06

Полуполярный нитрид алюминия: эпитаксия объемного материала на наноструктурированной кремниевой подложке

© В.Н. Бессолов [1], М.Е. Компан [1], Е.В. Коненкова [1], Ш.Ш. Шарофидинов [1], А.В. Соломникова [2], М.П. Щеглов [1]

[1] ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия
[2] Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: lena@triat.mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 16 сентября 2025 г.
В окончательной редакции 16 сентября 2025 г.
Принято к публикации 15 октября 2025 г.

Эпитаксиальный рост объемных полуполярных AlN-слоев методом хлорид-гидридной газофазной эпитаксии на наноструктурированной подложке кремния (NP-Si(001)) исследован методами рентгеновской дифрактометрии, атомно-силовой микроскопии и комбинационного рассеяния света. Полуполярный слой эпитаксиально был выращен при высоких скоростях роста в атмосфере аргона, отделен от подложки, имел толщину $140\,\mu$m и полуширину кривой рентгеновской дифракции AlN$(10\bar{1}1)$ $\omega_\theta = 60$ arcmin. Обнаружено, что объемный полуполярный слой AlN имеет меньшую величину растяжения после удаления подложки, чем слой на подложке NP-Si(100).

Ключевые слова: объемный полуполярный нитрид алюминия, наноструктурированная подложка кремния, хлорид-гидридная газофазная эпитаксия.

DOI: 10.61011/PJTF.2026.04.62321.20500

Излучательные структуры III-N полупроводников ценятся в оптоэлектронике за такие преимущества, как небольшой размер, низкое энергопотребление, высокая эффективность и увеличенный срок службы по сравнению с обычными источниками света. В распространенных конструкциях излучательных структур, как правило, используются чипы InGaN/GaN, покрытые люминофором для преобразования синего света в более длинные волны. Однако этот процесс приводит к потере энергии возбуждения примерно на 25 % [1]. Без использования люминофора наблюдается снижение внешней квантовой эффективности светодиодов, работающих в спектральном диапазоне от желтого до зеленого [2].

Гексагональные структуры нитрида галлия (GaN) и нитрида алюминия (AlN) по структуре элементарной ячейки обладают как спонтанной, так и пьезоэлектрической поляризацией [3]. В гетероструктурах разрыв поляризации на гетеропереходах приводит к образованию слоев противоположных зарядов на обеих границах раздела, что вызывает возникновение больших внутренних электрических полей. Электрическое поле уменьшает перекрытие электронно-дырочных волновых функций в активной области и снижает эффективность излучательной рекомбинации [4]. Для получения зеленого излучения в активной области структур вдоль полярного направления [0001] требуется высокая доля нитрида индия. Однако поскольку у InGaN параметр решетки больше, чем у GaN, увеличение доли InN усиливает эффект пьезоэлектрической поляризации за счет деформации структуры.

Изучение механизмов роста эпитаксиальных слоев нитрида алюминия важно по нескольким причинам. Во-первых, гексагональный AlN является полупроводником с прямой запрещенной зоной (6.2 eV) и поэтому представляет собой перспективный материал для производства ультрафиолетовых оптоэлектронных устройств. Во-вторых, тонкие слои нитрида алюминия широко используются в качестве буферных слоев для выращивания нитрида галлия. Более того, при эпитаксии GaN на кремниевых подложках галлий может вступать в химическую реакцию с Si, что приводит к значительной деградации растущего слоя, но предварительное осаждение AlN предотвращает этот процесс.

Как известно, AlN преимущественно растет вдоль полярного направления AlN[0001] [5]. Это приводит к значительной поляризации, перпендикулярной слоям AlN/GaN, что ограничивает квантовую эффективность излучательных структур [6]. В последние годы в научных кругах прилагаются значительные усилия для поиска решений, позволяющих уменьшить поляризацию. Однако не было предложено ни одного успешного метода прямого выращивания неполярного или полуполярного объемного нитрида алюминия с высокой стабильностью свойств интерфейса, необходимой для длительного срока службы структуры [7].

В настоящее время существует немного исследований эпитаксиального роста полуполярных слоев AlN на кремниевой подложке, поскольку это достаточно сложная технология, которая частично отражена в обзоре [8].

Имеются сведения о росте слоев полуполярного AlN на подложках r-сапфира, m-плоскости SiC и структурированном Si(100). Известен метод получения неполярного (кубического) нитрида галлия путем использования на поверхности Si(100) V-образных канавок шири-

ной $1\,\mu$m и глубиной $0.7\,\mu$m, отделенных на расстояние $4\,\mu$m друг от друга. Исследования показали, что в методе газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений (MOCVD) при небольших скоростях роста слоя первоначально фронты роста гексагонального слоя GaN формируются на гранях Si, но затем может возникнуть область кубического GaN между растущими слоями [9].

В настоящей работе мы продемонстрировали, что при больших скоростях роста AlN методом хлорид-гидридной газофазной эпитаксии (HVPE) на наноструктурированной V-образной подложке Si — NP-Si(100) — можно вырастить структуру с полуполярной плоскостью AlN$(10\bar{1}1)$ и получить объемный полуполярный кристаллический слой, отделенный от подложки.

Изготовление образцов представляет собой двухэтапный процесс, который включает в себя формирование наноструктурированной поверхности на подложке Si(100) и последующий рост AlN методом HVPE. Сначала с помощью интерференционной литографии на большой площади был сформирован ряд полос, расположенных на поверхности кремниевой подложки. Затем с помощью анизотропного травления гидроксидом калия были сформированы V-образные канавки, состоящие из прилегающих под углом 54.7° поверхностей Si$(\bar{1}11)$ и Si$(1\bar{1}1)$, как показано на схеме поперечного сечения на рис. 1. Подложки NP-Si(100) имели фасетированную поверхность структуры с величиной периода между вершинами 45 nm и высотой 35 nm.

Перед эпитаксией подложки обрабатывались в растворе плавиковой кислоты с водой в соотношении 1:5 в течение 1 min. Затем методом HVPE при температуре 1080 °C в атмосфере аргона при скоростях порядка $50\,\mu$m/h осуществлялся рост полуполярных слоев AlN с толщинами около $140\,\mu$m.

Исследовались два варианта структур AlN: полученные на подложке NP-Si(100) (тип A) и после удаления подложки методом химического травления кремния (тип B). При рентгеноструктурных измерениях кривые качания регистрировались в режиме двухкристальной схемы дифракции в рефлексах (0002) и $(10\bar{1}1)$ Cu$K_{\alpha 1}$-излучения на трехкристальном рентгеновском спектрометре. Структуры исследовались при комнатной температуре методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) в полуконтактном режиме измерений на

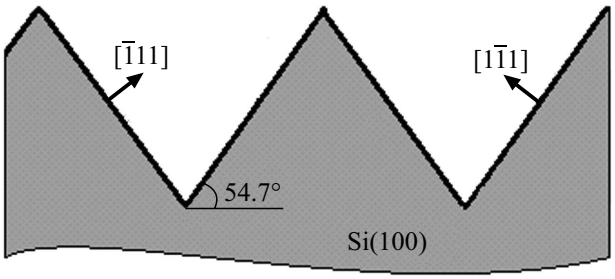

Рис. 1. Схематическое изображение канавки на поверхности NP-Si(100).

сканирующем зондовом микроскопе (СЭМ) SolverNEXT и комбинационного рассеяния света (КРС) с помощью спектрометра JY HORIBA MRS 320.

Судя по изображению скола структур, исходная наноструктурированная поверхность NP-Si(100) осталась неизменной после эпитаксии, а слои растут в одном из двух возможных направлений: $[\bar{1}11]$ или $[1\bar{1}1]$. Рентгеноструктурный анализ показал, что слои имели полуполярную ориентацию $(10\bar{1}1)$ с шириной кривой рентгеновской дифракции на половине максимума (FWHM) $\omega_\theta = 60$ arcmin. Следует отметить, что FWHM рентгеновской дифракции для полуполярного AlN $(1\bar{2}10)$ толщиной 300 nm, полученного методом MOCVD на m-сапфировой подложке, имела такую же величину и составляла около 3600 arcsec [10].

Как видно из изображения поверхности структур, слой AlN имеет блочный характер с размером блоков около $6\,\mu$m и шестиугольной огранкой граней AlN (рис. 2, a). Величина среднеквадратичного значения (RMS) и среднее значение шероховатости (R_a) поверхности для слоев составляли 0.805 и $0.678\,\mu$m соответственно.

Изображение в СЭМ показало, что трещин на поверхности не обнаружено, и это позволило удалить подложку и получить объемный полуполярный слой с толщиной $140\,\mu$m (структура B).

Спектры КРС AlN $(10\bar{1}1)$/NP-Si(100) для структур A и B различались (рис. 3): для структуры A проявлялись пики $E_2(high)$ — 651.2 cm^{-1}, A_1(TO) — 610.2 cm^{-1}, а для структуры B — пики 652.1 и 606.7 cm^{-1}. Линия в спектре, связанная с Si, в структуре типа B не обнаружена (рис. 3). Как известно, пик $E_2(high)$ для ненапряженного AlN расположен около 657.0 cm^{-1} [11]. Видно, что положение пика линии $E_2(high)$ для слоев AlN сдвинуто в низкочастотную сторону по отношению к его положению в недеформированном слое. Этот факт свидетельствует в пользу наличия деформации растяжения в структуре AlN$(10\bar{1}1)$/NP-Si(100), а величина сдвига указывает на остаточную деформацию. Наличие растягивающих деформаций в AlN$(10\bar{1}1)$, выращенных на NP-Si(100), легко понять, если учесть, что параметр решетки для AlN меньше, а коэффициент термического расширения для AlN больше, чем для Si, что и приводит к деформации структуры при температуре эпитаксии и ее увеличению при охлаждении до комнатной температуры. Спектр КРС слоя AlN после удаления подложки показывает меньшую деформацию растяжения, чем в случае структуры типа A.

Модель формирования полуполярного слоя AlN $(10\bar{1}1)$, предложенная нами (рис. 2, b), основывается на двух положениях: во-первых, это разница в величинах поверхностной энергии граней AlN, а во-вторых, это достаточно большая скорость роста, присущая методу HVPE. Из литературы известно о разнице поверхностных энергий граней AlN(0001) и AlN$(000\bar{1})$, которые имеют величины 0.355 и 0.374 eV/Å^2 соответственно, что существенно больше, чем энергия полуполярных граней 0.234

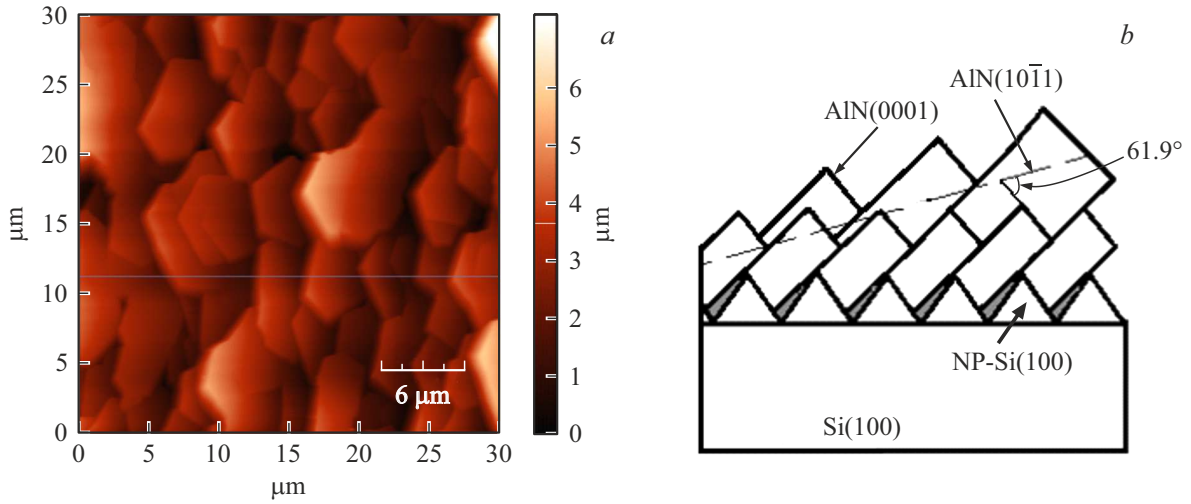

Рис. 2. Топография поверхности структуры AlN/NP-Si(100) толщиной 140 μm (*a*) и схематическое изображение формирования кристаллов AlN(10$\bar{1}$1) (*b*).

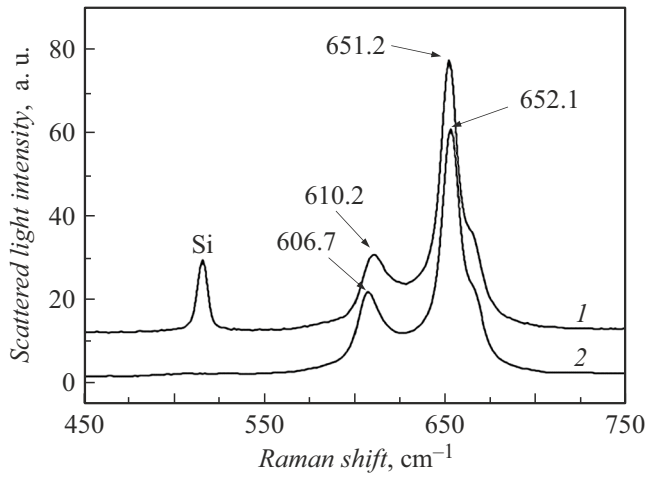

Рис. 3. Спектры КРС структур AlN. *1* — тип *A*, *2* — тип *B*.

и 0.145 eV/Å^2 для AlN(11$\bar{2}$0) и AlN(1$\bar{1}$00) [12]. Известно, что скорость роста тем больше, чем выше поверхностная энергия грани кристалла. Тогда скорость роста плоскости (0001) по сравнению со скоростью роста плоскости (11$\bar{2}$0) должна быть больше [13]. Как известно, режим роста слоя зависит от значения разницы поверхностных энергий подложки и формируемого слоя при гетероэпитаксии [14]. Известны величины поверхностной энергии некоторых „идеальных“ граней кристалла Si: Si(001) — 161.2 meV/Å^2, Si(111) — 139.1 meV/Å^2, Si(113) — 145.8 meV/Å^2 [15], однако определение поверхностных энергий границ раздела полуполярных структур AlN/Si является сложной задачей, и, как правило, расчеты этих значений будут приближенными, поскольку нужно учитывать еще и влияние газа-носителя в атмосфере реактора. Например, при эпитаксии в атмосферах водорода или аргона поверхностная энергия граней AlN различается [16]. При высоких скоростях роста слоя на гранях канавок Si($\bar{1}$11) и Si(1$\bar{1}$1) слои формируются с разной скоростью, возможно из-за разницы концентрации дефектов на поверхности, причем наиболее высокая скорость роста приводит к формированию полуполярного слоя в одном из двух возможных направлений, а именно AlN(10$\bar{1}$1), но одновременно возникает и существенная шероховатость поверхности $R_a = 0.678\,\mu$m (рис. 2, *b*).

Сравнительно небольшое изменение максимума $E_2(high)$ после удаления подложки, по-видимому, свидетельствует о том, что происходит изменение термической деформации в структурах *A* и *B*. Действительно, при эпитаксии полуполярного слоя AlN(10$\bar{1}$1) рост происходит только на одной грани Si, а вторая грань практически не участвует в формировании гетероструктуры. Поэтому деформация из-за различия коэффициентов термического расширения Si и AlN возникает в структурах, но из-за наличия пустот на половине подложки NP-Si(100) уменьшается после удаления подложки (рис. 2, *b*), а деформация из-за различия постоянных решеток AlN и Si при температуре эпитаксии из-за формирования дефектов должна вносить одинаковый вклад в энергетическое положение пиков для структур *A* и *B* (кривые *1* и *2* на рис. 3).

Таким образом, в настоящей работе продемонстрирован новый подход к выращиванию объемного полуполярного AlN(10$\bar{1}$1) за счет использования высокоскоростного роста слоя методом HVPE на наноструктурированной кремниевой подложке. Полуполярный слой был отделен от подложки, имел толщину 140 μm и полуширину кривой рентгеновской дифракции $\omega_\theta = 60$ arcmin. Исследования методом КРС показали, что слой AlN после удаления подложки имеет более низкое значение деформации на растяжение, чем слой AlN(10$\bar{1}$1), полученный на NP-Si(100). Объемный AlN(10$\bar{1}$1) перспективен для

изготовления полуполярных структур на основе соединений GaN и AlGaN.

Благодарности

Авторы благодарят Центр сканирующей микроскопии СПбГЭТУ „ЛЭТИ“ и ООО „Активная фотоника“ за проведение АСМ-измерений.

Финансирование работы

Ш.Ш. Шарофидинов признателен Российскому научному фонду за финансовую поддержку исследований (проект № 24-22-00392).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] M. Usman, M. Munsif, U. Mushtaq, A.-R. Anwar, N. Muhammad, Crit. Rev. Solid State Mater. Sci., **46**, 450 (2021). DOI: 10.1080/10408436.2020.1819199
[2] M.H. Crawford, IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron., **15**, 1028 (2009). DOI: 10.1109/JSTQE.2009/2013476
[3] F. Bernardini, V. Fiorentini, D. Vanderbilt, Phys. Rev. B, **56**, R10024 (1997). DOI: 10.1103/PhysRevB.56.R10024
[4] T. Takeuchi, S. Sota, M. Katsuragawa, M. Komori, H. Takeuchi, H.A.H. Amano, I.A.I. Akasaki, Jpn. J. Appl. Phys., **36**, L382 (1997). DOI: 10.1143/JJAP.36.L382
[5] S.W. King, R.J. Nemanich, R.F. Davis, J. Appl. Phys., **118**, 045304 (2015). DOI: 10.1063/1.4927515
[6] N. Sawaki, T. Hikosaka, N. Koide, Sh. Tanaka, Y. Honda, M. Yamaguchi, J. Cryst. Growth, **311**, 2867 (2009). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2009.01.032
[7] J.L. Li, Y.F. Li, Z.P. Liu, Nat. Commun., **16**, 4303 (2025). DOI: 10.1038/s41467-025-59613-5
[8] В.Н. Бессолов, Е.В. Коненкова, ЖТФ, **93** (9), 1235 (2023). DOI: 10.21883/JTF.2023.09.56211.31-23 [V.N. Bessolov, E.V. Konenkova, Tech. Phys., **68** (9), 1145 (2023). DOI: 10.61011/TP.2023.09.57354.31-23].
[9] D.M. Waters, B. Thompson, G. Ferenczi, B. Hourahine, G. Cios, A. Winkelmann, Ch.J.M. Stark, Ch. Wetzel, C. Trager-Cowan, J. Bruckbauer, J. Appl. Phys., **137**, 045701 (2025). DOI: 10.1063/5.0244438
[10] M. Jo, N. Morishita, N. Okada, Y. Itokazu, N. Kamata, K. Tadatomo, H. Hirayama, AIP Adv., **8**, 105312 (2018). DOI: 10.1063/1.5052294
[11] W. Zheng, R. Zheng, F. Huang, H. Wu, F. Li, Photon. Res., **3** (2), 38 (2015). DOI: 10.1364/prj.3.000038
[12] D. Holec, P.H. Mayrhofer, Scripta Mater., **67** (9), 760 (2012). DOI: 10.1016/j.scriptamat.2012.07.027
[13] V. Jindal, F. Shahedipour-Sandvik, J. Appl. Phys., **106** (8), 083115 (2009). DOI: 10.1063/1.3253575
[14] I.V. Markov, *Crystal growth for beginners* (Scientific, Singapore, 2003). DOI: 10.1142/5172
[15] G.-H. Lu, M. Huang, M. Cuma, F. Liu, Surf. Sci., **588** (1), 61 (2005). DOI: 10.1016/j.susc.2005.05.028
[16] T. Akiyama, H. Nakane, M. Uchino, K. Nakamura, T. Ito, Phys. Status Solidi B, **255**, 1700329 (2018). DOI: 10.1002/pssb.201700329