

# Анизотропные напряжения в слоях GaN(11 $\bar{2}$ 0) на подложке *r*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при хлорид-гидридной газофазной эпитаксии

© В.Н. Бессолов, Е.В. Коненкова<sup>✉</sup>, Н.В. Середова, В.Н. Пантелеев, М.П. Щеглов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>✉</sup> E-mail: lena@triat.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 18 октября 2021 г.

В окончательной редакции 10 ноября 2021 г.

Принята к публикации 10 ноября 2021 г.

Сообщается о росте неполярных GaN(11 $\bar{2}$ 0) структур методом хлорид-гидридной газофазной эпитаксии с использованием буферного слоя AlN, синтезированного методом эпитаксии из металлоорганических соединений на подложке *r*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Показано, что упругие напряжения в структуре GaN(11 $\bar{2}$ 0)/*r*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в направлении осей „с“ и „а“ слоя различаются, коррелируют с величинами полуширин кривых качания спектров рентгеновской дифракции в этих направлениях и обусловлены анизотропией коэффициентов термического расширения решеток как слоя, так и подложки.

**Ключевые слова:** неполярный нитрид алюминия, анизотропия напряжений в слое.

DOI: 10.21883/FTP.2022.03.52108.9758

## 1. Введение

Полупроводники группы III-нитридов и их соединений перспективны для оптико-электронных применений, для мобильной связи [1]. Основываясь на хорошо зарекомендовавшем себя опыте при создании AlGaAs/GaAs-транзисторов, простым, но многообещающим решением является выращивание неполярных гетероструктур AlGaIn/GaN с модуляционным легированием, и тогда плотность двумерных носителей заряда можно настроить просто путем оптимизации уровня легирования в барьере AlGaIn [2].

Однако транзисторы, которые в настоящее время получают на основе квантово-размерного гексагонального GaN, испытывают проблемы из-за квантово-ограниченного эффекта Штарка, который индуцируется спонтанной поляризацией и пьезоэлектрическим полем.

Известно, что этот негативный эффект может быть сведен к минимуму за счет использования неполярных подложек GaN [3]. Одним из известных методов изготовления неполярных подложек является разрезание объемного полярного GaN вдоль неполярного направления [4]. Однако этот метод не подходит для коммерческих целей из-за его низкой производительности и ограничений по размерам. Наиболее популярными способами изготовления неполярных квазиподложек является гетероэпитаксиальное выращивание неполярного GaN на чужеродных подложках с использованием осаждения из металлоорганических соединений (MOCVD) [5], метод молекулярно-лучевой эпитаксии (MBE) [6] и метод хлорид-гидридной газофазной эпитаксии (HVPE) [7].

Среди этих методов HVPE является наиболее перспективным для технологии подложек, поскольку он обеспечивает высокую производительность для получения толстых слоев и относительно хорошее каче-

ство кристаллов. Однако электрические и структурные свойства неполярных слоев GaN, выращенных HVPE с высокими скоростями роста, как правило, имеют худшие параметры, чем у слоев GaN, выращенных методами MOCVD и MBE. Тем не менее в последнее время росту неполярных слоев методом HVPE уделяется особое внимание [8].

Как правило, неполярный GaN, выращенный на сапфире без каких-либо дополнительных буферных слоев, демонстрирует высокую плотность дефектов (плотность дислокаций  $> 10^{10}/\text{см}^2$ ). Поэтому обычно применяют буферные слои, подобранные с наилучшими условиями сопряжения слой — подложка, и стараются подобрать условия роста неполярного GaN таким образом, чтобы получить слои с низкой плотностью дефектов [9].

## 2. Методика эксперимента

Данная работа посвящена получению неполярного GaN на сапфировой подложке комбинированным методом: в начале при высокой температуре методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений (MOCVD) формировали буферный AlN-слой, затем этот слой охлаждали до комнатной температуры, и наконец, методом хлорид-гидридной газофазной эпитаксии (HVPE) выращивали слой GaN(11 $\bar{2}$ 0) при высокой температуре. Затем устанавливалась взаимосвязь рентгеноструктурных характеристик слоя с анизотропным характером деформации, вызванной различиями коэффициентов термического расширения решеток как слоя, так и подложки. Рентгенодифракционные и люминесцентные свойства неполярных слоев GaN сравнивались со свойствами полярного GaN(0001), синтезированного методом хлорид-гидридной газофазной эпитаксии (HVPE) по стандартной технологии на подложке

**Таблица 1.** FWHM рентгеновской дифракции  $\omega_\theta$ , толщина слоев  $h$  для неполярного GaN(1120), синтезированного разными методами

	Публикация	Год	Слой/подложка	Толщина, мкм	$\omega_\theta$ , arcsec	Метод
1	Наша работа	2021	GaN(1120) на AlN(MOCVD)/r-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19	900 GaN(0002) 1760 GaN(1120)	HVPE
2	[12]	2021	GaN(1120) на r-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	~ 1	2426 GaN(0002) 2963 GaN[1120]	MBE
3	[7]	2008	GaN(1120) на r-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50	2000	HVPE
4	[5]	2006	GaN(1120) на LT-GaN/r-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.5	1008–1548	MOCVD
5	[13]	2005	GaN(1120) на DC-AlN/r-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	1100	HVPE

сапфира (0001). Предварительно сапфировые подложки подвергались термической очистке при температуре эпитаксии в среде H<sub>2</sub> в течение 10 мин. Эпитаксиальный рост буферного слоя AlN толщиной 40–50 нм проводился методом MOCVD при температуре 1080°C аналогично [10]. Эпитаксиальный рост неполярных слоев осуществлялся на подложках сапфира — r-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) методом HVPE при соотношении газового потока в зоне роста — H<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> = 2 : 1, при температуре — 1050°C со скоростью потоков HCl и NH<sub>3</sub> — 1.7 и 2.4 л/мин соответственно, аналогично [11]. Толщина слоев GaN была 19 мкм. Структуры исследовались методом рентгеновской дифрактометрии, в котором кривые качания регистрировались для симметричного (0002) и кососимметричного (1120) брэгговских рефлексов в режиме двухкristальной ( $\omega$ )-скан схемы дифракции и методом фотолуминесценции при  $T = 80$  К.

### 3. Экспериментальные результаты и обсуждение

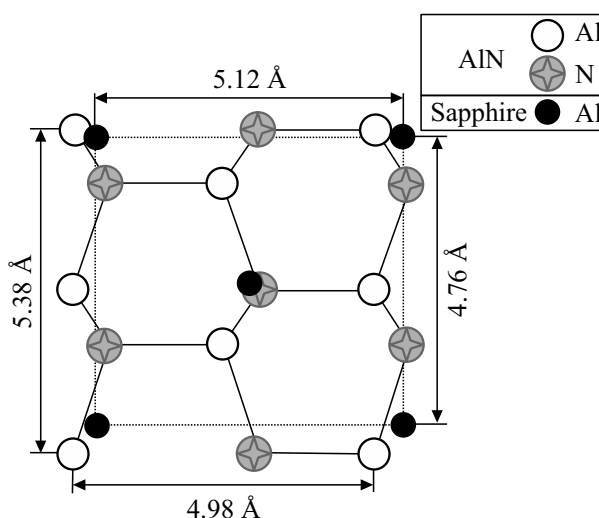
Результаты рентгенодифракционных измерений GaN(1120), а именно полуширина кривой качания спектров рентгеновской дифракции вдоль различных направлений кристалла (FWHM- $\omega_\theta$ ), отображены в табл. 1, где они сравниваются с литературными данными для слоев, выращенных методами HVPE, MOCVD, MBE.

Как известно [7], величина  $\omega_\theta$  уменьшается по мере удаления от гетерограницы, поэтому сравнивать эти величины можно только с учетом толщины слоя. Видно, что  $\omega_\theta$  в плоскостях GaN(0002) и GaN(1120) в наших экспериментах при сопоставимых толщинах слоев имеет меньшую величину  $\omega_\theta$ , чем данные, приведенные в литературе (см. табл. 1). Это преимущество базируется в основном на особенностях зарождения слоя AlN методом MOCVD при высокой температуре и последующем охлаждении слоя до комнатной температуры.

Как известно, при синтезе GaN(0001) на подложке Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) несоответствие решеток в плоскости составляет ~ 13.8% [14]. При синтезе буферного AlN

на подложке r-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> решетки различаются как в направлении [0001], так и в [1100] слоя (рис. 1). Такое различие приводит к формированию поликристаллического зародышевого слоя, который при охлаждении от температуры эпитаксии MOCVD до комнатной и последующем нагревании до температуры эпитаксии HVPE претерпевает воздействие из-за различия коэффициентов термического расширения, что, по нашему мнению, приводит к возникновению ориентированных зародышей неполярного AlN.

При синтезе GaN(1120) на темплайте AlN/r-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> из-за несоответствия параметров решетки по оси „с“ и оси „а“ рост слоя происходит по островковому механизму при образовании вытянутых вдоль оси „с“ зародышей GaN(1120). Рентгенодифракционный анализ слоев показал, что они имеют полуширину кривой рентгеновской дифракции  $\omega_\theta \sim 900$  arcsec для GaN(0002) и  $\omega_\theta \sim 1760$  arcsec для GaN(1120) (см. табл. 1). Полуширина кривой рентгеновской дифракции полярного GaN(0002), синтезированного в одном процессе на сапфировой подложке Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001), была  $\omega_\theta = 300$  arcsec.

**Рис. 1.** Схематическое изображение сопряжения буферного слоя AlN на подложке r-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Таблица 2.** Параметры уравнения (1) для „а“ и „с“ направлений Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Направление	A, 1/К	B, 1/К	C, 1/К	D, 1/К
„а“	$7.008 \cdot 10^{-6}$	$8.496 \cdot 10^{-10}$	$1.862 \cdot 10^{-6}$	$4.18 \cdot 10^{-3}$
„с“	$7.588 \cdot 10^{-6}$	$10.169 \cdot 10^{-10}$	$1.948 \cdot 10^{-6}$	$4.29 \cdot 10^{-3}$

Поверхностная диффузия адатомов Al и Ga по поверхности AlN и GaN играет важную роль при зарождении и роста полуполярных слоев на структурированных подложках. Известно, что величина свободного пробега адатома Ga по поверхности GaN различается для полярной (0001) и полуполярной (10 $\bar{1}1$ ) граней GaN при MOCVD эпитаксии и составляет 535 и 1430 нм соответственно [15].

Мы предполагаем, что и при HVPE эпитаксии на поверхности (11 $\bar{2}0$ ) по сравнению с поверхностью (0001) диффузионная длина адатома Ga так же больше, и это приводит в методе HVPE к укрупнению зародившихся островков в более массивные блоки GaN(11 $\bar{2}0$ ).

При гетероэпитаксии слоев на подложке с большим рассогласованием параметров решеток при зарождении слоев происходит, как правило, релаксация напряжений в слое с образованием дислокаций и дефектов, а напряжения в слое и подложке возникают за счет различия коэффициентов термического расширения при охлаждении гетероструктуры [16].

Величина упругих напряжений в структуре, которые возникают при охлаждении от температуры эпитаксии до комнатной, зависит от различия коэффициентов термического расширения GaN и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\Delta\alpha = \alpha_{\text{GaN}}^1 - \alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3}^s$  в двух перпендикулярных направлениях: вдоль направления „а“ и вдоль направления „с“ слоя (рис. 2). Как известно, сапфировая подложка Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> имеет разные коэффициенты термического расширения в направлениях, параллельных оси „с“ и оси „а“ [17]. В температурной области 300–1473 К коэффициент термического расширения подложки  $\alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3}^s$  можно выразить в виде [17]

$$\alpha(T) = A + B \cdot T - C \cdot \exp(-DT) \left[ \frac{1}{\text{К}} \right], \quad (1)$$

где коэффициенты A, B, C, D определяются для осей „а“ и „с“ (см. табл. 2).

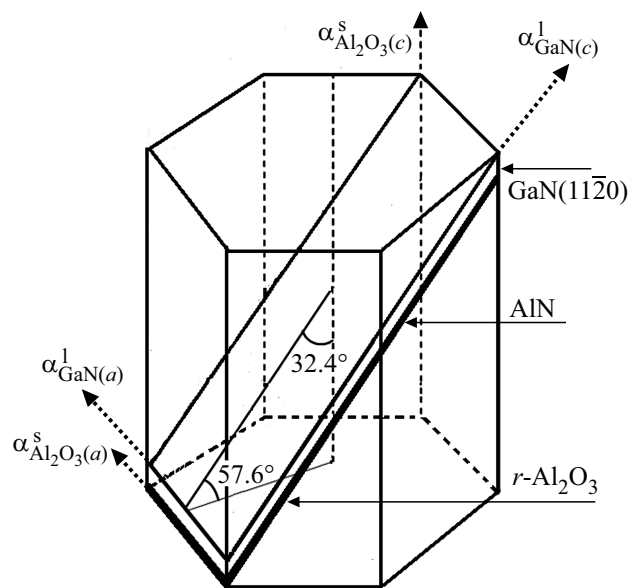
Оценка по формуле (1) показала, что в сапфировой подложке коэффициенты термического расширения различаются: в направлении осей „а“ и „с“:  $\alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3(a)}^s = 6.86 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ ,  $\alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3(c)}^s = 7.35 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ , соответственно.

В слое GaN(11 $\bar{2}0$ ) коэффициенты термического расширения тоже различаются в направлении осей „а“ —  $\alpha_{\text{GaN}(a)}^1 = 5.6 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$  [18] и „с“ —  $\alpha_{\text{GaN}(c)}^1 = 4.8 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$  [19]. Тогда, согласно [20], напряжение, возникающее при охлаждении в гетероструктуре из-за разницы коэффициентов термического расширения

в направлениях „а“ и „с“, можно оценить из выражения (2)

$$\sigma_{\Delta\alpha} \approx \frac{E}{1-\nu} \times \Delta\alpha\Delta T, \quad (2)$$

где  $E = 295 \text{ ГПа}$  и  $\nu = 0.25$ , а  $\Delta T$  — разница между температурой эпитаксии и комнатной  $\Delta T = 1020^\circ\text{C}$ . В данном выражении используется величина  $\Delta\alpha$  — разница между коэффициентами термического расширения, которая различается в направлении „а“ и „с“. Мы оценили по формуле (2) упругие напряжения, которые могут возникать при охлаждении неполярной структуры в направлении оси „а“, и получили величину  $\sigma_a = -0.45 \text{ ГПа}$ . Направления осей „с“ подложки r-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и слоя GaN(11 $\bar{2}0$ ) различаются на угол 32.4° (рис. 2), а из литературных данных известны для сапфировой подложки только коэффициенты термического расширения в направлении „а“ и „с“, то при оценке напряжений в гетероструктуре необходимо сравнивать коэффициент термического расширения r-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в направлении „с“ слоя GaN(11 $\bar{2}0$ ) —  $\alpha_{\text{GaN}(c)}^1$ . При оценке мы полагали величину коэффициента термического расширения сапфира в направлении под углом в 32.4° к направлению оси „с“ подложки, равной  $\alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3(c)}^s = 7.0 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ . Напряжение для такой структуры оказалось равным  $\sigma_c = -0.88 \text{ ГПа}$ . Слой GaN(11 $\bar{2}0$ ),



**Рис. 2.** Схематическое изображение взаимосвязи слоя GaN(11 $\bar{2}0$ ) и подложки r-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и коэффициентов термического расширения подложки и слоя в направлениях „а“ и „с“.

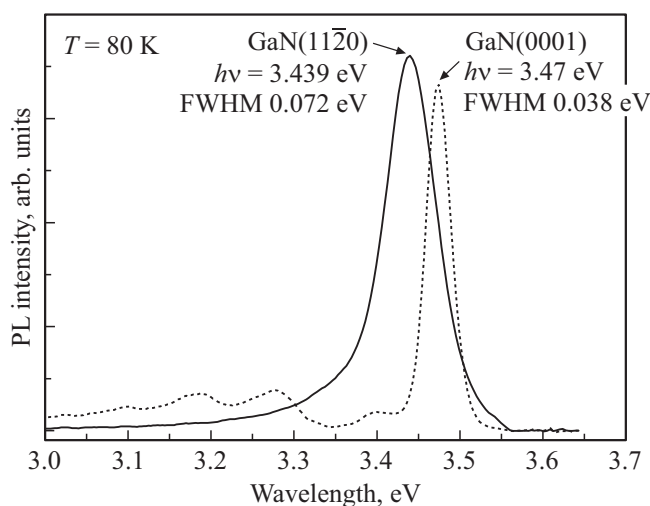


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции слоев GaN(0001) и GaN(1120).

синтезированный на подложке *r*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, имеет анизотропию напряжений сжатия. При синтезе слоя GaN(0001) на подложке Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) экспериментально определенная величина напряжений была  $\sigma_a = -0.7$  ГПа [13], что больше, чем при охлаждении неполярного GaN на подложке *r*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в направлении оси „а“. Это можно объяснить вкладом дополнительных напряжений в полярной структуре из-за различия постоянных решеток при температуре эпитаксии, присущих „квазидвумерному“ механизму зарождения слоя. Итак, сравнивая экспериментальные данные рентгеноструктурных измерений и оценки напряжений, видно, что величина напряжений в направлении оси „а“ в 1.95 раза меньше, чем в направлении оси „с“. Величина же полуширины кривой качания спектров рентгеновской дифракции в направлении оси „а“ так же меньше, чем в направлении оси „с“ в  $\sim 1.95$  раза.

Спектры фотолюминесценции (PL) представляют особый интерес из-за их связи с наличием дефектов и напряжений (рис. 3). Спектр полярного GaN состоит из линии излучения с энергией максимума спектра  $h\nu = 3.47$  эВ и шириной спектра половины ее высоты FWHM = 38 мэВ, а в спектре неполярного GaN(1120) линия PL образца имеет энергию максимума спектра  $h\nu = 3.439$  эВ с FWHM = 72 мэВ. В спектрах люминесценции GaN-кристаллов обычно наблюдают несколько линий, связанных с дефектами, возникающими при гетероэпитаксии (BSFs I<sub>1</sub>- и BSF I<sub>2</sub> basal-plane stacking faults) [21]. Для гексагональной структуры GaN характерны следующие типы дефектов упаковки в плоскости (0001), характеризующиеся различными векторами смещения: I<sub>1</sub> ( $R = 1/3[01\bar{1}0] + 1/2[0001]$ ), I<sub>2</sub> ( $R = 1/3[01\bar{1}0]$ ) и E ( $R = 1/2[0001]$ ) [22].

Наиболее распространенный тип дефектов упаковки I<sub>1</sub> наблюдается при формировании трехмерных зародышей по механизму Volmer-Weber [23]. Экспе-

риментально показано, что люминесценция в интервале  $h\nu = 3.40$ – $3.42$  эВ относится к типу дефектов I<sub>1</sub> [24]. Сравнивая наши экспериментальные данные с литературными, можно заключить, что люминесценция GaN(1120) слоя так же обусловлена I<sub>1</sub> дефектами, которые связаны с напряжениями в дефектах упаковки слоя. Пик на 3.47 эВ в полярной структуре обычно связывают с полосой рекомбинации свободных электронов.

## 4. Заключение

Мы считаем, что выращивание слоев GaN(1120) таким комбинированным методом является перспективным направлением для разработки неполярных подложек. Различие данных полуширин кривой рентгеновской дифракции направлений „а“ и „с“ находится в определенной связи с изменениями напряжений в этих же направлениях и обусловлено анизотропией коэффициентов термического расширения решеток как подложки *r*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, так и неполярного слоя GaN(1120).

## Финансирование работы

Исследования частично выполнены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 20-08-00096.

## Благодарности

Авторы благодарят С.Н. Родина за нанесение буферного слоя AlN.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] M. Khan, J.N. Kuznia, A.R. Bhattarai, D.T. Olson. Appl. Phys. Lett., **62**, 1786 (1993).
- [2] M.A. Alim, A.Z. Chowdhury, Sh. Islam, Ch. Gaquiere, G. Crupi. Electronics, **10**, 1115 (2021).
- [3] K.J. Singh, Y.-M. Huang, T. Ahmed, A.-Ch. Liu, S.-W. Huang, Chen, F.-J. Liou, T. Wu, Ch.-Ch. Lin, Ch.-W. Chow, G.-R. Lin, H.-Ch. Kuo. Appl. Sci., **10**, 7384 (2020).
- [4] T. Paskova, R. Kroeger, D. Hommel, P.P. Paskov, B. Monemar, E. Preble, A. Hanser, N.M. Williams, M. Tutor. Phys. Status Solidi C, **4**, 25369 (2007).
- [5] X. Ni, Y.Fu, Y.T. Moon, N. Biyikli, H. Morkoc. J. Cryst. Growth, **290**, 166 (2006).
- [6] R.K. Pant, D.K. Singh, B. Roul, A.M. Chowdhury, G. Chandan, K.K. Nanda, S.B. Krupanidhi. Phys. Status Solidi A, **216**, 1900171 (2019).
- [7] A.A. Donskov, L.I. D'yakonov, A.V. Govorkov, Y.P. Kozlova, S.S. Malakhov, A.V. Markov, M.V. Mezhenyi, V.F. Pavlov, A.Y. Polyakov, N.B. Smirnov, T.G. Yugova, S.J. Pearton. J. Vac. Sci. Technol. B, **26** (6), 1937 (2008).
- [8] M. Lee, M. Yang, S. Park. Cryst. Eng. Commun., **20**, 1 (2018).

- [9] J. Yang, T. Wei, Q. Hu, Z. Huo, B. Sun, R. Duan, J. Wang. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **29**, 357 (2015).
- [10] V. Bessolov, A. Kalmykov, E. Konenkova, S. Kukushkin, A. Myasoedov, N. Poletaev, S. Rodin. *J. Cryst. Growth*, **457**, 202 (2017).
- [11] С.А. Смирнов, В.Н. Пантелеев, Ю.В. Жиляев, С.Н. Родин, А.С. Сегаль, Ю.Н. Макаров, А.В. Буташин. *ЖТФ*, **78** (12), 70 (2008).
- [12] V. Aggarwal, C. Ramesh, P. Tyagi, S. Gautam, A. Sharma, S. Husale, M.S. Kumar, S.S. Kushvaha. *Mater. Sci. Semicond. Proc.*, **125**, 105631 (2021).
- [13] T. Paskova, V. Darakchieva, P.P. Paskov, J. Birch, E. Valcheva, P.O.A. Persson, B. Arnaudov, S. Tungasmitt, B. Monemar. *J. Cryst. Growth*, **281**, 55 (2005).
- [14] H. Shin, K. Jeon, Y. Jang, M. Gang, M. Choi, W. Park, K. Park. *J. Korean Phys. Soc.*, **63** (8), 1621 (2013).
- [15] T. Narita, T. Hikosaka, Y. Honda, M. Yamaguchi, N. Sawaki. *Phys. Status Solidi C*, **0** (7), 2154 (2003).
- [16] В.Н. Бессолов, Е.В. Коненкова, В.Н. Пантелеев. *ЖТФ*, **90** (12), 123 (2020).
- [17] G. Grabowski, R. Lach, Z. Pedzich, K. Swierczek, A. Wojteczko. *Arch. Civil Mechan. Engin.*, **18**, 188 (2018).
- [18] W. Qian, M. Skowronski, G.R. Rohrer. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **423**, 475 (1996).
- [19] K. Wang, R.R. Reeber. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **482**, 863 (1998).
- [20] H.P. Maruska, J.J. Tietjen. *Appl. Phys. Lett.*, **15**, 327 (1969).
- [21] J. Lahnemann, U. Jahn, O. Brandt, T. Flissikowski, P. Dogan, H.T. Grahn. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **47**, 423001 (2014).
- [22] C.M. Drum. *Phil. Mag.*, **11** (110), 313 (1965).
- [23] P. Vennégués, J.M. Chauveau, Z. Bougrioua, T. Zhu, D. Martin, N. Grandjean. *J. Appl. Phys.*, **112**, 113518 (2012).
- [24] M. Albrecht, S. Christiansen, G. Salviati, C. Zanotti-Fregonara, Y.T. Rebane, Y.G. Shreter, M. Mayer, A. Pelzmann, M. Kamp, K.J. Ebeling, M.D. Bremser, R.F. Davis, H.P. Strunk. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **468**, 293 (1997).

Редактор Г.А. Оганесян

## Anisotropic stresses in GaN(11 $\bar{2}$ 0) layers on an *r*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrate during hydride vapor phase epitaxy

V.N. Bessolov, E.V. Konenkova, N.V. Seredova,  
V.N. Panteliev, M.E. Scheglov

loffe Institute,  
194021 St. Petersburg, Russia

**Abstract** It has been reported the growth of nonpolar GaN(11 $\bar{2}$ 0) structures by hydride vapor phase epitaxy, which used an AlN buffer layer synthesized by epitaxy from organometallic compounds on an *r*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrate. It has been shown that the elastic stresses in the GaN(11 $\bar{2}$ 0)/*r*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> structure in the direction of the „*c*“ and „*a*“ axes of the layer differ, correlate with the values of the full width at half maximum of the X-ray diffraction spectra in these directions and are due to the anisotropy of the thermal expansion coefficients of the lattice, both the layer and the substrate.