

06;13.1

## Рост объемных эпитаксиальных пленок AlN полуполярной ориентации на подложках Si (001) и гибридных подложках SiC/Si (001)

© С.А. Кукушкин<sup>1,2</sup>, А.В. Осипов<sup>1</sup>, А.В. Редьков<sup>3</sup>, Ш.Ш. Шарофидинов<sup>4</sup><sup>1</sup> Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург, Россия<sup>2</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия<sup>3</sup> Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия<sup>4</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: sergey.a.kukushkin@gmail.com

Поступило в Редакцию 3 марта 2020 г.

В окончательной редакции 3 марта 2020 г.

Принято к публикации 10 марта 2020 г.

Исследована возможность получения объемных (толщиной свыше  $7\ \mu\text{m}$ ) эпитаксиальных пленок AlN полуполярной ориентации на подложках Si (001) и гибридных подложках SiC/Si (001) без трещин. Обнаружено, что при росте на Si слой AlN растянут, а при росте на гибридной подложке SiC/Si слой AlN сжат. Установлено предельное (критическое) значение толщины полуполярного слоя AlN на подложке Si (001) ( $\sim 7.5\ \mu\text{m}$ ). При превышении толщины этого значения в пленке образуется ансамбль трещин, приводящий к ее полному растрескиванию и отслоению от подложки. На гибридных подложках SiC/Si получены эпитаксиальные полуполярные пленки AlN с толщиной, превышающей  $40\ \mu\text{m}$ , без отслоения от подложки и ее растрескивания.

**Ключевые слова:** эпитаксия, критическая толщина слоя AlN, гетероструктуры, нитрид алюминия, полуполярный нитрид алюминия, HVPE, карбид кремния, кремний, метод замещения атомов.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.11.49494.18272

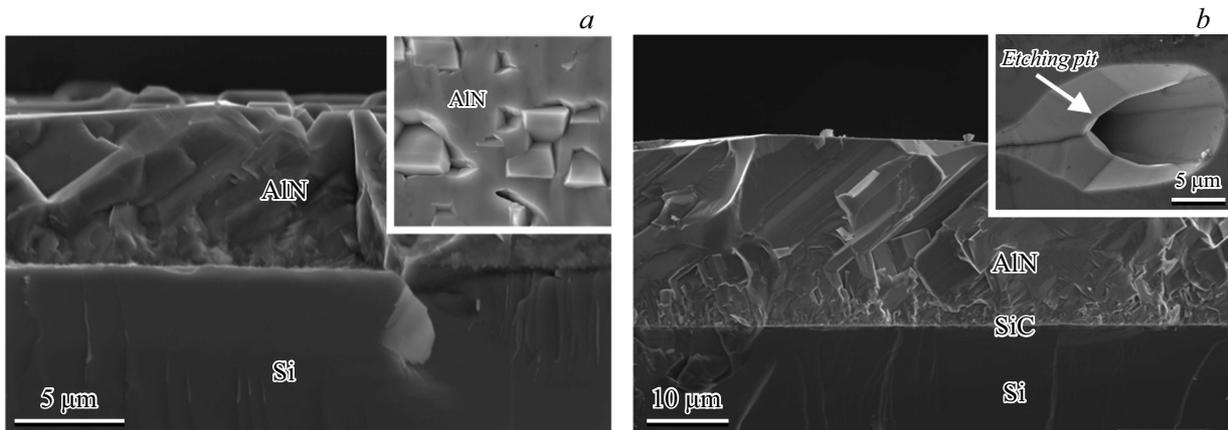
Настоящая работа посвящена исследованию процессов роста полуполярных широкозонных полупроводниковых пленок AlN на кремниевых подложках методом хлорид-гидридной эпитаксии. Сегодня приборы для оптоэлектроники главным образом создаются на основе структур нитрида галлия, выращенных в направлении, параллельном  $c$ -оси гексагонального кристалла GaN, т.е. на основе так называемых полярных структур гексагональных кристаллов AlN и GaN. Отметим, что в полярных структурах возникает пьезоэлектрическая поляризация вдоль оси  $c$ , которая оказывает сильное негативное воздействие на оптические и электрические свойства гетероструктур. В полуполярных структурах ось  $c$  наклонена под определенным углом к плоскости подложки и пьезоэлектрическая поляризация либо вообще отсутствует, либо незначительна. В работе [1], посвященной сравнению диэлектрических и полярных свойств пленок AlN, выращенных на подложках Si различной ориентации с буферным слоем наноразмерного SiC, было однозначно экспериментально показано, что пьезо- и пьезосвойства этих пленок напрямую коррелируют с ориентацией полярной оси  $c$  относительно подложки Si.

Основная проблема получения кристаллов AlN и GaN полуполярной ориентации связана с подготовкой и специальным профилированием подложки, на которой будут выращиваться кристаллы [2–7]. Подобное профилирование используемых традиционно подложек сапфира и монокристаллического карбида кремния —

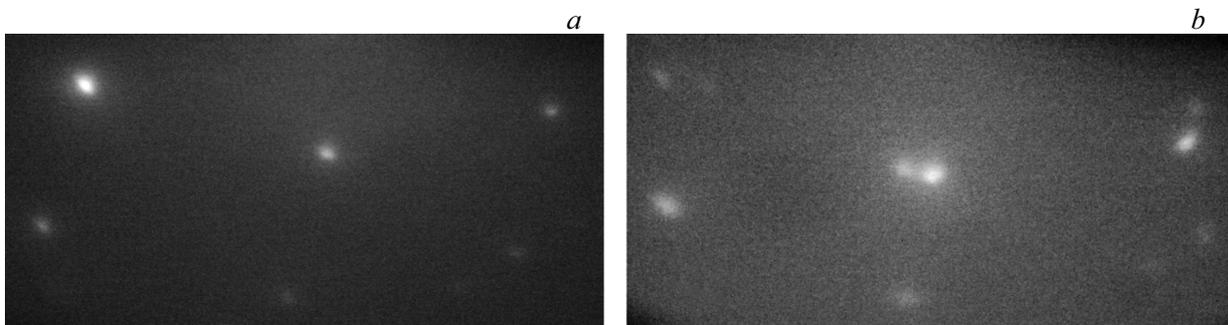
весьма дорогостоящая процедура. Кремниевую подложку профилировать легче. Кроме того, в настоящее время доступны подложки кремния диаметром до 12 дюймов [8], что делает привлекательным использование Si для роста полуполярных слоев AlN и GaN. Отметим, что Si обладает и некоторыми недостатками. Так, одной из проблем является химическое взаимодействие между Ga и Si. Для подавления этого взаимодействия и релаксации упругой энергии используются различные буферные слои, например  $\text{SiN}_x$ , AlN, AlGaN [8] и профилированные поверхности [9], но тем не менее это не решает проблему до конца.

По нашему мнению, эту проблему можно решить, используя недавно разработанный новый метод выращивания эпитаксиальных слоев nano-SiC [10–12]. Этот метод позволяет превратить исходную подложку Si в подложку Si с буферным слоем SiC нужной ориентации для роста как полярных, так и полуполярных пленок AlN и GaN [7,13].

Ранее в [14,15] уже была показана возможность осаждения эпитаксиальных полуполярных слоев AlN на гибридные подложки SiC/Si (100). В настоящей работе в отличие от исследований [14,15] решены три все еще актуальные для метода хлорид-гидридной эпитаксии экспериментальные задачи: 1) получение объемных (свыше  $3\ \mu\text{m}$ ) эпитаксиальных пленок AlN; 2) определение предельной критической толщины слоя AlN без растрескивания, отслоения пленки от подложки; 3) сравнение



**Рис. 1.** СЭМ-изображения сколов полуполярных слоев AlN на подложке Si (001) (a) и AlN на подложке нано-SiC/Si (001) (b). Вставки демонстрируют морфологию поверхности образцов.



**Рис. 2.** Электронограммы образцов полуполярного AlN на кремнии с буферным слоем SiC (a) и на чистом кремнии (b).

плотности и структуры макродефектов, образующихся при росте полуполярных слоев AlN на подложках Si и SiC/Si.

В экспериментах по росту полуполярного AlN в качестве подложек использовались две одинаковые пластины Si *p*-типа ориентации (001) с удельным сопротивлением  $50 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ , диаметром 2 дюйма и толщиной 0.35 mm. Перед ростом AlN на одну из пластин методом замещения атомов был нанесен буферный слой карбида кремния. Для синтеза SiC были выбраны следующие условия:  $T = 1270^\circ\text{C}$ , общее давление в реакторе 2 Torr, поток газа CO 12 sccm, поток газа SiH<sub>4</sub> 3.5 sccm, время синтеза 15 min. Условия синтеза последующих слоев AlN методом HVPE (hydride vapour phase epitaxy) представлены в таблице. Отметим, что условия синтеза были одинаковыми, за исключением времени роста, которое в случае подложки SiC/Si более чем в 6 раз превышало время роста на Si. Далее обсудим причину, по которой мы были вынуждены выращивать пленки AlN при столь разных значениях времени. Полученные образцы были исследованы методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рамановской спектроскопии, электронографии и рентгеновской дифракции.

На рис. 1 представлены СЭМ-изображения сколов и поверхности полученных образцов, на которых видны слои AlN. Слой SiC ввиду его малой толщины ( $\sim 90 \text{ nm}$ ) в представленном масштабе не виден. Толщина AlN, согласно данным СЭМ, для образца AlN/Si составила  $\sim 7.53 \mu\text{m}$ , для образца AlN/SiC/Si  $\sim 43.25 \mu\text{m}$ . С учетом времен синтеза (см. таблицу) общая скорость роста слоев AlN при данных условиях составила порядка  $20 \mu\text{m/h}$ .

Морфология поверхности AlN для образца, выращенного непосредственно на Si (рис. 1, a), демонстрирует зернистую структуру, наличие двойников и обилие пустот на поверхности. AlN, выращенный на SiC/Si, имеет значительно более гладкую поверхность (рис. 1, b). На ней местами наблюдаются V-дефекты (рис. 1, b). Среднее расстояние между центрами дефектов, согласно данным СЭМ, составило порядка  $45\text{--}50 \mu\text{m}$ .

В работе [16] было показано, что образование V-дефектов связано с конкуренцией двух процессов: роста и растворения поверхностного слоя пленки. V-дефекты будут зарождаться и расти в том случае, если скорость роста пленки AlN в определенном месте поверхности пленки будет меньше, чем скорость ее растворения, при одном и том же значении плотности поступающих на

## Условия синтеза полуполярных слоев AlN

Слой	Поток Ar, l/min	Поток NH <sub>3</sub> , l/min	Поток HCl (через Al), ml/min	Температура роста, °C	Время роста, min
AlN/Si	4	1	200	1050	20
AlN/SiC/Si					130

поверхность подложки потоков прекурсоров. Подобный процесс становится возможным вблизи выхода на поверхность дислокационных нанотрубок, образующихся из пучков дислокаций. В присутствии нанотрубок травление поверхности реализуется по механизму слоисто-спирального растворения [16], поскольку дислокация понижает свободную энергию зарождения ямки травления. Этот процесс, по нашему мнению, реализуется при росте пленок AlN на Si. Другой возможной причиной является повышение поверхностной энергии на границе разориентированных относительно друг друга кристаллических зерен [17]. Малоугловые границы перенормируют поверхностную энергию зародыша и при определенном значении угла разориентации могут ее повысить, что приводит к образованию V-дефектов типа приведенных на рис. 1, b. Полуширина (FWHM)  $\omega$ - $\theta$  кривой качания рентгеновской дифракции, усредненной по площади образцов, для выращенного на подложке Si образца составила порядка  $\sim 90$  arcmin, тогда как для образца AlN/SiC/Si величина FWHM составила  $\sim 60$  arcmin. Отметим, что высокие абсолютные значения FWHM обусловлены выбранной высокой скоростью роста, так как целью работы было только относительное сравнение роста AlN на Si и SiC/Si, а не получение слоев высокой степени совершенства. Электронограммы образцов представлены на рис. 2. Они свидетельствуют о более однородной структуре и отсутствии текстуры у образца AlN/SiC/Si. И наконец, самое важное. Мы выращивали слой AlN на Si только 20 min, а слой AlN на SiC/Si 130 min, поскольку при дальнейшем увеличении времени роста при данной скорости слой AlN на Si (001) с отклонением от этой плоскости на  $4^\circ$ , достигая толщины  $8 \mu\text{m}$ , полностью растрескивался и отслаивался от подложки. В то же время ограничений по толщине для полуполярного слоя AlN/SiC/Si (001) с тем же отклонением мы не обнаружили.

На рис. 3 представлены рамановские спектры образцов, полученные с использованием конфокального микроскопа Wites Alpha 300R. На спектре образца AlN/Si виден сигнал как от нитрида алюминия, так и от подложки кремния ( $300, 521, 940\text{--}980 \text{ cm}^{-1}$  [18]). Образец AlN/SiC/Si демонстрирует те же линии, однако вследствие большей толщины слоя AlN линии кремния практически не видны. Отметим, что ввиду геометрии измерения и того факта, что AlN имеет полуполярную ориентацию, на спектрах AlN проявляются все линии:  $E_{2(\text{low})}$  —  $250 \text{ cm}^{-1}$ ,  $A_1(\text{TO})$  —  $617 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E_{2(\text{high})}$  —  $659 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E_1(\text{TO})$  —  $671 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E_1(\text{LO})$  —

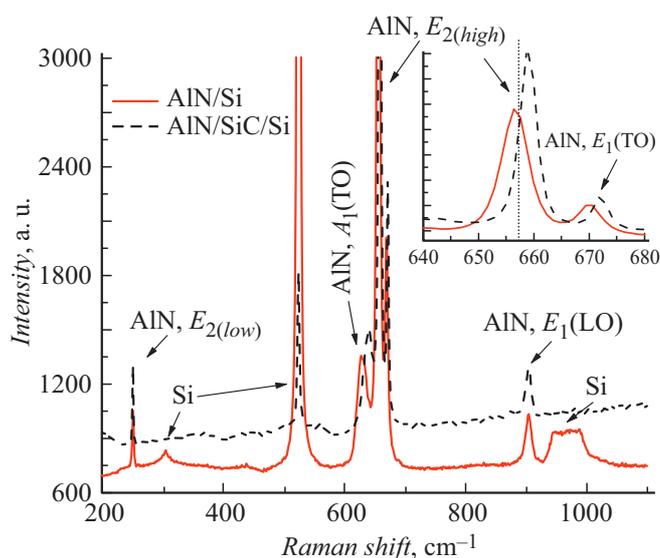


Рис. 3. Рамановские спектры образцов полуполярных пленок AlN/Si (сплошная линия) и AlN/SiC/Si (штриховая линия).

$916 \text{ cm}^{-1}$  [19]. На вставке детально показана область спектра в районе линий  $E_{2(\text{high})}$  и  $E_1(\text{TO})$ . Положение  $E_{2(\text{high})}$  у образца AlN/SiC/Si составляет  $658.9 \text{ cm}^{-1}$ , ширина на полувысоте (FWHM) равна  $3.65 \text{ cm}^{-1}$ . Для образца AlN/Si положение линии составляет  $656.6 \text{ cm}^{-1}$ , FWHM равна  $\sim 5.57 \text{ cm}^{-1}$ . Оценка биаксиальных упругих напряжений, наблюдаемых в пленках, сделанная по пересчету сдвига линии  $E_{2(\text{high})}$  от невозмущенного значения положения  $657.4 \text{ cm}^{-1}$  согласно формуле  $\Delta\omega = -6.3 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$  [20], дала следующие значения: для образца AlN/SiC/Si  $\sim 230 \text{ MPa}$  (сжимающие), для образца AlN/Si  $\sim 120 \text{ MPa}$  (растягивающие).

Таким образом, нам удалось обнаружить принципиальное различие в процессах роста на подложке Si и подложке SiC/Si. Это различие, связанное и с химической природой слоев, и с разницей параметров их решеток, приводит к существованию критического значения толщины полуполярного слоя AlN на Si, которое примерно равно  $7.5 \mu\text{m}$ , различию в значениях знака упругих напряжений в слоях AlN, а также к тому, что при росте на Si слой AlN растянут, а при росте на SiC/Si слой сжат. Последнее, по нашему мнению, и позволило нам вырастить пленку AlN без трещин с толщиной, превышающей  $40 \mu\text{m}$ . Отметим, что в [21] для полярных пленок AlN/SiC/Si (111) было показано,

что в том случае, если пленка частично отслаивается, образуя гофрированную (складчатую) поверхность, максимально возможно достижимая толщина без трещин составляет  $\sim 52 \mu\text{m}$ . Однако в реальности с увеличением толщины слоя уменьшается возможность выпрямления складок, что снижает критическую толщину до значения  $3.8 \mu\text{m}$  [21].

### Благодарности

Исследования проводились с использованием оборудования УНУ „Физика, химия и механика кристаллов и тонких пленок“ (ИПМаш РАН, Санкт-Петербург). Авторы выражают благодарность П.А. Сомову (демонстрационная лаборатория ООО „Тескан“) за содействие в электронно-микроскопических исследованиях.

### Финансирование работы

С.А. Кукушкин и А.В. Осипов выполняли свою часть работы в рамках госзадания ФГУП ИПМаш РАН № АААА-А18-118012790011-3, А.В. Редьков осуществлял свою часть работы в рамках проекта Российского научного фонда № 19-72-30004.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] *Сергеева О.Н., Солнышкин А.В., Киселев Д.А., Ильина Т.С., Кукушкин С.А., Шарофидинов Ш.Ш., Кантелов Е.Ю., Пронин И.П.* // ФТТ. 2019. Т. 61. В. 12. С. 2379–2384.
- [2] *Sawaki N., Honda Y.* // Sci. China Technol. Sci. 2011. V. 54. P. 38–41.
- [3] *Dinh D.V., Presa S., Akhter M., Maaskant P.P., Corbett B., Parbrook P.J.* // Semicond. Sci. Technol. 2015. V. 30. P. 125007 (1–8).
- [4] *Mitsunari T., Lee H.J., Honda Y., Amano H.* // J. Cryst. Growth. 2015. V. 431. P. 60–63.
- [5] *Wang T.* // Semicond. Sci. Technol. 2016. V. 31. P. 093003 (1–26).
- [6] *Ravash R., Dadgar A., Bertram F., Dempewolf A., Metzner S., Hempel T., Christen J., Krost A.* // J. Cryst. Growth. 2013. V. 370. P. 288–292.
- [7] *Bessolov V.N., Konenkova E.V., Kukushkin S.A., Osipov A.V., Rodin S.N.* // Rev. Adv. Mater. Sci. 2014. V. 38. P. 75–93.
- [8] *Zhu D., Wallis D.J., Humphreys C.J.* // Rep. Prog. Phys. 2013. V. 76. P. 106501 (1–31).
- [9] *Бессолов В.Н., Компан М.Е., Коненкова Е.В., Пантелеев В.Н., Родин С.Н., Щеглов М.П.* // Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45. В. 11. С. 3–5.
- [10] *Kukushkin S.A., Osipov A.V.* // J. Appl. Phys. 2013. V. 113. P. 49091 (1–7).
- [11] *Kukushkin S.A., Osipov A.V.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2014. V. 47. P. 31300(1–41).
- [12] *Kukushkin S.A., Osipov A.V.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2017. V. 50. P. 464006(1–7).
- [13] *Kukushkin S.A., Osipov A.V., Soshnikov I.P.* // Rev. Adv. Mater. Sci. 2017. V. 52. P. 29–42.
- [14] *Bessolov V., Kalmykov A., Konenkova E., Kukushkin S., Myasoedov A., Poletaev N., Rodin S.* // J. Cryst. Growth. 2017. V. 457. P. 202–206.
- [15] *Bessolov V., Kalmykov A., Konenkov S., Konenkova E., Kukushkin S., Myasoedov A., Osipov A., Panteleev V.* // Microelectron. Eng. 2017. V. 178. P. 34–37.
- [16] *Кукушкин С.А., Осипов А.В., Рожавская М.М., Мясоедов А.В., Трошков С.И., Лундин В.В., Сорокин Л.М., Цацульников А.Ф.* // ФТТ. 2015. Т. 57. В. 9. С. 1850–1858.
- [17] *Kukushkin S.A., Sharofidinov Sh.Sh., Osipov A.V., Redkov A.V., Kidalov V.V., Grashchenko A.S., Soshnikov I.P., Dydenchuk A.F.* // ECS J. Solid State Sci. Technol. 2018. V. 7. P. P480–P486.
- [18] *Temple P.A., Hathaway C.E.* // Phys. Rev. B. 1973. V. 7. P. 3685–3697.
- [19] *Davydov V.Yu., Kitaev Yu.E., Goncharuk I.N., Smirnov A.N., Graul J., Semchinova O., Uffmann D., Smirnov M.B., Mirgorodsky A.P., Evarestov R.A.* // Phys. Rev. B. 1998. V. 58. P. 12899–12907.
- [20] *Prokofyeva T., Seon M., Vanbuskirk J., Holtz M., Nikishin S.A., Faleev N.N., Temkin H., Zollner S.* // Phys. Rev. B. 2001. V. 63. P. 125313–125317.
- [21] *Телятник Р.С., Осипов А.В., Кукушкин С.А.* // ФТТ. 2015. Т. 57. В. 1. С. 153–162.