

08.2

ПЭМ-исследование многослойных буферных структур AlN—AlGaN—GaN на кремниевых подложках

© А.В. Мясоедов, А.В. Сахаров, А.Е. Николаев, А.Е. Калмыков, Л.М. Сорокин, В.В. Лундин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: amyasoedov88@gmail.com

Поступило в Редакцию 8 июля 2020 г.

В окончательной редакции 8 июля 2020 г.

Принято к публикации 10 июля 2020 г.

Методом просвечивающей электронной микроскопии исследованы две буферные структуры на основе растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$: с легированием кремнием и без легирования. Структуры выращены на кремниевых подложках с ориентацией (111) методом газовой эпитаксии из металлоорганических соединений с последовательно уменьшающимся содержанием Al. Установлено значительное снижение плотности прорастающих дислокаций в области промежуточных слоев при изменении доли Al с 32 до 23%. Обнаружены фазовый распад и явление композиционной автомодуляции в слоях $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ в направлении роста при содержании Al, равном 32, 23, 12 и 4%. Предложена модель структуры слоев в области модуляции состава.

Ключевые слова: прорастающие дислокации, просвечивающая электронная микроскопия, газовая эпитаксия из металлоорганических соединений, спонтанная модуляция состава.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.19.50047.18457

Эпитаксиальные слои нитрида галлия (GaN) широко используются в современной оптоэлектронике (светодиоды, лазеры) и СВЧ-микронике. При росте гетероструктур на основе нитрида галлия наибольшее распространение получили подложки сапфира и карбида кремния. С целью удешевления стоимости производства III-N гетероструктур в мире все чаще используют кремниевые подложки. Кроме низкой стоимости кремниевые подложки обладают более высокой по сравнению с сапфиром теплопроводностью, а также могут достигать в диаметре более 200 мм.

Вследствие большой разницы коэффициентов теплового расширения кремниевой подложки и III-N слоев при остывании в эпитаксиальной структуре возникают растягивающие напряжения, что приводит к прогибу пластины и образованию трещин. Для предотвращения этих нежелательных эффектов в буферный слой гетероструктуры вводятся специальные переходные слои, создающие напряжения сжатия во время роста. В литературе приводятся различные наборы переходных слоев [1,2], однако базовым элементом таких буферных слоев являются слои AlN и AlGaN. Из-за прямой реакции галлийсодержащих нитридов с подложкой кремния на интерфейсе всегда выращивается чистый AlN, затем серия слоев AlGaN последовательно уменьшающегося состава. В зависимости от толщин и состава переходных слоев в финальной эпитаксиальной структуре можно получать как растягивающие, так и сжимающие напряжения.

Большое рассогласование постоянных решетки кремния и III-N приводит к очень высокой плотности дислокаций на интерфейсе и в буферном слое. При росте толстых слоев нитрида галлия плотность дислокаций уменьшается с набором толщины [3]. Кроме того, боль-

шие напряжения сжатия могут дополнительно ускорять снижение плотности дислокаций. Для существенно более простой структуры SiC—AlGaN—GaN (стандартная последовательность буферных слоев при росте на SiC-подложках) это относительно хорошо изученное явление [4], для более сложной многослойной буферной структуры на кремниевых подложках это явление требует более тщательного изучения.

Цель настоящей работы состоит в исследовании методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) структурного состояния двух буферных систем, использованных при росте светоизлучающей и транзисторной приборных структур. Обе системы имели одинаковую последовательность буферных слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, но разные верхние части. Для светоизлучающей структуры она состояла из активной области InGaN/GaN и контактного слоя *p*-GaN, что типично для светодиодных приложений [5], для транзисторной структуры — из барьерного слоя AlGaIn, формирующего канал HEMT-структуры [6]. Однако данное различие не влияло на предмет исследования, поскольку приборные характеристики данных структур не являются предметом настоящей работы. Дополнительная разница состояла в том, что светоизлучающая структура легировалась кремнием, который сильно влияет на развитие напряжений в III-N эпитаксиальных слоях. Эпитаксиальные структуры выращивались методом МОС-гидридной эпитаксии (МОС — металлоорганические соединения) на установке AIX2000HT с планетарным реактором вместимостью шесть подложек диаметром 2 дюйма. Установка снабжена системой оптической *in situ* рефлектометрии. Аммиак, триметилгаллий, триэтилгаллий, триметилиндий, триметилалюминий, моносилан и биспентациклодиенил магния использовались в качестве источников. В качестве несущих

Структурная модель исследуемых образцов

Al _x Ga _{1-x} N	<i>t</i> , nm	<i>x</i>	<i>d</i> ₁ , nm	<i>d</i> ₂ , nm
AlN	70	1.00	—	—
AlGaN 1	230	0.94	—	—
AlGaN 2	140	0.78	—	—
AlGaN 3	140	0.54	—	—
AlGaN 4	140	0.32	~ 2.3	~ 4.5
AlGaN 5	140	0.23	~ 3.0	~ 6.0
AlGaN 6	140	0.12	~ 3.0	~ 6.0
AlGaN 7	140	0.04	~ 2.6	—
GaN	500/900	0.00	—	—

Примечание. *t* — толщины слоев (толщина слоя GaN составила 500 nm для случая светоизлучающей структуры и 900 nm для транзисторной), *x* — содержание алюминия, *d*₁ и *d*₂ — периоды модуляции состава.

щих газов при росте AlN/AlGaN-буферных слоев и *n*-GaN применялся водород, при росте индийсодержащих слоев — азот, при росте *p*-AlGaN и *p*-GaN — азот-водородная смесь.

Для обоих образцов на подложке Si(111) были выращены слой AlN (70 nm), затем слой AlGaN 1 (230 nm) с содержанием алюминия 94% и шесть слоев AlGaN с последовательным уменьшением содержания алюминия до 4% (слои AlGaN 2–7). Состав в слоях AlGaN изменялся соотношением потоков триметилгаллия и триметилалюминия [7]. Значения концентрации алюминия в составе слоев AlGaN 1–7 указаны в таблице [8].

Для проведения электронно-микроскопических исследований методом механической шлифовки с последующим утонением посредством ионного травления при ускоряющем напряжении 4 kV были приготовлены поперечные срезы данных образцов. Исследование образцов проводилось с помощью электронного микроскопа Philips EM420 при ускоряющем напряжении 100 keV.

Оба образца имели гладкие границы на интерфейсе с кремниевой подложкой и высокую плотность дислокаций вблизи нее (рис. 1). Анализ электронограмм, полученных с области интерфейса, показал, что для образцов выполняются следующие эпитаксиальные соотношения: Si(111) || AlGaN(0001), Si[1 $\bar{1}$ 0] || AlGaN[11 $\bar{2}$ 0].

Анализ ПЭМ-изображений поперечных сечений обеих буферных структур AlGaN при действующем отражении *g* = 0002 показал (рис. 1), что значительное снижение плотности прорастающих дислокаций (ПД) с ненулевой винтовой компонентой вектора Бюргерса **b**_с наблюдается в области интерфейса слоев AlGaN 4 и AlGaN 5 с концентрациями алюминия 32 и 23% соответственно. Снижение плотности ПД обусловлено отклонением линий ПД от направления роста, их сближением и реакцией между ними с образованием полупетель (рис. 1) или новой ПД с результирующим вектором Бюргерса, равным сумме векторов взаимодействующих дислокаций.

Отклонение ПД смешанного типа является результатом стремления энергии, связанной с ПД, к минимуму [9]. С одной стороны, эта энергия уменьшается при

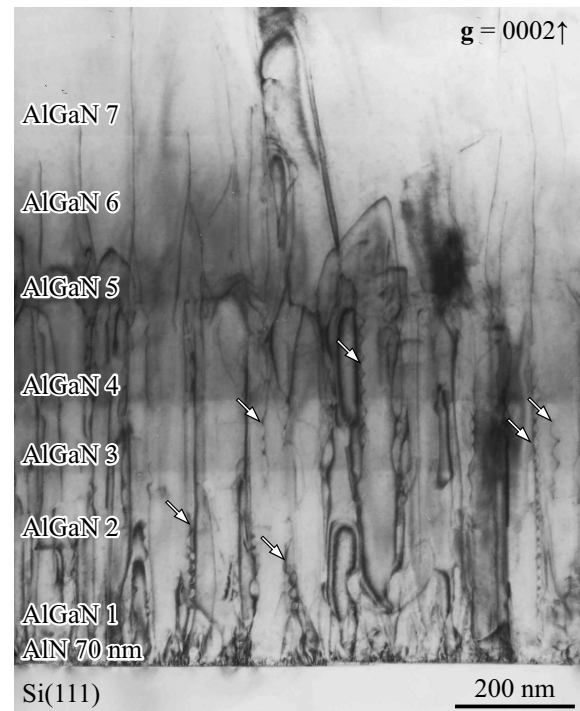


Рис. 1. ПЭМ-изображение буферной структуры AlGaN с последовательным уменьшением содержания Al при действующем отражении *g* = 0002. Стрелками отмечены геликоидальные дислокации.

увеличению винтовой составляющей ее вектора Бюргерса, т. е. линия дислокации стремится совпасть с вектором Бюргерса **b**_{*a+c*} = **a** + **c**, где **a** и **c** — базисные векторы. С другой стороны, она уменьшается пропорционально сокращению длины дислокации, что достигается при совпадении линии дислокации с направлением роста слоя. В итоге направление линии ПД смешанного типа принимает промежуточное направление между вектором **a** + **c** и направлением роста, совпадающим в данном случае с вектором **c**.

Кроме того, наклон линий ПД может быть связан с трехмерным режимом роста промежуточных слоев. В этом режиме ростовая поверхность образована пирамидальными фасетками. Если ПД оказывается вблизи такой фасетки, на нее начинают оказывать воздействие силы изображения [10], что приводит к отклонению линии ПД от направления роста гетероструктуры.

В слоях AlGaN 1–3 выявлены геликоидальные (спиральные) дислокации, которые полностью останавливаются на слое AlGaN 4 (рис. 1). Они возникли, возможно, в результате взаимодействия винтовых дислокаций с точечными дефектами (вакансиями) [10]. В слое AlGaN 7 выявлены отдельные частицы-преципитаты (см. вставку на рис. 2, а). Их появление обусловлено распадом твердого раствора в слое AlGaN — известная проблема, с которой сталкиваются при формировании структур AlGaN. Фазовый распад в тройных нитридных системах представляет собой сложное явление, на кото-

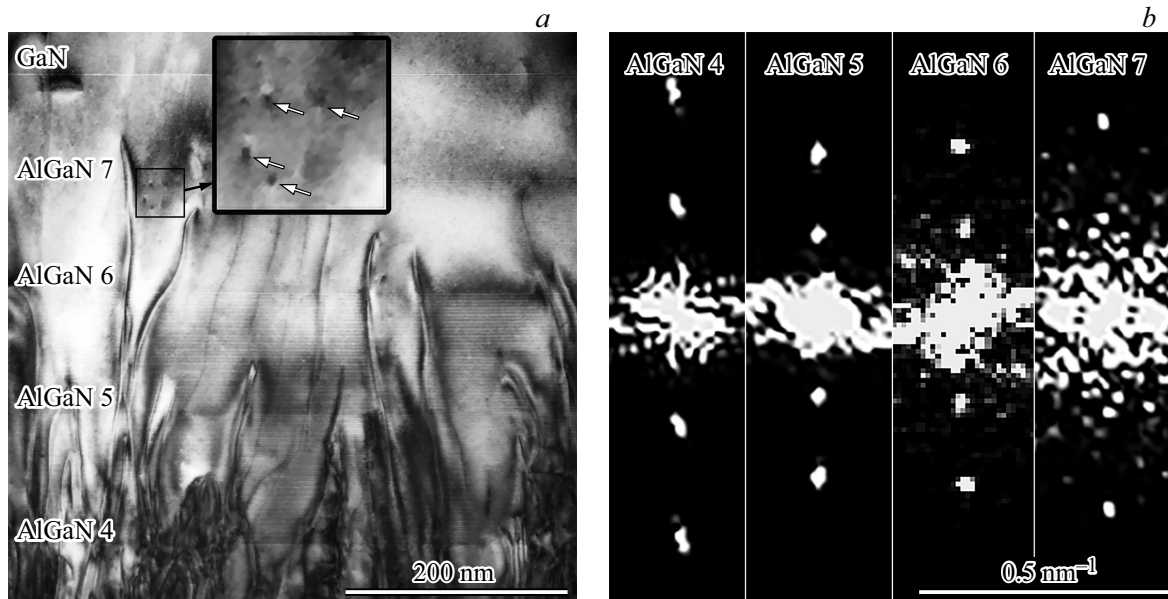


Рис. 2. *a* — ПЭМ-изображение наблюдаемого упорядочения в слоях AlGaIn 4–7. На вставке — увеличенное изображение слоя AlGaIn 7, стрелки указывают на частицы-преципитаты. *b* — БПФ-изображения, полученные от областей, соответствующих слоям AlGaIn 4–7, приведенным на ПЭМ-изображении.

рое сильно влияют морфология ростовой поверхности и локальные напряжения [11].

В работе [12] отмечается, что эпитаксия соединений A_3B_5 может сопровождаться неравновесным упорядочением двух типов (композиционной автомодуляцией и атомным порядком), которое связывается с реконструкцией поверхности. В частности, для соединений AlGaIn встречается как композиционная автомодуляция [13], так и атомный порядок [14]. На рис. 2, *a* приведено ПЭМ-изображение наблюдаемой периодической структуры в слоях AlGaIn 4–7, обусловленной композиционной автомодуляцией состава, аналогично работе [13]. Период модуляции определялся методом быстрого преобразования Фурье (БПФ). На рис. 2, *b* приведены фрагменты БПФ-изображений, полученных от слоев AlGaIn 4–7. Видно, что положения пиков, соответствующих модуляции в слоях, заметно смещаются для слоев AlGaIn 4 и AlGaIn 7 относительно наблюдаемых для слоев AlGaIn 5 и AlGaIn 6, для которых положение пиков существенно не меняется. Это смещение соответствует более короткому периоду модуляции в слоях AlGaIn 4 и AlGaIn 7.

Анализ профилей интенсивности дифракционного контраста участков изображения слоев, приведенных на ПЭМ-изображении (рис. 2, *a*), полученных вдоль направления роста буферной структуры, показал, что в слоях AlGaIn 4–6 имеет место двойная модуляция, для которой можно определить d_1 как малый период и d_2 как большой период. На рис. 3, *a, b* приведены примеры таких профилей для слоев AlGaIn 5 и AlGaIn 4 соответственно, из которых отчетливо видно чередование малого и большого максимумов интенсивности. Наблю-

даемый практически линейный общий спад интенсивности обусловлен увеличением толщины просвечиваемой области вдоль линии построения профиля. На профиле интенсивности, приведенном на рис. 3, *a*, мы присваиваем большим и малым максимумам составы $Al_xGa_{1-x}N$ и $Al_zGa_{1-z}N$ соответственно, а минимумам — состав $Al_yGa_{1-y}N$; значения x , y и z отличаются друг от друга, что иллюстрируется схематической моделью на рис. 3, *c* (пропорции не соблюдены). Таким образом, малый период d_1 соответствует расстоянию между большим и малым максимумами, а большой период d_2 — расстоянию между двумя большими максимумами. Согласно нашим результатам, большой и малый периоды соотносятся как 1 к 2, т.е. $d_2 = 2d_1$. В таблице приведены значения периодов d_1 и d_2 , полученные методом БПФ, для модуляции состава в слоях AlGaIn 4–7. Для слоя AlGaIn 7 наличие большого периода точно не установлено. Корреляцию между составом промежуточного слоя и величиной периода модуляции выявить не удалось. Если при снижении x от 0.32 до 0.23 малый период увеличивается от ~ 2.3 до ~ 3 nm (см. таблицу), то при дальнейшем снижении содержания Al период остается неизменным, а затем даже уменьшается. Отсутствие корреляции, по-видимому, связано с тем, что параметры сверхрешетки зависят не столько от состава, сколько от скорости роста [13].

На рис. 3, *d* приведена электронограмма, полученная с области модуляции состава в слоях AlGaIn 4–7 вдоль оси зоны $[1\bar{1}00]$, на которой наблюдается запрещенное отражение 0001. Аналогичное возбуждение данного отражения отмечалось в работах [13–15] и объяснялось чередованием слоев с различным содержанием Al.

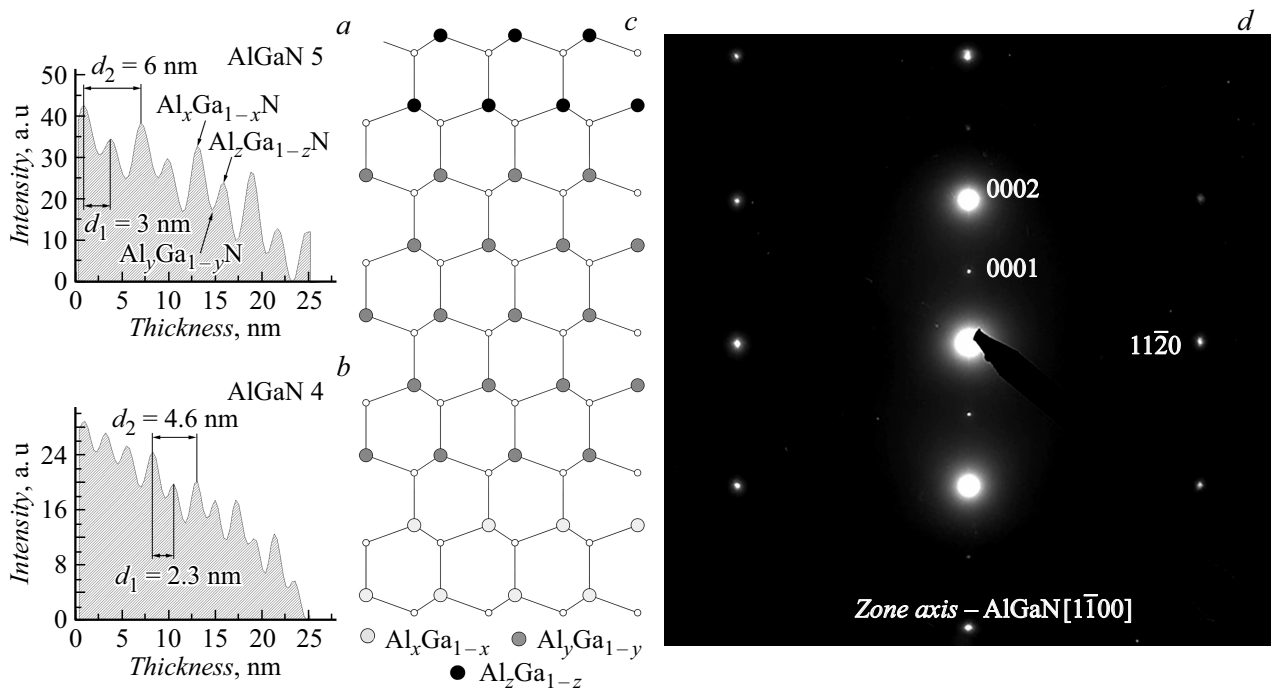


Рис. 3. *a* и *b* — примеры профилей интенсивности, полученные соответственно от областей, отвечающих слоям AlGaN 5 и AlGaN 4, приведенным на ПЭМ-изображении (рис. 1); *c* — схематическая модель упорядочения; *d* — электронограмма, соответствующая области модуляции состава (слои AlGaN 4–7).

На рис. 3, *c* представлена модель, которая объясняет это явление: запрещенный рефлекс вызван отражениями от рядом лежащих атомных слоев с различным составом $Al_xGa_{1-x}N$.

Таким образом, анализ данных, полученных методом ПЭМ, показал, что использование буферных структур $Al_xGa_{1-x}N$ на кремниевых подложках с последовательным уменьшением содержания Al при определенных условиях может вызывать отклонение ПД от направления роста с последующим их взаимодействием.

В слоях $Al_xGa_{1-x}N$ с содержанием алюминия в диапазоне $0.04 < x < 0.32$ обнаружена спонтанная модуляция состава в слоях с двойным периодом, предложена модель строения образовавшейся в результате модуляции сверхрешетки.

Благодарности

Исследования методом ПЭМ выполнены с использованием оборудования федерального ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“, поддержанного Минобрнауки России.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Su J., Armour E., Lee S.M., Arif R., Papasouliotis G.D. // Phys. Status Solidi A. 2016. V. 213. N 4. P. 856–860. DOI: 10.1002/pssa.201532708
- [2] Rudinsky M.E., Lobanova A.V., Karpov S.Y., Talalaev R.A. // Jpn. J. Appl. Phys. 2019. V. 58. N SC. P. SC1017. DOI: 10.7567/1347-4065/AB06B7
- [3] Albrecht M., Nikitina I.P., Nikolaev A.E., Melnik Y.V., Dmitriev V.A., Strunk H.P. // Phys. Status Solidi A. 1999. V. 176. N 1. P. 453–458. DOI: 10.1002/(SICI)1521-396X(199911)176:1<453::AID-PSSA453>3.0.CO;2-M
- [4] Rudinsky M.E., Yakovlev E.V., Lundin W.V., Sakharov A.V., Zavarin E.E., Tsatsulnikov A.F., Velikovskiy L.E. // Phys. Status Solidi A. 2016. V. 213. N 10. P. 2759–2763. DOI: 10.1002/pssa.201600210
- [5] Сахаров А.В., Лундин В.В., Заварин Е.Е., Синецын М.А., Николаев А.Е., Усов С.О., Сизов В.С., Михайловский Г.А., Черкашин Н.А., Ныч М., Ние Ф., Яковлев Е.В., Лобанова А.В., Цацульников А.Ф. // ФТП. 2009. Т. 43. В. 6. С. 841–846.
- [6] Цацульников А.Ф., Сахаров А.В., Лундин В.В., Николаев А.Е., Заварин Е.Е., Синецын М.А., Яговкина М.А., Устинов В.М. // Мокеровские чтения. Науч.-практ. конф. по физике и технологии наногетероструктурной СВЧ-электроники. М.: НИЯУ МИФИ, 2011. С. 18.
- [7] Лундин В.В., Николаев А.Е., Сахаров А.В., Брунков П.Н., Заварин Е.Е., Цацульников А.Ф. // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. В. 24. С. 33–39. [Пер. версия: 10.1134/S1063785010120205].

- [8] *Verkhovtceva E.V., Nikolaev A.E., Sakharov A.V., Sokolov R.V., Yagovkina M.A.* // 11th Biennial Conf. on high resolution X-ray diffraction and imaging (ХТОР 2012). St. Petersburg, 2012. P. 251–252.
- [9] *Mathis S.K., Romanov A.E., Chen L.F., Beltz G.E., Pompe W., Speck J.S.* // *J. Cryst. Growth.* 2001. V. 231. N 3. P. 371–390. DOI: 10.1016/S0022-0248(01)01468-3
- [10] *Hull D., Bacon D.J.* // *Introduction to dislocations.* Butterworth-Heinemann, 2011. 272 p.
- [11] *Mayboroda I.O., Knizhnik A.A., Grishchenko Yu.V., Ezubchenko I.S., Zhanaveskin M.L., Kondratev O.A., Presniakov M.Yu., Potapkin B.V., Ilyin V.A.* // *J. Appl. Phys.* 2017. V. 122. N 10. P. 105305. DOI: 10.1063/1.5002070
- [12] *Максимов К.С., Максимов С.К.* // *Письма в ЖТФ.* 1998. Т. 24. В. 10. С. 70–75.
- [13] *Gao M., Bradley S.T., Cao Y., Jena D., Lin Y., Ringel S.A., Hwang J., Schaff W.J., Brillson L.J.* // *J. Appl. Phys.* 2006. V. 100. N 10. P. 103512. DOI: 10.1063/1.2382622
- [14] *Cheng S., Langelier B., Ra Y.H., Rashid R.T., Mi Z., Botton G.A.* // *Nanoscale.* 2019. V. 11. N 18. P. 8994–8999. DOI: 10.1039/c9nr01262a
- [15] *Albrecht M., Lymperakis L., Neugebauer J., Northrup J.E., Kirste L., Leroux M., Grzegory I., Porowski S., Strunk H.P.* // *Phys. Rev. B.* 2005. V. 71. N 3. P. 035314. DOI: 10.1103/PhysRevB.71.035314