# Влияние слоя нанопористого кремния на практическую реализацию и особенности эпитаксиального роста слоев GaN на темплейтах SiC/por-Si/c-Si

© П.В. Середин<sup>1,2</sup>, Д.Л. Голощапов<sup>1</sup>, Д.С. Золотухин<sup>1</sup>, А.С. Леньшин<sup>1</sup>, Ю.Ю. Худяков<sup>1</sup>, А.М. Мизеров<sup>3</sup>, С.Н. Тимошнев<sup>3</sup>, И.Н. Арсентьев<sup>4</sup>, А.Н. Бельтюков<sup>5</sup>, Harald Leiste<sup>6</sup>, С.А. Кукушкин<sup>7</sup>

1 Воронежский государственный университет,

394018 Воронеж, Россия

<sup>2</sup> Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,

620002 Екатеринбург, Россия

<sup>3</sup> Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия,

<sup>4</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,

194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>5</sup> Удмурдский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук,

426000 Ижевск, Россия

<sup>6</sup> Karlsruhe Nano Micro Facility H.-von-Helmholtz-Platz 1,

76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany

<sup>7</sup> Институт проблем машиноведения Российской академии наук,

199178 Санкт Петербург, Россия

E-mail: paul@phys.vsu.ru, andreymizerov@rambler.ru, arsentyev@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 25 ноября 2019 г. В окончательной редакции 3 декабря 2019 г. Принята к публикации 3 декабря 2019 г.

С использованием комплекса структурно-спектроскопических методов диагностики исследовано влияние переходного слоя нанопористого кремния на практическую реализацию и особенности выращивания слоев GaN технологией молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией азота на темплейтах SiC/por-Si/c-Si. Показано, что введение переходного слоя нанопористого кремния в темплейт, в котором слой 3C-SiC был создан методом замещения атомов, дает ряд неоспоримых преимуществ по сравнению со стандартными подложками кремния. В частности, данный подход позволил снизить практически на 90% уровень напряжений кристаллической решетки в эпитаксиальном слое GaN и уменьшить долю вертикальных дислокаций в слое GaN. Слой GaN был выращен на поверхности слоя SiC, который, в свою очередь, находился на поверхности темплейта SiC/por-Si/c-Si. Впервые было обнаружено, что использование темплейта SiC/por-Si/c-Si приводит к формированию более однородного по качеству слоя GaN без видимых протяженных дефектов.

**Ключевые слова:** нитрид галлия, карбид кремния, гибридные гетероструктуры, нанопористый кремний, молекулярно-пучковая эпитаксия с плазменной активацией азота.

DOI: 10.21883/FTP.2020.05.49268.9317

# 1. Введение

Нитрид галлия (GaN) и карбид кремния (SiC) являются наиболее востребованными материалами из класса широкозонных полупроводников и представляют особый интерес для исследователей, технологов, инженеров. Превосходные структурные, оптические и электрофизические характеристики, прямая и широкая запрещенная зона ( $E_g = 3.4$  и 3.2 эВ в GaN и SiC соответственно) [1], а также высокая теплопроводность SiC (3.6, 1.3 Вт/см · К для 3*H*-SiC и GaN соответственно) [2] позволяют создавать на основе этих полупроводников мощные высокоэффективные гетероструктуры и транзисторы, работающие при высоких температурах, более высоких напряжениях и токах, а также с более высокой скоростью переключения по сравнению с кремниевыми

транзисторами и транзисторами на основе классических полупроводников  $A^{III}B^V$ . Все это уже сейчас делает GaN и SiC крайне перспективными материалами при создании электронной компонентной базы [3,4].

Исходя из свойств упомянутых материалов и текущего развития технологий роста можно говорить о том, что гибридные гетероэпитаксиальные структуры GaN/SiC будут иметь превосходство в коммерческих устройствах, в которых производительность имеет первостепенное значение [5].

Хорошо известно, что для роста слоев GaN и SiC обычно используются подложки Si, которые благодаря их коммерческой доступности, большой площади, достаточной теплопроводности и простоте интеграции дают возможность сформировать качественные электронные и оптоэлектронные устройства. Хотя кремниевая полупроводниковая технология является хорошо изученной и промышленно отлаженной, из-за большого рассогласования параметров решетки ( $\sim 17\%$ ) и разности коэффициентов теплового расширения (КТР) ( $\sim 54\%$ ) [6] между Si-подложкой и эпитаксиальными слоями на основе GaN в настоящее время получение структур GaN/Si приборного качества является крайне трудной задачей. Рассогласование параметров решетки приводит к появлению большого числа дефектов, что ухудшает оптические и электрические характеристики готового устройства, а разница в КТР зачастую приводит к растрескиванию гетероструктур, делая их постростовую обработку невозможной.

Естественным способом улучшения характеристик создаваемых на базе GaN/Si электронных компонентов за счет повышения кристаллического качества слоев GaN является их эпитаксиальный рост на буферном слое SiC. Благодаря малой величине рассогласования параметров кристаллической решетки (с учетом поворота) ( $\sim 3.4\%$ ) [7] и незначительному рассогласованию коэффициентов теплового расширения ( $\sim 0.4 \, {\rm K}^{-1}$ ) слой GaN, выращенный на SiC, будет иметь более высокое качество кристаллов и меньшее остаточное напряжение, чем аналогичный слой, сформированный на подложке из кремния или сапфире [8,9]. При этом стоит отметить, что использование подложек кремния позволяет снизить стоимость готовых устройств по сравнению с использованием подложек SiC.

За последние десятилетия было предложено множество технологических приемов для улучшения кристаллического качества гибридных гетероструктур на основе GaN/SiC. Среди них следует отметить эпитаксиальный рост на переходных слоях близкого состава, переходных (буферных) слоях для фильтрации дислокаций, прорастающих от гетерограницы в активную область приборной гетероструктуры и т.д. [10,11].

Однако переходные и буферные слои представляют собой сложные, многопериодные сверхрешетки, слои с чередующейся двумерной (2D) и трехмерной (3D) морфологией, слои с плавным изменением состава, а также комбинации описанных вариантов слоев. Кроме того, для получения активных областей надлежащего качества используются буферные слои, толщины которых могут достигать нескольких десятков мкм, при этом неоднородность состава буферных слоев ограничивает возможность их использования. Несмотря на то, что использование буферных слоев позволяет достаточно эффективно снижать плотность прорастающих дислокаций в активной зоне гетероструктуры, их плотность на гетерогранице A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>/Si или в частности A<sup>III</sup>N/Si остается высокой, ухудшая акустические характеристики конечной структуры. Более того, большинство из этих подходов ведет к усложнению технологии изготовления финального устройства, что, естественно, приводит к значительному удорожанию конечной продукции.

Одним из подходов к решению описанных выше проблем является предложенное в ряде наших предыдущих работ использование переходного нанопористого слоя кремния (*por*-Si), созданного непосредственно на монокристаллической подложке *c*-Si методом электрохимического травления. Результаты наших предварительных исследований [12–15] уже показали уникальную перспективу такого подхода, благодаря которому появляется возможность не только сочетать лучшие транспортные и оптические характеристики разнородных материалов в одном устройстве, но и управлять фундаментальными свойствами полупроводниковых материалов.

Формирование нанопористого переходного (буферного) подслоя por-Si при эпитаксиальном выращивании методами газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений (MOCVD) и молекулярно-пучковой эпитаксии (MBE/MПЭ)  $A^{III}B^V$  и в частности нитридов  $A^{III}N$ позволило подавить генерацию напряжений растяжения, возникающих при охлаждении гетероструктуры от температуры роста до комнатной за счет их релаксации на нанопористом интерфейсе, что позитивно отразилось на структурном качестве эпитаксиального слоя и его оптических характеристиках [12-15]. Кроме того, полученные на нанопористом слое кремния эпитаксиальные слои А<sup>III</sup>В<sup>V</sup> (А<sup>III</sup>N) обладали не только более высокой концентрацией носителей заряда по сравнению со слоями, выращенными на c-Si, но и более высокой интенсивностью фотолюминесценции (+25%) [13].

Существует ряд работ, описывающих рост слоя GaN на темплейтах SiC/Si при использовании различных эпитаксиальных методов [16,17], в том числе с различными политипами слоя SiC [3,17]. В настоящее время не существует работ, посвященных прямому выращиванию GaN методом МПЭ на гибридных подложках (темплейтах) SiC/por-Si/c-Si с пористым буферным слоем. Следует отметить, что совсем недавно была опубликована первая и пока единственна работа только по выращиванию GaN методом хлорид-гидридной эпитаксии (HVPE) на поверхности темплайта SiC/por-Si/c-Si [18]. Поскольку механизм роста GaN в методе МПЭ отличается кардинально от механизма роста GaN в методе HVPE, то результаты, полученные в [18], не могут быть однозначно перенесены на рост GaN на пористых подложках SiC/por-Si/c-Si при использовании метода МПЭ, хотя, как будет видно далее, некоторая аналогия все же прослеживается. Более того, в работе [18] предварительно перед ростом GaN на поверхность SiC/por-Si/c-Si был нанесем слой AlN. Таким образом, исследуемый нами процесс роста GaN в технологии МПЭ при прямом осаждении на пористую подложку без предварительно осажденного слоя AlN принципиально отличается от случая, рассмотренного в [18].

Поэтому целью данной работы являлось исследование влияния слоя нанопористого кремния на практическую реализацию и особенности эпитаксиального выращивания слоев GaN на темплейтах SiC/por-Si/c-Si методом МПЭ, а также сопоставление полученных результатов с тем, что наблюдается при эпитаксиальном росте на стандартных подложках c-Si.



**Рис. 1.** Конструкция образцов гетероструктур, выращенных на темплейтах SiC/*c*-Si и SiC/*por*-Si/*c*-Si.

# 2. Материалы и методы исследования

Эпитаксиальные слои GaN на подложках двух типов выращивались в едином ростовом процессе методом молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией азота (МПЭ ПА) на установке промышленного типа Veeco Gen 200 [19].

Для роста нелегированных слоев GaN использовались темплейты SiC/c-Si(111) и SiC/por-Si(111), в которых слой SiC был сформирован методом замещения ато-мов [20,21].

Пористый слой кремния *por*-Si при создании "податливой" виртуальной подложки был сформирован на монокристаллической пластине *c*-Si(111) методом электрохимического травления в спиртовом растворе плавиковой кислоты по стандартной методике [22–24]. Толщина пористого слоя составляла ~ 30 нм. Задаваемый технологический средний размер пор составлял ~ 1–5 нм.

Перед синтезом GaN подложки обезжиривались, после чего обрабатывались в камере предварительного отжига установки МПЭ ПА при ~ 200°С, а затем проходили окончательную предэпитаксиальную очистку поверхности от чужеродных атомов в ростовой камере установки МПЭ ПА при температуре ~ 850°С в течение 30 мин в потоке активированного азота  $F_{\rm N} \approx 0.05$  мкм/ч, соответствующем эквивалентной скорости роста GaN 0.05 мкм/ч.

Структура образцов схематически показана на рис. 1.

Синтез слоев GaN осуществлялся в три этапа, в перерывах между которыми образец охлаждался в камере роста до  $T \approx 200^{\circ}$ С. Первый этап синтеза GaN начинался при относительно невысокой температуре подложки,  $T \approx 650^{\circ}$ С, с использованием единичного соотношения потоков Ga и активированного азота:  $F_{\text{Ga}} = F_{\text{N}} \approx 0.05$  мкм/ч. После 15 мин роста GaN в этом режиме температура подложки и поток Ga поднимались до значений  $T \approx 700^{\circ}$ С,  $F_{\text{Ga}} \approx 0.4$  мкм/ч соответственно, и осуществлялся рост слоя GaN толщиной  $\sim 350$  нм. После этого потоки галлия и азота перекрывались, температура подложки снижалась до  $\sim 200^{\circ}$ С.

На втором этапе роста сначала осуществлялся нагрев образца до  $T \approx 700^{\circ}$ С в потоке активированного азота, после чего открывалась заслонка источника галлия и осуществлялся рост GaN при  $T \approx 700^{\circ}$ С,  $F_{Ga} \approx 0.4$  мкм/ч,  $F_N \approx 0.05$  мкм/ч в течение 8 ч. Третий этап роста начинался с процедуры нагревания образца от ~ 200 до ~ 650°С в потоке активированного азота. Синтез верхнего слоя GaN проходил при  $T \approx 650^{\circ}$ С,  $F_{Ga} \approx 0.2$  мкм/ч,  $F_N \approx 0.05$  мкм/ч.

Концентрации элементов в слоях были уточнены методом рентгеновского микроанализа с использованием приставки к электронному микроскопу.

Концентрация носителей и тип проводимости определялись с помощь эффекта Холла методом Ван дер Пау при комнатной температуре с использованием установки Есоріа-3000 (Корея). Планарные серебряные контакты толщиной 30 нм были нанесены на пленки методом магнетронного напыления.

Исследования фазового состава поверхности методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) были выполнены на лабораторном спектрометре фирмы SPECS, возбуждение  $MgK_{\alpha}$ .

Микроскопические исследования качества гетерограниц были выполнены на электронном микроскопе Libra 120 Carl Zeiss. Изучение морфологии поверхности проводили с использованием сканирующего зондового микроскопа Femtoscan-001 NT MDT в режиме атомносиловой микроскопии.

Рентгенофазовый анализ полученных образцов проводили методом рентгеновской дифракции с использованием дифрактометра ДРОН 4-07 с кобальтовой трубкой. Оценка структурного качества образцов, определение параметров решеток твердых растворов были выполнены с применением высокоразрешающей рентгеновской дифракции (XRD) и картирования обратного *q*-пространства образцов. Исследования проводили на дифрактометре Seifert 3003 HR с 4-кружным гониометром и монохроматизированным излучением меди с длиной волны Cu $K_{\alpha 1} = 1.5405$  Å.

#### 3. Электрофизические измерения

Определение типа проводимости, измерения концентраций, а также подвижности носителей заряда были выполнены методом Ван дер Пау при комнатной температуре. Результаты показали, что пленка GaN, выращенная на темплейтах обоих типов, имеет *n*-тип проводимости. При этом для гетероструктуры, выращенной на темплейте SiC/*c*-Si, величина холловской концентрации носителей находится на уровне  $1.8 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup>, а подвижность носителей заряда ~ 52 см<sup>2</sup>/(B · c) (см. табл. 1). В то же время концентрация носителей в слое GaN, выращенном на подложке с пористым подслоем SiC/*por*-Si/*c*-Si находится на уровне ~  $9.2 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup>, а подвижность носителей заряда составляет ~ 990 см<sup>2</sup>/(B · c) (см. табл. 1).

Следует отметить, что увеличение подвижности носителей заряда (электронов) в пленке GaN, выращенной

Образец	Концентрация носителей заряда, см <sup>-3</sup>	Подвижность, $cm^2/B \cdot c$
GaN/SiC/c-Si(111)	$-1.8\cdot10^{19}$	52
GaN/SiC/por-Si(111)	$-9.2 \cdot 10^{17}$	990

Таблица 1. Описание образцов и результаты электрофизических измерений

на темплейте SiC/por-Si/c-Si, по сравнению с гетероструктурой, полученной на SiC/c-Si, происходит на фоне снижения их концентрации. Этот факт в соответствии с данными работы [25] может свидетельствовать о значительном уменьшении концентрации дефектов в эпитаксиальном слое GaN.

# 4. Рентгеновская дифракция

Рентгеновская дифрактометрия является удобным инструментом неразрушающего контроля для проведения структурных исследований, который позволяет получить информацию об искажениях в кристаллической решетке, дефектности кристалла, а также является весьма чувствительным к деформациям [26–28].

На рис. 2 представлены результаты рентгенофазового анализа в стандартной геометрии Брэгга-Брентано с использованием характеристического излучения кобальта для образцов, выращенных на монокристаллической, c-Si, и пористой, por-Si, подложках. Интенсивность дифракции на рис. 2 представлена в логарифмической шкале. Анализ полученных результатов показал, что на экспериментальных дифрактограммах обоих образцов самыми интенсивными рефлексами являются: отражения от плоскости (111) подложки Si и дифракционные отражения (0002) и (0004) от эпитаксиального слоя GaN, что свидетельствует о росте нитрида галлия вюрцитной сингонии в монокристаллической форме. Однако более детальное рассмотрение результатов рентгенофазового анализа позволяет сделать заключение о том, что на дифрактограммах обоих гетероструктур также присутствуют запрещенные для данной геометрии измерений рефлексы (0003) от слоя GaN и (222) Si. Эти максимумы появляются в картине общей дифракции за счет нарушения условий геометрии съемки Брэгга-Брентано. Для слоя нитрида галлия это происходит ввиду снижения его монокристалличности за счет появления дефектов структуры, а для монокристаллической подложки Si(111) это является фактом небольшого отклонения ее ориентации от плоскости (111). Строго говоря, сравнивая интенсивности для разрешенных и запрещенных рефлексов, следует отметить, что в нашем эксперименте были получены гетероструктуры с монокристаллическим качеством эпитаксиального слоя.

Также на дифрактограммах присутствуют отражения от плоскостей (111) и (220) для слоя карбида кремния кубической сингонии (SiC<sub>cub</sub>). Следует отметить, что при росте на темплейте с пористым слоем, SiC/por-Si/c-Si, можно заметить перераспределение интенсивностей для дифракционных максимумов (222) Si, (111) и (220) SiC (см. рис. 2). Этот факт свидетельствует о образовании текстуры в процессе формирования слоя SiC на пористом Si.

Еще одной особенностью полученных нами гетероструктур, в соответствии с данными рентгенофазового анализа, является присутствие в весьма малом объеме фазы SiN, находящейся в аморфном состоянии. Вероятнее всего, подслой SiN образуется на этапе нитридизации темплейтов перед ростом эпитаксиального слоя GaN.

Структурное качество эпитаксиальных слоев гетероструктур, выращенных на темплейтах SiC/c-Si и SiC/por-Si/c-Si, оценивалось с применением высокоразрешающей рентгеновской дифракции на основе картирования обратного q-пространства образцов. Карты обратного пространства дают прямую информацию о межплоскостных расстояниях в эпитаксиальных слоях гетероструктуры, параметрах кристаллической решетки слоев и их рассогласовании, разориентации или релаксации слоев, плотности дислокаций в них, мозаичности или кривизне.



**Рис. 2.** Рентгеновские дифрактограммы и результаты рентгенофазового анализа гетероструктур GaN/SiC/*c*-Si (*a*), GaN/SiC/*por*-Si/*c*-Si (*b*).



**Рис. 3.** Карты распределения интенсивности дифрагированного излучения в q-пространстве, записанные вокруг симметричного узла (0002) GaN и узла (111) Si для гетероструктуры на темплейте SiC/c-Si (a, c) и для гетероструктуры на темплейте SiC/por-Si/c-Si (b, d). Сечения узлов (0002) GaN и (111) SiC в плоскости и в направлении роста для гетероструктуры на темплейте SiC/c-Si (e, j, k) и для гетероструктуры на темплейте SiC/c-Si (f, l, m).

Так, на рис. 3, *a*, *b* представлены карты распределения интенсивности дифрагированного излучения в *q*-пространстве вокруг симметричного узла (0002) GaN, а на рис. 3, *c*, *d* — узла (111) Si для гетероструктур обоих типов.

В компланарной геометрии дифракции (когда волновые вектора падающего и отраженного излучения лежат в одной плоскости) глубина проникновения рентгеновского излучения (половинного ослабления) составляет ~ 5 мкм. Следовательно, эпитаксиальный слой GaN, а также все компоненты (слои) гетероструктур должны вносить свой вклад в дифракционную картину.

Поэтому хорошо видно, что на обеих картах обратного пространства, полученных вкруг рефлекса (0002) GaN (см. рис 3, *a*, *b*), присутствует дополнительный

Физика и техника полупроводников, 2020, том 54, вып. 5

узел, который является отражением от плоскости (111) слоя SiC.

Исходя из экспериментальных данных, можно рассчитать параметры кристаллических решеток для всех слоев.

Поскольку межплоскостное расстояние  $(d_{hkl})$  можно определить с использованием значений векторов обратной решетки, применив соотношение

$$\frac{1}{d_{hk(\overline{h+k})l}^2} = (q^{\perp})^2 + (q^{\parallel})^2, \tag{1}$$

то на основе экспериментальных данных симметричного рефлекса (0002) можем найти параметр *с* для эпитаксиального слоя GaN и слоя SiC, а с использованием



Рис. 3 (продолжение).

данных карт (111) Si — параметр решетки *а* подложки кремния.

Хорошо известно, что искажение решетки (деформация), возникающее вследствие разницы параметров подложки (темплейта) и эпитаксиального слоя GaN вдоль его оси *с* может быть найдена из следующего соотношения:

$$\varepsilon_{zz} = \frac{c_{\exp}}{c_0} - 1. \tag{2}$$

Деформация решетки в плоскости роста может быть определена как

$$\varepsilon_{xx} = \frac{a_{\exp}}{a_0} - 1. \tag{3}$$

Здесь  $a_{exp}$  и  $c_{exp}$  — экспериментальные параметры решетки эпитаксиального слоя GaN,  $a_0$  и  $c_0$  — параметры решетки ненапряженного монокристаллического GaN.

Образец	Слой	Параметры решетки		Деформация
		<i>c</i> , Å	<i>a</i> , Å	$\mathcal{E}_{ZZ}$
GaN/SiC/c-Si(111)	GaN	5.18 13	3.18 35	$-9 \cdot 10^{-4}$
	SiC		4.35 85	_
	Si		5.43 47	_
GaN/SiC/ <i>por-</i> Si(111)	GaN	5.18 94	3.19 33	$6 \cdot 10^{-4}$
	SiC		4.36 06	_
	Si	_	5.43 47	_

Таблица 2. Результаты рентгеноструктурного анализа

Для расчетов нами были использованы литературные значения  $c_0(\text{GaN}) = 5.1860$  Å,  $a_0(\text{GaN}) = 3.1892$  Å [29].

Деформация решетки в плоскости роста и ( $\varepsilon_{xx}$ ) деформация в направлении роста ( $\varepsilon_{zz}$ ) связаны друг с другом следующим соотношением:

$$\varepsilon_{zz} = \frac{2C_{13}}{-C_{33}} \varepsilon_{xx},\tag{4}$$

где  $C_{ij}$  — коэффициенты упругой деформации монокристаллического GaN,  $C_{13} = 103 \,\Gamma\Pi a$ ,  $C_{33} = 405 \,\Gamma\Pi a$  [30].

В результате имеем следующее соотношение:

$$\frac{c_{\exp}}{c_0} - 1 = \frac{2C_{13}}{-C_{33}} \left( \frac{a_{\exp}}{a_0} - 1 \right).$$
(5)

Из соотношения (5) может быть рассчитан параметр a кристаллической решетки GaN. Рассчитанные параметры a и c приведены в табл. 2.

Анализ формы и положения узлов на картах обратного пространства гетероструктур дает дополнительную информацию о структурных свойствах образцов.

Известно, что уширение узла обратной решетки на картах симметричного отражения может происходить в двух направлениях — параллельно вектору дифракции и перпендикулярно к нему.

Типичная форма узла в обратном пространстве для релаксированного эпитаксиального слоя с дислокациями есть эллипс [31]. Эти эллипсы (узлы) вытянуты вдоль оси  $q^{\parallel}$ , перпендикулярной вектору дифракции **H** в симметричной геометрии Брэгга.

Появление протяженных дефектов (дислокаций) в эпитаксиальном слое отображается на картах обратного пространства для симметричного отражения в виде уширения узлов в направлении, перпендикулярном дифракционному вектору. Оценить данные уширения ( $\delta$ ) можно с использованием их сечений. Сечения узлов

(0002) GaN и (111) SiC в плоскости и в направлении роста представлены на рис. 3.

Из рис. 3, *k*, *m* видно, что узел GaN (0002) на картах обратного пространства гетероструктур, выращенных как на темплейте SiC/*c*-Si, так и на темплейте с пористым подслоем, SiC/*por*-Si/*c*-Si, имеет практически одинаковую полуширину в плоскости роста,  $\delta_c(\text{GaN}) \approx \delta_{por}(\text{GaN})$ .

При этом в направлении роста размер узла (0002) GaN на карте гетероструктуры, выращенной на темплейте с пористым слоем (см. рис. 3, f), меньше на 15%, чем аналогичный на карте гетероструктуры, выращенной на стандартном темплейте SiC/c-Si (см. рис. 3, e). Этот факт может свидетельствовать о том, что в случае роста на пористой подложке по сравнению с подложкой из монокристаллического кремния доля вертикальных дислокаций в слое GaN значительно уменьшается, при этом количество горизонтальных дислокаций остается примерно на том же уровне.

Стоит отметить, что анализ формы распределения интенсивности дифрагированного излучения вокруг узла (111) 3*C*-SiC (см. рис. 3, *e*, *f*, *j*, *l*) показывает значительно бо́льшую полуширину этого узла как в плоскости, так и в направлении роста в том случае, когда слой GaN был выращен на темплейте с пористым слоем. Аналогичная ситуация наблюдается и для узла (111) Si (см. рис. 3, *c*, *d*). Хорошо видно, что узел (111) Si на карте структуры с напористой подложкой SiC/*por*-Si/*c*-Si имеет уширение как в плоскости, так и в направлении роста. Этот факт подтверждает пористость подложки и слоя SiC, а также может указывать на перераспределение напряжений из эпитаксиальной пленки GaN в слои темплейта SiC/*por*-Si.

# 5. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Анализ состава образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии проводился как в поверхностных слоях толщиной ~ 1 нм, так и на различной глубине, задаваемой временем травления образца. Травление поверхности в течение 1 мин осуществлялось ионами аргона с энергией 4 кэВ, плотность ионного тока составляла 30 мкА/см<sup>2</sup>, скорость травления образцов 1.5-2.5 нм/мин. Таким образом, глубина анализа образцов с использованием данной методики была в пределах ~ (1-2) нм.

Обработка экспериментальных данных осуществлялась при помощи программного пакета Origin 9.0, методики определения линии фона, а также его вычитания согласно алгоритмам Ширли. При определении энергий связи остовных уровней элементов гетероструктуры в качестве реперной линии была использована линия C 1sестественных углеводородных загрязнений поверхности любого образца, не подвергнутого специальной очистке, приведенная к энергии связи  $E_b[C1s] = 285$  эВ. Идентификация остовных уровней элементов и их химического состояния проводилась с использованием базы данных рентгеновских фотоэлектронных спектров NIST.

На рис. 4, *а* представлены XPS-спектры Ga 3*d* исследованных образцов. Полосы Ga 3*d* для образцов, выращенных на темплейтах обоих типов, в целом совпадают. Спектр образца, выращенного на кристаллическом кремнии, чуть более уширен со стороны больших энергий связи.



**Рис. 4.** XPS-спектры Ga 3*d* исследованных гетероструктур (a), а также их разложение на компоненты для гетероструктуры GaN/SiC/*c*-Si (b) и GaN/SiC/*por*-Si/*c*-Si (c).



**Рис. 5.** ХРS-спектры O 1*s* исследованных гетероструктур (a), а также их разложение на компоненты для гетероструктур GaN/SiC/*c*-Si (b) и GaN/SiC/*por*-Si/*c*-Si (c). О<sub>ads</sub> — адсорбированный кислород.

Разложение спектров Ga 3*d* на компоненты (рис. 4, *b*, *c*) показывает, что в составе пленок основной фазой является GaN — основной пик ( $E_b = 19.5$  эВ), кроме того присутствует заметное количество оксида галлия Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (11.9 эВ). Для образцов, выращенных на кристаллическом кремнии, вклад этой компоненты



**Рис. 6.** XPS-спектры азота N 1*s* для исследованных гетероструктур.

выше. Спектры O1s образцов гетероструктур регистрируются с довольно высоким уровнем шума (см. рис. 5, a). Разложение этих спектров на компоненты (рис. 5, b, c) показывает присутствие в составе пленки GaN обеих структур как связанного с металлом ( $E_b = 530.5$  эВ), так и адсорбированного (532.5 эВ) кислорода.

Спектры азота N1s (рис. 6) гетероструктур практически не отличаются друг от друга по форме и положению полосы, совпадают со спектром для эталонного GaN ( $E_b = 397.8$  эВ), как по литературным данным, так и по нашим предыдущим исследованиям [15].

# Атомно-силовая и сканирующая электронная микроскопия

Исследования морфологии эпитаксиальных слоев GaN, а также качества интерфейсов были выполнены нами с использованием методов сканирующей электронной (СЭМ) и атомно-силовой (АСМ) микроскопии.

Данные сканирующей электронной микроскопии с различной степенью увеличения, представленные на рис. 7, подтвердили, что пленка GaN имеет толщину  $\sim 1$  мкм, а также позволили оценить качество полученного слоя и межфазной границы GaN/SiC/*por*-Si/*c*-Si. Хорошо видно, что рост пленки GaN происходит на подложке Si, верхний слой которой, примыкающий к интерфейсу, имеет пористую структуру, независимо от того, был ли использован подслой *por*-Si или нет. Согласно [19,20], образование пор является следствием особой физико-химической природы метода замещения, предложенного и развитого в этих работах.



**Рис. 7.** Результаты электронной микроскопии с различной степенью увеличения для гетероструткур GaN/SiC/*c*-Si (*a*, *c*) и GaN/SiC/*por*-Si/*c*-Si (*b*, *d*).

μm μm 5 5 Δ 4 3 щ 3 Ш 2 2 1 2 1 2 3 4 5 3 4 5 μm um

Рис. 8. Результаты исследования морфологии поверхности эпитаксиального слоя GaN, выращенного на темплейтах SiC/c-Si (a, c, e, j, f) и SiC/por-Si/c-Si (b, d, f, k). Морфология участков поверхности 5 × 5 мкм в режиме 3D (a, b), в режиме 2D (c, d), профили сечения поверхности (e, f), результаты АСМ в режиме фазового контраста (j,k).

Как видно из рис. 7, а, b, глубина пористой области значительно больше в темплейте, в котором был предварительно сформирован слой пористого кремния. Этот результат, как и ранее полученные результаты по росту SiC на пористом кремнии [32,33], однозначно подтверждает модель формирования SiC посредством дрейфового, а не чисто диффузионного механизма массопереноса молекул СО по каналам в Si [34]. Как и следует из [34], образование дополнительных, предварительно сформированных в кремнии каналов приводит к их дополнительному ветвлению в Si в процессе синтеза SiC в атмосфере CO и увеличению их плотности.

Что же касается качества эпитаксиального слоя GaN и интерфейса GaN/SiC, то, как следует из полученных методом СЭМ данных (см. рис. 7, c, d), более однородный по качеству слой GaN вырос на темплейте с предварительно сформированным слоем por-Si, при этом в слое GaN, сформированным на подложке SiC/c-Si, хорошо видны протяженные дефекты.

На рис. 8 приведены данные по морфологии поверхности эпитаксиального слоя GaN, выращенного на темплейте SiC/c-Si и SiC/por-Si/c-Si, полученные в контактном и фазовом режимах работы атомно-силового микроскопа. Морфология участков поверхности 5 × 5 мкм в режиме 3D приведена на рис. 8, a, b, в режиме 2D на рис. 8, c, d. На рис. 8, e, f представлены профили сечения поверхности. Результаты атомно-силовой микроскопии в режиме фазового контраста представлены на рис. 8, *j*, *k*.

Анализируя полученные методом АСМ результаты, можно считать пленку GaN однофазной, что подтверждает уже полученные результаты. Однако в зависимости от использованного для роста темплейта эпитаксиальный слой GaN имеет разную организацию поверхности. Так, при росте на темплейте SiC/c-Si пленка GaN имеет шероховатую поверхность, на которой присутствуют наноразмерные островки фазы GaN высотой 30-50 нм и диаметром ~ 100 нм. В то же время поверхность слоя GaN, выращенного на темплейте SiC/por-Si/c-Si, образована наноразмерными блоками с формой, близкой к гексагональной. При этом хорошо видно (см. рис. 8, d) образование пор диаметром 40-60 нм между этим блоками. Отметим, что в данном случае блоки GaN при выращивании методом МПЭ





Рис. 8 (продолжение).

имеют более равновесную и более однородную морфологическую картину, чем подобные блоки, выроспие на пористой подложке SiC/por-Si/c-Si при выращивании GaN методом HVPE [18]. Отметим, что образование блочной структуры GaN в работе [18] было объяснено образованием малоугловых границ зерен в слое AlN, предварительно осажденном на пористую поверхность. Судя по морфологии поверхности на рис. 8, c, d, этот же процесс имеет место и в данном случае, но плотность дефектов значительно меньше и видно, что при определенном подборе технологических приемов можно методом МПЭ получить гладкий и полностью без пор слой GaN.

# Обсуждение полученных результатов

Данные, полученные методами структурно-микроскопической диагностики, позволяют установить особенности эпитаксиального роста слоев GaN на податливой подложке SiC/por-Si/c-Si и сопоставить их с аналогичными результатами при выращивании с использованием стандартных подложек *c*-Si.

В соответствии с результатами рентгеновской дифракции сформированный при создании темплейтов буферный слой SiC имеет кубическую симметрию, что обусловлено подходом к его получению с использованием метода замещения атомов в исходной монокристаллической подложке *c*-Si. При этом в отличие от стандартных подложек *c*-Si при формировании слоя SiC на пористом подслое *por*-Si характерно появление текстуры в карбиде кремния.

Эпитаксиальная пленка GaN, выращенная методом молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией азота, на темплейтах обоих типов имеет *n*-тип проводимости, является однофазной, имеет вюрцитную сингонию и является монокристаллической, что подтверждается данными рамановской и рентгеновской спектроскопии, а также электронной и атомно-силовой микроскопии.

Результаты, полученные методом высокоразрешающей рентгеновской дифракции, показывают, что слой GaN, сформированный на темплейте SiC/por-Si/c-Si, в сравнении со слоем на темплейте SiC/c-Si имеет значительно меньший уровень (-90%) напряжений кристаллической решетки (см. табл. 2). При этом доля вертикальных дислокаций в слое GaN значительно уменьшается, в то время как доля горизонтальных дислокаций остается примерно на том же уровне. Из анализа данных картирования обратного пространства следует, что в гетероструктуре, выращенной на SiC/por-Si/c-Si, напряжения, вызванные рассогласованием кристаллических решеток в системе GaN–SiC–Si, эффективно перераспределеются в слой *por*-Si и слой карбида кремния, за счет чего возрастает кристаллическое качество пленки GaN и формируется более однородный по качеству слой GaN без видимых протяженных дефектов.

Однако использование слоя пористого кремния значительно сказывается на морфологической организации поверхности эпитаксиального слоя GaN. Так, в случае роста на темплейте SiC/c-Si пленка GaN имеет шероховатую поверхность, на которой присутствуют наноразмерные островки фазы GaN высотой 30–50 нм и диаметром до 100 нм. В то же время поверхность слоя GaN, выращенного на темплейте SiC/por-Si/c-Si, образована упаковкой наноразмерных блоков гексагональной формы, между которыми наблюдается образование пор.

Следует отметить, что до наших исследований не было работ по выращиванию монокристаллических эпитаксиальных пленок GaN методом МПЭ на темплейтах типа SiC/por-Si. Известны лишь работы, когда слои GaN и AlN были успешно выращены на пористых подложках Si [35,36] или с использованием массива нанопористых столбов Si с помощью химического осаждения из металлоорганических соединений [37]. Было показано, что использование подслоя пористого кремния способно улучшить качество эпитаксиальной пленки за счет того, что пористые слои, обладая "гибкой структурой", могут быть совместимы в некоторой степени по параметру решетки и коэффициенту теплового расширения с эпитаксиальной пленкой. Однако это не всегда решает проблемы с трещинами на поверхности GaN. Следует отметить, что слои GaN в работах [35,36] были выращены методом MOCVD на пористом кремнии разной пористости (от макропор, до субнанопор) с использованием переходного слоя AlN, в то время как в нашей работе мы отказались от его использования в пользу слоя SiC.

Резюмируя все вышесказанное и основываясь на полученных нами экспериментальных результатах, технологических данных, а также информации из уже известных литературных источников, мы считаем, что использование темплейтов SiC/*por*-Si для последующего выращивания на них пленок GaN имеет ряд неоспоримых преимуществ по сравнению со стандартными подложками.

#### Благодарности и финансовая поддержка

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 19-72-10007. We acknowledge the Karlsruhe Nano Micro Facility (KNMF, www.kit.edu/knmf) of the Forschungszentrum Karlsruhe for provision of access to instruments at their laboratories. Доступ к оборудованию KNMF получен в рамках гранта Президента РФ МД-42.2019.2.

С.А. Кукушкин выполнял свою часть работы в рамках программы "Наноструктуры: физика, химия, биология, основы технологий", № НИОКТР АААА-А19-119012490107-5.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

# Список литературы

- [1] B.J. Baliga. *Wide bandgap semiconductor power devices: materials, physics, design and applications* (Woodhead Publishing, 2019).
- [2] M.E. Levinshtein, S.L. Rumyantsev, M. Shur. Properties of advanced semiconductor materials: GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe (Wiley, N.Y., 2001).
- [3] S. Leone, F. Benkhelifa, L. Kirste, C. Manz, R. Quay, O. Ambacher. J. Appl. Phys., **125**, 235701 (2019). https://doi.org/10.1063/1.5092653
- [4] G.X. Chen, X.G. Li, Y.P. Wang, J.N. Fry, H.P. Cheng. Phys. Rev. B, 95, 045302 (2017). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.045302
- [5] J.T. Chen, J. Bergsten, J. Lu, E. Janzén, M. Thorsell, L. Hultman, N. Rorsman, O. Kordina. Appl. Phys. Lett., **113**, 041605 (2018). https://doi.org/10.1063/1.5042049
- [6] M.N. Abd. Rahman, Y. Yusuf, M. Mansor, A. Shuhaimi. Appl. Surf. Sci., 362, 572 (2016). https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.10.226
- [7] S. Kukushkin, A. Osipov, V. Bessolov, B. Medvedev, V. Nevolin, K. Tcarik. Rev. Adv. Mater. Sci., 17, 1 (2008).
- [8] Y. Tian, Y. Shao, Y. Wu, X. Hao, L. Zhang, Y. Dai, Q. Huo. Sci. Rep., 5 (2015). https://doi.org/10.1038/srep10748
- [9] S.A. Kukushkin, A.M. Mizerov, A.V. Osipov, A.V. Redkov, S.N. Timoshnev. Thin Sol. Films, 646, 158 (2018). https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.11.037
- [10] A. Gkanatsiou, Ch.B. Lioutas, N. Frangis, E.K. Polychroniadis, P. Prystawko, M. Leszczynski. Superlatt. Microstr., 103, 376 (2017). https://doi.org/10.1016/j.spmi.2016.10.024
- [11] Y. Sugawara, Y. Ishikawa, A. Watanabe, M. Miyoshi, T. Egawa. J. Cryst. Growth, 468, 536 (2017). https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.11.010
- P.V. Seredin, D.L. Goloshchapov, A.S. Lenshin, A.M. Mizerov,
  D.S. Zolotukhin. Physica E: Low-Dim. Syst. Nanostructur.,
  104, 101 (2018). https://doi.org/10.1016/j.physe.2018.07.024
- [13] P.V. Seredin, A.S. Lenshin, D.S. Zolotukhin, I.N. Arsentyev, A.V. Zhabotinskiy, D.N. Nikolaev. Physica E: Low-Dim. Syst. Nanostr., 97, 218 (2018). https://doi.org/10.1016/j.physe.2017.11.018
- [14] P.V. Seredin, A.S. Lenshin, D.S. Zolotukhin, I.N. Arsentyev, D.N. Nikolaev, A.V. Zhabotinskiy. Physica B: Condens. Matter, 530, 30 (2018). https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.11.028
- [15] P.V. Seredin, A.S. Lenshin, A.M. Mizerov, H. Leiste, M. Rinke. Appl. Surf. Sci., 476, 1049 (2019). https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.01.239

- [16] S.A. Kukushkin, A.M. Mizerov, A.V. Osipov, A.V. Redkov, R.S. Telyatnik, S.N. Timoshnev. J. Phys.: Conf. Ser., 917, 032038 (2017).
  - https://doi.org/10.1088/1742-6596/917/3/032038
- [17] Y.T. Chiang, Y.K. Fang, T.H. Chou, F.R. Juang, K.C. Hsu, T.C. Wei, C.I. Lin, C.W. Chen, C.Y. Liang. IEEE Sensors J., 10, 1291 (2010). https://doi.org/10.1109/JSEN.2009.2037310
- [18] S.A. Kukushkin, Sh.Sh. Sharofidinov, A.V. Osipov, A.V. Redkov, V.V. Kidalov, A.S. Grashchenko, I.P. Soshnikov, A.F. Dydenchuk. ECS J. Solid State Sci. Technol., 7, 480 (2018). https://doi.org/10.1149/2.0191809jss
- [19] A.M. Mizerov, S.N. Timoshnev, M.S. Sobolev, E.V. Nikitina, K.Yu. Shubina, T.N. Berezovskaia, I.V. Shtrom, A.D. Bouravleuv. Semiconductors, 52, 1529 (2018). https://doi.org/10.1134/S1063782618120175
- [20] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov, N.A. Feoktistov. Phys. Solid State, 56, 1507 (2014). https://doi.org/10.1134/S1063783414080137
- [21] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. J. Phys. D: Appl. Phys., 47, 313001 (2014).
- https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/31/313001
- [22] A.S. Lenshin, P.V. Seredin, B.L. Agapov, D.A. Minakov, V.M. Kashkarov. Mater. Sci. Semicond. Process., 30, 25 (2015).
- https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.09.040
- [23] A.S. Len'shin, V.M. Kashkarov, P.V. Seredin, B.L. Agapov, D.A. Minakov, V.N. Tsipenyuk, E.P. Domashevskaya. Techn. Phys., 59, 224 (2014). https://doi.org/10.1134/S1063784214020145
- [24] V.M. Kashkarov, A.S. Len'shin, P.V. Seredin, B.L. Agapov, V.N. Tsipenuk. J. Surf. Investigation. X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 6, 776 (2012). https://doi.org/10.1134/S1027451012090078
- [25] H.M. Ng, D. Doppalapudi, T.D. Moustakas, N.G. Weimann, L.F. Eastman. Appl. Phys. Lett., 73, 821 (1998). https://doi.org/10.1063/1.122012
- [26] P.V. Seredin, V.E. Ternovaya, A.V. Glotov, A.S. Len'shin, I.N. Arsent'ev, D.A. Vinokurov, I.S. Tarasov, H. Leiste, T. Prutskij. Phys. Solid State, 55, 2161 (2013). https://doi.org/10.1134/S1063783413100296
- [27] P.V. Seredin, A.V. Glotov, E.P. Domashevskaya, A.S. Lenshin, M.S. Smirnov, I.N. Arsentyev, D.A. Vinokurov, A.L. Stankevich, I.S. Tarasov. Semiconductors, 46, 719 (2012). https://doi.org/10.1134/S106378261206019X
- [28] P.V. Seredin, P. Domashevskaya, I.N. Arsentyev, D.A. Vinokurov, A.L. Stankevich, T. Prutskij. Semiconductors, 47, 1 (2013). https://doi.org/10.1134/S106378261301020X
- [29] H. Morkoç. Handbook of Nitride Semiconductors and Devices: Materials Properties, Physics and Growth. 1st edn. (Wiley, 2008). https://doi.org/10.1002/9783527628438
- [30] O. Madelung, U. Rössler, M. Schulz. Group IV Elements, IV-IV and III-V Compounds. Part a — Lattice Properties (Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 2001) p. 1. https://doi.org/10.1007/10551045\_2
- [31] N.V. Safriuk. Semicond. Phys. Quant. Electron. and Optoelectron., 16, 265 (2013). https://doi.org/10.15407/spqe016.03.265
  - nups.//doi.org/10.1540//spqc010.05.205
- [32] V.V. Kidalov, S.A. Kukushkin, A. Osipov, A. Redkov, A.S. Grashchenko, I.P. Soshnikov. Mater. Phys. Mechanics, 36, 39 (2018). https://doi.org/10.18720/MPM.3612018\_4
- [33] V.V. Kidalov, S.A. Kukushkin, A.V. Osipov, A.V. Redkov, A.S. Grashchenko, I.P. Soshnikov, M.E. Boiko, M.D. Sharkov, A.F. Dyadenchuk. ECS J. Solid State Sci. Technol., 7, 158 (2018). https://doi.org/10.1149/2.0061804jss

- [34] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. Physica B: Condens. Matter, 512, 26 (2017). https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.02.018
- [35] H. Ishikawa, K. Shimanaka, F. Tokura, Y. Hayashi, Y. Hara, M. Nakanishi. J. Cryst. Growth, **310**, 4900 (2008). https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2008.08.030
- [36] N. Chaaben, J. Yahyaoui, M. Christophersen, T. Boufaden, B. El Jani. Superlatt. Microstr., 40, 483 (2006). https://doi.org/10.1016/j.spmi.2006.09.022
- [37] H. Ji, W. Liu, Y. Li, S. Li, L. Lei, Z. Shi, X. Li. J. Luminesc., 199, 194 (2018). https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.03.049

Редактор Л.В. Шаронова

# Influence of a nanoporous silicon layer on practical implementation and features of epitaxial growth of GaN layers on SiC/*por*-Si/*c*-Si templates

P.V. Seredin<sup>1,2</sup>, D.L. Goloshchapov<sup>1</sup>, D.S. Zolotukhin<sup>1</sup>, A.S. Lenshin<sup>1</sup>, Yu.Yu. Khudyakov<sup>1</sup>, A.M. Mizerov<sup>3</sup>, S.N. Timoshnev<sup>3</sup>, I.N. Arsentyev<sup>4</sup>, A.N. Beltyukov<sup>5</sup>, Harald Leiste<sup>6</sup>, S.A. Kukushkin<sup>7</sup>

- <sup>1</sup> Voronezh State University, 394018 Voronezh, Russia <sup>2</sup> Ural Federal University, 620002 Yekaterinburg, Russia <sup>3</sup> St. Petersburg Academic University, 194021 St. Petersburg, Russia <sup>4</sup> loffe Institute. 194021 St. Petersburg, Russia <sup>5</sup> Udmurt Federal Research Center, Ural Branch of Russian Academy of Sciences, 426000 Izhevsk, Russia <sup>6</sup> Karlsruhe Nano Micro Facility H.-von-Helmholtz-Platz 1, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany <sup>7</sup> Institute of Problems of Mechanical Engineering, Russian Academy of Sciences,
- 199178 St. Petersburg, Russia

Abstract A complex of structural spectroscopic diagnostic methods was used to study the effect of nanoporous silicon transition layer on practical implementation and specific features of the epitaxial growth of GaN layers by molecular beam epitaxy with plasma nitrogen activation on SiC/por-Si/c-Si templates. It is shown that introduction of a transition layer of nanoporous silicon and formation of the SiC/por-Si/c-Si template, in which the 3C-SiC layer was created by the atom substitution method, gives a number of undeniable advantages over standard silicon substrates. In particular, this approach made it possible to reduce the lattice stresses by almost 90% in the epitaxial GaN layer and to reduce the fraction of vertical dislocations in the GaN layer. The GaN layer was grown on the surface of a SiC film, which, in turn, was a surface layer of the SiC/por-Si/c-Si template. For the first time, it was found that the use of a SiC/por-Si/c-Si template leads to formation of a more uniform GaN layer with no visible extended defects.