

03,13

Метод управления полярностью слоев GaN при эпитаксиальном синтезе GaN/AlN гетероструктур на гибридных подложках SiC/Si

© А.М. Мизеров¹, С.А. Кукушкин², Ш.Ш. Шарофидинов³, А.В. Осипов⁴, С.Н. Тимошнев¹,
К.Ю. Шубина¹, Т.Н. Березовская¹, Д.В. Мохов¹, А.Д. Буравлев^{1,3}

¹ Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет РАН,
Санкт-Петербург, Россия

² Институт проблем машиноведения РАН,
Санкт-Петербург, Россия

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

⁴ Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет
информационных технологий, механики и оптики,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: andreymizerov@rambler.ru

Поступила в Редакцию 16 июля 2019 г.

В окончательной редакции 16 июля 2019 г.

Принята к публикации 25 июля 2019 г.

Обнаружен эффект инверсии полярности в слоях GaN с N-полярного слоя GaN на Ga-полярный слой GaN в процессе последовательного выращивания пленок GaN на гибридных подложках SiC/Si(111) методами методом молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией азота и методом хлорид-гидридной эпитаксии. Разработан новый метод формирования свободных от трещин Ga-полярных гетероструктур GaN/AlN на гибридных подложках SiC/Si(111). Метод включает в себя два этапа выращивания слоев GaN. На первом этапе методом МПЭ ПА на поверхности SiC/Si(111) выращивается переходный N-полярный слой GaN. На втором этапе, методом ХГЭ на полученном N-полярном слое GaN выращиваются два слоя, а именно слой AlN, а затем слой GaN, который на этом этапе вырастает Ga-полярной ориентации. Установлено, что травление в растворе KOH затрагивает только N-полярный переходный слой GaN и приводит к полному его удалению, что позволяет полностью отделить основной Ga-полярный слой GaN от подложки SiC/Si(111). Метод позволяет выращивать свободные от трещин и упруго не напряженные толстые слои GaN, и переносить их на подложки других материалов.

Ключевые слова: GaN, AlN, кремний, SiC на Si, метод замещения атомов, молекулярно-пучковая эпитаксия с плазменной активацией, хлорид-гидридная эпитаксия.

DOI: 10.21883/FTT.2019.12.48535.06ks

1. Введение

Уникальные физические свойства широкозонных полупроводниковых соединений на основе GaN делают эти материалы перспективными для создания современных электронных приборов и обуславливают большой интерес к исследованиям эпитаксиального синтеза этих материалов [1–4].

Для эпитаксиального синтеза пленок GaN, как правило, используют рассогласованные по параметрам решеток с GaN монокристаллические подложки, например, сапфира ($c\text{-Al}_2\text{O}_3$) или кремния (Si). В результате в процессе роста GaN на гетерогранице пленка–подложка образуется большое число различных дефектов, в частности дислокаций несоответствия. Использование монокристаллических подложек карбида кремния (SiC), параметры решетки которых имеют более близкие к параметрам решеток AlN и GaN значения, для роста слоев GaN приводят к значительно лучшим результатам. Однако, подложки SiC пока еще весьма дороги, отделение,

при необходимости, от них слоев GaN весьма не простая задача и, наконец, самое главное, современные задачи микро и оптоэлектроники требуют симбиоза свойств кремния со свойствами широкозонных полупроводников.

Таким образом, одной из ключевых проблем, сдерживающей развитие технологии синтеза высококачественных GaN соединений является как отсутствие экономически доступных монокристаллических GaN подложек высокого качества и больших размеров, так и не достаточное, на сегодняшний день развитие технологии выращивания слоев GaN на кремниевой подложке. Решению этой проблемы в настоящее время уделяется огромное внимание. Большое внимание уделяется и проблеме отделения синтезированных эпитаксиальных объемных слоев GaN от упомянутых выше сильно рассогласованных с GaN по параметрам решеток подложек [5–8]. Следует отметить, что преимущество использования для эпитаксии объемных слоев GaN подложек кремния обусловлено экономической доступностью пластин монокристаллического кремния высокого качества с диа-

метром вплоть до 450 nm о которой было указано выше, отсутствием полярности у подложек Si, что позволяет выращивать на них как Ga-, так и N-полярные слои GaN [9], а также возможностью отделения слоев GaN [8].

В работе [8] была показана потенциальная возможность менять полярность слоев GaN с азотной на галлиевую при их росте на подложках Si(111). Для этого используют такие эпитаксиальные технологии как: молекулярно-пучковая эпитаксия с плазменной активацией азота (МПЭ ПА) при которой растут на Si(111) подложках N-полярные переходные слои GaN и метод газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений (ГФЭМОС) при использовании которого на Si(111) подложках растут Ga-полярные объемные слои GaN. Кроме того, в работе [8] была показана потенциальная возможность отделения верхнего Ga-полярного слоя GaN от подложки Si(111) посредством вытравливания промежуточного N-полярного слоя GaN в растворе KOH.

Ранее в работах [10,11] мы показали, что слои GaN, выращенные методом МПЭ ПА на решеточно согласованных гибридных подложках SiC/Si(111), полученных методом замещения атомов, обладают более высоким качеством, по сравнению с аналогичными слоями, выращенными на подложках Si(111). В работах [9,10] было показано, что для роста N-полярных слоев GaN на подложках SiC/Si(111) необходимо использовать стехиометрические соотношения между потоками Ga и N на начальных стадиях роста GaN. В тоже время, для того, чтобы выросли N-полярные слои GaN на подложках Si(111) необходимо либо использовать большие потоки активированного азота, либо осуществлять рост при меньших температурах подложки. Однако, последнее обстоятельство приводит к низкому качеству синтезируемых слоев GaN. Известно, что использование подложек SiC/Si(111) для роста слоев GaN методом хлорид-гидридной эпитаксии (ХГЭ) позволяет получать толстые, свободные от трещин слои GaN относительно высокого качества [12].

В настоящей работе изложены основные технологические идеи и приемы нового метода получения толстых, отделенных от подложки Si Ga-полярных слоев GaN, выращенных методом ХГЭ на N-полярных переходных слоях GaN, сформированных методом МПЭ ПА на подложках SiC/Si(111).

2. Эксперимент

Для роста нелегированных слоев GaN использовали трехдюймовые подложки Si *p*-типа проводимости ориентации (111) на которых предварительно была синтезирована наномасштабная пленка SiC методом [13–16].

После процедуры синтеза пленки SiC полученные гибридные подложки SiC/Si(111), которые в дальнейшем

будут удалены, поэтому мы будем их называть временными (или виртуальными подложками) проходили процедуру химической очистки от органических загрязнений, включающую кипячение в четыреххлористом углероде и изопропанол. Сразу после окончания процедуры химической очистки эти подложки помещались в загрузочную камеру установки МПЭ ПА промышленного типа Veeco Gen 200, где отжигались в течение двух h в условиях сверхвысокого вакуума ($\sim 10^{-8}$ Torr) при температуре $\sim 200^\circ\text{C}$ с целью удаления паров воды с поверхности SiC.

После окончания процедуры предварительного отжига подложки перемещались в ростовую камеру установки МПЭ ПА, где проходили процедуру высокотемпературного отжига, проводимого в течение 30 min при $T_S \sim 850^\circ\text{C}$ в потоке активированного азота $F_N \sim 0.1 \mu\text{m/h}$ с целью очистки SiC поверхностей от оставшихся на поверхности инородных атомов.

После этого осуществлялся МПЭ ПА синтез переходных слоев GaN на подложках SiC/Si(111), который состоял из двух стадий: сначала выращивался зародышевый низкотемпературный слой LT-GaN с толщиной 15 nm при $T_S = 650^\circ\text{C}$ и единичных соотношениях потоков галлия и активированного азота $F_{\text{Ga}} = F_N \sim 0.1 \mu\text{m/h}$. Затем выращивался более высокотемпературный слой GaN с толщиной ~ 750 nm при $T_S = 730^\circ\text{C}$ и соотношении потоков $F_{\text{Ga}}/F_N \sim 6$. Для *in situ* наблюдения за зарождением и изменением морфологии поверхности переходных слоев GaN использовался метод дифракции отраженных быстрых электронов (ДОбЭ).

После МПЭ ПА синтеза переходного слоя GaN полученная структура GaN/SiC/Si(111) была разделена на три части. Одна часть структуры была исследована на предмет определения полярности переходного слоя GaN с помощью разработанной методики травления образцов в KOH [9]. Вторая часть выращенной структуры GaN/SiC/Si(111) была загружена в зону реактора установки ХГЭ для синтеза основного слоя GaN с толщиной порядка $\sim 3 \mu\text{m}$ непосредственно на GaN поверхности структуры GaN/SiC/Si(111). В процессе ХГЭ синтеза GaN температура в зоне роста составляла $T = 1050^\circ\text{C}$ поток NH_3 и HCl составляли $V_{\text{NH}_3} \sim 1.5 \text{ ml/min}$ и $V_{\text{HCl}} \sim 200 \text{ ml/min}$, соответственно. Третья часть структуры GaN/SiC/Si(111) была использована для роста основного слоя GaN методом ХГЭ, проводимого в два этапа. На первом этапе ХГЭ на GaN поверхности структуры GaN/SiC/Si(111) осуществлялся рост промежуточного слоя с AlN с толщиной ~ 280 nm при $T = 1080^\circ\text{C}$, $V_{\text{NH}_3} \sim 1 \text{ l/min}$ и $V_{\text{HCl}} \sim 1.7 \cdot 10^{-6} \text{ ml/min}$. После этого растился основной слой GaN с толщиной порядка $\sim 3 \mu\text{m}$ при $T = 1050^\circ\text{C}$, $V_{\text{NH}_3} \sim 1.5 \text{ ml/min}$ и $V_{\text{HCl}} \sim 200 \text{ ml/min}$.

После завершения эпитаксиальных процессов были проведены эксперименты по травлению полученных образцов в растворе KOH. Для *ex situ* исследований морфологии поверхности выращенных образцов до и

после травления использовался растровый электронный микроскоп (РЭМ) Zeiss Supra 25.

3. Результаты и обсуждение

Как уже было отмечено, МПЭ ПА синтез переходных слоев GaN на виртуальных подложках SiC/Si(111) состоял из двух стадий: сначала выращивался зародышевый низкотемпературный слой LT-GaN с толщиной ~ 15 nm при $T_S = 650^\circ\text{C}$ и $F_{\text{Ga}}/F_{\text{N}} \sim 1$, после чего выращивался основной слой GaN с толщиной ~ 750 nm при $T_S = 730^\circ\text{C}$ и $F_{\text{Ga}}/F_{\text{N}} \sim 6$. Следует отметить, что непосредственно перед началом роста LT-GaN наблюдалась „линейчатая“ картина ДОБЭ, свидетельствующая об относительно гладкой исходной поверхности SiC. Вместе с тем, в процессе роста низкотемпературного зародышевого слоя LT-GaN наблюдался постепенный переход к „точечной“ картине ДОБЭ, свидетельствующий о формировании слоя LT-GaN с шероховатой морфологией поверхности. Однако, во время роста переходного слоя GaN при $T_S = 730^\circ\text{C}$ наблюдалось изменение „точечной“ картины ДОБЭ на „линейчатую“, которая свидетельствовала о двумерном росте переходного слоя GaN.

После завершения процесса синтеза переходных слоев GaN методом МПЭ ПА полученный образец был разделен на три части. Одна часть была использована для идентификации полярности переходного слоя GaN. Для этого выбранная часть образца была исследована с помощью РЭМ перед процессом травления в растворе KOH. Проведенные предварительные РЭМ-исследования показали, что переходные слои GaN, выращенные на виртуальных подложках SiC/Si(111) имеют относительно гладкую поверхность. После этого исследованная часть образца была помещена в раствор KOH, нагретый до 70°C . РЭМ-исследования части образца, проведенные после процедуры травления, продемонстрировали, что выращенные на подложках SiC/Si(111) методом МПЭ ПА переходные слои GaN характеризовались высокой скоростью травления в растворе KOH, что позволило сделать вывод об N-полярности GaN.

Таким образом, было установлено, что методом МПЭ ПА на поверхности виртуальной подложки SiC/Si(111) был сформирован относительно гладкий N-полярный переходный слой GaN с толщиной ~ 800 nm.

В следующей серии экспериментов был осуществлен ХГЭ-синтез основных слоев GaN на поверхностях, сформированных методом МПЭ ПА N-полярных переходных слоев GaN. Как уже было отмечено, в одном из экспериментов рост основного слоя GaN осуществлялся методом ХГЭ непосредственно на поверхности N-полярного переходного слоя GaN. В то время как во втором ростовом процессе на поверхности N-полярного переходного слоя GaN сначала методом ХГЭ был синтезирован промежуточный слой AlN с толщиной

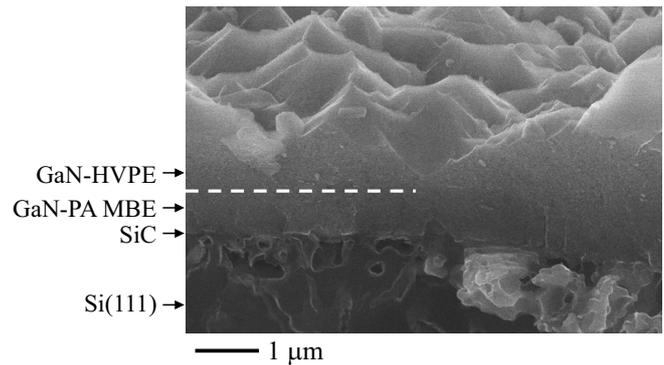


Рис. 1. РЭМ-изображения образца, в котором основной слой GaN был выращен методом ХГЭ непосредственно на поверхности N-полярного переходного слоя GaN, выращенного методом МПЭ ПА на подложке SiC/Si(111).

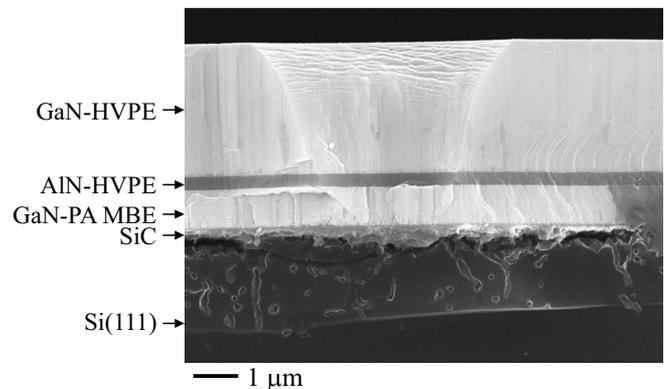


Рис. 2. РЭМ-изображения образца, выращенного с использованием промежуточного слоя AlN, синтезированного методом ХГЭ на поверхности N-полярного переходного слоя GaN непосредственно перед ХГЭ синтезом основного слоя GaN.

~ 280 nm, после которого был выращен основной слой GaN с толщиной ~ 3 μm .

Исследования синтезированных образцов с помощью РЭМ показали, что в случае ХГЭ синтеза GaN непосредственно на поверхности N-полярного переходного слоя GaN, без использования AlN промежуточного слоя, формировался поликристаллический слой GaN (см. рис. 1). Вместе с тем, РЭМ-исследования образца, выращенного с использованием промежуточного слоя AlN, который был синтезирован методом ХГЭ на поверхности N-полярного переходного слоя GaN непосредственно перед ХГЭ синтезом основного слоя GaN, свидетельствовали об относительно гладкой морфологии поверхности основного слоя GaN (см. рис. 2). Кроме того, РЭМ-изображения данной многослойной гетероструктуры GaN/AlN/GaN/SiC/Si(111) демонстрировали однородность и резкость гетерограниц, а также отсутствие микротрещин.

После РЭМ-исследований морфологии поверхности выращенной гетероструктуры GaN/AlN/GaN/SiC/Si(111)

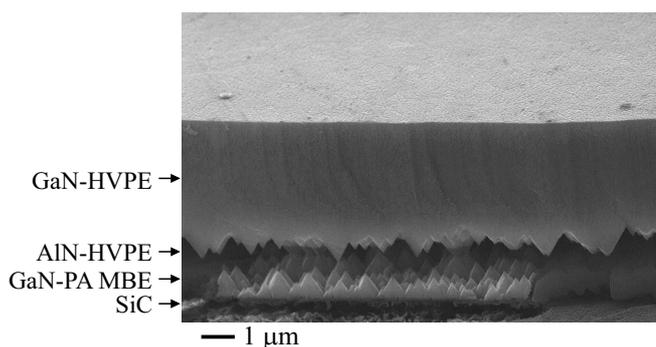


Рис. 3. РЭМ-изображения образца, выращенного с использованием промежуточного слоя AlN, синтезированного методом ХГЭ на поверхности N-полярного переходного слоя GaN непосредственно перед ХГЭ синтезом основного слоя GaN, полученные после травления в растворе KOH.

были проведены исследования ее полярности. Для этого выращенная гетероструктура была помещена в раствор KOH, нагретый до 70°C, после чего были проведены повторные РЭМ-исследования ее морфологии, которые показали отсутствие следов травления основного слоя GaN, выращенного ХГЭ, что свидетельствовало о его Ga-полярности. В тоже время, как и предполагалось, N-полярный переходный слой GaN, выращенный методом МПЭ ПА на подложке SiC/Si(111), был практически полностью удален после 10 min травления гетероструктуры GaN/AlN/GaN/SiC/Si(111) в растворе KOH, что привело к отделению основного слоя GaN от подложки (рис. 3). Вместе с тем, на РЭМ-изображениях, представленных на рис. 3 также наблюдается травление промежуточного слоя AlN, начинающееся с его тыльной стороны, то есть со стороны гетерограницы между AlN и N-полярным переходным слоем GaN. Таким образом, можно предположить, что в выращенной гетероструктуре GaN/AlN/GaN/SiC/Si(111) промежуточный слой AlN и основной слой GaN, выращенные методом ХГЭ на N-полярном переходном слое GaN, имели Ga(Al)-полярность.

Природа обнаруженного нами эффекта инверсии полярности пока не ясна. Для ее объяснения будут проведены дополнительные исследования. В данной работе мы не будем излагать гипотезы, которые не имеют строгого подтверждения. В данном случае важен факт, что верхний, основной слой GaN, выращенный методом ХГЭ на слое AlN наследует металлическую полярность и, соответственно, практически не подвержен травлению в KOH.

4. Заключение

В работе продемонстрировано, что N-полярные переходные слои GaN, синтезированные методом МПЭ ПА на виртуальных подложках SiC/Si(111) могут быть использованы в качестве переходных, буферных слоев для

последующего роста методом ХГЭ свободных от трещин основных слоев GaN с толщиной вплоть до 3 мкм. Экспериментально установлено, что для ХГЭ-синтеза относительно гладких основных слоев GaN на поверхности N-полярного переходного слоя GaN предварительно методом ХГЭ необходимо сформировать промежуточный слой AlN с толщиной ~ 280 nm. Установлено, что промежуточный слой AlN и основной слой GaN, выращенные методом ХГЭ на N-полярном переходном слое GaN, имеют Al(Ga)-полярность. Установлено, что травление гетероструктуры GaN/AlN/GaN/SiC/Si(111) с переменной полярностью, синтезированной с использованием интеграции технологий МПЭ ПА и ХГЭ, в растворе KOH приводит к практически полному удалению N-полярного переходного слоя GaN и отделению основного слоя GaN от подложки SiC/Si(111).

Финансирование работы

Эксперименты по МПЭ ПА синтезу переходных слоев GaN проводились в рамках выполнения государственного задания министерства образования и науки Российской Федерации № 16.9789.2017/БЧ. Морфологические исследования образцов выполнены в рамках генерального соглашения о научно-исследовательской деятельности между Сколтехом и СПбАУ РАН (№ 3663-MRA, проект 4). Синтез структур SiC/Si, рост пленок AlN и GaN методом ХГЭ финансировался в рамках гранта РФФ № 19-72-30004.

А.М. Мизеров, С.Н. Тимошнев, К.Ю. Шубина, Т.Н. Березовская, Д.В. Мохов и А.Д. Буравлев выполняли свою часть работы в рамках государственного задания министерства образования и науки Российской Федерации № 16.9789.2017/БЧ, генерального соглашения о научно-исследовательской деятельности между Сколтехом и Академическим университетом (№ 3663-MRA, проект 4). А.В. Осипов выполнял свою часть работы в рамках гранта РФФ № 19-72-30004.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] K. Kim, M. Hua, D. Liu, J. Kim, K.J. Chen, Z. Ma. *Nano Energy* **43**, 259 (2018).
- [2] R. Hentschel, J. Gärtner, A. Wachowiak, A. Großer, T. Mikolajick, S. Schmult. *J. Crystal Growth* **500**, 1 (2018).
- [3] A. Binder, J.-S. Yuan, B. Krishnan, P.M. Shea. *Superlat. Microstruct.* **121**, 92 (2018).
- [4] G.H. Chung, T.A. Vuong, H. Kim. *Results Phys.* **12**, 83 (2019).
- [5] Y. Li, X. Xiu, Z. Xiong, X. Hua, Z. Xie, T. Tao, P. Chen, B. Liu, R. Zhang, Y. Zheng. *Mater. Lett.* **240**, 121 (2019).
- [6] J.A. Freitas Jr., J.C. Culbertson, N.A. Mahadik, M.J. Tadjer, S. Wu, B. Raghathamachar, M. Dudley, T. Sochacki, M. Bockowski. *J. Crystal Growth* **500**, 104 (2018).

- [7] N. Zainal, M.E.A. Samsudin, M.I.M. Taib, M.A. Ahmad, A. Ariff, N. Alwadai, I.S. Roqan. *Mater. Sci. Semiconduct. Proc.* **88**, 40 (2018).
- [8] T.H. Yang, J.T. Ku, J.-R. Chang, S.-G. Shen, Y.-C. Chen, Y.Y. Wong, W.C. Chou, C.-Y. Chen, C.-Y. Chang. *J. Crystal Growth* **311**, 1997 (2009).
- [9] А.М. Мизеров, С.Н. Тимошнев, М.С. Соболев, Е.В. Никитина, К.Ю. Шубина, Т.Н. Березовская, И.В. Штром, А.Д. Буравлев. *ФТП* **52**, 1425 (2018).
- [10] S.A. Kukushkin, A.M. Mizerov, A.V. Osipov, A.V. Redkov, S.N. Timoshnev. *Thin Solid Films* **646**, 158 (2018).
- [11] С.А. Кукушкин, А.М. Мизеров, А.С. Гращенко, А.В. Осипов, Е.В. Никитина, С.Н. Тимошнев, А.Д. Буравлев, М.С. Соболев. *ФТП* **53**, 190 (2019).
- [12] S.A. Kukushkin, Sh.Sh. Sharofidinov, A.V. Osipov, A.V. Redkov, V.V. Kidalov, A.S. Grashchenko, I.P. Soshnikov, A.F. Dyadenchuk. *ECS J. Solid State Sci. Technology* **8**, X1 (2019).
- [13] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. *ФТТ* **50**, 1188 (2008).
- [14] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. *ДАН* **444**, 266 (2012).
- [15] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. *Изв. РАН. МТТ* **2**, 122 (2013).
- [16] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, Н.А. Феоктистов. *ФТТ* **56**, 1457 (2014).

Редактор К.В. Емцев