

УДК 691.327:666.973.6

М. А. Цысарь

Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля
НАН Украины, г. Киев, Украина
ts_maxim@ukr.net

**Исследование анизотропии поверхности
поликристаллического покрытия нитрида
галлия на туннельном микроскопе,
оснащенном острием из алмаза,
легированного бором**

Рассмотрены структурные особенности поликристаллического покрытия нитрида галлия, сформированного на подложке из оксида кремния. Экспериментально показано, что по мере роста у кристаллов изменяется не только морфология поверхности, но и кристаллическая структура, а также электрофизические параметры. Показано, что топография поверхности кристаллов на начальном этапе осаждения покрытия формируется за счет диффузионного массопереноса.

Ключевые слова: поликристаллическое покрытие нитрида галлия, вюртцит, сфалерит, диффузионный массоперенос, сканирующий туннельный микроскоп, полупроводниковое острие из алмаза, легированного бором.

ВВЕДЕНИЕ

Уникальное сочетание физико-химических свойств нитрида галлия (GaN) позволяет использовать его как решение в широком диапазоне технологических задач создания электронной техники. Высокая термическая, химическая и радиационная стойкость GaN позволяет использовать его для изготовления приборов, работающих при высоких температурах и неблагоприятных условиях [1]. Хорошая теплопроводность существенно облегчает проблему охлаждения рабочей области, а сочетание высокой скорости насыщения электронов и значительного поля пробоя делает его пригодным к изготовлению мощных высокочастотных, высокотемпературных транзисторов. Начиная с середины 90-х гг. XX в., GaN и его твердые растворы рассматривали как самые перспективные оптоэлектронные материалы [2]. Нитрид галлия обладает целым комплексом физических свойств, необходимых для изготовления на его основе светоизлучающих приборов, работающих в зеленой, синей и ближней ультрафиолетовой части спектра, а также фотоприемников в указанном диапазоне [3].

Характеристики данных структур во многом определяются механическими напряжениями, вносимыми в эпитаксиальные слои в процессе их роста. Одна из основных причин возникновения таких напряжений – рассогласование параметров решетки GaN и подложки [4]. Поэтому первостепенной задачей является исследования растущей поверхности, что позволяет оптимизировать условие получения высококачественных покрытий [5].

© М. А. ЦЫСАРЬ, 2016

Кроме того, весьма важной для исследователей является электронная структура поверхности поликристаллических покрытий, сведения об энергетических состояниях которой могут быть использованы при производстве электронных устройств. Такую информацию можно получить, применяя метод сканирующей туннельной микроскопии (СТМ). Следует отметить, что при переходе между областями поверхности с разной проводимостью за счет изменений режима туннелирования может произойти контакт между острием и исследуемой поверхностью. Это приведет к загрязнению поверхности и искажению экспериментальных данных, поскольку повторное сканирование покажет увеличение размеров области с высокой проводимостью. Проблема возможного контакта может быть решена посредством использования острия из монокристалла алмаза, легированного бором. Его формостойкость исключает риск загрязнения поверхности материалом острия, а значит и возможность искажения экспериментальных данных [6].

Из-за высокой температуры плавления GaN его сложно выделить кристаллизацией из расплавов. Объемные кристаллы GaN были получены при высоких давлениях, но они являются малодоступными и практически не используются. Поэтому GaN выращивают в виде поликристаллических покрытий. Покрытия GaN наилучшего качества с минимальным ($\leq 10^8 \text{ см}^{-2}$) количеством дефектов, низкой ($\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$) концентрацией электронов и плоской морфологией поверхности получают методом газотранспортных реакций с химическим осаждением из металлоорганических соединений (MOCVD) [5].

В работе представлены результаты исследований поликристаллического покрытия из нитрида галлия, полученного этим методом, который позволяет четко определить границы между фазами. Это весьма важно при производстве микронэлектронных систем на основе нитридов третьей группы [5]. Для анализа экспериментальных данных использовали моделирование структуры поверхностного слоя покрытия и деформационную теорию формирования поверхности ультратонких гетероэпитаксиальных пленок.

ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ ПОКРЫТИЕ НИТРИДА ГАЛЛИЯ

Нитрид галлия относится к соединениям типа $A^{III}B^V$, которые являются ближайшими физико-химическими аналогами кремния и германия. Они образуются в результате взаимодействия элементов III группы (бора, алюминия, галлия, индия) с элементами пятой группы (азотом, фосфором, мышьяком и сурьмой). Фактически все соединения III группы с азотом кристаллизуются либо как кубическая структура (сфалерит), либо гексагональная (вюртцит). Элементарные ячейки этих структур приведены на рис. 1 [7], для решеток обоих типов характерна тетрагональная координация атомов.

Параметры монокристаллического GaN из литературных источников [1, 8, 9] для обоих типов решетки представлены в табл. 1.

Таблица 1. Электрофизические свойства монокристаллического GaN

Параметр	Сфалерит	Вюртцит
Постоянная решетки покрытия $a_{\text{покр}}, \text{ \AA}$	4,52	3,18
Уровень Ферми $\epsilon_F, \text{ эВ}$	2,5	2,7
Запрещенная зона $E_g, \text{ эВ}$	3,503	3,22
Модуль Юнга $E, \text{ ГПа}$	302,0	302,7
Коэффициент Пуассона ν	0,26	0,22

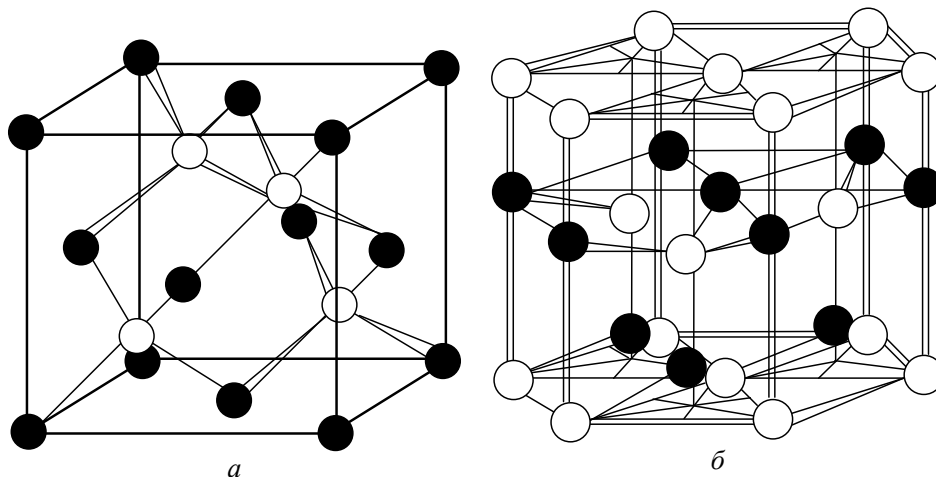


Рис. 1. Кристаллическая решетка сфалерита (а) и вюрцита (б).

Достаточно большой интерес исследователи проявляют и к материалам подложек для формирования покрытий GaN, поскольку именно баланс в напряженно-деформированном состоянии покрытия и подложки позволит вырастить идеальное покрытие с минимальным количеством дефектов. Самыми распространенными подложками с кубической симметрией являются GaAs (001), SiC (001), Si (001), SiO₂ (стекло) [4]. Необходимые для дальнейших расчетов сведения о них приведены в табл. 2 [10–12].

Таблица 2. Физические свойства материала подложек

Параметр	GaAs	SiC	Si	SiO ₂
Постоянная решетки подложки $a_{\text{под}}$, Å	5,6533	4,3602	5,4307	3,672
Модуль Юнга E , ГПа	85,9	250,0	131,0	73,6
Коэффициент Пуассона ν	0,310	0,192	0,266	0,170

Поликристаллическое покрытие GaN на подложке из оксида кремния, согласно [4], должно формироваться из вюрцита различной ориентации. Однако возможен переход к другому типу кристаллической решетки [5], что приводит к существенному изменению топологии такого поликристаллического покрытия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И МОДЕЛИРОВАНИЕ

Покрытия GaN исследовали с помощью оптического микроскопа с увеличением $\times 200$ и электронного микроскопа JEOL JCM-5000 NeoScope™ (Япония) с максимальным увеличением $\times 40000$.

Исследование с помощью оптического микроскопа показали наличие довольно крупных кристаллов, имеющих ярко выраженные грани роста, которые были заметны даже при двадцатикратном увеличении (рис. 2, а). При двухсоткратном увеличении было обнаружено, что граница стыка между кристаллами имеет вид ломаной линии (см. рис. 2, б).

Последующие исследования подтвердили наличие ломаной границы стыка между кристаллами (рис. 3, а). На изображениях с большим ($\times 400$ – $\times 40000$) увеличением видно, что кристаллы имеют весьма развитую топографию. Покрытие является поликристаллическим с кристаллами разного размера, что

не свойственно для керамических покрытий (см. рис. 3, *a*). На боковой поверхности в нижней части кристаллов были выявлены характерные для ультратонких пленок гофры, что может быть обусловлено напряженно-деформированным состоянием, вызванным различием межатомных расстояний в кристаллических решетках подложки и пленки (см. рис. 3, *b*). Длина волны этих гофр составила $\lambda = 378\text{--}625$ нм. После области гофр до самой вершины идет гладкая поверхность (см. рис. 3, *в*). Кристаллы представляют собой подобие пирамиды и имеют от шести до двенадцати граней, но не имеют четко выраженных вершин (см. рис. 3, *a, б*). Боковые ребра, образуемые пересечением граней, представляет собой ломаную линию, однако это хорошо видно только при максимальном ($\times 40000$) для электронного микроскопа увеличении (рис. 3, *г*).

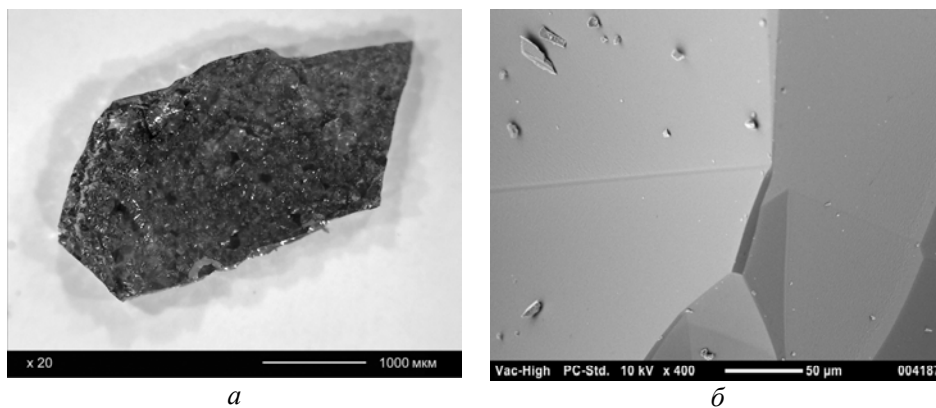


Рис. 2. Изображения покрытия GaN, полученные на оптическом микроскопе; $\times 20$ (*a*), $\times 200$ (*б*).

Все собранные данные и предварительные эксперименты послужили базой для моделирования структуры поверхностного слоя покрытия, а также постановки задачи для проведения эксперимента. Согласно разработанной в [6] методики, модельное СТМ-изображение строили на основе исходных данных, а именно: величины туннельного зазора, напряжения смещения, уровня Ферми и работы выхода электрона.

Для полупроводниковых материалов полная работа выхода электрона складывается из внешней работы и энергетической ширины запрещенной зоны [8]. В случае ковалентных связей между атомами работа выхода электрона для нитрида галлия имеет вид

$$\varphi = 4\pi\mu - \varepsilon_F - E_g, \quad (1)$$

где μ – дипольный момент двойного слоя, приходящийся на единицу площади поверхности; ε_F – уровень Ферми; E_g – ширина запрещенной зоны.

Но на поверхности кристалла встречаются два типа кристаллических решеток, имеющих различные электрофизические параметры. Так, для вюрцитита, имеющего sp^3 -связи, дипольный момент определяется выражением [9]

$$\mu = \gamma e \alpha_n \left(1 - \frac{9}{16} \alpha_m^2 \alpha_k^4 \right) \mathbf{d}, \quad (2)$$

где e – величина заряда электрона; \mathbf{d} – вектор, направленный от аниона к катиону и равный по модулю d ; γ – безразмерный множитель порядка единицы; $\alpha_{\text{п}}$ – уровень полярности; $\alpha_{\text{м}}$ – степень металличности; $\alpha_{\text{к}}$ – уровень ковалентности.

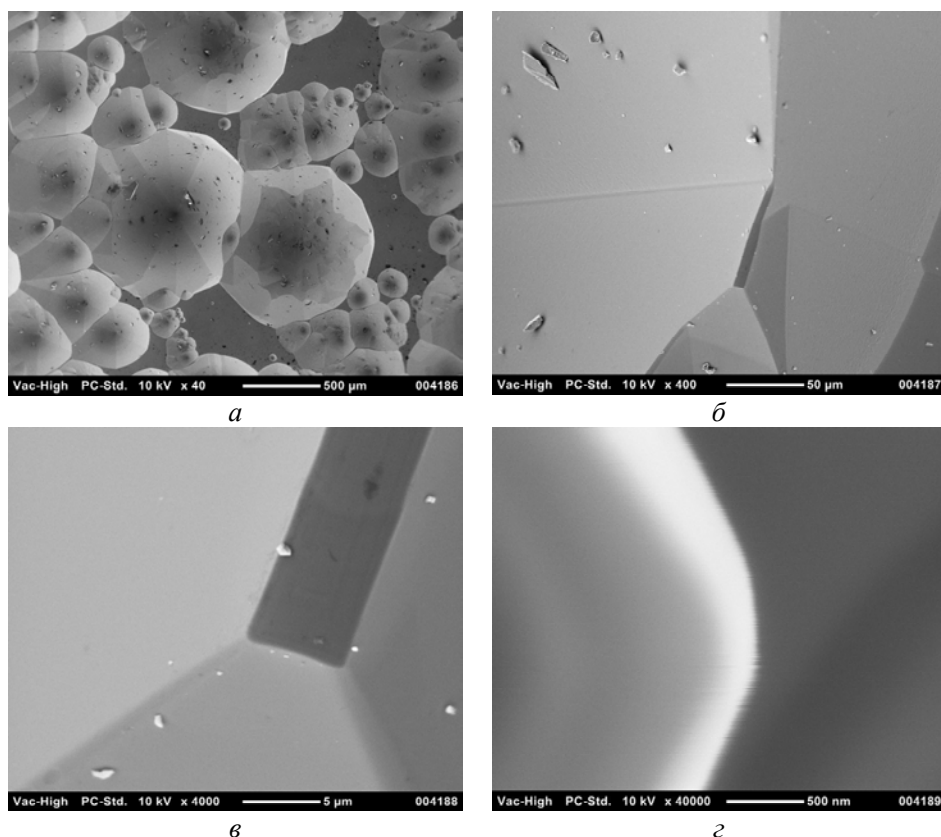


Рис. 3. Изображения пленки GaN, полученные на электронном микроскопе: граница раздела между кристаллитами (а), гофрировка боковой поверхности кристалла (б), гладкая поверхность возле вершины (в), вершина кристалла (г).

Для сфалерита, имеющего решетку цинковой обманки в направлении (001), дипольный момент имеет вид [7]

$$\mu = kel \cos \alpha, \quad (3)$$

где k – число валентных электронов; e – заряд электронов; l – межатомное расстояние; α – валентный угол.

Для моделирования используем данные о кристаллической структуре пленки, приведенные в табл. 1. Также необходимыми являются сведения о радиусах атомов галлия и азота, которые составляют 0,141 и 0,092 нм соответственно. Формирование модели идеальной атомной структуры для атомов поверхностного слоя вюртцита и сфалерита представлено на рис. 4.

Данный метод моделирования, представленный в [6], является базовым для анализа структуры поверхностного слоя покрытия. Согласно [4], поверхность с кристаллической структурой вюртцита (001) всегда проявляет металлические характеристики, поскольку туннелирование остается стабильным даже при напряжении 0,2 В. Что же касается сфалерита, в кристаллографиче-

ском направлении (110) стабильное изображение можно получить только при напряжениях смещения не менее $-2,4$ – $(-2,7)$ В. Тип связи между атомами галлия и азота – ионно-ковалентный. После осаждения происходит модификация поверхностного слоя боковой грани кристалла, что обусловлено остаточным напряженно-деформированным состоянием и выражается в увеличении расстояния между атомами поверхности до 7 \AA . Это хорошо видно на СТМ-изображениях, сделанных с атомарным разрешением. Используя формулы (1)–(3) и данные табл. 1, рассчитали работу выхода электрона и значение туннельного тока. Согласно выше описанной модели поверхности покрытия нитрида галлия, формируется СТМ-изображение поверхности для кристаллических решеток вюртцита и сфалерита, постоянными величинами были зазор $\Delta z = 2 \text{ \AA}$ и ток стабилизации $I_{\text{ст}} = 2 \text{ нА}$ (см. рис. 5).

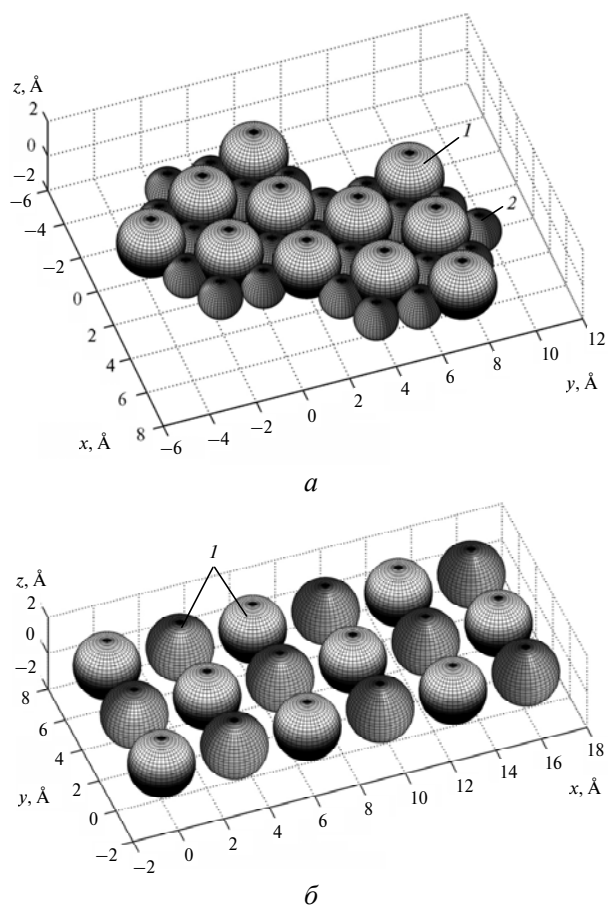


Рис. 4. Атомная модель поверхности монокристалла GaN: вюртцит (а), сфалерит (б); галлий (1), азот (2).

Результат моделирования показал, что стабильные изображения, соответствующие атомарно гладкой поверхности с радиусом атомов $\sim 1,5 \text{ \AA}$, для сфалерита можно получить при напряжении смещения $-2,5$ В, а для вюртцита – при $0,6$ В. Таким образом, при переходе от одной кристаллической структуры к другой неизбежно произойдет изменение режима туннелирования, что приведет к фиктивному скачку высоты профиля покрытия. Согласно модельным расчетам, изменение координаты z (высоты профиля), связанное с вы-

шеупомянутым изменением напряжения на границе перехода вюртцит-сфалерит, будет изменяться на 11 нм при напряжении смещения 0,6 В, токе стабилизации 2 нА и зазоре 2 Å.

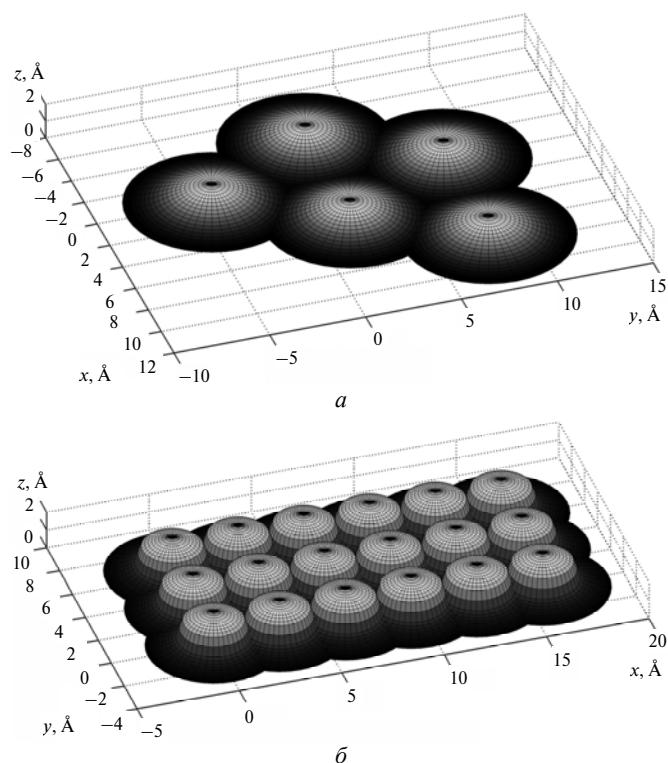


Рис. 5. Модельное СТМ-изображение поверхности пленки GaN: вюртцит (а), сфалерит (б).

Предварительные эксперименты показали также наличие гофрировки. Из-за отсутствия информации о кристаллической структуре в нижней части кристаллов GaN для моделирования использовали все данные из табл. 1 и сведения о подложке из оксида кремния. Различие межатомных расстояний $a_{\text{пок}}$ и $a_{\text{под}}$ вызывает упругое деформирование поверхности покрытия. Величину деформаций можно определить по формуле

$$\epsilon_0 = \frac{a_{\text{под}} - a_{\text{пок}}}{a_{\text{пок}}}. \quad (4)$$

Для пары GaN/SiO₂ при нанесении возникают деформации (табл. 3), из-за которых происходит диффузионный массоперенос, являющийся причиной гофрирования поверхности покрытия в одном направлении. Если предположить, что концентраторы напряжений в пленке GaN при постоянной толщине отсутствуют, то напряжения, соответствующие деформациям, определяются по формуле

$$\sigma_0 = \frac{E\epsilon_0}{1-\nu}, \quad (5)$$

где E и ν модуль Юнга и коэффициент Пуассона материала пленки. Рассчитанные значения напряжений приведены в табл. 3.

Преобладающая термодинамическая сила, контролирующая процесс формирования поверхности пленки, стремится к уравниванию упругих объемных деформаций и поверхностной энергии. Зависимость между толщиной пленки и длиной волны в случае диффузионного массопереноса определяется формулой

$$\lambda = 2\pi h^{2/3}. \quad (6)$$

Кроме того, на начальных этапах формирования покрытия при толщине менее 100 Å возможно образование островковых структур. В [13] показано, что есть некое критическое значение длины волны, без учета термического нагружения его можно определить по формуле

$$\lambda_{кр} = \frac{\pi(1-\nu)\gamma}{E(1+\nu)\varepsilon_0^2}. \quad (7)$$

Критические значения длин волн представлены в табл. 3.

Таблица 3. Результаты расчетов процесса гофрирования пленки

Параметр	Сфалерит	Вюртцит
Деформация ε_0 , %	1,962	7,078
Напряжение σ_0 , ГПа	70,863	305,021
Длина волны $\lambda_{кр}$, нм	27,805	431,768

Моделирование развития топологии поверхности под влиянием напряжений и гофрирование поверхности в данный момент рассматривается несколькими исследовательскими группами, в ряде их работ были представлены общие решения. Одно из таких решений основано на использовании ряда Фурье: форму модифицированной поверхности можно описать как

$$z(x, y, t) = \frac{a_0}{2} + \sum_n a_n \cos \frac{2n\pi x}{\lambda_{кр}}. \quad (8)$$

Таким образом, фактически моделируем процесс стабилизации поверхности, когда поверхностная и объемная энергии находятся в состоянии равновесия. В формуле (8) a_0 является константой, что связано с законом сохранения масс, в свою очередь a_n (коэффициент формы) непосредственно связано с изменением рельефа поверхности. На рис. 6 показаны результаты такого моделирования.

Согласно расчетам и результатам исследований с помощью электронного микроскопа, можно считать достоверным тот факт, что нижняя часть кристалла обладает кристаллической решеткой типа вюртцита. По результатам моделирования и предварительных экспериментов вся поверхность кристалла была условно поделена на области, результаты исследований которых приведены ниже.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование нижней части поверхности кристаллов туннельным микроскопом (рис. 7, а) показало наличие гофр, длина волны которых составила $\lambda = 410\text{--}440$ нм, что соответствует результатам моделирования структуры поверхностного слоя покрытия и исследования с помощью электронного микроскопа. Довольно большое расстояние между атомами на поверхности по-

зволюило получить СТМ-изображение структуры вюртцита GaN (110) L (4×4) с атомарным разрешением при напряжении смещения $V_{см} = 0,6$ В, $I_{ст} = 2$ нА (рис. 7, б).

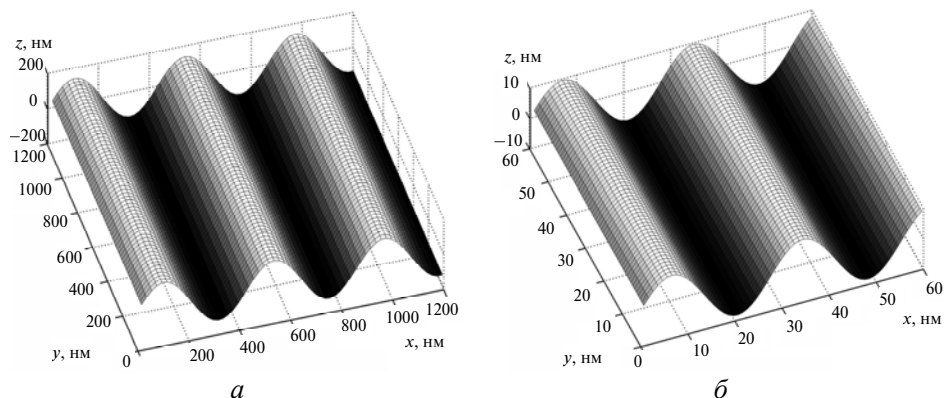


Рис. 6. Модельное представление результатов гофрирования поверхности монокристалла GaN: вюртцит (а), сфалерит (б).

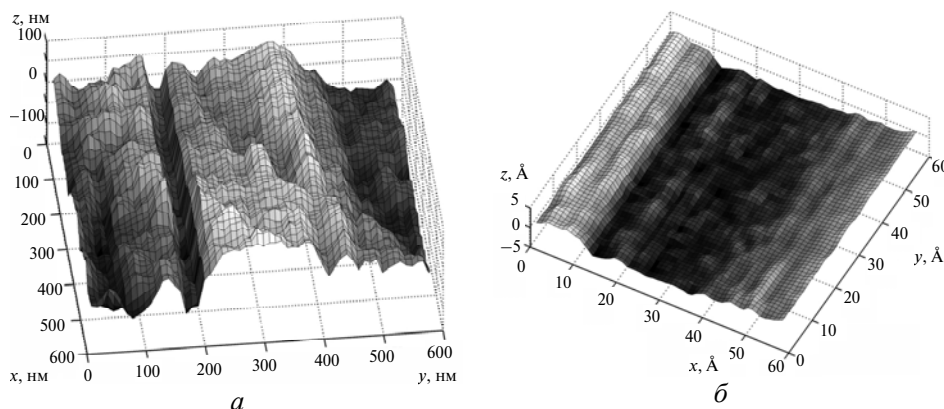


Рис. 7. СТМ-изображения гофр на боковой поверхности (а) и структуры вюртцита GaN (110) L (4×4) (б).

Изображения поверхности с атомарным разрешением (см. рис. 7, б) фактически идентично модельному СТМ-изображению (см. рис. 5, а), несмотря на тот факт, что на экспериментальном изображении четко видны вакансии.

За областью гофр была выявлена четкая граница перехода от вюртцита к сфалериту с характерным скачком высоты профиля 11–14 нм, что отлично коррелирует с расчетным значением (рис. 8, а). Далее до самой вершины кристаллов идут атомарно гладкие площадки (рис. 8, б).

Для оценки качества поверхности покрытия были использованы параметры Ra , Rz , Rt . Фактически значения этих трех величин были в пределах нескольких нанометров. Так, Rz не превышала 0,5 нм, а Rt была не более 7 нм на максимальной площади сканирования 4080×4080 нм.

ВЫВОДЫ

На начальном этапе осаждения поликристаллического покрытия нитрида галлия формируются кристаллы с решеткой типа вюртцита, за счет диффузии

онного массопереноса происходит гофрирование их поверхности. Теоретический расчет и результаты экспериментов на сканирующем туннельном и электронном микроскопах показали, что длина волны гофры изменяется в пределах $\lambda = 410\text{--}440$ нм. На боковой поверхности гофр были выявлены участки с упорядоченной структурой $L(4\times 4)$.

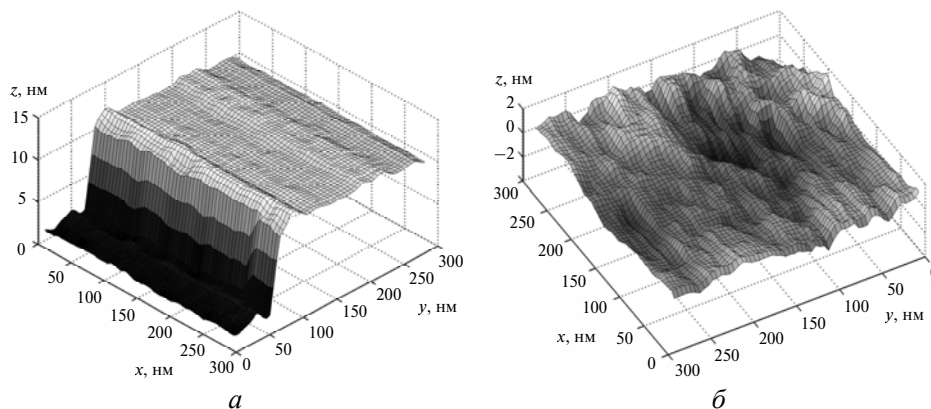


Рис. 8. СТМ-изображения границы перехода вюрцит–сфалерит (а) и атомарно гладкой поверхности сфалерита вблизи вершины кристалла (б).

Экспериментально выявлена граница перехода между кристаллическими структурами вюрцита и сфалерита. Сопоставление результатов компьютерного моделирования с экспериментом показало, что скачек высоты в 11–14 нм является фиктивным и связан с особенностями метода туннельной микроскопии. Поверхность граней с кристаллической структурой сфалерита фактически является атомарно гладкой, шероховатость R_z не превышает 0,5 нм даже при максимальной площади сканирования равной 4080×4080 нм.

Автор благодарит доктора С. Поровского (Институт высоких давлений, Польша, Варшава) и докт. техн. наук И. А. Петрушу (Институт сверхтвёрдых материалов Украина, Киев) за предоставленный образец нитрида галлия.

Розглянуто особливості структури і властивостей полікристалічного покриття нітриду галію, згідно цих даних було побудовано фізико-математичну модель формування рельєфу поверхні на основі деформаційної теорії. Експериментально показано, що в міру зростання у кристалів змінюється не тільки морфологія поверхні, але і кристалічна структура, а так само електрофізичні параметри. Топографія поверхні кристалів формується за рахунок дифузійного масоперенесення. Поверхню кристалів нітриду галію досліджували методами оптичної, електронної і сканівної тунельної мікроскопії.

Ключові слова: полікристалічне покриття нітриду галію, вюрцит, сфалерит, дифузійний масоперенесення, сканівний тунельний мікроскоп, напівпровідникове вістря з алмазу, легovanого бором.

The features of the structure and properties of gallium nitride polycrystalline coat, according to these data was constructed physical and mathematical model of the surface relief on the basis of the deformation theory. Experimentally shown that the growth of crystals, not only the surface morphology and crystal structure, as well as the electrical parameters. Topography of the surface of the crystals formed by the diffusion mass transfer. Surface of the crystals of gallium nitride investigated by optical, electron and scanning tunneling microscopy.

Keywords: polycrystalline coat of gallium nitride, wurtzite, sphalerite, diffusion mass transfer, scanning tunneling microscope, semiconductive boron doped diamond tip.

1. Акчурин Р. Х., Мармалюк А. А. Нитрид галлия – перспективный материал электронной техники. Часть 1. Фундаментальные свойства нитрида галлия // *Материаловедение*. – 1999. – № 9. – С. 950–962.
2. Туркин А. Н. Нитрид галлия как один из перспективных материалов в современной оптоэлектронике // *Компоненты и технологии*. – 2011. – № 5. – С. 6–10.
3. Комаровских Н. В., Фомина Л. В., Безносюк С. А. Исследование стабильности нанопленок нитрида галлия в гексагональной и кубической структурах методами компьютерного моделирования // *Изв. Алтайского гос. ун-та*. – 2013. – **79**, № 3/1. – С. 151–156.
4. Бахтизин Р. З., Шуе Ч.-Ж., Шуе Ч.-К. и др. Сканирующая туннельная микроскопия гетероэпитаксиального роста пленок III-нитридов // *Успехи физ. наук*. – 2004. – **174**, № 4. – С. 383–405.
5. Безъязычная Т. В., Зеленковский В. М., Гурский А. Л., Рябцев Г. И. Структурные и энергетические характеристики собственных дефектов вакансионного типа в двухоснонапряженной решетке GaN // *Физика и техника полупроводников*. – 2008. – **42**, № 11. – С. 1281–1285.
6. Цысарь М. А. Компьютерное моделирование формирования трехмерного изображения поверхности пиролитического графита в методе сканирующей туннельной микроскопии с использованием алмазного острья, легированного бором // *Сверхтв. материалы*. – 2011. – № 3. – С. 55–64.
7. Корицкий Ю. В. Справочник по электротехническим материалам: В 3 т. // М.: Энергоатомиздат, 1988. – Т. 3. – 728 с.
8. Николаев В. И., Шнейзман В. В., Смирнов Б. И. Определение модуля упругости эпитаксиальных слоев GaN методом микроиндентирования // *Физика твердого тела*. – 2000. – **42**, № 13. – С. 428–431.
9. Давыдов С. Ю. Оценка значений спонтанной поляризации и диэлектрических проницаемостей кристаллов AlN, GaN, InN и SiC // Там же. – 2009. – **51**, № 6. – С. 1161–1164.
10. Светцов В. И., Холодков И. В. Физическая электроника и электронные приборы: Учеб. пособие. – Иваново: Иван. гос. хим.-технол. ун-т, 2008. – 494 с.
11. Zhou J., Reddic J. E., Sinha M. et al. Surface morphologies of MOCVD-grown GaN films on sapphire studied by scanning tunneling microscopy // *Appl. Surf. Sci.* – 2002. – **202**, N 3–4. – P. 131–138.
12. Vibhu J., Fatemeh S.-S. Computation and experimental studies on the growth of nonpolar surface of gallium nitride // *J. Appl. Phys.* – 2010. – **107**, art. 054907.
13. Wang H., Tiwari A., Kvit A. et al. Epitaxial growth of TaN thin films on Si(100) and Si(111) using a TiN buffer layer // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – **80**, N 13. – P. 2323–2325.

Поступила 16.02.15