

13,07

Релаксация деформаций несоответствия за счет пор и отслоений и условия образования дислокаций, трещин и гофров в эпитаксиальной гетероструктуре AlN(0001)/SiC/Si(111)

© Р.С. Телятник¹, А.В. Осипов¹, С.А. Кукушкин^{1,2}

¹ Институт проблем машиноведения РАН,
Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: statphys@ya.ru

(Поступила в Редакцию 10 июля 2014 г.)

На примере гетероструктуры AlN/SiC/Si предложен метод, позволяющий по экспериментальной зависимости кривизны пластины от температуры рассчитать деформированное состояние многослойных эпитаксиальных пленок, вызванное деформациями несоответствия решеток и коэффициентов тепловых расширений кристаллов. Метод позволяет оценить дефектность гетероструктуры по величине „снимаемых“ дефектами механических напряжений, вызванных деформациями несоответствия. Обнаружены особенности формирования рельефа пленок AlN, выращенных на подложках SiC/Si, полученных методом замещения атомов. Рассчитаны критерии образования и преимущественные ориентации дефектов: дислокаций, трещин, отслаиваний, бугров в пленках AlN. Для этого методами вычислительной квантовой химии для различных граней рассчитаны поверхностные энергии и энергии адгезии для разных двойникований на границе полупроводников.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 14-12-01102, РФФИ № 12-02-00935-а и 13-02-12040 офи_м, президента РФ МК-5261.2014.1.

1. Введение. Проблема эпитаксии III-нитридов

В настоящее время в опто- и микроэлектронику активно внедряются широкозонные III-нитридные полупроводники вместо арсенидных: нитриды галлия (GaN), алюминия (AlN), бора (BN) [1]. Основной проблемой получения монокристаллов этих полупроводников является отсутствие коммерческих подложек для их эпитаксиального роста. Использование инородных по отношению к пленке подложек вызывает в пленке деформации несоответствия (ДфН) параметров решеток (ПР) пленки и подложки, а также ДфН их коэффициентов теплового расширения (КТР). Эти деформации порождают механические напряжения в пленке, которые изгибают подложку. Часть этих напряжений и деформаций уходит на образование в пленке различных дефектов, изображенных на рис. 1. Поэтому о концентрации дефектов можно судить по уменьшению кривизны пластины. Такие дефекты, как дислокации и трещины, резко ухудшают электрические и оптические характеристики пленки. Возможны и „положительные“ дефекты, которые позволяют снизить ДфН, не повреждая кристаллической структуры пленки. Например, межслойные пустоты (поры, отслоения) исключают взаимодействие между частью подложки и пленки, формируя свободно висящие „мостовые пролеты“ (принцип пендео-эпитаксии).

Одной из наиболее привлекательных подложек для роста полупроводников является кремний (Si). Однако непосредственное выращивание III-нитридов на поверх-

ности Si приводит к сильным растягивающим напряжениям, которые производят в пленке дислокации, двойники и даже трещины [2]. Одним из методов ослабления ДфН ПР между Si и пленками AlN и GaN служит создание промежуточного слоя SiC на поверхности Si. Это связано с малым различием ПР между AlN и разными полиморфными SiC. Слои AlN и твердых растворов $Al_{1-x}Ga_xN$ в свою очередь широко используются в качестве буферных слоев при выращивании гетероструктур с целевой пленкой GaN [2]. Концепция использования промежуточных слоев эффективна лишь в той мере, в какой они накапливают в себе дефекты-релаксанты ДфН, не позволяя таким дефектам, как дислокации, выходить на поверхность и прорасти в вышележащую пленку. Создание такого релаксированного монокристаллического слоя SiC на Si является далеко не тривиальной задачей из-за большого различия ПР.

Получить недеформированную тонкую пленку SiC, свободно висящую над порами в подложке Si, позволяет метод замещения атомов подложки в результате реакции $2Si_{(solid)} + CO_{(gas)} \rightarrow SiC_{(solid)} + SiO_{(gas)}$, впервые предложенный в работе [3] и подробно изложенный в обзорах [4,5]. В отличие от других данный метод основан на предварительном образовании внутри подложки Si двух точечных дефектов: кремниевой вакансии и атома углерода. Данные точечные дефекты могут притягиваться друг к другу, образуя упругие механические диполи. Именно это взаимодействие и приводит к формированию пленки с почти полной релаксацией ДфН ПР. Упругие диполи играют еще

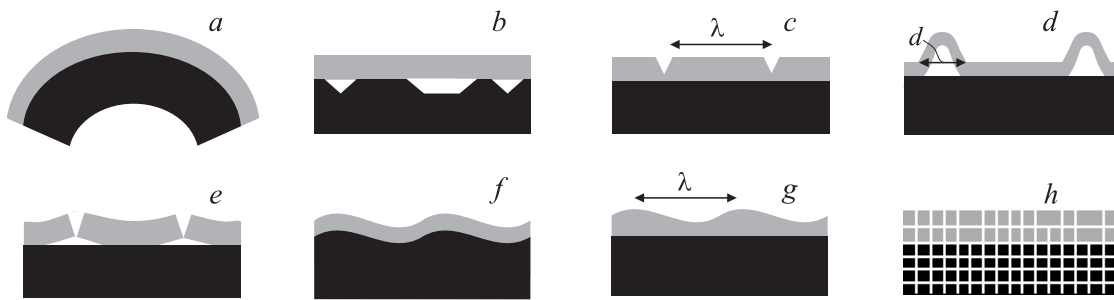


Рис. 1. Схемы дефектов и деформаций системы пленка–подложка. *a)* Кривизна пластины, вызванная сжатой пленкой, стремящейся растянуться. *b)* Поры в подложке, исключая контактные ДФН ПР. *c)* Поверхностные трещины в растянутой пленке. *d)* Гофрирование сжатой пленки с отслоением от подложки. *e)* Отслоения, вызванные трещинами в растянутой пленке; либо трещины, вызванные гофрированием сжатой пленки. *f)* Упругая эйлеровская неустойчивость пластины при сжатии. *g)* Диффузионно-пластическая неустойчивость поверхности пленки, возможная как при сжатии, так и при растяжении. *h)* Дислокации в пленке на примере сжатия в кубической решетке.

одну положительную роль: они упорядочивают будущую пленку SiC.

Экспериментальная гетероструктура AlN/SiC/Si (рис. 2) получалась следующим образом. Пленки SiC на Si выращивались нами методом замещения атомов в течение 40 min при температуре 1250°C в атмосфере CO и SiH₄ при общем давлении газов 80 Па. Использовались подложки Si марки КБД-10 с ориентацией (111) с углом отклонения 4° от базовой плоскости. Пленки AlN для данных исследований были синтезированы на поверхности SiC/Si методом HVPE [6] при температуре 1080°C. В работе [7] было обнаружено, что поверхность пленок AlN гофрирована по гексагональной схеме. Мы объясняем это отслоениями от SiC под действием сжимающих напряжений ДФН ПР. При этом растягивающие остаточные напряжения, вызванные ДФН КТР, приводят к трещинам на поверхности толстых пленок AlN. Исследование величины релаксации ДФН КТР по сравнению с

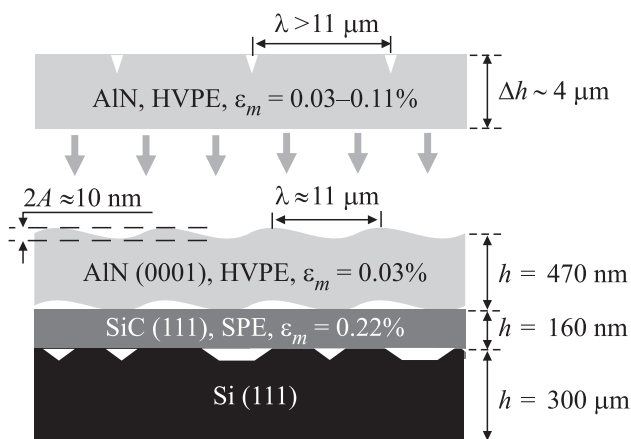


Рис. 2. Схема экспериментальной гетероструктуры 2H-AlN(0001)/3C-SiC(111)/Si(111). Остаточные ДФН ε_m указаны при $T = 20^\circ\text{C}$. Согласно расчетам, отслоения AlN от SiC могут образоваться при толщине AlN $h > 200\text{ nm}$, трещины при $h > 3.8\text{--}52\ \mu\text{m}$, а новые дислокации после отслоений при осаждении последующего слоя с $\Delta h > 114\text{ nm}$.

ДФН ПР проводится нами по измерению кривизны пластины в зависимости от температуры. Качество подобных пленок AlN оценивается по расчетам их минимальных толщин, необходимых для образования различных дефектов. Следует отметить, что впервые на механизмы релаксации упругой энергии ДФН в пленках как за счет их диффузионно-пластической морфологии, так и отслоений от подложки обратил внимание Гегузин [8].

2. Деформации несоответствия параметров решеток кристаллов Si, SiC, AlN, GaN и их коэффициентов теплового расширения

Кристаллы SiC и III-нитридов могут кристаллизоваться как в кубический политип (3C), так и в ряд гексагональных политипов (2H, 4H, 6H и др.) и ромбический политип (15R) [1]. III-нитриды обычно получают в гексагональной фазе 2H типа вюрцита. Кубическая плоскость (111) эпитаксиально соответствует гексагональной плоскости (0001) (в индексах Миллера–Бравэ) с учетом того, что тетраэдрическое окружение атомов у гексагональных политипов незначительно отличается от идеального окружения атомов в кубической структуре типа алмаза у Si или аналогичного ему типа сфалерита (цинковой обманки) у двухатомных кристаллов (SiC). Пленка при этом деформируется вдоль плоскости сопряжения с подложкой, и ДФН ПР не зависит от политипного двойникования на границе (рис. 3). Поскольку наименьшее расстояние между одинаковыми атомами в гранцентрированной кубической решетке характеризуется не ПР a , как в гексагональном кристалле, а величиной $a/\sqrt{2}$, то ДФН ПР запишется следующим образом, где $a_f^{(d)}$ — деформированный ПР пленки

$$\varepsilon_{Lm} = \frac{a_f^{(d)} - a_f}{a_f}; \quad \text{equal type lattices:} \quad a_f^{(d)} = a_s;$$

$$\frac{\text{wurtzite}(0001)}{\text{sphalerite}(111)}: \quad a_f^{(d)} = \frac{a_s}{\sqrt{2}}. \quad (1)$$

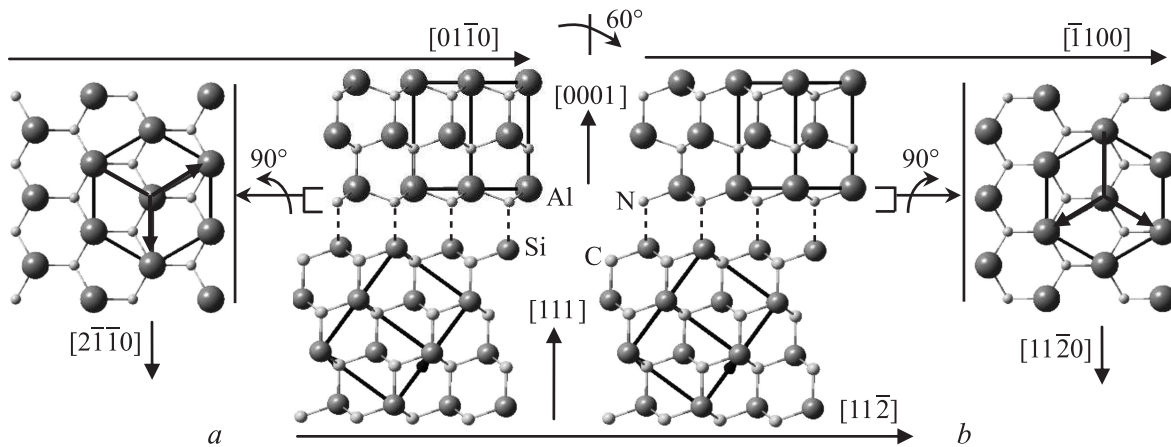


Рис. 3. Два типа двойникования на границе 2H-AlN(0001)/3C-SiC(111) (вюрцит/сфалерит): *a*) Вюрцитное — последний диатомный слой служит началом вюрцитной симметрии решетки AlN. *b*) Сфалеритное — первый диатомный слой AlN завершает сфалеритную симметрию SiC.

В табл. 1 приведены ДфН для различных идеальных сопряжений решеток указанных полупроводников, ПР которых при комнатной температуре следующие: $a_{Si}/\sqrt{2} = 3.84 \text{ \AA}$ [9], $a_{3C-SiC}/\sqrt{2} = 3.08 \text{ \AA}$ [10], $a_{2H-AlN} = 3.11 \text{ \AA}$ [11], $a_{2H-GaN} = 3.19$ [12]. В процессе роста пленки возникающие ДфН ПР должны быть вычислены при температуре синтеза пленки T_0 . При охлаждении до комнатной температуры T вдобавок возникает ДфН линейных КТР пленки α_f и подложки α_s ,

$$\varepsilon_{Tm} = \int_{T_0}^T (\alpha_s(T') - \alpha_f(T')) dT' = \ln \frac{a_s(T)}{a_s(T_0)} - \ln \frac{a_f(T)}{a_f(T_0)},$$

$$\alpha(T') \equiv \frac{1}{a(T')} \frac{da}{dT'}. \quad (2)$$

На рис. 4 изображены зависимости ДфН КТР от T_0 и T для структур пленка/подложка SiC/Si, AlN/SiC, GaN/AlN.

Суммарная ДфН ε_m при условии аддитивности малых деформаций запишется следующим образом:

$$\varepsilon_m(T_0, T) = \varepsilon_{Lm}(T_0) + \varepsilon_{Tm}(T_0, T). \quad (3)$$

Как правило, ДфН КТР незначительна: $\varepsilon_{Tm} \sim 0.1\%$. Однако ее необходимо учитывать в случае, когда ДфН ПР релаксирует за счет образования дефектов. Будем

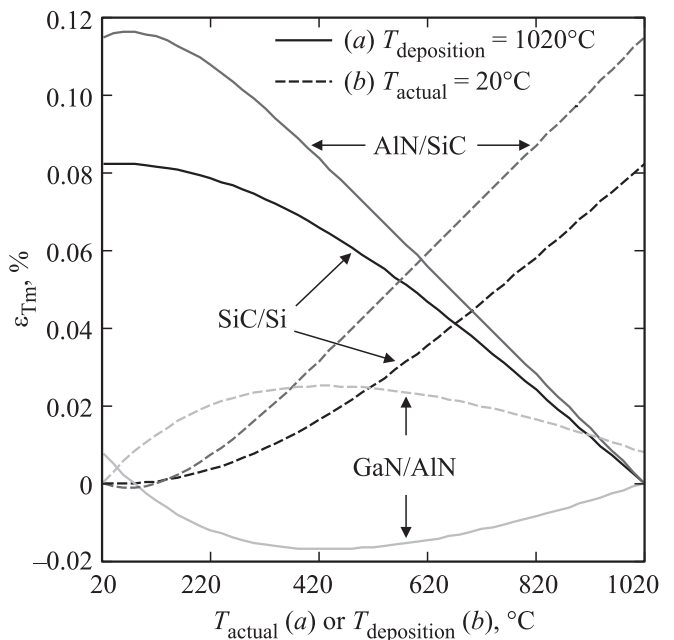


Рис. 4. ДфН КТР между полупроводниками в зависимости *a*) от температуры среды для заданной температуры осаждения и *b*) от температуры осаждения для комнатной температуры. По данным [9–12].

Таблица 1. Деформации несоответствия $\varepsilon_m = \varepsilon_{Lm} + \varepsilon_{Tm}$ (%) при идеальной когерентности решеток при 20° после эпитаксии при 1020°C (по экспериментальным зависимостям ПР [9–12])

Подложка	Пленка Si(111)	Пленка SiC(111)	Пленка AlN(0001)	Пленка GaN(0001)
Si(111)	0	24.56 + 0.05	23.25 + 0.17	20.19 + 0.18
SiC(111)	-19.72 - 0.05	0	-1.05 + 0.12	-03.51 + 0.12
AlN(0001)	-18.86 - 0.17	1.06 - 0.12	0	-02.48 + 0.01
GaN(0001)	-16.80 - 0.18	03.64 - 0.12	02.55 - 0.01	0

Таблица 2. Ортоотропные модули упругости полупроводников, где координатная ось $Oz \parallel [111] \parallel [0001]$ (значения рассчитаны по наиболее достоверным экспериментальным жесткостям [14-17] при комнатной температуре + отклонения для Si, SiC, AlN [18-20] при $\Delta T = 1000^\circ\text{C}$. $G_{xy} = E_x/2(1 + \nu_{xy})$ — изотропное соотношение)

Модули упругости	Si	3C-SiC	4H, 6H-SiC	2H-AlN	2H-GaN
$E_{x,y}$, GPa	169–9	455–21	473	350–9	301
E_z , GPa	188–10	521–21	544	354–10	343
G_{xy} , GPa	67–3	187–8	195	135–3	113
$G_{xz,yz}$, GPa	58–3	154–7	163	120–1	90
ν_{xy}	0.262–0.008	0.219–0.007	0.214	0.298–0.002	0.336
$\nu_{xz,yz}$	0.162–0.009	0.092–0.012	0.074	0.180–0.001	0.187

считать, что дефекты несоответствия решеток, обычно локализованные на границе их раздела, возникают и скачком уменьшают во всем слое пленки идеальную ДфН на долю $q_L \in [0, 1]$. При этом обеспечивается пропорциональная релаксация деформированного ПР пленки $\alpha_f^{(d)}(q_L)$

$$\varepsilon_{Lm}(q_L) = (1 - q_L)\varepsilon_{Lm},$$

$$a_f^{(d)}(q_L) = (1 - q_L)a_s + q_L a_f. \quad (4)$$

В этом случае для поочередно выращенных при одной температуре многослойных пленок с невозмущенными решетками a_n и дефектными долями релаксации q_n в выражение для ДфН ПР некоторого N -го слоя будут входить параметры не только этого слоя и подложки, как в когерентном случае, но и других буферных слоев:

$$\varepsilon_{Lm}^{(N)} = \frac{1}{a_N} \sum_{k=0}^{N-1} a_k q_k \prod_{n=k+1}^N (1 - q_n) - (1 - q_N), \quad q_0 = 1. \quad (5)$$

Аналогичное выражение можно записать для многослойных систем, в которых при охлаждении развиваются дефекты, „снимающие“ ДфН КТР

$$\varepsilon_{Tm}(q_T) = (1 - q_T)\varepsilon_{Tm},$$

$$\frac{d \ln a_f^{(d)}(T, q_T)}{dT} = (1 - q_T)\alpha_s(T) + q_T \alpha_f(T). \quad (6)$$

Релаксация ДфН КТР может происходить как пластическим, так и упругим образом за счет локальных прогибов свободно висящей тонкой пленки в области отслоений или пор. С толщиной пленки, превышающей масштаб подобных пустот, способность пленки локально выгибаться теряется. Доля q_T релаксации ДфН КТР сама по себе не зависит существенно от T .

ДфН и значения q_L и q_T при различных конкурирующих способах релаксации ДфН (через отслоения, поры, дислокации и т.п.) возможно определить через измерение кривизны пластины с гетероструктурой.

3. Искривление пластины Si(111) со слоем AlN(0001)/SiC и величина релаксации деформаций несоответствия

ДфН порождает напряжение несоответствия σ_m , которое в свою очередь деформирует структуру пленка–подложка, изгибая ее. При этом слабый изгиб почти не релаксирует ДфН в тонких пленках и может служить мерой ДфН. Кривизна пластины κ в приближениях ее тонкости и малости толщины пленки $h_f \ll h_s$ по сравнению с подложкой находится по формуле Стони (Stoney), в которой для осесимметричного плосконапряженного случая напряжения связаны с деформациями через биаксиальный модуль упругости $M_{s,f}$, выражаемый через модуль Юнга $E_{s,f}$ и коэффициент Пуассона $\nu_{s,f}$ [13]

$$\sigma_m = M_f \varepsilon_m, \quad \kappa = 6 \frac{h_f}{h_s^2} \frac{M_f}{M_s} \varepsilon_m; \quad M_{s,f} \equiv \frac{E_{s,f}}{1 - \nu_{s,f}}. \quad (7)$$

Для тонких многослойных пленок кривизну подложки определяет просто сумма напряжений несоответствия в каждом слое. В общем случае главные кривизны и кручение пластин можно рассчитать на основе уравнений деформации композитов [13]. В нашем случае достаточно знать ортоотропные упругие модули для кубической (111) и гексагональной (0001) плоскости, поскольку эти плоскости являются двумерно упруго-изотропными. Искомые упругие модули рассматриваемых полупроводников, представленные в табл. 2, рассчитывались из экспериментальных анизотропных коэффициентов жесткостей [14–17] и их температурных зависимостей [18–20] с учетом преобразований поворотов для кубических [21] и гексагональных [22] кристаллов. Аналитическую связь упругих модулей и коэффициентов жесткостей для произвольных кристаллов и их ориентаций легко получить при помощи матрично-символьных операций в пакете Matlab.

Численная аппроксимация по формуле (7) методом наименьших квадратов экспериментальной температурной зависимости кривизны пластины позволяет оценить, например, толщины слоев и доли q_L и q_T в каждом слое согласно формулам (4)–(6). Однако для уменьшения погрешности аппроксимации лучше использовать

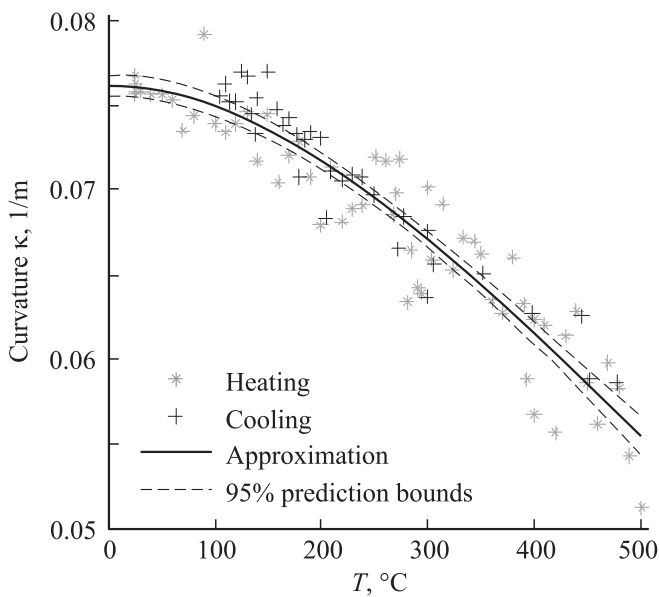


Рис. 5. Температурная зависимость кривизны экспериментальной пластины AlN/SiC/Si, измеренная прибором Toho FLX-2320-S.

независимый метод определения толщин пленок, например, метод эллипсометрии. Измерения толщин слоев SiC и AlN мы проводили, аналогично работе [23], на эллипсометре M-2000 фирмы VASE™ Woollam Inc. USA 2008 года выпуска. Основой исследования служит образец с равномерным радиусом кривизны ~ 13 м с толщинами слоев $h_{\text{SiC}} = 157$ нм и $h_{\text{AlN}} = 469$ нм, при этом толщина подложки $h_{\text{Si}} = 0.3$ мм.

Измерения кривизны пленок проводились на лазерном измерителе упругих напряжений Toho FLX-2320-S в интервале температур от 20 до 500°C как в режиме нагрева, так и в режиме охлаждения. Аппроксимация зависимости кривизны исследуемого образца, представленная на рис. 5, определяет доли релаксации ДФН ПР $q_L^{\text{AlN}} \approx 94\%$, $q_L^{\text{SiC}} = 99.3\%$ и доли релаксации ДФН КТР $q_T^{\text{AlN}} \approx q_T^{\text{SiC}} \approx 50\%$. При этом суммарные остаточные ДФН при 20°C составляют для слоя SiC $\varepsilon_m^{\text{SiC}}(q) = \varepsilon_{Lm}^{\text{SiC}}(q_L^{\text{SiC}}) + \varepsilon_{Tm}^{\text{SiC}}(q_T^{\text{SiC}}) = 0.17 + 0.03$, а для пленки AlN $\varepsilon_m^{\text{AlN}}(q) = \varepsilon_{Lm}^{\text{AlN}}(q_L^{\text{SiC}}, q_L^{\text{AlN}}) + \varepsilon_{Tm}^{\text{AlN}}(q_T^{\text{SiC}}, q_T^{\text{AlN}}) = -0.05 + 0.08\%$. То есть в конечном счете пленка AlN оказывается слегка растянутой на 0.03% в результате охлаждения пластины после эпитаксии. Указанные релаксации в пленке SiC, полученной методом замещения атомов, соответствуют независимым измерениям кривизны ряда пластин SiC/Si. Аналогичные высокие релаксации в пленке AlN указывают, предположительно, на широкие отслоения пленки от SiC. Исследование гофрированного рельефа пленки AlN позволяет косвенно подтвердить эту гипотезу. Изменения релаксации ДФН со временем за счет пластических деформаций в ~ 10 -часовом цикле нагрева-охлаждения мы не наблюдали в пределах погрешности ввиду отсутствия гистерезиса.

Отметим, что в работе [24] методом рентгеновской дифрактометрии и просвечивающей электронной микроскопии была исследована динамика изменения структурных характеристик и деформированного состояния эпитаксиальных слоев SiC, AlN, GaN при их последовательном нанесении на подложку Si(111). Слой SiC, как и в нашем случае, был сформирован методом замещения атомов. Проведенные в работе [24] исследования также показали, что в слое AlN присутствуют биаксиальные растягивающие напряжения, равномерно распределенные по площади образца.

4. Гексагональное гофрирование пленки AlN на SiC как свидетельство отслоений пленки от подложки

В работе [6] было обнаружено гофрирование поверхности AlN(0001) на подложке SiC/Si. Такая же картина наблюдается нами на аналогичном образце на рис. 6, полученном при помощи оптического профилометра NewView 6000. По рисунку видно, что поверхность AlN имеет прямолинейно ориентированные бугры. Их высота порядка ~ 10 нм, а их средний период

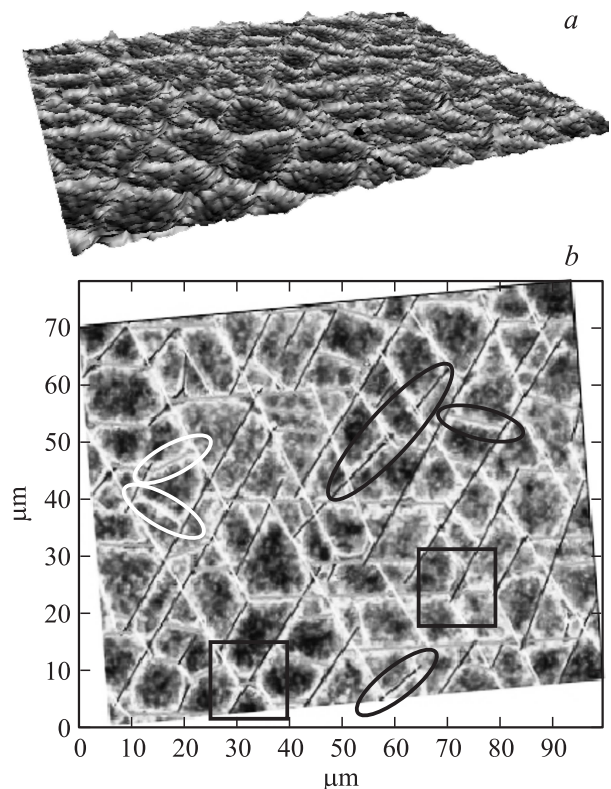


Рис. 6. a) 3D-изображение гофров поверхности пленки AlN(0001) на SiC(111)/Si(111), полученное профилометром NewView 6000. b) Очерченные пики гофров поверхности AlN(0001), взгляд по нормали. Квадратами обведены характерно смещенные пересечения отслоений при двусном сжатии, черными эллипсами — 15° (105°)-отклонения, белыми — 30° (90°)-отклонения.

Таблица 3. Поверхностные когезионные энергии γ , J/m² для различных плоскостей, образованных при разрыве слабейших химических связей

Si	(100)	($\bar{1}\bar{1}0$)	($11\bar{2}$)	(111)	Лит. ссылка
	2.46 2.39	2.04 2.04	2.18	1.96 1.82	Настоящая работа [28]
SiC	5.62	4.08	4.94	4.92	Настоящая работа [29]
	5.28	3.24		2.58	
Параллельные плоскости при эпитаксии					
AlN		($11\bar{2}0$)	($\bar{1}\bar{1}00$)	(0001)	Лит. ссылка
		3.00	2.96	4.51	Настоящая работа [30]
		3.75	2.32	5.69	
	3.00	2.80	4.34	[31]a	
GaN		3.23	3.11	4.41	Настоящая работа [31]a [31]b
		2.16	1.99		
		2.54	2.19	6.20	

Примечание.

[28] — ab initio DFT LDA;

[29] — полуэмпирический многочастичный потенциал;

[30] — ab initio PAW GGA, с релаксацией поверхности;

[31]a — ab initio DFT LDA, с релаксацией поверхности;

[31]b — модель разорванных связей.

$\lambda = 11.1 \pm 2.8 \mu\text{m}$. Средний период мы определяем по числу пересекаемых бугров ортогональной им координатной сеткой. На пересечениях бугров на рис. 6 их высота заметно возрастает. При этом их пересечения происходят не строго по центру, а со смещением в форме завихрения, свойственным отслоениям при двусосном напряженном состоянии [25]. Осесимметричные напряжения также приводят к периодическим „варикозным“ расширениям отслоившегося гофра (так называемое вторичное гофрирование), описанным в работе [26]. Такие узлы нацелены на формирование новых пересекающихся гофров при недостатке напряжения и наблюдаются на рис. 6 с периодичностью $\sim \lambda/4$. Бугры пересекаются между собой под углами в 60° и очень редко встречаются бугры, идущие под углами 30° (90°) и 15° (105°) к остальным. Подобная схема пересечений бугров, свойственная также трещинам на гексагональной поверхности (0001), определяется геометрией атомарного гексагона поверхности (рис. 3). Два наиболее вероятных класса направлений рельефа располагаются либо вдоль сторон гексагона, параллельных эквивалентным осям ($\bar{1}\bar{1}00$), либо вдоль его диагоналей, параллельных эквивалентным осям ($11\bar{2}0$). Эквивалентные направления пересекаются между собой под углами 60° , а направления из разных классов пересекаются под углами 30° и 90° . Выделенность одного из классов направлений может объясняться по-разному в зависимости от природы образования рельефа.

В случае отслоений пленки их ориентация определяется энергетической выгодой при продвижении фронта отрыва. Это связано с различной механикой разрыва химических связей, поскольку соответствующие упругие модули сдвига изотропны. Так, вдоль ($\bar{1}\bar{1}00$) атомы

располагаются удаленными двойными слоями, тогда как вдоль ($11\bar{2}0$) покрывают поверхность регулярными рядами на более коротких расстояниях. В случае диффузионного формирования бугров их выраженность регулируется анизотропией коэффициентов диффузии $D_{(\bar{1}\bar{1}00)} = D_{(11\bar{2}0)} \cos(30^\circ)$. Данное соотношение определяется тем, что вдоль класса ($11\bar{2}0$) атомы диффундируют через центры гексагонов прямолинейно, а вдоль класса ($\bar{1}\bar{1}00$) — по зигзагообразной траектории. Однако в отличие от механизма отслоения, резко релаксирующего ДФН за счет приоритетных направлений, медленная диффузия не может полностью исключить формирование гофров иного класса направлений, как мы наблюдаем на рис. 6. В случае трещин выделенность одного из классов направлений может объясняться аналогично механике отслоения или же просто различием поверхностных энергий плоскостей ($11\bar{2}0$) и ($\bar{1}\bar{1}00$).

Для вычисления энергий образования различных поверхностей и границ раздела полупроводников мы использовали пакет вычислительной квантовой химии Abinit [27]. Применялся метод функционала плотности (DFT) в приближении локальной плотности (LDA) с использованием псевдопотенциалов (эффективных потенциалов невалентных электронов и ядра) Трулье–Мартинса (Troullier–Martins). Для того чтобы погрешность поверхностной энергии не превышала 0.03 J/m^2 , предел обрезания энергии в разложении по плоским волнам брался $15\text{--}30 \text{ Ha} \approx 816 \text{ eV}$ для Si и $30\text{--}45 \text{ Ha} \approx 1225 \text{ eV}$ для SiC, AlN, GaN. При этом вычислительная сетка Монкхорста–Пака (Monkhorst–Pack) в обратном k -пространстве разбивалась с достаточной детализацией не более $6 \times 6 \times 6$. Ячейки составлялись с необходимым количеством слоев

Таблица 4. Поверхностные адгезионные энергии $\Gamma_{fs}/2$ для различных соединений и двойникований полупроводников (S — сфалеритное, W — вюрцитное, см. рис. 3), соответствующие длины химических связей и рассчитанные критические толщины пленок для плоско-линейного отслоения в идеально когерентном случае

Соединение	Тип связи	Длина связи, Å	$\Gamma_{fs}/2$, J/m ²	$h_{\text{delamination}}$, nm
SiC(111)/Si(111)	Si–C	1.863	3.30	< 1
SiC($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)/Si($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)	Si–Si	2.324	3.87	< 1
AlN _{S-twin} (0001)/SiC(111)	Si–N	1.800	3.89	195
AlN _{S-twin} (000 $\bar{1}$)/SiC($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)	C–Al	1.983	4.07	204
AlN _{W-twin} (0001)/SiC(111)	Si–N	1.995	4.11	206
AlN _{W-twin} (000 $\bar{1}$)/SiC($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)	C–Al	1.802	4.21	211
GaN _{S-twin} (0001)/SiC(111)	Si–N	1.803	4.27	16
GaN _{S-twin} (000 $\bar{1}$)/SiC($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)	C–Ga	1.913	4.70	18
GaN(0001)/AlN(0001)	Al–N	1.900	4.57	35
GaN(000 $\bar{1}$)/AlN(000 $\bar{1}$)	Ga–N	1.851	4.86	38

с общим числом атомов от 16 до 96. При разрыве химических связей в периодические условия вводился вакуумный слой толщиной не менее 10 Å. В табл. 3 представлены результаты для поверхностных энергий в сравнении с имеющимися в литературе данными [28–31], а в табл. 4 — результаты для адгезионных энергий с учетом различных двойникований на границах кристаллов. Расстояние между атомами пленки и подложки определялось при минимизации полной энергии в процессе однонаправленной структурной оптимизации по методу BFGS (Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno) до релаксации напряжений вдоль оси [0001] не менее, чем в 10 раз.

Для определения преимущественной ориентации отслаивающихся гофров AlN(0001) на поверхности SiC(111) рассчитывалась энергия разрыва на примере вюрцитного двойника в окрестности фронта плоского отслоения под углом 10° к поверхности SiC вдоль двух конкурирующих классов направлений. Энергетически более выгодными (на ~ 0.6 нДж/м, энергия на единицу длины фронта) оказались фронты отслоения, лежащие вдоль направлений $\langle 11\bar{2}0 \rangle$. Поэтому линии гофров отслоения должны располагаться также вдоль $\langle 11\bar{2}0 \rangle$.

5. Условия образования дефектов несоответствия

Для прогноза качества пленок AlN и определения возможных конкурирующих механизмов релаксации ДФН в экспериментальной гетероструктуре AlN/SiC/Si (рис. 2) мы рассчитаем критические условия зарождения различных дефектов (рис. 1).

5.1. Условия зарождения трещины и отслоения. При растягивающих ДФН ($\epsilon_m > 0$) в пленках могут образовываться трещины (рис. 1, c). По мере увеличения толщины пленки запасаемая ей упругая энергия ДФН возрастает. При некотором критическом значении толщины пленки h_{cr} упругой энергии становится достаточно для образования двух свободных

стен трещины с поверхностной энергией γ , отвечающей нерелаксированному состоянию поверхности при разрыве (энергетический критерий Гриффитса в механике разрушения). При этом чем больше толщина $h > h_{\text{cr}}$ пленки, тем гуще образуются поверхностные трещины, т.е. тем меньше их средняя периодичность λ вплоть до насыщения с $\lambda_{\text{min}} \approx 3h_{\text{cr}}$ [13]

$$h_{\text{cr}} = \frac{4\gamma\bar{E}}{\pi c_e^2 M^2 \epsilon_m^2}, \quad \lambda \approx -3h \ln \left(1 - \frac{h_{\text{cr}}}{h} \right);$$

$$\bar{E} \equiv \frac{E}{1 - \nu^2}, \quad c_e = 1.1215. \quad (8)$$

Из табл. 3 для поверхностных энергий следует, что для образования вертикальных трещин на поверхности (0001) для GaN и AlN чуть более выгодным является высвобождение плоскостей, эквивалентных $(\bar{1}10)$. На поверхности (111) для Si и 3C–SiC чуть более выгодными для растрескивания являются ортогональные предыдущим плоскости, эквивалентные $(\bar{1}\bar{1}0)$. Линии трещин при этом расположены перпендикулярно к нормалям указанных поверхностей, т.е. для GaN и AlN вдоль класса направлений $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, а для Si и 3C–SiC — вдоль $\langle 11\bar{2} \rangle$. Даже малая разница в поверхностных энергиях плоскостей является критической, поскольку первые появляющиеся трещины сразу релаксируют напряжения несоответствия, не давая развиваться энергетически более затратным трещинам.

Остаточная ДФН $\epsilon_m = 0.03\%$ в исследуемой пленке AlN толщиной 470 nm определяет по формуле (8) критическую толщину $h_{\text{cr}} = 51.6 \mu\text{m}$. Однако наблюдаемая нами критическая толщина в толстых образцах AlN не превышает $3.8 \mu\text{m}$, что соответствует $\epsilon_m = 0.11\%$. Это, по всей видимости, указывает на упоминавшееся выше отсутствие упругой релаксации ДФН КТР ($q_T = 0\%$) в толстых пленках, теряющих способность изгибаться и „пружинить“ в местах отслоений. При этом в нашем случае тонкая пленка SiC остается достаточно свободной от Si и AlN

для локальных изгибов, упруго релаксирующих ДФН КТР в SiC. В самом деле, $\varepsilon_m^{\text{AlN}}(q) = \varepsilon_{Lm}^{\text{AlN}}(q_L^{\text{SiC}}, q_L^{\text{AlN}}) + \varepsilon_{Tm}^{\text{AlN}}(q_T^{\text{SiC}}, q_T^{\text{AlN}}) = -0.05 + 0.17 = 0.12\%$ при $q_T^{\text{SiC}} = 50\%$ и $q_T^{\text{AlN}} = 0\%$. Еще одним из возможных объяснений заниженного на практике значения h_{cr} служит понижение поверхностной энергии границ раздела за счет диффундирующих газов атмосферы. Пленка AlN растет в атмосфере таких газов, как водород и аммиак, которые легко проникают в дефекты структуры, межзеренные границы и т. п. Хорошо известно, что атомарный водород может понизить поверхностное натяжение некоторых веществ до ста раз, что существенно может снизить значение h_{cr} .

Найдем теперь, при какой критической толщине пленки наступает ее отслоение от подложки. Как и для трещин, эта величина определяется по критерию Гриффитса [13]

$$h_{\text{cr}} = \frac{4\bar{E}(\Gamma_{fs}/2)}{M^2\varepsilon_m^2}. \quad (9)$$

Вычисленная нами поверхностная адгезионная энергия $\Gamma_{fs}/2$ соединения AlN(0001)/SiC(111) для различных двойникований на границе кристаллов (см. табл. 4) меньше соответствующих поверхностных энергий самих кристаллов. Поэтому отслоение должно идти именно по границе между кристаллами. Для идеальной сжимающей ДФН ПР изначально когерентной связи AlN/SiC $h_{\text{cr}} \approx 200$ nm.

В случае сжимающих напряжений для выпучивания гофра высотой A необходимо, чтобы ширина d полосы отслоения превышала минимальную ширину d_{cr} , которая находится из нелинейной теории изгиба (пластины фон Кармана), без учета пересечения гофров (рис. 1, d) [13]

$$d_{\text{cr}} = \pi h \sqrt{\frac{\bar{E}}{3M|\varepsilon_m|}}; \quad A = 2h \sqrt{\frac{1}{3} \left(\frac{d^2}{d_{\text{cr}}^2} - 1 \right)}. \quad (10)$$

Для исследуемого образца AlN вычисленная минимальная ширина отслоений $d_{\text{cr}} = 7.6 \mu\text{m}$. Наблюдаемая при комнатной температуре малая высота гофров $A \sim 10$ nm указывает на то, что $d \approx d_{\text{cr}}$. Однако гофры при остывании разглаживаются в результате растягивающих ДФН КТР, поэтому d оказывается больше, так что отслоения должны составлять более 55%–92% площади наблюдаемого периода гофрирования $\lambda = 11.1 \pm 2.8 \mu\text{m}$. Напомним, что ДФН ПР за счет этого релаксируют на 94% согласно измерениям кривизны пластины.

5.2. Морфологическая нестабильность поверхности. В общем случае гофрирование пленки может являться результатом морфологической нестабильности поверхности, которая может реализовываться двумя механизмами: упругим и пластическим. Первый является обычной эйлеровской неустойчивостью при сжатии, причем необходимое критическое напряжение, амплитуда и период гармонической нестабильности зависят также от упругих модулей подложки, деформируемой

вместе с пленкой (рис. 1, f) [32]

$$\sigma_{\text{cr}} = \frac{1}{4} \bar{E}_f^{1/3} (3\bar{E}_s)^{2/3}; \quad A = \lambda \sqrt{\frac{\sigma_m}{\sigma_{\text{cr}}} - 1};$$

$$\lambda = 2\pi h_f \left(\frac{\bar{E}_f}{3\bar{E}_s} \right)^{1/3}. \quad (11)$$

Однако для AlN/SiC напряжения несоответствия недостаточны для упругой деформации подложки: $\sigma_m/\sigma_{\text{cr}} = 0.02 < 1$.

Пластическая нестабильность (рис. 1, g) связана с массопереносом (диффузией атомов), который минимизирует сумму упругой и поверхностной энергий. Максимальная равновесная амплитуда гофрирования может быть рассчитана для некоторого случайного гармонического возмущения с периодом λ , превышающим критический λ_{cr} , по формуле [13]

$$\lambda_{\text{cr}} = \frac{\pi\gamma\bar{E}}{M^2\varepsilon_m^2}, \quad A_{\text{max}} = \frac{\lambda}{\pi} \sqrt{\frac{2(\lambda/\lambda_c - 1)}{3(4\lambda/\lambda_c - 1)}}. \quad (12)$$

Наблюдаемый период гофрирования в исследуемом образце AlN составляет $\lambda \approx 11.1 \mu\text{m}$, что много больше $\lambda_{\text{cr}} = 0.20 \mu\text{m}$, и позволяет развиваться пластической нестабильности. Предельное значение амплитуды такого гофра $A_{\text{max}}(\lambda) \approx 1.4 \mu\text{m}$. Характерное время t_s , за которое амплитуда гофра достигнет максимума, можно оценить из кинетической теории [8]

$$t_s \geq \left(\frac{\lambda}{2\pi a} \right)^4 \frac{k_B T}{\gamma D}, \quad D = g a^2 \omega \cdot \exp \left\{ -\frac{E_a}{k_B T} \right\}. \quad (13)$$

Здесь k_B — постоянная Больцмана, а коэффициент диффузии D выражается согласно теории Френкеля, где a — параметр решетки, $g \sim 1$ — геометрический фактор, $\omega \sim 10^{13} \text{s}^{-1}$ — частота колебаний атомов, $E_a \sim 1 \text{eV}$ — энергия активации диффузии, имеющая порядок энергии образования точечных дефектов в кристалле. В работе [33] для адатомов Al и N на поверхности AlN(0001) были рассчитаны ab initio энергии активации диффузии 1.17 и 0.62 eV соответственно. В результате получаем оценку $t_s \sim 100$ h. Время t роста пленки AlN толщиной ~ 500 nm вместе со временем охлаждения до комнатной температуры составляет несколько часов. Отсюда следует, что высота гофра при $T \sim 1000^\circ\text{C}$ должна достичь по меньшей мере величины $A(t) \approx A_{\text{max}} \cdot t/t_s \sim 14$ nm. Это значение амплитуды по порядку величины сравнимо с наблюдаемой амплитудой гофра, равной 5 nm. Однако если гофры не успевают достичь равновесной амплитуды при температуре эпитаксии, при которой диффузия атомов достаточно высока, то при комнатной температуре они остаются в квазиравновесном состоянии. И если гетероструктуру вновь нагреть, то гофры продолжат расти, релаксируя ДФН ПР, что приводило бы к гистерезису кривой кривизны пластины от температуры. Но, как упоминалось выше, отсутствие гистерезиса, наличие выделенных направлений гофров, их форма и упругая релаксация ДФН КТР служат аргументами в пользу механизма

формирования бугров за счет отслоений, нежели за счет диффузии.

5.3. Дислокации несоответствия. Критическую толщину h_{cr} пленки, при которой начинают образовываться дислокации, можно оценить, исходя из континуальной изотропной теории упругости. Удобно, например, использовать критерий Мэттьюса–Блэйксли (Matthews–Blakeslee), который можно получить, приравняв энергию образования дислокации значению энергии, высвобождаемой при зарождении дислокации в поле напряжений несоответствия (без учета граничных эффектов и взаимодействия между дислокациями) [13]

$$\ln \left(\frac{2 \sqrt{h_{cr}}}{r_0} \right) \frac{G(b_x^2 + b_y^2 + (1 - \nu)b_z^2)}{4\pi(1 - \nu)} = b_x M \varepsilon_m \sqrt{h_{cr}}. \quad (14)$$

В данном трансцендентном уравнении \mathbf{b} — вектор Бюргера (b_z — винтовая составляющая), G — модуль сдвига, r_0 — радиус ядра дислокации, обычно оцениваемый как $b/2$. Неточность континуального рассмотрения, как правило, компенсируют оценкой величины r_0 из энергии образования дислокаций при атомистичном моделировании. Дислокации с вектором Бюргера, лежащим в плоскости (0001), с наибольшей вероятностью (с наименьшей энергией образования) формируют на основе соседних атомных гексагонов ячейки с основаниями из 5 и 7 атомов и вектором $\mathbf{b} = (a, 0, 0)$. Для таких дислокаций в AlN и GaN радиус ядра, рассчитанный в [34] с использованием многочастичных эмпирических потенциалов Терсоффа, составляет $r_0^{\text{AlN}} = 5.7 \text{ \AA}$ и $r_0^{\text{GaN}} = 6.0 \text{ \AA}$.

Численное решение уравнения (14) показывает, что в общем случае ДФН $|\varepsilon_m| > 0.5\%$ сразу приводит к возникновению дислокаций, в том числе для пленки AlN на SiC. Но при наступлении отслоений пленки AlN остаточная сжимающая ДФН ПР $\varepsilon_{Lm}^{\text{AlN}} = -0.05\%$ определяет отсутствие зарождения новых дислокаций в дальнейшем осаждаемом слое AlN на протяжении $(\Delta h)_{cr} = 114 \text{ nm}$. Поскольку при охлаждении ДФН КТР уменьшает абсолютное значение остаточной ДФН до $\varepsilon_m = 0.03\%$, то критический порог образования дислокаций из-за этого не понижается. Отметим, однако, что релаксация ДФН за счет дислокаций повышает критическую толщину отслоения пленки, так что оно может и не наступить вовсе.

Релаксация q_d ДФН за счет дислокаций линейно зависит от их числа (средней периодичности расположения λ_d), и ее можно выразить через отношение критической толщины образования дислокаций к текущей толщине пленки [35]

$$\varepsilon_m(q_d) = \varepsilon_m(1 - q_d) = \varepsilon_m - \frac{b}{\lambda_d} = \varepsilon_m \frac{h_{cr}}{h}. \quad (15)$$

Чтобы отслоение пленки наступило при ее толщине от минимального значения 200 nm до значения 470 nm, равного толщине исследуемого образца AlN, плотность дислокаций в нем должна быть не выше значения, при котором $\lambda_d > 87 \text{ nm}$. При этом дислокации должны релаксировать не более 1/3 ДФН ПР.

6. Заключение

На основе развитого подхода удалось определить и объяснить чрезвычайно малую остаточную растягивающую деформацию 0.03% в образце с пленкой AlN толщиной 470 nm, выращенной методом HVPE на структуре SiC/Si, полученной методом твердофазной эпитаксии, обеспечивающим деформацию SiC всего лишь на 0.22%. Исследования показали, что такое релаксированное состояние пленки AlN достигается ее отслоением от большей части площади SiC с выпучиванием гофров за счет сжимающих деформаций несоответствия решеток при последующем компенсирующем растяжении пленки при охлаждении. Данное компенсирующее растяжение наполовину упруго релаксирует за счет изгибов пленок в области отслоений на границе AlN/SiC и пор на границе SiC/Si. Для исследуемого образца гофры имели амплитуду 5 nm и период 11 μm . Квантово-химические вычисления адгезии предсказывают, что при идеально когерентном сопряжении пленка AlN должна отслаиваться от SiC при толщине 200 nm, однако наличие дислокаций повышает этот порог. Данные вычисления также показывают, что линии отслаивающихся гофров, как и возможные трещины, должны располагаться вдоль класса гексагональных кристаллографических направлений $\langle 11\bar{2}0 \rangle$. Остаточная деформация сжатия -0.05% после отслоений при температуре эпитаксии, в принципе, позволяет нарастить добавочный слой AlN толщиной 114 nm абсолютно без зарождения новых дислокаций несоответствия. После охлаждения пластины остаточная деформация растяжения обуславливает предел 52 μm для максимальной толщины пленки AlN, достигаемой без образования трещин. Однако с увеличением толщины пленки AlN уменьшается возможность гофрам упруго разгибаться при охлаждении, что, согласно наблюдениям, приводит к остаточной деформации 0.11% с критической толщиной растрескивания 3.8 μm . Поэтому для полной компенсации между сжимающими деформациями несоответствия решеток и растягивающими деформациями несоответствия тепловых расширений необходимо использовать внешнюю нагрузку во время эпитаксии. Например, предлагается растяжением предварительно разглаживать гофры AlN сразу после отслаивания.

Список литературы

- [1] H. Morkoç. Handbook of Nitride Semiconductors and Devices. Wiley–VCH, Weinheim (2008). Т. 1–3.
- [2] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov, V.N. Bessolov, B.K. Medvedev, V.K. Nevolin, K.A. Tcarik. Rev. Adv. Mater. Sci. **17**, 1–2, 1 (2008).
- [3] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. ФТТ **50**, 1188 (2008).
- [4] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, Н.А. Феоктистов. ФТТ **56**, 1457 (2014).
- [5] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. J. Phys. D **47**, 313001–313041 (2014).

- [6] В.Н. Бессолов, Ю.В. Жиляев, Е.В. Коненкова, Л.М. Сорокин, Н.А. Феоктистов, Ш. Шарофидинов, М.П. Щеглов, С.А. Кукушкин, Л.И. Метс, А.В. Осипов. ПЖТФ **36**, 11, 17 (2010).
- [7] Л. М. Сорокин, А. Е. Калмыков, В.Н. Бессолов, Н. А. Феоктистов, А. В. Осипов, С. А. Кукушкин, В.Н. Веселов. ПЖТФ **37**, 7, 72 (2011).
- [8] Я.Е. Гегузин. Диффузионная зона. Наука, М. (1979). С. 286.
- [9] W.M. Yim, R.J. Paff. J. App. Phys. **45**, 1456 (1974).
- [10] Z. Li, R.C. Bradt. J. Mat. Sci. **21**, 4366 (1986).
- [11] S. Figge, H. Kroncke, D. Hommel, В.М. Epelbaum. Appl. Phys. Lett. **94**, 101915 (2009).
- [12] C. Roder, S.Einfeldt, S. Figge, D. Hommel. Phys. Rev. B **72**, 085221 (2005).
- [13] L.B. Freund, S. Suresh. Thin Film Materials. Stress, Defect Formation and Surface Evolution. Cambridge University Press (2003). 770 p.
- [14] H.J. McSkimin. J. Appl. Phys. **24**, 988 (1953).
- [15] G.F. Dirras, P. Djemia, Y. Roussigné, K.M. Jackson. Mat. Sci. Eng. A **387–389**, 302 (2004).
- [16] K. Kamitani, M. Grimsditch, J.C. Nipko, C.-K. Loong, M. Okada, I. Kimura. J. App. Phys. **82**, 6, 3152 (1997).
- [17] C. Deger, E. Born, H. Angerer, O. Ambacher, M. Stutzmann. Appl. Phys. Lett. **72**, 2400 (1998).
- [18] A.F. Wright. J. Appl. Phys. **82**, 6, 2833 (1997).
- [19] Z. Li, R.C. Bradt. J. Mater. Sci. **22**, 2557 (1987).
- [20] R.R. Reeber, K. Wang. MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. **6**, 3, 1 (2001).
- [21] H.W. Kunert, E. Lavitska. Cryst. Res. Tech. **36**, 8–10, 1045 (2001).
- [22] H.W. Kunert, J.-H.C. Schönfeldt. Thin Solid Films **428**, 15 (2003).
- [23] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. ФТП **47**, 1575 (2013).
- [24] В.В. Ратников, А.Е. Калмыков, А.В. Мясоедов, С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, Л.М. Сорокин. ПЖТФ **39**, 22, 25 (2013).
- [25] R.K. Annabattula, P.R. Onck. J. Appl. Phys. **109**, 033517 (2011).
- [26] B. Audoly. Phys. Rev. Lett. **83**, 20, 4124 (1999).
- [27] X. Gonze, B. Amadon, P.M. Anglade, J.-M. Beuken, F. Bottin, P. Boulanger, F. Bruneval, D. Caliste, R. Caracas, M. Cote, T. Deutsch, L. Genovese, Ph. Ghosez, M. Giantomassi, S. Goedecker, D. Hamann, P. Hermet, F. Jollet, G. Jomard, S. Leroux, M. Mancini, S. Mazevet, M.J.T. Oliveira, G. Onida, Y. Pouillon, T. Rangel, G.-M. Rignanese, D. Sangalli, R. Shaltaf, M. Torrent, M.J. Verstraete, G. Zérah, J.W. Zwanziger. Comp. Phys. Comm. **180**, 2582 (2009). www.abinit.org
- [28] A.A. Stekolnikov, J. Furthmüller, F. Bechstedt. Phys. Rev. B **65**, 115318 (2002).
- [29] T. Takai, T. Halicioglu, W.A. Tiller. Surf. Sci. **164**, 2–3, 341 (1985).
- [30] D. Holec, P.H. Mayrhofer. Scripta Mater. **67**, 760 (2012).
- [31] V. Jindal. Development of III-nitride nanostructures by metal-organic chemical vapor deposition. University at Albany, State University of New York, PhD Thesis (2008).
- [32] Z.Y. Huang, W. Hong, Z. Suo. J. Mech. Phys. Solids **53**, 2101 (2005).
- [33] V. Jindal, F. Shahedipour-Sandvik. J. App. Phys. **105**, 084902 (2009).
- [34] J. Kioseoglou, Ph. Komninou, Th. Karakostas. Phys. Status Solidi A **206**, 8, 1931 (2009).
- [35] J. Tersoff. Appl. Phys. Lett. **62**, 7, 693 (1993).