

УДК 538.911

УПРУГИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК GaN И AlN, СФОРМИРОВАННЫХ НА ПОРИСТОМ ОСНОВАНИИ – ГИБРИДНОЙ ПОДЛОЖКЕ SiC/Si

© 2020 г. А. С. Гращенко^{a,*}, С. А. Кукушкин^{b,c,d}, А. В. Осипов^b

^a Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет
информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия

^b Институт проблем машиноведения Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

^c Санкт-Петербургский государственный политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Россия

^d Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,
Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: asgrashchenko@bk.ru

Поступила в редакцию 03.08.2019 г.

После доработки 11.08.2019 г.

Принята к публикации 19.09.2019 г.

Методом наноиндентирования исследованы упругие свойства пленок нитрида галлия и нитрида алюминия, выращенных на подложках нового типа — наномасштабном карбиде кремния на кремнии (SiC/Si). Впервые определены значения модуля Юнга эпитаксиальных пленок таких широкозонных полупроводников как GaN и AlN, выращенных на подложке SiC/Si. Экспериментально, при помощи метода наноиндентирования установлено, что модуль Юнга эпитаксиального слоя GaN на SiC/Si равен 265 GPa, а пленки AlN — 223 GPa. Методами атомно-силовой микроскопии и спектральной эллипсометрии изучены структурные характеристики пленок нитрида галлия и нитрида алюминия. Определены толщины пленок и шероховатость их поверхности.

Ключевые слова: наноиндентирование, пленки, модуль Юнга, полупроводники, нитрид галлия, нитрид алюминия

DOI: 10.31857/S0572329920010110

Введение. Материалы на основе широкозонных полупроводников группы A³B⁵ (GaN, AlN) в настоящее время получили широкое распространение и уже достаточно широко используются при производстве оптоэлектронных приборов и устройств. Ключевым звеном в производстве оптоэлектронных приборов занимает технология получения бездефектных и низкодислокационных слоев нитрида галлия (GaN) и нитрида алюминия (AlN). Из-за отсутствия родных подложек слои GaN и AlN в основном выращиваются на подложках сапфира (Al₂O₃) и карбида кремния (SiC). Серьезным препятствием для широкого использования этих подложек является высокая стоимость подложек SiC и низкая проводимость подложек сапфира.

В настоящее время, в сегменте производства электроники особое место занимает кремний (Si), где он занимает почти 80% сегмента рынка электроники и оптоэлектроники. Поскольку Si широко распространенный материал, который обладает хорошей проводимостью и имеет низкую стоимость, внимание многих исследовательских групп сосредоточено на кремнии в качестве подложечного материала для роста III-нитридных полупроводников. Однако, значительная разница в параметрах решет-

ки Si и GaN (16%) и в коэффициентах их термического расширения (1.5 раза) является серьезной проблемой при решении поставленной задачи. В связи с этим, в настоящее время многие исследователи интенсивно ведут поиск новых буферных слоев, которые можно было бы вырастить на кремнии и, которые обеспечили бы релаксацию упругих напряжений в слоях GaN и AlN выращенных на Si и, тем самым блокировали бы образование дислокаций несоответствия в объеме этих пленок.

В цикле работ [1–3] был разработан новый, дешевый метод синтеза эпитаксиальных слоев карбида кремния на кремнии — метод замещения атомов. С момента разработки данного метода были проведены многочисленные эксперименты, подтверждающие возможность выращивания эпитаксиальных слоев III-нитридов на данных подложках приемлемого для приложений в микроэлектронике качества. И, наконец самое главное, пленки SiC, выращенные методом замещения на Si, отличаются рядом свойств как от монокристаллов SiC, так и от пленок SiC выращиваемых на Si по стандартным методикам [4]. Суть этих отличий состоит в следующем: 1. Слой SiC выращенный методом замещения может состоять из ряда политипов SiC. 2. Слои SiC, выращенные методом замещения, содержат вакансии кремния, а углеродная подрешетка сдвинута в сторону кремниевых вакансий. В результате этого на поверхности слоя SiC образуются углеродно-вакансионные структуры существенно меняющие свойства поверхности SiC и, в частности, его адсорбционные характеристики по отношению к атомам и молекулам галлия, аммиака, азота, хлорида галлия, хлорида алюминия, т.е. к основным прекурсорам, участвующим в реакциях образования нитридов алюминия и галлия. 3. Метод получения SiC при помощи замещения атомов приводит к образованию под слоем пленки SiC пор. При этом, образовавшаяся пленка “висит” над поверхностью пор подобно мосту, висящему над рекой на сваях. Подобная структура демпфирует не только упругие напряжения, вызванные различием в параметрах решеток, пленка—подложка, но и упругие напряжения, образовавшиеся в результате различия в термических коэффициентах расширения материалов Si, SiC, AlN и GaN. 4. Пленка SiC со слоем III-нитрида может быть легко отделена от подложки Si, содержащей на границе раздела SiC-Si поры [5]. Эти особенности строения слоя SiC на Si, как было показано в работе [6] делают его уникальным подложечным материалом для роста таких широкозонных материалов как AlN и GaN. Помимо электрофизических свойств и пьезоэлектрических свойств пленок AlN и GaN, выращенных на поверхности слоев SiC на Si, которые были исследованы в работах [7, 8] важную роль для микро- и оптоэлектроники и, в частности, для прогнозирования возможного использования пленок AlN и GaN в экстремальных условиях, представляют сведения о их упруго-пластических свойствах. Изучению упруго-пластических характеристик пленок GaN и AlN и посвящено данное исследование.

1. Постановка задачи. Целью данной работы является определение модуля Юнга пленок GaN и AlN, выращенных на гибридных подложках SiC/Si. Отличительной особенностью структур SiC/Si, выращенных методом замещения атомов является то, что под слоем пленки SiC, на границе кремний—пленка карбида кремния, непосредственно в процессе ее образования, формируется слой пор и разветвленных каналов в подложке Si. Причем внутренняя поверхность этих пор и каналов покрыта слоем SiC. Переходная толщина слоя пор, каналов и содержащего SiC кремния, в зависимости от условий синтеза, может составлять несколько микрон. Таким образом, можно сказать, что пленка как бы “лежит на кремниевых столбах”, с внешней стороны (реально со стороны пор) покрытых слоем SiC. Подобная структура сильно усложняет процесс измерения модуля Юнга, поскольку традиционный метод, в данном случае, не может обеспечить высокой точности его измерения. Поэтому, для анализа системы SiC/Si мы будем определять модуль Юнга подобных пленок исходя из анализа упругого сегмента наноиндентирования [9]. Наноиндентирование [10–13], как известно, позволя-

ет локально воздействовать алмазным наконечником индентера на исследуемый материал и при этом фиксировать нагрузку и глубину погружения. При высокой вибрационной защите и малых силах воздействия кривые нагрузки и разгрузки идентичны, а деформация является полностью упругой и описывается соотношением Герца между приведенным модулем Юнга, нагрузкой и размером деформации. С другой стороны, увеличить точность определения модуля Юнга пленки можно путем исключения нескольких нестабильных параметров, а именно модуля Юнга подложки и толщины пленки. Это можно сделать если измерения проводятся в одной локации, но на разных глубинах погружения индентера в материал. Такой режим работы наноиндентера называется циклическим. Он заключается в повторении цикла нагрузка–разгрузка с увеличением максимальной нагрузки при каждом новом цикле. При этом толщины пленок мы определяли независимым, от метода наноиндентирования, неразрушающим методом контроля состава и толщины пленок, а именно методом эллипсометрии. Из анализа эллипсометрических спектров, полученных на основе данного метода, мы определим толщины пленок SiC, GaN, AlN и, в дальнейшем, будем считать их постоянными.

2. Методы роста и исследования. В начале на поверхности (111) подложек Si p-типа проводимости, легированных бором, методом замещения атомов [3, 4] были выращены слои SiC. Далее, на поверхности сформированных данным методом пленок SiC, мы выращивали пленки GaN и AlN. Слои нитридов алюминия и галлия были выращены методом хлорид-гидридной эпитаксии (HVPE), описанным в работе [14]. Морфология поверхности пленок GaN и AlN была изучена на микроскопе Easy Scan фирмы Nanosurf в полуконтактном режиме. Толщина пленок GaN и AlN была определена нами при помощи метода спектральной эллипсометрии на эллипсометре M-2000D фирмы Woollam. Наноиндентирование пленок GaN и AlN осуществляли на приборе NanoTest 600 фирмы Micromaterials с использованием индентора Берковича, который имеет форму равнобедренной треугольной пирамиды с закруглением в вершине радиусом 100 нм. Измерения модуля Юнга пленок проводили двумя способами. В первом из них, для измерения модуля Юнга наноиндентирование проводилось только в чисто упругой области. При этом, полученные данные описывали с помощью соотношения Герца [15] для сферического индентера. Поскольку индентер Берковича только на конце является сферическим, то в данном случае соотношение Герца для сферических индентеров необходимо было модифицировать следующим образом:

$$F(h) = n \cdot E' \cdot h^k \quad (2.1)$$

где, F – сила, с которой давит индентер, E' – приведенный модуль Юнга, h – смещение индентора после контакта с поверхностью исследуемого образца, n и k – безразмерные константы, которые учитывают геометрию индентера. Модуль Юнга пленки SiC находили из соотношения:

$$1/E' = (1 - \mu_e^2)/E_e + (1 - \mu_i^2)/E_i \quad (2.2)$$

Здесь μ – коэффициент Пуассона, E – модуль Юнга, индексы e и i относятся к исследуемому материалу и материалу индентора соответственно.

По второй методике модуль Юнга пленок GaN и AlN определяли из анализа данных наноиндентирования, которые были получены при работе прибора в циклическом режиме. Было проведено по 6 экспериментов, которые состояли из 4 циклов с максимальными силами вдавливания 5, 10, 15 и 20 мН. Данные экспериментов по наноиндентированию обрабатывали по методике Оливера–Фарра [16]. Полученные зависимости приведенного

модуля Юнга от контактной глубины описывали с помощью теоретической модели, предложенной в [17], и экспериментально апробированной в работе [18].

$$1/E' = (1 - \mu_f^2)(1 - e^{-\alpha t/h})/E_f + (1 - \mu_s^2)e^{-\alpha t/h}/E_s + (1 - \mu_i^2)/E_i \quad (2.3)$$

где индексы f и s относятся к материалу пленки и подложки соответственно, t – толщина пленки, α – эмпирическая константа. Величину модуля Юнга пленок GaN и AlN определяли, как параметр теоретической модели, при котором теория и эксперимент максимально близки. Сопоставления эксперимента с теорией осуществляли с помощью метода наименьших квадратов.

3. Анализ результатов. *3.1. Атомно-силовая микроскопия и эллипсометрия.* С помощью атомно-силовой микроскопии были получены изображения поверхностей пленок GaN и AlN. Отметим, что при исследовании поверхности пленки GaN была определена область поверхности, в которой происходило циклическое наноиндентирование. Изучение остаточной деформации (треугольные ямки отпечатков от воздействия наноиндентора) показало, что глубина отпечатков порядка 170–200 нм. Анализ изображений поверхности пленки GaN показал, что слой GaN покрыт ростовыми ямками. Это, так называемые “питы (pit)” – ростовые дефекты, образования которых связаны с особенностями роста пленок GaN на не родных, для этого материала, подложках. Теория образования “питов” на поверхности слоев GaN, выращенных на гибридных подложках SiC/Si методом HVPE, подробно изложена в работе [19]. Питы имеют шестиугольную огранку, определяемую гексагональной симметрией GaN, а их средняя глубина порядка 150 нм.

Структура поверхностного слоя пленок AlN имеет форму мозаики, состоящую из кластеров шестиугольной формы разного размера. Шероховатость поверхности на крупных кластерах равна 3 нм. Суммарное значение шероховатости пленки AlN, включающее в себя как шероховатость поверхности кластеров, так и шероховатость границ раздела между ними, составляет в среднем 11 нм на площади 40 мкм². Общая шероховатость поверхности слоя GaN, с включением “питов”, на площади 40 мкм² равна 13 нм. Шероховатость этой же поверхности без “питов” составляет 3.5 нм.

Методом спектральной эллипсометрии были исследованы пленки GaN и AlN, выращенные на SiC/Si подложках. Анализ полученных спектров показал, что пленки GaN и AlN однослойные, их толщина равна 2100 и 1000 нм соответственно. Пленка GaN имеет 5% пустот в виде “питов”, но при этом концентрация избыточного Ga равна нулю. В пленке AlN избыточная концентрация Al равна 1.1%, но наличие пор и пустот в слое не обнаружены. Также были исследованы сами гибридные подложки SiC/Si, на которых были выращены исследуемые пленки. Анализ спектра подложки, на которой растили пленку GaN показал, что она состоит из пленки SiC 3С политаипа толщиной 90 нм и излишней концентрацией углеродно-вакансионных структур равной 0.5%. Углеродно-вакансионная структура представляет из себя кремниевую вакансию, в которую в процессе роста перепрыгнул атом углерода. В этом случае пленка лежит на основании, в котором концентрация пор равна 30%. В случае подложки, на которой растили пленку AlN толщина слоя SiC равна 140 нм, концентрация углеродно-вакансионных структур равна 8%, пористость основания 40%.

3.2. Наноиндентирование и измерение модуля Юнга. Измерения модуля Юнга пленок GaN и AlN мы проводили двумя способами. Для измерения модуля Юнга в первом случае мы исследовали размер упругого сегмента, т.е. такого сегмента, при котором вся деформация имеет только чисто упругий характер (см. рис. 1). На рис. 1 представлены экспериментальные данные упругого наноиндентирования, т.е. зависимость приложенной силы F [мН] от глубины погружения индентера h [нм] для пленок GaN и AlN, а также специального калибровочного образца из плавленого кварца SiO₂ с известным модулем Юнга. Черными и белыми точками выделены экспериментальные

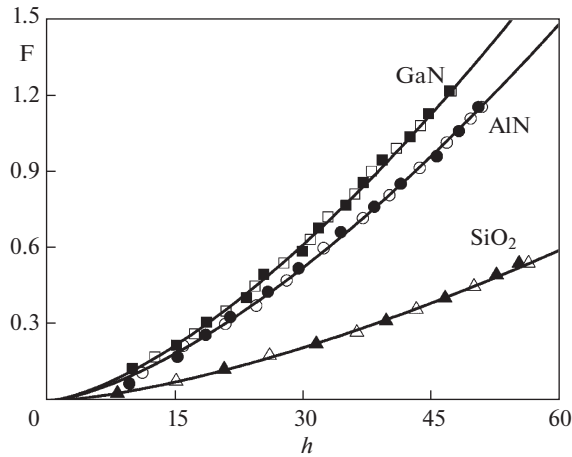


Рис. 1

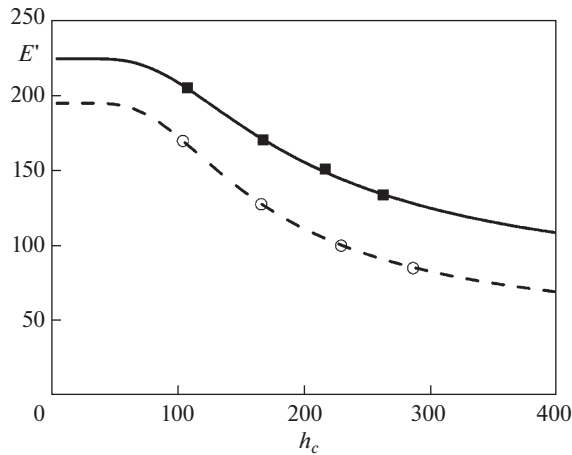


Рис. 2

данные, соответствующие нагрузке и разгрузке соответственно. Сплошными линиями отмечены теоретические функции (2.1). Согласно расчетам при $n = 18.6$ и $k = 1.5$ модуль Юнга калибровочного кварца равен заявленному значению, а модуль пленок GaN и AlN равен 236 и 192 ГПа соответственно.

При использовании второго способа измерения мы определяли модуль Юнга пленки путем сопоставления экспериментальных данных по приведенному модулю Юнга E' [ГПа] систем GaN/SiC/Si и AlN/SiC/Si в зависимости от контактной глубины погружения индентера h_c [нм] в материал. Такие зависимости получали при наноиндентировании в циклическом режиме. В этом случае первичные данные позволяют получать представленные на рис. 2 зависимости. На этом рисунке квадратными и круглыми точками изображены экспериментальные зависимости систем GaN/SiC/Si и AlN/SiC/Si соответственно. Далее экспериментальные зависимости сопоставляем с функцией (2.3), которые представлены для систем GaN/SiC/Si и AlN/SiC/Si, как

сплошная и прерывистая линии соответственно. Для вычисления модуля Юнга мы использовали значения толщин пленок GaN и AlN, полученные нами на основании эллипсометрического анализа. Эти данные мы подставляли в выражение (2.3). В результате оказалось, что модуль Юнга пленки GaN равен 265 ГПа, а пленки AlN – 223 ГПа, соответственно. Отметим, что если параметр α , входящий в выражение (2.3) лежит в области значений 0.2–0.3, то толщины пленок GaN и AlN при модулях Юнга, приведенных нами выше, будут полностью соответствовать толщинам, вычисленным при помощи метода эллипсометрии.

Таким образом, показано, что метод наноиндентирования хорошо подходит для измерения упругих характеристик микронных пленок, лежащих на пористом основании. Апробированы два метода измерения модуля Юнга твердых кристаллических пленок на мягкой пористой подложке. Впервые методом наноиндентирования были исследованы упругие свойства пленок GaN и AlN, выращенных на подложках Si с буферным слоем SiC, предварительно синтезированным методом замещения атомов.

А.С. Гращенко выполнял эту работу в рамках проекта РНФ № 19-72-30004. С.А. Кукушкин благодарит грант Министерства образования и науки Российской Федерации № 16.2811.2017/4.6.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кукушкин С.А., Осипов А.В. Новый метод твердофазной эпитаксии карбида кремния на кремнии: модель и эксперимент // ФТТ. 2008. Т. 50. Вып. 7. С. 1188–1195.
2. Кукушкин С.А., Осипов А.В. Гетероэпитаксия тонких пленок за счет формирования ансамбля дилатационных диполей // ДАН. 2012. Т. 444. Вып. 3. С. 266–269.
3. Кукушкин С.А., Осипов А.В. Новый механизм релаксации упругой энергии при гетероэпитаксии монокристаллических пленок: взаимодействие точечных дефектов и дилатационные диполи // Изв. РАН. МТТ. 2013. № 2. С. 122–136.
4. Ferro G. 3C-SiC heteroepitaxial growth on silicon: the quest for holy grail // Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 2015. Т. 40. № 1. С. 56–76.
5. Кукушкин С.А., Осипов А.В., Редьков А.В. Отделение эпитаксиальных гетероструктур III–N/SiC от подложки Si и их перенос на подложки других типов // ФТП. 2017. Т. 51. Вып. 3. С. 414–420.
6. Bessolov V.N. et al. Effect of the n and p-type Si (100) substrates with a SiC buffer layer on the growth mechanism and structure of epitaxial layers of semipolar AlN and GaN // Phys. Solid State. 2015. V. 57. № 10. P. 1966–1971.
7. Кукушкин С.А., Мизеров А.М., Гращенко А.С., Осипов А.В., Никитина Е.В., Тимошнев С.Н., Буравлев А.Д., Соболев М.С. Фотоэлектрические свойства слоев GaN, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии с плазменной активацией на подложках Si(111) и эпитаксиальных слоях SiC на Si(111) // ФТП. 2019. Т. 53. Вып. 2. С. 190–198.
8. Sergeeva O.N. et al. New Semipolar Aluminum Nitride Thin Films: Growth Mechanisms, Structure, Dielectric and Pyroelectric Properties // Ferroelectrics. 2019. V. 544. № 1. P. 33–37.
9. Головин Ю.И. и др. К 100-летию со дня рождения академика С.Н. Журкова // ФТТ. 2005. Т. 47. Вып. 6.
10. Fischer-Cripps A.C. Nanoindentation, 2011.
11. Grashchenko A.S., Kukushkin S.A., Osipov A.V. Nanoindentation and deformation properties of nanoscale silicon carbide films on silicon substrate // Tech. Phys. Lett. 2014. V. 40. № 12. P. 1114–1116.
12. Grashchenko A.S., Kukushkin S.A., Osipov A.V. Microhardness study of two-layer nanostructures by a nanoindentation method // Mater. Phys. Mech. 2015. M. 24. № 1. P. 35–40.
13. Гращенко А.С., Кукушкин С.А., Осипов А.В., Редьков А.В. // Изв. РАН. МТТ. 2018. № 5. С. 5–14.

-
14. Шарофидинов Ш.Ш., Кукушкин С.А., Редьков А.В., Гращенко А.С., Осипов А.В. Рост полупроводниковых III–V гетероструктур на подложках SiC/Si // ПЖТФ. 2019. Т. 45. Вып. 14. С. 24–27.
 15. Hertz H. *Hertzian. Model Reine* // Angew. Math. 1881. V. 92. P. 156–171.
 16. Oliver W.C., Pharr G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments // J. Mater. Res. 1992. V. 7. № 6. P. 1564–1583.
 17. Doerner M.F., Nix W.D. A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments // J. Mater. Res. 1986. V. 1. № 4. P. 601–609.
 18. Grashchenko A.S. *et al.* Nanoindentation of GaN/SiC thin films on silicon substrate // J. Phys. Chem. Solids. 2017. V. 102. P. 151–156.
 19. Kukushkin S.A. *et al.* The Mechanism of Growth of GaN Films by the HVPE Method on SiC Synthesized by the Substitution of Atoms on Porous Si Substrates // ECS J. Solid State Sci. Technol. 2018. V. 7. № 9. P. 480–486.