

03.07.13

## Дислокационные реакции в полуполярном слое GaN, выращенном на вицинальной подложке Si(001) с использованием буферных слоев AlN и 3C-SiC

© Л.М. Сорокин<sup>1</sup>, М.Ю. Гуткин<sup>2,3,4</sup>, А.В. Мясоедов<sup>1</sup>, А.Е. Калмыков<sup>1</sup>, В.Н. Бессолов<sup>1</sup>, С.А. Кукушкин<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Институт проблем машиноведения,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Университет ИТМО,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>4</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Lev.Sorokin@mail.loffe.ru

Поступила в Редакцию 16 июля 2019 г.

В окончательной редакции 16 июля 2019 г.

Принята к публикации 25 июля 2019 г.

Методом просвечивающей электронной микроскопии исследовано взаимодействие  $\mathbf{a} + \mathbf{c}$  и  $\mathbf{a}$ -дислокаций в толстом ( $14 \mu\text{m}$ ) полуполярном слое GaN, выращенном методом хлорид-гидридной газофазной эпитаксии на темплейте 3C-SiC/Si(001). Показано, что распространение дислокационной полупетли с вектором Бюргерса  $\mathbf{b} = \frac{1}{3}\langle 1\bar{2}10 \rangle$  в процессе остывания может быть заблокировано за счет ее реакции с прорастающей дислокацией с вектором Бюргерса  $\mathbf{b} = \frac{1}{3}\langle \bar{1}2\bar{1}3 \rangle$  с образованием дислокационного отрезка с вектором Бюргерса  $\mathbf{b} = \langle 0001 \rangle$ . Сделана теоретическая оценка выигрыша в энергии системы в результате такой реакции. В приближении линейного натяжения дислокации показано, что этот выигрыш составляет  $\sim 7.6 \text{ eV}/\text{\AA}$ , что дает  $\sim 45.6 \text{ keV}$  для наблюдаемого нового дислокационного отрезка длиной  $\sim 600 \text{ nm}$ . При этом вклад энергии дислокационного ядра оценивается величиной  $\sim 19.1 \text{ keV}$ .

**Ключевые слова:** Полуполярный нитрид галлия, дислокационные реакции, ПЭМ.

DOI: 10.21883/FTT.2019.12.48543.35ks

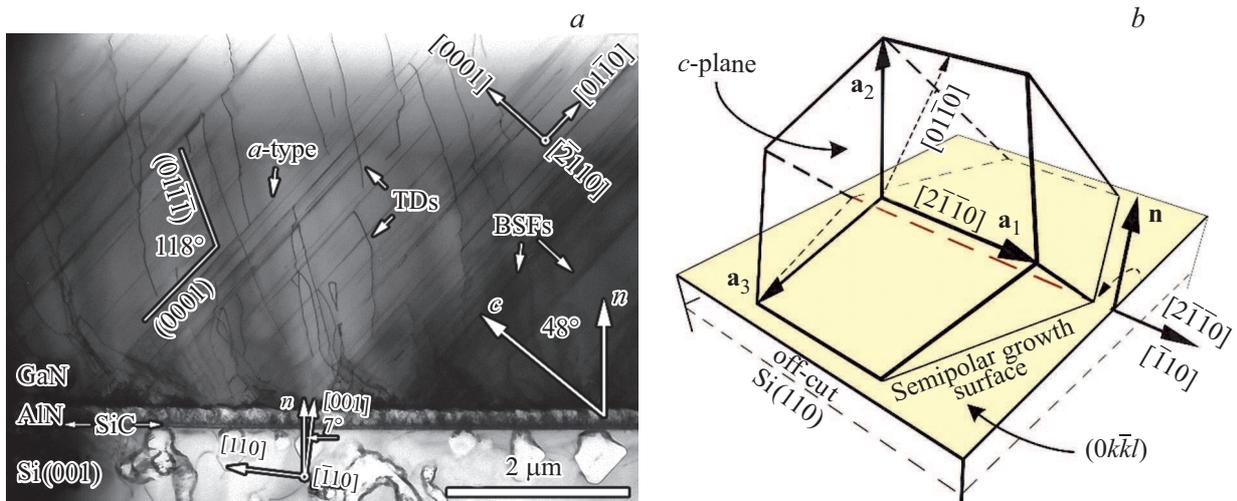
### 1. Введение

В последние годы нитрид галлия (GaN), прямозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны  $3.4 \text{ eV}$ , стал одним из основных материалов для оптоэлектроники в коротковолновой области спектра. На основе GaN и его твердых растворов (AlGaN и InGaN) изготавливаются высокоэффективные ультрафиолетовые и синие светодиоды [1,2] и лазерные диоды [3].

Рост структур на основе GaN преимущественно осуществляется на несобственных подложках, таких как  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ , SiC(001) и Si(111). В то же время использование кремниевой подложки Si(001) представляется привлекательным в виду возможности интеграции в кремниевую технологию. Использование несобственных подложек приводит к образованию в выращиваемых гетероструктурах высокой плотности прорастающих дислокаций (ПД), обусловленной значительным несоответствием по параметру решеток и различием коэффициентов теплового расширения между подложкой и эпитаксиальным слоем. Показано, что ПД могут действовать как центры безызлучательной рекомбинации [4–6], чем объясняются значительные научные усилия, направленные на снижение плотности ПД.

Нитриду галлия присуща кристаллическая структура вюрцита. Естественным направлением роста эпитаксиальных пленок таких материалов является полярная ось  $\mathbf{c}$ . Наличие спонтанной и пьезоэлектрической поляризации вдоль этой оси, которая существенно снижает эффективность светоизлучающих приборов [7], — это еще одна из проблем, типичных для полупроводниковых приборов на основе III-нитридов с полярной ориентацией. Одним из путей ослабления этого негативного эффекта служит выращивание GaN в полуполярной ориентации [8,9].

В кристаллической решетке вюрцита имеется три основных типа полных дислокаций: 1) дислокации  $\mathbf{a}$ -типа с вектором Бюргерса  $\mathbf{b} = \frac{1}{3}\langle 1\bar{2}10 \rangle$ , 2) дислокации  $\mathbf{c}$ -типа с вектором Бюргерса  $\mathbf{b} = \langle 0001 \rangle$  и 3) дислокации  $\mathbf{a} + \mathbf{c}$ -типа с вектором Бюргерса  $\mathbf{b} = \frac{1}{3}\langle \bar{1}2\bar{1}3 \rangle$ . Скольжение дислокаций в гексагональной плотноупакованной (ГПУ) кристаллической решетке, которой обладают структуры типа вюрцита, существенно ограничено по сравнению с кубическими решетками. В ГПУ структурах скольжение преимущественно осуществляется в плотноупакованных плоскостях типа (0001) ( $\mathbf{c}$ -плоскостях). Тем не менее, в процессе эпитаксии III-нитридных гетероструктур в полярном направлении из-за отсутствия



**Рис. 1.** *a* — светлопольное ПЭМ изображение поперечного сечения гетероструктуры GaN/AlN/3C-SiC/Si(001), полученное вдоль оси зоны GaN  $[2\bar{1}10]$ . Здесь TDs указывают на ПД, а BSFs — на ДУ в базисной плоскости. *b* — схема эпитаксиального роста пленки GaN с полуполярной поверхностью роста  $(0k\bar{k}l)$ ; указаны также оси зон GaN  $[2\bar{1}10]$  и Si  $[\bar{1}10]$ .

сдвиговых напряжений в *c*-плоскости система скольжения в базисной плоскости  $(0001)\langle 1\bar{2}10 \rangle$  обычно не активируется. Напротив, в случае эпитаксии в полуполярном направлении сдвиговые напряжения в *c*-плоскости могут привести к активации скольжения в базисной системе скольжения  $(0001)\langle 1\bar{2}10 \rangle$ . Таким образом, в полуполярных слоях III-нитридов могут наблюдаться два типа скольжения дислокаций: первый отвечает скольжению дислокаций *a*-типа в наклоненных базисных плоскостях, а второй — скольжению дислокаций в призматических и пирамидальных плоскостях (в зависимости от полуполярной ориентации) [10,11]. Такая пространственная ориентация систем скольжения способствует активному взаимодействию между дислокациями, что должно приводить к снижению плотности ПД.

В данной работе приводятся результаты исследования методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) взаимодействия между дислокациями в полуполярном слое GaN. Показано блокирование распространения скользящей полупетли дислокации *a*-типа за счет ее реакции с ПД *a* + *c*-типа с образованием дислокационного отрезка *c*-типа. Эта дислокационная реакция выявлена путем анализа ПЭМ изображений, полученных в двухлучевом приближении при различных действующих отражениях. В приближении линейного натяжения дислокации сделана теоретическая оценка выигрыша в энергии системы в результате такой реакции, а также оценен вклад энергии дислокационного ядра в этом выигрыше.

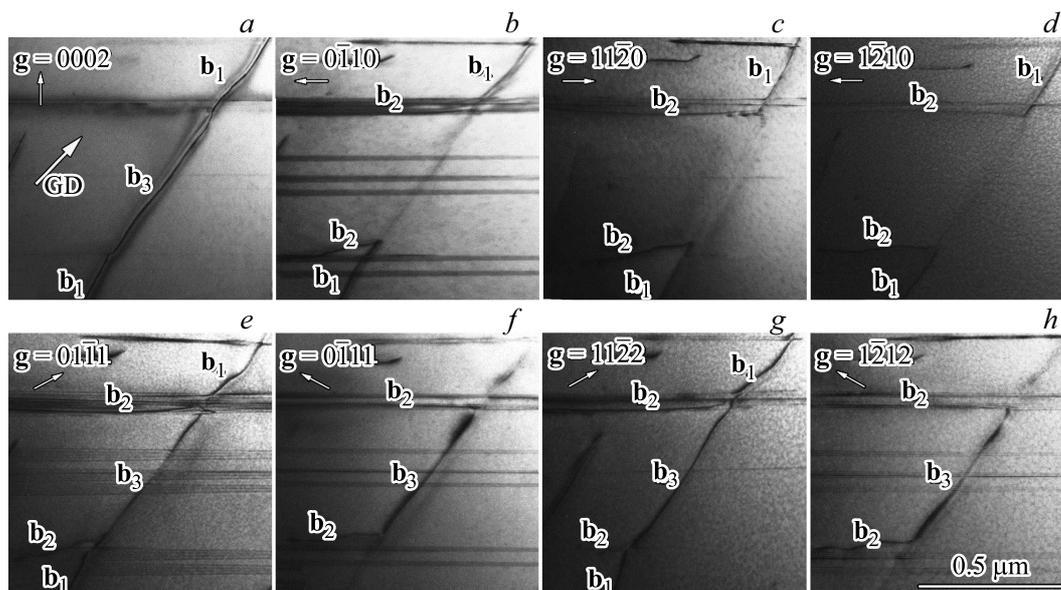
## 2. Эксперимент

Рост буферных слоев GaN и AlN был осуществлен методом хлорид-гидридной газофазной эпитаксии

(ХГФЭ) на темплайте 3C-SiC/Si без предварительного маскирования и травления подложки [12]. Использовалась вицинальная кремниевая подложка Si(001) с ориентацией плоскости (001) в направлении  $[\bar{1}10]$  на  $7^\circ$ . Тонкий слой карбида кремния толщиной порядка 100 нм был синтезирован методом топохимического замещения атомов [13].

ПЭМ исследование взаимодействия между дислокациями в полуполярном слое GaN проводилось с использованием электронного микроскопа Philips EM420 при ускоряющем напряжении 100 кВ. Образцы были приготовлены с применением стандартной для ПЭМ пробоподготовки, включающей нарезку и полировку с последующим ионным травлением ионами  $Ar^+$  с энергией в диапазоне от 4 до 1 кэВ.

На рис. 1, *a* приведено светлопольное ПЭМ изображение поперечного сечения гетероструктуры GaN/AlN/3C-SiC/Si(001), полученное вдоль оси зоны GaN  $[2\bar{1}10]$ , на рис. 1, *b* дана схема эпитаксиального роста пленки GaN с полуполярной поверхностью роста  $(0k\bar{k}l)$ . Дефектная структура исследуемого слоя нитрида галлия включает в себя дислокации *a*-типа, ПД *a* + *c*-типа и дефекты упаковки (ДУ) в базисных плоскостях. Дислокации *a*-типа лежат в базисных плоскостях скольжения и при наблюдении вдоль оси зоны  $[2\bar{1}10]$  выглядят как прямые линии. Как можно видеть из рисунка, ПД *a* + *c*-типа распространяются в промежутке между проекцией пирамидальной плоскости первого порядка  $(01\bar{1}\bar{1})$  и направлением роста. Наклон ПД *a* + *c*-типа под углом  $10-16^\circ$  к нормали к поверхности удовлетворяет модели [14], согласно которой направление дислокационной линии ПД *a* + *c*-типа определяется стремлением к наименьшей длине и к винтовому характеру ПД (когда линия ПД совпадает с ее вектором Бюргерса).



**Рис. 2.** Светлопольные ПЭМ изображения исследуемой дислокационной реакции, полученные от одной и той же области близко к оси зоны  $[2\bar{1}10]$  — (a, b, e, f);  $[1\bar{1}00]$  — (c, f);  $[10\bar{1}0]$  — (d, h) при различных дифракционных условиях: a —  $g = 0002$ , b —  $0\bar{1}10$ , c —  $11\bar{2}0$ , d —  $\bar{1}210$ , e —  $0\bar{1}11$ , f —  $0\bar{1}\bar{1}1$ , g —  $11\bar{2}2$ , h —  $\bar{1}212$ . Стрелка GD указывает направление роста.

На рис. 2 приведены ПЭМ изображения исследуемой дислокационной реакции, полученные от одной и той же области с использованием различных дифракционных условий. Для определения векторов Бюргера дислокаций, участвующих в реакции, был использован стандартный  $g \cdot b$  анализ дифракционного контраста [15]. Дислокации находятся в контрасте (видны) при  $g \cdot b \neq 0$  и не в контрасте (не видны) при  $g \cdot b = 0$ . Слабый остаточный контраст может наблюдаться при  $g \cdot b_e \neq 0$  или  $(g \cdot b) \times u \neq 0$ , где  $b_e$  — краевая компонента вектора Бюргера и  $u$  — вектор касательной к дислокационной линии, поэтому изображения таких дислокаций могут полностью не гаснуть. Верхняя часть дислокационной полупетли лежит в плоскости ДУ, создающего постоянный фоновый дифракционный контраст, наблюдаемый на рис. 2. Результаты проведенного  $g \cdot b$  анализа для дифракционных условий, представленных на рис. 2, приведены в таблице. Согласно полученным результатам, исследуемая дислокационная реакция произошла в результате взаимодействия скользящей дислокационной полупетли с вектором Бюргера  $b_2 = \frac{1}{3}\langle 1\bar{2}10 \rangle$  с ПД, имеющей вектор Бюргера  $b_1 = \frac{1}{3}\langle \bar{1}2\bar{1}3 \rangle$  (рис. 3, a). В

Результаты стандартного  $g \cdot b$  анализа дифракционного контраста дислокаций, представленных на рис. 2

| $g \cdot b$   | 0002 | $0\bar{1}10$ | $0\bar{1}11$ | $01\bar{1}1$ | $\bar{1}210$ | $\bar{1}212$ | $11\bar{2}0$ | $11\bar{2}2$ |
|---|------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| $b_1 = \frac{1}{3}\langle \bar{1}2\bar{1}3 \rangle$ | 2    | -1           | 0            | 2            | -2           | 0            | 1            | 3            |
| $b_2 = \frac{1}{3}\langle 1\bar{2}10 \rangle$       | 0    | 1            | 1            | -1           | 2            | 2            | -1           | -1           |
| $b_3 = \langle 0001 \rangle$                        | 2    | 0            | 1            | 1            | 0            | 2            | 0            | 2            |

результате реакции образовалась новая дислокационная конфигурация с двумя узлами и отрезком винтовой дислокации c-типа с вектором Бюргера  $b_3 = \langle 0001 \rangle$  (рис. 3, b). Соответствующие реакции между дислокациями удовлетворяют правилу Франка.

### 3. Теоретические оценки

Рассмотрим дислокационные конфигурации, изображенные на рис. 3. Выигрыш в энергии  $\Delta W$  (в расчете на единицу длины дислокации) в результате этой реакции можно оценить в приближении линейного натяжения дислокации [16]:

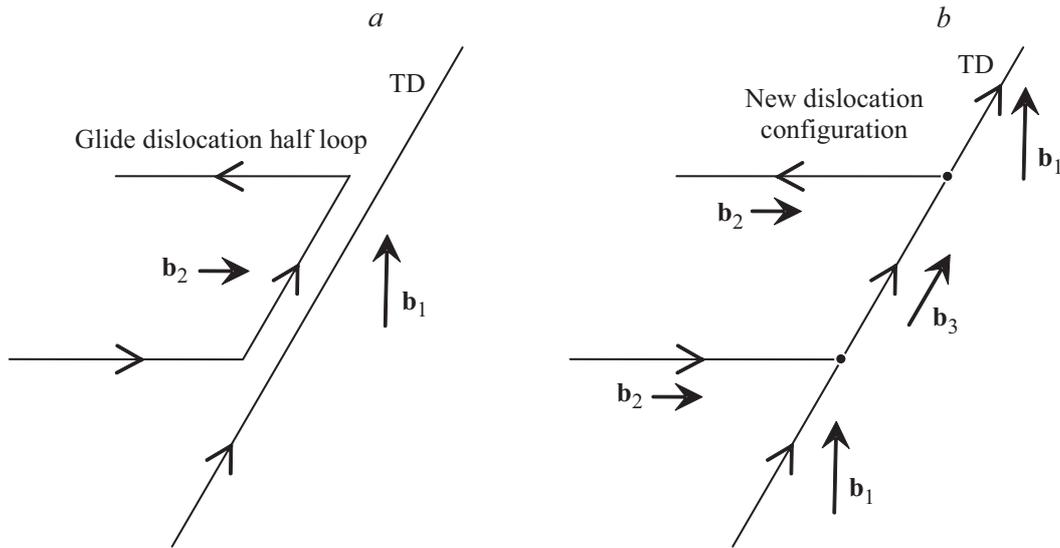
$$\Delta W = W_2 - W_1 \approx \frac{Gb_3^2}{2} - \left( \frac{Gb_1^2}{2} + \frac{Gb_2^2}{2} \right) = \frac{G}{2} (b_3^2 - b_1^2 - b_2^2), \quad (1)$$

где  $W_1$  и  $W_2$  — полные энергии системы соответственно до и после реакции,  $G$  — модуль сдвига GaN, и  $b_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) — величины векторов Бюргера дислокационных отрезков, участвующих в реакции. В нашем случае  $b_1 = \sqrt{11/3}a$ ,  $b_2 = a$  и  $b_3 = \sqrt{8/3}a$ , откуда получаем

$$\Delta W \approx \frac{G}{2} (-2a^2) = -Ga^2. \quad (2)$$

Далее, подставляя в (2) значения  $G \approx 120$  GPa и  $a \approx 3.19$  Å для GaN, получаем оценку выигрыша в энергии:  $\Delta W \approx -7.6$  eV/Å.

Как показало ПЭМ исследование, длина  $L$  нового отрезка дислокации c-типа составляет около 600 nm.



**Рис. 3.** Схема дислокационных конфигураций до (a) и после (b) дислокационной реакции, в результате которой образуется отрезок винтовой дислокации с-типа с вектором Бюргера  $\mathbf{b}_3$ .

Этот результат позволяет оценить полный выигрыш в энергии как  $L\Delta W \approx -45.6 \text{ keV}$ .

Представляется также интересным оценить вклад энергии ядра дислокаций в полный выигрыш энергии  $\Delta W$ . Согласно результатам компьютерного моделирования [17], энергия ядра  $E_c^\perp$  краевой ПД с линией, направленной вдоль  $[0001]$ , и вектором Бюргера  $\mathbf{b}_2 = \frac{1}{3}\langle 1\bar{2}10 \rangle$  составляет  $E_c^\perp \approx 1.48 \text{ eV/\AA}$ , а энергия ядра  $E_c^\otimes$  винтовой дислокации с линией  $[0001]$  и вектором Бюргера  $\mathbf{b}_3 = \langle 0001 \rangle - E_c^\otimes \approx 2.08 \text{ eV/\AA}$ .

С другой стороны, согласно классической теории дислокаций [16], энергия ядра дислокации аппроксимируется хорошо известными формулами

$$E_c^\perp \approx \frac{Gb_\perp^2 Z_\perp}{4\pi(1-\nu)}, \quad E_c^\otimes \approx \frac{Gb_\otimes^2 Z_\otimes}{4\pi}, \quad (3)$$

где  $\nu$  — коэффициент Пуассона,  $b_\perp$  и  $b_\otimes$  — величины вектора Бюргера для краевой и винтовой дислокации, соответственно, а  $Z_\perp$  и  $Z_\otimes$  — соответствующие безразмерные коэффициенты, которые обычно принимаются близкими к 1.

Подставляя в (3), для GaN,  $G \approx 120 \text{ GPa}$ ,  $\nu \approx 0.26$ ,  $b_\perp = a \approx 3.19 \text{ \AA}$  и  $b_\otimes = \sqrt{8.3}a$ , получаем  $E_c^\perp \approx 0.82Z_\perp$  и  $E_c^\otimes \approx 1.62Z_\otimes$ . Сравнивая эти оценки с соответственными численными значениями  $E_c^\perp \approx 1.48 \text{ eV/\AA}$  и  $E_c^\otimes \approx 2.08 \text{ eV/\AA}$ , найденными в [17], имеем  $Z_\perp \approx 1.8$  и  $Z_\otimes \approx 1.3$ .

Поскольку из литературных источников не удалось получить надежных результатов для энергии ядра смешанной ПД с вектором Бюргера  $\mathbf{b}_1 = \frac{1}{3}\langle 1\bar{2}13 \rangle$ , в дальнейших оценках используем усредненное значение  $\bar{Z}_m \approx (Z_\perp + Z_\otimes)/2 \approx 1.55$ , что для энергии ядра

$\mathbf{b}_1$ -дислокации дает

$$E_c^m \approx \frac{G\bar{Z}_m}{4\pi(1-\nu)} [b_\perp^2 + (1-\nu)b_\otimes^2] \approx (0.82 + 1.62)\bar{Z}_m \approx 3.78 \text{ eV/\AA}. \quad (4)$$

Тогда вклад энергий дислокационных ядер в выигрыш энергии в результате реакции можно оценить как

$$\Delta W_c \approx E_c^\otimes - E_c^\perp - E_c^m \approx 2.08 - 1.48 - 3.78 = -3.18 \text{ eV/\AA}. \quad (5)$$

Принимая во внимание длину нового отрезка дислокации с-типа  $L \approx 600 \text{ nm}$ , находим полный вклад энергий дислокационных ядер в выигрыш энергии:  $L\Delta W_c \approx -19.1 \text{ keV}$ .

Таким образом, согласно грубым оценкам, порядка 58% полного выигрыша в энергии вызвано релаксацией упругой энергии дислокаций, и 42% связано с понижением энергии их ядер.

#### 4. Заключение

Представлены результаты ПЭМ исследования взаимодействия между дислокациями в полуполярном слое GaN, выращенном методом ХГФЭ на темплейте 3C-SiC/Si(001). Показано, что распространение дислокационной полупетли а-типа с вектором Бюргера  $\mathbf{b}_2 = \frac{1}{3}\langle 1\bar{2}10 \rangle$  в полуполярном слое GaN в процессе остывания может быть заблокировано за счет ее реакции с ПД а + с-типа с вектором Бюргера  $\mathbf{b}_1 = \frac{1}{3}\langle 1\bar{2}13 \rangle$  с образованием отрезка дислокации с-типа с вектором Бюргера  $\mathbf{b}_3 = \langle 0001 \rangle$ . В результате подобных реакций должна снижаться плотность ПД.

Для полного выигрыша в энергии в результате данной реакции, при которой образовался новый отрезок винтовой дислокации  $\epsilon$ -типа длиной 600 nm, получена приближенная оценка  $L\Delta W \approx -45.6$  keV. При этом вклад энергии дислокационных ядер составил  $\sim 19.1$  keV. Таким образом, можно заключить, что примерно 58% полного выигрыша в энергии происходит за счет релаксации упругой энергии дислокаций, а оставшиеся 42% — за счет снижения суммарной энергии дислокационных ядер.

### Благодарности

М.Ю. Гуткин благодарен Министерству образования и науки Российской Федерации за поддержку теоретической части работы (проект № 3.3194.2017/4.6). А.В. Мясоедов благодарит Совет по грантам Президента Российской Федерации за поддержку (СП-3391.2019.1). С.А. Кукушкин выполнял свою часть работы в рамках проекта РФФ № 19-72-30004. Им были синтезированы образцы слоев SiC на Si(100).

### Финансирование работы

Исследование выполнено при поддержке Министерства высшего образования и науки РФ в рамках выполнения работ по государственному заданию ФТИ им. А.Ф. Иоффе в части характеристики объектов.

Исследования методом ПЭМ выполнены с использованием оборудования федерального ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“, поддержанного Министерства образования и науки РФ (уникальный идентификатор проекта RFMEFI62117X0018).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, S. Nagahama. Appl. Phys. Lett. **67**, 1868 (1995).
- [2] A. Kinoshita, H. Hirayama, M. Ainoya, Y. Aoyagi, A. Hirata. Appl. Phys. Lett. **77**, 175 (2000).
- [3] S. Nakamura, M. Senoh, Sh. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto. Jpn. J. Appl. Phys. **35**, L217 (1996).
- [4] D. Cherns, S.J. Henley, F.A. Ponce. Appl. Phys. Lett. **78**, 2691 (2001).
- [5] Q. Dai, M.F. Schubert, M.H. Kim, J.K. Kim, E.F. Schubert, D.D. Koleske, M.H. Crawford, S.R. Lee, A.J. Fischer, G. Thaler, M.A. Banas. Appl. Phys. Lett. **94**, 111109 (2009).
- [6] M.F. Schubert, S. Chhajed, J.K. Kim, E.F. Schubert, D.D. Koleske, M.H. Crawford, S.R. Lee, A.J. Fischer, G. Thaler, M.A. Banas. Appl. Phys. Lett. **91**, 231114 (2007).
- [7] T. Deguchi, K. Sekiguchi, A. Nakamura, T. Sota, R. Matsuo, Sh. Chichibu, Sh. Nakamura. Jpn. J. Appl. Phys. **38**, L914 (1999).

- [8] S.P. Denbaars, D. Feezell, K. Kelchner, S. Pimputkar, Ch.-Ch. Pan, Ch.-Ch. Yen, S. Tanaka, Y. Zhao, N. Pfaff, R. Farrell, M. Iza, S. Keller, U. Mishra, J.S. Speck, Sh. Nakamura. Acta Mater. **61**, 945 (2013).
- [9] A.E. Romanov, T.J. Baker, S. Nakamura, J.S. Speck. J. Appl. Phys. **100** (2006).
- [10] M.T. Hardy, P.Sh. Hsu, F. Wu, I.L. Koslow, E.C. Young, Sh. Nakamura, A.E. Romanov, S.P. DenBaars, J.S. Speck. Appl. Phys. Lett. **100**, 202103 (2012).
- [11] E.C. Young, C.S. Gallinat, A.E. Romanov, A. Tyagi, F. Wu, J.S. Speck. Appl. Phys. Express, **3**, 111002 (2010).
- [12] В.Н. Бессолов, Е.В. Коненкова, С.А. Кукушкин, А.В. Мясоедов, А.В. Осипов, С.Н. Родин, М.П. Щеглов, Н.А. Феоктистов. Письма в ЖТФ **40**, 48 (2014).
- [13] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. J. Phys. D **47**, 313001 (2014).
- [14] S.K. Mathis, A.E. Romanov, L.F. Chen, G.E. Beltz, W. Pompe, J.S. Speck. J. Cryst. Growth **231**, 371 (2001).
- [15] P.B. Hirsch. Electron microscopy of thin crystals. Krieger Pub. Co., Toledo, OH, U.S.A. (1977). 563 p.
- [16] J.P. Hirth, J. Lothe. Theory of Dislocations. Wiley, N.Y. (1982). 857 p.
- [17] R. Gröger, L. Leconte, A. Ostapovets. Comput. Mater. Sci. **99**, 195 (2015).

Редактор Т.Н. Василевская