

Особенности хлорид-гидридной эпитаксии нитридных материалов на подложке кремния

© М.Г. Мынбаева*[¶], А.А. Головатенко*[#], А.И. Печников[#], А.А. Лаврентьев*,
К.Д. Мынбаев*[•], В.И. Николаев*^{#•}

* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,

194021 Санкт-Петербург, Россия

[#] ООО „Совершенные кристаллы“,

194064 Санкт-Петербург, Россия

[•] Университет ИТМО,

197101 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 21 апреля 2014 г. Принята к печати 28 апреля 2014 г.)

Исследованы особенности выращивания гетерокомпозиции GaN/AlN/Si, в которой слои нитридов элементов III группы выращены на кремниевой подложке методом хлорид-гидридной эпитаксии. Рассмотрено влияние температуры выращивания буферного слоя AlN на диффузионные процессы на гетерограницах и на качество выращиваемых эпитаксиальных слоев. Показано, что при используемом методе эпитаксии буферный слой должен выращиваться при высоких температурах (1080°C), поскольку при этом минимизируется толщина области перемешивания компонентов и формируются резкие границы раздела в гетерокомпозиции GaN/AlN/Si. Двухстадийное выращивание нитрида галлия на высокотемпературном буферном слое AlN толщиной 300–400 нм позволяет получать слои GaN толщиной до 0.3 мкм без образования трещин.

1. Введение

Интерес к выращиванию нитридных материалов на кремниевой подложке обусловлен, во-первых, ее относительно низкой стоимостью по сравнению с традиционно используемыми подложками из сапфира и, во-вторых, перспективами интеграции эпитаксиальных технологий нитридов и приборных технологий кремниевой электроники. Светодиоды на основе нитридных гетероструктур, выращенных на подложках из Si, уже доступны на рынке, также становятся все более реальными перспективы гетероэпитаксиальных технологий „GaN-на-кремнии“ для создания приборов силовой и высокочастотной электроники [1].

Традиционным приемом, позволяющим повысить качество гетероэпитаксии нитридных полупроводников, является использование буферных слоев. В случае использования кремниевой подложки буферные слои должны не только обладать близким кристаллохимическим соответствием с наращиваемыми на них материалами, но и служить эффективным барьером для экзодиффузии атомов Si из подложки в слои нитридов [2–4]. Одним из широко используемых в технологии „GaN-на-кремнии“ материалов буферных слоев является нитрид алюминия (AlN). Выращивание качественных буферных слоев является сложной задачей. Так, для газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений (ГФЭ МОС), одного из наиболее распространенных методов выращивания нитридов элементов III группы, в литературе имеются противоречивые данные, касающиеся оптимальной температуры выращивания буферных слоев. В частности, в работах [5,6] установлено, что повышение кристаллического качества гетерограницы

AlN/Si может быть достигнуто понижением температуры выращивания буферного слоя с 1050 до 735°C. В то же время в работах [7–9] показано, что использование низкотемпературного режима выращивания буферного слоя AlN ведет к низкому кристаллическому качеству самого этого слоя, что в свою очередь отрицательно влияет и на качество выращиваемых в дальнейшем слоев GaN. Данные, представленные в цитируемых работах [5–9], указывают на то, что процессы, проходящие при наращивании буферного слоя AlN на Si, помимо самого эпитаксиального роста включают в себя взаимную диффузию (перемешивание, intermixing) компонентов и в отдельных случаях формирование нестехиометричного аморфного слоя AlN.

Целью исследований, результаты которых представлены в настоящей работе, являлось преодоление основных проблем проведения качественного роста нитридных соединений на подложке Si при использовании хлорид-гидридной эпитаксии (ХГЭ). Эти проблемы обусловлены как упомянутой выше диффузией кремния из кремниевой подложки в наращиваемые слои, так и высоким уровнем несоответствия параметров кристаллической решетки (17%) и коэффициентов термического расширения (56%) Si и GaN. Для решения поставленной задачи при разработке технологии ХГЭ GaN/Si был выбран путь интеграции двух известных подходов: а) использования буферных слоев из AlN и б) двухстадийного метода гетероэпитаксии GaN. В результате исследований предложены технологические приемы, которые позволили вывести качество нитрида галлия, полученного ХГЭ на подложке Si, на уровень получаемого при эпитаксии на гетероподложках с существенно более низким уровнем рассогласования по коэффициенту термического расширения и параметру кристаллической

[¶] E-mail: mgm@mail.ioffe.ru

решетки — таких, как карбид кремния и сапфир. Получены буферные слои AlN, эффективно предотвращающие диффузию Si из подложки в нитридную гетероструктуру, и трехмерные нуклеационные слои GaN, позволяющие выращивать планарные слои нитрида галлия со сниженным уровнем структурных напряжений.

2. Эксперимент

Для эпитаксии были использованы подложки из Si ориентации (111). Температура ХГЭ при выращивании GaN варьировалась в пределах 950–1050°C [10]. Скорость роста в зависимости от технологических режимов изменялась от 60 до 100 мкм/ч. В качестве газа-носителя использовался аргон, ростовыми источниками служили металлический Ga и газообразный азот. Для хлорирования Ga использовался газообразный хлор. Толщины слоев GaN варьировались в пределах 0.3–4 мкм. В качестве буферных слоев использовались эпитаксиальные слои AlN толщиной 30–400 нм. Температура их выращивания составляла 880–1080°C, в качестве источника Al использовался металлический алюминий. Характеризация эпитаксиальных слоев проводилась с применением методов оже-электронной спектроскопии, рентгеновской дифракции, оптической и электронной микроскопии.

3. Результаты экспериментов и их обсуждение

3.1. Диффузия кремния из подложки

На рис. 1, *a* представлены полученные оже-спектроскопией профили распределения компонентов в структуре, выращенной в режимах последовательного наращивания слоев AlN и GaN на кремниевую подложку, где слой нитрида галлия выращивался на низкотемпературном (НТ) буферном слое из нитрида алюминия (температура роста слоя $T_{\text{AlN}} = 880^\circ\text{C}$). Глубина анализа d отсчитывалась от поверхности слоев. Можно видеть, что в результате эпитаксии двухслойная структура GaN/AlN не сформировалась. Как следует из приведенных профилей распределения элементов, причиной этого явилось перемешивание химических компонентов системы GaN/AlN, приведшее к значительному размытию интерфейса. По всей толщине полученной эпитаксиальной гетерокомпозиции, которая составляла 400 нм, наблюдается и экзодиффузия кремния из подложки.

Формирование высокотемпературного (ВТ) слоя нитрида алюминия проводилось при температуре 1080°C. На рис. 1, *b, c* представлены профили, из которых следует, что в противоположность НТ буферу AlN, в ВТ слоях нитрида алюминия область диффузии кремния оказалась сужена до 100 нм. Это позволило оптимизировать толщину слоя AlN для проведения эпитаксии нитрида

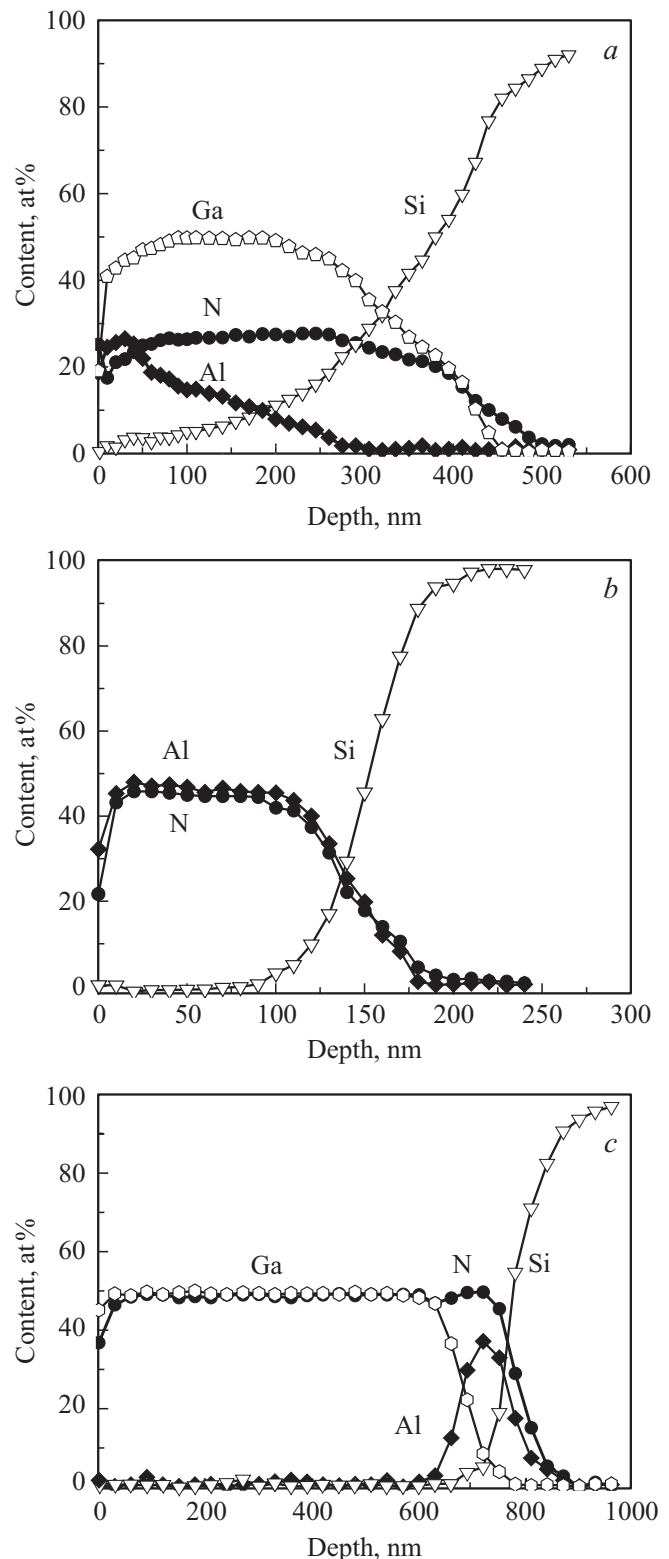


Рис. 1. Профили распределения основных компонентов в структурах Si/AlN/(GaN) с $T_{\text{AlN}} = 880^\circ\text{C}$ (*a*) и 1080°C (*b, c*). Для всех структур у поверхности регистрировалось небольшое, до 5 ат%, содержание кислорода и углерода (не показано).

галлия. Из данных, представленных на рис. 1, *c*, видно, что в результате оптимизации условий роста слоя AlN на кремниевой подложке была сформирована структура GaN/AlN, а высокотемпературный слой нитрида алюминия явился эффективным барьером для диффузии Si из подложки в пленку GaN.

Таким образом, полученные результаты указывают на то, что традиционные протоколы технологических процессов, позволяющие успешно выращивать, например, ГФЭ МОС нитридные слои и гетероструктуры приборного качества на подложках из сапфира и карбида кремния при использовании HT буферных слоев AlN, не гарантируют проведение качественной ХГЭ на подложках из кремния, так как не способны обеспечить предотвратить процессы взаимной диффузии компонентов материалов, составляющих гетерокомпозиции GaN/AlN/Si.

3.2. Качество эпитаксиальных слоев GaN

С целью решения проблемы несоответствия параметров кристаллических решеток в гетерокомпозиции

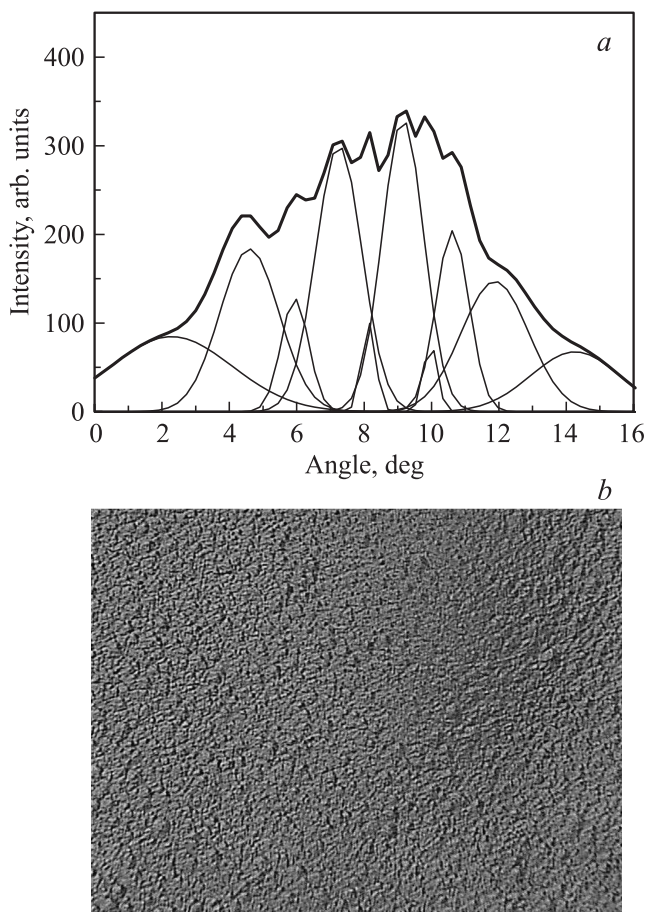


Рис. 2. Данные рентгеновской дифрактометрии затравочного 3D слоя GaN с разложением на пики (*a*) и изображение, полученное с помощью оптического микроскопа, — поверхность затравочного 3D слоя GaN, выращенного на ВТ слое AlN, увеличение $\times 200$ (*b*).

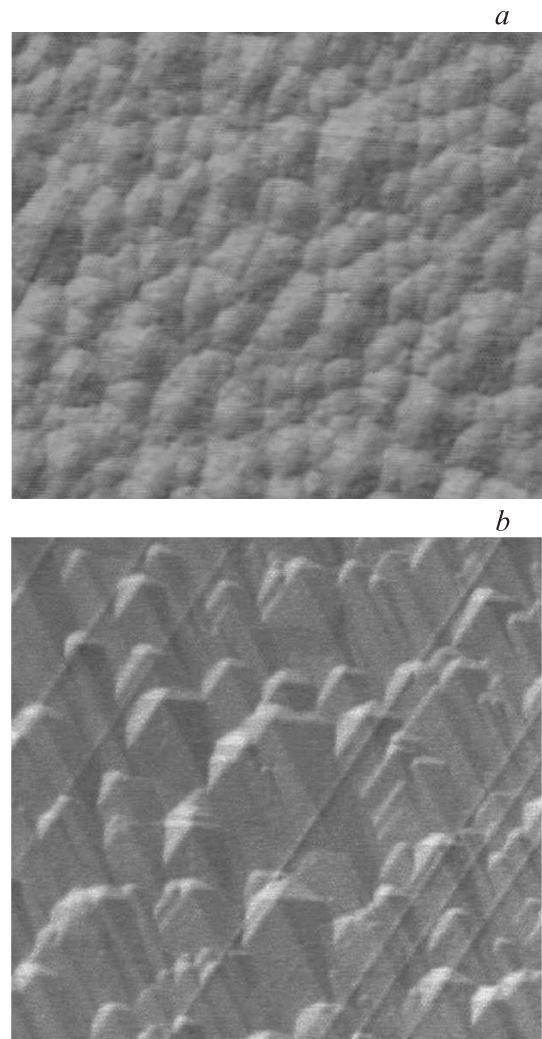


Рис. 3. Изображения поверхности эпитаксиальных слоев GaN, полученные оптической микроскопией: *a* — толщина 0,3 мкм без трещин, *b* — толщина 4 мкм с трещинами и огрубленной морфологией поверхности. Увеличение $\times 200$.

GaN/AlN/Si проводились эксперименты по двухстадийному наращиванию слоев GaN, направленные на формирование затравочных слоев нитрида галлия с самоструктурированной поверхностью на начальном этапе эпитаксиального процесса. Подобный прием, как было показано ранее, может способствовать повышению качества нитридных материалов, выращиваемых на гетероподложке [11]. В ходе проведенных экспериментов было установлено, что увеличение толщины ВТ буферного слоя AlN до 300–400 нм позволяет сформировать монокристаллическую пленку AlN, способную задавать трехмерную моду роста гексагонального GaN. В подтверждение факта реализации трехмерной (3D) моды роста GaN на рис. 2, *a* представлены данные рентгеновской дифрактометрии. Как можно видеть, полученная кривая рентгеновской дифракции имеет несколько пиков (показаны тонкими линиями). Пики отражают наличие

кристаллитов GaN, кристаллографическая ориентация которых имеет лишь небольшие отклонения от кристаллографической оси c в гексагональной решетке и не имеет разворотов в плоскости роста. Последнее обстоятельство исключительно важно, так как известно, что последующее разрастание сильно развернутых друг относительно друга кристаллических зародышей неизбежно приводит к возникновению высокой плотности дислокаций на границах коалесценции образующихся островков роста. Из рис. 2, b , на котором представлено изображение поверхности одного из полученных 3D слоев GaN, следует, что эпитаксиальный слой действительно имеет островковый характер. Отметим, что при выращивании GaN на буферном слое AlN толщиной ~ 100 нм характер роста свидетельствовал об отсутствии подобного влияния более тонкого слоя AlN на характер формирования наращиваемого на нем нитрида галлия.

Оптимизированные режимы ХГЭ, позволяющие формировать на кремниевой подложке эпитаксиальные структуры GaN/AlN с морфологией самоорганизующихся островков, были использованы на начальных этапах выращивания планарных слоев нитрида галлия, когда островковые подслои использовались в качестве затравочных слоев для последующей гомоэпитаксии GaN. Было установлено, что использование затравочных слоев позволяет существенно снизить эффекты рассогласования в системе GaN/Si. Так, при толщинах наращиваемого GaN ~ 0.3 мкм были получены эпитаксиальные слои, не содержащие трещин. В эпитаксиальных слоях толщиной 1–4 мкм наблюдалось появление трещин, причем с увеличением толщины выращиваемых слоев наблюдалось и некоторое огрубление морфологии их поверхности (см. рис. 3).

Таким образом, полученные результаты по выращиванию методом ХГЭ нитрида галлия на кремниевой подложке оказались сравнимыми с результатами, получаемыми при росте GaN на монокристаллических подложках SiC (т.е. на материале с более высоким уровнем соответствия структурных и теплофизических свойств), где толщины слоев нитрида галлия, формирующихся без образования трещин, соответствовали значениям до 0.5 мкм. С учетом достигнутого результата следующим этапом работы может быть интеграция в получаемые структуры переходных слоев твердых растворов AlGaIn с переменным составом, что является известным действенным технологическим приемом для оптимизации процесса гетероэпитаксии GaN на подложках карбида кремния и сапфира.

4. Заключение

Проведенное исследование влияния температуры выращивания буферного слоя AlN на диффузионные процессы и качество выращиваемых эпитаксиальных слоев в гетерокомпозиции GaN/AlN/Si, в которой слои нитридов

элементов III группы выращены на кремниевой подложке методом ХГЭ, показало, что предпочтительным является выращивание буферного слоя при высоких температурах ($T_{\text{AlN}} = 1080^\circ\text{C}$). В этих условиях минимизируется толщина области перемешивания компонентов и формируются резкие границы раздела в гетерокомпозиции. При использовании высокотемпературных буферных слоев AlN толщиной 300–400 нм возможно получение слоев GaN толщиной ~ 0.3 мкм без образования трещин.

Авторы благодарны И.П. Никитиной за проведение измерений методом рентгеновской дифракции.

Работа частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (гранты № 13-08-00809, 12-08-00397).

Список литературы

- [1] D. Zhu, D.J. Wallis, C.J. Humphreys. Rep. Progr. Phys., **76**, 106 501 (2013).
- [2] K. Hiramatsu. In: *Advances in Crystal Growth Research*, ed. by K. Sato, Y. Furukawa and K. Nakajima (Amsterdam, Elsevier, 2001) p. 210.
- [3] X. Dong-Juan, Z. You-Dou, C. Peng, Z. Zuo-Ming, C. Ping, X. Shi-Yong, J. Ruo-Lian, S. Bo, G. Shu-Lin, Z. Rong. Chin. Phys. Lett., **19**, 543 (2002).
- [4] H. Amano. Jpn. J. Appl. Phys., **52**, 050 001 (2013).
- [5] G. Radtke, M. Couillard, G.A. Botton, D. Zhu, C.J. Humphreys. Appl. Phys. Lett., **100**, 011 910 (2012).
- [6] G. Radtke, M. Couillard, G.A. Botton, D. Zhu, C.J. Humphreys. Appl. Phys. Lett., **97**, 251 901 (2010).
- [7] B.S. Zhang, M. Wu, X.M. Shen, J. Chen, J.J. Zhu, J.P. Liu, G. Feng, D.G. Zhao, Y.T. Wang, H. Yang. J. Cryst. Growth, **258**, 34 (2003).
- [8] S. Raghavan, J.M. Redwing. J. Cryst. Growth, **261**, 294 (2004).
- [9] Y. Lu, X. Liu, X. Wang, D.-C. Lu, D. Li, X. Han, G. Cong, Z. Wang. J. Cryst. Growth, **263**, 4 (2004).
- [10] Yu.V. Melnik, A.E. Nikolaev, S. Stepanov, I.P. Nikitina, K. Vassilevski, A. Ankudinov, Yu. Musikhin, V.A. Dmitriev. Mater. Sci. Forum, **264–268**, 1121 (1998).
- [11] V.E. Bougrov, M.A. Odnoblyudov, A.E. Romanov, T. Lang, O.V. Konstantinov. Phys. Status Solidi A, **203**, R25 (2006).

Редактор Л.В. Шаронова

Specifics of chloride–hydride epitaxy of nitride materials on silicon substrate

*M.G. Mynbaeva**, *A.A. Golovatenko**#, *A.I. Pechnikov*#,
*A.A. Lavrent'ev**, *K.D. Mynbaev**•, *V.I. Nikolaev**#•

* Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia
Perfect Crystals LLC,
194064 St. Petersburg, Russia
• ITMO University,
197101 St. Petersburg, Russia

Abstract Studied are the main features of growing GaN/AlN/Si heterocompositions, where epitaxial layers of III-nitrides are grown on silicon substrate by chloride–hydride vapor phase epitaxy (HVPE). The effect of the buffer layer growth temperature on diffusion processes at heterointerfaces and on the epitaxial film quality is considered. It is shown that during HVPE, the buffer layer should be grown at high temperatures (1080°C), as this minimizes the width of the intermixing layer and ensures the formation of sharp interfaces in GaN/AlN/Si heterocomposition. Two-stage GaN epitaxy on the high-temperature buffer AlN layer allows for using HVPE for growing crack-free epitaxial GaN films with the thickness up to 0.3 μm .