

УДК 621.315.592

Начальные стадии роста слоя GaN(11 $\bar{2}$ 2) на наноструктурированной подложке Si(113)

© В.Н. Бессолов, Е.В. Коненкова, С.Н. Родин

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

E-mail: lena@triat.mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 8 августа 2022 г.

В окончательной редакции 15 ноября 2022 г.

Принята к публикации 26 декабря 2022 г.

Методом растровой электронной микроскопии изучались начальные стадии формирования полуполярного GaN(11 $\bar{2}$ 2) слоя при эпитаксии из металлоорганических соединений на подложках Si(113), на поверхности которых сформированы U-образные канавки с размером элементов < 100 нм (подложка-NP-Si(113)). Установлено, что NP-Si(113) подложки с буферным слоем AlN стимулируют формирование островков, ограниченных плоскостями *m*-GaN, *c*-GaN. Показано, что наблюдается преимущественный рост грани *m*-GaN по сравнению с *c*-GaN. Экспериментальные результаты соответствуют принципу отбора Гиббса–Кюри–Вульфа, но с учетом упругих напряжений в плоскости *c*-GaN.

Ключевые слова: полуполярный нитрид галлия, нано-структурированная подложка, кремний.

DOI: 10.21883/FTP.2023.01.54923.3994

1. Введение

Оптоэлектронные приборы с использованием полярной плоскости GaN(0001) обладают сильным внутренним поляризационным полем, что приводит к пространственному разделению электронов и дырок в квантовых ямах и снижению параметров ряда приборов (светодиоды, лазеры). Одним из возможных путей повышения эффективности квантово-размерных структур на основе нитрида галлия является выращивание структур в плоскостях неполярных и полуполярных ориентаций [1].

Использование Si в качестве структурированной подложки позволяет синтезировать различные ориентации кристаллов GaN [2]. Однако кристаллографическое несоответствие решеток между GaN(0001) на Si(111) ~ 17% и различие коэффициентов теплового расширения (46%) создают проблемы при зарождении эпитаксиального слоя и приводят к деформации GaN/Si-гетероструктуры [3]. Использование кремния в качестве подложки вызывает ряд дополнительных трудностей, а именно: поверхность Si подвержена окислению, поэтому перед началом роста необходимо удалить окисленный слой [4], при обычных температурах синтеза Ga реагирует с Si, образуя эвтектический сплав [5], что вызывает травление кремния, называемое „backmelting“ [6].

Эпитаксия GaN(11 $\bar{2}$ 2) на микроструктурированных подложках (113)Si путем комбинации методов MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) и HVPE (Hydride Vapor Phase Epitaxy) была предложена авторами [7]. Для подавления эффекта „backmelting“ при синтезе полуполярного (11 $\bar{2}$ 2) GaN на микроструктурированной подложке Si(113) методом MOCVD был применен двухэтапный подход, в котором после формирования буферного слоя AlN одну из граней покрывают слоем SiO₂ [8].

Начальные стадии роста слоя на кремниевой подложке играют важную роль в формировании полуполярных и неполярных слоев. Влияние огранки кристаллов буферного AlN-слоя на структуру полуполярного слоя GaN продемонстрировал Аmano с соавт. [9]. Авторы показали, что возможно методом MOCVD синтезировать различные полуполярные слои GaN(10 $\bar{1}$ 3) или GaN(10 $\bar{1}$ 5) на подложках Si(001), если методом магнетронного напыления предварительно вырастить буферные слои AlN, у которых сформирован разный наклон граней к поверхности подложки. Использование граней структурированной подложки для управления структурой полуполярного слоя было предложено Накамурой с соавт. и получило название „эпитаксия, управляющая ориентацией“ (orientation controlling epitaxy) [10].

При синтезе полуполярных GaN-слоев на структурированной подложке Si(113) в зависимости от технологических условий возможен рост полуполярных слоев с верхними поверхностями, имеющими ориентацию GaN(10 $\bar{1}$ 1) [11] и GaN(11 $\bar{2}$ 2) [8].

Данная работа посвящена начальным стадиям роста слоя GaN(11 $\bar{2}$ 2) на наноструктурированной подложке Si(113), на поверхности которой сформированы U-образные канавки с размерами элементов < 100 нм (рис. 1).

Структурные характеристики слоев GaN выяснялись методом рентгенодифракционного анализа, сканирующей электронной микроскопии.

2. Методика эксперимента

Подложки NP-Si(113) формировались по технологии, изложенной в [12]. Слои буферного AlN и GaN слоев

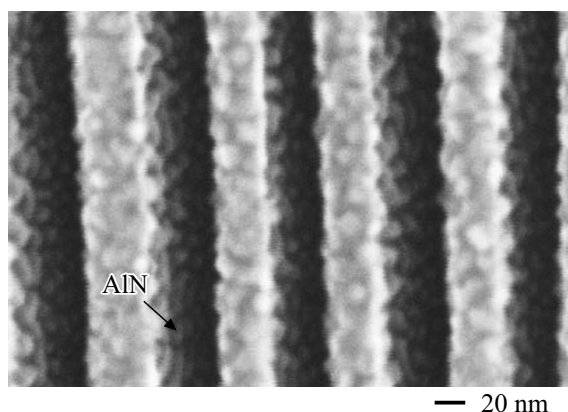


Рис. 1. СЭМ-изображение поверхности NP-Si(113) подложки, покрытой тонким слоем AlN.

синтезировались методом MOCVD на модифицированной установке EpiQuip с горизонтальным реактором аналогично [12]. Водород использовался в качестве несущего газа, а аммиак, триметилгаллий и триметилалюминий — в качестве прекурсоров. Структуры состояли из слоя AlN толщиной ~ 20 нм и двух типов слоев GaN разной толщины: островкового слоя GaN с размерами ~ 0.05 – 0.1 мкм и сплошного слоя GaN(11 $\bar{2}2$) толщиной 0.5 – 1 мкм. Островковый слой изучался для выяснения картины начальных стадий роста полуполярного GaN-слоя.

Рентгенодифракционный анализ слоев показал, что сплошные слои GaN(11 $\bar{2}2$) имеют полуширину кривой рентгеновской дифракции $\omega \sim 30$ arcmin. Морфология поверхности полуполярных GaN(10 $\bar{1}1$) и GaN(11 $\bar{2}2$) структур при эпитаксии на наноструктурированных подложках Si(100) и Si(113) приведена в [13], где показано, что формирование слоя GaN(11 $\bar{2}2$) происходит из достаточно крупных блоков.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Изображение поверхности в растровом электронном микроскопе показало, что на NP-Si(113) подложке слой AlN равномерно покрывает поверхность (рис. 1), а зарождение GaN происходит на грани AlN/Si(111) по островковому механизму (рис. 2), причем форма островка (рис. 3, *a, b, c*) показывает наличие граней „*c*-GaN“, „*m*-GaN“. Ориентация островков в массиве задается направлением плоскости Si(111) наноканавок в NP-Si(113). Средняя толщина островков в направлении перпендикулярно канавке составляла ~ 100 нм, (рис. 3, *a*), а в направлении вдоль канавки ~ 160 нм (рис. 3, *b*). Видно, что кристаллы имеют огранку как в направлении вдоль канавки, по нашему мнению, — *m*-GaN с углом $\sim 120^\circ$ между гранями и *c*-GaN в плоскости параллельно грани Si(111) (рис. 3, *a, b, c*). Грань *m*-GaN имеет ребро, которое принадлежит двум соседним плоскостям *m*-GaN и

лежит параллельно плоскости (11 $\bar{2}2$). Видно, что селективный рост GaN(11 $\bar{2}2$) на NP-Si(113) сопровождается образованием пустот (voids) в области дна наноканавок, что обеспечивает релаксацию напряжений в слое GaN [14] и создает перспективу отделения толстых слоев по методу Void Assisted Separation (рис. 2).

Отметим, что наблюдаемая огранка кристалла GaN при синтезе на кремниевой подложке происходит в результате неравновесных процессов, на которые влияют величины пересыщения атомами галлия в газовой среде, деформации кристалла при гетероэпитаксии GaN/Si, а также, возможно, разница в длине диффузионного пробега атомов Ga в направлениях вдоль и поперек канавки. Экспериментально было показано, что формирование граней при эпитаксиальном боковом разрастании (ELOG) в GaN контролируется множеством параметров роста, таких как температура, давление [15] и потоки реагентов [16].

Как известно, формирование граней зародыша GaN должно проходить в соответствии с принципами Гиббса–Кюри–Вульфа, которые требуют формирования кристалла с наименьшей поверхностной свободной энергией. Огранка кристалла, растущего в равновесных условиях, образуется гранями с минимальными значениями удельной поверхностной энергии [17]. Отметим, что компоненты в кристаллах с ковалентными, ионными или металлическими связями сильно слипаются при столкновении, оставляя им мало места для корректировки своего положения в процессе кристаллизации, что затрудняет формирование граней [18]. Обычно при росте кристалла его грани перемещаются в направлении, перпендикулярном их плоскостям, причем скорость роста тем выше, чем больше удельная поверхностная энергия грани.

Авторы [15] рассчитали удельные поверхностные энергии различных граней GaN (см. таблицу). Хотя расчеты проводились при 0 К, общие тенденции применимы и при более высоких температурах.

Как видно из таблицы, величины удельной поверхностной энергии GaN(0001) — 0.185 эВ/Å² и

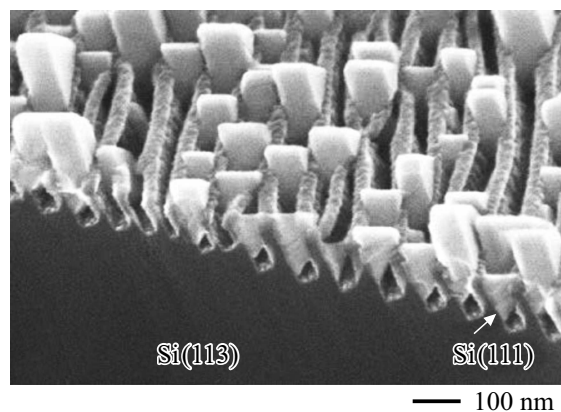


Рис. 2. СЭМ-изображение островкового слоя GaN на начальной стадии роста.

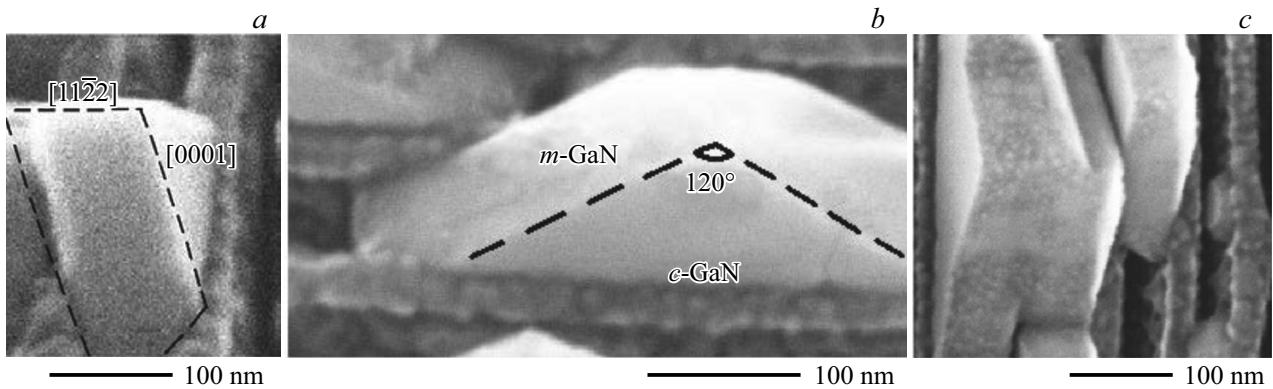


Рис. 3. СЭМ-изображение граней островка GaN: *a* — *m*-GaN, где пунктирными линиями изображены ребра [11 $\bar{2}$ 2] и [0001], *b* — *c*-GaN, *c* — вид сверху *m*-GaN и *c*-GaN.

Удельная поверхностная энергия в эВ/Å² идеальных поверхностей AlN и GaN с полярной, неполярной и полуполярной ориентациями [19]

	(0001)	(000 $\bar{1}$)	(11 $\bar{2}$ 2)	(11 $\bar{2}$ 0)	(10 $\bar{1}$ 0)
AlN	0.250	0.255	0.259	0.170	0.173
GaN	0.185	0.228	0.194	0.141	0.141

GaN(10 $\bar{1}$ 0) — 0.141 эВ/Å² [19] предполагают, что скорость роста грани *c*-GaN должны быть больше, чем *m*-GaN, а следовательно, и толщина слоя в направлении *c*-GaN должна быть больше, чем в направлении *m*-GaN. Однако в эксперименте это не подтверждается. Мы полагаем, что такое поведение скорости роста грани *c*-GaN обусловлено, возможно, во-первых, влиянием деформации грани (0001) при эпитаксии на стенке канавки Si(111), которое должно уменьшать величину удельной поверхностной энергии *c*-GaN, и, во-вторых, различиями в диффузионной длине атомов Ga вдоль и поперек канавки. Изменение величины поверхностной энергии GaN(0001) под воздействием упругих напряжений поверхности отмечалось в [20].

Возникновение конфигурации кристалла, когда ребро параллельно (11 $\bar{2}$ 2), можно объяснить ростовыми особенностями газофазной эпитаксии. Все параметры роста можно представить одним термодинамическим параметром эпитаксии — пересыщением паров Ga — γ_{Ga} , который измеряет отклонение системы от равновесия и представляет движущую силу для образования GaN и зависит от парциального давления Ga в газовой среде [21]

$$\gamma_{\text{Ga}} = \frac{((P_{\text{in}}^{\text{Ga}}) - P_{\text{ex}}^{\text{Ga}})}{P_{\text{ex}}^{\text{Ga}}},$$

где $P_{\text{in}}^{\text{Ga}}$ — входное парциальное давление, а $P_{\text{ex}}^{\text{Ga}}$ — равновесное давление пара Ga на границе раздела пар-твердое тело.

В свою очередь химический потенциал галлия μ_{Ga} связан с перенасыщением атомов Ga [21] как

$$\mu_{\text{Ga}} \sim kT \log(1 + \gamma_{\text{Ga}}).$$

Расчеты, выполненные [21] для трех поверхностей для μ_{Ga} , показали, что полуполярные грани (11 $\bar{2}$ 2) формируются при высоком пересыщении паров Ga, в то время как неполярные (11 $\bar{2}$ 0) грани предпочтительнее при низком пересыщении паров Ga.

Такое различное поведение неполярной и полуполярной граней GaN обусловлено особенностями атомных связей полуполярной грани. Полуполярные поверхности были впервые определены Бейкером и др. как плоскости, проходящие по диагонали через шестиугольную элементарную ячейку и образующие неортогональный угол с *c*-плоскостью [22] (рис. 4).

Идеальная полуполярная грань (11 $\bar{2}$ 2) состоит из рядов димеров GaN, каждый из которых содержит три оборванные связи (один одиночный, один двойной) в отличие от полярной или неполярной (11 $\bar{2}$ 0), которые состоят из атомов, имеющих одну оборванную связь (рис. 4). Поверхностные различия полуполярной грани от полярной и неполярной приводят как к различию удельной поверхностной энергии граней, так и к кри-

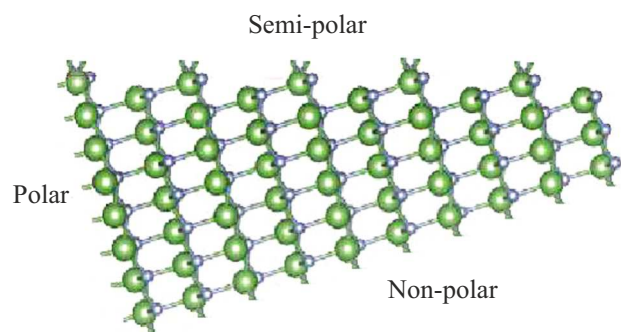


Рис. 4. Модель поперечного сечения полярной, полуполярной и неполярной граней.

сталлографической зависимости грани от пересыщения атомами Ga в газовом составе.

Так же как и при ELOG (Epitaxial Lateral Over Growth) эпитаксии [23], в наших экспериментах при небольшой величине γ_{Ga} и более высоком значении удельной поверхностной энергии грани GaN(11 $\bar{2}$ 2), чем для грани GaN(10 $\bar{1}$ 0), происходит увеличение темпов роста на грани (11 $\bar{2}$ 2), которое в конечном итоге прекратило свое существование и осталось ребро, параллельное грани (11 $\bar{2}$ 2).

4. Заключение

Установлен факт возникновения огранки островков полуполярного GaN(11 $\bar{2}$ 2) при эпитаксии на подложках NP-Si(113). Тот факт, что наблюдается преимущественный рост граней кристаллов *m*-GaN по сравнению с *c*-GaN обусловлен не только принципом отбора Гиббса–Кюри–Вульфа при формировании кристаллов в равновесных условиях, но и влиянием упругих напряжений в плоскости *c*-GaN и, возможно, разной длиной диффузии атомов Ga вдоль и поперек канавки.

Благодарности

Авторы благодарят В.К. Смирнова за предоставление подложек NP-Si(113) и М.П. Щеглова за рентгеноструктурные измерения.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] T. Wang. *Semicond. Sci. Technol.*, **31**, 093003 (2016).
- [2] D. Zhu, D.J. Wallis, C.J. Humphreys. *Rep. Progr. Phys.*, **76**, 106501 (2013).
- [3] A. Dadgar, J. Bläsing, A. Diez, A. Alam, M. Heuken, A. Krost. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, L1183 (2000).
- [4] H. Ibach, H.D. Bruchmann, H. Wagner. *Appl. Phys. A*, **29**, 113 (1982).
- [5] M. Khoury, O. Tottereau, G. Feuillet, P. Vennégués, J. Zúñiga-Pérez. *J. Appl. Phys.*, **122**, 105108 (2017).
- [6] R. Mantach, P. Vennégués, J. Zuniga Perez, P. DeMierry, M. Leroux, M. Portail, G. Feuillet. *J. Appl. Phys.*, **125**, 035703 (2019).
- [7] N. Suzuki, T. Uchida, T. Tanikawa, T. Hikosaka, Y. Honda, M. Yamaguchi, N. Sawaki. *J. Cryst. Growth*, **311**, 2875 (2009).
- [8] Y. Cai, X. Yu, S. Shen, X. Zhao, L. Jiu, C. Zhu, J. Bai, T. Wang. *Semicond. Sci. Technol.*, **34**, 045012 (2019).
- [9] H.-J. Lee, S.-Y. Bae, K. Lekhal, A. Tamura, T. Suzuki, M. Kushimoto, Y. Hond, H. Amano. *J. Cryst. Growth*, **468**, 547 (2016).
- [10] H. Li, H. Zhang, J. Song, P. Li, Sh. Nakamura, S.P. DenBaars. *Appl. Phys. Rev.*, **7**, 041318 (2020).
- [11] J. Bruckbauer, C. Trager-Cowan, B. Hourahine, A. Winkelmann, Ph. Vennégués, A. Ipsen, X. Yu, X. Zhao, M.J. Wallace, P.R. Edwards, G. Naresh-Kumar, M. Hocker, S. Bauer, R. Müller, J. Bai, K. Thonke, T. Wang, R.W. Martin. *J. Appl. Phys.*, **127**, 035705 (2020).
- [12] В.Н. Бессолов, Е.В. Коненкова, С.Н. Родин, Д.С. Кибалов, В.К. Смирнов. *ФТП*, **55** (4), 356 (2021).
- [13] В.Н. Бессолов, Е.В. Коненкова, Т.А. Орлова, С.Н. Родин, А.В. Соломникова. *ЖТФ*, **92** (5), 720 (2022).
- [14] В.Н. Бессолов, М.Е. Компан, Е.В. Коненкова, С.Н. Родин. *Изв. РАН. Сер. физ.*, **86**(7), 981 (2022).
- [15] K. Hiramatsu, K. Nishiyama, M. Onishi, H. Mizutani, M. Narukawa, A. Motogaito, H. Miyake, Y. Iyechika, T. Maeda. *J. Cryst. Growth*, **221**, 316 (2000).
- [16] G. Feng, Y. Fu, J.S. Xia, J.J. Zhu, B.S. Zhang, X.M. Shen, D.G. Zhao, H. Yang, J.W. Liang. *J. Phys. D*, **35**, 2731 (2002).
- [17] Б.К. Вайнштейн, А.А.Чернов, Л.А.Шувалов. *Современная кристаллография*. Т. 3. *Образование кристаллов* (М., Наука, 1980) с. 408.
- [18] I.Sunagawa. *Crystals Growth, Morphology, and Perfection* (Cambridge University Press, N. Y., USA, 2005).
- [19] T. Akiyama, Y. Seta, K. Nakamura, T. Ito. *Phys. Rev. Mater.*, **3**, 023401 (2019).
- [20] M. Razia, M. Chugh, M. Ranganathan. *Appl. Surf. Sci.*, **566**, 150627 (2021).
- [21] K. Wang, R. Kirste, S. Mita, Sh. Washiyama, W. Mecouch, P. Reddy, R. Collazo, Z. Sitar. *Appl. Phys. Lett.*, **120**, 032104 (2022).
- [22] T.J. Baker, B.A. Haskell, F. Wu, P.T. Fini, J.S. Speck, S. Nakamura. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, L920 (2005).
- [23] C. Liu, S. Stepanov, P.A. Shields, A. Gott, W.N. Wang, E. Steimetz, J.-T. Zettler. *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 101103 (2006).

Редактор Г.А. Оганесян

Initial stages of growth of the GaN(11 $\bar{2}$ 2) layer on a nano-structured Si(113) substrate

V.N. Bessolov, E.V. Konenкова, S.N. Rodin

loffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Scanning electron microscopy was used to study of the initial stages of the formation of a semipolar GaN(11 $\bar{2}$ 2) layer during Metalorganic Chemical Vapor Deposition on Si(113) substrates, on the surface of which U-shaped grooves with element sizes < 100 nm (NP-Si(113)) were formed. It was found that NP-Si(113) substrates with a buffer AlN layer stimulate the formation of islands faceted by the planes *m*-GaN, *c*-GaN. It is shown that there is a predominant growth of the *m*-GaN facet in comparison with *c*-GaN. The experimental results correspond to the Gibbs–Curie–Wolff selection principle, but taking into account elastic stresses in the *c*-GaN plane.