

03,13

Самоорганизация состава пленок $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, выращенных на гибридных подложках SiC/Si

© С.А. Кукушкин¹, Ш.Ш. Шарофидинов^{1,2}, А.В. Осипов^{1,3}, А.С. Гращенко¹, А.В. Кандаков¹,
Е.В. Осипова¹ К.П. Котляр⁴ Е.В. Убийвовк³

¹ Институт проблем машиноведения РАН,
Санкт-Петербург, Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

³ Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия

⁴ Санкт-Петербургский национальный исследовательский академический университет им. Ж.И. Алферова РАН,
Санкт-Петербург, Россия

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

Поступила в Редакцию 9 ноября 2020 г.

В окончательной редакции 9 ноября 2020 г.

Принята к публикации 11 ноября 2020 г.

Методами спектральной эллипсометрии, рамановской спектроскопии и растровой микроскопии с рентгеновским спектрометром обнаружено явление самоорганизованного изменения состава эпитаксиальных слоев твердого раствора $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ при их росте методом хлорид-гидридной эпитаксии на гибридных подложках SiC/Si (111). Установлено, что в процессе роста слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ с низким, порядка 11–24% содержанием Al, возникают прослойки или домены, состоящие из AlGaN стехиометрического состава. Предложена качественная модель, согласно которой самоорганизация по составу возникает вследствие воздействия на кинетику роста пленки $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ двух процессов. Первый процесс связан с конкуренцией двух химических реакций, протекающих с различной скоростью. Одной из этих реакций является реакция образования AlN; вторая — реакция образования GaN. Вторым процессом, тесно связанным с первым, — возникновение упругих сжимающих и растягивающих напряжений в процессе роста пленок $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ на SiC/Si (111). Оба процесса влияют друг на друга, что приводит к сложной картине аperiodического изменения состава по толщине слоя пленки.

Ключевые слова: соединения A^3B^5 , широкозонные полупроводники, AlGaN, AlN, GaN, карбид кремния на кремнии, самоорганизация, метод HVPE, твердые растворы, гетероструктуры.

DOI: 10.21883/FTT.2021.03.50587.234

1. Введение

Пленки твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ широко используются в качестве буферных слоев для дальнейшего роста на их поверхности пленок полупроводников ряда соединений A^3B^5 . В этой связи, весьма большой интерес вызывает возможность получения объемных, с низкой плотностью дислокаций, подложек $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ большой толщины. В работе [1] была показана возможность получения толстых, толщиной порядка 400 мкм, слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Эти слои были выращены на гибридных подложках SiC/Si и отделены от них. Однако, на данный момент [1] удалось получить слои $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ подобной толщины без трещин только небольшого размера, приблизительно (1 см × 2 см). Структурные характеристики этих слоев описаны в работе [1]. Сложность получения высококачественных слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ связана с тем, что этот материал является твердым раствором. Купол распада твердого раствора AlGaN, как показано в работе Карпова с соавторами [2], расположен ниже температуры 168 К. Выше температуры 168 К находится

область, представляющая собой непрерывный ряд твердых растворов. В работе Жмерика с соавторами [3] отмечается, что серьезной проблемой роста слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ является возникновение в нем высокой плотности дислокаций. Согласно этим данным плотность дислокаций может достигать значений порядка $\sim 10^{10} \text{ см}^{-2}$.

Отметим, что несмотря на большое прикладное значение пленок $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, и особенно пленок $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, выращенных на подложках кремния, систематические исследования механизмов их роста практически не проводились. Настоящей работой мы открываем цикл исследований посвященных изучению процессов роста эпитаксиальных пленок твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$.

Цель настоящей работы — исследование процессов роста эпитаксиальных слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ методом хлорид-гидридной эпитаксии (ХГЭ) на поверхности подложек двух типов, а именно на поверхности подложек SiC/Si (111) и на поверхности подложек AlN/SiC/Si (111), т.е. на поверхности подложек SiC/Si (111), предварительно, до роста $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ покрытых слоем AlN. Эпитаксиальные буферные слои SiC на всех типах

подложек были выращены методом согласованного замещения атомов [4,5]. Несмотря на то что при высоких температурах твердый раствор $Al_xGa_{1-x}N$ устойчив, в процессе роста пленок этого соединения на подложках могут возникать упругие напряжения либо сжатия, либо растяжения. Эти напряжения, по мере роста толщины слоя, могут изменяться как по абсолютной величине, так и по значению знака. Упругие напряжения, как теоретически было показано в работе [6], на примере роста слоев GaN, приводят к флуктуациям плотности адсорбированных атомов на поверхности подложки. Изменение плотности адсорбированных атомов, в свою очередь, должны приводить к смене механизма роста пленки и, как следствие, должны наблюдаться изменения состава и морфологии поверхности пленки.

Отличие метода роста по технологии ХГЭ от металлургической газофазной эпитаксии (МОГФЭ), а тем более от метода молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ), помимо всего прочего, заключается в том, что метод ХГЭ позволяет выращивать слои $Al_xGa_{1-x}N$ с большой скоростью.

На основе экспериментальных данных по росту $Al_xGa_{1-x}N$ методом МЛЭ, полученных Мизеровым с соавторами [7], можно заключить, что в процессе роста $Al_xGa_{1-x}N$ в зависимости от типа подложки и условий роста пленки AlGaN могут возникать как сжимающие, так и растягивающие упругие напряжения. $Al_xGa_{1-x}N$. Действительно, если напряжения в слое являются сжимающими, то атом, имеющий больший радиус будет с большей вероятностью испаряться с поверхности, а атом, имеющий меньший радиус с большей вероятностью будет оставаться на поверхности подложки. Это приведет к тому, что в случае сжимающих напряжений состав слоя $Al_xGa_{1-x}N$ будет обогащен алюминием, а в случае растягивающих напряжений — галлием. Естественно, что это зависит от природы подложки и параметров ее решетки. В работах [8,9] была обобщена известная модель восходящей диффузии Горского [10], построенная для твердых растворов металлов, на случай роста многокомпонентных пленок. Рассмотрим на основании этой модели возможные процессы, которые могут протекать при росте пленок $Al_xGa_{1-x}N$ как на подложке Si с буферным слоем SiC, выращенным методом замещения атомов, так и на подложке AlN/SiC/Si, с предварительно выращенным слоем AlN методом ХГЭ. Особенности строения пленок SiC, выращенных методом замещения на Si, заключаются в следующем [4,5]:

1. Слой SiC, выращенный этим методом, может состоять из ряда слоев различных поли типов SiC, в частности, поли типов 3С-SiC, 6Н-SiC, 4Н-SiC.

2. Слои SiC, выращенные методом замещения, содержат вакансии кремния, в которые перемещается соседний атом углерода, тем самым углеродная подрешетка сдвинута в сторону кремниевых вакансий. В результате этого на поверхности слоя SiC образуются углеродно-вакансионные структуры, существенно меняющие свойства поверхности SiC и, в частности, его адсорбционные

характеристики по отношению к атомам и молекулам галлия, аммиака, азота, хлорида галлия, хлорида алюминия, соединениям триметил галлия и триметил алюминия, т.е. к основным прекурсорам, участвующим в реакциях образования нитридов алюминия и галлия.

3. Метод получения SiC при помощи замещения атомов приводит к образованию под слоем пленки SiC пор. При этом образовавшаяся пленка „висит“ над слоем пор. Подобная структура демпфирует не только упругие напряжения, вызванные различием в параметрах решеток пленка-подложка, но и упругие напряжения, образовавшиеся в результате различия в термических коэффициентах расширения подложки Si, пленки SiC и пленок AlN и GaN.

Согласно [11] время жизни адатома τ_a на подложке можно оценить в простейшем случае следующим образом:

$$\tau_a = \nu^{-1} e^{-\frac{E_a - \sigma_{film} V_{film}}{k_B T}}, \quad (1)$$

где ν — частота колебаний атомов на поверхности подложки $\nu \sim 10^{13} \text{ s}^{-1}$; E_a — энергия активации адсорбции адатома, и V_{film} — объем, приходящийся на один атом в пленке, σ_{film} — упругие напряжения действующие на адатом со стороны поверхности пленки. Упругие напряжения, возникающие в этом слое, учитывая только плоские напряжения, можно оценить по формуле

$$\sigma_{film} = \frac{E_{film}}{1 - \nu_{sub}} \varepsilon, \quad (2)$$

где E_{film} — модуль Юнга пленки; ν_{sub} — коэффициент Пуассона подложки; $\varepsilon = \frac{a_{sub} - a_{film}}{a_{sub}}$ — деформация, вызванная разницей в параметрах решеток пленки и подложки, или в коэффициентах их термических напряжений. Из формул (1) и (2) следует, что в зависимости от знака упругих напряжений время жизни адатома может существенно различаться. Если подложка сжимает пленку, то наиболее крупные из имеющихся атомов в слое $Al_xGa_{1-x}N$, а в нашем случае это атомы Ga, будут испаряться с ее поверхности. Кроме того, они будут двигаться под действием градиента сжимающих напряжений из глубины пленки к ее поверхности за счет механизма восходящей диффузии [8–10]. Навстречу им, по направлению к подложке, будут двигаться вакансии Ga по узлам галлиевой подрешетки. Это, согласно формуле (1), приведет к уменьшению времени жизни $\tau_{a,Ga}$ на поверхности слоя $Al_xGa_{1-x}N$ и к понижению его концентрации. С ростом концентрации адатомов Ga скорость химической реакции разложения прекурсора GaCl, который образуется в процессе синтеза пленок методом ХГЭ и поступает из паровой фазы, понизится. Как следствие, понизится и пересыщение по нитриду галлия. Это, в свою очередь, приведет к увеличению потока алюминия из $AlCl_3$ и к повышению его концентрации в слое $Al_xGa_{1-x}N$. В общем случае этот процесс может привести и к смене полярности слоев с катионной на анионную, но в данной работе мы это строго не утверждаем, поскольку в настоящий момент

такими экспериментальными данными мы не располагаем. С увеличением концентрации AlN на поверхности $Al_xGa_{1-x}N$ будут расти тонкие слои с повышенным содержанием Al, т.е. будут расти слои $Al_xGa_{1-x}N$ с составом близким к 50%. Их толщина будет такой, чтобы возникшие упругие напряжения релаксировали. Это приведет к смене механизма роста. Растущий слой $Al_xGa_{1-x}N$ будет обогащаться алюминием и, по достижению им определенной толщины, это приведет к смене знака упругих напряжений. В результате поток галлия из слоя пленки уменьшится и вновь начнется рост слоя $Al_xGa_{1-x}N$ с составом, близким к составу к чистому GaN с незначительной примесью Al.

Подобные циклы, в зависимости от условий роста могут повторяться многократно. В результате пленки $Al_xGa_{1-x}N$ будут представлять собой слоистую структуру, состоящую из тонких прослоек $Al_xGa_{1-x}N$ разного состава и разной толщины. Данные процессы зависят от первоначальной толщины буферного слоя AlN, который выращивается на подложке SiC/Si. Важную роль при этом играет высокая скорость роста слоев, реализующаяся в методе ХГЭ, позволяющая за короткое время, порядка нескольких секунд, сформировать прослойки толщиной около сотни нанометров, что может обеспечить смену знака упругих напряжений. В эксперименте, проведенном в настоящей работе, скорости роста слоев AlN и $Al_xGa_{1-x}N$ были порядка $0.25 \mu\text{m}/\text{min}$ для AlN и $2.6 \mu\text{m}/\text{min}$ для $Al_xGa_{1-x}N$ соответственно.

Если действуют растягивающие напряжения, то атомы Ga, наоборот, будут скапливаться на границе пленка-подложка. При этом по направлению к поверхности будут двигаться вакансии Ga, что приведет к недостатку атомов Ga и избытку атомов алюминия. Недостаток атомов Ga может привести к образованию так называемых V-дефектов. Это увеличит поток GaCl на поверхность пленки. В результате вместо $Al_xGa_{1-x}N$ будет расти слой, близкий по составу к чистому GaN. Растягивающие напряжения при росте $Al_xGa_{1-x}N$ будут возникать, если буферный слой AlN достаточно тонкий, или, если вместо AlN был выращен слой GaN.

В случае непосредственного роста $Al_xGa_{1-x}N$ на гибридной подложке SiC/Si за счет меньших сжимающих-растягивающих напряжений, которые будут периодически возникать в процессе роста, слой будет расти более плавным, но с размытым по толщине слоя составом. Однако, при этом возможно получить состав $Al_xGa_{1-x}N$, близкий к стехиометрическому AlN, т.е. при „x“ близким к единице.

По нашему мнению, однако, основная причина, ведущая к возможности возникновения автоколебательных режимов состава в процессе роста пленки $Al_xGa_{1-x}N$ лежит в чисто химической плоскости зрения. Рассмотрим ее подробнее. Как известно, образование AlN при его росте методом ХГЭ происходит в соответствии с реакцией $AlCl_3 + NH_3 = AlN^{(s)} + 3HCl$, а образование GaN происходит в соответствии с реакцией $GaCl + NH_3 = GaN^{(s)} + HCl + H_2$, где верхний

индекс (s) обозначает твердую фазу $GaCl + NH_3 = GaN^{(s)} + HCl + H_2$. Согласно расчетам, проведенным в работе [12] константа равновесия реакции образования AlN при температуре 1000°C $K_P^{AlN} \approx 3 \cdot 10^2 \text{ atm}$, а константа равновесия реакции образования GaN при этой же температуре равна $K_P^{GaN} \approx 10 \text{ atm}$. Пересыщение по AlN и по GaN, согласно [12], определяется следующим образом $\ln \frac{P_{NH_3} P_{AlCl_3} K_P^{AlN}}{P_{HCl}^3}$ для AlN и $\ln \frac{P_{GaCl} P_{NH_3} K_P^{GaN}}{P_{HCl} P_{H_2}}$ для GaN. В этих выражениях P_{H_2} ; P_{HCl} ; P_{NH_3} ; P_{GaCl} ; P_{AlCl_3} — рабочие давления газовых смесей в реакторе. Вычисления, проведенные в работе [12] показали, что логарифмы пересыщений равны соответственно, для AlN $\ln \frac{P_{NH_3} P_{AlCl_3} K_P^{AlN}}{P_{HCl}^3} \approx 14$ и $\ln \frac{P_{GaCl} P_{NH_3} K_P^{GaN}}{P_{HCl} P_{H_2}} \approx 40$ для GaN. Это означает, что в случае роста слоя $Al_xGa_{1-x}N$ из газовой фазы, содержащей 50% молярный состав по Al и Ga, скорости роста AlN и GaN будут различаться. Без учета кинетических составляющих образования зародышей новой фазы они будут отличаться друг от друга примерно в 2.9 раза. С учетом кинетических составляющих, учитывающих процесс зарождения [12] зародышей AlN и GaN, скорости роста слоев AlN и GaN будут различаться в 2–3 раза. В результате, в процессе роста пленки $Al_xGa_{1-x}N$ быстрее будет расти незначительно обогащенный алюминием слой GaN. GaCl будет быстрее вступать в реакцию с аммиаком, потребляя его с поверхности подложки. Адсорбированные молекулы $AlCl_3$ в отсутствие аммиака не смогут вступать в реакцию и будут вытесняться из зоны реакции, накапливаясь в верхнем, прилегающем к поверхности подложке адсорбированном (или близко примыкающем к подложке газообразном) слое. Через определенное время концентрация $AlCl_3$ повысится, что приведет к росту пересыщения по AlN. Пересыщения по AlN и GaN сравняются. Произойдет быстрое зарождение тонкого слоя (домена) AlGaN практически стехиометрического состава. После этого концентрация $AlCl_3$ резко уменьшится и вновь начнет расти нитрид галлия, незначительно обогащенный нитридом алюминия. Поскольку скорости зарождения AlN и GaN отличаются 2–3 раза, то можно было бы думать, что будет наблюдаться строго периодическое образования доменных прослоек через равные промежутки времени. Однако, данный механизм образования прослоек (доменов) AlGaN будет находится под сложным воздействием таких параметров, как упругие напряжения, флуктуации температуры, флуктуации газовых потоков, что приводит к аperiodическому расположению прослоек различного состава по толщине пленки. Отметим, что на возможность возникновения самоорганизации при фазовых переходах в многокомпонентных системах и, в частности, при росте многокомпонентных пленок впервые было указано в работе [13]. В этой работе была построена теория данного явления. Для возникновения самоорганизации необходимо иметь нелинейную обратную связь между исходными веществами, вступающими химическую ре-

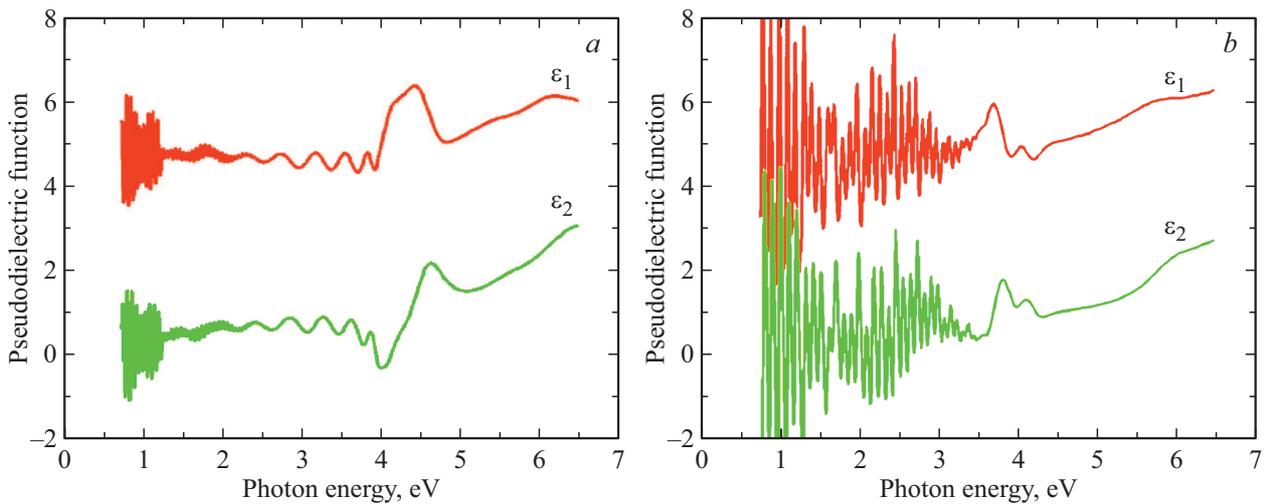


Рис. 1. Зависимости вещественной ε_1 и мнимой ε_2 частей диэлектрической проницаемости от энергии фотонов двух образцов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. *a* — спектр образца $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{SiC}/\text{Si}(111)$, *b* — спектр образца $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{AlN}/\text{SiC}/\text{Si}(111)$

акцию и образующимися в результате ее протекания продуктами. В [13] было показано, что подобную нелинейную обратную связь могут обеспечить одновременно протекающая химическая реакция и фазовый переход с образованием зародыша новой фазы. В случае роста слоя $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, как видно из приведенного анализа, имеются все эти возможности и, в следующих работах мы построим теорию этого процесса с учетом возможных факторов, влияющих на рост пленки $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$.

В данной работе все предположения проверены экспериментально. Для этого нами были выращены слои $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ на синтезированных в одинаковых условиях подложках $\text{SiC}/\text{Si}(111)$ и подложках $\text{AlN}/\text{SiC}/\text{Si}(111)$.

2. Методика выращивания пленок AlGaN

Синтез подложек $\text{SiC}/\text{Si}(111)$ проводился методом замещения атомов, подробное описание которого можно найти в работах [4,5]. На одной партии подложек SiC/Si предварительно, до роста $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, были синтезированы слои AlN , а на другой — слои отсутствовали. Скорость осаждения слоев составила порядка $V = 0.25 \mu\text{m}/\text{min}$, температура роста $T = 1080^\circ\text{C}$. Толщина слоев AlN варьировалась от 1 до $2 \mu\text{m}$. Затем на их поверхности осаждались слои $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ из паровой фазы, содержащей 50% молярный состав по Ga и Al.

Слои $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ на подложках SiC/Si выращивались при следующих условиях. Скорость роста была порядка $V = 2.6 \mu\text{m}/\text{min}$; температура роста $T = 900^\circ\text{C}$. Поток HCl $V(\text{HCl}_{\text{Al,Ga}})$ через жидкий Al и жидкий Ga, составляли $V(\text{HCl}_{\text{Al}}) = 100 \text{ ml}/\text{min}$ и $V(\text{HCl}_{\text{Ga}}) = 200 \text{ ml}/\text{min}$ соответственно. Поток аммиака составлял $V(\text{NH}_3) = 1000 \text{ ml}/\text{min}$, газом-носителем являлся аргон.

3. Обсуждение полученных результатов

На рис. 1 приведены эллипсограммы, т.е. зависимости вещественной ε_1 и мнимой ε_2 частей диэлектрической проницаемости от энергии фотонов двух образцов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, один из которых был выращен на подложке SiC/Si без предварительно осажденного слоя AlN (рис. 1, *a*), а второй образец $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ был выращен на подложке с предварительно осажденным слоем AlN (рис. 1, *b*). Эллипсограммы были получены на эллипсометре M-2000D J.A. Woollam с вращающимся компенсатором в диапазоне энергий фотонов 0.7–6.5 eV. Из этих данных хорошо видно следующее. На образце $\text{SiC}/\text{Si}(111)$ вырос слой пленки $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, имеющий две слегка размытые запрещенные прямые зоны. Первая зона шириной $\approx 3.94 \text{ eV}$, ширина второй зоны $\approx 4.66 \text{ eV}$, что говорит о изменениях состава по толщине слоя. Если для оценок использовать закон Вегарда, что является, достаточно грубым приближением, то концентрация Al в таком твердом растворе, соответствующая первой зоне, составляет $\approx 20\%$, а Ga, соответственно $\approx 80\%$. Для второй зоны эти величины равны $\approx 48\%$ Al, а Ga, соответственно $\approx 52\%$. Далее, если двигаться вдоль оси энергий по направлению к большим значениям энергий, то мы видим, что идет плавное увеличение концентрации Al, вплоть до 100%. В образце $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, выращенном на подложке $\text{AlN}/\text{SiC}/\text{Si}(111)$, также наблюдаются несколько резких изменений зависимости вещественной ε_1 и мнимой ε_2 частей диэлектрической проницаемости, что говорит о изменениях состава образца по его толщине и образовании прослоек $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ с различным процентным содержанием Al и Ga. Первый слой содержит $\approx 12\%$ Al, второй — $\approx 25\%$. Основную толщину пленок, как в образце $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{SiC}/\text{Si}(111)$,

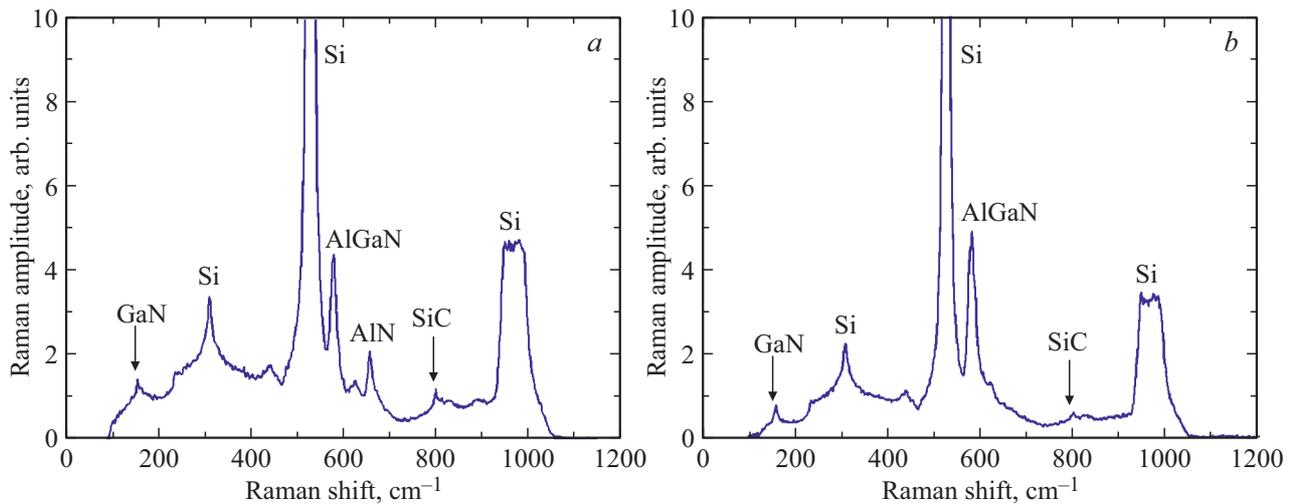


Рис. 2. Рамановский спектр двух образцов $Al_xGa_{1-x}N$. *a* — спектр образца $Al_xGa_{1-x}N/SiC/Si(111)$; *b* — спектр образца $Al_xGa_{1-x}N/AlN/SiC/Si(111)$.

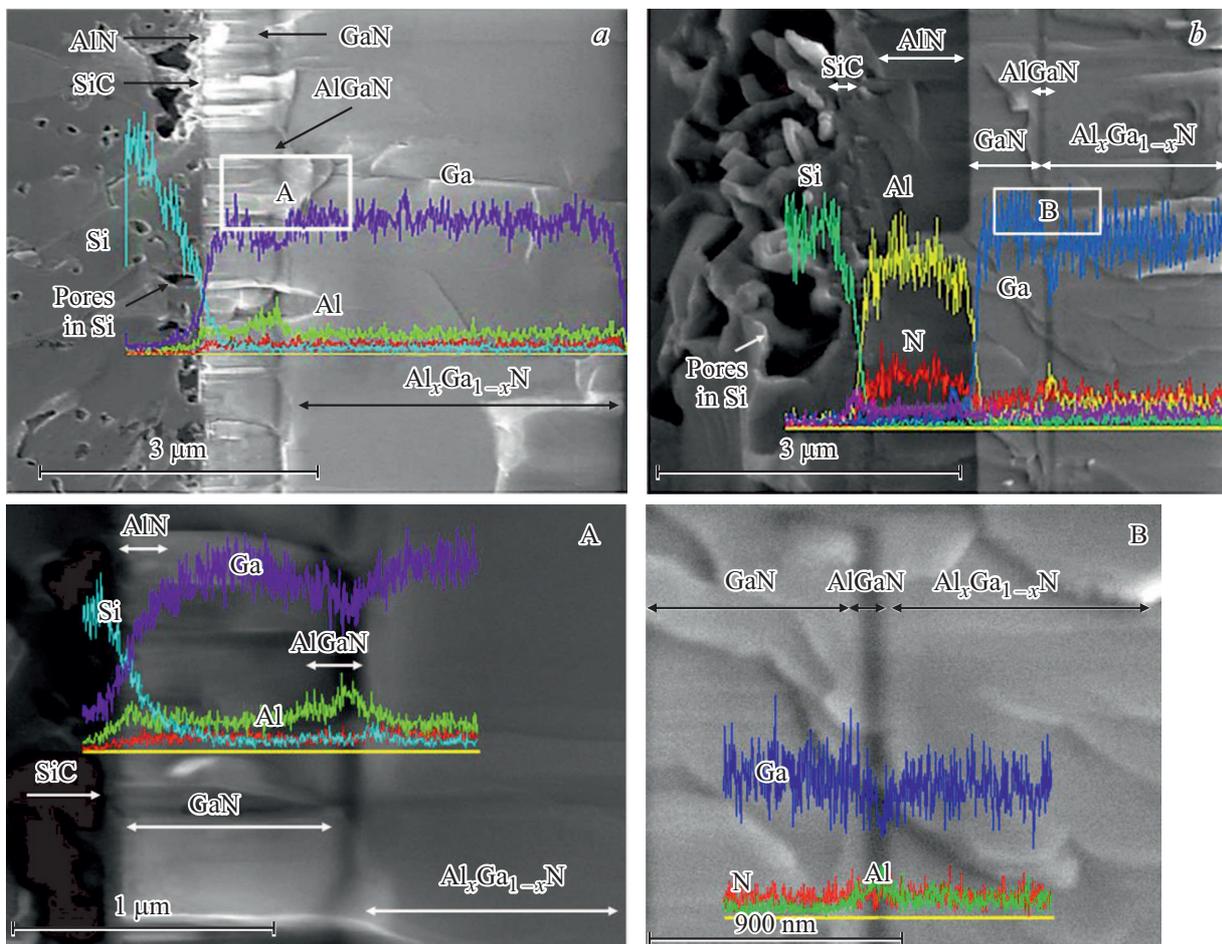


Рис. 3. РЭМ-изображения торцевых сколов структур $Al_xGa_{1-x}N/SiC/Si(111)$ и $Al_xGa_{1-x}N/AlN/SiC/Si(111)$ с нанесенными по направлению от подложки к поверхности пленки волнистыми линиями, описывающими распределение атомной доли Al, Ga, N и Si по толщине слоев; подложка на рисунке расположена слева, поверхность слоя пленки расположена справа. *a* — торцевой скол образца $Al_xGa_{1-x}N/SiC/Si(111)$; *b* — торцевой скол образца $Al_xGa_{1-x}N/AlN/SiC/Si(111)$. Увеличенные РЭМ-изображения областей А и В межфазных границ переходных областей от Si—SiC—GaN— $Al_{50}Ga_{50}N$ — $Al_{19}Ga_{81}N$ структур $Al_xGa_{1-x}N/SiC/Si(111)$ и $Al_xGa_{1-x}N/AlN/SiC/Si(111)$ AlN—GaN— $Al_{50}Ga_{50}N$ — $Al_{19}Ga_{81}N$, изображенных на рис. 3 с нанесенными по направлению от подложки к поверхности пленки волнистыми линиями, описывающими распределение атомной доли Al, Ga, N и Si по толщине слоев; (*a*) область А (рис. 3, *a*) образца $Al_xGa_{1-x}N/SiC/Si(111)$; (*b*) область В (рис. 3, *b*) образца $Al_xGa_{1-x}N/AlN/SiC/Si(111)$.

так и в образце $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{AlN}/\text{SiC}/\text{Si}$ (111), составляет слой, содержащий практически чистый GaN.

На рис. 2 изображены спектры комбинационного рассеяния этих же образцов. На рис. 2, *a* приведен спектр образца $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{SiC}/\text{Si}$ (111), а на рис. 2, *b* — $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{AlN}/\text{SiC}/\text{Si}$ (111). Спектры были сняты с помощью конфокального рамановского микроскопа Witec Alpha 300R. Вертикальный размер стяжки сфокусированного пучка составляет несколько микрометров, и, таким образом, в фокусе находятся все слои и подложка одновременно. На спектрах обоих образцов видны: линии кремния (525 cm^{-1} , 300 cm^{-1}); линия карбида кремния (796 cm^{-1}), линия нитрида алюминия (657 cm^{-1}), линии нитрида галлия (144 cm^{-1}) и линии (579 cm^{-1} , 575 cm^{-1}) $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Отметим, что в спектре чистого объемного GaN присутствует линия 568 cm^{-1} . Согласно нашим данным эта линия у образца $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{SiC}/\text{Si}$ (111) сдвинута на 11 cm^{-1} по отношению к линии GaN, а у образца $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{AlN}/\text{SiC}/\text{Si}$ (111) она сдвинута на 7 cm^{-1} . Согласно работе [14], спектральное положение линии 579 cm^{-1} соответствует GaN, содержащему примерно 50% AlN (образец $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{SiC}/\text{Si}$ (111)), а положение линии 575 cm^{-1} , соответствует GaN, содержащему примерно 25% AlN (образец $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{AlN}/\text{SiC}/\text{Si}$ (111)). Таким образом, рамановская спектроскопия с достаточно большой точностью подтверждает, найденные нами значения состава $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ при помощи метода эллипсометрии.

На рис. 3 приведено изображения торцевых сколов образцов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{SiC}/\text{Si}$ (111) и $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{AlN}/\text{SiC}/\text{Si}$ (111), полученное с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ), оборудованного рентгеновским спектрометром (EDS), позволяющим определять химический состав слоев. На изображении нанесены линии, описывающие распределение атомной доли алюминия, галлия, азота и кремния по толщине слоев. Для большей наглядности картины на рис. 3, *a* и *b* проведены РЭМ, увеличенные изображения переходных областей, образцов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{SiC}/\text{Si}$ (111) и $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{AlN}/\text{SiC}/\text{Si}$ (111) с нанесенными по направлению от подложки к поверхности пленки волнистыми линиями, описывающими распределение атомной доли Al, Ga, N и Si по толщине слоев.

Из этих данных следует, что рост слоя $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ из паровой фазы, содержащей 50% молярный состав по Ga и Al, на подложке SiC/Si (111) происходит точно так, как было описано выше. А именно, самые первые слои пленки в несколько нанометров, содержат AlN, затем начинается преимущественный рост $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, у которого атомная доля Ga превышает атомную долю Al. По достижению слоем толщины порядка $1.7\text{ }\mu\text{m}$ начинает расти прослойка $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ с содержанием Al порядка 50% и толщиной порядка 90–100 nm. Далее растет только GaN с содержанием Ga близким к 85%–95% атомным процентам. И, наконец, на самой поверхности вновь происходит уменьшение содержания Ga в слое и повышение содержания Al. Распреде-

ление концентрации Al и Ga по толщине слоя образца $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{AlN}/\text{SiC}/\text{Si}$ (111) несколько иное. Начинается рост слоя практически с роста чистого GaN, а AlGaN не осаждается. Затем, по достижению слоем толщины порядка $2.6\text{ }\mu\text{m}$ начинается рост прослойки $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, в которой примерно 25%–30% Al, толщиной порядка 90–100 nm. После этого, как и на первом образце, растет слой только GaN с содержанием Ga, близким к 95% атомным процентам. Образования прослойки с повышенным содержанием Al на поверхности данного образца обнаружено нами не было.

4. Заключение

Исследован рост методом ХГЭ эпитаксиальных пленок $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ на гибридных подложках SiC/Si (111) и AlN/SiC/Si (111). Обнаружено, что в процессе роста пленок $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, внутри слоя пленки самопроизвольно возникают тонкие, толщиной $\sim 80\text{--}100\text{ nm}$ прослойки (домены) AlGaN, имеющие состав близкий к стехиометрическому. Эти прослойки (домены) расположены между слоями $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ с низким содержанием Al, близким по составу к GaN толщиной $\sim 1.6\text{--}2.5\text{ }\mu\text{m}$. Граница раздела между прослойками (доменами) AlGaN и слоями $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ с низким процентным содержанием алюминия, является резкой. Расположение прослоек (доменов) по толщине слоя пленки является аперриодическим. Разработана модель, согласно которой изменение состава связывается с химической конкуренцией за молекулу NH_3 , возникающей при зарождении AlN и GaN из смеси адсорбированных молекул, состоящей из молекул AlCl_3 , GaCl, NH_3 и газа носителя аргона. Показано, что на этот процесс существенное влияние оказывают упругие напряжения, возникающие в процессе роста слоя.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Благодарности

Исследования проводились с использованием оборудования уникальной научной установки „Физика, химия и механика кристаллов и тонких пленок“ ФГУП ИПМаш РАН (Санкт-Петербург).

Финансирование работы

Работа была выполнена в рамках проекта Российского научного фонда № 20-12-00193.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них отсутствует конфликт интересов.

Список литературы

- [1] С.А. Кукушкин, Ш.Ш. Шарофидинов. ФТТ **12**, 2338 (2019). <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/48549>.
- [2] S.Yu. Karpov, N.I. Podolskaya, I.A. Zhmakin, A.I. Zhmakin. Phys. Rev. B **70**, 235203 (2004). DOI: 10.1103/Phys.Rev.B70.235203.
- [3] В.Н. Жмерик, А.М. Мизеров, Т.В. Шубина, А.В. Сахаров, А.А. Ситникова, П.С. Копьев, С.В. Иванов, Е.В. Луценко, А.В. Данильчик, Н.В. Ржеуцкий, Г.П. Яблонский. ФТП **42**, 1452 (2008). <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/6716>.
- [4] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. J. Phys. D **47**, 313001 (2014). DOI: 10.1088/0022-3727/47/31/313001.
- [5] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, Н.А. Феоктистов. ФТТ **56**, 1457 (2014). <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/40674>.
- [6] А.В. Редьков, А.В. Осипов, С.А. Кукушкин. ФТТ **57**, 2451 (2015).
- [7] A. Mizerov, V. Jmerik, M. Yagovkina, S. Troshkov, P. Kor'ev, S. Ivanov. J. Crys. Growth. **323**, 68 (2011). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2010.11.136.
- [8] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. Письма в ЖТФ **43**, 81 (2017). DOI: 10.21883/PJTF.2017.13.44815.16625. <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/44815>.
- [9] I.P. Pronin., S.A. Kukushkin, V.V. Spirin, S.V. Senkevich, E.Yu. Kaptelev, D.M. Dolgintsev, V.P. Pronin, D.A. Kiselev, O.N. Sergeeva. Mater. Phys. Mech. **30**, 20 (2017). http://www.ipme.ru/e-journals/MPM/no_13017/MPM130_02_pronin.pdf.
- [10] W.S. Gorsky. Phys. Z. Sow. **8**, 457 (1935).
- [11] А.В. Тумаркин, С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, А.С. Анкудинов, А.А. Одинец. ФТТ **57**, 796 (2015). DOI: 10.1134/S1063783415040307. <https://journals.ioffe.ru/articles/41614>.
- [12] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, В.Н. Бессолов, Е.В. Коненкова, В.Н. Пантелеев. ФТТ **59**, 660 (2017).
- [13] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. ФТТ **36**, 1258 (1994). <https://journals.ioffe.ru/articles/16473>.
- [14] M. Kuball. Surf. Interface Anal. **31**, 987 (2001). DOI: 10.1002/sia.1134.

Редактор Т.Н. Василевская