

06.5

Влияние морфологии буферного слоя AlN на структурное качество полуполярного слоя GaN, выращенного на подложке Si(001), по данным просвечивающей электронной микроскопии

© Д.А. Кириленко, А.В. Мясоедов, А.Е. Калмыков, Л.М. Сорокин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: aekalm@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 21 июня 2021 г.

В окончательной редакции 9 декабря 2021 г.

Принято к публикации 18 декабря 2021 г.

Методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения проведено исследование структурных особенностей интерфейса между полуполярным слоем нитрида галлия и буферным слоем нитрида алюминия, выращенных на комбинированной подложке SiC/Si(001) с разориентацией 7° . Выявлено влияние морфологии интерфейса на структурное качество слоя нитрида галлия: фасетированная структура поверхности буферного слоя снижает плотность прорастающих дислокаций.

Ключевые слова: полуполярный GaN, просвечивающая электронная микроскопия, дислокация, подложка Si(001).

DOI: 10.21883/PJTF.2022.05.52159.18932

Соединения Al/Ga/In–N (III-нитриды) и их сплавы являются прямозонными полупроводниками с шириной запрещенной зоны от 0.7 eV для InN до 6.2 eV для AlN [1]. В связи с этим III-нитриды представляют собой перспективные материалы для создания оптоэлектронных устройств в широком спектральном диапазоне. В настоящее время подложки из GaN для гомоэпитаксии очень дороги. Поэтому синтез III-нитридов осуществляется посредством гетероэпитаксии с использованием в качестве подложек сапфира или карбида кремния, недостатками которых являются относительно высокая цена и небольшой диаметр. Кремниевые пластины на данный момент обладают большими размерами, использование пластин ориентации (001) дает возможность интеграции в хорошо развитую кремниевую технологию. К сожалению, существенное рассогласование решеток и значительная разница между коэффициентами теплового расширения кремния и нитрида галлия (35% [2], 50% [3]) отрицательно влияют на качество активного слоя. Для преодоления этого недостатка используются различные буферные слои. Помимо дефектов кристаллической структуры активного слоя эффективность светозлучающих устройств существенно снижает наличие значительных внутренних электростатических полей в нитриде галлия типа вюрцита, вызванных пьезоэлектрической и спонтанной поляризацией [4,5]. Одним из способов преодоления этой трудности, как теоретически показано в [6], служит выращивание слоя GaN в полуполярной ориентации, когда направление [0001] GaN (полярная ось c) не совпадает с направлением роста пленки.

В настоящее время большинство исследователей используют наноструктурированные подложки, формируемые в дорогостоящем процессе селективного химиче-

ского травления [7–9]. Параллельно предпринимаются попытки синтеза слоев GaN на вицинальных подложках Si(001) без селективного травления. При этом возникает проблема повышения структурного качества эпитаксиальных слоев с целью улучшения эффективности формируемых на них приборных структур. Как показали наши исследования, наиболее перспективной в этом отношении является гетероструктура GaN/AlN/SiC/Si(001), поскольку в результате использования метода согласованного замещения атомов [10] для синтеза буферного слоя SiC поверхность последнего содержит фасетки SiC(111) [11]. Эти фасетки отклонены от нормали к поверхности подложки на 54.7° , что близко к оптимальному углу ($\sim 45^\circ$), для снижения эффекта поляризации [6]. При этом важно, чтобы слой находился в монокристаллическом, а не в поликристаллическом состоянии, как, например, в [12,13].

Основная доля дефектов формируется в области интерфейса между эпитаксиальным слоем и подложкой. Цель настоящей работы — исследовать методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения структурные особенности интерфейса GaN/AlN в гетероструктуре GaN/AlN/SiC/Si(001).

Комбинированная подложка SiC/Si была сформирована на пластине Si(001) диаметром 1.5'' с разориентацией 7° в направлении $\langle 110 \rangle$ по технологии, описанной в [10]. Как показали наши предыдущие исследования, такие подложки позволяют формировать полуполярные слои GaN. Затем методом хлорид-гидридной газофазной эпитаксии при температуре подложки 1080°C синтезировался буферный слой AlN ($0.8\ \mu\text{m}$), а при 1050°C — основной слой GaN ($15\ \mu\text{m}$).

Структурное состояние интерфейса исследовалось с помощью просвечивающих электронных микроскопов

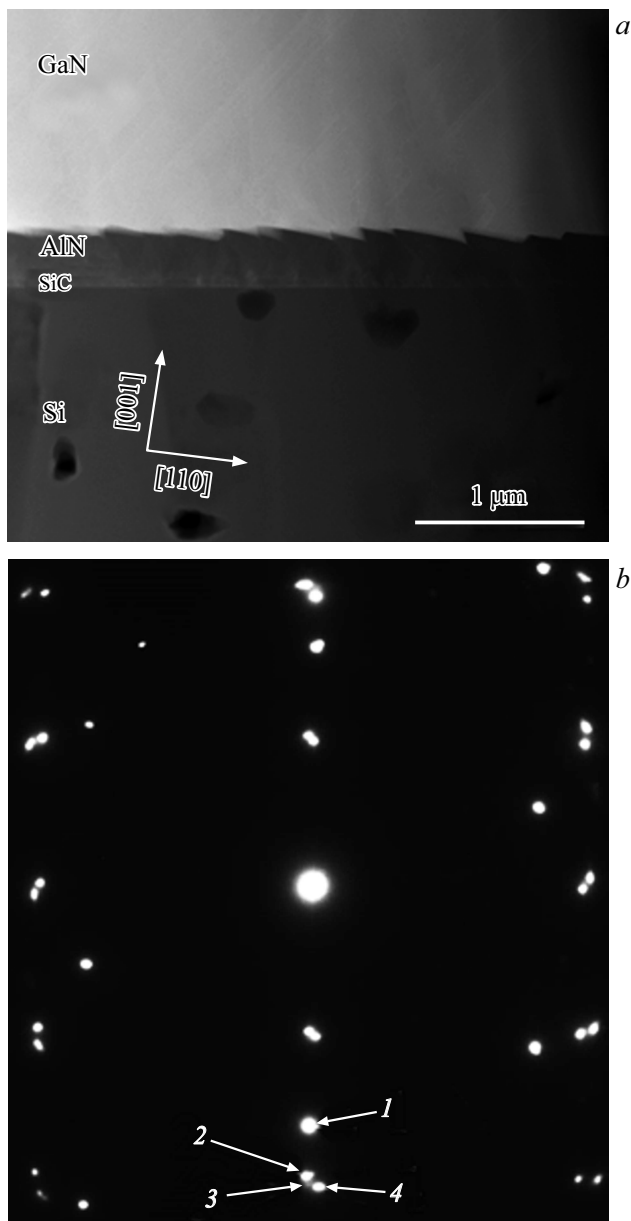


Рис. 1. Высокоугловое темнопольное ПЭМ-изображение поперечного сечения гетероструктуры (*a*) и картина микродифракции, зарегистрированная в области интерфейсов (*b*). 1 — рефлекс $\bar{1}\bar{1}1$ Si, 2 — 0002 GaN, 3 — $\bar{1}\bar{1}1$ SiC, 4 — 0002 AlN.

Titan 80-300 (с ускоряющим напряжением 300 kV) и Philips EM420 (100 kV). Образцы для микроскопии готовились с помощью стандартной процедуры, включающей шлифовку и ионное травление.

Обзорные ПЭМ-изображения области интерфейса GaN/AlN (рис. 1, *a*) были получены в режиме Z-контраста с использованием высокоуглового темнопольного кругового детектора. Такой режим позволяет регистрировать изображения областей образца различного химического состава с наибольшим контрастом. Видно, что профиль интерфейса имеет пилообразную

форму, сформированную фасетками нитрида алюминия. Соотношение размеров короткой и длинной сторон различных „зубьев“ колеблется в промежутке 0.2–1. Как показал анализ изображений, полученных в режиме высокоразрешающей сканирующей ПЭМ (рис. 2) и картин микродифракции, поверхность слоя AlN сформирована преимущественно фасетками $(\bar{1}\bar{1}01)$ и $(\bar{1}101)$. Размеры фасеток составляют десятки нанометров. Таким образом, последующий слой GaN зарождается на участках, не превышающих размеров фасеток, которые представлены на схеме (рис. 3) отрезками AB и AD. Известно, что отсутствие дислокаций в осевых гетероструктурах,

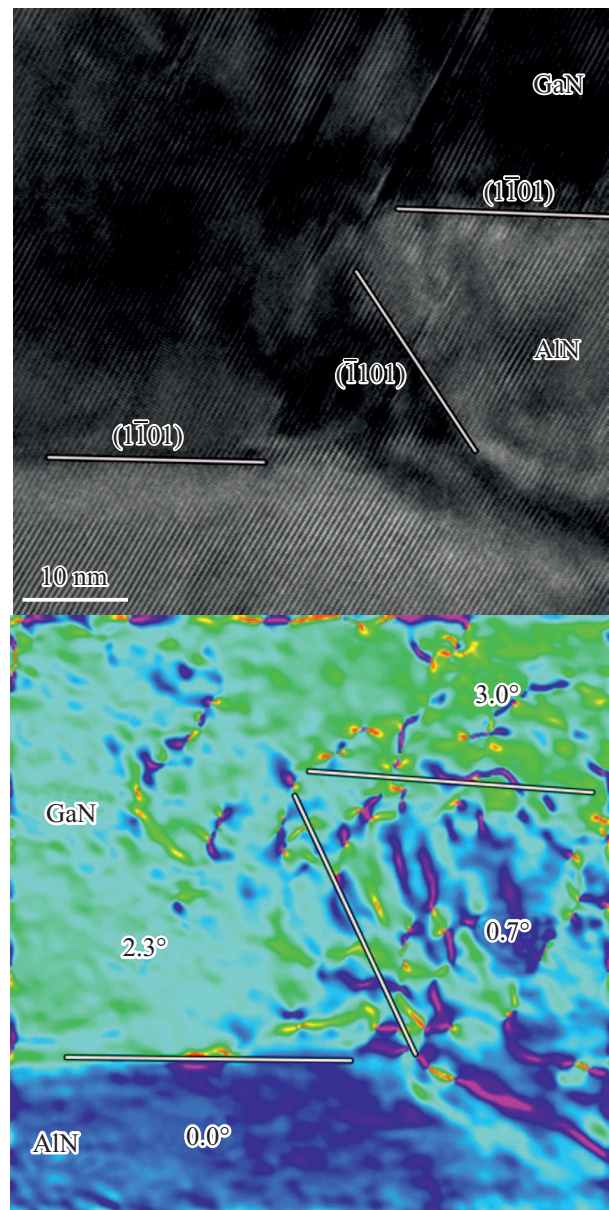


Рис. 2. ПЭМ-изображение высокого разрешения области интерфейса GaN/AlN и соответствующая карта поворота плоскостей (0001). Различные цвета соответствуют различным углам поворота (цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи).

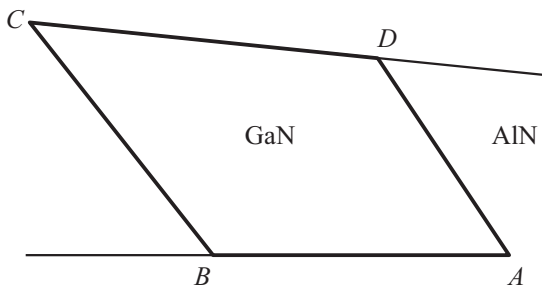


Рис. 3. Схема формирования слоя GaN.

сформированных в нитевидных нанокристаллах (ННК), связано с латеральной релаксацией упругих напряжений. Возможность релаксации обусловлена малым поперечным сечением ННК и их свободной боковой поверхностью. Кроме того, в случае осевой гетероструктуры подложка (предшествующая часть ННК) также снижает упругую энергию путем деформации. При достаточно малом поперечном сечении энергия последующего участка ННК с дислокациями превосходит упругую энергию псевдоморфного слоя [14], и осевые гетероструктуры оказываются свободными от дислокаций несоответствия. Последнее очень важно: согласно общепринятой модели, только некоторый сегмент дислокации несоответствия находится в области интерфейса, остальная часть дислокационной линии распространяется до ростовой поверхности, т.е. образует прорастающую дислокацию — структурный дефект, ответственный за снижение эффективности приборов на основе гетероструктур.

Доказательством того, что в исследуемой структуре происходит релаксация напряжения за счет деформации, как в случае гетероструктуры на основе ННК, служит разворот кристаллической решетки основного слоя относительно решетки буферного на сторону подложки — явление, обусловленное пилообразной формой интерфейса и различием параметров решеток эпитаксиальных слоев [15,16]. На картине электронной микродифракции, зафиксированной в области интерфейса (рис. 1, b), рефлексы, порожденные отражениями от плоскостей GaN(0002), не лежат на одной линии с рефлексами, возникшими от плоскостей AlN(0002), а отклонены на угол порядка 1° и слегка размыты. Более детальная картина (рис. 2) разворота кристаллической решетки слоя GaN получена с помощью компьютерной обработки ПЭМ-изображения высокого разрешения. На рисунке представлена карта поворота плоскостей (0001) в области интерфейса в виде цветовой палитры (цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи). Видно, что разворот разных участков основного слоя различен, некоторый поворот под действием упругих напряжений испытывают отдельные участки буферного слоя, что также снижает упругую энергию.

Переменную величину угла разворота кристаллической решетки можно объяснить с помощью про-

Модельная зависимость угла разворота кристаллической решетки слоя GaN относительно решетки AlN от соотношения размеров фасеток $(\bar{1}101)$ и $(1\bar{1}01)$ буферного слоя

Соотношение размеров	Угол разворота, $^\circ$
0.25	10
0.5	4.0
0.75	2.2
1	1.2
1.75	0

стой геометрической модели. Рассмотрим нанокристалл ABCD нитрида галлия, зародившийся на буферном слое (рис. 3). В качестве ростовых поверхностей как наиболее устойчивые в процессе роста выбраны пирамидальные плоскости: $(\bar{1}101)$ и $(1\bar{1}01)$, которые на схеме представлены отрезками BC и CD. Модель основывалась на допущениях, что вдоль отрезков BC и CD решетка GaN полностью релаксирована, параметры решетки GaN вдоль AB и AD совпадают с таковыми для слоя AlN. Длины отрезков, ограничивающих четырехугольник ABCD, выбраны таким образом, чтобы длины противоположных сторон соотносились как величины соответствующих межплоскостных расстояний основного и буферного слоев. Соотношения длин отрезков на схеме для наглядности преувеличены. Таким образом, в предложенной модели соотношения между размерами фасеток буферного слоя можно менять путем изменения отношения длин отрезков AD/AB. Данная модель усложнена относительно приведенной в [15], поскольку учитывает разницу в параметрах решеток на обеих фасетках. Рассчитывалась разность углов $180^\circ - \angle CBA$ и $\angle DAB$, которая и принималась за меру разворота решетки основного слоя. Размеры фасеток взяты из соответствующих измерений, проведенных на микрофотографиях в области интерфейса. Результаты расчета, представленные в таблице, демонстрируют сильную зависимость угла наклона кристаллической решетки от соотношения размеров фасеток $(\bar{1}101)$ и $(1\bar{1}01)$, чем и объясняется переменный угол разворота кристаллической решетки. Отсутствие разворота возможно только при соотношении размеров фасеток 1.75, но из геометрических соображений следует, что при таком соотношении нельзя получить буферный слой постоянной толщины. Становится очевидным, что можно снизить величину взаимного разворота отдельных участков основного слоя, уменьшив вариацию отношения размеров фасеток буферного слоя. Снижение величины взаимного разворота влечет снижение плотности дислокаций, зарождающихся на межзеренных границах.

Рассчитанные углы, безусловно, сильно завышены из-за сделанных упрощений. Локальное измерение углов разворота (рис. 2) дало значения 2.3 и 3° . Релаксация упругого напряжения, вызванного взаимным разворо-

том различных участков слоя GaN, осуществляется деформацией изгиба и краевыми дислокациями в области малоугловых границ. Линии этих дислокаций в пределах зародившегося на фасетке зерна параллельны интерфейсу. Покинув межзеренную границу, дислокация будет распространяться по базисной плоскости до ростовой поверхности, что отрицательно скажется на потенциальной приборной структуре, сформированной на слое GaN. Как показали наши оценки, в случае полной релаксации напряжений за счет пластической деформации плотность дислокаций несоответствия по меньшей мере на половину порядка ниже плотности дислокаций на малоугловых границах.

Таким образом, фасеточная структура интерфейса GaN/AlN способствует снижению плотности дислокаций несоответствия, которое достигается латеральной релаксацией упругих напряжений. Это проявляется в относительно низкой плотности прорастающих дислокаций ($4 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ на расстоянии $2 \mu\text{m}$ от интерфейса и $3 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$ у поверхности слоя GaN [17]). При использовании гораздо более дорогостоящего метода маскирования подложки была достигнута плотность $5 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$ [18]. При этом следует учитывать, что в качестве подложки был выбран сапфир, а не Si(001), позволяющий легко интегрировать метод в кремниевую технологию.

Существенного улучшения структурного качества слоя GaN можно достигнуть, снизив вариацию отношения размеров фасеток буферного слоя. Таким образом, метод выращивания полуполярных слоев нитрида галлия на кремниевой подложке без предварительного селективного травления можно считать перспективным.

Благодарности

Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии проведены на оборудовании ФЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“ и НБИКС-центра НИЦ „Курчатовский институт“.

Авторы благодарят В.Н. Бессолова за предоставление образцов.

Финансирование работы

Исследование структурных свойств слоев AlN проведено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-29-12041 мк).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] http://www.matprop.ru/InN_dvdv
- [2] R.R. Reeber, K. Wang, MRS Online Proc. Library, **622**, 6351 (2000). DOI: 10.1557/PROC-622-T6.35.1
- [3] L. Liu, J.H. Edgar, Mater. Sci. Eng. R, **37**, 61 (2002). DOI: 10.1016/S0927-796X(02)00008-6
- [4] F. Bernardini, V. Fiorentini, D. Vanderbilt, Phys. Rev. B, **56**, R10024 (1997). DOI: 10.1103/PhysRevB.56.R10024
- [5] F. Bernardini, V. Fiorentini, Phys. Rev. B, **57**, R9427 (1998). DOI: 10.1103/PhysRevB.57.R9427
- [6] A.E. Romanov, T.J. Baker, S. Nakamura, J.S. Speck, J. Appl. Phys., **100**, 023522 (2006). DOI: 10.1063/1.2218385
- [7] X. Zhao, K. Huang, J. Bruckbauer, S. Shen, C. Zhu, P. Fletcher, P. Feng, Y. Cai, J. Bai, C. Trager-Cowan, R.W. Martin, T. Wang, Sci. Rep., **10**, 12650 (2020). DOI: 10.1038/s41598-020-69609-4
- [8] R. Mantach, P. Vennégués, J. Zuniga Perez, P. De Mierry, M. Leroux, M. Portail, G. Feuillet, J. Appl. Phys., **125**, 035703 (2019). DOI: 10.1063/1.5067375
- [9] I. Kim, J. Holmi, R. Raju, A. Haapalinn, S. Suihkonen, J. Phys. Commun., **4**, 045010 (2020). DOI: 10.1088/2399-6528/ab885c
- [10] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov, J. Phys. D: Appl. Phys., **47**, 313001 (2014). DOI: 10.1088/0022-3727/47/31/313001
- [11] V. Bessolov, A. Kalmykov, E. Konenkova, S. Kukushkin, A. Myasoedov, N. Poletaev, S. Rodin, J. Cryst. Growth, **457**, 202 (2017). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2016.05.025
- [12] Л.К. Орлов, Ю.Н. Дроздов, В.Б. Шевцов, В.А. Боженкин, В.И. Вдовин, ФТТ, **49** (4), 596 (2007). [L.K. Orlov, Yu.N. Drozdov, V.B. Shevtsov, V.A. Bozhenkin, V.I. Vdovin, Phys. Solid State, **49** (4), 627 (2007). DOI: 10.1134/S1063783407040051].
- [13] Л.К. Орлов, Ю.Н. Дроздов, Н.А. Алябина, Н.Л. Ивина, В.И. Вдовин, И.Н. Дмитрук, ФТТ, **51** (3), 446 (2009). [L.K. Orlov, Yu.N. Drozdov, N.A. Alyabina, N.L. Ivina, V.I. Vdovin, I.N. Dmitruk, Phys. Solid State, **51** (3), 474 (2009). DOI: 10.1134/S1063783409030056].
- [14] F. Glas, Phys. Rev. B, **74**, 121302 (2006). DOI: 10.1103/PhysRevB.74.121302
- [15] H. Nagai, J. Appl. Phys., **45**, 3789 (1974). DOI: 10.1063/1.1663861
- [16] X.R. Huang, J. Bai, M. Dudley, R.D. Dupuis, U. Chowdhury, Appl. Phys. Lett., **86**, 211916 (2005). DOI: 10.1063/1.1940123
- [17] А.Е. Калмыков, А.В. Мясоедов, Л.М. Сорокин, Письма в ЖТФ, **44** (20), 53 (2018). DOI: 10.21883/PJTF.2018.20.46806.17452 [A.E. Kalmykov, A.V. Myasoedov, L.M. Sorokin, Tech. Phys. Lett., **44** (10), 926 (2018). DOI: 10.1134/S1063785018100267].
- [18] M. Houry, H. Li, H. Zhang, B. Bonaf, M.S. Wong, F. Wu, D. Cohen, P. De Mierry, P. Vennégués, J.S. Speck, S. Nakamura, S.P. DenBaars, ACS Appl. Mater. Interfaces, **11**, 47106 (2019). DOI: 10.1021/acsami.9b17525