

# Выращивание эпитаксиальных слоев AlGaIn и сверхрешеток AlGaIn/GaN методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений

© В.В. Лундин<sup>1</sup>, А.В. Сахаров, А.Ф. Цацульников, Е.Е. Заварин, А.И. Бесюлькин, А.В. Фомин, Д.С. Сизов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 27 ноября 2003 г. Принята к печати 3 декабря 2003 г.)

Исследованы особенности газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений слоев AlGaIn и сверхрешеток AlGaIn/GaN в реакторах различного размера (лабораторный Epiquip VP-50 RP и полупромышленный AIX2000HT). Обнаружен эффект насыщения зависимости содержания алюминия в твердой фазе от потока триметилалюминия (ТМА) в реакторе, препятствующий выращиванию слоев с высоким содержанием алюминия. Эффект наблюдался для обоих исследованных реакторов, однако он более выражен в реакторе большего размера. Предположительно, данный эффект является следствием паразитных реакций в газовой фазе и зависит от парциального давления ТМА в реакторе. Помимо снижения общего давления в реакторе, содержание алюминия в слоях может быть увеличено при повышении полного потока газа через реактор и снижении потока триметилгаллия. При использовании данных подходов на полупромышленной установке AIX2000HT были выращены слои с мольной долей AlN до 20% при давлении в реакторе 400 мбар (до 40% при 200 мбар). В лабораторном реакторе были выращены слои AlGaIn во всем диапазоне составов.

## 1. Введение

В течение последних лет гетероструктуры AlGaIn и AlGaIn/GaN интенсивно исследуются в связи с возможностью создания на их основе различных электронных и оптоэлектронных приборов. Встроенные пьезо- и пирозлектрические поля, низкая эффективность легирования, сложный характер релаксации напряжений в этих структурах на сегодняшний день препятствуют полной реализации всего потенциала данной материальной системы и приводят к необходимости дополнительных исследований. В то же время первой задачей на этом пути является разработка режимов эпитаксиального роста отдельных слоев и гетероструктур на основе AlGaIn.

В то время как выращивание слоев AlGaIn с низким содержанием алюминия является хорошо освоенной процедурой, увеличение содержания алюминия, особенно при росте в больших реакторах, сопряжено со значительными трудностями.

## 2. Эксперимент

В работе исследовались особенности эпитаксиального роста AlGaIn и сверхрешеток AlGaIn/GaN методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений (ГФЭ МОС). Первоначально исследования проводились в лабораторном реакторе установки Epiquip VP-50 RP (далее — Epiquip), модернизированной для роста соединений A<sup>III</sup>N, на втором этапе часть экспериментов производилась в полупромышленном реакторе установки AIX2000HT. Эпитаксиальный рост осуществлялся на сапфировых подложках ориентации (0001). Аммиак (NH<sub>3</sub>), триметилгаллий (ТМГ) и триметилалюми-

ний (ТМА) использовались в качестве источников; водород использовался как газ-носитель. Применялась стандартная процедура эпитаксии GaN на сапфире с использованием низкотемпературного зародышевого слоя.

В установке Epiquip VP-50 RP используется горизонтальный кварцевый реактор с индукционным нагревом графитового подложкодержателя для одной подложки диаметром 2 дюйма. Выращивание эпитаксиальных слоев AlGaIn осуществлялось при условиях оптимальных для выращивания GaN в данном реакторе: температуре 1050–1070°C и давлении 200 мбар. Из-за отсутствия вращения подложки рост при более высоких давлениях не позволял достичь приемлемой однородности. Снижение давления в реакторе в ряде экспериментов не приводило к изменению содержания алюминия в слоях.

Планетарный реактор для 6 подложек диаметром 2 дюйма установки AIX2000HT, в котором газовые потоки направлены горизонтально от центра к периметру, во многом подобен горизонтальному реактору Epiquip. Однако индивидуальное вращение подложек, отдельный ввод источников элементов III и V групп, возможность контролируемо понижать температуру кварцевого потолка реактора [1] позволяют проводить эпитаксиальные процессы в широком диапазоне давлений и газовых потоков в реакторе без существенного ухудшения однородности структуры. В свою очередь возможность изменения давления и газовых потоков в реакторе заметно расширяет возможности оптимизации режимов эпитаксиального роста.

В реакторе AIX2000HT эпитаксиальные слои AlGaIn выращивались при температуре 1050–1180°C. Следует отметить, что температура в реакторах Epiquip и AIX2000HT измеряется принципиально различными методами, поэтому прямое сравнение этих величин некорректно, так как измеряемая температура не равна

<sup>1</sup> E-mail: lundin.vpegroup@mail.ioffe.ru

температуре подложки. Для обеспечения одинаковой температуры подложки номинальная температура в реакторе АIX2000НТ должна быть выше, чем в реакторе Еriqир. Например, оптимальная температура роста нелегированного GaN, позволяющая выращивать практически одинаковые по свойствам эпитаксиальные слои, составляет 1050–1070°С для реактора Еriqир VP-50 RP и 1150–1180°С для реактора АIX2000НТ.

Состав эпитаксиальных слоев AlGaN определялся по данным спектроскопии фотолуминесценции (для слоев с содержанием AlN менее 15%), спектроскопии комбинационного рассеяния [2] и рентгеновской дифрактометрии.

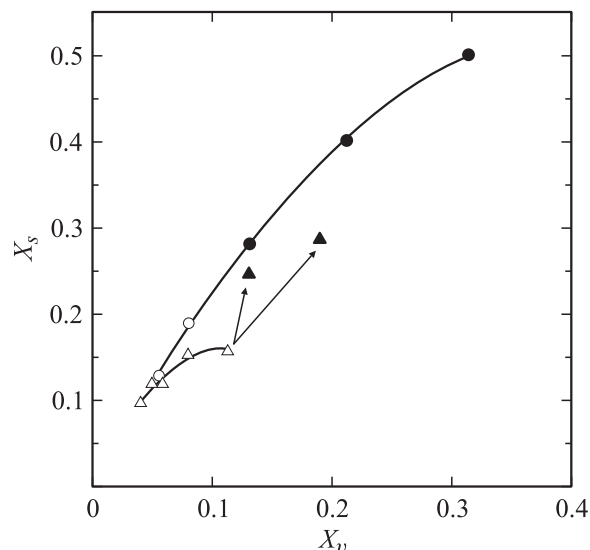
### 3. Рост AlGaN в лабораторном реакторе Еriqир

На рис. 1 показана зависимость содержания Al в эпитаксиальных слоях AlGaN ( $X_s$  — мольная доля AlN) от отношения мольных потоков  $X_v = \text{TMA}/(\text{TMA} + \text{TMГ})$  на входе в реактор. При скорости роста 2–2.5 мкм/ч (оптимальная скорость роста GaN в данном реакторе) насыщение вхождения алюминия в эпитаксиальные слои происходило на сравнительно низком уровне [3]. Этот эффект был особенно заметен для тонких слоев AlGaN, выращенных на толстых буферных слоях GaN. При снижении скорости роста (путем снижения потока TMГ) эффективность вхождения алюминия существенно возрастала.

Таким образом, для выращивания слоев AlGaN высокого состава необходимо понижать скорость роста. В то же время выращивание гетероструктур AlGaN/GaN, в частности сверхрешеток, при постоянной низкой скорости роста затруднительно, так как низкая скорость роста слоев GaN приводит к формированию непланарной поверхности. Эпитаксиальный рост сверхрешеток AlGaN/GaN, при котором слои AlGaN выращиваются значительно медленнее, чем слои GaN, был осуществлен с использованием двух источников триметилгаллия (TMГ-1 и TMГ-2). Поток источника TMГ-1 постоянно подавался в реактор, в то время как потоки от источников TMГ-2 и TMA подавались в противофазе [4]. При использовании данного подхода были выращены сверхрешетки AlGaN/GaN с содержанием Al в барьерах от 20 до 50%.

Результаты дополнительных экспериментов показали, что при выращивании эпитаксиальных слоев AlN или AlGaN с содержанием Al больше 50–60% помимо снижения скорости роста необходимо снижение потока аммиака и увеличение потока основного несущего газа. Таким образом, при росте гетероструктур AlN/GaN необходимо быстрое изменение больших потоков газа через реактор, что вызывает трудности с обеспечением баланса давлений в установке.

Несмотря на эти проблемы, при использовании вышеописанного комплекса решений на установке Еriqир бы-



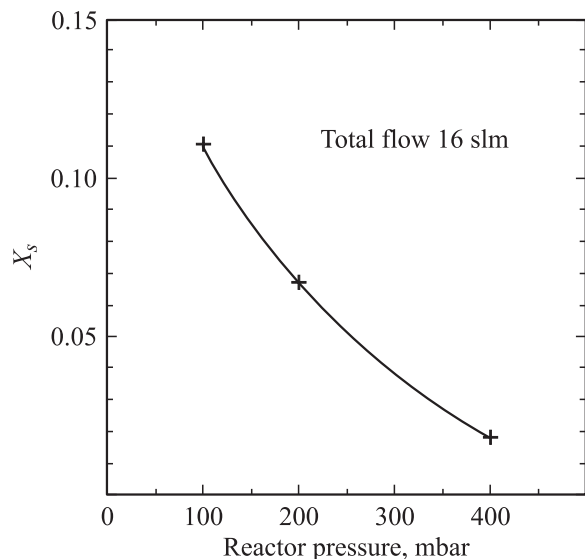
**Рис. 1.** Зависимости содержания Al в эпитаксиальном слое AlGaN ( $X_s$  — мольная доля AlN) от отношения мольных потоков  $X_v = \text{TMA}/(\text{TMA} + \text{TMГ})$  в реакторе (данные для установки Еriqир). Светлые символы — высокая скорость роста AlGaN, темные символы — пониженная скорость роста AlGaN. Треугольники соответствуют тонким слоям AlGaN на буферных слоях GaN, кружки — толстым слоям AlGaN и сверхрешеткам. Стрелки — изменение состава слоя AlGaN в результате снижения потока TMГ (при сохранении величины остальных потоков в реакторе).

ли выращены многослойные гетероструктуры AlN/GaN и эпитаксиальные слои AlGaN во всем диапазоне составов [5], послужившие основой для создания ряда полупроводниковых приборов [6,7].

### 4. Рост AlGaN в полупромышленном реакторе АIX2000НТ

Исследование процессов эпитаксиального роста AlGaN на установке АIX2000НТ производилось в рамках разработки эпитаксиальных технологий полупроводниковых приборов, в первую очередь — светоизлучающих диодов. На основе разработанных на лабораторной установке подходов использовались дополнительные возможности данного серийного реактора, специально предназначенного для роста сложных приборных гетероструктур на основе соединений  $\text{A}^{\text{III}}\text{N}$ . Принципиальное сходство реакторов установок Еriqир и АIX2000НТ позволяло рассчитывать на успешное решение поставленной задачи. Однако, как показали эксперименты, увеличенные размеры реактора приводят к возникновению дополнительных проблем.

На рис. 2 показана зависимость содержания Al в эпитаксиальных слоях AlGaN от давления в реакторе АIX2000НТ. Условия в реакторе были близки к оптимальным для роста GaN *p*-типа: температура 1050°С, суммарный поток газа через реактор — 16 стандартных



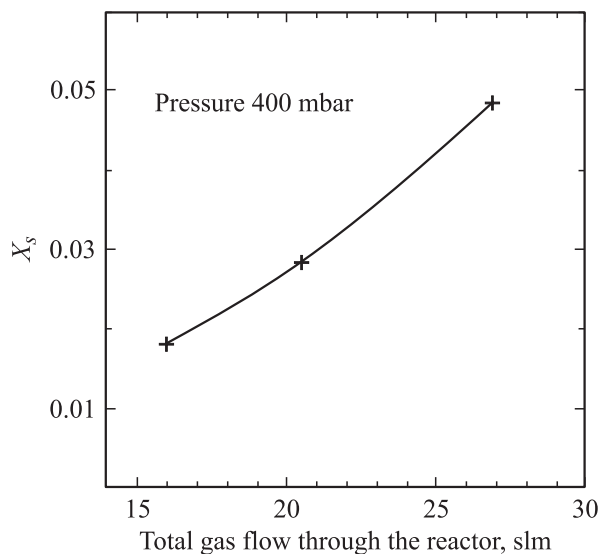
**Рис. 2.** Зависимость содержания Al в эпитаксиальном слое AlGaN ( $X_s$ ) от давления в реакторе при суммарном газовом потоке через реактор 16 слм (данные для установки AIX2000HT).

литров в минуту (слм), скорость роста 0.5–0.6 мкм/ч. Наблюдавшееся драматическое снижение содержания алюминия в эпитаксиальных слоях при повышении давления в реакторе предсказывалось изготовлением установки, оно достаточно хорошо известно и связывается с паразитными реакциями между  $\text{NH}_3$  и ТМА в большем, чем у Epiquip, реакторе.

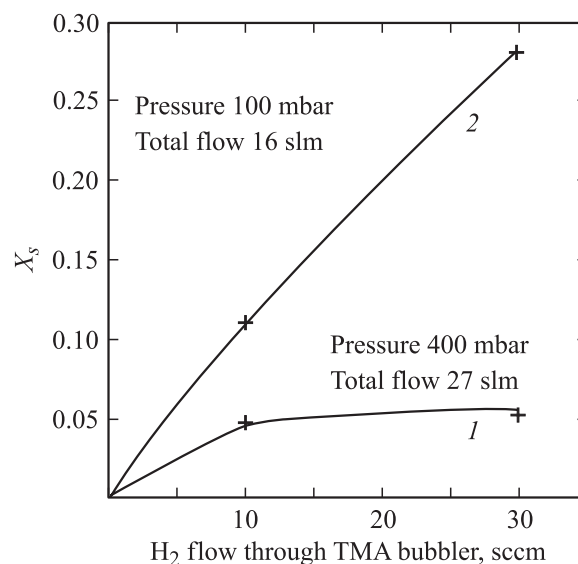
Таким образом, снижение давления в реакторе представляется наиболее простым способом получения слоев AlGaN. Однако давление в реакторе является одним из ключевых параметров и определяет как особенности эпитаксиального роста, так и свойства выращенных слоев. Более того, быстрое изменение давления в реакторе AIX2000HT в силу ряда конструктивных особенностей невозможно, и рост сложных гетероструктур InGaN/GaN/AlGaN с толщиной слоев в десятки нанометров и менее приходится производить при неизменном давлении, а в ряде случаев для роста GaN предпочтительно относительно высокое давление в реакторе (300–400 мбар). Следовательно, разработка режимов роста AlGaN при более высоких давлениях может существенно увеличить степень свободы при оптимизации технологии и дизайна сложных гетероструктур.

При увеличении газового потока через реактор с 16 до 27 слм содержание алюминия в слоях AlGaN, выращенных при давлении 400 мбар, возрастает примерно в 3 раза (рис. 3). Однако достигнутое в этих условиях содержание AlN в слоях (~5%) все еще слишком мало для большинства приборных применений. Что еще более важно, если при давлении в реакторе 100 мбар увеличение потока ТМА приводит к линейному увеличению состава AlGaN, то при давлении 400 мбар этого увеличения не происходит (рис. 4).

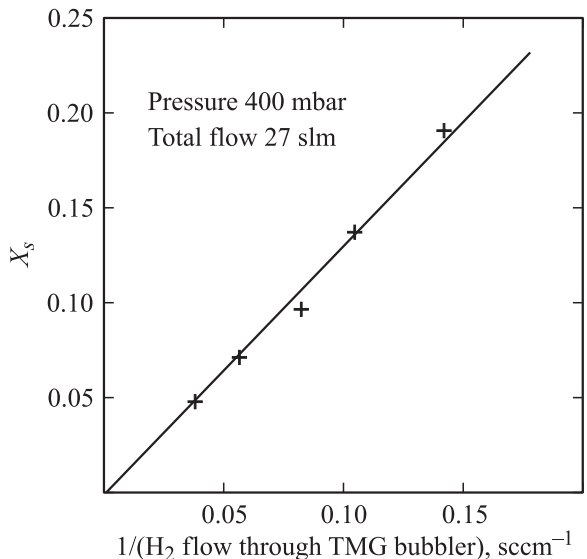
В целом приведенные выше результаты позволяют выдвинуть следующую гипотезу: концентрация активных соединений алюминия, участвующих в процессе эпитаксиального роста, не может быть увеличена выше некоторого критического уровня, который определяется условиями в реакторе. При невозможности повышения содержания Al в составе твердого раствора AlGaN путем увеличения потока ТМА очевидным решением, как и в случае лабораторного реактора, является снижение



**Рис. 3.** Зависимость содержания Al в эпитаксиальном слое AlGaN ( $X_s$ ) от суммарного газового потока через реактор при давлении в реакторе 400 мбар (данные для установки AIX2000HT).



**Рис. 4.** Зависимости содержания Al в эпитаксиальном слое AlGaN ( $X_s$ ) от потока ТМА для двух режимов роста: 1 — давление 400 мбар, суммарный газовый поток через реактор 27 слм, 2 — давление 100 мбар, суммарный газовый поток через реактор 16 слм (данные для установки AIX2000HT).



**Рис. 5.** Зависимость содержания Al в эпитаксиальном слое AlGaIn ( $X_s$ ) от потока ТМГ при давлении 400 мбар и суммарном газовом потоке через реактор 27 слм (данные для установки АIX2000НТ).

потока ТМГ. Влияние потока ТМГ на состав твердых растворов AlGaIn показано на рис. 5. Содержание Al в эпитаксиальных слоях AlGaIn обратно пропорционально потоку ТМГ в широком диапазоне потоков. При давлении в реакторе 400 мбар снижение потока ТМГ позволило вырастить слои AlGaIn, содержащие до 20% AlN, что достаточно для большинства приборных применений. При давлении 200 мбар этот подход позволил увеличить содержание AlN в AlGaIn до 40%.

Таким образом, при увеличении размеров реактора эпитаксиальный рост слоев AlGaIn существенно осложняется. Однако применение описанного выше подхода позволило выращивать слои твердых растворов необходимого состава **при больших, чем в лабораторном реакторе, давлениях.** Таким образом, при разработке режимов роста в реакторе АIX2000НТ сложных гетероструктур, содержащих слои AlGaIn, давление в реакторе осталось свободным параметром, позволяющим дополнительно оптимизировать свойства этих структур. Как и в лабораторном реакторе, рост гетероструктур AlGaIn/GaN осуществляется с использованием одного источника ТМА и двух источников ТМГ.

## 5. Особенности эпитаксии AlGaIn, общие для установок Epiquip VP-50 RP и АIX2000НТ

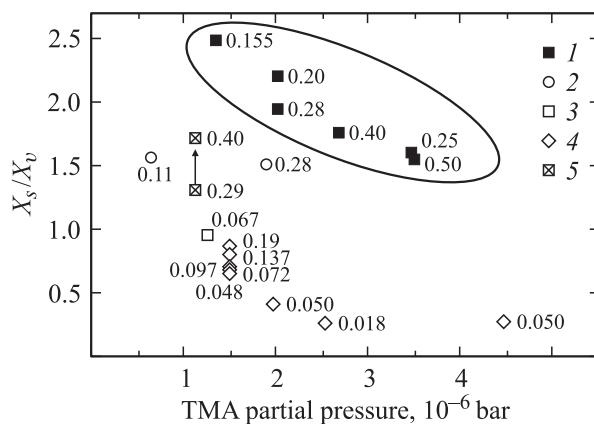
Несмотря на значительную разницу в режимах эпитаксиального роста AlGaIn в установках Epiquip и АIX2000НТ, принципиальное сходство двух реакторов позволяет ставить вопрос о сходстве процессов, определяющих состав растущего твердого раствора. Есте-

ственно предположить, что наблюдавшиеся эффекты (в частности, насыщение зависимости содержания Al в эпитаксиальном слое AlGaIn от потока ТМА) связаны с паразитными реакциями с участием ТМА.

На рис. 6 представлены данные, полученные в результате значительного количества экспериментов по выращиванию слоев AlGaIn в широком диапазоне составов в обоих реакторах. По оси абсцисс отложено парциальное давление ТМА в реакторе без учета обеднения в результате химических реакций (т.е. на входе в реактор). По оси ординат отложена величина  $X_s/X_v$ , определенная как отношение мольной доли AlN в выращенном AlGaIn  $X_s$  к отношению мольных потоков  $X_v = \text{TMA}/(\text{TMA} + \text{TMG})$  на входе в реактор. Данное представление позволяет качественно определить эффект паразитных реакций с участием ТМА на результат эпитаксиальных процессов, проведенных в различных реакторах и при существенно различных условиях.

Анализ представленных на рис. 6 результатов позволяет сделать ряд выводов. Эффект паразитных реакций уменьшается, во-первых, при уменьшении размеров реактора, во-вторых, при снижении давления в реакторе. Однако вне зависимости от этих параметров, существенным является величина парциального давления ТМА на входе в реактор. Если она не превышает  $(1-2) \cdot 10^{-6}$  бар на входе в реактор (а значит, и в любой другой области реактора), то паразитные реакции с участием ТМА не оказывают существенного влияния на рост AlGaIn. Сильное падение отношения  $X_s/X_v$  при повышении парциального давления ТМА указывает на высокий по ТМА порядок паразитных реакций.

В целом можно выделить два режима роста AlGaIn: рост при высоком и при низком парциальном давлении



**Рис. 6.** Зависимость эффективности встраивания Al (отношение мольной доли Al в эпитаксиальном слое AlGaIn  $X_s$  к отношению мольных потоков  $X_v = \text{TMA}/(\text{TMA} + \text{TMG})$ ) от парциального давления ТМА в реакторе. [Цифрами около символов обозначена концентрация Al в эпитаксиальном слое ( $X_s$ ): 1 — данные для установки Epiquip при давлении 200 мбар; 2–5 — данные для установки АIX2000НТ при давлении, мбар: 2 — 100, 3 — 200, 4 — 400, 5 — 200 и различных температурах реактора (1180°C —  $X_s = 0.40$  и 1050°C —  $X_s = 0.29$ ).

Характерные особенности роста AlGaIn в зависимости от парциального давления триметилалюминия (ТМА)

Технологические условия	Высокое парциальное давление ТМА	Низкое парциальное давление ТМА
При снижении давления в реакторе При снижении температуры в реакторе Распределение содержания Al (без вращения подложки)	Содержание Al возрастает Содержание Al возрастает Возрастает в направлении ко входу в реактор	Содержание Al не изменяется Содержание Al уменьшается Понижается в направлении ко входу в реактор

ТМА. В первом случае состав AlGaIn в основном определяется химическими реакциями с участием ТМА и существенно нелинейно зависит от потока ТМА. Во втором случае эти реакции незначительны, состав растущего твердого раствора линейно изменяется с изменением потока ТМА и, кроме того, определяется переиспарением галлия из растущего слоя и паразитными реакциями, снижающими содержание активных соединений галлия в газовой фазе. Характерные особенности этих двух режимов представлены в таблице.

## 6. Заключение

В результате проделанной работы были исследованы особенности роста эпитаксиальных слоев AlGaIn в лабораторном горизонтальном реакторе Epiquip VP-50 RP и полупромышленном планетарном реакторе AIX2000HT. Установлено, что одним из существенных параметров, определяющих состав растущего твердого раствора AlGaIn, является величина парциального давления триметилалюминия на входе в реактор. Показано, что существенное повышение содержания Al в эпитаксиальном слое AlGaIn может быть достигнуто при снижении скорости эпитаксиального роста.

Работа была выполнена при поддержке программы „НАТО за мир“ (SfP-972614) и РФФИ (№ 01-02-18011, 03-02-16657, 01-02-17646).

## Список литературы

- [1] E. Woelk, G. Strauch, D. Schnitz, H. Jurgensen. *Proc. 1st Int. Symp. on Blue Laser and Light Emitting Diodes* (March 5–7, 1996, Chiba, Japan) p. 514.
- [2] V.Yu. Davydov, A.A. Klochikhin, I.N. Goncharuk, A.N. Smirnov, A.S. Usikov, W.V. Lundin, E.E. Zavarin, A.V. Sakharov, M.V. Baidakova, J. Stemmer, H. Klausung, D. Mistele. *Proc. Int. Workshop on Nitride Semiconductors*, IPAP Conf. Ser., **1**, 665 (2000).
- [3] W.V. Lundin, A.V. Sakharov, A.F. Tsatsulnikov, E.E. Zavarin, A.I. Besulkin, M.F. Kokorev, R.N. Kyutt, V.Yu. Davydov, V.V. Tretiakov, D.V. Pakhnin, A.S. Usikov. *Phys. St. Sol. (a)*, **188** (2), 885 (2001).
- [4] W.V. Lundin, A.S. Usikov, I.L. Krestnikov, A.V. Sakharov, A.F. Tsatsulnikov, M.V. Baidakova, D.V. Poloskin, V.V. Tret'iakov, N.N. Ledentsov. *Booklet of the 8th EW-MOVPE* (June 8–11, 1999, Prague, Czech Republic) p. 49.

- [5] В.В. Лундин, Е.Е. Заварин, А.И. Бесюлькин, Д.С. Сизов, А.В. Сахаров, А.Ф. Цацульников, Н.Н. Леденцов. *Тез. докл. 2-й Всеросс. конф. „Нитриды галлия, индия и алюминия — структуры и приборы“* (СПб., 3–4 февраля 2003 г.) с. 93.
- [6] A.V. Sakharov, W.V. Lundin, A.S. Usikov, Yu.A. Kudriavtsev, A.V. Lunev, Y.M. Sherniakov, N.N. Ledentsov. *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.*, **3**, 28 (1998).
- [7] О.Е. Терещенко, Г.Э. Шайблер, А.С. Ярошевич, А.С. Терехов, В.В. Лундин, Е.Е. Заварин, А.И. Бесюлькин. *Тез. докл. VI Росс. конф. по физике полупроводников* (СПб., 27–31 октября 2003 г.) с. 462.

Редактор Т.А. Полянская

## MOCVD growth of AlGaIn epilayers and AlGaIn/GaN superlattices

W.V. Lundin, A.V. Sakharov, A.F. Tsatsul'nikov,  
E.E. Zavarin, A.I. Besulkin, A.V. Fomin, D.S. Sizov

loffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia

**Abstract** Peculiarities of AlGaIn epilayers and AlGaIn/GaN superlattices growth were investigated using R&D-scale (Epiquip VP-50 RP, 1 × 2 inch) and production-scale (AIX2000HT, 6 × 2 inch) MOCVD reactors. For both reactors it was revealed that dependence of AlGaIn composition on TMA flow has a strong trend for saturation (effect is more pronounced for the larger reactor). The saturation looks like a manifestation of parasitic reactions and a critical parameter responsible for it is TMA partial pressure in the reactor. Besides reduction of reactor pressure AlN mole fraction in AlGaIn layers can be increased by magnification of total flow in the reactor and reduction of TMG flow. Up to 20% AlN mole fraction in AlGaIn epilayers was reached in AIX2000HT at 400 mbar reactor pressure (up to 40% at 200 mbar) using this approach. Structures with AlGaIn epilayers covering a whole composition range were grown in Epiquip VP-50 RP reactor.