

HVPE эпитаксия полуполярных AlN(10 $\bar{1}$ 1) слоев на темплейте AlN/Si(100)

© В.Н. Бессолов¹, Е.В. Коненкова¹, Т.А. Орлова¹, Л.А. Сокура^{1,2}, А.В. Соломникова³,
Ш.Ш. Шарофидинов¹, М.П. Щеглов¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

² Национальный исследовательский университет ИТМО,
197101 Санкт-Петербург, Россия

³ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“
им. В.И. Ульянова (Ленина),
197376 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: sokuraliliy@mail.ru

Поступила в Редакцию 26 апреля 2024 г.

В окончательной редакции 28 августа 2024 г.

Принята к публикации 30 октября 2024 г.

Методом атомно-силовой микроскопии исследована морфология полуполярных слоев AlN(10 $\bar{1}$ 1), выращенных методом HVPE на темплейте AlN/Si(100) толщиной 20 нм, сформированном методом MOCVD на наноструктурированной подложке кремния. Среднее значение шероховатости для полуполярных слоев AlN(10 $\bar{1}$ 1) составило 36 нм для слоев толщиной 5 мкм, с *FWHM* (ω -геометрия) около 2.5°. Показано, что такой комбинированный подход к эпитаксии AlN на наноструктурированной подложке Si(100) приводит к получению более гладких эпитаксиальных слоев.

Ключевые слова: нитрид алюминия, наноструктурированная подложка кремния, газофазная эпитаксия.

DOI: 10.61011/FTP.2024.09.59304.6418A

AlN со структурой вюрцита является прямозонным полупроводником с большой шириной запрещенной зоны (6.2 эВ), высокой теплопроводностью [1] и высокой пьезоэлектрической постоянной, и поэтому является перспективным материалом для изготовления ультрафиолетовых оптоэлектронных устройств [2] и устройств мощной высокочастотной электроники [3]. Тонкие слои AlN широко используются в качестве буферных слоев при выращивании GaN [4]. Из-за ограниченного размера и высокой стоимости объемных подложек AlN слои, как правило, выращиваются гетероэпитаксиально на чужеродных подложках, таких как сапфир и кремний [5,6].

Значительное число научных работ посвящено изучению свойств широкозонных полярных III-нитридных слоев [7]. Одной из фундаментальных проблем, препятствующих изготовлению приборов на основе InGaN/GaN- и AlGaIn/GaN-гетероструктур, является полярная ориентация GaN, что приводит к возникновению наведенных деформацией пленки пьезоэлектрических полей, возникающих в результате несоответствия параметров решеток на гетерогранице полупроводниковой структуры. Созданные на основе InGaIn/GaN излучатели демонстрируют малое перекрытие между электронными и дырочными волновыми функциями, что приводит к длительному времени рекомбинации излучения и, следовательно, низкой квантовой эффективности (так называемый эффект Штарка). Это становится проблемой как для зеленых, так и в большей степени для желтых излучателей, в которых в активном слое InGaIn требуется более высокая доля In, и, таким образом, повышенная

деформация создает еще более сильные пьезоэлектрические поля [7]. Установлено, что различия величин поляризации на границе раздела между GaN и InGaIn зависят от величины угла между полуполярной плоскостью и плоскостью (0001) [8]. В работе [9] приведены теоретические расчеты, иллюстрирующие, что полная пьезоэлектрическая поляризация в полуполярных пленках In_xGa_{1-x}N значительно ниже, чем полная поляризация в таких пленках, но с полярной ориентацией. С другой стороны, Смирновым с соавт. [10] показано, что в гетероструктурах In_{0.06}Ga_{0.94}N/GaN с плоскостью роста (10 $\bar{1}$ 1) возможна релаксация механических напряжений за счет образования дислокаций несоответствия как в результате базисного, так и призматического скольжения по сравнению с другими ориентациями гетероструктуры. Полуполярные слои AlN(10 $\bar{1}$ 1), выращенные хлорид-гидридной газофазной эпитаксией (HVPE) на наноструктурированной подложке Si(100), продемонстрировали пластическую релаксацию полуполярного слоя в виде параллельных линий дислокаций, в отличие от пластической релаксации полярных структур AlN/Si(111), которые проявляются в виде сетки дислокаций несоответствия [11].

Из-за большого различия параметров решеток и коэффициентов теплового расширения между AlN и Si толщина слоя AlN ограничивалась величиной ~ 1 мкм для предотвращения его растрескивания [12], но такой толщины слоя недостаточно для снижения плотности дислокаций, возникающих на интерфейсе AlN/Si [13].

В работе [14] сообщалось, что применение структурированных подложек Si(111) позволило получить слой AlN толщиной 8 мкм, причем полная ширина на полувысоте ($FWHM$) кривых качания рентгеновской дифракции для плоскостей AlN($10\bar{1}2$) полученного слоя достигала 800 угл. сек. [15].

Цель настоящей работы — выяснение оптимальных условий для эпитаксиального роста полуполярных AlN($10\bar{1}1$) слоев, выращенных методом HVPE как на наноструктурированной подложке NP-Si(100), так и на темплейте AlN/NP-Si(100). Для выполнения поставленной цели по аналогии с работой [16] на подложке Si(100) формировалась V-образная наноструктура NP-Si(100), которая имела „хребты“ с величиной периода между ними 70 нм и высотой „хребта“ 30–50 нм. Подложка NP-Si(100) имеет грани, которые соответствуют плоскости с углами наклона $\sim 54^\circ$ — грани Si(111). Наноструктурированные подложки промывались стандартным способом и травились в растворе плавиковой кислоты с водой в соотношении 1:5 в течение 1 мин, и затем на поверхность наносились буферные слои AlN толщиной 20 нм методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений (MOCVD) в атмосфере водорода с использованием системы с реактором с горизонтальным потоком и индуктивным нагревом при температуре 1080°C . Эпитаксиальный рост толстых (~ 5 мкм) слоев AlN($10\bar{1}1$) осуществлялся методом HVPE при температуре 1080°C в атмосфере аргона. Скорости роста слоев AlN в методах MOCVD и HVPE составляли 30 нм/мин и 0.6 мкм/мин соответственно. Выращивание AlN-слоев сначала методом MOCVD с последующим охлаждением от температуры роста до комнатной температуры и дальнейшим ростом AlN методом HVPE должно приводить к уменьшению напряжений, возникающих из-за различия коэффициентов термического расширения слоя AlN и подложки Si из-за релаксации напряжений в буферном слое AlN.

Анализ рентгеноструктурных параметров слоев AlN проводился на базе трехкристального рентгеновского спектрометра. Кривые качания регистрировались для (0002) и ($10\bar{1}1$) брегговских рефлексов в режиме двухкристальной ω -скан-схемы дифракции.

Исследование слоев AlN, выращенных на подложке и темплейте, методами рентгенодифракционного анализа и атомно-силовой микроскопии (АСМ) показало, что слои имеют полуполярную блочную структуру ($10\bar{1}1$), причем $FWHM$ рентгеновской дифракции ω_θ , среднеквадратичное значение rms и среднее значение шероховатости га (среднее квадратическое и среднее арифметическое отклонение профиля соответственно) для полуполярных слоев AlN($10\bar{1}1$) имеют значительно меньшее значение при эпитаксии слоя на темплейте AlN(MOCVD)/NP-Si(100), чем на подложке NP-Si(100) (см. таблицу). В процессе роста пленки AlN непосредственно на подложке NP-Si(100) образуются кристаллиты с двумя выделенными плоскостями роста ($10\bar{1}1$) и

(0001), что приводит к более низкому качеству полуполярного слоя AlN($10\bar{1}1$) по сравнению со структурой с буферным AlN(MOCVD) слоем.

Оценка качества эпитаксиального процесса проводилась путем тестового роста слоя полярного AlN(0001) на подложке Si(111) в одном процессе. Значение ω_θ для полученной структуры AlN/Si(111) составило ~ 1.0 угл. град.

АСМ-исследование поверхности выращенных слоев AlN показало, что размеры блоков полуполярных слоев при эпитаксии на темплейте существенно больше, чем на подложке (рис. 1). АСМ-изображения поверхности структур AlN/AlN(MOCVD)/NP-Si(100) и AlN(MOCVD)/NP-Si(100) показывают „гофрированный“ характер поверхности, связанный в начале с зарождением и ростом блоков на наклонных на 54° к плоскости Si(100) гранях наноканавок (рис. 2, а), как это отмечалось в работе [16].

Профили поверхности структур в направлении, перпендикулярном канавкам, показали, что размер блоков составляет ~ 5 мкм для структуры AlN/AlN(MOCVD)/NP-Si(100) (рис. 1, а и б) и ~ 10 мкм для структуры AlN/NP-Si(100) (рис. 1, с и д), а в направлении, параллельном канавке, это различие существенно больше (рисунки не приведены). Видно, что и форма блоков отличается: для AlN/NP-Si(100) — это в основном треугольные пирамидки, а для AlN/AlN(MOCVD)/NP-Si(100) — это в основном прямоугольные пластины (рис. 1). Однако отметим, что на начальной стадии зарождения слоя расстояние между „хребтами“ „гофрированного“ слоя в направлении, перпендикулярном канавкам, было ~ 70 нм, а после эпитаксии HVPE слоя AlN толщиной ~ 5 мкм это расстояние возросло до 7 мкм (рис. 2).

Данные, полученные из исследований слоев AlN, выращенных на подложке и темплейте, методами рентгенодифракционного анализа и АСМ, можно объяснить различиями в скоростях зарождения слоев AlN в методах MOCVD и HVPE и диффузионных длинах атомов Al на поверхностях подложки и темплейта различного состава и морфологии.

По аналогии с моделью роста GaN [17] атомы Al в газовой фазе адсорбируются на поверхности подложки, а затем диффундируют к поверхности кристаллов AlN и могут легко вступать в реакцию с атомами азота из газовой фазы [18], способствуя зарождению и росту кристаллов AlN на гранях Si(111), что приводит к образованию полуполярно-ориентированных блоков с поверхностью AlN($10\bar{1}1$) (рис. 2, а).

Известно, что эффективная длина диффузии адатомов Ga зависит от атмосферы в реакторе и может достигать при температуре 1040°C нескольких единиц микрометров в зависимости от потоков H_2 , N_2 и NH_3 и величины давления при MOCVD эпитаксии [19]. При HVPE эпитаксии GaN изменение водородной атмосферы на аргоновую приводит к преимущественному росту слоя в направлении, тангенциальном к поверхности [18].

$FWHM$ рентгеновской дифракции ω_θ , среднее квадратичное значение rms , среднее значение шероховатости ra для полуполярных слоев $AlN(10\bar{1}1)$, выращенных методом HVPE на разных темплейтах

Структура	Ориентация слоя AlN	ω_θ , arcgrad	rms , нм	ra , нм
$AlN/AlN(MOCVD)/NP-Si(100)$	$AlN(10\bar{1}1)$	2.5	49.156	36.956
$AlN/NP-Si(100)$	$AlN(10\bar{1}1)/(0001)$	3.5	123.098	96.787

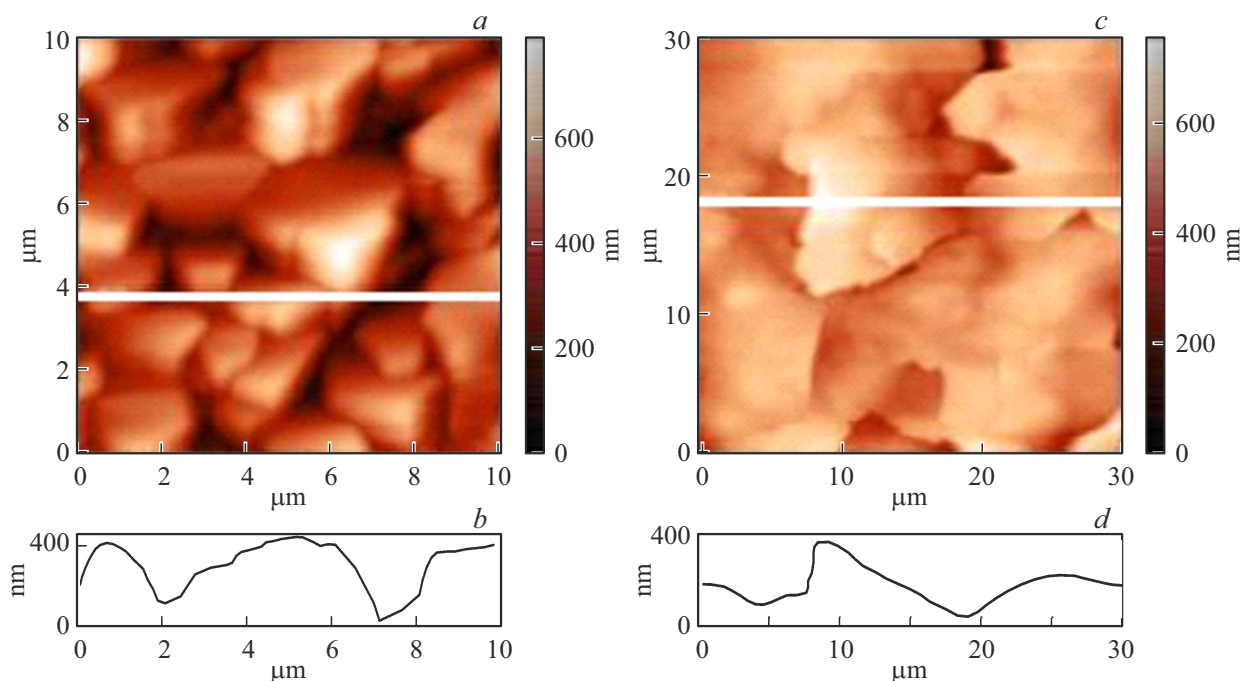


Рис. 1. АСМ-изображение (а) и профиль (b) поверхности структуры $AlN/NP-Si(100)$ вдоль направления роста полуполярных блоков; АСМ-изображение (с) и профиль (d) поверхности структуры $AlN/AlN(MOCVD)/NP-Si(100)$ вдоль направления роста полуполярных блоков.

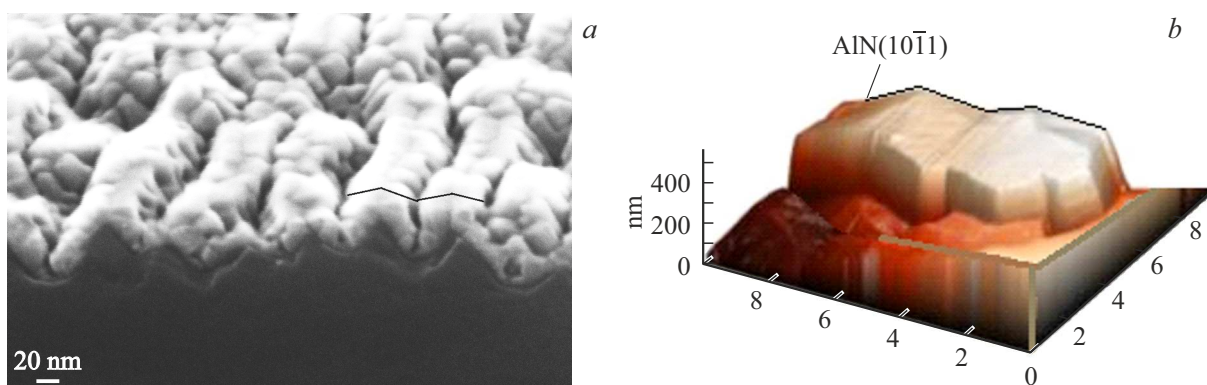


Рис. 2. а — СЭМ-изображение темплейта $AlN(MOCVD)/NP-Si(100)$; б — топография поверхности $AlN/AlN(MOCVD)/NP-Si(100)$ структуры по трем координатам (X, Y, Z).

При эпитаксии AlN методом HVPE данные по длине диффузии в атмосфере аргона в литературе не представлены, но мы предполагаем, что длина диффузии атома Al в атмосфере аргона при HVPE существенно больше, чем в атмосфере водорода при MOCVD. Мигра-

ция адатомов Al по поверхности зависит от величины их диффузионного барьера [20]. Энергия связи $Al-N$ составляет 2.88 эВ, а $Al-Si$ — 3.43 эВ [21]. Известно, что для адатома Al диффузионный барьер на Al -поверхности (0001) составляет 1.17 эВ, а на поверхности $Si(111)$ —

1.25 эВ [22]. При HVPE эпитаксии AlN на темплайте атомы Al имеют более низкий диффузионный барьер и большее время для встраивания в благоприятные места решетки, что способствует слиянию зерен в блоки с меньшей шероховатостью. Кроме того, полученные данные по размерам блоков на поверхности AlN(10 $\bar{1}$ 1) слоев при HVPE эпитаксии в атмосфере аргона свидетельствуют в пользу большей длины свободного пробега адатома Al в направлении вдоль „хребтов“, чем в перпендикулярном направлении.

Таким образом, результаты исследований показали, что выращивание AlN-слоев толщиной, меньшей высоты „хребтов“ структурированной поверхности, сначала методом MOCVD с последующим охлаждением от температуры роста до комнатной температуры и последующим ростом методом HVPE приводит к получению более гладких эпитаксиальных слоев, перспективных для целей нитрид-галлиевой электроники.

Финансирование работы

Л.А. Сокура и Ш.Ш. Шарофидинов благодарят Российский научный фонд за финансовую поддержку исследований (проект № 24-22-00392).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] R. Rounds, B. Sarkar, A. Klump, C. Hartmann, T. Nagashima, R. Kirste. *Appl. Phys. Express*, **11** (7), 071001 (2018). DOI: 10.7567/APEX.11.071001
- [2] H. Yamashita, K. Fukui, S. Misawa, S. Yoshida. *J. Appl. Phys.*, **50**, 896 (1979). DOI: 10.1063/1.326007
- [3] D. Khachariya, S. Mita, P. Reddy, S. Dangi, J.H. Dycus, P. Bagheri, M.H. Breckenridge, R. Sengupta, Sh. Rathkant-hiwar, R. Kirste, E. Kohn, Z. Sitar, R. Collazo, S. Pavlidis. *Appl. Phys. Lett.*, **120**, 172106 (2022). DOI: 10.1063/5.0083966
- [4] A. Krost, A. Dadgar. *Mater. Sci. Eng. B*, **93** (1–3), 77 (2002). DOI: 10.1016/S0921-5107(02)00043-0
- [5] Y. Zhang, H. Long, J. Zhang, B. Tan, Q. Chen, S. Zhang, M. Shan, Z. Zheng, J. Dai, C. Chen. *CrystEngComm*, **21**, 4072 (2019). DOI: 10.1039/C9CE00589G
- [6] L. Huang, Y. Li, W. Wang, X. Li, Y. Zheng, H. Wang, Z. Zhang, G. Li. *Appl. Surf. Sci.*, **435**, 163 (2018). DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.11.002
- [7] H. Masui, S. Nakamura, S.P. DenBaars, U.K. Mishra. *IEEE Trans. Electron. Dev.*, **57**, 88 (2010). DOI: 10.1109/TED.2009.2033773
- [8] T. Takeuchi, H. Amano, I. Akasaki. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, 413 (2000). DOI: 10.1143/JJAP.39.413
- [9] A.E. Romanov, T.J. Baker, S. Nakamura, J.S. Speck. *J. Appl. Phys.*, **100**, 023522 (2006). DOI: 10.1063/1.2218385
- [10] A.M. Smirnov, E.C. Young, V.E. Bougrov, J.S. Speck, A.E. Romanov. *J. Appl. Phys.*, **126**, 245104 (2019). DOI: 10.1063/1.5126195
- [11] В.Н. Бессолов, Е.В. Коненкова, В.Н. Пантелеев. *ЖТФ*, **90** (12), 2123 (2020). DOI: 10.21883/JTF.2020.12.50130.98-20
- [12] Z.-Z. Zhang, J. Yang, D.-G. Zhao, F. Liang, P. Chen, Z.-S. Liu. *Chin. Phys. B*, **32**, 028101 (2023). DOI: 10.1088/1674-1056/ac6b2b
- [13] A. Bardhan, S. Raghavan. *J. Cryst. Growth*, **578**, 126418 (2022). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2021.126418
- [14] B.T. Tran, H. Hirayama, N. Maeda, M. Jo, S. Toyoda, N. Kamata. *Sci. Rep.*, **5**, 14734 (2015). DOI: 10.1038/srep14734
- [15] J. Shen, X. Yang, D. Liu, Z. Cai, L. Wei, N. Xie, F. Xu, N. Tang, X. Wang, W. Ge, B. Shen. *Appl. Phys. Lett.*, **117**, 022103 (2020). DOI: 10.1063/5.0010285
- [16] В.Н. Бессолов, Е.В. Коненкова. *ЖТФ*, **93** (9), 1235 (2023). DOI: 10.21883/JTF.2023.09.56211.31-23
- [17] S. Naritsuka, T. Kondo, H. Otsubo, K. Saitoh, Y. Yamamoto, T. Maruyama. *J. Cryst. Growth*, **300** (1), 118 (2007). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2006.11.002
- [18] В.Н. Бессолов, В.М. Ботнарюк, Ю.В. Жилияев, Е.В. Коненкова, Н.К. Полетаев, С.Д. Раевский, С.Н. Родин, С.Л. Смирнов, Ш. Шарофидинов, М.П. Щеглов, H.S. Park, M. Koike. *Письма ЖТФ*, **32** (15), 60 (2006).
- [19] M.M. Rozhavskaaya, W.V. Lundin, S.I. Troshkov, A.F. Tsatsulnikov, V.G. Dubrovskii. *Phys. Status Solidi A*, **212** (4), 1 (2015). DOI: 10.1002/pssa.201431912
- [20] C. Tholander, B. Alling, F. Tasnadi, J.E. Greene, L. Hultman. *Surf. Sci.*, **630**, 28 (2014). DOI: 10.1016/j.susc.2014.06.010
- [21] D. Tzeli, I.D. Petsalakis, G. Theodorakopoulos. *J. Phys. Chem. C*, **113**, 13924 (2009).
- [22] V. Jindal, F. Shahedipour-Sandvik. *J. Appl. Phys.*, **105**, 084902 (2009). DOI: 10.1063/1.3106164

Редактор А.Н. Смирнов

HVPE epitaxy of semipolar AlN(10 $\bar{1}$ 1) layers on the AlN/Si(100) template

V.N. Bessolov¹, E.V. Konenkova¹, T.A. Orlova¹, L.A. Sokura^{1,2}, A.V. Solomnikova³, S.S. Sharofidinov¹, M.P. Scheglov¹

¹ Ioffe Institute, 194021 St. Petersburg, Russia

² ITMO, 197101 St. Petersburg, Russia

³ St. Petersburg Electrotechnical University „LETI“, 197376 St. Petersburg, Russia

Abstract The morphology of semipolar AlN(10 $\bar{1}$ 1) layers grown by HVPE on an AlN/Si(100) template with a thickness of 20 nm formed by MOCVD on a nanostructured silicon substrate was studied by AFM method. The average roughness value for semipolar AlN(1011) layers was 36 nm for layers with a thickness of 5 mkm, with an *FWHM* (ω -geometry) of about 2.5°. It is shown that such a combined approach of AlN epitaxy on a nanostructured Si(100) substrate results in smoother epitaxial layers.