

Управление морфологией AlN при молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией азота на подложках Si(111)

© А.И. Мизеров[¶], П.Н. Кладько, Е.В. Никитина, А.Ю. Егоров

Санкт-Петербургский Академический университет — научно-образовательный центр нанотехнологий Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 10 июня 2014 г. Принята к печати 18 июня 2014 г.)

Приведены результаты исследований кинетики роста слоев AlN при молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией азота с использованием подложек Si(111). Показана возможность роста отдельных наноколонн AlN/Si(111) при использовании с обогащением металлом условий роста вблизи режима образования капель Al при температуре подложки, близкой к максимальной при молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией азота ($T_s \approx 850^\circ\text{C}$). Показана возможность роста гладких слоев AlN на наноколончатом буфере AlN/Si(111) при использовании $T_s \approx 750^\circ\text{C}$ и условий роста с обогащением металлом.

1. Введение

Одной из основных технологических проблем при росте слоев AlN на подложках Si(111) является сильное кристаллографическое рассогласование ($\sim 19\%$) и различие коэффициентов термического расширения AlN и Si(111). В этих условиях пластическая релаксация упругих напряжений при росте слоев AlN/Si(111) происходит, как правило, за счет генерации дислокаций несоответствия на гетерогранице и трехмерного (островкового) роста слоев AlN [1,2]. Кроме того, релаксация напряжений может сопровождаться растрескиванием напряженных слоев AlN. Таким образом, одной из основных задач при росте слоев AlN/Si(111) является разработка дизайна буферных слоев, позволяющих снизить напряжения на начальных стадиях роста AlN.

Одной из важных особенностей технологии молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией азота (МПЭ ПА) является возможность управления морфологией поверхности растущих слоев AlN за счет выбора температуры подложки и стехиометрических условий роста, характеризующихся отношением интенсивностей потоков атомов III группы и активированного азота ($F_{\text{Al}}/F_{\text{N}}$) [3]. Известно, что рост слоев AlN в азотообогащенных условиях ($F_{\text{Al}}/F_{\text{N}}$) приводит к формированию шероховатой поверхности, вплоть до образования наноколончатой структуры при $F_{\text{Al}}/F_{\text{N}} \ll 1$ [4]. Для роста атомарно-гладких слоев AlN, как правило, используются стехиометрические условия с легким обогащением Al, $F_{\text{Al}}/F_{\text{N}} \approx 1.1$, при которых на поверхности растущего слоя формируется несколько монослоев, $\sim (2-3)$ монослоя (МС), адатомов Al, обеспечивающих относительно высокую поверхностную подвижность. При этом низкое равновесное давление Al при типичных для МПЭ ПА температурах подложки $T_s < 850^\circ\text{C}$ не позволяют использовать большие соотношения потоков Al и N ($F_{\text{Al}}/F_{\text{N}} > 1.1$) для роста свободных от капель слоев AlN. Один из методов, позволяющих увеличить

поверхностную подвижность адатомов и выращивать атомарно-гладкие слои AlN при повышенном потоке Al ($F_{\text{Al}}/F_{\text{N}} > 1.1$), заключается в периодическом переключении заслонки Al во время роста AlN [5–7]. При использовании данного метода морфология поверхности слоев AlN определяется не только значениями T_s и $F_{\text{Al}}/F_{\text{N}}$, но и отношением времени роста слоев AlN ко времени экспозиции активированного азота ($t_{\text{AlN}}/t_{\text{N}}$).

Вместе с тем в ряде работ по кинетике роста AlN/Si(111), GaN/AlN/Si(111) и GaN/c-Al₂O₃ приводится наноколончатая структура AlN и GaN, выращенных МПЭ ПА при использовании условий роста, предполагающих обогащение Al и Ga соответственно [2,8,9]. В работах, посвященных кинетике роста GaN, показано, что в условиях высокой поверхностной подвижности адатомов Ga на начальной стадии гетероэпитаксиального роста GaN адатомы Ga мигрируют по поверхности AlN/Si(111) или c-Al₂O₃ к зародившимся островкам GaN, образуя связь Ga–N на вершинах этих островков, что приводит к наноколончатому росту GaN [9,10]. Однако, на наш взгляд, в литературе недостаточно внимания уделено исследованиям влияния поверхностной подвижности адатомов Al на начальные стадии роста AlN на подложках Si(111) при МПЭ ПА.

В данной работе представлены сравнительные исследования кинетики роста слоев AlN/Si(111) в процессе МПЭ ПА при использовании различных температур подложки $T_s = 700-850^\circ\text{C}$ и соотношений $F_{\text{Al}}/F_{\text{N}} = 1.1-1.7$. Особое внимание уделяется влиянию кинетики роста на морфологию AlN во время инициализации гетероэпитаксиального роста AlN/Si(111).

2. Эксперимент

Все исследуемые эпитаксиальные слои и гетероструктуры на основе AlN выращивались методом МПЭ ПА на установке Veeco Gen 200, позволяющей использовать для роста соединений нитридов III группы подложки диаметром до 250 мм. Установка оборудована десятью

[¶] E-mail: mizerov@beam.ioffe.ru

портами для источников Кнудсена элементов III группы и легирующих элементов, а также для плазменного источника активированного азота. Для активации азота использовался высокочастотный (13.56 МГц) плазменный источник Veeco UNI-Bulb RF Plasma Source.

Для роста слоев AlN использовались полуизолирующие (удельное сопротивление $R > 10\,000$ Ом/см) подложки Si(111), прошедшие предварительную химическую подготовку по методу Ширази [10]. Удаление защитного слоя оксида кремния с подложек Si(111) осуществлялось во время их отжига в ростовой камере при $T_s = 850^\circ\text{C}$ в течение 30 мин непосредственно перед ростом AlN и определялось по появлению на картине дифракции отраженных быстрых электронов реконструкций (7×7) при снижении температуры подложки до $T_s \approx 750^\circ\text{C}$. Для предотвращения нитридации поверхности Si(111) с образованием слоя Si_xN_y росту слоев AlN предшествовало осаждение на подложку Si(111) нескольких монослоев Al. Температура подложек контролировалась *in situ* с помощью инфракрасного пирометра. Для наблюдения *in situ* в процессе роста за морфологией поверхности AlN использовалась система дифракции отраженных быстрых электронов (ДОБЭ).

Слои AlN с толщиной $d_{\text{AlN}} < 0.5$ мкм выращивались при различных температурах подложки $T_s = 700\text{--}850^\circ\text{C}$ и постоянной скорости роста $v_g \sim 0.16$ МС/с. Отношение потока атомов Al к потоку активированного азота варьировалось в пределах $F_{\text{Al}}/F_{\text{N}} = 1.1\text{--}1.7$. Для калибровки потоков атомов Al и активированного азота определялись максимальные скорости роста слоев AlN в условиях обогащения азотом и металлом соответственно. Для характеристики *ex situ* морфологии поверхности слоев AlN использовалась растровая электронная микроскопия (РЭМ).

3. Результаты и обсуждение

В первых сериях калибровочных экспериментов были определены условия МПЭ ПА, обеспечивающие двумерный режим роста слоев AlN при различных температурах $T_s = 700\text{--}850^\circ\text{C}$. При этом на подложке Si(111) сначала выращивался относительно гладкий „низкотемпературный“ ($T_s = 700^\circ\text{C}$) буферный слой LT-AlN/Si(111) толщиной ~ 50 нм, а затем температура роста поднималась до нужного значения. В процессе роста слоев AlN стандартным способом при относительно низких температурах, $T_s = 700^\circ\text{C}$, в единичных стехиометрических условиях, с $F_{\text{Al}}/F_{\text{N}} \approx 1\text{--}1.1$, наблюдалась картина ДОБЭ вида „точки на линиях“, соответствующая росту слоев AlN с шероховатой морфологией поверхности. Увеличение потока Al до $F_{\text{Al}}/F_{\text{N}} \approx 1.3$ приводило к изменению картины ДОБЭ на двумерную, однако для предотвращения образования капель Al на поверхности AlN рост проводился с периодическим перекрытием заслонки Al. В процессе калибровочных экспериментов было обнаружено, что во время роста

слоев AlN при $T_s = 700\text{--}740^\circ\text{C}$ двумерная картина ДОБЭ наблюдалась при использовании соотношений $F_{\text{Al}}/F_{\text{N}} \approx 1.3$ и $t_{\text{AlN}}/t_{\text{N}} = 5$ мин/2мин. При увеличении температуры, $T_s > 740^\circ\text{C}$, наблюдалось изменение картины ДОБЭ с двумерной (2D) к трехмерной (3D). В случае роста слоев AlN при $T_s = 790^\circ\text{C}$ возврат к двумерной картине ДОБЭ наблюдался при увеличении t_{AlN} до 10 мин ($t_{\text{AlN}}/t_{\text{N}} = 10$ мин/2мин). При этом для слоев, выращенных при $T_s = 790^\circ\text{C}$, $F_{\text{Al}}/F_{\text{N}} > 1.3$ и $t_{\text{AlN}}/t_{\text{N}} = 10$ мин/2мин, характерно наличие капель Al на поверхности AlN, однако увеличение температуры роста до $T_s = 850^\circ\text{C}$ позволило вырастить гладкие, свободные от капель слои AlN при $F_{\text{Al}}/F_{\text{N}} \approx 1.7$ и $t_{\text{AlN}}/t_{\text{N}} = 10$ мин/2мин.

Экспериментально определенные условия МПЭ ПА, позволяющие выращивать гладкие слои AlN при различных $T_s = 700\text{--}850^\circ\text{C}$ на буферных слоях LT-AlN/Si(111), были использованы для роста „высокотемпературных“ буферных слоев HT-AlN/Si(111) толщиной $d \approx 500$ нм. Оказалось, что в отличие от МПЭ ПА слоев AlN, выращиваемых при $T_s = 850^\circ\text{C}$, $F_{\text{Al}}/F_{\text{N}} \approx 1.7$ и $t_{\text{AlN}}/t_{\text{N}} = 10$ мин/2мин на буферных слоях LT-AlN/Si(111), рост буферных слоев HT-AlN/Si(111) при тех же T_s , $F_{\text{Al}}/F_{\text{N}}$ и $t_{\text{AlN}}/t_{\text{N}}$ сопровождался трехмерной картиной ДОБЭ, свидетельствующей о шероховатости поверхности. Снижение температуры подложки и потока Al во время роста HT-AlN/Si(111) до значений $T_s = 750^\circ\text{C}$ и $F_{\text{Al}}/F_{\text{N}} \approx 1.3$ соответственно приводило к изменению картины ДОБЭ с трехмерной на двумерную. Дальнейший рост слоев HT-AlN/Si(111) при $T_s = 750^\circ\text{C}$, $F_{\text{Al}}/F_{\text{N}} \approx 1.3$ и $t_{\text{AlN}}/t_{\text{N}} = 10$ мин/2мин сопровождался двумерной картиной ДОБЭ.

На рис. 1 представлены РЭМ-изображения профиля слоев HT-AlN/Si(111), рост которых состоял из трех стадий: I — рост слоев HT-AlN/Si(111) толщиной $d \approx 150$ нм при постоянных значениях $T_s = 850^\circ\text{C}$, $t_{\text{AlN}}/t_{\text{N}} = 10$ мин/2мин и различных $F_{\text{Al}}/F_{\text{N}} \approx 1.3$ (рис. 1, a) и ~ 1.7 (рис. 1, b); II — снижение температуры подложки и потока Al до значений $T_s = 750^\circ\text{C}$ и $F_{\text{Al}}/F_{\text{N}} \approx 1.3$ во время роста HT-AlN/Si(111); III — рост слоев HT-AlN/Si(111) толщиной $d \approx 300$ нм при $T_s = 750^\circ\text{C}$, $t_{\text{AlN}}/t_{\text{N}} = 10$ мин/2мин и $F_{\text{Al}}/F_{\text{N}} \approx 1.3$. Из рис. 1 следует, что при МПЭ ПА буферных слоев слоев HT-AlN/Si(111) использование относительно небольших потоков Al с $F_{\text{Al}}/F_{\text{N}} \approx 1.3$ приводит к росту сплошного слоя AlN с шероховатой поверхностью. При увеличении потока Al до $F_{\text{Al}}/F_{\text{N}} \approx 1.7$ на начальных стадиях роста HT-AlN/Si(111) наблюдается формирование наноколонн AlN, растущих отдельно вплоть до снижения температуры роста и потока Al до $T_s = 750^\circ\text{C}$ и $F_{\text{Al}}/F_{\text{N}} \approx 1.3$ соответственно, в результате чего наблюдается коалесценция наноколонн и выравнивание поверхности AlN (рис. 1, c).

Полученные результаты свидетельствуют о критически важной роли поверхностной подвижности атомов Al при гетероэпитаксиальном росте слоев AlN на подложках Si(111). При МПЭ ПА слоев LT-AlN/Si(111)

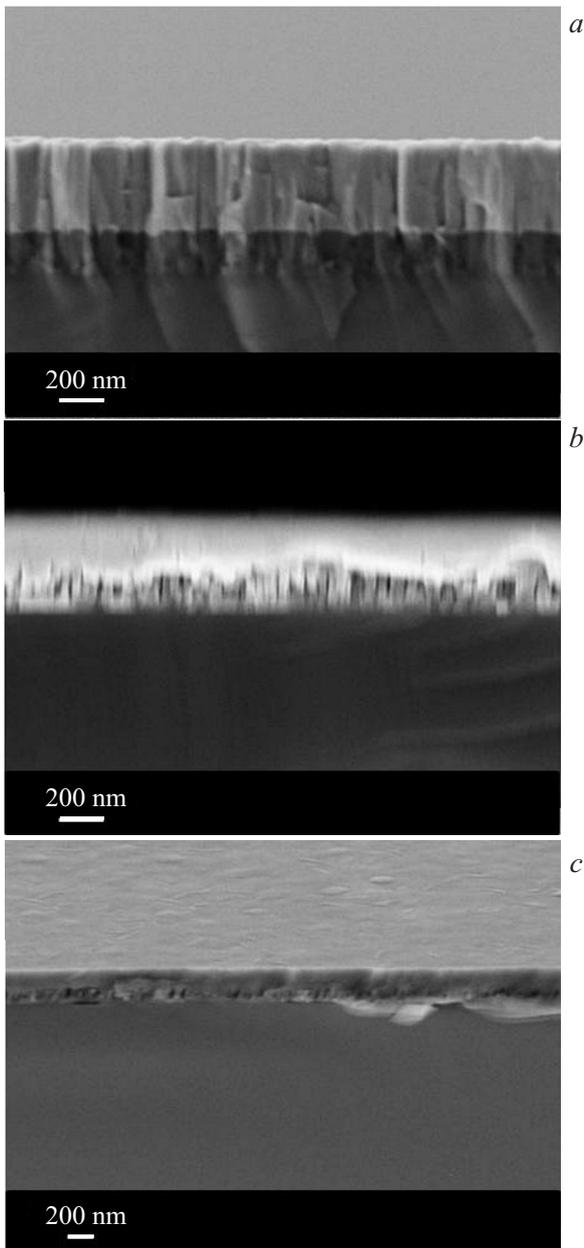


Рис. 1. РЭМ-изображения профиля и поверхности слоев HT-AlN/Si(111) на начальной стадии роста, выращиваемых при $F_{Al}/F_N \approx 1.3$ (a) и $F_{Al}/F_N \approx 1.7$ (b, c).

в стехиометрических условиях с обогащением Al поверхностная подвижность адатомов Al ограничена относительно низкой температурой роста $T_s = 700^\circ\text{C}$, при которой низкое равновесное давление Al затрудняет использование больших потоков Al с $F_{Al}/F_N > 1.3$ для роста слоев AlN без образования капель Al. На начальной стадии роста слоев LT-AlN/Si(111) это приводит к ограничению диффузии адатомов Al по поверхности подложки Si(111) к зародившимся островкам AlN и быстрому разрастанию островков AlN в сплошной слой (рис. 2, a). При дальнейшем гомоэпитаксиальном росте

AlN на буферных слоях LT-AlN/Si(111) использование высоких температур роста $T_s = 850^\circ\text{C}$ позволяет использовать большие потоки Al, вплоть до $F_{Al}/F_N \approx 1.7$, благодаря увеличению десорбции Al из элементарной жидкой фазы. В этом случае увеличение поверхностной подвижности адатомов Al приводит к росту слоев AlN/LT-AlN/Si(111) с гладкой поверхностью.

Однако, из экспериментов так же следует, что использование высоких значений параметров режима роста $T_s = 850^\circ\text{C}$ и $F_{Al}/F_N \approx 1.7$ на начальной стадии роста буферных слоев HT-AlN/Si(111) приводит к росту отдельных наноколонн AlN. Вероятно, в этом случае увеличивается диффузия адатомов Al по поверхности подложки Si(111) к островкам AlN и по их боковым граням с образованием преимущественной связи Al-N на вершинах островков (рис. 2, b). Использование меньшего потока Al ($F_{Al}/F_N \approx 1.3$) при той же температуре роста $T_s = 850^\circ\text{C}$ уменьшает поверхностную подвижность адатомов Al и приводит к разрастанию наноколонн AlN в сплошной слой с шероховатой поверхностью. Можно предположить, что с увеличением времени роста AlN (толщины AlN) при постоянных $T_s = 850^\circ\text{C}$ и $F_{Al}/F_N \approx 1.3$ будет происходить постепенное выравнивание поверхности вплоть до формирования гладкой морфологии поверхности AlN, какую имеют слои AlN, выращенные при аналогичных условиях МПЭ ПА

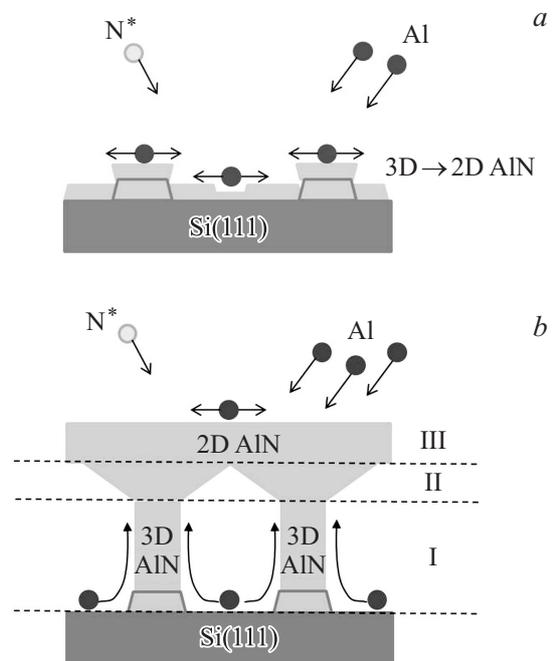


Рис. 2. Схематичное изображение формирования и роста буферных слоев. a — LT-AlN/Si(111) при $T_s = 700^\circ\text{C}$, $F_{Al}/F_N \approx 1.3$, $t_{AlN}/t_N = 5$ мин/2мин. b — HT-AlN/Si(111) во время трех стадий: I — рост при $T_s = 850^\circ\text{C}$, $t_{AlN}/t_N = 10$ мин/2мин, $F_{Al}/F_N \approx 1.7$; II — снижение температуры подложки и потока Al до значений $T_s = 750^\circ\text{C}$ и $F_{Al}/F_N \approx 1.3$; III — рост при $T_s = 750^\circ\text{C}$, $t_{AlN}/t_N = 10$ мин/2мин, $F_{Al}/F_N \approx 1.3$.

($T_s = 850^\circ\text{C}$, $F_{\text{Al}}/F_{\text{N}} \approx 1.3$) на двумерном буферном слое LT-AlN/Si(111). Кроме того, из экспериментов следует, что процесс трансформации наноклончатого роста в двумерный рост слоев AlN с гладкой поверхностью может быть ускорен за счет дополнительного уменьшения поверхностной подвижности адатомов Al при снижении температуры роста до $T_s = 750^\circ\text{C}$ (при неизменном $F_{\text{Al}}/F_{\text{N}} \approx 1.3$).

4. Заключение

Исследования кинетики роста слоев AlN на начальной стадии гетероэпитаксиального роста слоев AlN/Si(111) показали, что использование относительно высоких потоков Al, $F_{\text{Al}}/F_{\text{N}} = 1.7$, при максимально возможных при МПЭ ПА температурах подложки $T_s = 850^\circ\text{C}$ увеличивает диффузию адатомов Al по поверхности подложки Si(111) к островкам AlN и приводит к образованию отдельно растущих наноклонн AlN. Показана возможность контролируемого перехода от наноклончатого к двумерному росту слоев HT-AlN/Si(111) с гладкой поверхностью. Для этого необходимо уменьшить поверхностную подвижность адатомов Al за счет снижения температуры роста и потока Al до значений $T_s = 750^\circ\text{C}$ и $F_{\text{Al}}/F_{\text{N}} = 1.3$ соответственно.

Работа выполнена при поддержке гранта „Научно учебный центр молекулярно-пучковой эпитаксии“ Фонда развития Центра разработки и коммерциализации новых технологий „Сколково“.

Список литературы

- [1] A. Bourret, A. Barski, J. L. Rouviere, G. Renaud, A. Barbier. *J. Appl. Phys.*, **83**, 2003 (1998).
- [2] Kuang-Yuan Hsu, Hung-Chin Chung, and Chuan-Pu Liu, Li-Wei Tu. *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 211 902 (2007).
- [3] G. Koblmüller, R. Averbäck, L. Geelhaar, H. Riechert, W. Hölsler, P. Pongratz. *J. Appl. Phys.*, **93**, 9591 (2003).
- [4] M.D. Brubaker, I. Levin, A.V. Davydov, D.M. Rourke, N.A. Sanford, V.M. Bright, K.A. Bertness. *J. Appl. Phys.*, **110**, 053 506 (2011).
- [5] G. Ferro, H. Okumura, T. Ide, S. Yoshida. *J. Cryst. Growth*, **210**, 429 (2000).
- [6] A.R.K. Getty, A. David, Y. Wu, C. Weisbuch, J.S. Speck. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, L767 (2007).
- [7] V.N. Jmerik, A.M. Mizerov, D.V. Nechaev, P.A. Aseev, A.A. Sitnikova, S.I. Troshkov, P.S. Kop'ev, S.V. Ivanov. *J. Cryst. Growth*, **354**, 188 (2012).
- [8] O. Landré, R. Songmuang, J. Renard, E. Bellet-Amalric, H. Renevier, B. Daudin. *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 183 109 (2008).
- [9] M. Yoshizawa, A. Kikuchi, M. Mori, N. Fujita, K. Kishino. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, L459 (1997).
- [10] A. Ishizaka, Y. Shiraki. *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 666 (1986).

Редактор Л.В. Шаронова

Control of the morphology of AlN during plasma assisted molecular-beam epitaxy on Si(111)

A.M. Mizerov, P.N. Kladko, E.V. Nikitina, A.Yu. Egorov

Saint Petersburg Academic University —
Nanotechnology Research and Education Centre,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract The paper reports study results of growth kinetics of AlN films, deposited by plasma-assisted molecular-beam epitaxy on Si(111) substrates. The possibility of the growth of the separate AlN/Si(111) nanocolumns with usage of metal-rich droplet-free growth regime at growth temperature close to the maximum possible for plasma-assisted molecular-beam epitaxy ($T_s \approx 850^\circ\text{C}$) is shown. The growth of AlN layers with smooth surface morphology at $T_s \approx 750^\circ\text{C}$ in metal-rich droplet-free growth regime atop of the nanocolumnar AlN/Si(111) is demonstrated.