

11. Luminescence Temperature Quenching for Ce^{3+} and Pr^{3+} d-f Emission in YAG and LuAGK / V. Ivanovskikh [et al.] // ECS Journal of Solid State Science and Technology. – 2013. – V. 2, № 2. – P. R3148–R3152.
12. The thermal quenching of YAG:Ce³⁺ phosphors for white LED application / H.-J Li [et al.] // Chinese Journal of Luminescence. – 2008. – V. 29, № 6. – P. 984–988.
13. Thermal degradation kinetics of LED lamps in step-up-stress and step-down-stress accelerated degradation testing / M. Cai [et al.] // Applied Thermal Engineering. – 2016. – V. 95. – P. 482–490.
14. Dutta, D.P. Inorganic Phosphor Materials for Solid State White Light Generation /D.P. Dutta, A. K. Tyagi // Solid State Phenomena. – 2009. – V. 155. – P. 113–143.
15. Tabaka, P. The light color quality of LEDs operating at winter temperatures /P. Tabaka, P. Rozga. // Photonics letters of Poland. – 2019. – V. 11, №4. – P. 112–114.

ГЕТЕРОЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ ПЛЕНКИ НИТРИДА ГАЛЛИЯ НА ПОРИСТОМ КРЕМНИИ

А. Л. Долгий, Н. С. Писаренко, В. П. Бондаренко

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
ул. П. Бровки, 6, 220013 Минск, Беларусь,
e-mail: vity51@mail.ru*

Электрохимическим анодированием в растворе фтористоводородной кислоты на поверхности монокристаллических кремниевых пластин были сформированы буферные слои пористого кремния, которые состояли из двух субслоев с различной пористостью и толщиной. Первый поверхностный слой имел толщину 0,5 мкм и низкую пористость 30–40 %, а второй слой имел пористость 55–60 % и толщину 5 мкм. Методами атомно-слоевой и молекулярно-лучевой эпитаксии на поверхности пористого кремния были сформированы слои нитрида галлия. Перед эпитаксией был проведен отжиг в атмосфере водорода для спекания пористого кремния. Для изучения структуры полученных гетероэпитаксиальных структур были использованы сканирующая электронная микроскопия и рентгеновский анализ. Установлены особенности образования и роста слоев нитрида галлия и влияния на их структуру параметров буферных слоев пористого кремния и режимов отжига. Показано, что комбинация атомно-слоевой и молекулярно-лучевой эпитаксии позволяет получить гетероэпитаксиальные структуры нитрида галлия приборного качества на кремниевых подложках.

Ключевые слова: пористый кремний; нитрид галлия; атомно-слоевая эпитаксия; молекулярно-лучевая эпитаксия.

HETEROEPITAXIAL GALLIUM NITRIDE FILMS ON POROUS SILICON

A. L. Dolgij, N. S. Pisarenko, V. P. Bondarenko

*Belarusian state university of informatics and radioelectronics, P. Brovka str. 6,
220013 Minsk, Belarus,*

Corresponding author: V. P. Bondarenko (vitaly51@mail.ru)

By electrochemical anodization in a solution of hydrofluoric acid buffer layers of porous silicon, which consisted of two sublayers with different porosities and thicknesses, were fabricated on the surface monocrystalline silicon wafers. The first surface layer had a thickness of 0.5 μm and a low porosity of 30–40%, and the second layer had a porosity of 55–60% and a thickness of 5 μm . Gallium nitride layers were deposited on the porous silicon surface by atomic-layer epitaxy followed by molecular-beam epitaxy. Prior to epitaxy, annealing was performed in a hydrogen atmosphere to sinter porous silicon. To study the structure of the samples of heteroepitaxial structures, scanning electron microscopy and X-ray analysis were used. The features of the formation and growth of gallium nitride layers and the influence of the parameters of the buffer layers of porous silicon and annealing regimes on their structure are established. It was shown that the combination of atomic-layer epitaxy and molecular-beam epitaxy makes it possible to obtain device-quality heteroepitaxial structures of gallium nitride on silicon substrates.

Key words: porous silicon; gallium nitride; atomic-layer epitaxy; molecular-beam epitaxy.

ВВЕДЕНИЕ

Изготовление гетероэпитаксиальных пленок на кремниевых подложках представляет значительный практический интерес, поскольку в этом случае оказывается возможным использовать эти структуры для производства различных перспективных устройств с использованием процессов микроэлектронной кремниевой технологии. Получение гетероэпитаксиальных пленок нитрида галлия с высоким структурным совершенством на кремниевой подложке является сложной задачей из-за того, что параметры кристаллических решеток и коэффициенты термического расширения (КТР) нитрида галлия и кремния значительно отличаются. Это приводит к образованию структурных дефектов в пленках нитрида галлия, выращенных на поверхности кремниевых подложек, а также к значительным внутренним напряжениям, что отрицательно сказывается на оптических и электрофизических характеристиках пленок. Для получения качественных пленок нитрида галлия на кремниевых подложках необходимо использовать промежуточные буферные слои, назначение которых состоит в компенсации механических напряжений, обусловленных рассогласованием решеток и разницей КТР.

Одним из материалов, который может применяться в качестве буферного слоя для наращивания на кремнии пленок нитрида галлия, является пористый кремний (ПК), получаемый методом анодирования. Варьируя режимы анодирования, можно изменять толщину, пористость и структуру слоев ПК. Применение буферного слоя ПК позволяет существенно уменьшить влияние рассогласования параметров кристаллических решеток нитрида галлия и кремния на структурное совершенство пленок нитрида галлия. Буферный слой ПК обладает способностью деформироваться без разрушения и «подстроится» к параметрам кристаллической решетки нитрида галлия.

Буферные слои ПК были успешно использованы для эпитаксии арсенида галлия, сульфида свинца и других сложных полупроводниковых соединений [1–3]. Несмотря на значительный интерес к гетероэпитаксиальным структурам нитрида галлия на кремнии, к настоящему времени опубликовано всего две работы [4, 5], в которых сообщается о благоприятном влиянии буферных слоев ПК на структурное совершенство эпитаксиальных пленок нитрида галлия, полученных методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) на кремниевых подложках.

Авторы настоящей работы изготовили методом МЛЭ гетероэпитаксиальные слои нитрида галлия на основе двухслойного ПК, подвергнутого высокотемпературному спеканию в атмосфере водорода. В полученных структурах плотность таких крупных дефектов как дислокации удалось уменьшить на три порядка по сравнению со структурами, в которых использовался однослойный буферный слой ПК, не подвергнутый спеканию. В тоже время в изготовленных эпитаксиальных слоях было зафиксировано значительное количество (10^4 см^{-2}) микроскопических ростовых дефектов упаковки. Подобный эффект ранее наблюдался специалистами японской фирмы Canon при наращивании методом химического осаждения гомоэпитаксиальных слоев кремния на ПК [6]. Дефекты упаковки зарождаются в местах выхода пор на поверхность спеченного ПК. Японскими специалистами было установлено, что плотность таких дефектов упаковки можно существенно уменьшить, если эпитаксию кремния проводить в режимах, обеспечивающих очень низкую (не более 1 нм/мин) скорость осаждения материала эпитаксиального слоя. Разработанный процесс активно использовался на фирме Canon для промышленного производства эпитаксиальных слоев кремния на подложках диаметром 200 и 300 мм.

В настоящей работе исследованы особенности формирования эпитаксиальных пленок нитрида галлия, для которых количество ростовых дефектов упаковки можно существенно уменьшить, если эпитаксию нитрида галлия на поверхности спеченного двухслойного ПК проводить в две стадии. На первой стадии осаждение нитрида галлия необходимо проводить с минимально возможной скоростью методом атомно-слоевой эпитаксии, а затем на второй стадии – осаждение нитрида галлия до требуемых толщин в несколько микрометров методом МЛЭ.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для проведения экспериментов использовались пластины монокристаллического кремния марки КЭС-0,01, легированные сурьмой, с удельным сопротивлением 0,01 Ом·см и кристаллографической ориентацией (111). Пластины проходили химическую очистку путем кипячения в перекисно-соляном растворе в течение 15 минут с последующей промывкой в проточной деионизованной воде. Для формирования слоев ПК использовался процесс электрохимического анодирования в гальваностатическом режиме в ячейке, изготовленной из фторопласта. Рабочим электродом (анодом) служил графитовый электрод на который помещался для анодирования образец кремния, а катодом являлась спираль из платиновой проволоки. В качестве источника тока использовался потенциогальваностат Metrohm Autolab PGSTAT 302N. Электролит состоял из одной объемной части концентрированной фтористоводородной кислоты, трех частей дистиллированной воды и одной части изопропилового спирта. Изменение длительности анодирования при различных заданных значениях плотности анодного тока обеспечивало формирование слоев ПК с различными макроскопическими (толщина и пористость) и структурными (количество и диаметр пор) пара-

метрами. Перовое анодирование в охлажденном до 3–4 °С электролите позволяло формировать слои ПК с пористостью менее 30–40 %. Электрохимическое анодирование пластин в охлажденном электролите проводилось в морозильной камере, в которую за 30 минут до начала анодирования помещалась ячейка с электролитом. Второе анодирование пластин проводилось при комнатной температуре и позволяло формировать слои ПК с пористостью от 50 до 75 %.

Образцы кремниевых пластин с буферными слоями ПК помещались в камеру предварительной очистки установки МЛЭ и подвергались вначале отжигу в водороде при 200 °С, затем проходили предэпитаксиальную очистку поверхности от чужеродных атомов в ростовой камере при температуре 850 °С в течение 30 мин в потоке активированного азота. После этого проводился отжиг в водороде при температуре 1050 °С в течение 5 мин для спекания верхней низкопористой части буферного слоя ПК. Тонкие слои нитрида галлия были выращены на установке Layerava PE ALD фирмы ОкуауТех методом атомно-слоевой эпитаксии. Первый прекурсор вводился в камеру в виде пара, получаемого нагревом раствора $\text{TEGa-Ga}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ до температуры 30 °С. Второй прекурсор вводился из плазмы N_2/H_2 . Процесс эпитаксии проводился в две стадии. На первой стадии температура процесса составляла 200 °С при этом скорость роста составляла 0,12 нм/мин. На второй стадии температура процесса была увеличена до 300 °С и на этой стадии скорость роста нитрида галлия составляла 1 нм/мин.

Эпитаксиальные слои нитрида галлия толщиной более 0,5 мкм доращивались на поверхности тонких слоев методом МЛЭ с плазменной активацией азота (МЛЭ ПА) на установке марки GEN-930 фирмы Veeco (США). Осаждение слоев нитрида галлия осуществлялось в три этапа в соответствии с технологической инструкцией на процесс эпитаксии.

Исследования фазового состава поверхности были выполнены методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) на лабораторном спектрометре фирмы SPECS. Микроскопические исследования морфологии поверхности образцов и качества гетерограниц были выполнены на сканирующем электронном микроскопе Hitachi-S4800. Рентгенофазовый анализ полученных образцов проводили методом рентгеновской дифракции с использованием дифрактометра ДРОН 4-07.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате экспериментов было установлено, что толщина и пористость буферных слоев, получаемого электрохимическим анодированием монокристаллического кремния в водно-спиртовых электролитах фтористоводородной кислоты, зависят не только от электрических режимов анодирования, но и от температуры электролита. Это связано с тем, что процесс растворения кремния является результатом протекания двух сопряженных реакций: первичной реакции электрохимического растворения, скорость протекания которой не зависит от температуры, и вторичных химических реакций растворения, скорости протекания которых зависят от температуры, причем роль вторичных химических реакций возрастает при низких плотностях анодного тока – менее 10 мА/см², что препятствует получению ПК с низкой пористостью (менее 40 %) и малыми диаметрами пор (20–50 нм) при комнатной температуре электролита из-за химического растворения остова ПК. Анодирование в охлажденном электролите позволяло получать слои ПК кремния с пористостью менее 40 %, которые невозможно получить при анодировании при комнатной температуре элек-

тролита. Полученные слои ПК с низкой пористостью и малыми диаметрами пор были использованы нами в дальнейших экспериментах в качестве верхнего слоя двухслойных пористых буферных слоев для изготовления гетероэпитаксиальных структур нитрида галлия на кремниевых пластинах.

На рисунке приведена схема полученных гетероэпитаксиальных структур нитрида галлия с буферными слоями ПК на кремниевой подложке. Как видно из рисунка, структура состоит из кремниевой подложки (а), буферного слоя ПК толщиной 5 мкм (б), буферного слоя ПК толщиной 0,5 мкм (в), тонкого слоя нитрида галлия толщиной 0,3 мкм (г), полученного методом атомно-слоевой эпитаксии и верхнего слоя нитрида галлия толщиной 1 мкм (д), полученного методом МЛЭ.

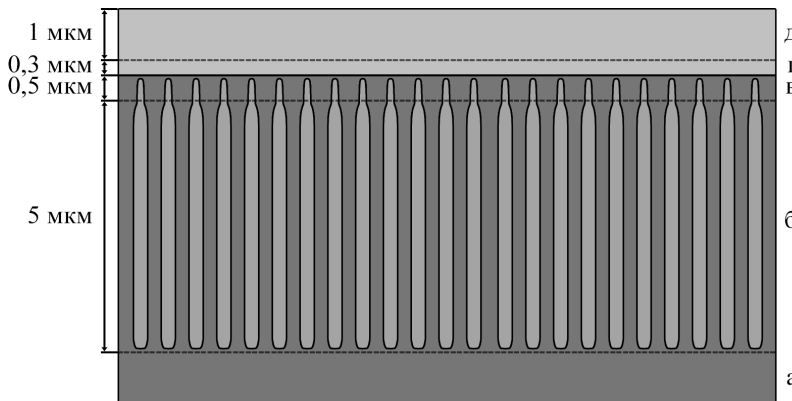


Рисунок – Гетероэпитаксиальная структура нитрида галлия на кремниевой подложке с буферным слоем пористого кремния

Рентгенофазовый анализ образцов был выполнен в стандартной геометрии Брегга–Брентано с использованием характеристического излучения кобальта для образцов, выращенных на подложках с однослойным и двухслойным пористыми буферными слоями. Было установлено, что на дифрактограммах обоих образцов самыми интенсивными рефлексами являются: отражения от плоскости (111) подложки кремния и дифракционные отражения (0002) и (0004) от эпитаксиального слоя нитрида галлия, что свидетельствует о росте нитрида галлия вюрцитной сингонии в монокристаллической форме. Анализ результатов позволил сделать заключение о том, что на дифрактограммах обоих типов образцов присутствуют запрещенные для данной геометрии измерений рефлексы (0003) от слоя нитрида галлия и (222) от кремния. Для слоя нитрида галлия это происходит ввиду снижения его кристалличности за счет появления дефектов структуры, а для подложки кремния (111) это является фактом небольшого отклонения ее ориентации от плоскости (111). Еще одной особенностью полученных гетероструктур является присутствие фазы нитрида кремния, находящейся в аморфном состоянии. Вероятнее всего, слой нитрида кремния образуется на этапе нитридации перед ростом эпитаксиального слоя нитрида галлия.

Изучение образцов с помощью сканирующей электронной микроскопии показало, что пленка нитрида галлия имеет толщину 1,3 мкм. Было также оценено качество полученного слоя и межфазной границы между нитридом галлия и буферными слоями. Для структур с однослойным буферным слоем ПК рост пленки нитрида галлия происходит на подложке, верхний слой которой, примыкающий к интерфейсу, имеет

пористую структуру. В зависимости от использованного типа буферного слоя эпитаксиальный слой нитрида галлия имеет разную организацию поверхности. Так, при росте на однослойном буферном слое, пленка нитрида галлия имеет шероховатую поверхность, на которой присутствуют наноразмерные островки фазы нитрида галлия высотой 25–40 нм и диаметром 90–110 нм. В то же время поверхность слоя нитрида галлия, выращенного на двухслойном буферном слое, образована наноразмерными блоками с формой, близкой к гексагональной. При этом блоки нитрида галлия имеют более равновесную и более однородную морфологическую картину, чем подобные блоки, выросшие на подложке с однослойным буферным слоем ПК.

Однородность толщины слоя нитрида галлия на образце диаметром 76 мм не превышала 1,5%. Показатель преломления выращенного слоя нитрида галлия составлял 1.90. Для определения элементного состава выращенных слоев нитрида галлия была использована Оже-электронная спектроскопия, совмещенная с ионным травлением. Было установлено, что выращенные на первой стадии слои имеют толщину 300 нм и являются стехиометрическими. По всей толщине слои содержат 48,5 ат% азота и галлия и около 3 ат% углерода и кислорода. Слои нитрида галлия, выращенные в двухстадийном процессе имели толщину 1,5 мкм. Они имели монокристаллическую структуру с основной ориентацией [002] и очень незначительным (не более 0,5%) содержанием фаз с ориентацией [0002].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, полученные экспериментальные результаты показывают, что использование двухслойного буферного слоя пористого кремния, состоящего из первого тонкого слоя с низкой пористостью 30–40%, сформированного в охлажденном электролите, и второго толстого слоя с пористостью 55–60%, сформированного при комнатной температуре, позволяет улучшить структурное совершенство эпитаксиальных слоев нитрида галлия при использовании комбинации методов атомно-слоевой и молекулярно-лучевой эпитаксии.

Работа выполнена в рамках задания 3.2.04 подпрограммы «Микро- и нанoeлектроника» ГПНИ «Фотоника, опто- и микроэлектроника».

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Growth and characterization of molecular beam epitaxial GaAs layers on porous silicon / T. Lin [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 1987. – V.51. – P. 814–816.
2. Dariani R.S. Heteroepitaxy on porous silicon. In: *Handbook of Porous Silicon* / Ed. by L. Canham // Springer International Publishing, Switzerland. - 2014. - P. 581–588.
3. Chubenko E. Porous Silicon as Substrate for Epitaxial Films Growth. In: *Porous Silicon: From Formation to Application* / Ed. by G. Korotcenkov // Publisher: Taylor and Francis. - 2016. – V.3. – P. 142–157.
4. Гетероэпитаксиальные пленки нитрида галлия на подложках кремния с буферными слоями на основе пористого материала / Ю. Н. Бузынин [и др.] // *Известия РАН. Серия физ.* – 2008. – Т. 72, № 11. – С. 1583–1587.
5. Влияние слоя нанопористого кремния на практическую реализацию и особенности эпитаксиального роста слоев GaN на темплейтах SiC/por-Si/c-Si / П.В. Середин [и др.] // *Физика и техника полупроводников.* – 2020. – Т. 54, № 5. – С. 491–503.
6. Yonehara T. ELTRAN Novel SOI Wafer Technology / Yonehara T., Sakaguchi K. // *JSAP International.* – 2001. - №4. – P. 1–16.