

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Мамаев В.В., специалист,

Новиков С.А., специалист,

Петров С.И., канд. физ.-мат. Наук, руководитель лаборатории
ЗАО «Научное и технологическое оборудование», г. Санкт-Петербург

Зайцев С.В., инженер-исследователь,

Прохоренков Д.С., инженер-исследователь

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

ПОЛУЧЕНИЕ СЛОЕВ GaN И AlGaN С ПОНИЖЕННОЙ ПЛОТНОСТЬЮ ДИСЛОКАЦИЙ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНО-ЛУЧЕВОЙ ЭПИТАКСИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АММИАКА*

petrov@semiteq.ru

Представлены результаты выращивания нитридных наногетероструктур методом МЛЭ с использованием аммиака на отечественной установке STE3N. Показано, что использование высокотемпературных буферных слоев AlN/AlGa_xN, выращенных на сильно рассогласованных подложках при использовании аммиака и экстремально высокой температуре (до 1150°C) и оптимизация условий роста позволяют кардинально улучшить структурное совершенство активных слоев и понизить плотность дислокаций в них до значений $(4-5) \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ в слое Al_xGa_{1-x}N ($x=0.5$) и $(8-10) \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$ в слое GaN.

Ключевые слова: нитридные гетероструктуры AlN, AlGa_xN, оптоэлектронные приборы УФ-диапазона, СВЧ транзисторы, плотность дислокаций.

Введение. Уникальные свойства нитридов галлия, алюминия, индия и их твердых растворов делают их наиболее подходящими материалами для изготовления транзисторов с высокой подвижностью электронов, сочетающих в себе высокие рабочие частоты и высокие удельные мощности [1]. Особо отмечаются эффекты спонтанной и пьезоэлектрической поляризации, которые приводят к повышению концентрации двумерного электронного газа. Прямозонная структура энергетических зон позволяет проектировать и создавать оптоэлектронные приборы, работающие в широком спектральном диапазоне [2].

Наиболее распространенными методами на сегодняшний день являются: химическое осаждение из газовой фазы (МОГФЭ), молекулярно-лучевая эпитаксия с плазменной активацией азота (РАМВЕ) и аммиачная молекулярно-лучевая эпитаксия (NH₃ МВЕ, аммиачная МЛЭ). В слоях, выращиваемых при помощи МОГФЭ, плотность дислокаций в среднем на порядок-полтора меньше, чем в слоях, получаемых при помощи молекулярно-пучковой эпитаксией (МПЭ). Уменьшение плотности дислокаций, связано с характерными для МОГФЭ более высокими температурами подложки, что выражается в лучшей, по сравнению с МПЭ, коалесценцией зародышевых блоков на начальном этапе роста. В методе МПЭ условие сохранения

высокого вакуума для обеспечения пролета частиц без столкновений (режима баллистического пролета) не позволяет увеличить отношение V/III до значений сравнимых с МОГФЭ, и увеличение температуры роста ограничено термическим разложением материала.

На данный момент основной технологией для массового производства светодиодов является МОГФЭ, что связано с меньшей плотностью дислокаций в получаемых слоях. При этом на низкодислокационных “квази-подложках” GaN методом МПЭ были получены опытные образцы конкурентоспособных светодиодов и лазеров, что делает данный подход привлекательным для получения более сложных гетероструктур. В тоже время, результаты по получению гетероструктур GaN/AlGa_xN для мощных и малощумящих полевых СВЧ-транзисторов, выращиваемых как методом МОГФЭ, так и при помощи МПЭ на сегодняшний день сопоставимы [3, 4].

Экспериментальная часть. Многослойные гетероструктуры выращивались на подложках Al₂O₃ (0001) в Прикладной лаборатории ЗАО «НТО» на отечественных установках МЛЭ STE3N, разработанными и созданными в ЗАО «НТО» (SemiTEq). Уникальными особенностями данной установки является расширенный диапазон температур подложки и отношений V/III. В частности, благодаря криопанелям уве-

личенной площади и усиленной системе откачки в ростовой камере обеспечивается вакуум не хуже $5 \cdot 10^{-3}$ Па при увеличении температуры подложки до 970°C при потоке аммиака $400\text{ см}^3/\text{мин}$. В результате дополнительной модернизации узла нагрева образца диапазон достижимых температур подложки был увеличен до 1200°C , что позволило заметно улучшить свойства слоев AlN и многослойных гетероструктур AlN/AlGaIn.

В качестве основного инструмента для *in situ* контроля скорости роста и состояния ростовой поверхности использовалась лазерная интерферометрия. Кроме того, на начальных стадиях роста активно использовалась отражательная дифракция быстрых электронов (ОДБЭ). Свойства выращенных образцов исследовались при помощи атомно-силовой микроскопии (AFM), рентгеновской дифрактометрии (XRD), вольт-емкостных (300 К) и температурно-зависимых Холловских измерений, сканирующего просвечивающего электронного микроскопа (STEM).

Поскольку базовым материалом для получения различных приборов в системе III-N является GaN, то при поиске оптимальных условий для выращивания приборных гетероструктур необходимо в первую очередь ориентироваться на его свойства.

Для определения оптимальных условий роста слоев GaN необходимо вначале определить технологический диапазон температур подложки и отношений V/III при аммиачной молекулярно-лучевой эпитаксии нитрида галлия, а затем исследовать влияние условий роста внутри технологического диапазона на свойства GaN.

Наиболее важной и характерной точкой в диапазоне отношений V/III при росте соединений A^3B^5 является переход из режима обогащения ростовой поверхности компонентой V группы в режим обогащения компонентой III группы. Данный переход из Ga-обогащенного в N-обогащенный режим роста определен путем измерения скорости роста при температуре 800°C (ниже начала заметного испарения GaN в вакууме, характерном для МПЭ при выключенном потоке аммиака – 10^{-6} Па), для предотвращения влияния температуры на скорость роста вследствие термического разложения. При потоке галлия, соответствующем скорости роста $1\text{ мкм}/\text{час}$ в N-обогащенном режиме, переход из Ga-обогащенного в N-обогащенный режим роста происходит при потоке аммиака $\sim 10\text{ см}^3/\text{мин}$. Увеличение потока аммиака от $10\text{ см}^3/\text{мин}$ до $400\text{ см}^3/\text{мин}$ не приводит к изменению скорости роста, указывая на то, что рост происходит в N-обогащенных условиях.

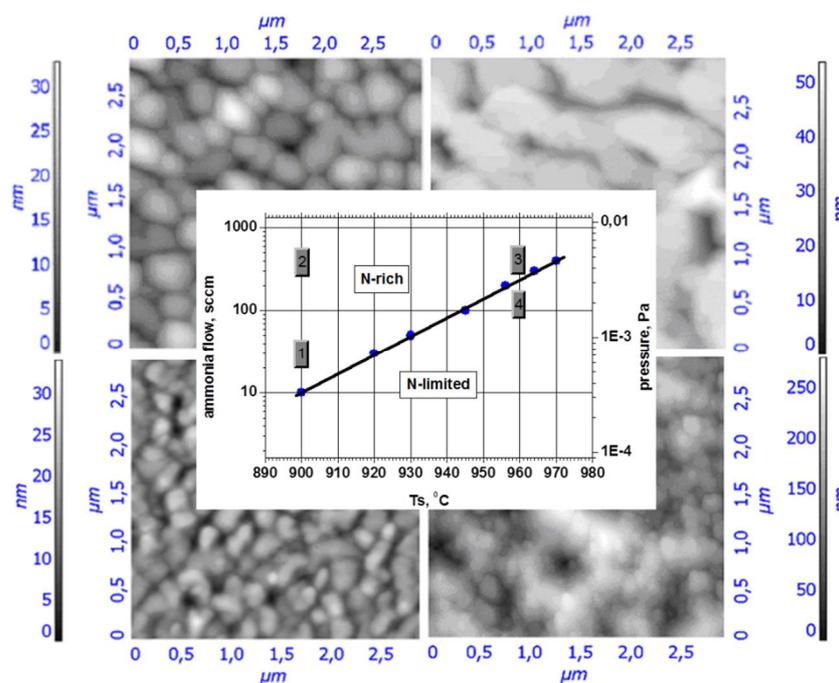


Рис. 1. Изображения поверхности слоев GaN толщиной 1 мкм, выращенных при различных температурах и потоках аммиака, полученные при помощи атомно-силовой микроскопии. На вставке показана зависимость температуры начала заметного разложения GaN во время роста от потока аммиака и характерные режимы роста

Далее исследовано влияние температуры подложки на скорость роста GaN в N-обогащенном режиме при температурах, при

которых может происходить заметное термическое разложение. Поскольку азот является более летучей компонентой по сравнению с галлием,

то начало термического разложения GaN определяется потоком аммиака над поверхностью растущего слоя. Определено, что при увеличении потока аммиака от $10 \text{ см}^3/\text{мин.}$ до $400 \text{ см}^3/\text{мин.}$ температура начала заметного уменьшения скорости роста GaN, связанного с термическим разложением увеличивается от $900 \text{ }^\circ\text{C}$ до $970 \text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 1). По сути, уменьшение скорости роста GaN при уменьшении потока аммиака при заданной температуре роста означает переход в N-обедненные условия. При этом, аналогичное уменьшение скорости роста при повышении температуры роста выше границы заметного термического разложения при заданном потоке аммиака также означает переход в N-обедненные условия. Обнаружено, что при увеличении температуры подложки от $900 \text{ }^\circ\text{C}$ до $960 \text{ }^\circ\text{C}$ точка перехода из N-обедненного в N-обогащенный режим роста сдвигается с $15 \text{ см}^3/\text{мин}$ до $400 \text{ см}^3/\text{мин}$ (при потоке Ga, соответствующим скорости роста $1 \text{ мкм}/\text{час}$).

Исследовано влияние условий роста GaN, соответствующих наиболее характерным точкам технологического диапазона температур подложки и отношений V/III на структурное совершенство и морфологию поверхности. Слои GaN толщиной 1 мкм были выращены при различных температурах и потоках аммиака на сапфировых подложках, на которых перед этим были проведены следующие предварительные операции: нитридизация при потоке аммиака $30 \text{ см}^3/\text{мин}$ в течение 15 минут, выращивание тонкого зародышевого слоя AlN толщиной $10\text{--}20 \text{ нм}$ при температуре $900 \text{ }^\circ\text{C}$ и потоке аммиака $60 \text{ см}^3/\text{мин}$, а также его отжиг при $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 15 минут.

Исследовано влияние отношения элементов V/III в потоке при температуре подложки $900 \text{ }^\circ\text{C}$ на свойства нитрида галлия. Установлено, что для выращивания слоев GaN с гладкой морфологией поверхности методом молекулярно-пучковой эпитаксии с использованием аммиака в качестве источника азота необходимо осуществлять рост в N-обогащенных условиях ($V/III > 1$). Однако, дальнейшее повышение эффективного отношения элементов V/III в потоке внутри N-обогащенного диапазона не приводит к заметному изменению морфологии поверхности. При этом происходит увеличение латеральных размеров микрорельефа. Также, установлено, что выращивание слоев GaN в условиях нарушения режима баллистического пролета частиц в камере роста (при повышенных потоках аммиака при использовании меньшей мощности откачки) приводит к заметному развитию шероховатости поверхности.

Далее было исследовано влияние температуры роста на свойства нитрида галлия. Установлено, что увеличение температуры роста до значений, близких к началу заметного термического разложения растущего слоя приводит к улучшению структурного совершенства GaN, при этом происходит увеличение латеральных размеров микрорельефа поверхности при одновременном незначительном увеличении его вертикальных размеров. При уменьшении потока аммиака при заданной температуре роста, либо повышении температуры роста выше границы заметного термического разложения нитрида галлия при заданном потоке аммиака происходит переход в N-обедненные условия роста, сопровождающийся развитием шероховатости поверхности.

Таким образом, увеличение температуры роста слоев GaN до температуры близкой к началу термического разложения при одновременном увеличении потока аммиака позволяет улучшить свойства получаемого материала. Однако, даже увеличение температуры роста слоев GaN до экстремально высоких для МЛЭ температур ($960\text{--}970 \text{ }^\circ\text{C}$) не позволяет кардинально улучшить его свойства при использовании низкотемпературных тонких зародышевых слоев GaN или AlN. Для дальнейшего улучшения структурного совершенства необходимо увеличение поверхностной подвижности атомов за счет увеличения температуры роста. При этом, увеличение температуры выше температуры заметного термического разложения GaN приводит к ухудшению морфологии поверхности и уменьшению подвижности электронов. Вместе с тем термическое разложение AlN начинает происходить при больших температурах по сравнению с GaN, что позволяет увеличить температуру роста до достаточно высоких значений, при которых, однако, термического разложения AlN еще не происходит. В связи, с этим было предложено выращивать на начальном этапе роста относительно «толстый» слой AlN при экстремально высокой для МПЭ температуре.

При оптимизации условий выращивания начальных слоев AlN использовались слои толщиной 200 нм . Структурное совершенство этого слоя чрезвычайно важно для совершенства всей последующей структуры. Поэтому для выращивания слоя AlN использовалась температура нагревателя образца, которая с одной стороны не приводит к его значительному износу, а с другой стороны обеспечивает экстремально высокую температуру подложки – $1200 \text{ }^\circ\text{C}$. Улучшение кристаллического совершенства многослойной гетероструктуры подтверждается данными рентгеновской дифракции: значения по-

луширин пиков (0002) слоев AlN и GaN уменьшаются в 1,5–2 раза при увеличении температуры роста слоя AlN. При исследовании ОДБЭ в течение начального этапа роста установлено, что увеличение температуры подложки приводит к более быстрому переходу из трехмерного в двумерный режим роста (переход из точек в тяжи при наблюдении ОДБЭ). Кроме того, при использовании меньшей температуры роста даже после перехода в тяжи на них остаются утолщения, что свидетельствует о более грубой поверхности по сравнению с выращиванием AlN при повышенной температуре.

При выращивании на «толстых» слоях AlN слоев AlGaN или GaN необходимо использовать специальные технологические приемы для снижения влияния напряжений, вызванных различием в параметрах решетки. Для этой цели между слоями AlN, AlGaN и GaN можно использовать слои градиентного состава, либо многопериодные комбинации тонких слоев $Al_xGa_{1-x}N/Al_yGa_{1-y}N$ (сверхрешеточных структур – СР). Установлено, что использование второго варианта, СР $Al_xGa_{1-x}N/Al_yGa_{1-y}N$, позволяет получить слои AlGaN и GaN с более высоким структурным совершенством.

Было исследовано влияние указанных режимов роста на свойства слоев AlGaN. Увеличение содержания Al в тройном растворе $Al_xGa_{1-x}N$

от $x=0.3$ до $x=0.5$ при помощи выравнивания потоков галлия и алюминия приводит к уменьшению шероховатости поверхности и улучшению структурных свойств. При этом, увеличение содержания Al при помощи увеличения температуры роста выше температуры заметного термического разложения приводит к увеличению шероховатости поверхности и снижению структурных свойств.

Результаты. Для улучшения качества структур предложен способ получения низкодислокационных буферных слоев AlN/сверхрешетка/AlGaN, выращенных при экстремально высоких температурах.

Выращивание на начальной стадии роста слоев AlN толщиной более 200 нм при температуре 1150 °С на подложке, а затем выращивание переходных областей AlGaN, включая сверхрешетки, при температуре 900–920 °С привело к улучшению свойств всей структуры. Оптимизация сверхрешетки AlN-AlGaN состояла в подборе параметров (шаг, состав, температура) позволяющих сохранить высокий процент алюминия в твердом растворе, при этом обеспечивающих схлопывание прорастающих дислокаций путем загиба их на гетерограницах. Итоговая оптимизация позволила выйти на твердый раствор AlGaN с содержанием алюминия 50 % при сохранении 2D режима роста.

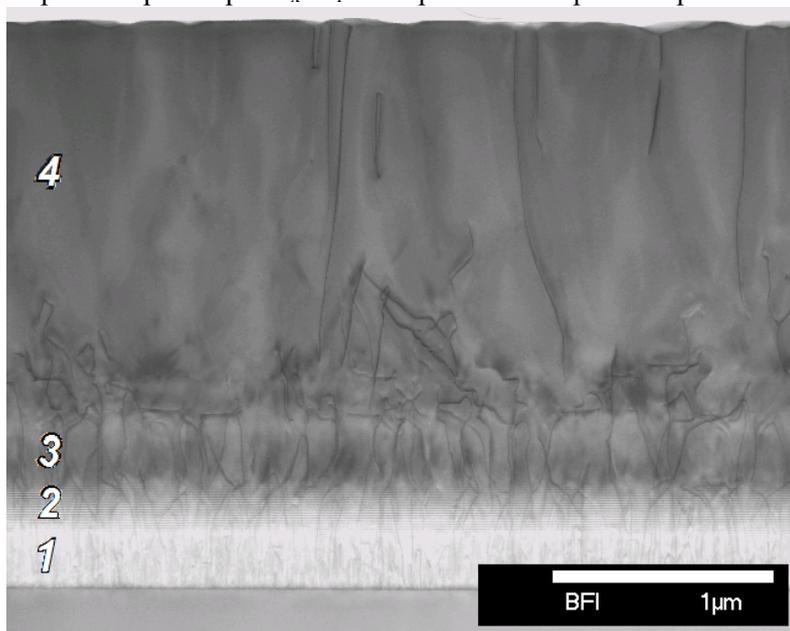


Рис. 2. Изображение скола многослойной гетероструктуры полученное с помощью STEM; указаны слои 1 – AlN; 2 – SLS; 3 – $Al_{0.5}Ga_{0.5}N$; 4 – GaN

При помощи сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (STEM) получено изображение гетероструктуры, состоящей из слоев AlN, сверхрешетки AlN-AlGaN, $Al_{0.5}Ga_{0.5}N$, GaN (рис. 2). Установлено, что плотность дислокаций находится на уровне (2–

$4 \cdot 10^{10}$ см⁻², $(3-5) \cdot 10^9$ см⁻², $(8-10) \cdot 10^8$ см⁻² для слоев AlN, AlGaN, GaN соответственно.

**Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта РФФИ 14-41-08048 p_офи_м и Программы стратегического развития БГТУ им В.Г. Шухова на 2012–2016 годы.*

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Shur M.S., Solid-State Electronics, 42 (12), 2131 (1998).
2. Ambacher O. Growth and applications of Group III-nitrides. J. Phys. D: Appl. Phys., 31, 2653 (1998).
3. Su Y.K., Chang S.J., Kuan T.M., Ko C.H., Webb J.B., Lan W.H., Cherng Y.T., Chen S.C.. Materials Science and Engineering B 110, 172 (2004).
4. J.B. Webb, H. Tang, J.A. Bardwell, Y. Liu, J. Lapointe, T. MacElwee. Phys.stat.sol.(a). 194 (2), 439 (2002)

Mamaev V.V., Petrov S.I., Novikov S.A., Zaycev S.V., Prohorenkov D.S.**GROWTH OF LOW DISLOCATION GaN AND AlGaN layers by ammonia mbe**

The results of use of STE3N MBE System for growth of nitride nanoheterostructures by MBE using ammonia are presented. It is shown that the use of high-temperature AlN/AlGaN buffer layers grown using ammonia at extremely high temperatures (up to 1150 °C) and growth mode optimization allow to improve drastically the structural quality of the active layers and reduce dislocation density down to $(4-5) \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x=0.5$) and $(8-10) \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$ in GaN.

Key words: nitride heterostructures, AlN, AlGaN, UV optoelectronic devices, microwave transistors, dislocation density.

Мамаев Виктор Викторович, специалист.

Закрытое акционерное общество «Научное и технологическое оборудование».
Адрес: Россия, 194156, Санкт-Петербург, пр. Энгельса, д. 27.

Новиков Сергей Андреевич, специалист.

Закрытое акционерное общество «Научное и технологическое оборудование».
Адрес: Россия, 194156, Санкт-Петербург, пр. Энгельса, д. 27.

Петров Станислав Игоревич, руководитель лаборатории

Закрытое акционерное общество «Научное и технологическое оборудование».
Адрес: Россия, 194156, Санкт-Петербург, пр. Энгельса, д. 27.
E-mail: petrov@semiteq.ru

Прохоренков Дмитрий Станиславович, инженер-исследователь Центра высоких технологий.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.
Россия, 308012, г. Белгород, ул. Костюкова 46.
E-mail: dmpro@rambler.ru

Зацев Сергей Викторович, инженер-исследователь Центра высоких технологий.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.
Россия, 308012, г. Белгород, ул. Костюкова 46.