

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

© А.И. Мизеров<sup>¶</sup>, 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-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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

<sup>¶</sup> 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 ( $7 \times 7$ ) при снижении температуры подложки до  $T_s \approx 750^\circ\text{C}$ . Для предотвращения нитридации поверхности Si(111) с образованием слоя  $\text{Si}_x\text{N}_y$  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

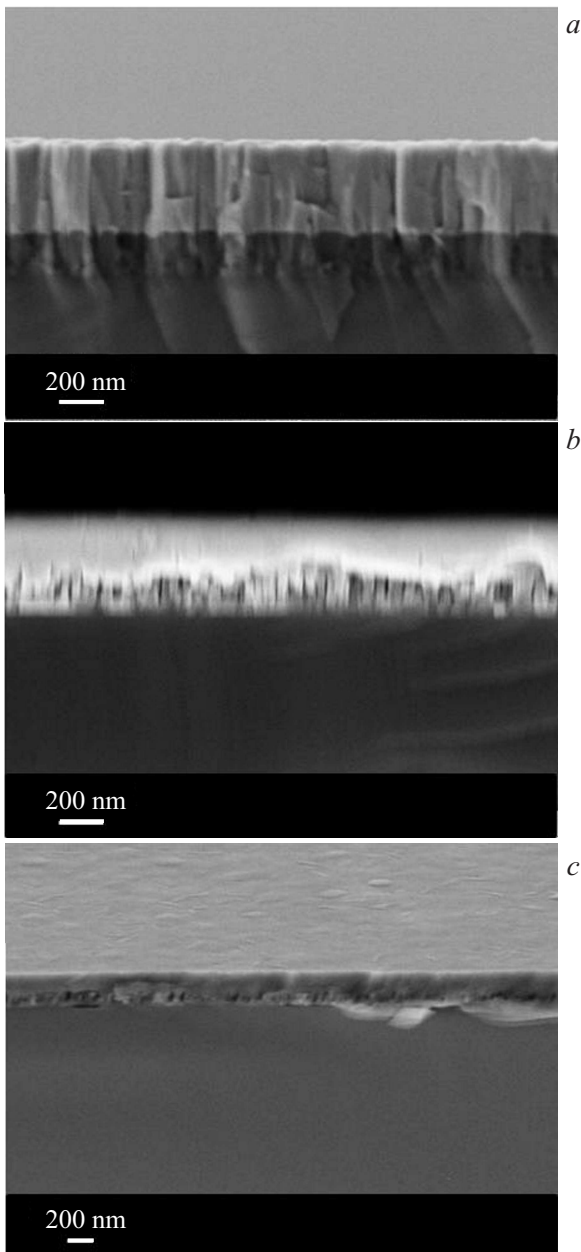
В первых сериях калибровочных экспериментов были определены условия МПЭ ПА, обеспечивающие двумерный режим роста слоев AlN при различных температурах  $T_s = 700\text{--}850^\circ\text{C}$ . При этом на подложке Si(111) сначала выращивался относительно гладкий „низкотемпературный“ ( $T_s = 700^\circ\text{C}$ ) буферный слой LT-AlN/Si(111) толщиной  $\sim 50$  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  $t_{\text{AlN}}$  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  $\sim 1.7$  (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)

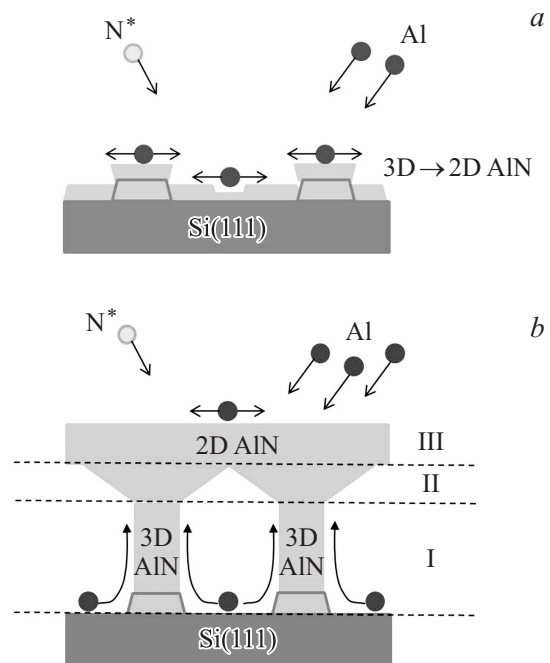


**Рис. 1.** РЭМ-изображения профиля и поверхности слоев HT-AlN/Si(111) на начальной стадии роста, выращиваемых при  $F_{Al}/F_N \approx 1.3$  (a) и  $F_{Al}/F_N \approx 1.7$  (b, c).

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. Averbeck, L. Geelhaar, H. Riechert, W. Höslér, 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.