13

Термохимическая нитридизация подложек сапфира различных кристаллографических ориентаций

© С.В. Нижанковский, А.А. Крухмалёв, Х.Ш.-оглы Калтаев, Н.С. Сидельникова, А.Т. Будников, В.Ф. Ткаченко, М.В. Добротворская, Е.А. Вовк, С.И. Кривоногов, Г.Т. Адонкин

Институт монокристаллов НАН Украины, Харьков, Украина E-mail: nizhankovsky@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 29 февраля 2012 г.)

Представлены результаты исследований влияния физико-химических параметров термохимической нитридизации подложек сапфира различных кристаллографических ориентаций в восстановительной атмосфере N₂ + (CO,H₂) на структурные характеристики, состав и кинетику формирования слоев AlN. Определены эффективные коэффициенты диффузии азота в сапфире при T = 1473 - 1773 К. Установлены температурные зависимости структурного совершенства, толщины и шероховатости поверхности слоев AlN, показана их существенная зависимость от состава и восстановительного потенциала атмосферы нитридизации. Предложены структурные модели согласования кристаллических решеток AIN и сапфира при термохимической нитридизации.

Введение 1.

Сапфир широко используется в качестве подложки для эпитаксии GaN-AlN-гетероструктур и создания на их основе светодиодов белого света, лазерных диодов, транзисторов с высокой подвижностью электронов [1,2]. Основным недостатком таких подложек является значительное рассогласование параметров решетки сапфира и нитридов. Для нивелирования этого рассогласования современные технологии получения нитридных гетероструктур на сапфире включают подготовительный этап модифицирования подложек, состоящий из нитридизации поверхности сапфира в аммиаке для снижения энергии образования нитридных зародышей, получения зародышевого слоя, выращивания нитридного буферного слоя (AlN, GaN) [3,4]. После этого наращивание гетероструктур происходит по сути на композитную подложку (темплейт) AlN/сапфир или GaN/сапфир. Одним из путей снижения стоимости производства и увеличения выхода качественных нитридных гетероструктур является применение темплейтов в качестве исходных подложек. В настоящее время для получения темплейтов наиболее широко используется хлоридно-гидридная эпитаксия, при которой в качестве исходных компонентов используются аммиак и пары хлоридов алюминия или галлия [5]. Монокристаллические слои нитрида алюминия на подложках сапфира также могут быть получены непосредственно на этапе нитридизации без последующего наращивания буферного слоя. Тонкие (~ 10 nm) монокристаллические слои AIN ориентации (0001) синтезированы путем нитридизации сапфира в атмосфере азота и СО (10 vol.%) при температурах 1873-1923 К [6]. Этот способ характеризуется простотой технического оснащения и не требует применения аммиака. В работах [7-9] была показана возможность использования таких темплейтов для эпитаксии нитридов. Недостатком этого метода

являются травление и снижение качества поверхности подложки в процессе отжига, связанное с относительно высокими значениями температуры и концентрации СО. Ранее нами была предложена новая модификация метода термохимической нитридизации сапфира (THC) при температурах 1473-1673 К в атмосфере азота, содержащей < 1 vol.% CO, и показана возможность получения кристаллических текстурированных слоев нитрида алюминия толщиной 0.01-1 µm [10].

В последнее время для снижения степени спонтанной и пьезоэлектрической поляризации нитридных гетероструктур также большой интерес представляют нитридные подложки с неполярной кристаллографической ориентацией, отличной от ориентации (0001) [11-13]. Целью настоящей работы состоит в получении методом ТНС слоев нитрида алюминия полярных и неполярных кристаллографических ориентаций, а также в исследовании влияния кристаллографической ориентации исходной подложки сапфира и физико-химических условий нитридизации на структурные характеристики, состав и кинетику формирования слоя AlN.

2. Эксперимент и методы исследований

Нитридизация полированных подложек сапфира диаметром 1 и 2дюйма различных кристаллографических ориентаций — (001), $(10\overline{1}0)$, $(11\overline{2}0)$, $(10\overline{1}2)$, $(10\overline{1}4)$ проводилась в печи с графитовым тепловым узлом (рис. 1) в смеси азота с газообразными восстановителями СО и H₂ (< 1 vol.%) при давлении 0.1 MPa. Концентрация СО и H₂ в газовой среде контролировалиась при помощи газового хроматографа "Кристалл 2000". Плоский нагреватель создает вертикальный градиент температуры, благодаря чему изучалось влияние темпе-



Рис. 1. Схема эксперимента по нитридизации сапфира. *1* — нагреватель, 2 — тепловой узел, 3 — подложки сапфира.

ратуры отжига в интервале (1473–1773 К) при прочих равных условиях. Температура измерялась интегральным инфракрасным пирометром Marathon MRISCSF. Время нитридизации 0.5–10 h.

Контроль фазового состава, толщины и структурного совершенства приповерхностного слоя проводился методом рентгеновской дифрактометрии на дифрактометрах ДРОН-3 в Со K_{α} -излучении и универсальном трехкристальном дифрактометре (ТРД) [14] в Си K_{α_1} -излучении.

Толщина слоев AlN (d) определялась по интенсивности интерференционных линий в симметричной брэгговской геометрии. Совершенство структуры полученных слоев оценивалось по полуширине дифракционных линий (по схеме $\theta - 2\theta$) и кривой качания (β), полученной при ω -сканировании на ТРД (Си K_{α_1} -излучение, монохроматор Ge (111)).

Элементный состав нитридизованного слоя определялся методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре XSAM-800 Kratos. Вакуум в камере прибора был ~ 10^{-6} Ра. Фотоэлектроны возбуждались Мg $K_{,\alpha}$ -излучением (hv = 1253.6 eV). Состав поверхности образцов определялся по отношению площадей линий O1s, Al2p, N1s остовных оболочек с учетом коэффициентов чувствительности. Толщина анализируемого слоя ~ 5 nm. Профиль распределения элементов по глубине определялся с помощью послойного анализа с ионным травлением (Ar⁺, E = 1.7 keV, скорость травления 1 nm/min). Шероховатость нитридизованной поверхности сапфира определялась с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver PRO (NT-MDT).

3. Результаты и их обсуждение

По данным рентгеновской дифрактометрии слои AlN, полученные в результате нитридизации сапфировых подложек различной ориентации при температуре < 1773 K, имеют однокомпонентную текстуру и совершенство структуры, характеризуемое полушириной кривой качания $\beta \sim 10-30'$ (рис. 2). Взаимная ориентация

слоя и подложки в полученных структурах AlN/Al₂O₃ приведена в таблице. В отличие от традиционных методов, для которых установлена зависимость ориентации слоев AlN от условий наращивания [15,16], для THC не установлено нарушение перечисленных ориентационных соотношений при изменении условий нитридизации. Необходимо также отметить, что при получении пленок методом ТНС существенное влияние на структурные характеристики пленок оказывает степень несоответствия решеток AlN и Al₂O₃ в направлении роста трансформированного слоя. Рассчитанная степень несоответствия параметров решеток (M) в направлении роста пленки возрастает в ряду $AIN(1120)/Al_2O_3(1012)$ $(M = 0.59) \rightarrow AlN(10\overline{13})/Al_2O_3(1000)(M = 2.86) \rightarrow AlN$ $(0001)/Al_2O_3(1120)(M=4.64) \rightarrow AlN(0001)/Al_2O_3(0001)$ (M=14.98). Одновременно в этом ряду наблюдается снижение структурного совершенства слоя AlN: наилучшее совершенство ($\beta \approx 10-15'$) характерно структур $AIN(11\bar{2}0)/Al_2O_3(10\bar{1}2),$ наихудшее лля $(\beta \approx 25 - 30')$ — для AlN(0001)/Al₂O₃(0001).

Результаты, полученные в предыдущих исследованиях [10,17], позволили предложить модель, согласно которой формирование слоя AlN в процессе нитридизации можно условно разделить на два этапа. Изначально в восстановительных условиях в приповерхностном слое сапфира образуются значительные концентрации анионных вакансий и ионов алюминия с ненасыщенными связями. В результате их взаимодействия с адсорбированными молекулами N2 происходит диффузионное насыщение сапфира азотом с образованием в диффузионной области (лимитируемой подвижностью анионных вакансий) твердого раствора Al₂O₃:N (переменного состава) со структурой корунда. Распад пересыщенного раствора и кристаллохимические превращения с образованием фазы AIN происходят сначала в поверхностном слое, толщина которого значительно меньше диффузионной области, при достижении в нем критической концентрации азота. Увеличение толщины сформированного на этом (длительностью порядка нескольких минут после начала отжига) этапе слоя в дальнейшем происходит с более медленной скоростью, лимитируемой диффузионным замещением кислорода азотом в области твердого раствора, примыкающей к границе раздела фаз.

В результате нитридизации в течение 5 h при температуре 1673-1773 K были получены слои AlN толщиной до 2μ m. Для всех исследованных кристаллографических ориентаций подложки толщина слоя

Взаимная ориентация слоя и подложки в структурах AlN/Al₂O₃ при термохимической нитридизации сапфира

Слой/подложка	Ориентация				
AlN	(0001)			(11̄20)	$(10\bar{1}3)$
Сапфир (Al ₂ O ₃)	<i>C</i> (0001)	A(1120)	<i>R</i> (1014)	<i>R</i> (1012)	m(1010)



Рис. 2. Рентгенодифракционный анализ поверхности сапфировых подложек Al_2O_3 после нитридизации в течение 5h при 1673 К: дифрактограммы образцов $AlN(0001)/Al_2O_3(0001)$ (*a*), $AlN(10\bar{1}3)/Al_2O_3(10\bar{1}0)$ (*b*), $AlN(11\bar{2}0)/Al_2O_3(10\bar{1}2)$ (*c*), $AlN(0001)/Al_2O_3(11\bar{2}0)$ (*d*) и кривая дифракционного отражения от $AlN(0001)/Al_2O_3(11\bar{2}0)$ для рефлекса (002) (*e*).



Рис. 3. Зависимости толщины слоя AlN от температуры (в единицах 1/kT). Точки — экспериментальные данные, линии — расчетные зависимости $d = \sqrt{D_{\text{eff}}}$ при $D_{\text{eff}} \approx D_0 \exp(-6.59/kT) [\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$. I — AlN(0001)/Al₂O₃(0001), 2 — AlN(0001)/Al₂O₃(1012), 3 — AlN(1013)/Al₂O₃(1010), 4 — AlN(1120)/Al₂O₃(1012). Время нитридизации 5 h.

AlN правдоподобно описывается диффузионной зависимостью $D_{\text{eff}} \approx D_0 \exp(-6.59/kT)$ [17]. В то же время скорость диффузии азота в сапфире, определяющая толщину слоя AlN, существенно анизотропна (рис. 3). Значения $D_{\rm eff}$, характерные для образования слоев AlN(0001)/Al₂O₃(0001), AlN(0001)/Al₂O₃(1120), AlN(1013)/Al₂O₃(1010), AlN(1120)/Al₂O₃(1012) в результате нитридизации при 1673 К в течение 5 h (рис. 3), составляют соответственно $8.4 \cdot 10^{-16}$, $2.8 \cdot 10^{-14}$, $6.3 \cdot 10^{-14}$, $4.2 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Можно отметить корреляцию D_{eff} с величиной межплоскостных расстояний в решетке Al₂O₃ в направлении роста пленки, что подтверждает предположение о замещающей диффузии в процессе формирования пленки. В то же время для формирования пленки на плоскости (1010)Al₂O₃ значения $D_{\rm eff}$ меньше, чем на плоскости (1012), т.е. механизм трансформации включает некоторые дополнительные параметры, в частности, по-видимому, степень несоответствия решеток в направлении роста слоя, о чем свидетельствует корреляция D_{eff} со значением M.

На рис. 4 приведены результаты послойного анализа элементного состава образцов AlN/Al₂O₃, полученные



Рис. 4. Относительное распределение азота (C_N/C_{Al}) (l, 2) и кислорода (C_O/C_{Al}) (3, 4) по глубине образцов, полученных в результате нитридизации при 1673 К в течение 0.5 (l, 3) и 10 h (2, 4). $a - AlN(0001)/Al_2O_3(0001)$, $b - AlN(0001)/Al_2O_311\overline{2}0$), $c - AlN(10\overline{1}3)/Al_2O_3(10\overline{1}0)$, $d - AlN(11\overline{2}0)/Al_2O_3(10\overline{1}2)$. На частях a, b кривые I, II — расчетное диффузионное распределение азота при отжиге 0.5 и 10 h соответственно.

в результате нитридизации при 1673 К в течение 0.5 и 10 h. Необходимо отметить, что толщина исследованного слоя составляет величину порядка толщины слоя AlN в образцах AlN(0001)/Al₂O₃(0001), полученных при отжиге в течение 0.5 и 10 h и AlN(0001)/Al₂O₃(1120), сформированном при отжиге в течение 0.5 h, в остальных образцах толщина слоя существенно больше, чем в проанализированной области. Слой AlN характеризуется достаточно однородным составом. Существенные изменения наблюдаются только на расстоянии < 100 nm от межфазной границы между слоем и подложкой. В этой области распределение азота с достаточной точностью описывается диффузионной зависимостью (кривые I, II на рис. 4, a, b). Для этих участков значения коэффициента диффузии, найденные в предположении, что распределение азота подчиняется зависимости, описывающей диффузию из неограниченного источника на поверхности в тело полубесконечной длины ($C(x, t) \sim \operatorname{erfc}(\frac{x}{2\sqrt{Dt}})$), составляют для образцов $AlN(0001)/Al_2O_3(0001)$, полученных при отжиге в течение 0.5 и 10 h и AlN(0001)/Al₂O₃(1120), сформированного при отжиге в течение 0.5 h, соответственно $2.2 \cdot 10^{-16}$, $5.4 \cdot 10^{-17}$ и $2 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Как и в оценках, проведенных по толщине пленки, наблюдается аналогичная зависимость D от ориентации подложки. В то же время эти значения существенно меньше, чем приведенные выше оценки D_{eff}, поскольку значения D_{eff}, полученные исходя из толщины слоя AlN, характеризуют преимущественно первый этап формирования слоя, который происходит со значительно более высокой скоростью. Из оценок D, проведенных для образца AlN(0001)/Al₂O₃(0001), следует, что с увеличением времени нитридизации от 0.5 до 10 h значение Dснижается в несколько раз. По-видимому, наблюдаемая зависимость является следствием концентрационной зависимости скорости замещающей диффузии на этапе роста трансформированного слоя, к которой приводит изменение состава твердого раствора (снижения концентрации вакантных мест и содержания азота) по мере продвижения в глубь матрицы.

Характерной особенностью слоев AlN является наличие в их составе относительно высокой концентрации кислорода (10–20 аt.% согласно РФЭС), который может быть как "остаточным" при кристаллохимическом превращении Al_2O_3 –AlN, так и поступать из подложки в результате встречной диффузии, о чем свидетельствует рост его концентрации при увеличении времени отжига (рис. 4).

Кроме температуры и ориентации подложки толщина слоя AlN существенно зависит от состава среды отжига (рис. 5). Слои наибольшей толщины образуются при отжиге в среде с содержанием восстановительных компонентов CO и $H_2 \sim 0.1-0.2$ vol.%. При больших концентрациях происходит плавное уменьшение толщины вследствие увеличения содержания продуктов реакций восстановления сапфира (CO₂ и H₂O) и снижения восстановительного потенциала среды отжига над подложкой.



Рис. 5. Зависимость структурных характеристик (толщины слоя h (кривая l, черные квадраты — экспериментальные значения) и полуширины β (кривая 2, белые кружки — экспериментальные значения) слоя AIN от содержания восстановительных компонент в среде отжига. Заштрихованная область — оптимальные условия нитридизации.



Рис. 6. Схемы взаимного расположения кристаллических решеток AlN и Al_2O_3 при образовании слоя $AlN(0001)/Al_2O_3(11\bar{2}0)$ и $AlN(10\bar{1}3)/Al_2O_3(10\bar{1}0)$ (*a*) и $AlN(11\bar{2}0)/Al_2O_3(10\bar{1}2)$ и $AlN(0001)/Al_2O_3(10\bar{1}4)$ (*b*).



Рис. 7. Зависимости полуширины кривой качания (*a*) и шероховатости поверхности R_a (*b*) слоя AlN от температуры для различных кристаллографических ориентаций. $I = AlN(11\bar{2}0)/Al_2O_3(10\bar{1}2), 2 = AlN(0001)/Al_2O_3(11\bar{2}0), 3 = AlN(10\bar{1}3)/Al_2O_3(10\bar{1}0), 4 = AlN(0001)/Al_2O_3(0001).$

Как было отмечено выше, кристаллографическая ориентация поверхности слоя AlN задается ориентацией исходной сапфировой подложки (см. таблицу и рис. 6). Экспериментально установлено, что кроме известного взаимного расположения кристаллических решеток $(0001)AlN/(0001)Al_2O_3$ существует по меньшей мере два варианта расположения кристаллических решеток, определяющих ориентацию слоя AlN (рис. 6). Случай, представленный на рис. 6, а, соответствует формированию структур $AlN(0001)/Al_2O_3(11\bar{2}0)$ и AlN(1013)/Al₂O₃(1010), а на рис. 6, b — AlN(1120)/ $Al_2O_3(10\overline{1}2)$ и $AlN(0001)/Al_2O_3(10\overline{1}4)$. Исследования показали, что соотношение $AlN(11\bar{2}0)/Al_2O_3(10\bar{1}2)$ не нарушается при отклонении геометрической поверхности подложки от плоскости $R(10\overline{1}2)$ на угол до $\pm 10^{\circ}$ в направлении к плоскости базиса. При переходе на поверхность сапфира с ориентацией (1014) слой AlN имеет ориентацию (0001), причем его структурное совершенство ($\beta \approx 26'$ при T = 1673 K) того же порядка, что и для слоя AlN(1120)/Al₂O₃(1012). Отсюда следует, что при кристаллохимическом превращении Al₂O₃-AlN кроме геометрического согласования решеток [17] важную роль играет также энергетический баланс в системе AlN-сапфир, направленный на уменьшение ее свободной энергии. По-видимому, варианты взаимного расположения решеток в системе пленка-подложка, показанные на рис. 6, являются более выгодными по сравнению с традиционным соотношением (0001)AlN/(0001)Al₂O₃, поскольку в этом случае слои имеют более высокое совершенство (рис. 7).

Структурное совершенство полученных слоев AIN существенно зависит от температуры. Как видно из рис. 7, *а*, полуширина кривой качания β для исследованных ориентаций уменьшается с ростом температуры, достигая вне зависимости от ориентации величины 15–30' при температуры приводит к ухудшению качества слоя вследствие образования кристаллитов других ориентаций и фазы оксинитрида алюминия со структурой шпинели (при $T \ge 1773$ K).

Исследования морфологии поверхности нитридизованного слоя показали, что ее характеристики также определяются четырьмя основными параметрами: кристаллографической ориентацией исходной подложки, температурой (рис. 7, b), составом среды, продолжительностью отжига. Как и следовало ожидать, наблюдается увеличение шероховатости поверхности с ростом температуры, давления восстановительных компонентов и времени выдержки. При оптимальных условиях нитридизации шероховатость R_a составляет 1–3 nm.

4. Заключение

Кинетика формирования слоев AlN при термохимической нитридизации сапфира существенно зависит от кристаллографической ориентации подложки, и значения $D_{\rm eff}$, характерные для образования слоев AlN(0001)/ $Al_2O_3(0001),$ $AlN(0001)/Al_2O_3(1120),$ AlN(1013)/ Al₂O₃(1010), AlN(1120)/Al₂O₃(1012) при T = 1673 K составляют соответственно $8.4 \cdot 10^{-16}$, $2.8 \cdot 10^{-14}$, $6.3 \cdot 10^{-14}$, $4.2 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Структурное совершенство поверхности слоев AlN, полученных методом ТНС, определяется кристаллографической ориентацией исходной подложки, температурой, составом среды и продолжительностью отжига. Оптимальные значения этих параметров следующие: температура 1673-1723 К, суммарная концентрация восстановительных компонентов (СО и H₂) в газовой смеси 0.1 vol.%, продолжительность отжига 1–5 h. Слои толщиной $\sim 1\,\mu m$ различных кристаллографических ориентаций, сформированные в этих условиях, характеризуются однокомпонентной текстурой, полушириной кривой качания 10-30'. При оптимальных условиях нитридизации шероховатость поверхности R_a полученных слоев AlN составляет 1–3 nm.

Для получения методом THC полярных слоев AlN(0001) ориентации подложки Al₂O₃(11 $\overline{2}$ 0) и (10 $\overline{1}$ 4) являются более предпочтительными, чем традиционная ориентация (0001). Для получения неполярных AlN(11 $\overline{2}$ 0) и полуполярных AlN(10 $\overline{1}$ 3) слоев необходимо использовать подложки Al₂O₃ с ориентацией поверхности (10 $\overline{1}$ 2) и (10 $\overline{1}$ 0) соответственно.

Список литературы

- [1] F.A. Ponce, D.P. Bour. Nature **386**, 351 (1997).
- [2] M. Khan, A. Bhattarai, J. Kuznia, D. Olson. Appl. Phys. Lett. 63, 1214 (1993).
- [3] S. Nakamura. Jpn. J. Appl. Phys. 30, L1705 (1991).
- [4] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, Y. Toyoda. Appl. Phys. Lett. 48, 353 (1986).
- [5] V. Soukhoveev, A. Volkova, V. Ivantsov, O. Kovalenkov, A. Syrkin, A. Usikov. Phys. status Solidi C 6, 333 (2009).
- [6] H. Fukuyama, S. Kusunoki, A. Nakomori, K. Hiraga. J. Appl. Phys. 100, 024 905 (2006).
- [7] T. Nagashima, M. Harada, H. Yanagi, H. Fukuyama, Y. Kumagai, A. Koukitu, K. Takada. J. Cryst. Growth 305, 355 (2007).
- [8] M. Adachi, K. Maeda, A. Tanaka, H. Kobatake, H. Fukuyama. Phys. Status Solidi A 208, 1494 (2011).
- [9] K. Ueno, J. Ohta, H. Fujioka, H. Fukuyama. Appl. Phys. Express 4, 015 501 (2011).
- [10] Х.Ш.-о. Калтаев, Н.С. Сидельникова, С.В. Нижанковский, А.Я. Данько, М.А. Ром, П.В. Матейченко, М.В. Добротворская, А.Т. Будников. ФТП 43, 1650 (2009).
- [11] J. Wu, Y. Katagiri, K. Okuura, D. Li, H. Miyake, K. Hiramatsu. J. Cryst. Growth **311**, 3801 (2009).
- [12] T. Paskova, V. Darakchieva, P.P. Paskov, J. Birch, E. Valcheva, P.O.A. Persson, B. Arnaudov, S. Tungasmitta, B. Monemar. J. Cryst. Growth 281, 55 (2006).
- [13] Z. Liliental-Weber, J. Yasinski, D.N. Zaharov. Opto-Electron. Rev. 12, 339 (2004).
- [14] В.Ф. Ткаченко, М.А. Ром, А.А. Бибиченко, В.И. Кузнецов. ПТЭ 2, 277 (1992).
- [15] J. Meinschien, F. Falk, R. Hergt, H. Stafast. Appl. Phys. A 70, 215 (2000).
- [16] L. Lahourcade, E. Bellet-Amalric, E. Monroy. Appl. Phys. Lett. 90, 131 909 (2007).
- [17] Kh.Sh.-ogly Kaltaev, S.V. Nizhankovskiy, N.S. Sidelnikova, M.A. Rom, A.Ya. Dan'ko, M.V. Dobrotvorskaya, A.E. Belyayev, V.V. Strelchuk, A.F. Kolomys. Functional Mater. 18, 83 (2011).