

# Начальные стадии роста полуполярного AlN на наноструктурированной Si(100) подложке

© В.Н. Бессолов, Е.В. Коненкова<sup>†</sup>, Т.А. Орлова, С.Н. Родин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>†</sup> E-mail: lena.triat@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 12 апреля 2021 г.

В окончательной редакции 19 апреля 2021 г.

Принята к публикации 19 апреля 2021 г.

Методом растровой электронной микроскопии изучались начальные стадии формирования полуполярных AlN(10 $\bar{1}$ 1) и AlN(10 $\bar{1}$ 2) слоев при 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 на начальной стадии эпитаксии на подложке-NP-Si(100) происходит формирование зародышевых кристаллов AlN, а затем в зависимости от кристаллографической ориентации V-стенок формируются кристаллы, ограниченные плоскостями AlN(10 $\bar{1}$ 1) на Si(111) или AlN(10 $\bar{1}$ 2) на Si(111), разориентированном в направлении [110] на 7°.

**Ключевые слова:** полуполярный нитрид алюминия, наноструктурированная подложка кремния.

DOI: 10.21883/FTP.2021.10.51442.41

## 1. Введение

Нитридные материалы III группы привлекли значительное внимание благодаря широкому спектру их применения в оптоэлектронных и силовых электронных устройствах [1]. По сравнению с сапфиром и карбидом кремния, Si(100) является перспективной подложкой для роста нитридных материалов III группы благодаря своей низкой стоимости, доступности в больших масштабах, высокой теплопроводности и потенциалу интеграции с электроникой [2].

Однако нитриды алюминия и галлия являются пьезоэлектрическими материалами и использование (0001) плоскости в оптоэлектронных приборах на их основе приводит к проявлению эффекта Штарка. Замена полярных слоев полуполярными или неполярными для снижения негативного влияния этого эффекта становится привлекательной задачей для устройств оптоэлектроники [3]. Однако выращивание слоев AlN на Si является сложной задачей из-за большого рассогласования параметров решеток. Кроме того, недостаточная подвижность частиц AlN на поверхности Si препятствует структурной перестройке слоев [4].

Попытки синтезировать гексагональный нитрид алюминия непосредственно на кремниевую подложку показали, что синтез AlN(0001) на плоской поверхности Si(100) в отличие от Si(111) приводит к низкокачественной структуре. Чтобы обойти серьезные ограничения в планарной гетероэпитаксии полуполярного и неполярного GaN, Sawaki предложил и продемонстрировал метод селективного роста из наклонных боковых стенок Si(111) на полосчатых структурированных Si(100) подложках [5]. Эта идея была применена для роста GaN(11 $\bar{2}$ 2) на подложке Si(113) [6].

В настоящее время предпринимаются попытки синтезировать полуполярные нитриды алюминия на микро- [7] и наноструктурированных подложках Si(100) [8], в которых предлагается для синтеза использовать наклонную грань Si(111). В нашей работе было показано, что частичное образование полуполярных III-N слоев на симметричных кремниевых нанохребтах обусловлено свойствами наномаски [9].

Однако при использовании структурированной кремниевой подложки появляются дополнительные сложности. Во-первых, возникает паразитная реакция с кремнием в процессе металлоорганического химического осаждения, которая ухудшает качество эпитаксиальной пленки AlN [10]. Во-вторых, низкая подвижность атомов Al, как на поверхности кремния, так и на поверхности нитрида алюминия, делает поверхностную морфологию эпитаксиального слоя AlN шероховатой [11]. В-третьих, при синтезе полуполярных слоев AlN на маскированной поверхности Si(100) методом магнетронного напыления возможен рост слоев AlN(10 $\bar{1}$ 3) либо AlN(10 $\bar{1}$ 5) при изменении угла падающего потока атомов Al к поверхности растущего слоя [12]. И в-четвертых, авторы работы [13] обнаружили, что при синтезе методом металлоорганических соединений (MOCVD) полуполярных слоев GaN(11 $\bar{2}$ 2) и GaN(10 $\bar{1}$ 3) на структурированной подложке сапфира возможно их совместное зарождение, но при дальнейшем росте слоя методом хлорид-гидридной газофазной эпитаксии (HVPE) сохраняется только одна плоскость GaN(11 $\bar{2}$ 2).

Данная работа посвящена изучению начальных стадий роста полуполярного AlN, выращенного методом MOCVD на подложке Si(100), на поверхности которой сформированы V-образные симметричные „хребты“. Структурированная поверхность имела размер грани

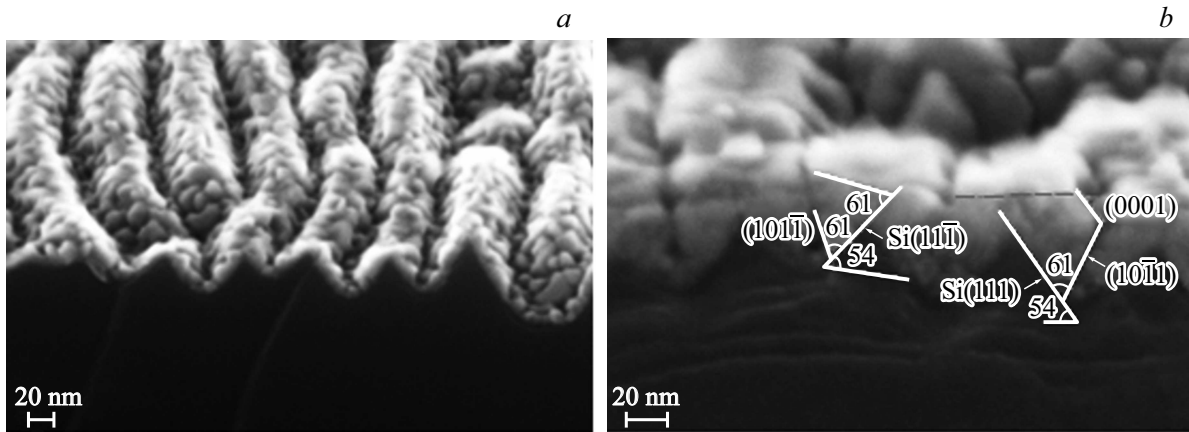


Рис. 1. РЭМ-изображение скола и поверхности AlN после синтеза в течение 0.5 (a) и 1 мин (b).

склона „хребта“ —  $l_{Si}$ , примерно равный диффузионной длине адатома Al по поверхности AlN —  $L_{Al}$ .

## 2. Методика эксперимента

В наших экспериментах использовались структурированные подложки NP-Si(100), полученные по технологии Wostec [14], которые имели V-образные „наохребты“ с величиной периода между ними 70 нм и высотой 30–50 нм (рис. 1, a). Углы наклона хребтов задавались параметрами процесса травления. В эксперименте использовались два типа подложек: первый, где травили хребты под углом  $54^\circ$ , целясь в сингулярную Si(111) плоскость, а на подложках 2-го типа травили под углом  $47^\circ$ , целясь в отклоненную Si(111) плоскость (рис. 1, a). Следует отметить, что величина наклонной грани Si(111) „наохребта“ составляла величину  $l_{Si} \sim 75$  нм.

Слои AlN и GaN были выращены методом MOCVD на модифицированной установке EpiQuip с горизонтальным реактором и индукционно нагреваемым графитовым подложкодержателем по методике представленной в работе [15] в атмосфере водорода при температурах эпитаксии  $T = 1030^\circ\text{C}$  с толщиной AlN  $\sim 15$ –30 нм. Образцы AlN/Si(100) исследовались методом растровой электронной микроскопии (РЭМ).

## 3. Экспериментальные результаты

Изображения сколов структур со слоями AlN, синтезированными на наноструктурированной NP-Si(100) подложке, показали, что при толщинах  $\sim 15$  нм слой AlN не содержит кристаллов с видимой огранкой и повторяет поверхность подложки. При толщинах AlN  $\sim 30$  нм в слое видны отдельные кристаллы, ограненные плоскостями (0001),  $(10\bar{1}2)$ ,  $(10\bar{1}1)$ . Огранка кристаллов AlN определялась плоскостями  $(10\bar{1}1)$  для зародышей,

выросших на склонах хребтов с углом наклона  $54^\circ$ , и  $(10\bar{1}2)$  для угла наклона  $47^\circ$  (рис. 1, b).

Эксперимент показал, что если поверхность подложки имеет неоднородную структурированную поверхность, т.е. присутствуют грани с углом наклона к поверхности Si(100) как  $47^\circ$ , так и  $54^\circ$ , то качество кристалла будет не высоким и должны зарождаться одновременно как AlN( $10\bar{1}2$ ), так и AlN( $10\bar{1}1$ ). Аналогичную картину при синтезе нитрида галлия на структурированной сапфировой подложке наблюдали авторы работы [13]. Если структурированная поверхность NP-Si(100) однородна, то при дальнейшем росте формируется кристалл, состоящий из двух или более доменов с одинаковой кристаллической решеткой и составом, но с разной ориентацией поверхности кристаллов [16]. Эпитаксия слоев GaN толщиной  $\sim 1$  мкм методом MOCVD на AlN/NP-Si(100) темплейтах позволяет получить GaN( $10\bar{1}2$ ) или GaN( $10\bar{1}1$ ) с полушириной кривой рентгеновской дифракции  $\omega_\theta$  с величиной 60 и 40 угл. мин соответственно.

В режимах MOCVD рост AlN ограничен доставкой триметилалюминия к растущей поверхности (диффузионно-лимитированный рост). При этом скорость роста AlN пропорциональна концентрации Al в атмосфере реактора за вычетом скорости травления, зависящей от температуры и концентраций водорода и аммиака. Известно, что если температура синтеза слоя AlN достаточно высока, то грань на поверхности будет проявляться плоскостью (0001). Если синтез происходит при температуре ниже определенного значения ( $\sim 1390^\circ\text{C}$ ), то могут проявляться и другие кристаллические плоскости, такие как  $(10\bar{1}1)$  и  $(10\bar{1}2)$  [17]. Как известно [18], слой AlN на поверхности Si(111) толщиной  $\sim 0.2$  мкм формируется в виде монокристаллической гексагональной фазы, а большое рассогласование кристаллических решеток компенсируется образованием дислокаций несоответствия на границе AlN(0001)/Si(111) [19]. При зарождении AlN на кремниевой подложке, как правило, формируется тонкий слой без направленной ориента-

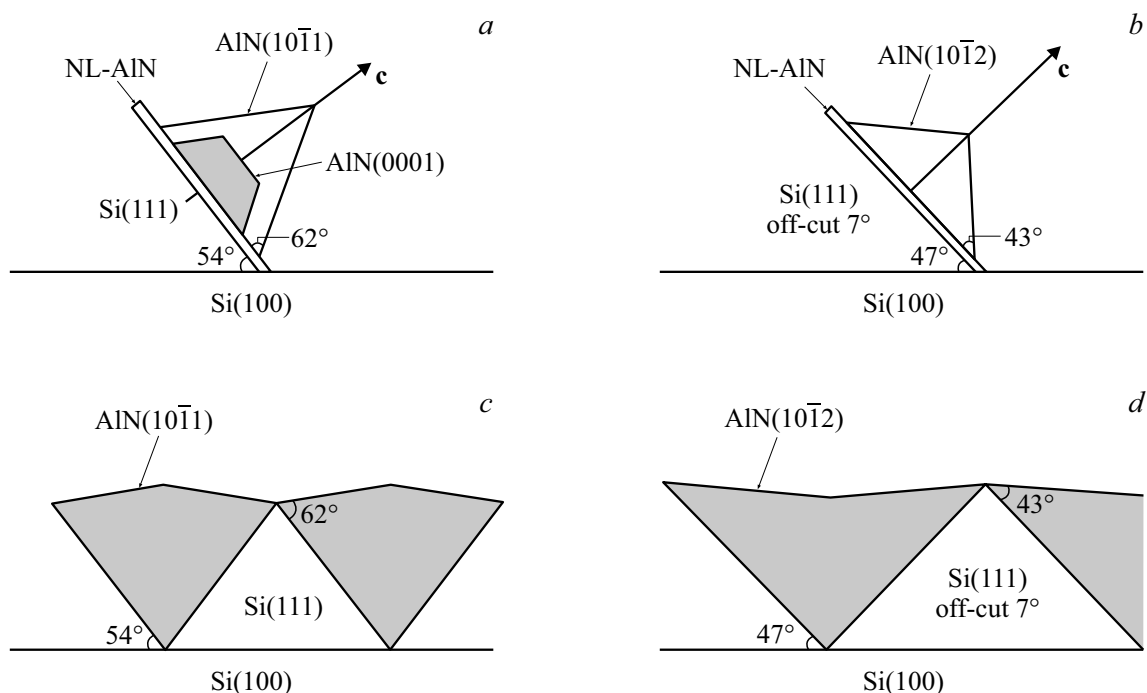


Рис. 2. Схематическое изображение формирования кристаллов  $\text{AlN}(10\bar{1}1)$  (a, c) и  $\text{AlN}(10\bar{1}2)$  (b, d) на подложке NP-Si(100).

ции [20] (рис. 1, a). Ключевым фактором повышения качества кристаллов AlN является увеличение подвижности адатомов по поверхности слоя [21]. Подвижность в свою очередь может быть увеличена за счет снижения давления в реакторе и повышения температуры роста.

Основным моментом формирования полуполярного слоя является процесс формирования огранки кристаллов. Как показано на рис. 1, b, на склонах V-образной структуры формируются трехмерные нанокристаллы, которые растут в направлении гексагональной оси „с“. Очевидно, что при зарождении и начальных стадиях роста AlN необходимо избежать последующего зародышеобразования, т.е. обеспечить плотностью зарождения AlN так, чтобы отдельные зародыши были разделены характерным расстоянием  $l_{\text{Si}}$ , меньшим, чем удвоенное расстояние длины диффузии Al-адатома  $L_{\text{Al}}$ . Диффузионная длина пробега адатома Al на поверхности Si(111) составляет около  $L_{\text{Al}} = 40$  нм [18]. В нашем случае  $2L_{\text{Al}} \approx l_{\text{Si}}$ , а значит, мы имеем уникальный случай, когда зарождение и рост слоя AlN происходит в условиях квазидвумерного роста даже при не высокой для AlN температуре эпитаксии — 1030°C. Высокое анизотропное поведение поверхностной диффузии Al на поверхности AlN показывает, что латеральная скорость роста плоскости AlN в кристаллографическом полуполярном направлении будет значительно выше по сравнению с таковым в полярном направлении [22].

Как известно [23], углы между плоскостью  $\text{AlN}(0001)$  и  $\text{AlN}(10\bar{1}1)$  —  $\varphi_1$  или между  $\text{AlN}(0001)$  и  $\text{AlN}(10\bar{1}2)$  —  $\varphi_2$  можно оценить из выражения  $\text{tg } \varphi_1 = 2c/\sqrt{3}a$  и  $\text{tg } \varphi_2 = c/\sqrt{3}a$ , где  $c = 0.498$  нм,  $a = 0.311$  нм. Оказа-

лось, что  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  составляют величину около 61 и 43° соответственно, что совпадает с экспериментально обнаруженными плоскостями огранки кристаллов (рис. 1, b, 2, a и b). В результате коалесценции ограненных кристаллов формируются гофрированные сплошные слои либо  $\text{AlN}(10\bar{1}1)$  либо  $\text{AlN}(10\bar{1}2)$  (рис. 2, c и d).

По нашему мнению, обнаруженные различия в огранке кристаллов AlN-слоя при эпитаксии на гранях Si(111) с наклонами 54 или 47° к плоскости Si(100) связаны с различием направления оси „с“, что в свою очередь приводит к разным кристаллическим плоскостям гофрированных слоев при зарождении на ориентированной либо разориентированной гранях Si(111) „нанохребта“.

## 4. Заключение

Обнаружено, что на начальных стадиях роста AlN на подложке NP-Si(100) в зависимости от кристаллической ориентации V-стенок формируются кристаллы, ограненные плоскостями  $\text{AlN}(10\bar{1}1)$  на Si(111) либо  $\text{AlN}(10\bar{1}2)$  на Si(111), разориентированном в направлении [110] на 7°, что является важным фактором синтеза соответствующего полуполярного слоя.

## Финансирование работы

Исследования частично выполнены при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-08-00096.

## Благодарности

Авторы благодарят компанию ООО „Квантовый кремний“ (Москва, Россия) за предоставление наноструктурированных подложек Si(100), а также В.К. Смирнова за полезные дискуссии.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] T. Wang. *Semicond. Sci. Technol.*, **31**, 093003 (2016).
- [2] M. Yang, W. Wang, Y. Lin, W. Yangand, G. Li. *Mater. Lett.*, **182**, 277 (2016).
- [3] F. Scholz, T. Meisch, K. Elkhoully. *Phys. Status Solidi A*, **213**, 3117 (2016).
- [4] A. Bourret, A. Barski, J.L. Rouvière, G. Renaud, A. Barbier. *J. Appl. Phys.*, **83**, 2003 (1998).
- [5] N. Sawaki, T. Hikosaka, N. Koide, S. Tanaka, Y. Honda, M. Yamaguchi. *J. Cryst. Growth*, **311**, 2867 (2009).
- [6] T. Tanikawa, T. Hikosaka, Y. Honda, M. Yamaguchi, N. Sawaki. *Phys. Status Solidi C*, **5** (9), 2966 (2008).
- [7] J.-M. Liu, J. Zhang, W.-Y. Lin, M.-X. Ye, X.-X. Feng, D.-Y. Zhang, S. Dinga, Ch.-K. Xu, B.-L. Liu. *Chin. Phys. B*, **24**, 57801 (2015).
- [8] В.Н. Бессолов, М.Е. Компан, Е.В. Коненкова, В.Н. Пантелеев. *Письма ЖТФ*, **46** (2), 12 (2020).
- [9] В.Н. Бессолов, Е.В. Коненкова, С.Н. Родин, Д.С. Кибалов, В.К.Смирнов. *ФТП*, **55** (4), 356 (2021).
- [10] Q. Bao, T. Zhu, N. Zhou, S. Guo, J. Luo. *J. Cryst. Growth*, **419**, 52 (2015).
- [11] X.H. Liu, J.C. Zhang, J. Huang, M.M. Yang, X.J. Su, B.B. Ye, J.F. Wang, J.P. Zhangand, K. Xu. *Mater. Express*, **6**, 367 (2016).
- [12] H.-J. Leea, S.-Y. Baeb, K. Lekhalb, A. Tamuraa, T. Suzukia, M. Kushimotoa, Y. Hondab, H. Amano. *J. Cryst. Growth*, **468**, 547 (2017).
- [13] L. Zhang, J. Wu, F. Liu, T. Han, X. Zhu, M. Li, Q. Zhao, T.J. Yu. *CrystEngComm*, (2021). DOI: 10.1039/D1CE00040C (to be published).
- [14] V.K. Smirnov, D.S. Kibalov, O.M. Orlov, V.V. Graboshnikov. *Nanotechnology*, **14**, 709 (2003).
- [15] V. Bessolov, E. Konenkova, S. Konenkov, S. Rodin, N. Sereдова. *J. Phys.: Conf. Ser.*, **1697**, 012099 (2020).
- [16] А.Н. Фурс. *Кристаллография*, **64** (4), 606 (2019).
- [17] T. Liu, J. Zhang, X. Su, J. Huang, J. Wang, K. Xu. *Sci. Rep.*, **6**, 26040 (2016).
- [18] C. Bayram, J.A. Ott, K.-T. Shiu, Ch.-W. Cheng, Y. Zhu, J. Kim, M. Razeghi, D.K. Sadana. *Adv. Funct. Mater.*, **24** (28), 4492 (2014).
- [19] R. Liu, F.A. Ponce, A. Dadgar, A. Krost. *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 860 (2003).
- [20] L. Huang, Y. Li, W. Wang, X. Li, Y. Zheng, H. Wang, G. Li. *Appl. Surf. Sci.*, **435**, 163 (2018).
- [21] X.G. Banal, M. Funato, Y. Kawakami. *Phys. Status Solidi C*, **6** (2), 599 (2009).
- [22] V. Jindala, F. Shahedipour-Sandvik. *J. Appl. Phys.*, **105**, 084902 (2009).
- [23] V.N. Bessolov, E.V. Konenkova, S.A. Kukushkin, A.V. Osipov, S.N. Rodin. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **38**, 75 (2014).

*Редактор А.Н. Смирнов*

## Initial stages of semipolar AlN growth on a nano-structured Si (100) substrate

V.N. Bessolov, E.V. Konenkova, T.A. Orlova, S.N. Rodin  
 Ioffe institute,  
 194021 St. Petersburg, Russia

**Abstract** Scanning electron microscopy was used to study the initial stages of the formation of semipolar AlN(10 $\bar{1}$ 1) and AlN(10 $\bar{1}$ 2) layers during epitaxy of organometallic compounds on a Si (100) substrate, on the surface of which a V-shaped nanostructure with an element size < 100 nm was formed (the substrate is NP-Si(100)). It is shown that the nucleation of polycrystalline AlN crystals are formed at the initial stage of epitaxy on the NP-Si(100) substrate, and then, depending on the crystallographic orientation of the V-walls, the crystals are formed, faceted by the AlN(10 $\bar{1}$ 1) planes on Si(111) or AlN(10 $\bar{1}$ 2) on Si(111) misoriented in the [110] direction by 7°.