложек Si(100) травилась в разбавленном растворе HF, а другая — обрабатывалась концентрированным (~6M) водным раствором $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ при температуре 40–50°C в течение 4 min. После окончания процесса сульфидизации образцы промывались в проточной дистиллированной воде и высушивались на воздухе при комнатной температуре. Эпитаксиальное выращивание слоев в начале AlN, а затем GaN/AlN осуществлялось методом HVPE на Si(100)- и для сравнения на Si(111)-подложках аналогично [15]. Температура эпитаксии AlN составляла 1080°C, а GaN — 1050°C, и со скоростью потоков HCl и NH_3 — 1.7 и 2.4 l/min соответственно.

Структуры AlN/Si(100), AlN/Si(111) и GaN/AlN/Si(100) исследовались методами рентгеновской дифрактометрии. Кривые качания регистрировались для симметричного (0002) брэгговского рефлекса в режиме двухкristальной (ω)-скан схемы дифракции. Рельеф поверхности слоев AlN контролировался с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) в атмосферных условиях, а слоев GaN — сканирующей электронной микроскопией (СЭМ).

Экспериментальные результаты

Ренгенодифракционные измерения AlN- и GaN-слоев, показали, что величина FWHM-кривых для брэгговского рефлекса AlN(0002) составляет 100 arcmin, а GaN(0002) — 120 arcmin для слоев, синтезированных на сульфидированной подложке, и около 180 arcmin и 200 arcmin соответственно на подложках без сульфидной обработки.

Из сравнения СЭМ-изображений поверхностей GaN следует, что обработка в сульфидном растворе приводит к синтезу слоя GaN с меньшим размером блоков и более гладкой поверхностью по сравнению со слоем, синтезированным на подложке без сульфидной обработки (рис. 1, *a, b*).

Сравнение АСМ-изображений поверхностей слоев AlN, синтезированных на подложках Si(100), показало, что на начальной стадии роста формируется поликристаллическая структура на необработанной подложке. После обработки Si(100) в сульфидном растворе наблюдается формирование столбов (рис. 2, *b*) в основном двух кристаллографических ориентаций — AlN-I

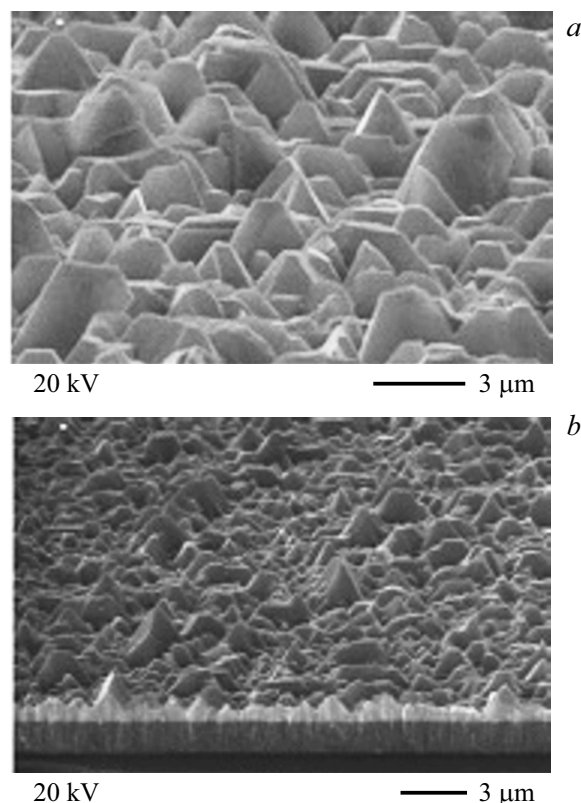


Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности структуры GaN/AlN/Si(100): без сульфидной обработки (*a*) и после обработки (*b*).

и AlN-II (рис. 2, *a, d*). АСМ-изображение поверхности слоя AlN, синтезированного на подложке Si(111), показало, что формируются гексагональные столбы (рис. 2, *c*) только одного типа кристаллографической ориентации — AlN I (рис. 2, *e*).

Как известно, поверхностные атомы кремния при адсорбции кислорода легко окисляются, так как энергия химической связи Si–O более чем в 2 раза превышает энергию химической связи между атомами кремния. При окислении граница раздела Si–SiO₂ движется в глубь кремниевой подложки и, поскольку лимитирующим фактором является недостаток свободного объема для образования оксида, граница Si–SiO₂ представляет собой напряженную гетероструктуру с неоднородными по толщине и структуре слоями оксида кремния. Как известно, раствор $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ является термически нестабильным при температурах более 40°C и распадается на $(\text{NH}_4)\text{OH}$ и атомы S, а в свою очередь растворы $(\text{NH}_4)\text{OH}$ успешно удаляют оксиды [14].

Зарождение эпитаксиального слоя AlN на подложке Si зависит от наличия оксидов на ее поверхности. Использование сульфидной обработки поверхности должно приводить к удалению оксидов кремния, и в результате обработки водным раствором сульфида аммония с поверхности Si(100) удаляется слой естественного оксида

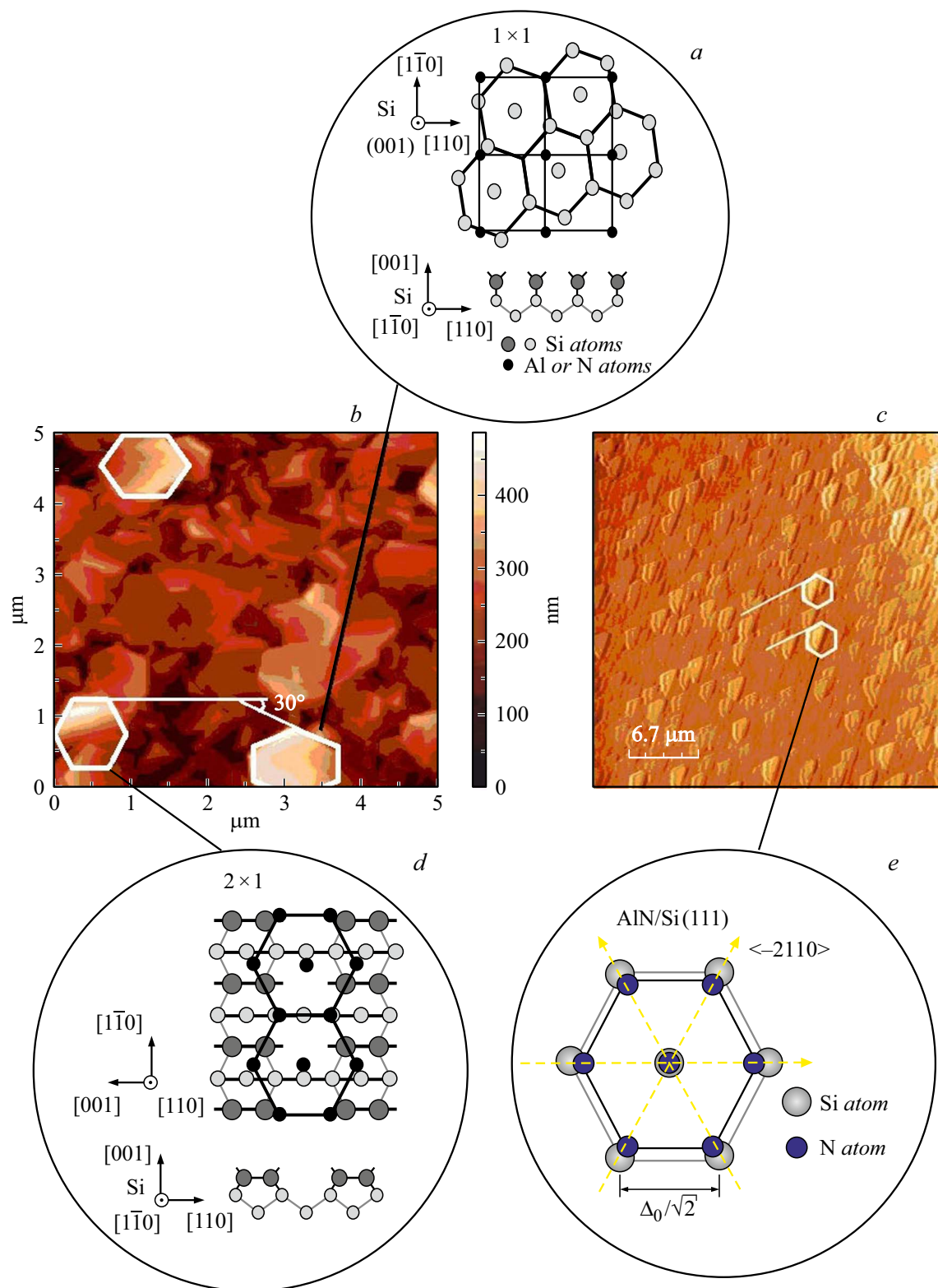


Рис. 2. Схематическое изображение сопряжения AlN на Si(1 × 1) (a), Si(2 × 1) (d) и Si(111) (e) и АСМ-изображения поверхностей AlN(0001) на подложках Si(100) (b) и Si(111) (c).

вместо которого формируется сплошной хемосорбционный пассивирующий слой из атомов серы, когерентно связанных с атомами кремния. Как мы предполага-

ем, при химическом взаимодействии неоднозначного по толщине слоя SiO₂ с (NH₄)OH происходит удаление части оксида и формирование сульфидного слоя, причем

возможно формирование двух типов поверхностных решеток Si(2 × 1) и Si(1 × 1). Зарождение AlN на Si(100) с поверхностной решеткой (2 × 1) и (1 × 1) в свою очередь приведет к формированию столбчатых структур AlN двух ориентаций (рис. 2, a, d).

Наличие двух столбчатых зародышей AlN, развернутых относительно друг друга, и приводит к уширению рентгеновской кривой дифракции структур для GaN/AlN/Si(100) по сравнению с данными для структур GaN/AlN/Si(111), для которых характерно формирование зародышей одной кристаллографической ориентации.

Для выяснения роли сульфидной обработки поверхности Si(100) мы сравнили данные рентгеноструктурного анализа структур AlN/Si(100) и GaN/Si(100), полученные другими методами. Оказалось, что методом МВЕ удалось вырастить AlN(0001) толщиной 500 nm на разориентированной на 4° подложке Si(100) с $\omega_{2\theta} = 0.273^\circ$, а на ориентированной подложке Si(100) с $\omega_{2\theta} = 0.54^\circ$ [2]. Методом магнетронного распыления удалось получить слой AlN(0002) на ориентированной подложке Si(100) с $\omega_{2\theta} = 1.7^\circ$ [16], что не превосходит данных, полученных нами. Сравнения величин FWHM брэгговского рефлекса GaN(0002), синтезированных методом HVPE на Si(100) [10], с нашими данными показали уменьшение этой величины примерно в 1.5 раза при использовании сульфидной обработки.

Заключение

Таким образом, установлено, что величина FWHM кривых для брэгговского рефлекса AlN(0002) составит 100 arcmin, а GaN(0002) — 120 arcmin, в слоях, синтезированных на сульфидированных подложках Si(100). АСМ-измерения показали, что на начальных стадиях роста происходит зарождение двух кристаллографических ориентаций гексагонального нитрида алюминия на подложке Si(100) по сравнению с формированием одной ориентации на подложке Si(111). Предложенная технология синтеза методом хлоридной газофазной эпитаксией GaN/AlN-структур, включающая в себя сульфидирование поверхности Si(100)-подложки, является перспективным методом синтеза нитрида галлия на кремнии.

Список литературы

- [1] Xiong C., Pernice W., Ryu K.K., Schuck C., Fong K.Y., Palacios T., Tang H.X. // Opt. Express. 2011. Vol. 19. N 11. P. 10462–10470.
- [2] Valcheva E., Birch J., Persson P.O.A., Tungasmita S., Hultman L. // J. Appl. Phys. 2006. Vol. 100. N 12. P. 123514(1–6).
- [3] Dadgar A., Schulze F., Wienecke M., Gadanecz A., Bläsing J., Veit P., Hempel T., Diez A., Christen J., Krost A. // New J. Physics. 2007. Vol. 9. P. 389(1–10).
- [4] Бессолов В.Н., Гущина Е.В., Коненкова Е.В., Львова Т.В., Пантелеев В.Н., Щеглов М.П. // Письма в ЖТФ. 2018. Т. 44. N 2. С. 96–103. [Bessolov V.N., Gushchina E.V., Konenkova E.V., Lvova T.V., Panteleev V.N., Shcheglov M.P. // Tech. Phys. Lett. 2018. Vol. 44. N 1. P. 81–83.]
- [5] Zhang X., Hou Y.-T., Feng Z.-C., Chen J.L. // J. Appl. Phys. 2001. Vol. 89. N 11. P. 6165–6170.
- [6] Атомная структура полупроводниковых систем / Под ред. А.М. Асеева. Новосибирск: СО РАН, 2006. 292 с.
- [7] Lebedev V., Jinschek J., Kräußlich J., Kaiser U., Schröter B., Richter W. // J. Cryst. Growth. 2001. Vol. 230. N 3. P. 426–431.
- [8] Wang W.K., Jiang M.-C. // Jpn. J. Appl. Phys. 2016. Vol. 55. P. 095503(1–4).
- [9] Gerbedoen J.-C., Soltani A., Joblot S., De Jaeger J.-C., Gaquière Ch., Cordier Y., Semond F. // IEEE Transactions on Electron Devices. 2010. Vol. 57. N 7. P. 1497–1503.
- [10] Kim S.T., Lee Y.J., Chung S.H., Moon D.C. // J. Korean Phys. Soc. 1998. Vol. 33. P. S313–S315.
- [11] Schulze F., Dadgar A., Bläsing J., Krost A. // Appl. Phys. Lett. 2004. Vol. 84. N 23. P. 4747–4749.
- [12] Бессолов В.Н., Лебедев М.В. // ФТП. 1998. Т. 32. N 11. С. 1281–1299. [Bessolov V.N., Lebedev M.V. // Semiconductors. 1998. Vol. 32. N 11. P. 1141–1156.]
- [13] Heslop S.L., Pecklor L., Muscat A.J. // ECS Transactions. 2017. Vol. 80. N 2. P. 147–153.
- [14] Ali M.Y., Tao M. // Electrochem. Sol. Stat. Lett. 2007. Vol. 10–11. P. H317.
- [15] Бессолов В.Н., Давыдов В.Ю., Жилев Ю.В., Коненкова Е.В., Мосина Г.Н., Раевский С.Д., Родин С.Н., Шарофидинов Ш., Щеглов М.П., Park H.S., Koike M. // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31. Вып. 21. С. 30–36. [Bessolov V.N., Davydov V.Yu., Zhilyaev Yu.V., Konenkova E.V., Mosina G.N., Raevski S.D., Rodin S.N., Sharofidinov Sh., Shcheglov M.P., Park H.S., Koike M. // Tech. Phys. Lett. 2005. Vol. 31. N 11. P. 915–918.]
- [16] Lin C.-M., Lien W.-C., Felmetsger V.V., Hopcroft M.A., Senesky D.G., Pisanolless A.P. // Appl. Phys. Lett. 2010. Vol. 97. N 14. P. 141907(1–3).