

На правах рукописи



Шубина Ксения Юрьевна

ФОРМИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ
СТРУКТУР GaN/Si(111)

01.04.10 – Физика полупроводников

Автореферат диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург

2021

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном учреждении высшего образования и науки «Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет им. Ж. И. Алфёрова Российской академии наук» в лаборатории наноэлектроники.

Научный руководитель:

Буравлев Алексей Дмитриевич, доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией наноэлектроники, Автономная некоммерческая организация высшего образования «Университет при Межпарламентской Ассамблее ЕврАзЭС».

Оппоненты:

Журавлев Константин Сергеевич, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, исполняющий обязанности заведующего лабораторией молекулярно-лучевой эпитаксии соединений A_3B_5 , Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук», г. Новосибирск.

Петров Станислав Игоревич, кандидат физико-математических наук, заместитель генерального директора по науке, Закрытое акционерное общество «Научное и технологическое оборудование», г. Санкт-Петербург.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Научно-технологический центр микроэлектроники и субмикронных гетероструктур Российской академии наук», г. Санкт-Петербург.

Защита состоится «16» декабря 2021 г. в 14:00 на заседании диссертационного совета Д 212.238.04 на базе Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина) (СПбГЭТУ «ЛЭТИ») по адресу: 197376, Санкт-Петербург, улица Профессора Попова, д. 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке СПбГЭТУ «ЛЭТИ» и на сайте www.etu.ru.

Отзывы и замечания по автореферату в двух экземплярах, заверенные печатью учреждения, просьба высылать по указанному адресу на имя ученого секретаря диссертационного совета Д 212.238.04.

Автореферат разослан «15» октября 2021 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета Д 212.238.04
к.т.н.



Н. В. Пермяков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

На сегодняшний день, в связи с непрерывным расширением области применения полупроводниковых приборов, а также с растущими требованиями к их производительности, для обновления базы современной электроники одними из наиболее перспективных материалов являются III-N полупроводники. Стремительное развитие нитридной оптоэлектроники привело к тому, что светодиоды белого свечения на основе III-N полупроводников стали основой энергоэффективного освещения [1], что было отмечено нобелевской премией по физике в 2014 году. Кроме того, большой интерес представляет использование данных материалов для создания приборов силовой и СВЧ электроники, фотовольтаики, а также индустрии МЭМС [2]. Такой широкий спектр применений нитридов обусловлен их уникальными свойствами. В частности, одними из главных достоинств III-N материалов являются их чрезвычайно высокая температурная и химическая стойкость, а также высокая теплопроводность. Поэтому нитриды являются перспективными материалами для создания устройств, функционирующих в жестких условиях и агрессивных средах.

Несмотря на очевидные преимущества использования III-N материалов для создания новых приборов, до сих пор существуют проблемы, препятствующие стремительному развитию и внедрению нитридной электроники в повседневную жизнь человека. Наиболее острой проблемой на сегодняшний день является отсутствие отработанной промышленной технологии производства «естественных» III-N подложек, и как следствие, их высокая стоимость. Поэтому гетероэпитаксия нитридов на доступных кремниевых подложках представляет повышенный интерес. В то же время, основными проблемами гетероэпитаксии III-N материалов являются: высокая плотность дефектов – дислокаций, возникающих из-за рассогласования кристаллических решеток слоя и подложки (16,9 % для GaN и Si(111)), повышенная вероятность растрескивания толстых эпитаксиальных слоев из-за

разницы коэффициентов теплового расширения (КТР), а также взаимная диффузия атомов металлов (Ga, Al) и Si и связанное с ней непреднамеренное легирование слоя и подложки. Поэтому разработка новых подходов к гетероэпитаксии нитридов на кремнии вместе с комплексным исследованием свойств формируемых III-N слоев является актуальной задачей для получения приборных структур высокого качества.

Одной из важнейших особенностей нитридов со структурой вюрцита является их кристаллографическая полярность. В силу симметрии кристаллической решетки направление $[0001]$ в кристаллах нитридов является полярным, а сами материалы – пьезоэлектриками, то есть обладают спонтанной поляризацией, направление которой зависит от полярности кристалла, а также могут обладать пьезоэлектрической поляризацией, зависящей от растягивающих или сжимающих напряжений в структуре. Таким образом, в III-N полупроводниках всегда есть внутреннее электрическое поле, которое может влиять на транспорт носителей заряда [3]. Помимо этого, кристаллографическая полярность определяет химическую стойкость нитридов (наиболее устойчивыми к агрессивным средам являются металл-полярные материалы). Поэтому важной задачей является возможность формировать III-N слои с заданной полярностью. Несмотря на то, что исследования особенностей синтеза слоев нитридов с заданной полярностью на сапфире ведутся довольно давно [3], детальных исследований по управлению полярностью эпитаксиальных слоев GaN, выращиваемых на подложках Si(111), до сих пор не проводилось.

Воспроизводимое постростовое процессирование нитридов, в частности, микропрофилирование, также является актуальной задачей. Оно включает в себя не только формирование мезы, но и в случае изготовления МЭМС, более сложные операции, например, создание подвешенных структур различной пространственной геометрии. Помимо этого, повышенный интерес представляет возможность отделения толстых слоев GaN от подложек для изготовления подложек GaN. В настоящий момент микропрофилирование нитридов осуществляют в основном методами сухого травления, например,

плазмохимического, поскольку, как было отмечено ранее, нитриды обладают чрезвычайно высокой химической стойкостью. Однако такой подход требует сложного дорогостоящего оборудования. Кроме того, существуют проблемы повреждения структуры обрабатываемого материала в результате ионной бомбардировки [4, 5, 6, 7], а также низкой селективности к составу материала или типу и уровню легирования полупроводника [8]. С другой стороны, основной проблемой применения жидкостного травления является его низкая скорость, в то время, как очевидными достоинствами являются высокая селективность и доступность. Поэтому развитие новых подходов к жидкостному травлению нитридов является важной задачей.

Таким образом, все вышесказанное подчеркивает **важность и актуальность** диссертационной работы.

Цель работы – исследование физико-химических принципов формирования и свойств структур на основе эпитаксиальных слоев GaN, синтезированных на подложках Si(111).

Основные задачи:

- 1) синтезировать эпитаксиальные структуры GaN/Si(111) с использованием различных подходов;
- 2) исследовать свойства эпитаксиальных структур GaN/Si(111);
- 3) определить кристаллографическую полярность слоев GaN, найти зависимость кристаллографической полярности эпитаксиальных слоев GaN от условий их формирования;
- 4) исследовать возможность создания различных структур на основе эпитаксиальных слоев GaN, сформированных на Si(111), а именно подходы к их жидкостному травлению.

Для решения поставленных задач в ходе исследования применялись следующие **методы:**

- синтез эпитаксиальных слоев GaN осуществлялся методом молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией азота (МПЭ ПА);

- исследование особенностей морфологии полученных эпитаксиальных структур, а также ее изменений в процессе травления проводилось с помощью оптической микроскопии, растровой электронной микроскопии, а также контактной профилометрии;
- структурное качество образцов контролировалось с помощью рентгеновской дифрактометрии;
- исследование оптических свойств полученных структур осуществлялось с помощью фотолюминесцентной спектроскопии (ФЛ);
- электрофизические характеристики синтезированных эпитаксиальных слоев GaN были определены с помощью холловских измерений по модифицированному четырехзондовому методу Ван-дер-Пау;
- осаждение металлизации, служившей масочным покрытием для микропрофилирования полученных структур, осуществлялось методами электронно-лучевого и термического вакуумного напыления;
- определение полярности GaN, а также микропрофилирование и отделение эпитаксиальных слоев GaN от подложек осуществлялось с помощью жидкостного травления.

Научная новизна настоящей диссертационной работы заключается в том, что проведено комплексное исследование свойств двух типов эпитаксиальных структур GaN/Si(111), полученных методом МПЭ ПА: с использованием тонкого слоя Si_xN_y , а также массива наноколонн GaN (НК GaN) в качестве переходных слоев. В ходе исследования была разработана экспресс-методика идентификации кристаллографической полярности эпитаксиальных слоев GaN. С помощью экспресс-методики в работе впервые была изучена зависимость кристаллографической полярности эпитаксиальных слоев GaN от условий формирования методом МПЭ ПА на нитридизованных подложках Si(111).

Впервые было показано, что структуры с вертикальными стенками на основе тонких Ga-полярных слоев GaN, полученных методом МПЭ ПА на

нитридных подложках Si(111), могут быть сформированы фотохимическим травлением. Впервые продемонстрирована возможность формирования подвешенных структур вследствие отделения Ga-полярных слоев GaN от подложек Si(111) в результате селективного жидкостного травления переходного слоя Si_xN_y , а также наноколонн GaN, которые были использованы для синтеза эпитаксиальных слоев GaN на подложках Si(111).

Практическая значимость

Эпитаксиальные структуры типа GaN/ Si_xN_y /Si(111) и GaN/НК-GaN/Si(111) в перспективе могут использоваться в качестве гибридных подложек для синтеза приборных III-N гетероструктур. Обнаруженная зависимость кристаллографической полярности GaN от условий формирования зародышевого слоя на нитридных подложках Si(111) является важным шагом к управлению полярностью эпитаксиальных слоев GaN, выращиваемых на кремнии. Полученные результаты могут быть использованы для разработки и создания приборных структур на основе технологии III-N на Si.

Результаты, полученные в ходе исследования фотохимического и жидкостного травления эпитаксиальных структур GaN/ Si_xN_y /Si(111), а также жидкостного травления эпитаксиальных структур GaN/НК-GaN/Si(111) важны для развития технологии микропрофилирования гетероструктур на основе III-N полупроводников и создания приборной базы нитридной микро- и нанoeлектроники. Исследованные подходы могут быть использованы для формирования структур различного типа на основе эпитаксиальных слоев GaN, в том числе подвешенных структур (балок, мембран, кантилеверов), являющихся элементами многих типов МЭМС. Также полученные результаты представляют интерес для развития технологии отделения от подложек толстых слоев GaN (AlN), которые могут быть использованы в качестве «естественных» III-N подложек.

Положения, выносимые на защиту

1. Предварительная высокотемпературная ($T=850\text{ }^{\circ}\text{C}$) нитридизация подложек Si(111) способствует формированию гладких сплошных эпитаксиальных слоев GaN методом молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией азота, тогда как низкотемпературная ($T=500\text{-}540\text{ }^{\circ}\text{C}$) нитридизация подложек Si(111) приводит к формированию эпитаксиальных слоев GaN с развитой морфологией поверхности.
2. Управление полярностью эпитаксиальных слоев GaN, синтезируемых на нитридизованных подложках Si(111) методом молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией азота, может осуществляться на этапе формирования зародышевого слоя GaN посредством изменения ростовой температуры для обеспечения Ga- или N-обогащенных условий роста, независимо от условий нитридизации кремниевой подложки.
3. Фотохимическое травление тонких Ga-полярных слоев GaN в растворе $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8\text{:KOH}$ (1:1) с использованием маски Cr/Au, содержащей на поверхности благородный металл-катализатор, позволяет формировать структуры с вертикальными стенками.
4. Селективное жидкостное травление переходных слоев Si_xN_y , а также наноколонн GaN, которые используются для синтеза эпитаксиальных слоев GaN на подложках Si(111), позволяет сформировать подвешенные структуры вследствие отделения Ga-полярного слоя GaN от кремниевой подложки.

Апробация результатов работы

По материалам диссертации сделано 10 докладов на всероссийских и международных конференциях:

1. **K. Yu. Shubina**, T. N. Berezovskaya, D. V. Mokhov, A. M. Mizerov, E. V. Nikitina «Polarity determination of GaN and InGaN epitaxial layers», International School and Conference «Saint-Petersburg OPEN 2016», Санкт-Петербург, 2016;

2. **К. Ю. Шубина**, Т. Н. Березовская, Д. В. Мохов, А. М. Мизеров, Е. В. Никитина «Исследование влияния параметров нитридации и начальных условий роста на полярность эпитаксиальных слоев GaN, выращенных МПЭ-ПА на подложках Si(111)», международная молодежная конференция «Физика.СПб/2016», Санкт-Петербург, 2016;
3. **К. Yu. Shubina**, Т. N. Berezovskaya, D. V. Mokhov, A. M. Mizerov, E. V. Nikitina «Separation of Ga-polar GaN layer from Si substrate by wet chemical etching», International School and Conference «Saint-Petersburg OPEN 2017, Санкт-Петербург, 2017;
4. **К. Ю. Шубина**, Т. Н. Березовская, Д. В. Мохов, А. М. Мизеров, Е. В. Никитина «Фотохимическое травление Ga-полярных эпитаксиальных слоев GaN, выращенных МПЭ-ПА на подложках Si(111)», международная молодежная конференция «Физика.СПб/2017», Санкт-Петербург, 2017;
5. **К. Ю. Шубина**, Е. В. Никитина «Нанокolonчатые структуры GaN и тонкие слои Si_xN_y как буферные слои для синтеза МПЭ-ПА эпитаксиальных слоев GaN на подложках Si(111)», XIX всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике, Санкт-Петербург, 2017;
6. **К. Yu. Shubina**, Т. N. Berezovskaya, D. V. Mokhov, A. M. Mizerov, E. V. Nikitina, A. D. Bouravleuv «Metal-assisted photoenhanced wet chemical etching of GaN epitaxial layers», International School and Conference «Saint-Petersburg OPEN 2018», Санкт-Петербург, 2018;
7. **К. Yu. Shubina**, I. A. Morozov, K. P. Kotlyar, D. V. Mokhov, T. N. Berezovskaya, A. M. Mizerov, E. V. Nikitina, A. D. Bouravleuv «Processing of GaN/Si(111) epitaxial structures for MEMS applications», 26th International Symposium «Nanostructures: Physics and Technology», Минск, Беларусь, 2018;
8. **К. Yu. Shubina**, D. V. Mokhov, T. N. Berezovskaya, E. V. Nikitina, A. M. Mizerov, A. D. Bouravleuv «The study of the AlN/Si(111) epitaxial structures grown by PA MBE via coalescence overgrowth of AlN nanocolumns»,

International School and Conference «Saint-Petersburg OPEN 2020», Санкт-Петербург, 2020;

9. **К. Ю. Шубина**, Д. В. Мохов, Е. В. Никитина, А. М. Мизеров «Исследование эпитаксиальных структур GaN/3D-GaN/Si(111)», XXII всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике, Санкт-Петербург, 2020;

10. **К. Yu. Shubina**, D. V. Mokhov, T. N. Berezovskaya, A. M. Mizerov «Separation of III-N layers from silicon substrates by KOH etching», International School and Conference «Saint-Petersburg OPEN 2021», Санкт-Петербург, 2021.

Публикации

По теме диссертационной работы опубликовано 8 печатных работ в российских научных журналах, входящих в перечень рекомендуемых ВАК, и зарубежных рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базах Scopus и Web of Science.

Личный вклад автора

Все результаты, изложенные в диссертационной работе и сформулированные в положениях, выносимых на защиту, получены автором лично или при его непосредственном участии.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка публикаций автора по теме диссертации и списка использованной литературы. Объем диссертации составляет 127 страниц печатного текста и содержит 72 рисунка, 7 таблиц и список литературы из 238 источников, включая 8 публикаций автора по теме диссертации.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, определены цель и основные задачи работы, ее научная новизна и значимость. Сформулированы положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** представлен обзор литературы по теме диссертации. Рассмотрены основные свойства III-N полупроводников и области их применения. Показано, что синтез высококачественных структур GaN/Si представляет значительный интерес для создания миниатюрных устройств, в том числе предназначенных для работы в жестких условиях и агрессивных средах. Перечислены основные методы синтеза, а также проблемы гетероэпитаксиального роста III-N на кремнии. Рассмотрен ряд технологических решений проблем гетероэпитаксии GaN на кремнии, в том числе несколько новых подходов. Заключительный параграф посвящен микропрофилированию III-N гетероструктур. Рассмотрены основные проблемы, возникающие в результате сухого травления, которое в основном применяют для микропрофилирования нитридов ввиду их высокой химической стойкости. Показано, что развитие различных подходов к жидкостному травлению нитридов может позволить решить проблемы с низкой селективностью сухого травления, а также исключить проблему формирования ион-индуцированных дефектов в материалах.

Вторая глава посвящена экспериментальным методам и оборудованию, использованным в ходе выполнения диссертационной работы. Приведены характерные особенности уникальной установки МПЭ ПА промышленного типа Veeco GEN 200, используемой для синтеза гетероструктур GaN/Si(111). Дано краткое описание установок, использовавшихся для исследования свойств полученных образцов, в том числе, РЭМ, рентгеновского дифрактометра, профилометра, ФЛ, установки измерений электрофизических параметров с помощью эффекта Холла, а также приведены методики измерений.

В третьей главе представлены результаты исследования эпитаксиальных структур GaN/Si(111), полученных с помощью двух новых подходов к формированию эпитаксиальных слоев GaN на подложках Si(111). Показана возможность получения сплошных гладких слоев GaN на кремнии методом МПЭ ПА с использованием тонкого слоя Si_xN_y , а также массива наноколонн (НК) GaN в качестве переходных слоев (рис. 1).

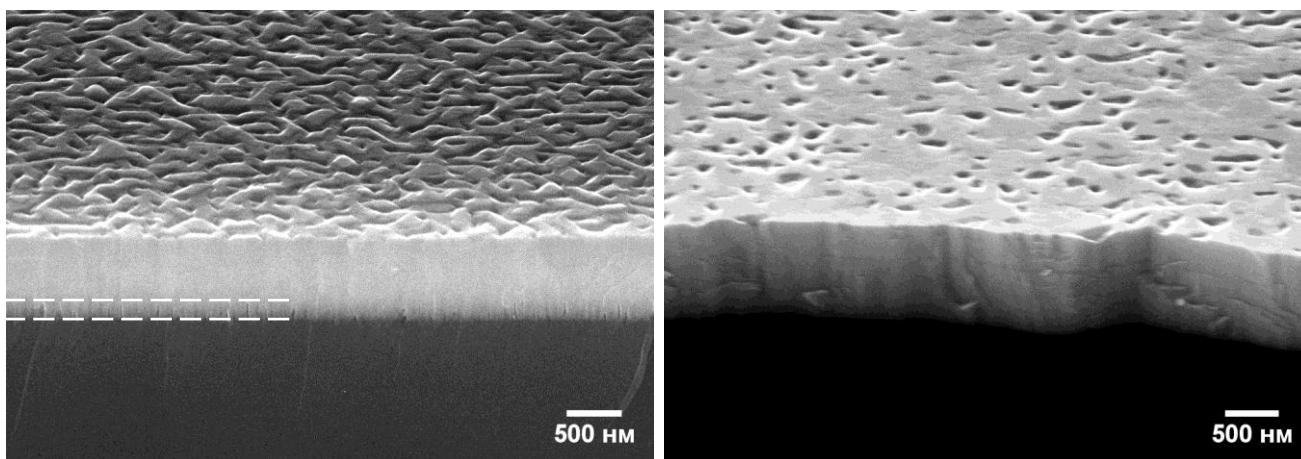


Рисунок 1 – РЭМ изображения образцов GaN/НК-GaN/Si(111) (слева, пунктиром обозначены границы массива НК GaN) и GaN/Si_xN_y/Si(111) (справа).

Было обнаружено, что эпитаксиальные слои GaN, выращенные на подложках Si(111) с низкотемпературной нитридизацией обладают развитой лабиринтоподобной морфологией поверхности, что может свидетельствовать о формировании слоя посредством коалесценции разориентированных зародышевых островков GaN, сформированных на аморфном Si_xN_y . В то же время было показано, что для получения сплошных гладких слоев GaN нужно использовать высокотемпературную нитридизацию кремния, которая может обеспечить формирование кристаллического $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ на подложке Si(111) [9].

Полученные образцы были исследованы с помощью рентгеновской дифрактометрии (дифрактометр ДРОН-8, излучение $\text{CuK}_{\alpha 1}$) (рис. 2). Сравнительный анализ кривых качания полученных образцов, а также значений постоянной решетки c_{GaN} , вычисленных по положениям пика GaN(0002), показал, что использование в качестве переходного слоя массива наноколонн GaN и тонкого слоя Si_xN_y в равной степени влияет на напряженность слоев

GaN. Вклад в уширение пиков GaN(0002) могут вносить искажения отражающих плоскостей, вызванные дислокациями, а также разориентация блоков мозаичной структуры GaN.

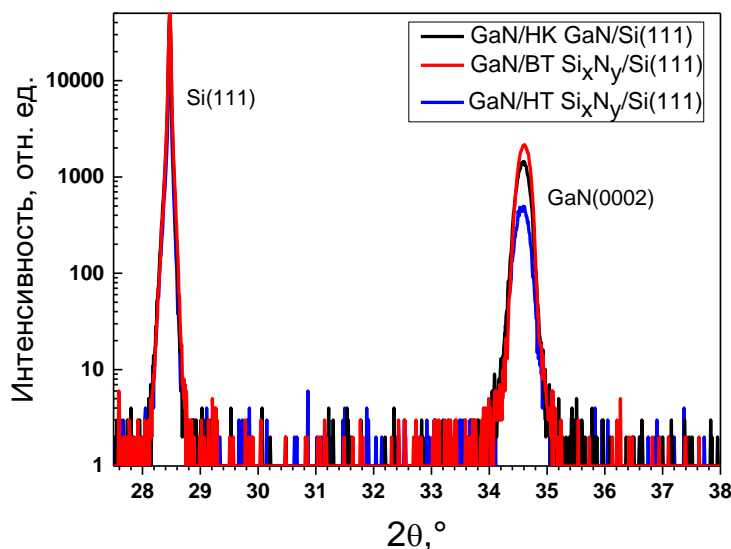


Рисунок 2 – рентгенодифракционные кривые качания образцов GaN/Si(111).

Синтезированные эпитаксиальные структуры также были исследованы с помощью фотолюминесцентной (ФЛ) спектроскопии (рис. 3).

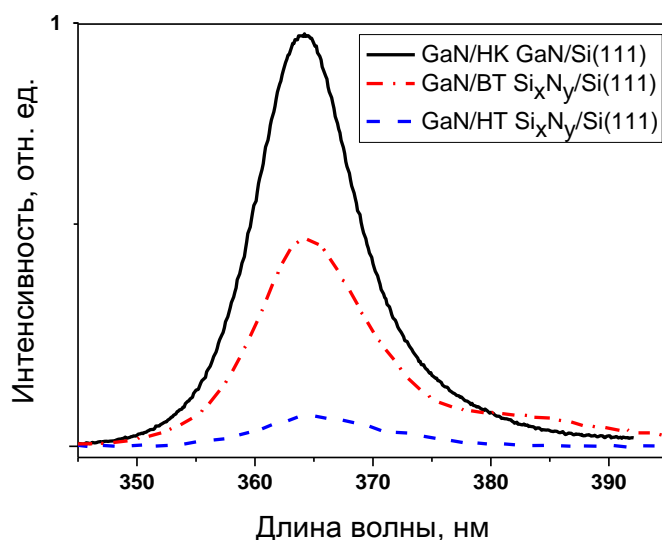


Рисунок 3 – характерные спектры ФЛ для трех типов полученных структур.

Максимум интенсивности ФЛ на полученных спектрах наблюдался при $\lambda = 364.1$ нм (3.4 эВ). Наиболее высокую интенсивность ФЛ

продемонстрировали образцы GaN/GaN НК/Si(111), выращенные с использованием наноколонн GaN в качестве переходных слоев. Наименьшая интенсивность была отмечена у образцов, выращенных на подложках Si с низкотемпературной нитридизацией (НТ Si_xN_y), что может говорить о более высокой плотности структурных дефектов в таких слоях GaN.

С помощью холловских измерений было установлено, что, несмотря на то, что рост GaN на Si осуществлялся без легирования, исследуемые слои GaN обладают n-типом проводимости. При этом, величина концентрации носителей заряда в слоях, синтезированных с использованием массива НК GaN в качестве переходного слоя, составляет порядка $n \sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$, с использованием тонкого слоя нитрида кремния – порядка $n \sim 10^{18}-10^{19} \text{ см}^{-3}$. Столь значительный уровень концентрации носителей может быть связан с высокой плотностью дефектов, а также с непреднамеренным легированием GaN за счет взаимной диффузии атомов Ga и Si. Снижение значения концентрации носителей на порядок может свидетельствовать о том, что слой Si_xN_y может подавлять взаимную диффузию Ga и Si.

Четвертая глава посвящена исследованию зависимости кристаллографической полярности GaN от условий роста эпитаксиальных слоев GaN на нитридизованных подложках Si(111). Была разработана экспресс-методика идентификации кристаллографической полярности эпитаксиальных слоев GaN, позволяющая с помощью жидкостного травления в растворе $\text{KOH}:\text{H}_2\text{O}$ (1:5) в течение 5 минут однозначно определить кристаллографическую полярность образцов (рис. 4).

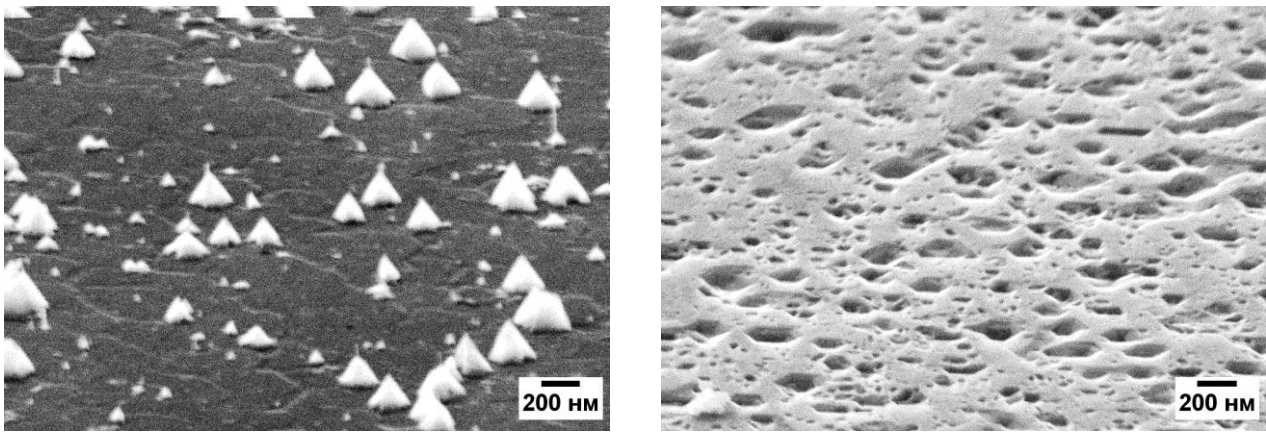


Рисунок 4 – РЭМ изображения поверхности N-полярного (слева) и Ga-полярного (справа) слоя GaN после травления в растворе KOH:H₂O (1:5).

С использованием разработанной экспресс-методики была изучена зависимость кристаллографической полярности эпитаксиальных слоев GaN от условий формирования методом МПЭ ПА на нитридных подложках Si(111). Было обнаружено, что параметры нитридизации подложки Si(111) не влияют на полярность эпитаксиального слоя GaN. Выявлено, что полярность эпитаксиальных слоев GaN, выращиваемых на подложках Si(111) с использованием переходного слоя Si_xN_y, возможно задавать на этапе формирования зародышевого слоя GaN посредством изменения ростовой температуры. При высоких температурах упругие напряжения, вызванные рассогласованием кристаллических решеток GaN и Si(111), приводят к увеличению свободной энергии Гиббса. Это ведет к разложению GaN и повышенному переиспарению атомов N. В то же время, величину потока десорбирующихся атомов Ga в диапазоне температур (450–700) °C можно считать пренебрежимо малой [10, 11]. Поэтому можно говорить о накоплении атомов Ga на поверхности нитридной подложки Si(111) на этапе образования зародышевого слоя GaN. Как было показано в настоящей диссертационной работе, при обозначенных выше условиях роста происходит формирование пленки GaN с галлиевой полярностью. В то же время, при низких температурах зародышеобразования GaN (T=400 °C) скорость переиспарения атомов N с поверхности растущего слоя уменьшается. Следовательно, накопления Ga на поверхности не происходит, и синтез GaN

идет в единичных или азот-обогащенных стехиометрических условиях роста. В результате, как было показано в настоящей работе, формируется N-полярный слой GaN.

В пятой главе впервые было рассмотрено фотохимическое травление тонких слоев Ga-полярного GaN, выращенных на нитридизованных подложках Si(111) с помощью МПЭ ПА. Показано, что фотохимическое травление таких слоев GaN значительно отличается от травления стандартных слоев GaN, выращиваемых с помощью газофазной эпитаксии [12, 13]. В результате экспериментов с применением различных масок, в том числе металлических и биметаллических, было установлено, что наилучшей устойчивостью к фотохимическому травлению из всех рассмотренных материалов масок обладают биметаллические маски Cr/Au. При этом, использование Au в составе маски позволило увеличить среднюю скорость фотохимического травления слоев GaN в 2-4 раза. Таким образом, было показано, что золото действительно играет роль катализатора фотохимического травления слоев GaN в растворе $K_2S_2O_8:KOH$, наиболее часто используемом для фотохимического травления GaN [14, 15]. Продемонстрирована возможность полного удаления тонких эпитаксиальных слоев GaN с поверхности кремния с помощью фотохимического травления с формированием анизотропного профиля травления (рис. 5) без повреждения поверхности подложки, что говорит о высокой селективности разработанного подхода.

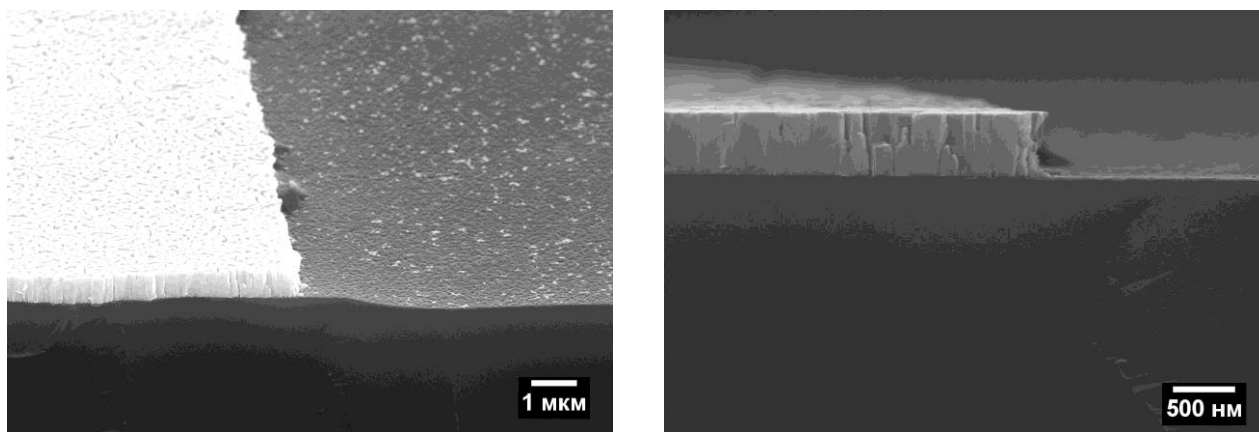


Рисунок 5 – РЭМ изображения образца GaN/Si(111) после фотохимического травления в растворе $K_2S_2O_8:KOH$ комнатной температуры с использованием биметаллической Cr/Au маски.

Также впервые была продемонстрирована возможность формирования подвешенных структур вследствие отделения Ga-полярных слоев GaN от подложек Si(111) с помощью селективного жидкостного травления переходного слоя Si_xN_y и подложки в растворе $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{CH}_3\text{COOH}:\text{HNO}_3:\text{HF}$ (5:1:1:1). Показано, что механизм отделения тонкого слоя Ga-полярного GaN может быть основан на проникновении раствора через дефекты-поры в эпитаксиальном слое GaN к поверхности нитридизованной кремниевой подложки и последующем ее локальном травлении (рис. 6). Установлено, что травления Ga-полярного GaN в растворе $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{CH}_3\text{COOH}:\text{HNO}_3:\text{HF}$ (5:1:1:1) не происходит.

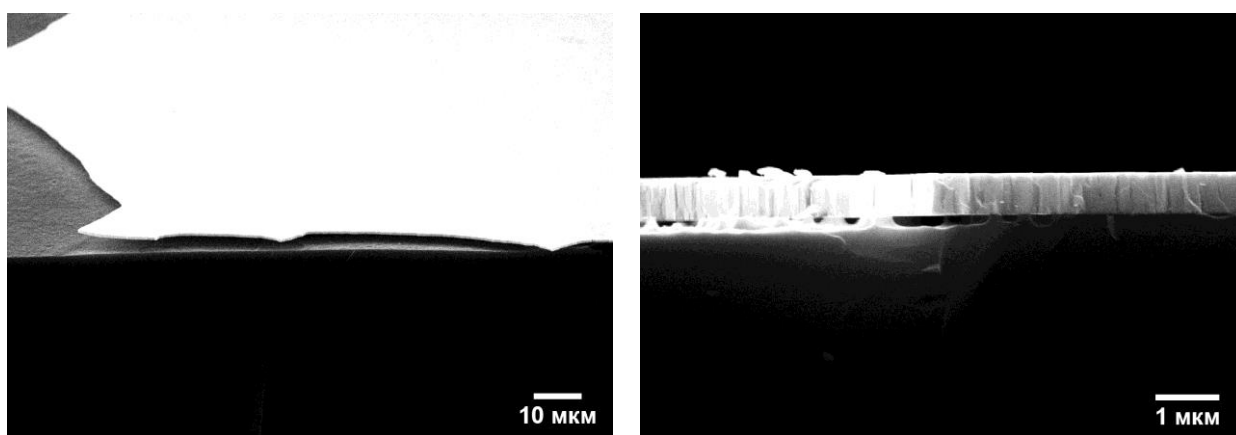


Рисунок 6 – РЭМ изображение поверхности образца GaN/ Si_xN_y /Si(111) после травления в растворе $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{CH}_3\text{COOH}:\text{HNO}_3:\text{HF}$ (5:1:1:1) при комнатной температуре в течение 60 с.

Кроме того, впервые была продемонстрирована возможность формирования подвешенных структур вследствие отделения Ga-полярных слоев GaN от подложек Si(111) с помощью селективного жидкостного травления в растворе $\text{KOH}:\text{H}_2\text{O}$ (1:5) массива наноколонн GaN, которые были использованы для синтеза эпитаксиальных слоев GaN на подложках Si(111) (рис. 7). Аналогичный результат так же наблюдался при травлении в щелочи эпитаксиальных структур AlN/НК-AlN/Si(111) [16].

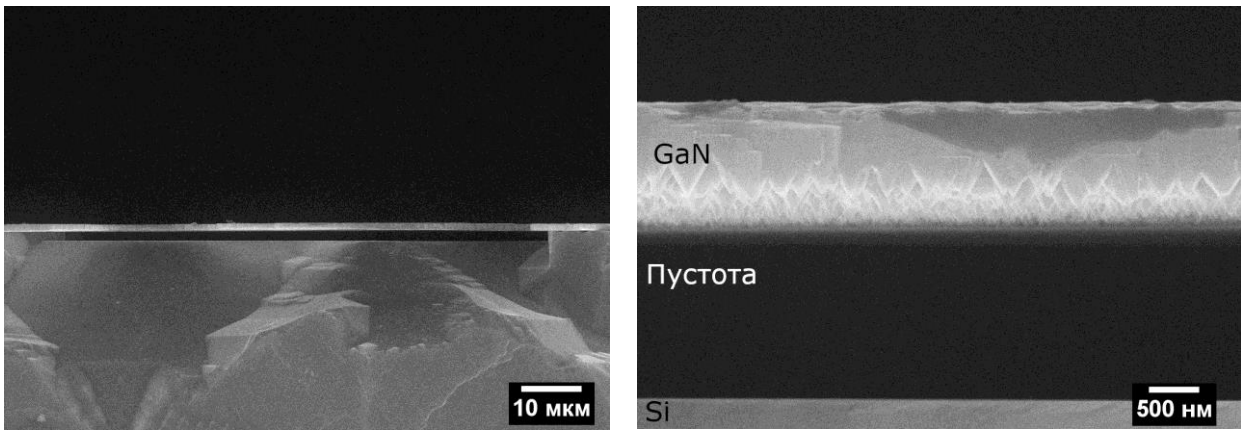


Рисунок 7 – РЭМ изображения сколов эпитаксиальных структур GaN/3D-GaN/Si(111) после травления в 70 °С KOH:H₂O (1:5) в течение 60 мин.

В заключении сформулированы основные результаты диссертационной работы:

1. Продемонстрирована возможность получения методом МПЭ ПА сплошных гладких слоев GaN на кремнии с использованием массива наноколонн GaN и тонкого слоя высокотемпературного нитрида кремния в качестве переходных слоев.
2. Обнаружено, что исследуемые нелегированные слои GaN обладают n-типом проводимости, а величина концентрации носителей заряда в слоях, синтезированных с использованием массива наноколонн GaN в качестве переходного слоя, составляет порядка $n \sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$, с использованием тонкого слоя нитрида кремния – порядка $n \sim 10^{18}-10^{19} \text{ см}^{-3}$.
3. Разработана экспресс-методика определения кристаллографической полярности эпитаксиальных слоев GaN, позволяющая в течение 5 минут однозначно определить кристаллографическую полярность образцов.
4. Показано, что параметры нитридизации подложки Si(111) не влияют на полярность эпитаксиального слоя GaN. Впервые обнаружено, что управление полярностью эпитаксиальных слоев GaN, выращиваемых на подложках Si(111) с использованием переходного слоя Si_xN_y, возможно на этапе формирования зародышевых слоев с помощью изменения

температуры для обеспечения Ga- или N-обогащенных условий. Показано, что при низкой температуре (400 °C) формируется N-полярный слой GaN, температура зародышеобразования выше 450 °C позволяет получить Ga-полярный слой GaN.

5. Впервые показано, что структуры с вертикальными стенками на основе тонких Ga-полярных слоев GaN, полученных методом МПЭ ПА на нитридизованных подложках Si(111), могут быть сформированы фотохимическим травлением с использованием маски Cr/Au, содержащей на поверхности благородный металл-катализатор.
6. Впервые продемонстрирована возможность формирования подвешенных структур вследствие отделения Ga-полярных слоев GaN от подложек Si(111) с помощью селективного жидкостного травления переходного слоя Si_xN_y и подложки в растворе $H_3PO_4:CH_3COOH:HNO_3:HF$ (5:1:1:1).
7. Впервые продемонстрирована возможность формирования подвешенных структур вследствие отделения Ga-полярных слоев GaN от подложек Si(111) с помощью селективного жидкостного травления в растворе $KOH:H_2O$ (1:5) массива наноколонн GaN, которые были использованы для синтеза эпитаксиальных слоев GaN на подложках Si(111). Аналогично могут быть сформированы подвешенные структуры AlN.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

A1. **Шубина, К. Ю.** Влияние параметров нитридизации и начальных ростовых условий на полярность эпитаксиальных слоев GaN, выращенных молекулярно-пучковой эпитаксией с плазменной активацией азота на подложках Si(111) / **К. Ю. Шубина**, Т. Н. Березовская, Д. В. Мохов, А. М. Мизеров, Е. В. Никитина // Письма в ЖТФ. – 2017. – Т. 43. – Вып. 21. – С. 47-54. (0.48 п. л. / 0.3 п. л.)

A2. **Shubina, K. Yu.** Separation of Ga-polar GaN layer from Si substrate by wet chemical etching / **K. Yu. Shubina**, Т. N. Berezovskaya, D. V. Mokhov,

A. M. Mizerov and E. V. Nikitina // J. Phys.: Conf. Ser. – 2017. – V. 917. – P. 032002. (0.24 п. л. / 0.1 п. л.)

A3. **Shubina, K. Yu.** The effects of GaN nanocolumn arrays and thin Si_xN_y buffer layers on the morphology of GaN layers grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy on Si(111) substrates / **K. Yu. Shubina**, E. V. Pirogov, A. M. Mizerov, E. V. Nikitina and A. D. Bouravleuv // J. Phys.: Conf. Ser. – 2018. – V. 993. – P. 012008. (0.3 п. л. / 0.2 п. л.)

A4. **Shubina, K. Yu.** Processing of GaN/Si(111) epitaxial structures for MEMS applications / **K. Yu. Shubina**, I. A. Morozov, K. P. Kotlyar, D. V. Mokhov, T. N. Berezovskaya, A. M. Mizerov, E. V. Nikitina and A. D. Bouravleuv // Semiconductors – 2018. – V. 52. – No. 16. – pp. 2117–19. (0.2 п. л. / 0.13 п. л.)

A5. Мизеров, А. М. Особенности начальных стадий роста GaN на подложках Si(111) при молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией азота / А. М. Мизеров, С. Н. Тимошнев, М. С. Соколов, Е. В. Никитина, **К. Ю. Шубина**, Т. Н. Березовская, И. В. Штром, А. Д. Буравлев // Физика и техника полупроводников. – 2018. – Т. 52. – Вып. 12. – С. 1425-29. (0.3 п. л. / 0.04 п. л.)

A6. **Shubina, K. Yu.** Metal-assisted photoenhanced wet chemical etching of GaN epitaxial layers / **K. Yu. Shubina**, T. N. Berezovskaya, D. V. Mokhov, A. M. Mizerov, E. V. Nikitina and A. D. Bouravleuv // J. Phys.: Conf. Series. – 2018. – V. 1124. – P. 081001. (0.24 п. л. / 0.14 п. л.)

A7. Мохов, Д. В. Металл-усиленное фотохимическое травление N- и Ga-полярных эпитаксиальных слоев GaN / Д. В. Мохов, Т. Н. Березовская, Е. В. Никитина, **К. Ю. Шубина**, А. М. Мизеров, А. Д. Буравлев // Физика и техника полупроводников. – 2019. – Т. 53. – Вып. 12. – С. 1726-32. (0.42 п. л. / 0.07 п. л.)

A8. **Shubina, K. Yu.** A study of the GaN/Si(111) epitaxial structures grown by PA MBE via coalescence overgrowth of GaN nanocolumns / **K. Yu. Shubina**, D. V. Mokhov, T. N. Berezovskaya, E. V. Nikitina and A. M. Mizerov // J. Phys.: Conf. Series. – 2021. – V. 1851. – P. 012004. (0.36 п. л. / 0.2 п. л.)

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Mi, Z. III-Nitride Semiconductor Optoelectronics / Z. Mi and C. Jagadish (Eds.). – Academic Press, 2017. – 492 p.
- [2] Morkoç, H. Handbook of Nitride Semiconductors and Devices Vol. 1: Materials Properties, Physics and Growth / H. Morkoç. – Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. – 1257 p.
- [3] Stutzmann, M. Playing with Polarity / M. Stutzmann, O. Ambacher, M. Eickhoff, U. Karrer, A. Lima Pimenta, R. Neuberger, J. Schalwig, R. Dimitrov, P. J. Schuck, R. D. Grober // Phys. Stat. Sol.(b). – 2001. – V. 228. – No.2. – P. 505–512.
- [4] Cho, H. K. Deep level characteristics in n-GaN with inductively coupled plasma damage / H. K. Cho, F. A. Khan, I. Adesida, Z.-Q. Fang, D. C. Look // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2008. – V. 41. – P. 155314.
- [5] Lee, C. Y. Plasma-Induced Damage and Recovery on Au/n-GaN Schottky Diode in Different Processes / C. Y. Lee, H. Sekiguchi, H. Okada, A. Wakahara // Jpn. J. Appl. Phys. – 2012. – V. 51. – P. 076503.
- [6] Liu, Z. Investigation of effects of ion energies on both plasma-induced damage and surface morphologies and optimization of high-temperature Cl₂ plasma etching of GaN / Z. Liu, J. Pan, A. Asano, K. Ishikawa, K. Takeda, H. Kondo, O. Oda, M. Sekine, M. Hori // Jpn. J. Appl. Phys. – 2017. – V. 56. – P. 026502.
- [7] Shiojima, K. Mapping of damage induced by neutral beam etching on GaN surfaces using scanning internal photoemission microscopy / K. Shiojima, T. Suemitsu, T. Ozaki, S. Samukawa // Jpn. J. Appl. Phys. – 2019. – V. 58. – P. SCCD13 1-5.
- [8] Lee, H.-P. Investigation of AlGaIn/GaN high electron mobility transistor structures on 200-mm silicon (111) substrates employing different buffer layer configurations / H.-P. Lee, J. Perozek, L. D. Rosario, C. Bayram // Sci. Rep. – 2016. – V. 6. – P. 37588.
- [9] Petrenko, T. L. Microscopic mechanisms of Si(111) surface nitridation and energetics of Si₃N₄/Si(111) interface / T. L. Petrenko, V. P. Bryksa, I. V. Dyka, V. P. Kladko, A. E. Belyaev, A. V. Kuchuk // Appl. Surf. Sci. – 2019. – V. 483. – P. 302-312.
- [10] Fernández-Garrido, S. In situ GaN decomposition analysis by quadrupole mass spectrometry and reflection high-energy electron diffraction / S. Fernández-Garrido, G. Koblmüller, E. Calleja, and J. S. Speck // J. Appl. Phys. – 2008. – V. 104. – P.033541

- [11] Жмерик, В.Н. Молекулярно-пучковая эпитаксия с плазменной активацией оптоэлектронных гетероструктур на основе широкозонных соединений (AlGaIn)N : дис. ... д-ра физ.-мат. наук : 01.04.10 / Жмерик Валентин Николаевич. – СПб., 2012. – 287 с.
- [12] Ramesh, P. Energy band engineering for photoelectrochemical etching of GaN/InGaN heterostructures / P. Ramesh, S. Krishnamoorthy, S. Rajan, and G. N. Washington // *Appl. Phys. Lett.* – 2014. – V. 104. – P. 243503.
- [13] Horikiri, F. Photoelectrochemical Etching Technology for Gallium Nitride Power and RF Devices / F. Horikiri et al. // *IEEE Trans. Semicond. Manuf.* – 2019. – V. 32. – P. 489-495.
- [14] Bardwell, J. A. Ultraviolet photoenhanced wet etching of GaN in K₂S₂O₈ solution / J. A. Bardwell, J. B. Webb, H. Tang, J. Fraser, and S. Moisa // *J. Appl. Phys.* -2001. - №89. – p. 4142.
- [15] Weyher, J. L. The K₂S₂O₈–KOH photoetching system for GaN / J. L. Weyher, F. D. Tichelaar, D. H. van Dorp, J. J. Kelly, A. Khachapuridze // *J. Cryst. Growth.* – 2010. – V. 213. – P. 2607-2610.
- [16] Shubina, K. Yu. The study of the AlN/Si(111) epitaxial structures grown by PA MBE via coalescence overgrowth of AlN nanocolumns / K. Yu. Shubina, D. V. Mokhov, T. N. Berezovskaya, E. V. Nikitina, A. M. Mizerov, and A. D. Bouravleuv // *J. Phys. Conf. Ser.* – 2020. – V. 1695. – P. 012042.