

11,13

## Режимы роста пленок нитрида алюминия на гибридных подложках SiC/Si(111)

© А.А. Корякин<sup>1</sup>, С.А. Кукушкин<sup>2</sup>, А.В. Осипов<sup>2</sup>, Ш.Ш. Шарофидинов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Институт проблем машиноведения РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: sergey.a.kukushkin@gmail.com; koryakinaa@spbau.ru

Поступила в Редакцию 22 сентября 2021 г.

В окончательной редакции 22 сентября 2021 г.

Принта к публикации 26 сентября 2021 г.

Теоретически проанализирован механизм зарождения пленок нитрида алюминия, выращиваемых методом хлорид-гидридной эпитаксии на гибридных подложках 3C-SiC/Si(111). Определены температурные области и области давлений паров компонентов, в которых реализуются островковый и послойный механизмы роста. Теоретические выводы сравниваются с экспериментальными данными. Методом сканирующей электронной микроскопии изучена морфология пленки нитрида алюминия на 3C-SiC/Si(111) на начальной стадии роста. Предлагаются способы управления сменой механизма роста от островкового к послойному.

**Ключевые слова:** нитрид алюминия, нитрид галлия, карбид кремния на кремнии, метод HVPE, нуклеация, широкозонные полупроводники, гетероструктуры.

DOI: 10.21883/FTT.2022.01.51840.209

### 1. Введение

Формирование эпитаксиальных слоев нитрида алюминия (AlN) и нитрида галлия (GaN) на кремниевых подложках является перспективным направлением для приборных применений по двум причинам. Во-первых, слои AlN и GaN могут служить основой для создания приборных гетероструктур на кремнии. Во-вторых, поскольку кремний может быть легко удален, то возможно формирование объемных слоев AlN и GaN, которые сами могут выступать в качестве подложек. Из-за большого различия в параметрах решеток AlN, GaN и кремния, а также в их коэффициентах термического расширения, выращивать высококачественные слои AlN и GaN непосредственно на кремниевых подложках без специальной подготовки подложек, как показано во множестве исследований, практически невозможно. Более того, если процесс роста осуществляется при высокой температуре, то кремний может химически реагировать с галлием, что ведет к существенному снижению качества эпитаксиальных слоев. Для решения последней проблемы с учетом того, что лучшее смачивание GaN происходит на поверхности AlN, обычно первым на подложку осаждается слой AlN, а затем на нем выращивают GaN. Для решения первой проблемы, используют различные способы создания слоев  $\text{Si}_x\text{N}_{1-x}$ . Однако, по нашему мнению хорошим буферным слоем для роста пленок AlN и GaN на кремнии является слой нано-SiC, выращенный методом согласованного замещения атомов [1]. Подробную информацию о преимуществах роста пленок AlN и GaN на нано-SiC по сравнению с

ростом этих пленок на пленках SiC, выращенными по стандартной технологии можно найти в работах [1,2]. Отметим, что если для роста приборных гетерослоев AlN и GaN на гибридных подложках нано-SiC/Si (далее „подложки SiC/Si“), лучше использовать методы газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений (МОС-гидридная эпитаксия) [3] или методы молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией азота (МПЭ ПА) [4], то для роста толстых слоев AlN и GaN, бесспорно, незаменимым является метод хлорид-гидридной газофазной эпитаксии (ХГФЭ) [2].

Выше было отмечено, что перед ростом слоя GaN, если даже используется буферный слой SiC, как правило, технологи первоначально выращивают слои AlN и только затем слой GaN. Это позволяет выращивать пленки GaN более высокого качества. Именно поэтому от структурного качества слоя AlN существенно зависит и структурное качество последующих слоев GaN. В связи с этим, целью настоящей работы является исследование начальных стадий роста пленок AlN, выращиваемых методом ХГФЭ на гибридных подложках SiC/Si. Отметим, что в работе [5] была предложена модель зарождения и роста пленок AlN и GaN на подложках SiC/Si и сделаны качественные оценки вероятности реализации различных механизмов зарождения и роста зародышей (островков) этих соединений на основе выражений для энергии Гиббса образования трехмерных и двумерных зародышей. Однако, в этой работе не учитывалась морфология островков AlN, а также не было учтено влияние поверхностных энергий различных граней AlN на процесс зарождения. В настоящей работе модель [5] будет

развита и получены количественные оценки вероятностей зарождения трехмерных и двумерных островков как на сингулярной поверхности подложки, так и при наличии ступеней. Расчетные данные будут сопоставлены с экспериментальными результатами по росту пленок AlN на гибридных подложках 3C-SiC/Si(111) методом ХГФЭ.

## 2. Термодинамика образования зародышей AlN, их равновесная форма и критический размер

В ряде работ [6,7] методом атомно-силовой микроскопии было установлено что на начальных стадиях роста пленок AlN на подложке 6H-SiC(0001), выращиваемых методами ХГФЭ и МОС-гидридной эпитаксии, формируются трехмерные островки, т.е. реализуется механизм Фольмера–Вебера, которые затем сливаются в сплошной слой. В работе [8] методом просвечивающей электронной микроскопии также обнаружено формирование трехмерных островков при МПЭ-росте на вицинальной подложке 6H-SiC (наклон 3–4° от направления [0001]). В тоже время, при росте на сингулярной грани подложки 6H-SiC(0001) несколько первых монослоев AlN формировались послойно, а затем наблюдался переход к трехмерному росту пленки, что указывает на механизм Странского–Крастанова. В работе [5] были сделаны оценки вероятности зарождения трехмерных островков AlN на 3C-SiC(111) (в форме сферического сегмента) и двумерных островков (в форме диска) при росте методом ХГФЭ. Оценки показали, что вероятность зарождения трехмерных островков значительно выше, чем двумерных островков.

Для вычисления барьера зарождения зародышей, как хорошо известно, необходимо определить поверхностные энергии граней островка и энергию его связи с подложкой. Равновесная форма кристалла, находящегося в контакте с газовой фазой, может быть найдена по известным значениям поверхностных энергий низкоиндексных плоскостей кристалла, используя построение Вульфа [9]. Для определения формы кристалла III-нитридов, следуя работе [10], учтем значения поверхностных энергий граней  $\{1\bar{1}00\}$  и  $\{11\bar{2}0\}$ ,  $\gamma_{(1\bar{1}00)}$  и  $\gamma_{(11\bar{2}0)}$ , а также значение суммы поверхностных энергий граней (0001) и (000 $\bar{1}$ ),  $\gamma_{(0001)} + \gamma_{(000\bar{1})}$  [11–13]. Находим, что сечение кристалла в плоскости, заданной направлениями  $[1\bar{1}00]$  и  $[11\bar{2}0]$ , представляет собой правильный шестиугольник, стороны которого соответствуют плоскостям  $\{1\bar{1}00\}$  [10]. Если  $\gamma_{(11\bar{2}0)} < 2/3^{1/2}\gamma_{(1\bar{1}00)}$ , то углы шестиугольника оказываются усеченными на  $2/3^{1/2}\gamma_{(1\bar{1}00)} - \gamma_{(11\bar{2}0)}$ , считая от вершины углов. В плоскости, заданной направлениями  $[1\bar{1}00]$  и  $[0001]$ , кристалл имеет прямоугольное сечение с отношением высоты кристалла к диаметру его основания (диаметру вписанной окружности) равным  $(\gamma_{(0001)} + \gamma_{(000\bar{1})}) / (2\gamma_{(1\bar{1}00)})$  [10]. Равновесная форма кристалла, находящегося в контакте с поверхностью

может быть найдена с помощью построения Уинтерботтома [9]. При формировании кристалла AlN на поверхности 3C-SiC(111) естественно предположить, что кристаллографическое направление [0001] AlN будет совпадать с кристаллографическим направлением [111] 3C-SiC. В этом случае рассогласование решеток между пленкой и подложкой будет минимальным (0,9%). В результате находим, что кристалл AlN „утоплен“ на величину  $(\gamma_{(0001)} - \gamma_i + \gamma_s) / (\gamma_{(0001)} + \gamma_{(000\bar{1})})$  в поверхности подложки, где  $\gamma_i$  — поверхностная энергия границы раздела пленка/подложка,  $\gamma_s$  — поверхностная энергия подложки. Отношение высоты кристалла к диаметру при этом равно  $\alpha = (\gamma_{(0001)} + \gamma_i - \gamma_s) / (2\gamma_{(1\bar{1}00)})$  при условии, что  $\gamma_{(0001)} + \gamma_i - \gamma_s > 0$  (при когерентной автоэпитаксии  $\alpha = 0$ , т.к.  $\gamma_s = \gamma_{(0001)}$  и  $\gamma_i = 0$ ). Отметим, что из-за неэквивалентности плоскостей (0001) и (000 $\bar{1}$ ) их поверхностные энергии по отдельности определить достаточно сложно. Поэтому для оценки поверхностных энергий данных граней будет использована усредненная величина:  $(\gamma_{(0001)} + \gamma_{(000\bar{1})}) / 2$  [10–12].

Величина  $\gamma_i$  находится с помощью *ab initio* расчета энергии адгезии пленки к подложке [13]. С этой целью вычисляется энергия системы, состоящей из пленки и подложки, в двух случаях. В первом случае пленка сопряжена с подложкой, во втором случае между пленкой и подложкой расположен слой вакуума. Энергия адгезии равна разности энергии системы во второй и первой конфигурациях. Объемные вклады в энергию системы, как и вклады от поверхностей, сохраняющихся при отделении пленки от подложки, в обоих случаях одинаковы (если рассматривать достаточно толстую пленку и подложку). Поэтому энергия адгезии равна сумме поверхностных энергий плоскостей, образованных при разделении пленки и подложки, минус поверхностная энергия границы раздела пленка/подложка. Рассматривая образование пленки AlN, получаем следующую формулу для нахождения энергии границы раздела  $\gamma_i$ :  $\gamma_i = \gamma_{(000\bar{1})} + \gamma_s - \Gamma$ , где  $\Gamma$  — энергия адгезии. При зарождении пленки AlN на AlN получаем значение  $\gamma_i = 0$ , что согласуется с моделями роста пленок при автоэпитаксии [14]. Важно отметить, что используемый подход к определению энергии границы раздела кристаллов может рассматриваться как точный в случае однокомпонентных кристаллов. В случае же многокомпонентных кристаллов полученную формулу для вычисления можно использовать только для оценок. Это связано с тем, что невозможно точно определить поверхностные энергии  $\gamma_{(000\bar{1})}$  и  $\gamma_s$  (если подложка является многокомпонентным кристаллом).

Поверхностные энергии AlN и SiC вычислялись методом функционала плотности (DFT) в большом числе работ (например, [11–13,15]). В то же время, сообщения о расчетах энергии адгезии для системы AlN на 3C-SiC(111) в литературе практически отсутствуют [13]. В связи с этим, в настоящем исследовании, энергия адгезии пленки AlN к 3C-SiC(111) была вычислена методом DFT с использованием пакета Medea-VASP. Моделируемая ячейка представлена на рис. 1 (общее число

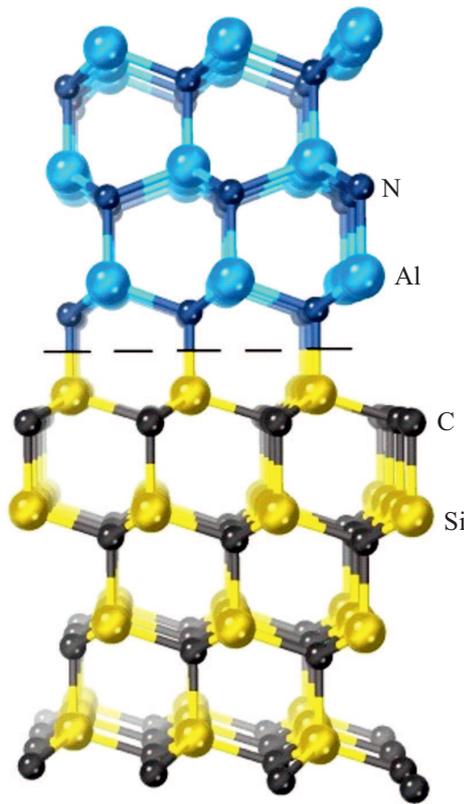


Рис. 1. Структура границы раздела AlN и 3C-SiC(111).

атомов равно 147). Конфигурация атомов соответствует найденному минимуму энергии системы. Отметим, характерные свойства данной конфигурации. На границе раздела кристаллов атомы кремния сопряжены с атомами азота и первый двухатомный слой AlN повторяет сфалеритную структуру 3C-SiC. Первый сверху слой атомов составляют атомы Al. Для нахождения энергии системы в данной конфигурации над слоем AlN помещался слой вакуума 15 Å, а оборванные связи на поверхности 3C-SiC( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) заполнялись атомами водорода. При минимизации полной энергии использовались функционал PBE (Пердью–Берка–Эрнцерхофа), псевдопотенциалы и базис плоских волн. Энергия обрезания плоских волн выбиралась равной 400 eV. Для моделирования отделения пленки и подложки связи между атомами кремния и азота (показаны пунктирной линией на рис. 1) обрывались. Затем слой AlN перемещался на расстояние 5 Å от слоя 3C-SiC. Энергия системы в двух случаях минимизировалась с учетом релаксации поверхностей. Полученная в результате расчета оценка энергии адгезии  $\Gamma \sim 6.4 \text{ Jm}^{-2}$  на 18% ниже значения энергии адгезии, рассчитанного в работе [13] при такой же конфигурации границы раздела ( $\Gamma = 7.78 \text{ Jm}^{-2}$ ). Различия в значениях энергии адгезии, также как и в случае поверхностных энергий кристаллов AlN и SiC [11–13,15], связано с использованием различных методов DFT и с различным числом атомов в моделируемой системе. Большой раз-

брос в значениях поверхностных энергий, полученных *ab initio* расчетом, будет наблюдаться в случае, если две поверхности, получаемые при разделении исходной системы, не являются эквивалентными. Для эквивалентных поверхностей, получаемое различие в расчетах, как правило, существенно меньше. Так для граней  $\{1\bar{1}00\}$  с использованием программы Medea-VASP было получено значение поверхностной энергии  $2.4 \text{ Jm}^{-2}$ , хорошо согласующееся с данными работы [11] ( $2.32 \text{ Jm}^{-2}$ ). Из-за большого разброса в значениях поверхностных энергий полярных плоскостей кристаллов точное вычисление отношения высоты кристалла AlN, находящегося на подложке 3C-SiC(111), к его латеральному размеру весьма сложно. Оценки, сделанные учетом справочных данных [11–13,15], позволяют заключить, что значение  $\alpha$ , т.е. отношение высоты к диаметру островка, лежит в интервале 0.1–0.7. Так как полученное значение  $\alpha$  больше нуля, это указывает на то, что в рамках макроскопической модели зарождения, формирование трехмерных островков энергетически более выгодно, чем двумерных островков. Аналогично находим интервал значений для величины  $\Delta\gamma = \gamma_{(0001)} + \gamma_i - \gamma_s = 0.8\text{--}3.2 \text{ Jm}^{-2}$ . Для дальнейших оценок вероятности зарождения трехмерных и двумерных островков AlN будет использовано значение  $\Delta\gamma = 1.24 \text{ Jm}^{-2}$ , полученное на основе расчета [13], которому соответствует значение  $\alpha = 0.2$  и  $\gamma_i = 1.65 \text{ Jm}^{-2}$ . В работе [13] поверхностные энергии граней AlN и SiC ( $\gamma_{(0001)} = 4.51 \text{ Jm}^{-2}$ ,  $\gamma_{(1\bar{1}00)} = 2.96 \text{ Jm}^{-2}$ ,  $\gamma_{(11\bar{2}0)} = 3.00 \text{ Jm}^{-2}$ ,  $\gamma_s = 4.92 \text{ Jm}^{-2}$ ), а также энергия адгезии были вычислены одним методом DFT, что позволяет минимизировать ошибки вычислений.

Из-за флуктуации плотности осаждаемых частиц на поверхности подложки могут формироваться островки различной формы и размера. Форму островков во время их роста определяет как термодинамика (отношение поверхностных энергий граней кристалла), так и кинетика процесса (отношение скоростей роста граней кристалла) [16]. Мы же в данной работе определим термодинамическую, равновесную, форму островка, которая дает минимальный вклад в энергию Гиббса образования островка.

Рассмотрим формирование островков в форме прямоугольной призмы, боковые поверхности которой образуют грани  $\{1\bar{1}00\}$ . Пусть высота островка и радиус его основания (радиус описанной окружности), выраженные через число атомов равны, соответственно,  $n$  и  $m$  (так что число пар AlN в островке равно  $3m^2n$ ). Тогда выражение для энергии Гиббса образования трехмерного островка принимает вид

$$\Delta G(m, n) = -3m^2n\Delta\mu + 3^{3/2}/2m^2a^2\Delta\gamma + 6mna\sigma_p, \quad (1)$$

где  $a$  и  $c$  — параметры решетки AlN;  $\sigma_p$  — межфазная энергия на единицу длины периметра островка, в расчетах полагаем  $\sigma_p = \gamma_{pc}/2$  и  $\gamma_p = \gamma_{(1\bar{1}00)}$ . Из выражения (1) следует, что в отличие от классической теории

нуклеации [16,17] энергия Гиббса образования островка является функцией не только размера островка, но и его формы. Поэтому размер и форма островка критического размера определяются путем нахождения седловой точки функции (1):

$$m_c = \frac{2a\sigma_p}{\Delta\mu} \quad \text{и} \quad n_c = \frac{3^{1/2}a^2\Delta\gamma}{\Delta\mu}. \quad (2)$$

После подстановки (2) в (1) находим выражение для барьера нуклеации в виде

$$\Delta G^* = \frac{2 \cdot 3^{3/2}a^4\Delta\gamma\sigma_p^2}{\Delta\mu^2}. \quad (3)$$

Отношение высоты островка критического размера к его латеральному размеру равно  $\alpha = cn/(2 \cdot 3^{1/2}am) = \Delta\gamma/(2\gamma_p)$ , т.е. соответствует островку равновесной формы.

Работа образования двумерного островка AlN в форме правильного шестиугольника на 3C-SiC(111) равна:

$$\Delta G(m) = -3m^2\Delta\mu + 3^{3/2}/2m^2a^2\Delta\gamma + 6ma\sigma_p. \quad (4)$$

Откуда находим

$$m_c = \frac{a\sigma_p}{\Delta\mu - 3^{1/2}a^2\Delta\gamma/2}, \quad (5)$$

$$\Delta G^* = \frac{3a^2\sigma_p^2}{\Delta\mu - 3^{1/2}a^2\Delta\gamma/2}. \quad (6)$$

Рассмотрим теперь зарождение AlN на ступени, образованной гранями (111) и (11 $\bar{2}$ ) 3C-SiC. Работа образования двумерного островка AlN в форме правильного шестиугольника на ступени равна

$$\begin{aligned} \Delta G(m, l) = & -1/2(m(3m - 4l) + l|l|)\Delta\mu \\ & + 3^{1/2}/4a^2(m(3m - 4l) + l|l|)\Delta\gamma \\ & + a(3m - 2l)\sigma_p + a(2m - |l|)\sigma_i, \end{aligned} \quad (7)$$

где  $l$  — целое число, характеризующее сдвиг центра островка относительно края ступени;  $\sigma_i = \gamma_{i(1\bar{1}00)}c/2$ , где  $\gamma_{i(1\bar{1}00)}$  — энергия границы раздела AlN(1 $\bar{1}00$ ) и SiC(11 $\bar{2}$ ). Предполагается, что грани {1 $\bar{1}00$ } AlN параллельны плоскостям {11 $\bar{2}$ } SiC. Определяя седловую точку функции  $\Delta G(m, l)$ , находим размер критического островка и барьер нуклеации

$$m_c = \frac{a\sigma_p}{\Delta\mu - 3^{1/2}a^2\Delta\gamma/2} \quad \text{и} \quad l_c = -\frac{a\sigma_i}{\Delta\mu - 3^{1/2}a^2\Delta\gamma/2}, \quad (8)$$

$$\Delta G^* = \frac{a^2(3\sigma_p^2 + 4\sigma_p\sigma_i - \sigma_i^2)}{2\Delta\mu - 3^{1/2}a^2\Delta\gamma}. \quad (9)$$

Энергия Гиббса образования трехмерного островка на ступени  $\Delta G(m, n, l)$  находится путем умножения первого, третьего и четвертого слагаемого в правой части уравнения (7) на число монослоев в островке  $n$ .

Тогда барьер нуклеации и размер критического островка определяются следующими формулами

$$m_c = \frac{2a\sigma_p}{\Delta\mu}, \quad n_c = \frac{3^{1/2}a^2\Delta\gamma}{\Delta\mu}, \quad l_c = -\frac{2a\sigma_i}{\Delta\mu}, \quad (10)$$

$$\Delta G^* = \frac{3^{1/2}a^4\Delta\gamma(3\sigma_p^2 + 4\sigma_p\sigma_i - \sigma_i^2)}{\Delta\mu^2}. \quad (11)$$

При дальнейшем росте островка AlN возможна повторная нуклеация на его гранях. Так как при автоэпитаксии пленка растет послойно, то будут образовываться двумерные островки. В этом случае при зарождении на грани AlN(0001) зародыша в форме правильного шестиугольника энергия Гиббса равна

$$\Delta G(m) = -3m^2n_0\Delta\mu + 6mn_0a\sigma_p. \quad (12)$$

Здесь  $n_0 = 2$ , что соответствует формированию устойчивого политипа 2H-AlN,  $\sigma_p = \gamma_{(1\bar{1}00)}c/2$ . Критический размер зародыша и барьер нуклеации при этом равны

$$m_c = \frac{a\sigma_p}{\Delta\mu}, \quad (13)$$

$$\Delta G^* = \frac{3n_0a^2\sigma_p^2}{\Delta\mu}. \quad (14)$$

При зарождении на гранях {1 $\bar{1}00$ } рассмотрим зарождение островка в форме прямоугольника. Пусть ширина (измеряемая вдоль направления [11 $\bar{2}$ 0] при зарождении на грани (1 $\bar{1}00$ )) и длина прямоугольника (вдоль направления (0001)), выраженные через число атомов, равны  $m$  и  $l$ , соответственно, тогда энергия Гиббса определяется выражением

$$\begin{aligned} \Delta G(m, l) = & -ml\Delta\mu + ma(\sigma_{(0001)} + \sigma_{(000\bar{1})}) \\ & + lc\sigma_{(11\bar{2}0)} + ml\frac{ac}{2}\gamma_{(1\bar{1}00)}, \end{aligned} \quad (15)$$

где  $\sigma_p = 3^{1/2}a\gamma_p/2$ . Критический размер островка находится по формулам

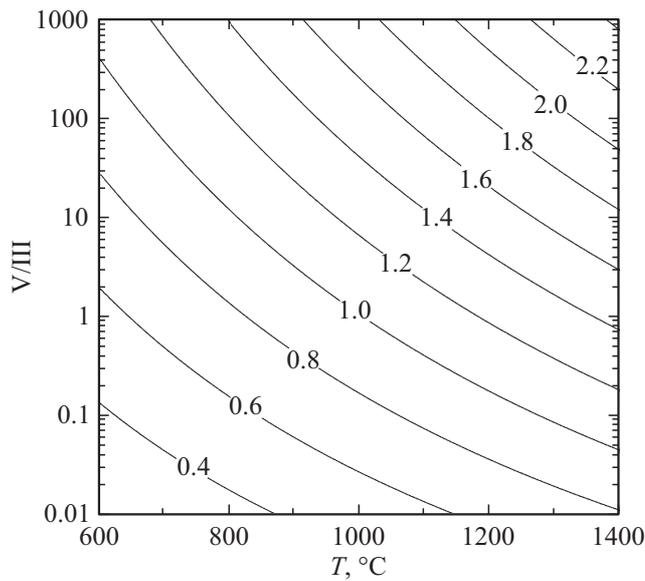
$$m_c = \frac{c\sigma_{(11\bar{2}0)}}{\Delta\mu - ac\gamma_{(1\bar{1}00)}/2} \quad \text{и} \quad l_c = \frac{a(\sigma_{(0001)} + \sigma_{(000\bar{1})})}{\Delta\mu - ac\gamma_{(1\bar{1}00)}/2}, \quad (16)$$

а барьер нуклеации, в данном случае, равен

$$\Delta G^* = \frac{ac\sigma_{(11\bar{2}0)}(\sigma_{(0001)} + \sigma_{(000\bar{1})})}{\Delta\mu - ac\gamma_{(1\bar{1}00)}/2}. \quad (17)$$

### 3. Вероятность образования зародышей AlN при различных соотношениях давлений паров компонентов и температуры

Высота барьера нуклеации определяет вероятность образования островков AlN на поверхности подложки



**Рис. 2.** Разность химических потенциалов в eV при  $p_{\text{AlCl}_3} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ atm}$ ,  $p_{\text{HCl}} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ atm}$ .

и, тем самым, определяет области существования различных режимов роста островков AlN в зависимости от температуры подложки и соотношения давлений  $\text{NH}_3$  и  $\text{AlCl}_3$ , т.е. от отношения компонентов V/III. Согласно работе [5] разность химических потенциалов при росте методом ХГФЭ может быть вычислена по формуле

$$\Delta\mu = k_B T \ln \frac{p_{\text{NH}_3} p_{\text{AlCl}_3} K_{\text{P,AlN}}}{p_{\text{HCl}}^2}. \quad (18)$$

Здесь  $K_{\text{P,AlN}}$  — константа равновесия химической реакции  $\text{AlCl}_3^{(g)} + \text{NH}_3^{(g)} = \text{AlN}^{(s)} + 3\text{HCl}^{(g)}$ ,  $k_B$  — постоянная Больцмана. Отметим, что упругая энергия в расчете на один атом в островке (менее 0.01 eV на пару атомов AlN) при рассогласовании решеток 0.9% много меньше разности химических потенциалов и практически не влияет на термодинамику зарождения пленки. Для оценок упругой энергии, использовались значения упругих констант, полученные в работе [18]. На рис. 2 построена зависимость разности химических потенциалов от температуры при различных значениях давления аммиака  $p_{\text{NH}_3}$ , по отношению к постоянному значению давления паров  $p_{\text{AlCl}_3}$ .

Константа равновесия химической реакции  $K_{\text{P,AlN}}$  при построении данной зависимости рассчитывалась с использованием табличных данных, приведенных в [19]. Изолинии  $\Delta\mu = \Delta\mu_0$  на рис. 2 определяются выражением

$$T = \frac{\Delta H + \Delta\mu_0 N_A}{\Delta S + R \ln(p_{\text{NH}_3} p_{\text{AlCl}_3} / p_{\text{HCl}}^2)}, \quad (19)$$

где  $\Delta H$  и  $\Delta S$  — изменение энтальпии и энтропии при реакции  $\text{AlCl}_3^{(g)} + \text{NH}_3^{(g)} = \text{AlN}^{(s)} + 3\text{HCl}^{(g)}$ , давление газов в bar,  $N_A$  — постоянная Авогадро,  $R$  — универсальная газовая постоянная. Так, например, при уменьшении

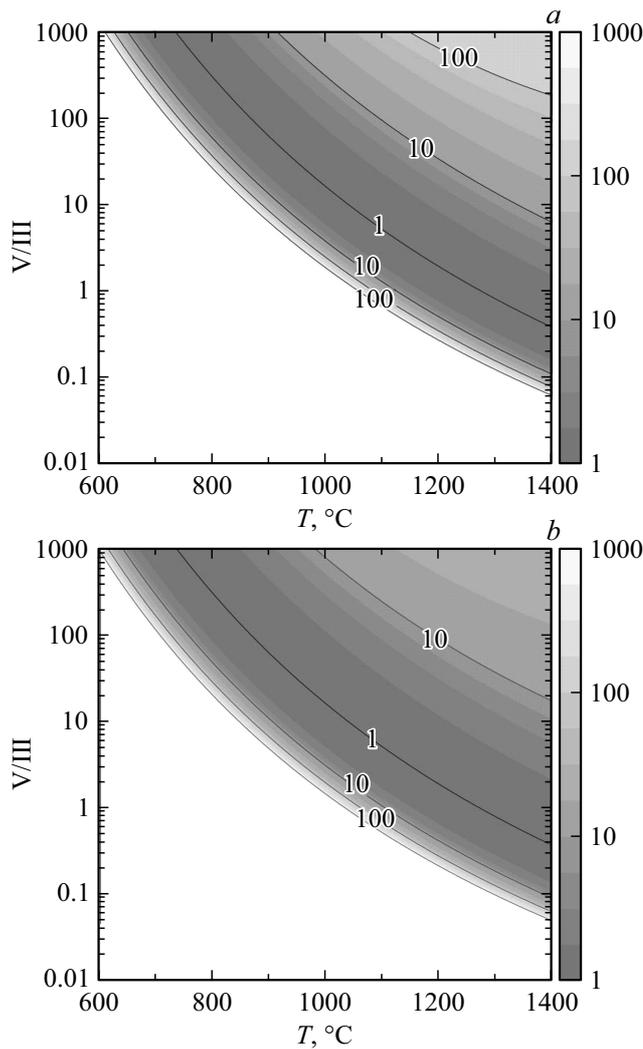
отношения V/III в 5 раз при стандартных условиях роста  $T = 1080^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{AlCl}_3} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ atm}$ ,  $p_{\text{HCl}} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ atm}$ ,  $p_{\text{NH}_3} = 7 \cdot 10^{-1} \text{ atm}$  [5],  $\Delta\mu_0 = 1.77 \text{ eV}$ , необходимо увеличить температуру до  $1206^\circ\text{C}$ , чтобы сохранить прежнюю разность химических потенциалов. Оценки значений давлений были получены в работе [5] для роста AlN методом HVPE при потоке аммиака 1.2 slm и потоке хлористого водорода  $10^{-2} \text{ slm}$  (над слоем алюминия). Отметим, что при выводе формулы (19) было использовано равенство  $\ln K_{\text{P,AlN}} = -(\Delta H - T\Delta S)/(k_B T)$ . Поскольку энтальпия и энтропия реакции являются медленно изменяющимися функциями температуры, то в расчетах могут быть использованы их фиксированные значения, равные, соответственно,  $\Delta H = 42.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  и  $\Delta S = 84.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  при температуре роста пленки AlN  $T = 1080^\circ\text{C}$ .

Режимы роста пленки AlN определяются из анализа величины отношения вероятности зарождения трехмерных и двумерных зародышей  $P_{3D}/P_{2D}$ . В пренебрежении разностью скоростей роста зародышей отношение  $P_{3D}/P_{2D}$  определяется следующей формулой:

$$\frac{P_{3D}}{P_{2D}} \approx \frac{\exp(-\Delta G_{3D}^*/k_B T)}{\exp(-\Delta G_{2D}^*/k_B T)}, \quad (20)$$

где  $\Delta G_{3D}^*$  и  $\Delta G_{2D}^*$  — барьер нуклеации для трехмерных и двумерных зародышей. Из формулы (20) после подстановки в нее формул (3) и (6), если изучается зарождение на сингулярной грани, или подстановки формул (9) и (11), если исследуется зарождение на ступени), следует, что отношение  $P_{3D}/P_{2D}$  может принимать значения меньше или равные 1. Максимум отношения  $P_{3D}/P_{2D}$  достигается при условии  $\Delta\mu = 3^{1/2} a^2 \Delta\gamma$ . На рис. 3 изображены зависимости отношения вероятностей зарождения островков AlN  $P_{3D}/P_{2D}$  как функции величины давления паров аммиака  $p_{\text{NH}_3}$  по отношению к постоянному значению давления паров  $p_{\text{AlCl}_3}$  на атомарно-гладкой поверхности и на ступени. На рис. 4 построены зависимости абсолютного значения барьеров нуклеации при зарождении на атомарно гладкой поверхности и при зарождении на ступени. В расчетах были использованы справочные данные [13], а также предположение, что  $\gamma_i/\gamma_{i(1\bar{1}00)} \sim \gamma_{(0001)}/\gamma_{(1\bar{1}00)}$  (соответственно  $\gamma_{i(1\bar{1}00)} \sim 1.08 \text{ Jm}^{-2}$ ). Таким образом, из данных, приведенных на рис. 3, следует, что при стандартных условиях роста AlN методом ХГФЭ отношение  $P_{3D}/P_{2D}$  равно 28 при зарождении на атомарно гладкой поверхности и 11 при зарождении на ступени.

Это означает, что образование трехмерных островков AlN на подложке SiC/Si(111) при давлении паров хлорида алюминия равном  $p_{\text{AlCl}_3} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ atm}$  в широком температурном диапазоне энергетически более выгодно по сравнению с образованием двумерных островков. Область, в которой вероятность зарождения двумерных островков близка к вероятности зарождения трехмерных островков, определяется условием  $P_{3D}/P_{2D} \sim 1$ . Температура подложки, при которой отношение  $P_{3D}/P_{2D} = 1$ ,



**Рис. 3.** Отношение вероятностей зарождения трехмерных и двумерных зародышей  $P_{3D}/P_{2D}$  на атомарно гладкой поверхности (a) и на ступени (b) ( $p_{\text{AlCl}_3} = 2 \cdot 10^{-3}$  atm,  $p_{\text{HCl}} = 6 \cdot 10^{-3}$  atm) при различных значениях давления паров аммиака по отношению к постоянному значению давления паров  $p_{\text{AlCl}_3}$ .

при зарождении на атомарно гладкой поверхности и при наличии ступеней находится из равенства

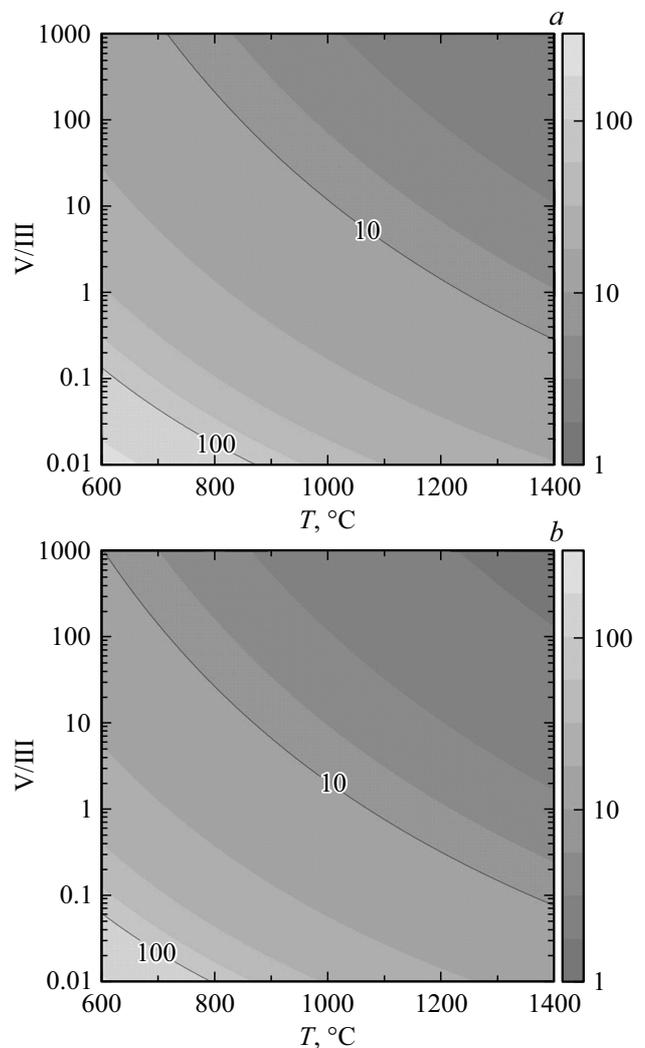
$$T = \frac{\Delta H + 3^{1/2} a^2 \Delta \gamma N_A}{\Delta S + R \ln(p_{\text{NH}_3} p_{\text{AlCl}_3} / p_{\text{HCl}}^3)}. \quad (21)$$

Согласно полученным диаграммам (рис. 3) для сохранения режима роста пленки при уменьшении отношения потоков  $V/\text{III}$  необходимо повышать температуру. Например, при уменьшении в 5 раз отношения потоков (при росте в стандартных условиях) необходимо повысить температуру до 1243°C.

Преимущественное образование трехмерных островков AlN, как правило, наблюдается при росте методом HVPE на подложках сапфира и монокристаллического карбида кремния. Это полностью согласуется с ре-

зультатами построенной модели и проведенных нами экспериментов (рис. 5). Рост пленки AlN проводился методом ХГФЭ при температуре 1080°C в течении  $\sim 1$  min. Газом-носителем являлся аргон (2 slm), газами-реагентами являлись аммиак (1.2 slm) и хлористый водород ( $10^{-2}$  slm над слоем алюминия). Морфология пленки AlN исследована методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (рис. 5). Пленка AlN на начальной стадии роста представляет собой сросшиеся „микроблоки“ по форме близкие к прямой призме с различным числом боковых граней. Отметим, что похожая морфология пленки была обнаружена ранее при росте GaN на SiC(111) методом МПЭ ПА [20].

Оценки вероятностей зарождения на гранях островка AlN (0001) и  $\{1\bar{1}00\}$  позволяют заключить, что барьер нуклеации на грани (0001) на порядок меньше, чем барьер нуклеации на гранях  $\{1\bar{1}00\}$ . Это указывает на то,



**Рис. 4.** Барьер нуклеации  $\Delta G_{3D}^*$  в eV при зарождении трехмерных зародышей на атомарно гладкой поверхности (a) и на ступени (b) ( $p_{\text{AlCl}_3} = 2 \cdot 10^{-3}$  atm,  $p_{\text{HCl}} = 6 \cdot 10^{-3}$  atm) при различных значениях давления паров аммиака по отношению к постоянному значению давления паров  $p_{\text{AlCl}_3}$ .

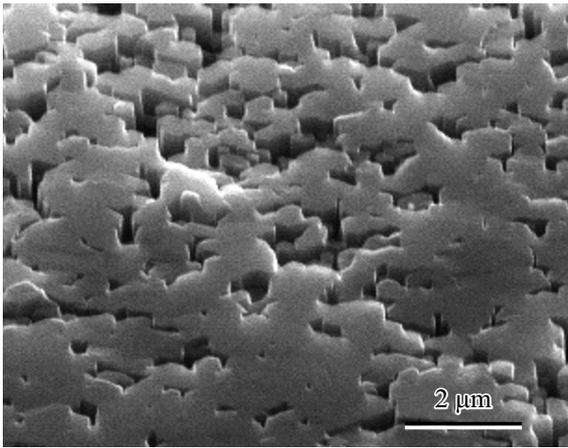


Рис. 5. СЭМ-изображение пленки AlN на поверхности подложки 3C-SiC/Si(111).

что отношение высоты островка к его латеральному размеру со временем должно увеличиваться, что также согласуется с результатами эксперимента.

#### 4. Обсуждение результатов

Таким образом, из проведенного анализа следует, что на начальном этапе роста пленки AlN на SiC/Si(111) механизм Фольмера–Вебера является энергетически наиболее выгодным. Преобладание вероятности реализации механизма Фольмера–Вебера при росте островков AlN на SiC/Si(111) по сравнению с вероятностью послойного роста связано не только с природой подложки, но также с тем, что при вычислении химических потенциалов по формуле (18) была использована константа реакции  $K_{P,AlN}$ , которая вычислялась с использованием давлений компонентов реакции образования AlN в газовой фазе. Для расчета вероятности двумерного зарождения необходимо использовать не значения давлений этих компонентов в газовой фазе, а величины их концентрации в адсорбированном состоянии на поверхности подложки. Например, на поверхности подложки молекулы аммиака могут диссоциировать на молекулы (атомы) водорода и азота [21]. В результате диссоциации константа химической реакции может изменить свое значение. Изменится при этом и значение химического потенциала. Однако отметим, что молекулы  $AlCl_3$  с большей вероятностью образуются в реакционной зоне, чем молекулы  $AlCl$  и  $AlCl_2$ . Молекулы  $AlCl_3$  более устойчивы в области исследуемых нами температурных интервалов, в отличие от молекул  $GaCl$  и  $GaCl_2$ , которые в присутствии HCl могут превращаться в  $GaCl_3$  [21]. Молекулы  $AlCl_3$ , как правило, могут лишь образовывать ассоциативные соединения типа  $(AlCl_3)_2$  [21]. Таким образом, можно полагать, что при адсорбции молекулы  $AlCl_3$  не диссоциируют на отдельные составляющие, а скорее наоборот, образуют на поверхности ассоци-

ативные кластеры. Молекулы  $AlCl_3$ , а тем более их ассоциативные соединения, менее подвижны на поверхности подложки, чем в паровой фазе. Поэтому расчет химических потенциалов, проведенный выше, на наш взгляд, верно отражает процесс зарождения AlN, что подтверждает и эксперимент. Изучению данных вопросов будет посвящено отдельное сообщение, в котором мы строго докажем этот вывод.

#### 5. Заключение

Проведенное исследование показало, что рост пленок AlN методом HVPE на гибридных подложках SiC/Si(111) в актуальной области температур и давлений начинается с зарождения трехмерных зародышей AlN. Построены диаграммы зависимостей вероятностей зарождения по островковому и двумерному механизму в широком диапазоне температур роста и отношений потоков V/III. Обнаружено, что зарождение двумерных островков AlN на подложке SiC/Si(111) начинает преобладать над зарождением трехмерных зародышей, в частности, при температурах превышающих  $\sim 1200^\circ C$ . Для обеспечения роста при таких температурах требуются специальные типы реакторов. Однако, зарождение пленки AlN по механизму Фольмера–Вебера имеет важное достоинство. Действительно, основные дефекты, а именно трещины, возникают не только из-за различия в параметрах решеток пленки и подложки, но и из-за различия в температурных коэффициентах расширения материалов на этапе охлаждения гетероструктур от ростовой температуры до комнатной. При хорошем контакте подложки и пленки, который обеспечивает послойный рост, деформации при охлаждении структур могут быть весьма значительными. При формировании отдельно стоящих (с небольшой плотностью) трехмерных островков площадь межфазного контакта будет меньше, чем при послойном росте слоя. Соответственно, меньше будут также и термические деформации. В работе [5] было показано, что трехмерные зародыши AlN могут играть роль затравок (подложек) для дальнейшего роста на их поверхности слоя GaN, но уже по двумерному механизму. Этот слой образуется в виде приплюснутой „шапочки“ на вершине пирамидального островка AlN. Механизм перехода от островкового роста к двумерному был теоретически описан в цикле работ [22–24], а анализ возможной смены роста слоев на примере роста GaN на AlN можно найти в работе [5]. Для реализации этого механизма необходимо понизить межфазную энергию между гранью островка AlN и двумерной ступенью (двумерным островком) GaN, зарождающейся на ее поверхности. Для этого можно изменять условия роста или добавлять в газовую фазу небольшие количества поверхностно-активных веществ. Например, после роста зародышевого слоя AlN можно напылить монослой металлического индия [25].

## Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-12-00193).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. *J. Phys. D* **47**, 313001 (2014). DOI: 10.1088/0022-3727/47/31/313001.
- [2] С.А. Кукушкин, Ш.Ш. Шарофидинов. *ФТТ* **61**, 2338 (2019). DOI: 10.21883/ftt.2019.12.48549.51ks.
- [3] Л.К. Марков, С.А. Кукушкин, И.П. Смирнова, А.С. Павлюченко, А.С. Гращенко, А.В. Осипов, Г.В. Святец, А.Е. Николаев, А.В. Сахаров, В.В. Лундин, А.Ф. Цацульников. *Письма в ЖТФ* **47**, 3 (2021). DOI: 10.21883/PJTF.2021.18.51462.18877.
- [4] П.В. Середин, Д.Л. Голошапов, Д.С. Золотухин, А.С. Леншин, А.М. Мизеров, С.Н. Тимошнев, Е.В. Никитина, И.Н. Арсентьев, С.А. Кукушкин. *ФТП* **54**, 346 (2020). DOI: 10.21883/ftp.2020.04.49138.9323.
- [5] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, В.Н. Бессолов, Е.В. Коненкова, В.Н. Пантелеев. *ФТТ* **59**, 660 (2017). DOI: 10.21883/ftt.2017.04.44266.287.
- [6] S. Yamada, J.I. Kato, S. Tanaka, I. Suemune, A. Avramescu, Y. Aoyagi, N. Teraguchi, A. Suzuki. *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3612 (2001). DOI: 10.1063/1.1377309.
- [7] S. Kitagawa, H. Miyake, K. Hiramatsu. *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, 05FL03 (2014). DOI: 10.7567/JJAP.53.05FL03.
- [8] S. Tanaka, R.S. Kern, R.F. Davis. *Appl. Phys. Lett.* **66**, 37 (1995). DOI: 10.1063/1.114173.
- [9] W.D. Kaplan, D. Chatain, P. Wynblatt, W.C. Carter. *J. Mater. Sci.* **48**, 5681 (2013). DOI: 10.1007/s10853-013-7462-y.
- [10] V. Jindal, F. Shahedipour-Sandvik. *J. Appl. Phys.* **106**, 083115 (2009). DOI: 10.1063/1.3253575.
- [11] D. Holec, P.H. Mayrhofer. *Scr. Mater.* **67**, 760 (2012). DOI: 10.1016/j.scriptamat.2012.07.027.
- [12] V. Jindal, F. Shahedipour-Sandvik. *J. Appl. Phys.* **105**, 084902 (2009). DOI: 10.1063/1.3106164.
- [13] Р.С. Телятник, А.В. Осипов, С.А. Кукушкин. *ФТТ* **57**, 153 (2015). <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/41236>
- [14] V.G. Dubrovskii. *Nucleation Theory and Growth of Nanostructures*. Springer Berlin-Heidelberg (2014). 601 p.
- [15] T. Takai, T. Halicioğlu, W.A. Tiller. *Surf. Sci.* **164**, 341 (1985). DOI: 10.1016/0039-6028(85)90751-4.
- [16] D. Kashchiev. *J. Cryst. Growth* **40**, 29 (1977). DOI: 10.1016/0022-0248(77)90029-X.
- [17] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. *УФН* **168**, 1083 (1998). DOI: 10.3367/UFNr.0168.199810b.1083.
- [18] L.E. McNeil, M. Grimsditch, R.H. French. *J. Am. Ceram. Soc.* **76**, 1132 (1993). DOI: 10.1111/j.1151-2916.1993.tb03730.x.
- [19] M.W. Chase. *NIST-JANAF Thermochemical Tables*. American Institute of Physics, N.Y. (1998). 1951 p.
- [20] П.В. Середин, Д.Л. Голошапов, Д.С. Золотухин, А.С. Леншин, Ю.Ю. Худяков, А.М. Мизеров, С.Н. Тимошнев, И.Н. Арсентьев, А.Н. Бельтюков, Н. Leiste, С.А. Кукушкин. *ФТП* **54**, 491 (2020). DOI: 10.21883/FTT.2022.01.51840.209
- [21] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov, V.N. Bessolov, B.K. Medvedev, V.K. Nevolin, K.A. Tearik. *Rev. Adv. Mater. Sci.* **17**, 1 (2008). [https://www.ipme.ru/e-journals/RAMS/no\\_11708/kukushkin.pdf](https://www.ipme.ru/e-journals/RAMS/no_11708/kukushkin.pdf)
- [22] S.A. Kukushkin, T.V. Sakalo. *Acta Met. Mater.* **41**, 1237 (1993). DOI: 10.1016/0956-7151(93)90173-P.
- [23] S.A. Kukushkin, T.V. Sakalo. *Acta Met. Mater.* **42**, 2797 (1994). DOI: 10.1016/0956-7151(94)90220-8.
- [24] T.V. Sakalo, S.A. Kukushkin. *Appl. Surf. Sci.* **92**, 350 (1996). DOI: 10.1016/0169-4332(95)00254-5.
- [25] B. Dzuba, T. Nguyen, Y. Cao, R.E. Diaz, M.J. Manfra, O. Malis. *J. Appl. Phys.* **130**, 105702 (2021). DOI: 10.1063/5.0058154.

*Редактор Т.Н. Василевская*