

06:07

## **Последовательная структурная характеризация слоев в системе GaN/AlN/SiC/Si(111) методом рентгеновской дифрактометрии после каждой стадии их образования**

© В.В. Ратников, А.Е. Калмыков, А.В. Мясоедов,  
С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, Л.М. Сорокин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург  
Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург  
E-mail: ratnikov@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 19 июля 2013 г.

Методами рентгеновской дифрактометрии и просвечивающей электронной микроскопии исследована динамика изменения структурных характеристик и деформационного состояния эпитаксиальных слоев SiC, AlN, GaN при их последовательном нанесении на подложку Si(111). Слой SiC сформирован методом твердофазной эпитаксии, слои AlN и GaN — с помощью хлорид-гидридной эпитаксии. Газом носителем являлся аргон.

Эпитаксиальные слои нитрида галлия (GaN) являются широкозонными полупроводниками, благодаря чему они находят применение в современной оптоэлектронике. Отсутствие коммерчески доступных подложек для гомоэпитаксии стимулировало целый ряд работ, посвященных выращиванию GaN на сапфире либо на карбиде кремния. В результате были получены слои достаточно высокого качества. Однако все большее внимание привлекает выращивание слоев GaN на подложках Si из-за возможностей как интегрирования нитридных и кремниевых технологий, так и использования недорогих подложек большого диаметра с относительно высокой тепло- и электропроводностью. Проблемой роста слоев GaN на Si остается большая плотность дефектов и образование микротрещин в них из-за несоответствия параметров решеток и коэффициентов теплового расширения (КТР) для слоя и подложки (17 и 36% соответственно). Решают эту проблему различными методами. Так, в работе [1] предпринята попытка улучшения структурного качества слоя

GaN путем имплантации гелия в кремниевую подложку с последующим отжигом. В результате отжига в кремнии образовались пузырьки с гелием. По мнению авторов, поля напряжений вокруг пузырьков перенаправляют дислокации несоответствия в подложку, улучшая тем самым структурное качество эпитаксиального слоя.

Большинство исследователей пытается понизить плотность дефектов в слое GaN путем подбора условий роста и буферных слоев подходящего состава и толщины. В качестве буферных слоев помимо слоев переменного состава  $Al_xGa_{1-x}N$  [2–4], используют AlN [2–5], SiC [3–6], а также их комбинацию [4–7]. В связи с этим выбор оптимальных условий роста и буферных слоев является необходимым условием получения эпитаксиальных слоев GaN с низкими дефектностью и уровнем остаточных напряжений.

В данной работе методами двухкristальной (ДКД) и трехкristальной (ТКД) рентгеновской дифрактометрии и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) исследовано изменение структурных характеристик и деформационного состояния слоев GaN на Si при использовании буферных слоев AlN/SiC. Эволюция напряжений и структуры исследовалась путем измерения деформационных и дифракционных параметров — радиуса изгиба  $R$  и полуширины  $w$  на половине максимума дифракционной кривой 0002 — последовательно, после каждой технологической операции получения окончательной эпитаксиальной структуры.

В качестве подложек использовались шайбы Si(111) КДБ 10 диаметром 35 mm. Тонкий буферный слой SiC ( $0.1 \mu m$ ) формировался на подложке методом твердофазной эпитаксии [8]. На нем методом хлорид-гидридной эпитаксии (HVPE) [9] выращивался слой AlN ( $0.5 \mu m$ ) и затем GaN ( $1 \mu m$ ).

ПЭМ-исследование проводилось с помощью микроскопов PHILIPS EM420 с ускоряющим напряжением 100 kV и JEM 2100F (200 kV). Для получения изображения поперечного сечения образцы разрезались перпендикулярно плоскости кремниевой шайбы вдоль направления  $\langle 110 \rangle Si$ , склеивались эпоксидной смолой слоями GaN вовнутрь, механически утоньшались до толщины  $20 \mu m$  и затем травились ионами аргона с энергией 4 kV на установке PIPS (Gatan precision ion polishing system). Планарные образцы готовились путем удаления кремниевой подложки химико-динамическим методом (либо шлифовкой) и последующим ионным травлением рабочего слоя со стороны подложки до толщины „прозрачной“ для электронов.

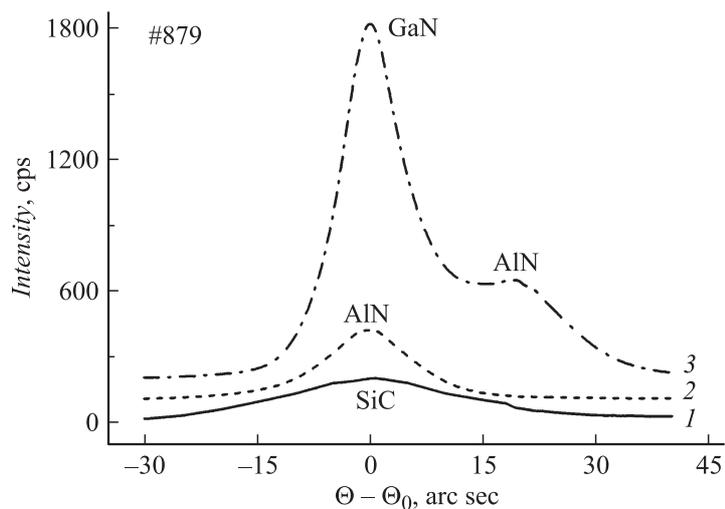
Результаты рентгеновских измерений образцов Si (111) после выращивания слоев SiC (1), AlN (2) и GaN (3).  $R$  — радиус изгиба,  $w$  (ДКД) — полуширина двухкристалльной кривой,  $\sigma_a$  — биаксиальные напряжения вдоль интерфейса,  $N_{swd}$  — плотность прорастающих винтовых дислокаций

Sample	$R_1, m$ SiC/Si	$w_1,$ arcmin (DCD) SiC/Si	$R_2, m /$ $\sigma_a, GPa$ AlN/SiC/Si	$w_2,$ arcmin (DCD) AlN/ SiC/Si	$R_3, m /$ $\sigma_a, GPa$ GaN/AlN/ SiC/Si	$w_3, arcmin$ (DCD) GaN/ AlN/SiC/Si	$N_{swd},$ $10^9$ $cm^{-2}$
1	2	3	4	5	6	7	8
879	+330	48	-5.7/ + 1.3	29	-3.9/ + 0.6	16	2.0
881	+280	57	-5.0/ + 1.5	37	-3.7/ + 0.6	22	4.2

Все исходные шайбы Si, полированные с обеих сторон, были плоскими (без макроизгиба). Полуширины их дифракционных ДКД-кривых близки к теоретически рассчитанным, что говорит об их хорошем кристаллическом совершенстве.

Пассивация водородом не приводила к изменению как макроформы подложек, так и их дифракционных свойств.

Оптическая микроскопия показала, что твердофазная эпитаксия дает однородные по всей площади шайбы слои SiC; явно выраженного какого-либо рельефа на них не наблюдалось. Образцы SiC/Si отличались только временем роста: № 879 — 35 min, № 881 — 5 min. Несмотря на существенное различие во времени роста, толщина слоя SiC по данным ПЭМ у обоих образцов была почти одинаковой. Для определения поли-типа выросшего слоя SiC использовалась схема асимметричной брэгговской дифракции. При этом наблюдались достаточно интенсивные дифракционные пики 113 с интервалом 120 arcdeg при азимутальном вращении образцов относительно нормали к их поверхности, что говорит о кубической структуре получаемого слоя 3C-SiC. Близость КТР кремния ( $3.59 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ) и карбида кремния ( $3.9 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ) объясняет появление лишь незначительного изгиба образцов на этой стадии роста (см. таблицу, колонка 2). Наблюдавшиеся с помощью ПЭМ в области интерфейса поры также способствуют снижению макродеформации в системе SiC/Si [10].

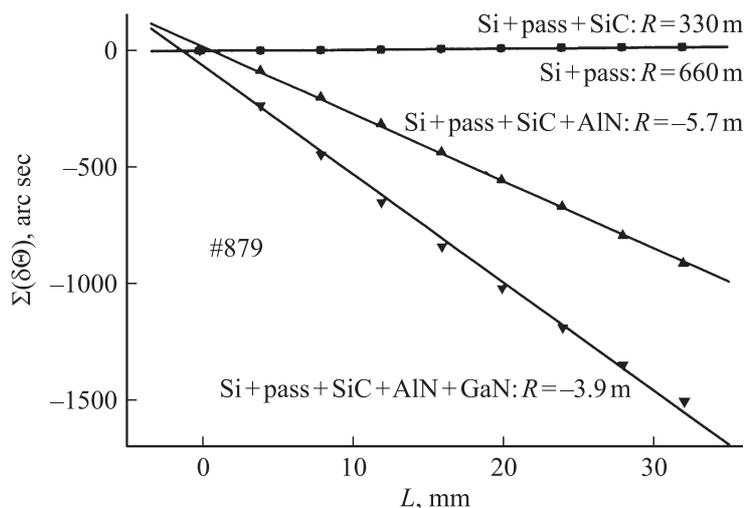


**Рис. 1.** Двухкристальные кривые дифракции для образца 879.  $hkl = 0002$ ,  $\text{CuK}\alpha_1$ .

ДКД-кривые отражения от образцов SiC/Si показали широкий (до  $60 \text{ arcmin}$ ) пик буферного слоя (см. таблицу, колонка 3; рис. 1, кривая 1). ТКД-измерения показали, что полуширины этих пиков связаны с микроразориентациями зерен SiC, в то время как полуширины ( $2\theta - \omega$ ) ТКД-кривой, определяемые микродилатациями (деформациями типа сжатия–растяжения) в слое, на 2 порядка ниже первых и близки к их значениям для SiC, получаемым сублимационным методом [11].

Последующий рост как буфера AlN, так и эпитаксиального слоя GaN проводился методом МОГФЭ. Рентгенодифрактометрический и электронно-микроскопический анализ показали, что для всех образцов эпитаксиальные соотношения в плоскости образца были: AlN (и GaN)  $\langle 10\bar{1}0 \rangle \parallel \text{Si} \langle \bar{1}12 \rangle$  и AlN(GaN)  $\langle \bar{1}\bar{1}20 \rangle \parallel \text{Si} \langle \bar{1}10 \rangle$ .

Все образцы AlN/SiC/Si были вогнуты, имели однородный сферический изгиб, что говорит о присутствии в слое AlN постоянных по площади биаксиальных растягивающих напряжений  $\sigma_a$  со значениями до  $+1.5 \text{ GPa}$  (см. таблицу, колонка 4). Напряжения оценивались по формуле Стоуни [12], используя радиусы изгиба  $R$ , рассчитанные из тангенса угла наклона зависимостей смещения углового положения

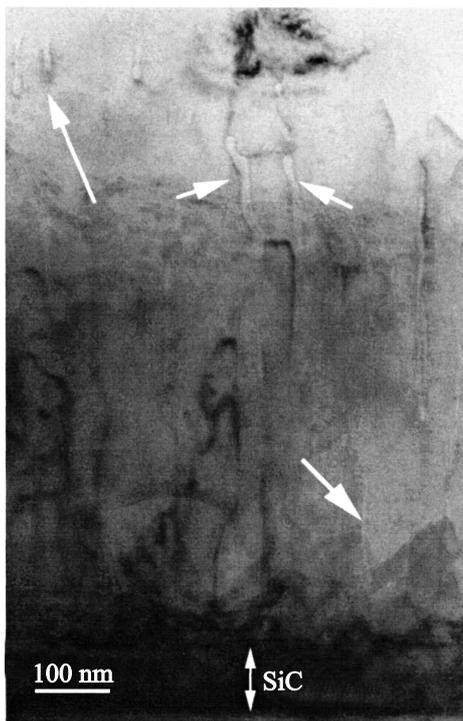


**Рис. 2.** Суммарное смещение углового положения пика от подложки Si 111 при последовательном сканировании образца. Край образца:  $L = 0$  mm.

дифракционного пика от подложки при ступенчатом сканировании образцов в рентгеновском пучке (рис. 2). Знак изгиба обусловлен разницей в КТР для AlN ( $4.2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) и Si ( $3.59 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ).

ДКД-полуширины буфера AlN, приводимые в таблице (колонка 5; на рис. 1 кривая 2), в 1.5–2 раза меньше, чем для слоев SiC, на которых они выращены, и также, как и для слоев SiC, определяются дисперсией оси  $c$  микрокристаллитов буферного слоя. Такой вывод делается на основе измерения в трехкристальной схеме, так как полуширина  $w$  ДКД-кривой значительно больше, чем полуширина  $w(2\theta - \omega)$  ТКД-кривой [13]. Кроме того, анализ ПЭМ-изображений поперечных срезов показал, что плотность прорастающих дислокаций также снижается при удалении от интерфейса AlN/SiC.

После выращивания  $1 \mu\text{m}$  слоя GaN радиус изгиба обоих образцов уменьшился на  $\sim 25\text{--}30\%$  (см. таблицу). Изгиб по-прежнему вогнутый из-за значительной разницы КТР GaN ( $5.59 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) и Si ( $3.59 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Однако расчет по формуле Стоуни дает уменьшение биаксиальных растягивающих напряжений в слое GaN в сравнении с предыдущими измерениями буфера AlN на  $\sim 30\text{--}40\%$  (см. таблицу,



**Рис. 3.** ПЭМ-изображение поперечного среза образца № 881. Стрелками указаны микротрубки в слоях GaN/AlN. Для повышения контраста изображения микротрубок снимок сделан для случая, когда образец не находится в точном отражающем положении,  $s \neq 0$ .

колонка 6). Это связано с тем, что увеличилась общая толщина эпитаксиального слоя в  $\sim 3$  раза от  $0.6 \mu\text{m}$  (SiC + AlN) до  $1.6 \mu\text{m}$  (SiC + AlN + GaN) (напряжения, рассчитываемые по формуле Стоуни, пропорциональны квадрату толщины подложки и обратно пропорциональны суммарной толщине подслоев). Большое снижение напряжений  $\sigma_a$  для образца № 881 (от  $+1.5$  до  $+0.6$  GPa) в сравнении с образцом № 879 (от  $+1.3$  до  $+0.6$  GPa) может быть обусловлено присутствием в нем выявляемых ПЕМ микротрубок как возможного канала релаксации напряжений в слое (рис. 3).

ДКД-полуширины слоев GaN приблизительно в 2 раза меньше, чем у AlN, на которых они выращены (рис. 1, кривая 3). На ДКД-кривой кроме пика GaN виден и пик от буфера AlN, полуширина которого близка к измеренной для AlN до роста слоя GaN. Полуширина ( $2\theta-\omega$ ) ТКД-кривой, которая отражает дисперсию значений параметра решетки в слое (уровень микродеформаций), равна для слоев GaN  $\sim 1 \text{ arcmin}$  ( $\sim 0.5 \text{ arcmin}$  для слоев GaN, полученных методом молекулярно-лучевой эпитаксии) [13].

Рассчитанные из ДКД-полуширины GaN значения плотности вертикальных винтовых дислокаций (в предположении их хаотического распределения [14] приводятся в последней колонке, см. таблицу). Эта оценка дает значения более низкие, чем из ПЭМ-анализа этих слоев.

Таким образом, твердофазный рост SiC дает однородные по площади и качеству образцы, кристаллическая структура которых — кубическая. Полуширина дифракционных кривых отражения (111) определяется микроориентациями микроблоков, которые образуют кристаллическую структуру буферного слоя SiC.

Эпитаксиальные соотношения подложки Si, буферного слоя AlN и эпитаксиального слоя GaN на нем: AlN (и GaN)  $\langle 10\bar{1}0 \rangle \parallel \text{Si} \langle \bar{1}12 \rangle$  и AlN (GaN)  $\langle \bar{1}\bar{1}20 \rangle \parallel \text{Si} \langle \bar{1}10 \rangle$ .

Радиус изгиба образцов после выращивания буферного  $0.5 \mu\text{m}$  слоя AlN на плоских подложках SiC/Si достигает  $-5 - -7 \text{ m}$ . Они вогнуты из-за разницы КТР. Полуширины кривых отражения 0002 AlN в 2 раза меньше, чем у слоя SiC, на котором они растут. Слои AlN также имеют микроблочную структуру.

Полученные результаты можно резюмировать следующим образом. Наблюдается увеличение кривизны (уменьшение радиуса кривизны) после получения эпитаксиальных слоев GaN на Si + SiC + AlN, что также связано с большой разницей КТР для GaN и Si. Рассчитанные из измеренных радиусов изгиба биаксиальные напряжения в слоях GaN снижаются, если при росте используется буфер AlN. Полуширина дифракционных кривых 0002 GaN также уменьшается вдвое в сравнении с буфером AlN. Рассчитанные плотности вертикальных винтовых дислокаций не превышают  $5 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ . Общая (интегральная) плотность дислокаций в слое GaN по данным ПЭМ в образцах 879 и 881 составляет  $5 \cdot 10^9$  и  $1.5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  соответственно. Уменьшение времени роста слоя карбида кремния приводит к улучшению качества слоя нитрида галлия. Отметим также, что плотность дислокаций в образцах

выращенных методом HVPE в атмосфере аргона несколько выше, чем в образцах, выращенных при тех же самых условиях, но в случае, если газом носителем является водород [10].

Работа проведена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 13-02-12040-офи-м, № 12-02 00935-а), инновационного центра „Сколково“ (№ 1110023), а также Программы фундаментальных исследований ОФН РАН II-5 „Физика новых материалов и структур“.

## Список литературы

- [1] *Liliental-Weber Z., Maltez R.L., Xie J., Morkoc H.* // Cryst. Growth. 2008. V. 310. P. 3917–3923.
- [2] *Fritze et al.* // Appl. Phys. 2012. V. 111. P. 124 505 (1–6).
- [3] *Arnaud Stolz et al.* // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 102. P. 021 905 (1–3).
- [4] *Verkhovtceva E.V. et al.* // 11th Biennial Conference on High Resolution X-Ray Diffraction and Imaging. 2013. Book abstracts. P. 251.
- [5] *Dadgar A.J. et al.* // Cryst. Growth. 2003. V. 248. P. 556–562.
- [6] *Аксянов И.Г.* и др. // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34. В. 11. С. 54–61.
- [7] *Kotiyama J. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. P. 091 901.
- [8] *Кукушкин С.А., Осипов А.В.* // ФТТ. 2008. Т. 50. В. 7. С. 1188–1195.
- [9] *Бессолов В.Н.* и др. // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32. В. 15. С. 60–66.
- [10] *Сорокин Л.М.* и др. // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37. В. 7. С. 72–79.
- [11] *Савкина Н.С.* и др. // ЖТФ. 2002. Т. 36. В. 7. С. 812–816.
- [12] *Stoney G.G.* // Proc R. Soc. London. 1909. Ser. A. V. 82. P. 172.
- [13] *Ratnikov V.V. et al.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2001. V. 34. P. A30–A34.
- [14] *Dunn C.G., Koch E.F.* // Acta Metall. 1957. V. 5. P. 548.