

06;07

Влияние параметров нитридации и начальных ростовых условий на полярность эпитаксиальных слоев GaN, выращенных молекулярно-пучковой эпитаксией с плазменной активацией азота на подложках Si(111)

© К.Ю. Шубина, Т.Н. Березовская, Д.В. Мохов,
А.М. Мизеров, Е.В. Никитина

Санкт-Петербургский национальный исследовательский академический университет РАН
E-mail: rein.raus.2010@gmail.com

Поступило в Редакцию 28 марта 2017 г.

Исследована зависимость кристаллографической полярности эпитаксиальных слоев GaN, полученных молекулярно-пучковой эпитаксией с плазменной активацией азота на подложках Si(111), от параметров нитридации и начальных условий роста. Разработана экспресс-методика определения полярности эпитаксиальных слоев GaN. Экспериментально установлено, что параметры нитридации кремниевой подложки не влияют на полярность слоя GaN. Показано, что температура нагрева подложки на этапе зарождения эпитаксиального слоя GaN является одним из факторов, определяющих его полярность.

DOI: 10.21883/PJTF.2017.21.45161.16799

Полупроводниковые материалы класса A^3N обладают набором уникальных свойств, имеющих огромное значение для создания приборов современной опто- и наноэлектроники. Одной из важнейших особенностей материалов A^3N с кристаллической решеткой типа вюрцита является кристаллографическая полярность. Она существенно влияет на кинетику роста, оптические и электрические свойства нитридных гетероструктур [1]. Поэтому контроль и возможность управления полярностью соединений A^3N необходимы для ее использования в

разработке конструкций компонентов современной электроники на основе материалов A^3N .

Поскольку естественные подложки для материалов A^3N в настоящее время являются весьма дорогостоящими, для эпитаксиального выращивания нитридов используются подложки SiC, $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ и Si(111). Управление полярностью детально изучено для синтеза GaN и AlN на подложках $c\text{-Al}_2\text{O}_3$, как методом молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ), так и методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений [2]. Однако вопрос управления полярностью эпитаксиальных слоев GaN, выращиваемых на подложках Si(111), пока недостаточно исследован.

Одной из главных технологических проблем синтеза эпитаксиальных слоев GaN на подложках Si(111) является значительное рассогласование параметров кристаллической решетки (16.9%), что ведет к высокой плотности дислокаций несоответствия в эпитаксиальном слое. Различие коэффициентов теплового расширения GaN и Si(111) приводит к возникновению дополнительных напряжений в эпитаксиальной структуре при ее остывании. Не менее важной проблемой является взаимодиффузия атомов Si и Ga при температурах роста GaN, характерных для МПЭ ($T_{sub} > 660^\circ\text{C}$). Кроме того, при эпитаксиальном росте GaN непосредственно на подложке Si(111) может наблюдаться локальное травление ее поверхности с образованием макроскопических пустот на гетерогранице GaN/Si(111) [3]. Одним из способов решения вышеперечисленных проблем является формирование тонкого слоя Si_xN_y на поверхности подложки Si(111) непосредственно перед ростом GaN [4].

В настоящей работе проведена серия экспериментов по определению полярности для эпитаксиальных структур GaN/ Si_xN_y /Si(111). Целью экспериментов было выявление зависимости полярности эпитаксиального слоя GaN от параметров нитридации подложки Si(111) и начальных условий роста. Все исследуемые образцы были получены методом молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией азота (МПЭ-ПА) на установке Veeco Gen 200. Рост слоев GaN производился на высокоомных подложках Si(111), предварительно прошедших химическую обработку по методу Шираки [5]. Непосредственно перед ростом GaN подложки Si(111) были нитридизированы при различных условиях в потоке активированного азота в ростовой камере установки МПЭ-ПА с целью формирования тонкого зародышевого слоя

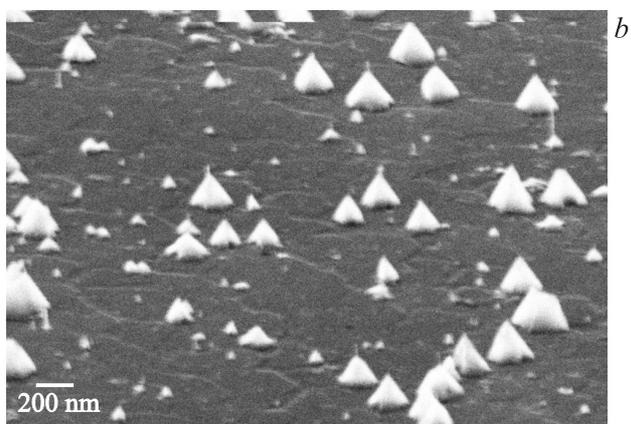
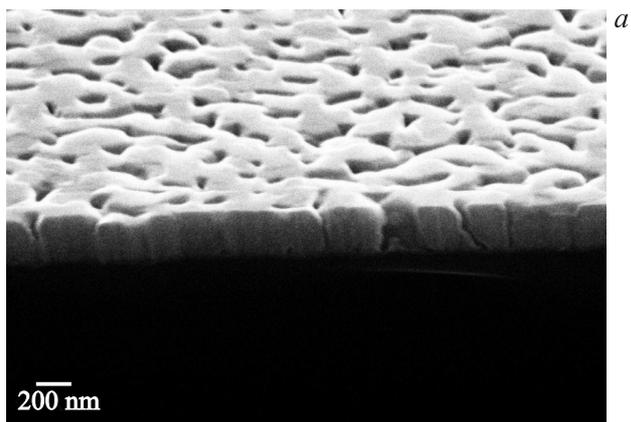
Описание исследованных образцов GaN/Si_xN_y/Si(111) и результаты экспериментов по определению кристаллографической полярности ($F_{\text{Ga}}/F_{\text{N}}$ — отношение потоков галлия и азота)

Номер образца	Параметры нитридации	Начальные ростовые условия	Полярность
1	$T_{\text{sub}} = 537^\circ\text{C}$, $t = 10 \text{ min}$	$F_{\text{Ga}}/F_{\text{N}} \approx 0.5$; $T_{\text{sub}} = 536^\circ\text{C}$	Ga
2	$T_{\text{sub}} = 525^\circ\text{C}$, $t = 20 \text{ min}$	$F_{\text{Ga}}/F_{\text{N}} \approx 0.5$; $T_{\text{sub}} = 525^\circ\text{C}$	Ga
3	$T_{\text{sub}} = 546^\circ\text{C}$, $t = 20 \text{ min}$	$F_{\text{Ga}}/F_{\text{N}} \approx 0.5$; $T_{\text{sub}} = 450^\circ\text{C}$	Ga
4	$T_{\text{sub}} = 539^\circ\text{C}$, $t = 60 \text{ min}$	$F_{\text{Ga}}/F_{\text{N}} \approx 0.5$; $T_{\text{sub}} < 400^\circ\text{C}$	N
5	$T_{\text{sub}} = 840^\circ\text{C}$, $t = 30 \text{ min}$	$F_{\text{Ga}}/F_{\text{N}} \approx 0.5$; $T_{\text{sub}} < 400^\circ\text{C}$	N
6	$T_{\text{sub}} = 840^\circ\text{C}$, $t = 30 \text{ min}$	$F_{\text{Ga}}/F_{\text{N}} \approx 0.5$; $T_{\text{sub}} = 600^\circ\text{C}$	Ga
7	$T_{\text{sub}} = 840^\circ\text{C}$, $t = 45 \text{ min}$	$F_{\text{Ga}}/F_{\text{N}} \approx 1$; $T_{\text{sub}} = 700^\circ\text{C}$	Ga
8	$T_{\text{sub}} = 850^\circ\text{C}$, $t = 45 \text{ min}$	$F_{\text{Ga}}/F_{\text{N}} \approx 0.5$; $T_{\text{sub}} = 550^\circ\text{C}$	Ga
9	$T_{\text{sub}} = 840^\circ\text{C}$, $t = 60 \text{ min}$	$F_{\text{Ga}}/F_{\text{N}} \approx 0.5$; $T_{\text{sub}} = 700^\circ\text{C}$	Ga
10	$T_{\text{sub}} = 840^\circ\text{C}$, $t = 30 \text{ min}$	$F_{\text{Ga}}/F_{\text{N}} \approx 1$; $T_{\text{sub}} = 550^\circ\text{C}$	Ga
11	$T_{\text{sub}} = 840^\circ\text{C}$, $t = 120 \text{ min}$	$F_{\text{Ga}}/F_{\text{N}} \approx 0.5$; $T_{\text{sub}} = 600^\circ\text{C}$	Ga

Si_xN_y/Si(111). Параметры нитридации и начальные ростовые условия эпитаксиальной пленки GaN для каждого образца отражены в таблице.

Для определения полярности полученных образцов была разработана экспресс-методика, позволяющая в течение 5 min определить полярность эпитаксиальной пленки GaN (заявка на патент № 2016144845 от 15.11.2016). Суть методики заключается в анизотропии травления эпитаксиальных слоев GaN различной полярности в горячем растворе KOH:H₂O (1:5). В результате травления можно наблюдать изменение морфологии поверхности у N-полярных слоев, в то время как поверхность и толщина Ga-полярных слоев остается без изменений. Изменением морфологии считается увеличение шероховатости поверхности на порядок и более в результате появления пирамидальных образований. Наблюдение морфологии поверхности образцов проводилось с помощью профилометра Ambios Technology XP-1 и растрового электронного микроскопа Zeiss Supra 25.

Согласно разработанной методике была проведена серия экспериментов по исследованию полярности эпитаксиального слоя GaN в полученных структурах GaN/Si_xN_y/Si(111). На рисунке, *a, b*, представлены РЭМ-изображения N-полярного слоя GaN. В результате



РЭМ-изображения поверхности N-полярного (*a, b*) и Ga-полярного (*c, d*) образцов GaN/Si_xN_y. *a, c* — до травления, *b, d* — после травления в горячем растворе KOH:H₂O (1:5).

травления в горячем растворе KOH:H₂O (1:5) на поверхности образца сформировались хорошо выраженные пирамидки (рисунок *b*), и шероховатость поверхности многократно возросла. Это свидетельствует об N-полярности образца. На рисунке *c, d* продемонстрированы

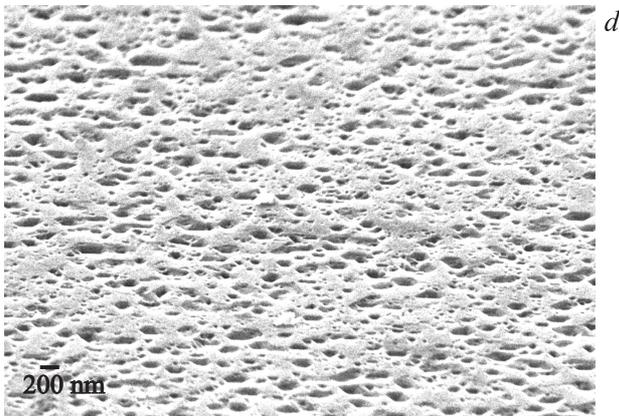
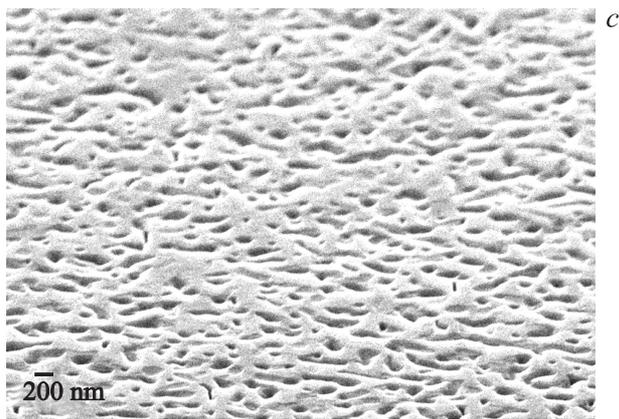


Рисунок (продолжение).

РЭМ-изображения поверхности Ga-полярного образца. Несмотря на Ga-полярность, после травления можно наблюдать некоторые изменения морфологии поверхности в виде гексагональных ямок (рисунок, *d*). Первопричиной их появления может быть травление различного вида структурных дефектов, присутствующих в эпитаксиальном слое GaN: дислокаций [6], нанотрубок [7] или инверсионных доменов [8]. В то же

4* Письма в ЖТФ, 2017, том 43, вып. 21

время морфология бездефектных областей и толщина эпитаксиального слоя остались без изменений, что свидетельствует о Ga-полярности образца.

Полученные данные о полярности каждого образца приведены в таблице. Следует отметить, что для N-полярного образца № 4 буферный слой Si_xN_y был выращен в „низкотемпературном“ режиме нитридации кремниевой подложки (см. таблицу). В то же время для формирования буферного слоя образца № 5 (N-полярный) был использован „высокотемпературный“ режим нитридации. Аналогичная ситуация наблюдается и для группы Ga-полярных образцов. Таким образом, оказалось невозможным установить взаимосвязь между режимом нитридации кремниевой подложки и кристаллографической полярностью эпитаксиального слоя GaN. Однако, согласно [9,10], температура подложки Si(111) в процессе нитридации влияет на морфологию буферного слоя Si_xN_y . Он может быть аморфным при осуществлении „низкотемпературной“ и кристаллическим в случае „высокотемпературной“ нитридации. Длительность процесса нитридации влияет на однородность и непрерывность слоя Si_xN_y . Таким образом, влияние параметров нитридации кремниевой подложки на кристаллографическую полярность эпитаксиальных слоев GaN экспериментально не было выявлено.

С другой стороны, N-полярные образцы были получены с использованием пониженной температуры подложки ($T_{sub} < 400^\circ\text{C}$) на этапе зарождения эпитаксиального слоя GaN. Соответствующий температурный диапазон нагрева подложки для Ga-полярных образцов составил $450\text{--}700^\circ\text{C}$. Очевидно, что температура подложки на этапе зарождения эпитаксиального слоя GaN влияет на его полярность. Это можно объяснить следующими предположениями. При высоких температурах упругие напряжения, вызванные рассогласованием кристаллических решеток GaN и Si(111), приводят к увеличению свободной энергии пленки GaN. Это ведет к разложению GaN и повышенному переиспарению атомов N. Для атомов Ga скорость переиспарения в диапазоне температур $450\text{--}700^\circ\text{C}$ можно считать пренебрежимо малой. Поэтому можно говорить о накоплении атомов Ga на поверхности нитридованной подложки Si(111) на начальной стадии эпитаксиального роста GaN. Это приводит к формированию пленки GaN с Ga-полярностью, что было показано экспериментально. Схожий эффект накопления Al на начальной стадии роста AlN

на нитризованных подложках Si(111) при МПЭ-ПА наблюдался в работе [11]. Однако в данной работе накопление Al приводило к формированию N-полярных слоев AlN. Для низких температур зарождения GaN ($T_{sub} < 400^\circ\text{C}$) значения свободной энергии атомов меньше и скорость переиспарения атомов N с поверхности растущего слоя уменьшается. Следовательно, накопления Ga на поверхности не происходит, и рост идет в единичных или N-обогащенных стехиометрических условиях. В результате формируется N-полярный слой GaN.

Таким образом, экспериментально показано, что параметры нитридации подложки Si(111) не влияют на полярность эпитаксиального слоя GaN. Выявлено, что температура подложки на этапе зарождения GaN является одним из факторов, определяющих полярность растущего эпитаксиального слоя. Нагрев кремниевой подложки выше $T_{sub} = 450^\circ\text{C}$ на начальном этапе роста позволяет получить Ga-полярный слой GaN. Результатом использования пониженной температуры на этапе зарождения слоя GaN является N-полярность эпитаксиального слоя.

Результаты получены в рамках выполнения государственного задания Министерства образования и науки РФ № 16.9789.2017/БЧ.

Список литературы

- [1] Hellman E.S. // MRS Int. J. Nitride Semicond. Res. 1998. V. 3. P. 1–11.
- [2] Stutzmann M., Ambacher O., Eickhoff M., Karrer U., Lima Pimenta A., Neuberger R., Schalwig J., Dimitrov R., Schuck P.J., Grober R.D. // Phys. Status Solidi B. 2001. V. 228. P. 505–512.
- [3] Sobanska M., Klosek K., Zytkeiwicz Z.R., Borysiuk J., Witkowski B.S., Lusakowska E., Reszka A., Jakiela R. // Cryst. Res. Technol. 2012. V. 47. P. 307–312.
- [4] Kumar M., Rajpalke M.K., Roul B., Bhat T.N., Sinha N., Kalghatgi A.T., Krupanidhi S.B. // Appl. Surf. Sci. 2011. V. 257. P. 2107–2110 .
- [5] Ishizaka A., Shiraki Y. // J. Electrochem. Soc. 1986. V. 133. P. 666–671.
- [6] Visconti P., Huang D., Reshchikov M.A., Yun F., Cingolani R., Smith D.J., Jasinski J., Swider W., Liliental-Weber Z., Morkoc H. // Mater. Sci. Eng. B. 2002. V. 93. P. 229–233.
- [7] Hong S.K., Yao T., Kim B.J., Yoon S.Y., Kim T.I. // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 77. P. 82-84.

- [8] *Ng H.M., Weimann N.G., Chowdhury A.* // J. Appl. Phys. 2003. V. 94. P. 650–653.
- [9] *Gangopadhyay S., Schmidt T., Falta J.* // Phys. Status. Solidi B. 2006. V. 243. P. 1416–1420.
- [10] *Mizerov A.M., Timoshnev S.N., Nikitina E.V., Lazarenko A.A.* Role of Si_xN_y interlayer in growth kinetics of GaN on Si(111) during plasma-assisted molecular beam epitaxy // 24th Int. Symp. „Nanostructures: Physics and Technology“. St. Petersburg, Russia, 2016.
- [11] *Yamabe N., Yamamoto Y., Ohachi T.* // Phys. Status Solidi C. 2011. V. 8. P. 1552–1555.