

Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 539.52

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11477>

Полуполярный GaN(11-22) на наноструктурированном Si(113): структура для снижения термических напряжений

В. Н. Бессолов[✉], Е. В. Коненкова, Т. А. Орлова, С. Н. Родин

ФГБУН Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
Политехническая ул., 26, Санкт-Петербург 194021, Российская Федерация

Аннотация

Сообщается о росте полуполярных GaN(11-22) слоев методом эпитаксии из металлоорганических соединений на нано-структурированной подложке NP-Si(113). Показано, что упругие деформированные структуры GaN(11-22)/NP-Si(113) при зарождении островкового слоя формируют нано-метровый “податливый” слой кремния на подложке, а упругие напряжения, обусловленные различием температурных коэффициентов GaN и Si в такой структуре, уменьшаются.

Ключевые слова: полуполярный нитрид галлия, наноструктурированный кремний, упругая и пластическая деформации структуры

Благодарности: Авторы благодарят В. К. Смирнова за предоставление наноструктурированных подложек Si(113), М. П. Щеглова, М. Е. Компана – за измерения.

Для цитирования: Бессолов В. Н., Коненкова Е. В., Орлова Т. А., Родин С. Н. Полуполярный GaN(11-22) на наноструктурированном Si(113): структура для снижения термических напряжений. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(4): 514–519. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11477>

For citation: Bessolov V. N., Konenkova E. V., Orlova T. A., Rodin S. N. Semi-polar GaN(11-22) on nanostructured Si(113): structure for reducing thermal stresses. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(4): 514–519. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11477>

✉ Бессолов Василий Николаевич, e-mail: bes@triat.ioffe.ru

© Бессолов В. Н., Коненкова Е. В., Орлова Т. А., Родин С. Н., 2023



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Полупроводниковые материалы широкозонных нитридов III группы (AlN, GaN) стали наиболее важными материалами для применения в излучателях и детекторах в видимом и ультрафиолетовом диапазоне спектра, а также в мощных электронных устройствах. Слои AlN, GaN в основном выращиваются на сапфировых, карбид кремниевых или кремниевых подложках. Кремниевая подложка более выгодна из-за ее низкой стоимости, высокой доступности и потенциальной интеграции нитрид галлиевой и кремниевой оптоэлектроники. Основными недостатками получения нитрида галлия на кремниевой подложке являются большое несоответствие кристаллических решеток (17 %) и различие в коэффициентах теплового расширения, которое вызывает растягивающее напряжение в слое при охлаждении от температуры роста до комнатной. В плоских слоях сильный изгиб и растрескивание слоя GaN проявляются при толщинах, превышающих 1 мкм [1]. Насколько нам известно, самый толстый слой GaN на Si подложке с применением огранки поверхности, был выращен без трещин с толщиной 19 мкм, с плотностью дислокаций $1.1 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$ [2].

В последние годы предложено для роста полуполярных слоев использовать структурированные поверхности Si(100) подложки в основном в виде линейных, прямоугольных, либо треугольных хребтов микронного и нано-микронного размеров. В этой технологии поверхность предварительно маскируют и обрабатывают в химическом травителе. Благодаря анизотропной скорости травления для различных кристаллографических направлений, можно оголить грань Si(111) и на структурированной Si(100) подложке вырастить слой GaN(10-11) [3], либо на структурированной Si(113) подложке получить GaN(11-22) слой [4]. Использование граней структурированной подложки для синтеза полуполярных структур отражено в ряде обзоров, например, [5, 6].

Для получения слоя полуполярной ориентации необходимо, чтобы угол между плоскостями грани зарождения и поверхностью подложки был равен углу между "с"-плоскостью GaN и целевой полуполярной плоскостью. Подложка Si(113) подходит для выращивания полуполярных GaN(11-22), поскольку угол между плоскостями Si(111) и поверхностью (113) кремниевой подложки близки к углам наклона полуполярной плоскости (11-22) к плоскости (0001).

При гетероэпитаксии GaN на кремниевой подложке основной проблемой эпитаксии является снижение упругой энергии, возникающей из-за несоответствия параметров решетки и различия коэффициентов температурного расширения, при этом следует сохранить низкую плотность дислокаций в слое.

Одним из перспективных технологических приемов, дающих возможность снизить упругие напряжения в слое GaN(0001), является использование «податливой» Si(111) подложки за счет организации пор в приповерхностном слое [7].

При гетероэпитаксии слоя GaN на подложке Si возможен рост упруго напряженных толстых эпитаксиальных слоев, если толщина подложки меньше, чем величина, при которой произойдет её пластическая деформация [8]. В этом направлении было проведено несколько экспериментов, включая рост GaN на предварительно изготовленных кремниевых наномембранах [9] и на вытравленных с обратной стороны до толщины 10 мкм подложках Si [10]. Однако из-за трудностей обращения с наномембранами и тонкими подложками такой подход остается весьма сложным для получения эффективной «податливой» подложки. В наших экспериментах в качестве аналога «податливой» подложки использовался нано-размерный структурированный слой, который формировал полуполярный GaN(11-22) слой.

Данная работа посвящена снижению термических напряжений в полуполярных GaN(11-22) слоях при эпитаксии на нано-структурированных – NP-Si(113) подложках.

2. Экспериментальная часть

Эпитаксия полуполярного слоя проходила на наноструктурированной Si(113) подложке, у которой сформирована U-образная (рис. 1а) структура с периодом 30 нм, высотой наклонных нанохребтов 75 нм. Наномаска образуется в результате двухстадийного процесса, изложенного в [11]. Слои AlN и GaN на NP-Si(113) подложках были выращены методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений (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 были двух типов и состояли из буферного слоя AlN толщиной около 10 нм (рис. 1b) и, во-первых, островкового слоя GaN (рис. 1c) и,

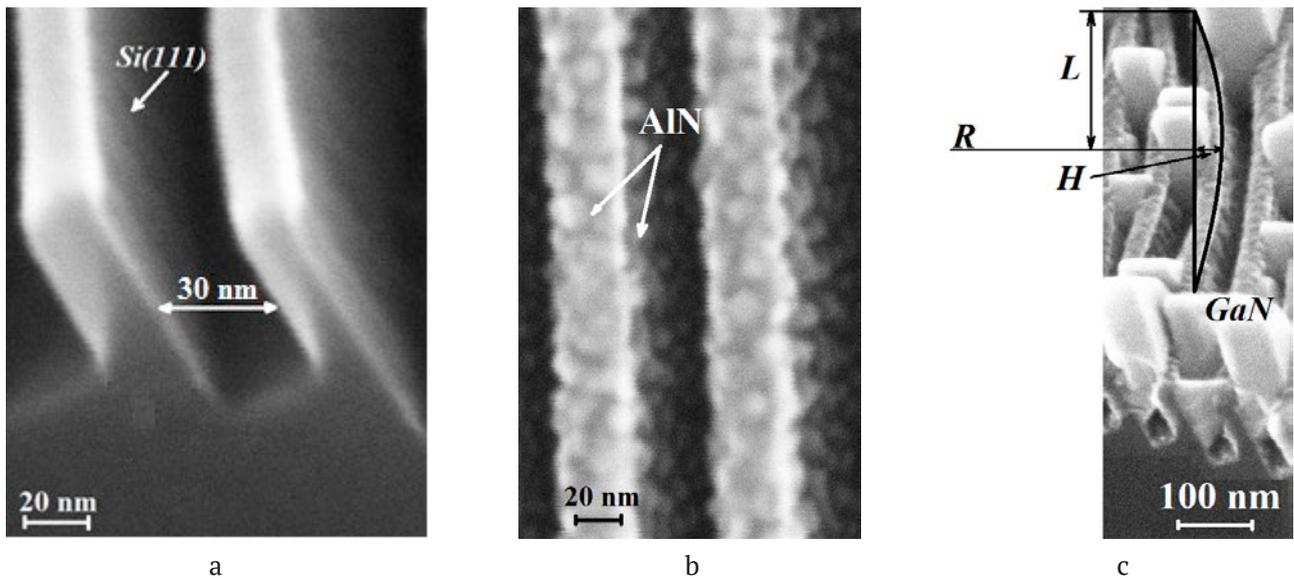


Рис. 1. РЭМ изображение скола NP-Si(113) подложки (а), подложки покрытой тонким слоем AlN (б) и островкового слоя GaN (с)

во-вторых, сплошного слоя GaN толщиной ~ 1 мкм. Рентгенодифракционный анализ показал, что сплошные структуры GaN(11-22)/NP-Si(113) имеют полуширину кривой рентгеновской дифракции $\omega_{\theta} \sim 30$ угл. мин.

Растровая электронная микроскопия (РЭМ) показала, что после роста буферного слоя AlN искажения поверхностного рисунка структуры не наблюдалось (рис. 1b), а после синтеза островкового слоя наблюдается деформация поверхностных хребтов Si.

Для оценки упругих напряжений структур со сплошным слоем измерялись спектры комбинационного рассеяния света в области фоновой моды $E_2(\text{high})$. Для GaN(11-22) линия $E_2(\text{high}) = 565.2 \text{ см}^{-1}$, а, как известно, для ненапряженной структуры положение $E_2(\text{high}) = 568 \text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о наличии деформации растяжения GaN. Для слоев GaN(11-22) по выражению $\Delta\omega = K \cdot \sigma$, где $K = 4.2 \text{ см}^{-1}/\text{ГПа}$ оценивалась величина продольных упругих напряжений, которая оказалась равной -0.67 ГПа , в то время как подобная величина для слоя GaN, выращенного на плоской подложке Si(111), была -1.19 ГПа [12].

3. Результаты и их обсуждения

При гетероэпитаксии GaN на Si(111) величины упругих напряжений, которые возникают из-за несоответствия параметров решетки, существенно больше, чем величины термических напряжений. Мы положили, что в островковом слое отсутствует пластическая деформация и,

следовательно, поведение структурированной поверхности, которое определяли с помощью электронного микроскопа, будет определяться в основном различием постоянных решетки слоя и подложки. В сплошном GaN(11-22) слое толщиной 1 мкм произойдет пластическая деформация при температуре эпитаксии, и упругие напряжения, которые измеряли методом комбинационного рассеяния света, будут определяться термическими напряжениями.

В структуре с островковым слоем изгиб хребтов на поверхности NP-Si(113) однозначно свидетельствует о «податливости» структурируемой подложки. Дугообразный изгиб «хребта» (рис. 1с) позволил по формуле $R = \frac{L^2 + H^2}{2H}$, оценить радиус изгиба «податливого» Si слоя в направлении параллельно плоскости грани Si(111), опираясь на значения величин высоты дуги – H и половины длины хорды дуги – L (рис. 1с). Оказалось, что величина радиуса изгиба хребта около $R = 510 \text{ нм}$.

При эпитаксии гексагонального GaN на кубическом кремнии с толщиной около 400 мкм критическая толщина слоя, при котором происходит пластическая деформация будет невелика, поскольку даже при эпитаксии GaN на стандартной сапфировой подложке с тонким буферным слоем AlN она составляет около 29 \AA [13]. Мы полагаем, что для островков эта толщина несколько увеличивается, но в островках нет пластической деформации (рис. 2а). Упругие напряжения в слое GaN оказывают на грань подлож-

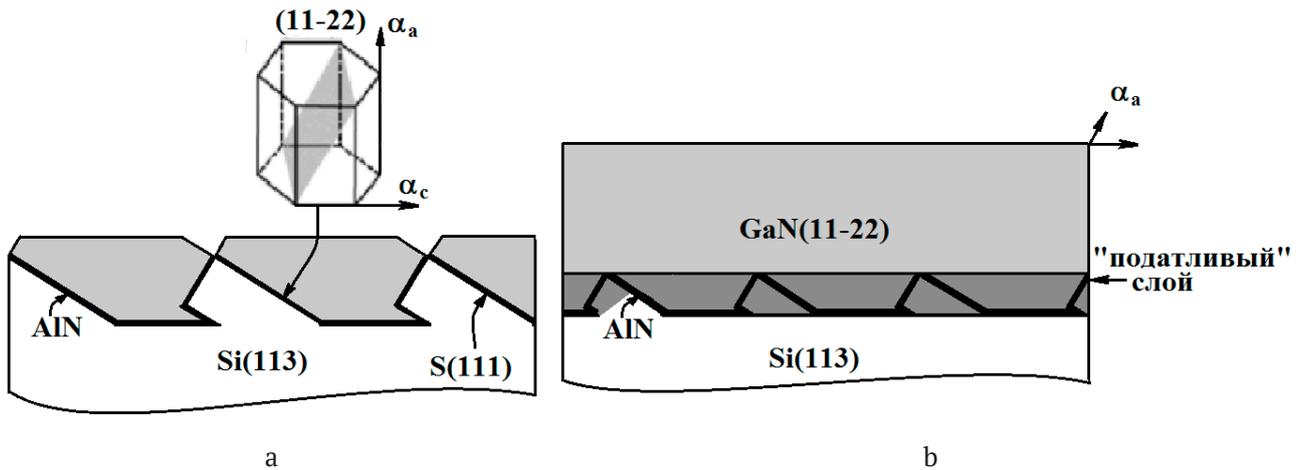


Рис. 2. Схематическое изображение роста слоев GaN(11-22) на NP-Si(113) подложке: а) островковый; б) сплошной

ки Si(111) изгибающий момент, который и приводит к искривлению хребта. Предполагая изотропное упругое поведение и пространственно-однородную двухосную деформацию несоответствия между GaN слоем и «податливым» слоем подложки можно вычислить кривизну $\kappa = 1/R$ из выражения [14, 15]:

$$\frac{1}{R} = 6m\epsilon_m \left(\frac{h}{h_s} \right) \left(\frac{1+h}{1+mh(4+6h+4h^2)+m^2h^4} \right), \quad (1)$$

где $m = \frac{M_f}{M_s}$, $h = \frac{h_f}{h_s} = 1$.

Тогда при величине $\epsilon = 0.17$, $E_{\text{GaN}} = 295$ ГПа и $\nu_{\text{GaN}} = 0.25$, и $E_{\text{Si}} = 165.5$ ГПа и $\nu_{\text{Si}} = 0.18$, величина $R =$ около 290 нм, что примерно в 2 раза меньше экспериментально определенной величины. Различие можно отнести к влиянию на радиус изгиба механических связей «податливого» слоя с остальной частью подложки.

При гетероэпитаксии сплошного GaN слоя величина возникающих при охлаждении упругих напряжений GaN(11-22)/NP-Si(113) структур зависит от различия коэффициентов термического расширения GaN и Si $\Delta\alpha = \alpha_{\text{GaN}} - \alpha_{\text{Si}}$. Коэффициенты термического расширения изотропной кремниевой подложки равен $\alpha_{\text{Si}} = 3.6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [16], а коэффициенты термического расширения для анизотропного полуполярного GaN различаются в направлении осей: «a» – $\alpha_{\text{GaN(a)}}^1 = 5.6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и «c» – $\alpha_{\text{GaN(c)}}^1 = 4.8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [17]. Тогда, согласно выражению 2 [13], напряжения в направлении осей «a» и «c» будут иметь значения $\sigma_a = -0.78$ ГПа, $\sigma_c = -0.47$ ГПа:

$$\sigma_f = \frac{E_{\text{GaN}}}{1 - \nu_{\text{GaN}}} \frac{\Delta\alpha\Delta T}{1 + \frac{E_{\text{GaN}}(1 - \nu_{\text{Si}})h_{\text{GaN}}}{E_{\text{Si}}(1 - \nu_{\text{GaN}})H_{\text{Si}}}}, \quad (2)$$

где $\Delta T = 1000$ °C, $H = 400$ мкм, $h = 1$ мкм. При оценке напряжений для гетероструктуры со сплошным слоем играют существенную роль, во-первых, степень связи «податливого» слоя с объемной ее частью и, во-вторых, возможное влияние огранки поверхности кристаллизуемого слоя на величину термических напряжений, аналогично [18]. Величина термических напряжений, оцененная по выражению (2), удовлетворительно соответствует полученной методом КРС величине напряжений в структуре. Действительно, по данным КРС величина напряжений в слое GaN толщиной 1 мкм равна -0.67 ГПа, что соответствует эффективной величине коэффициента термического расширения для GaN(11-22).

При эпитаксии полуполярного слоя GaN(11-22) на нано-структурированной подложке NP-Si(113) в процессе образования островков происходит упругая деформация «податливого» приповерхностного слоя на нано-структурированной подложке Si(113), которая формирует «податливый» слой и снижает величину термической деформации полуполярного слоя (рис. 2б).

4. Заключение

Таким образом, обнаружено, что нано-структурированная подложка Si(113) на начальной стадии эпитаксии GaN(11-22) формирует «податливый» слой, который может снижать термические напряжения. Такой подход может быть по-

лезен для технологии интеграции структур на платформе GaN- на -Si.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье

Список литературы

1. Dadgar A. Sixteen years GaN on Si. *Physica Status Solidi (b)*. 2015;252(5): 1063–1068. <https://doi.org/10.1002/pssb.201451656>
2. Tanaka A., Choi W., Chen R., Dayeh Sh. A. Si complies with GaN to overcome thermal mismatches for the heteroepitaxy of thick GaN on Si. *Advanced Materials*. 2017;29: 1702557. <https://doi.org/10.1002/adma.201702557>
3. Tanikawa T., Hikosaka T., Honda Y., Yamaguchi M., Sawaki N. Growth of semi-polar (11-22) GaN on a (113) Si substrate by selective MOVPE. *Physica Status Solidi (c)*. 2008;5: 2966–2968. <https://doi.org/10.1002/pssc.200779236>
4. Bai J., Yu X., Gong Y., Hou Y. N., Zhang Y., Wang T. Growth and characterization of semi-polar (11-22) GaN on patterned (113) Si substrates. *Semiconductor Science and Technology*. 2015;30: 065012. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/30/6/065012>
5. Li H., Zhang H., Song J., Li P., Nakamura Sh., DenBaars S. P. Toward heteroepitaxially grown semi-polar GaN laser diodes under electrically injected continuous-wave mode: From materials to lasers. *Applied Physics Reviews*. 2020;7: 041318. <https://doi.org/10.1063/5.0024236>
6. Wang T. Topical review: Development of overgrown semi-polar GaN for high efficiency green/yellow emission. *Semiconductor Science Technology*. 2016;31: 93003. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/31/9/093003>
7. Ishikawa H., Shimanaka K., Tokura F., Hayashi Y., Hara Y., Nakanishi M. MOCVD growth of GaN on porous silicon substrates. *Journal of Crystal Growth*. 2008;310: 4900–4903. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2008.08.030>
8. Lo Y. H. New approach to grow pseudomorphic structures over the critical thickness. *Applied Physics Letters*. 1991;59(18): 2311–2313. <https://doi.org/10.1063/1.106053>
9. Wang K., Song Y., Zhang Y., Zhang Y., Cheng Z. Quality improvement of GaN Epi-layers grown with a strain-releasing scheme on suspended ultrathin Si

nanofilm substrate. *Nanoscale Research Letters*. 2022;17(1): 99. <https://doi.org/10.1186/s11671-022-03732-1>

10. Wang X., Wu A., Chen J., Wu Y., Zhu J., Yang H. Study of GaN growth on ultra-thin Si membranes. *Solid State Electron*. 2008;52(6): 986–989. <https://doi.org/10.1016/j.sse.2008.01.026>

11. Smirnov V. K., Kibalov D. S., Orlov O. M., Graboshnikov V. V. Technology for nanoperiodic doping of a metal–oxide–semiconductor field–effect transistor channel using a self-forming wave-ordered structure. *Nanotechnology*. 2003;14(7): 709–715. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/14/7/304>

12. Бессолов В. Н., Компан М. Е., Коненкова Е. В. Родин С. Н. Деформация полуполярного и полярного нитрида галлия, синтезированного на подложке кремния. *Известия РАН, серия физическая*. 2022;86(7): 981–984. <https://doi.org/10.31857/S0367676522070109>

13. Kim Ch., Robinson I. K., Myoung J., Shim K., Yoo M. C., Kim K. Critical thickness of GaN thin films on sapphire (0001). *Applied Physics Letters*. 1996;69: 2358–2360. <https://doi.org/10.1063/1.117524>

14. Freund L. B., Floro J. A., Chason E. Extensions of the Stoney formula for substrate curvature to configurations with thin substrates or large deformations. *Applied Physics Letters*. 1999;74: 1987–1989. <https://doi.org/10.1063/1.123722>

15. Krost A., Dadgar A., Strassburger G., Clos R. GaN-based epitaxy on silicon: stress measurements. *Physica Status Solidi (a)*. 2003;200(1): 26–35. <https://doi.org/10.1002/pssa.200303428>

16. Katona M., Speck J. S., Denbaars S. P. Effect of the nucleation layer on stress during cantilever epitaxy of GaN on Si (111). *Physica Status Solidi (a)*. 2002;194(2): 550–553. [https://doi.org/10.1002/1521-396x\(200212\)194:2<550::aid-pssa550>3.0.co;2-r](https://doi.org/10.1002/1521-396x(200212)194:2<550::aid-pssa550>3.0.co;2-r)

17. Wang K., Reeber R.R. Thermal expansion of GaN and AlN. *Materials Research Society Symposia Proceedings*. 1998;482: 863–868. <https://doi.org/10.1557/PROC-482-863>

18. Tanaka A., Choi W., Chen R., Dayeh Sh. A. Si complies with GaN to overcome thermal mismatches for the heteroepitaxy of thick GaN on Si. *Advanced Materials*. 2017;29(38): 1702557. <https://doi.org/10.1002/adma.201702557>

Информация об авторах

Бессолов Василий Николаевич, к. ф.-м. н., с. н. с., с. н. с., Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-7863-9494>
bes@triat.ioffe.ru

Коненкова Елена Васильевна, к. ф.-м. н., с. н. с., Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-5671-5422>

lena@triat.ioffe.ru

Орлова Татьяна Алексеевна, к. ф.-м. н., н. с., Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0007-8234-127X>

Shikina71@hotmail.com

Родин Сергей Николаевич, н. с., Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-2236-8642>

s_rodin77@mail.ru

Поступила в редакцию 14.08.2023; одобрена после рецензирования 28.08.2023; принята к публикации 16.10.2023; опубликована онлайн 26.12.2023.