

# Образование полуполярных III-нитридных слоев на поверхности Si(100), структурированной с помощью самоформирующейся наномаски

© В.Н. Бессолов<sup>1</sup>, Е.В. Коненкова<sup>1</sup>, С.Н. Родин<sup>1</sup>, Д.С. Кибалов<sup>2</sup>, В.К. Смирнов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> ООО „Квантовый кремний“,  
115054 Москва, Россия

E-mail: bes@triat.mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 26 ноября 2020 г.

В окончательной редакции 30 ноября 2020 г.

Принята к публикации 30 ноября 2020 г.

Проведены исследования эпитаксиального роста слоев AlN и GaN при использовании метода газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений на подложке Si(100), на поверхности которой сформирована V-образная наноструктура с размером элементов < 100 нм (подложка NP-Si(100)). Показано, что в процессе образования слоя полуполярного AlN на начальной стадии эпитаксии при коалесценции формируется гофрированная поверхность из полуполярных плоскостей AlN(10 $\bar{1}$ 1) с противонаправленными осями симметрии *c*. Затем в процессе роста слоя GaN осуществляется переход из симметричного состояния с двумя полуполярными плоскостями AlN в асимметричное состояние с единой ориентацией оси *c* слоя полуполярного GaN(10 $\bar{1}$ 1), причем направление *c* в растущем полуполярном слое совпадает с направлением потока ионов N<sub>2</sub><sup>+</sup> на поверхность кремния при образовании наномаски.

**Ключевые слова:** полуполярный нитрид алюминия, наноструктурированная подложка кремния, переход от двух полуполярных плоскостей к единой ориентации слоя.

DOI: 10.21883/FTP.2021.04.50740.9562

## 1. Введение

Структуры на основе III-нитридных полупроводниковых соединений широко применяются в современной оптоэлектронике. Важное физическое свойство III-нитридов с гексагональной кристаллической структурой состоит в том, что в гетероструктурах этих соединений слои в направлении вдоль оси симметрии *c* характеризуются наличием пьезоэлектрической поляризации, что приводит к внутреннему электрическому полю, к пространственному разделению электронов и дырок в квантовых ямах и уменьшению интенсивности излучательной рекомбинации (квантово-размерный эффект Штарка). Напротив, слабое проявление или полное отсутствие встроенного поля в полуполярном GaN открывает перспективу создания эффективных лазеров и высокотемпературных микросхем логики [1]. Если ростовая плоскость слоя расположена под углом к оси *c*, например, как в GaN(10 $\bar{1}$ 1) или GaN(11 $\bar{2}$ 2), то формируются полуполярные кристаллы с уменьшенным встроенным полем.

Полуполярный AlN как наиболее широкозонный III-нитридный материал (ширина запрещенной зоны  $E_g \approx 6.3$  эВ) представляет самостоятельный интерес для создания ультрафиолетовых светодиодов и лазеров. В то же время AlN выступает в качестве буферного слоя для роста полуполярного GaN.

Попытки синтезировать гексагональные III-нитридные слои на подложке Si(100) показали, что в отличие от

подложки Si(111) процесс приводит к низкокачественной структуре. Это связано с тем, что при синтезе гексагональной структуры III-нитридов на планарной кубической структуре Si(100) слои 6-точечной симметрии зарождаются на поверхности с 4-точечной симметрией при большой разнице постоянных решетки и, кроме того, из-за несовпадения симметрии кристаллов слои растут в двух кристаллографических ориентациях. Однако при использовании кремниевой подложки возникают и дополнительные сложности: во-первых, возникает паразитная реакция Ga с кремнием в процессе газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений (MOCVD, metal-organic chemical vapor deposition) через тонкий буферный слой AlN (Ga melting etching) [2]; во-вторых, низкая подвижность адатомов Al как на поверхности кремния, так и на поверхности нитрида алюминия затрудняет структурную перестройку адатомов и делает поверхность эпитаксиальной пленки AlN шероховатой [3].

В настоящее время предпринимаются попытки синтезировать полуполярные нитриды галлия и алюминия на микро- [4] и наноструктурированных подложках Si(100) [5], в которых предлагается для синтеза использовать наклонную грань Si(111).

Известными способами создания полуполярных слоев GaN(10 $\bar{1}$ 1) и GaN(11 $\bar{2}$ 2) на кремнии являются использование микроструктурированных подложек Si(100) и Si(113) соответственно с односторонне выделенной гранью (111) в массиве микроканалов [6,7]. Вывод

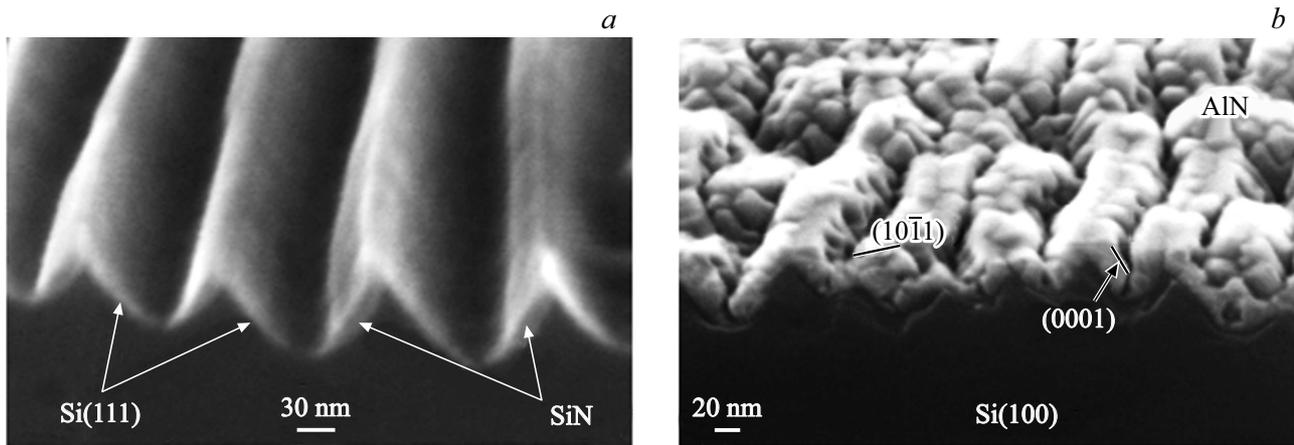


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения поперечного сечения подложки NP-Si(100) (a) и структуры AlN/NP-Si(100) на начальной стадии роста (b).

граней (111) на боковых стенках микроканалов осуществляется травлением кремния в растворе KOH с применением литографических микрополосок SiO<sub>2</sub> в качестве твердой маски с периодом от 2 до 8 мкм. Одностороннее выделение граней (111) в микроканавках на поверхности Si(100) достигается за счет маскирования других граней напылением на них тонкого слоя SiO<sub>2</sub> методом электронно-лучевого испарения. В случае симметричных V-образных микроканалов на поверхности Si(100) на противоположных боковых склонах с гранями (111) в направлении оси  $\epsilon$  происходит встречный рост GaN(10 $\bar{1}$ 1) в виде микрополосок с наклонной поверхностью [8].

Данная работа посвящена выяснению особенностей перехода от симметричного состояния с двумя полуполярными плоскостями с противоположенными осями  $\epsilon$  к асимметричному состоянию с единой ориентацией оси  $\epsilon$  слоев III-нитридов при синтезе на V-образных симметричных наноструктурированных кремниевых подложках, которые изготавливались по технологии Wostec (подложки NP-Si(100), см. рис. 1, a) [9,10] и разработке модели этого процесса.

## 2. Методика эксперимента

Подложка NP-Si(100) проходила стандартную процедуру очистки, а затем осуществлялось травление в водном растворе плавиковой кислоты.

Слои AlN и GaN на подложках NP-Si(100) были выращены методом MOCVD на модифицированной установке EpiQuip с горизонтальным реактором и индукционно-нагреваемым графитовым подложкодержателем [11]. Водород использовался в качестве несущего газа, а аммиак, триметилгаллий и триметилалюминий — в качестве прекурсоров. Структуры состояли из слоя AlN толщиной ~ 35 нм и нелегированного слоя GaN толщиной ~ 1 мкм.

## 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Изображения скола и поверхности AlN в сканирующем электронном микроскопе показывают, что слой толщиной ~ 5 нм формируется в виде кристаллитов, у которых можно выделить грани AlN(10 $\bar{1}$ 1), AlN(0001). Видно, что слой имеет „ущелья“ с поперечным размером ~ (10–20) нм, глубиной ~ (20–40) нм с гранями AlN(10 $\bar{1}$ 1) и AlN(0001) (рис. 1, b), которые при дальнейшем росте образуют гофрированную поверхность, состоящую из двух полуполярных AlN(10 $\bar{1}$ 1) с противоположенными осями  $\epsilon$ . Средняя толщина слоя AlN на склонах „нанохребтов“ составляет ~ 35 нм (рис. 1, b), и видно, что на сколах образцов не проявляется каких-либо признаков асимметрии структуры. Изображение скола показало, что после синтеза GaN наноструктурированный AlN сохраняется (рис. 2, a), но происходит переход из симметричного состояния двух полуполярных плоскостей AlN(10 $\bar{1}$ 1) с противоположенными осями  $\epsilon$  в асимметричное состояние с единой ориентацией оси  $\epsilon$ , причем ее направление совпадает с направлением потока ионов N<sub>2</sub> на поверхность кремния при образовании наномасок (рис. 2, b).

Рентгеноструктурный анализ показал наличие полуполярного слоя GaN(10 $\bar{1}$ 1) с полушириной спектра рентгеновской дифракции ~ 40 угл. мин.

В этой связи для поиска причин указанного перехода из симметричного состояния в асимметричное следует обратиться к WOS-наномаске (wave-ordered structure) как основе формирования NP-Si(100). Наномаска образуется в результате двухстадийного процесса. На первой стадии при бомбардировке наклонным потоком ионов азота N<sub>2</sub><sup>+</sup> области каскадов столкновений сливаются в сплошной анизотропно напряженный модифицированный слой, который приводит к формированию эмбриональных волн с малой нанометровой амплитудой [9,10]. На второй стадии рост амплитуды волн вызван ион-

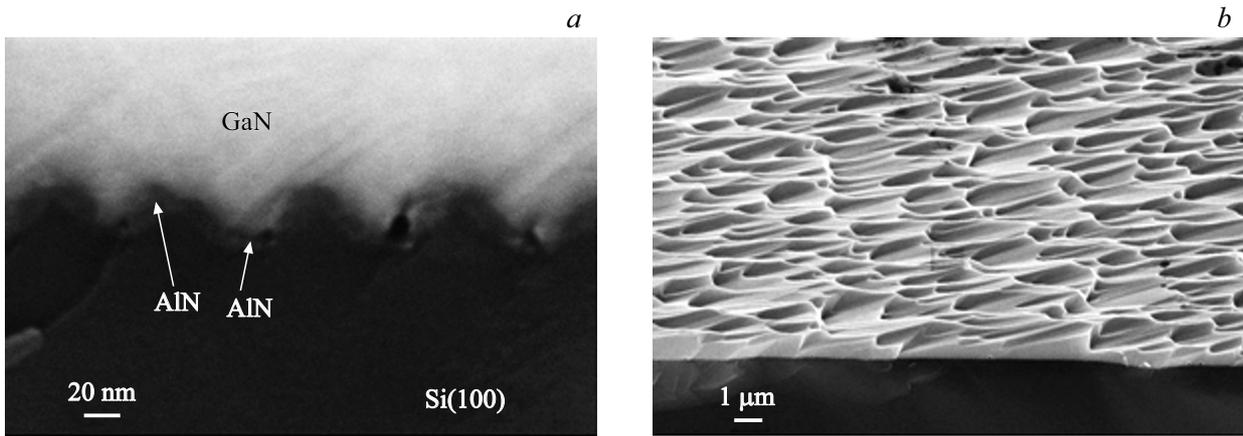


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения скола (а) и поверхности (b) структуры GaN( $10\bar{1}1$ )/AlN/NP-Si(100).

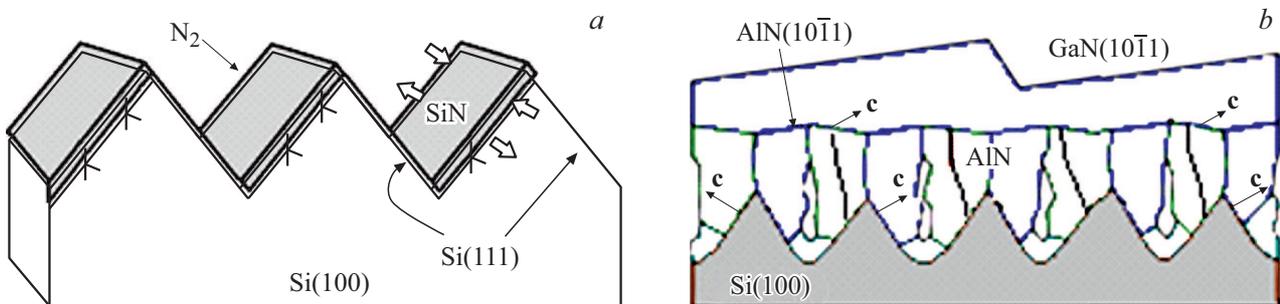


Рис. 3. Схематические изображения напряжений, обусловленных WOS- наномаской и направлением потока ионов  $N_2^+$  (а), а также эпитаксиального роста гофрированных слоев AlN( $10\bar{1}1$ ) и слоя GaN( $10\bar{1}1$ ) с единой ориентацией оси  $c$  (b).

ным распылением без изменения периода структуры. В результате на склонах волн, обращенных навстречу ионному потоку, формируются ионно-синтезированные нанополоски нитрида кремния, причем SiN-нанополоски обладают сильными сжимающими напряжениями (рис. 3,а). Соответственно приповерхностный слой кремния оказывается анизотропно периодически напряженным на достаточную глубину, в несколько длин волн WOS, и имеет растягивающие напряжения (рис. 3,а). В напряженном приповерхностном слое кремния образуются дефекты, аналогично тому, как это наблюдалось в [12].

Напряжения и дефекты при травлении в КОН и после удаления SiN визуально не проявляются, и в V-образных наноканавках образуются геометрически симметричные грани (111) и ( $\bar{1}\bar{1}1$ ) (рис. 3,б), при этом дефекты имеются только на склонах „нанохребтов“ ( $\bar{1}\bar{1}1$ ), а другой склон (111) остается практически свободным от дефектов.

На начальной стадии зарождения эпитаксиального слоя AlN в методе MOCVD на подложках NP-Si(100) происходит формирование слоя AlN при небольших скоростях в направлении оси  $c$  перпендикулярно плоскостям Si(111) и Si( $\bar{1}\bar{1}1$ ), и это сохраняет „нанохребты“. При этом на толщине 35 нм сохраняется симметричность

склонов „нанохребтов“, однако у вершины „нанохребта“ происходит соединение боковых граней растущего слоя с формированием плоскостей AlN( $10\bar{1}1$ ) с противонаправленными осями  $c$  (рис. 3,б). При эпитаксии слоя AlN на гранях с разной величиной деформации растущих слоев аналогично [13] формируется гофрированная поверхность AlN( $10\bar{1}1$ ), причем эти две грани поверхности имеют разное количество дефектов, поскольку синтезированы на гранях кремния с разной степенью дефектов. Более дефектная плоскость гофрированного слоя должна иметь более высокую скорость роста по сравнению со скоростью роста конкурирующей плоскости, и соответственно в процессе эпитаксии GaN проявляется на поверхности более быстрорастущая плоскость GaN( $10\bar{1}1$ ).

#### 4. Заключение

Таким образом, экспериментально обнаруженный эффект перехода из симметричного состояния полуплярных линейных нанокристаллитов AlN( $10\bar{1}1$ ) с противонаправленными осями  $c$ , которые формируются на симметричных кремниевых „нанохребтах“ подложки NP-Si(100), в асимметричное состояние с единой

ориентацией оси  $c$  слоя GaN(10 $\bar{1}$ 1), согласно модели, обусловлен свойствами WOS-наномаски.

### Финансирование работы

Исследования В.Н. Бессолова и Е.В. Коненковой частично выполнены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 20-08-00096.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] *Nitrides with Nonpolar Surfaces: Growth, Properties, and Devices*, ed. by T. Paskova (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008).
- [2] I. Kim, J. Holmi, R. Raju, A. Haapalinn, S. Suihkonen. *J. Phys. Commun.*, **4**, 045010 (2020).
- [3] X.R.G. Banal, M. Funato, Y. Kawakami. *Phys. Status Solidi C*, **6**, 599 (2009).
- [4] Y. Honda, N. Kameshiro, M. Yamaguchi, N. Sawaki. *J. Cryst. Growth*, **242**, 82 (2002).
- [5] V. Bessolov, A. Zubkova, E. Konenkova, S. Konenkov, S. Kukushkin, T. Orlova, S. Rodin, V. Rubets, D. Kibalov, V. Smirnov. *Phys. Status Solidi B*, **256**, 1800268 (2019).
- [6] G.-T. Chen, S.-P. Chang, J.-I. Chyi, M.-N. Chang. *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 241904 (2008).
- [7] T. Tanikawa, T. Hikosaka, Y. Honda, M. Yamaguchi, N. Sawaki. *Phys. Status Solidi C*, **5**, 2966 (2008).
- [8] L. Chen, J. Payne, J. Strate, C. Li, J.-M. Zhang, W.-J. Yu, Z.-F. Di, X. Wang. *Chin. Phys. B*, **24**, 118102 (2015).
- [9] V.K. Smirnov, D.S. Kibalov, O.M. Orlov, V.V. Graboshnikov. *Nanotechnology*, **14**, 709 (2003).
- [10] V.K. Smirnov, D.S. Kibalov. *Proc. 21st Int. Conf. on Ion-Surface Interactions* (Yaroslavl, Russia, 2013) v. 1, p. 62.
- [11] В.Н. Бессолов, Е.В. Коненкова, Т.А. Орлова, С.Н. Родин, М.П. Щеглов, Д.С. Кибалов, В.К. Смирнов. *Письма ЖТФ*, **44**, 45 (2018).
- [12] M.E. Bachlechner, A. Omeltchenko, A. Nakano, R.K. Kalia, P. Vashishta. *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 322 (2000).
- [13] T. Wang. *Semicond. Sci. Technol.*, **31**, 093003 (2016).

Редактор Л.В. Шаронова

### Formation of semipolar III-nitride layers on patterned Si(100) substrates with a self-forming nanomask

V.N. Bessolov<sup>1</sup>, E.V. Konenkova<sup>1</sup>, S.N. Rodin<sup>1</sup>, D.S. Kibalov<sup>2</sup>, V.K. Smirnov<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Ioffe Institute,  
194021 St. Petersburg, Russia

<sup>2</sup> Quantum Silicon LLC,  
115054 Moscow, Russia

**Abstract** Epitaxial growth of AlN and GaN layers was studied using metalorganic vapor phase epitaxy, and a Si(100) substrate, on the surface of which a V-shaped nanostructure with elements of sub-100 nm size was formed (NP-Si(100) substrate). It is shown that a corrugated surface is formed from semipolar AlN(10 $\bar{1}$ 1) planes with opposite axes of symmetry  $c$  during the formation of a semipolar AlN layer at the initial stage of epitaxy. Then, during the growth of the GaN layer, the transition from the symmetric state of two semipolar AlN planes to an asymmetric state with a single orientation of the  $c$  axis of the semipolar GaN(10 $\bar{1}$ 1) layer occurs, and the  $c$  direction in the growing semipolar layer coincides with the direction of the flow of  $N_2^+$  ions to the silicon surface during the formation of a nanomask.