

05

## Рост объемных кристаллов AlN методом газофазной эпитаксии из атомарного Al и NH<sub>3</sub>

© М.Ю. Погорельский, А.Н. Алексеев, Ю.В. Погорельский,  
А.П. Шкурко

ЗАО „Научное и технологическое оборудование“, Санкт-Петербург  
E-mail: michael179p@mail.ru

Поступило в Редакцию 6 февраля 2015 г.

Опробован новый подход к получению объемных монокристаллов AlN методом газофазной эпитаксии. В качестве ростовых реагентов применяются NH<sub>3</sub> и пар Al. Допустимый в лабораторном оборудовании (экспериментальной ростовой установке) диапазон ростовых условий: температуры 1050–1500°C при расходах аммиака до 50 сссм и давлениях порядка 10<sup>-5</sup>–10<sup>-4</sup>бар, скорости роста до 200 μm · h<sup>-1</sup>. При температуре 1450°C на МВЕ-темплейтах на основе подложек сапфира диаметром 2'' получены образцы напряженных объемных блочных кристаллов AlN в вюрцитной фазе в направлении [0001] толщиной до 200 μm.

В последнее время активно развивается полупроводниковая оптоэлектроника ультрафиолетового поддиапазона UVC (280–100 nm) на гетероструктурах (ГС) в системе материалов III-N [1–4]. Основное применение UVC-светодиодов — промышленная дезинфекция воды и воздуха (излучение в диапазоне 255–275 nm разрушает ДНК микроорганизмов) [5]. Однако развитие таких приборов в настоящее время сталкивается с существенными трудностями. Наряду с низкой эффективностью экстракции света из-за оптических потерь в *p*-слоях светодиодов, их КПД (WPE) и время жизни в настоящий момент напрямую ограничены качеством материала, несмотря на рекордные значения внешней квантовой эффективности (EQE) порядка 10% [6]. Решающее влияние на качество материала гетероструктуры оказывает плотность проникающих дислокаций (TDD). Так, при снижении TDD с > 10<sup>9</sup> см<sup>-2</sup> до 3–5 · 10<sup>8</sup> см<sup>-2</sup> максимум EQE сдвигается по шкале токов от ~ 50 к ~ 5 A/cm<sup>2</sup>, а явление снижения EQE с ростом тока в светодиоде

(efficiency droop) пропадает [7]. Типичная плотность дислокаций в нитридных гетероструктурах, выращенных методом MOCVD (газофазная эпитаксия из металлоорганических соединений) на сапфире, составляет  $4-5 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$  [8]. В связи с этим особую роль приобретает замена широко применяющихся сейчас в UVC-оптоэлектронике подложек сапфира на монокристаллические подложки AlN. Эта необходимость обусловлена следующей основной причиной. Гетероструктура светодиода UVC-диапазона состоит из слоев AlGaIn с высоким содержанием Al, соответственно эпитаксия таких ГС на подложке AlN, имеющей близкий параметр решетки, снижает TDD в активной области и дает возможность кардинально повысить КПД и время жизни светодиодов (по сравнению с приборами, выращенными на подложках сапфира). Так, время жизни типичных UVC-светодиодов на подложках сапфира не превышает 2000 h, тогда как светодиоды авторов [9] на подложках AlN имеют время жизни 3000 h при максимальном токе 100 mA, а при максимальном токе 20 mA их время жизни превышает 7000 h.

В настоящее время единственным промышленно развитым способом получения монокристаллических подложек AlN высокого качества является метод сублимации, где ростом на затравке при испарении порошка AlN с подачей газообразного  $\text{N}_2$  получают объемные кристаллы с последующей резкой на отдельные подложки [10]. TDD в AlN, выращенном гомоэпитаксией на таких подложках, составляет менее  $1 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$  [4], что позволяет кардинально повысить внутренний квантовый выход (IQE) гетероструктур светодиодов по сравнению с аналогами на подложках сапфира [4]. Существенной особенностью метода сублимации являются сверхвысокие ростовые температуры ( $1900-2300^\circ\text{C}$ ), в результате чего достигаются высокие скорости роста (до  $1000 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ ) и высокое качество кристаллов [10] (см. таблицу). Однако в монокристаллах AlN, выращенных методом сублимации с применением тиглей из TaC при таких температурах, наблюдается высокое содержание углерода. В результате материал имеет полосу поглощения с центром на 265 nm (4.7 eV), лежащую в оптимальном диапазоне длин волн UVC-светодиодов для дезинфекции [11,12]. Также при выращивании AlN методом сублимации на затравках SiC при  $1900-2050^\circ\text{C}$  карбид кремния активно испаряется, в результате чего Si и C входят в состав монокристалла AlN [13]. Это также приводит к непрозрачности материала на длинах волн менее 275 nm (4.45 eV) [13]. Таким образом, монокристаллы AlN, получаемые сублимационным

Примеры ростовых условий и основных параметров методов, применяемых для эпитаксии объемных кристаллов AlN (\* — верхняя граница температурного диапазона, достижимого в данной конфигурации оборудования)

№	Технология	Реагенты	Температура в ростовой зоне, °C	Давление в ростовой зоне, bar	Скорость роста, $\mu\text{m/h}$	Ссылка
1	HVPE	$\text{AlCl}_3 + \text{NH}_3$	1000–1100	$1.0 \cdot 10^0$	12–60	[15]
2	Сублимация	$\text{Al} + \text{N}_2$	2200	$1.3\text{--}3.2 \cdot 10^0$	40–275	[10]
3	VPE	$\text{Al} + \text{NH}_3$	1050–1500*	$0.1\text{--}1.0 \cdot 10^{-4}$	До 200	

методом на сегодня, непрозрачны для излучения в UVC-диапазоне, что препятствует изготовлению светодиодов непосредственно на подложке. Исходя из этого, в росте AlN было бы весьма желательно исключить применение углеродсодержащих материалов в ростовой зоне. Помимо этого, техническую трудность в методе сублимации представляет выбор высокотемпературных материалов ростового реактора, при температурах свыше  $1900^\circ\text{C}$  фактически ограниченный использованием W. Применение вольфрама, практически не поддающегося обработке, существенно затрудняет изготовление и эксплуатацию ростового оборудования.

Известна работа, где проводился HVPE-рост слоев AlN из  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{NH}_3$  на подложках сапфира со скоростями  $1.7\text{--}122 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$  при  $950\text{--}1100^\circ\text{C}$ . Однако кристаллическое качество материала деградировало при скоростях роста свыше  $10 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$  [14]. Известна также проба роста объемных кристаллов AlN методом HVPE толщиной до нескольких мм со скоростями  $12\text{--}60 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ , с последующей резкой на отдельные подложки толщиной  $200\text{--}500 \mu\text{m}$  [15] (2003). Найти более современные опубликованные работы по получению подложек AlN методом HVPE нам не удалось.

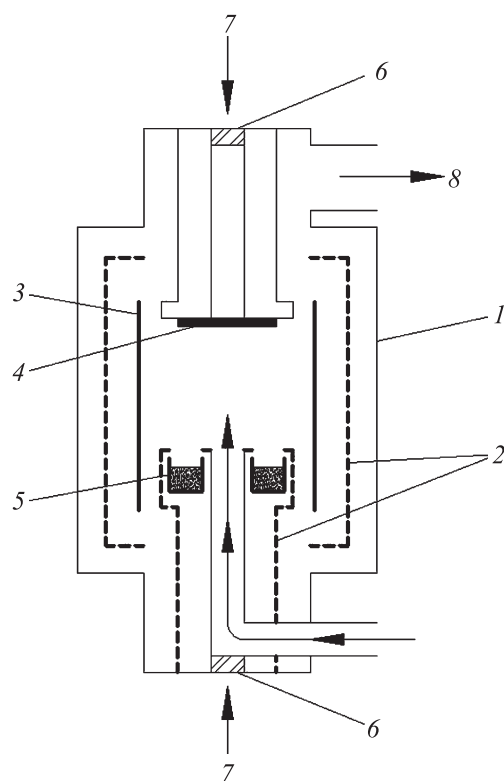
Целью исследования авторов является поиск альтернативного методу сублимации подхода к эпитаксии AlN, пригодного для промышленного получения объемных монокристаллов с последующей резкой на отдельные подложки. Такая технология должна обладать двумя ключевыми характеристиками: 1) скорости роста порядка сотен  $\mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$  (значительно превышающие значения скоростей роста в HVPE), 2) отсутствием в реакторе углеродсодержащих материалов и вольфрама.

На наш взгляд, такой подход может повысить чистоту получаемого материала и обеспечить его UVC-прозрачность; с другой стороны, высокие скорости роста позволят получить объемные монокристаллы больших толщин ( $\sim$ см), пригодных для резки на отдельные подложки. Замена W значительно более хорошо обрабатываемым Mo и/или его сплавами позволила бы существенно упростить ростовое оборудование и сделать производство и обслуживание установок более дешевым.

Этого возможно достичь путем сдвига рабочего диапазона ростовых температур вниз (по отношению к методу сублимации) на величину  $\sim 1000^\circ\text{C}$ . Для обеспечения данного понижения рабочих температур в качестве ростовых реагентов в настоящем подходе были выбраны атомарный Al и  $\text{NH}_3$ , т.е. выбран метод газофазной эпитаксии (VPE) (рис. 1). Идеологически такой подход близок к sublimation sandwich method (SSM), в котором рост GaN происходит из атомарного Ga (или его смеси с порошком GaN) и  $\text{NH}_3$  со скоростями  $200\text{--}1100\ \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$  [16,17]. В работе [18] VPE-рост GaN проводился из атомарного Ga и  $\text{NH}_3$  (см. таблицу).

Физически достижимый в конфигурации имеющегося лабораторного оборудования (экспериментальной ростовой установки) диапазон параметров роста (рис. 1) таков: температурный диапазон  $1050\text{--}1500^\circ\text{C}$  при расходах аммиака до  $50\ \text{sccm}$  и давлениях порядка  $10^{-5}\text{--}10^{-4}$ . Имея в виду в дальнейшем рост на подложках собственного материала, пробные ростовые процессы в данной работе проводились на темплейтах, полученных методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МВЕ). Темплейты представляют собой слои материалов III-N различной конструкции (содержащие AlN), выращенные на подложках сапфира диаметром  $2''$ .

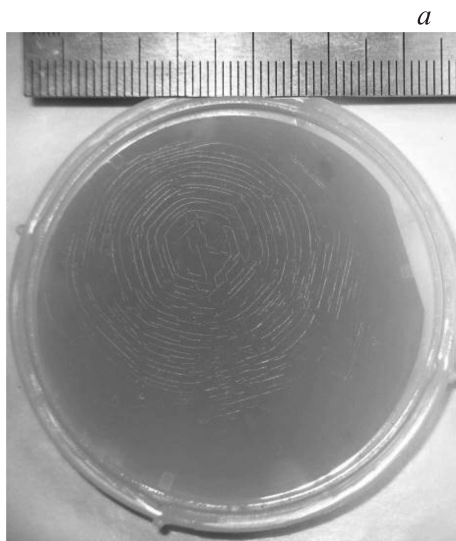
Качество растущего материала оказалось весьма чувствительно к начальным стадиям роста. Решающее влияние на начальные стадии роста дают соответствующие действия, проводимые нами в следующем порядке. Поверхность темплейта обрабатывалась Ga, добавляемым в небольшом количестве в тигель с Al (мы считаем, что в данном случае Ga является сурфактантом, или поверхностно-активным веществом, стимулирующим послойный рост материала); далее проводилась экспозиция образца в потоке  $\text{NH}_3$  при температуре ниже  $900^\circ\text{C}$  в течение  $8\text{--}15\ \text{min}$ ; затем проводился отжиг при  $1300^\circ\text{C}$ ; после чего рост кристалла AlN на начальном этапе ( $1100^\circ\text{C}$ , низкотемпературный AlN) и плавный выход с  $1100$  на  $1450^\circ\text{C}$  за  $50\ \text{min}$  на рабочую скорость роста



**Рис. 1.** Схема установки для роста AlN методом VPE: 1 — ростовая камера, 2 — экраны, 3 — нагреватель, 4 — образец, 5 — тигель с Al тороидальной формы, 6 — смотровые окна, 7 — оптические пирометры, 8 — откачная система.

$100\text{--}200\ \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$  ( $1450^\circ\text{C}$ , высокотемпературный AlN). Такая процедура обеспечивала более или менее планарный рост. Несоблюдение этих действий либо нарушение их порядка приводило к росту ярко выраженного поликристалла (переход в 3D-рост).

Дифрактометрия высокого разрешения (HRXRD) позволила установить, что при температуре  $1450^\circ\text{C}$  кристаллизуется напряженный крупноблочный AlN. Осажденный материал толщиной до  $200\ \mu\text{m}$  пред-



**Рис. 2.** Фотография образца кристалла AlN, выращенного на MBE-темплейте на подложке сапфира диаметром 2", видны гексагональные трещины (a). Кривая качания (b) и дифракционная кривая (c), измеренные на одном образце. LT-AlN — низкотемпературный AlN, HT-AlN — высокотемпературный AlN.

ставляет собой блочный кристалл в вюрцитной фазе с блоками, хорошо ориентированными в направлении оси „с“ [0001]. Образцы AlN выращены на MBE-темплейтах, выращенных, в свою очередь, на подложках сапфира толщиной 450  $\mu\text{m}$ . HRXRD показывает присутствие в слое монокристаллической составляющей с кривой качания отражения от плоскости (0002), имеющей FWHM 700–880 arcsec (на различных образцах (рис. 2, a)). Для сравнения, эпитаксиальные слои AlN толщиной 5  $\mu\text{m}$ , выращенные на сапфире методом MBE, имеют FWHM кривой качания 295 arcsec [19]. На дифракционной кривой видны два максимума, соответствующие низкотемпературным и высокотемпературным слоям AlN (рис. 2, b). По результатам измерений SEM можно оценить размер отдельных блоков кристалла в 0.5–2.0  $\mu\text{m}$  (рис. 3). Образцы кристаллов матовые, светлого молочно-серого цвета. Матовость можно связать с рассеянием света на шероховатой поверхности кристаллов

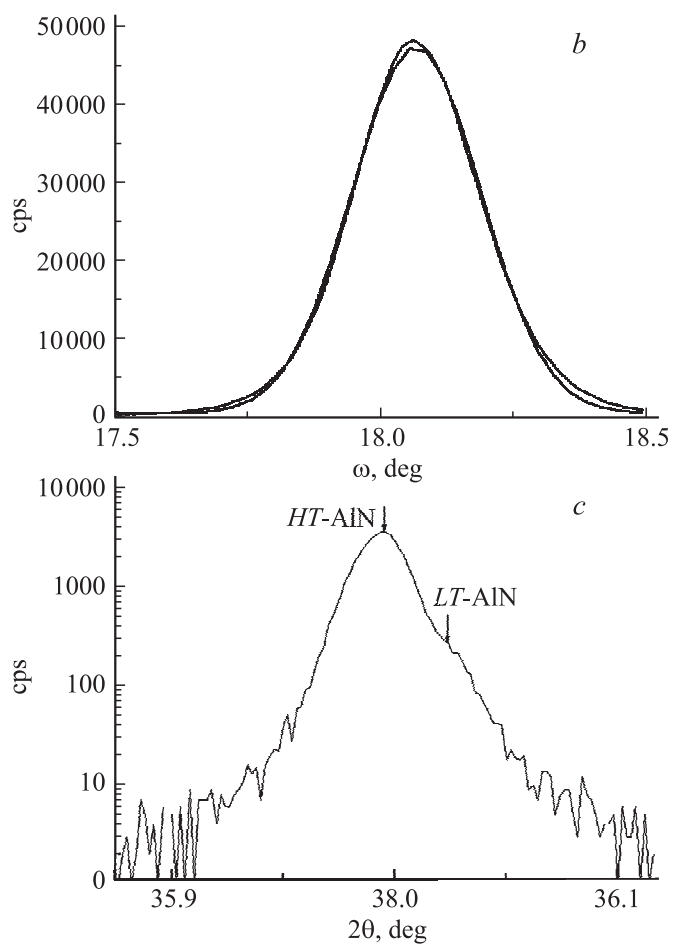
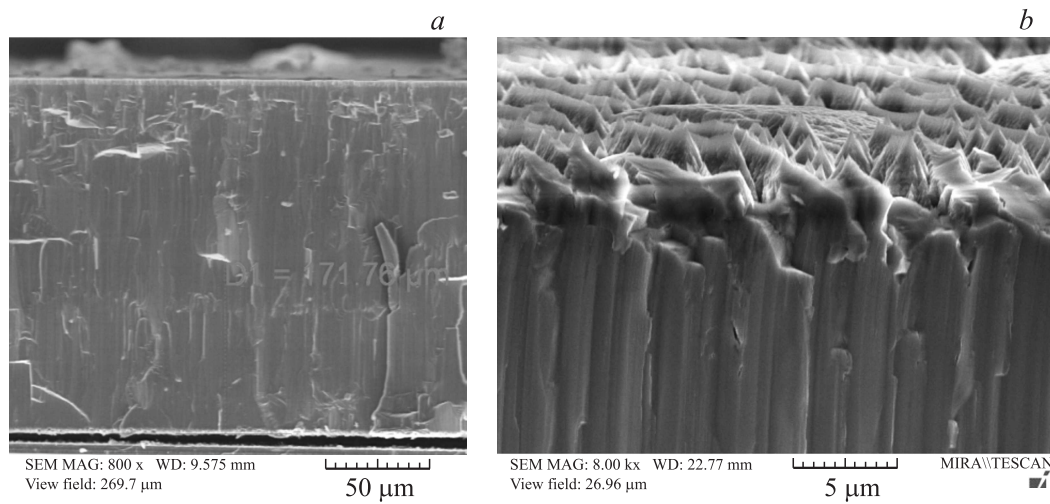


Рис. 2 (продолжение).

крупноблочной структуры. В окраске образцов отсутствуют янтарные и коричневые оттенки, характерные для материала, получаемого методом сублимации [20].

Результаты экспериментов показали, что опробованный способ роста позволяет получить тонкие (до  $200\ \mu\text{m}$ ) объемные слои AlN,



**Рис. 3.** Изображение (скан) SEM скола слоев AlN толщиной более 170 нм (*a*); изображение SEM края поверхности образца (*b*). Наиболее вероятно, что вертикальные линии на скане *b* представляют собой границы блоков, в этом случае ширина блоков 0.5–2.0 мкм.



пригодные для дальнейшего роста объемных кристаллов. Авторы связывают низкое качество получаемых образцов с вхождением в их состав кислорода, вызванным недостатками конструкции лабораторной установки, которые предполагается ликвидировать с запуском новой ростовой машины. В дальнейшем планируется перейти к росту кристаллов больших ( $\sim 1$  см) толщин с целью исключить влияние темплейта на начальные стадии роста. Также в VPE возможно применение управляемого источника Al вместо экранированного тигля, что позволит точно управлять скоростью роста, соотношением потоков V/III и повысить качество материала за счет более контролируемого влияния на начальные стадии роста.

Имеет место растрескивание образцов, предположительно на этапе охлаждения до комнатной температуры после завершения ростового процесса из-за разницы в КТР между сапфиром и AlN. Проблема растрескивания типична для объемных кристаллов, выращенных на инородных подложках. Для решения этой проблемы мы планируем вначале использовать подложки AlN из внешнего источника, а затем подложки, полученные путем собственного роста. Получение кристаллов более высокого качества позволит проверить гипотезу об уменьшенном вхождении в материал примесей при пониженных ростовых температурах (по сравнению с температурами в методе сублимации).

Таким образом, авторами предложен альтернативный к технологии сублимации подход к эпитаксиальному выращиванию объемных кристаллов AlN–VPE из атомарного Al и  $\text{NH}_3$ . Получены первые результаты: метод опробован на тонких (до  $200 \mu\text{m}$ ) кристаллах диаметром  $2''$ . Направление дальнейших исследований — получение объемных монокристаллов AlN толщиной  $\sim 1$  см (вначале на MBE-темплейтах и/или AlN-подложках из внешнего источника, а затем на полученных пластинах монокристаллического AlN) и борьба с растрескиванием образцов.

Исследование параметров выращенных образцов проводилось на базе регионального ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“, созданного при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ.

Авторы выражают благодарность научному сотруднику ФТИ им. Иоффе М.А. Яговкиной, а также С.Ю. Карпову (ООО „Софт-

Импакт“, Санкт-Петербург) и Е.Л. Портному (ФТИ им. Иоффе) за полезное обсуждение представленных результатов.

## Список литературы

- [1] *Shatalov M., Sun W., Lunev A., Hu X., Dobrinsky A., Bilenko Y., Yang J., Shur M., Gaska R., Moe C., Garrett G., Wraback M.* // *Appl. Phys. Express* V. 5. (2012). P. 082 101.
- [2] *Grandusky J.R., Gibb S.R., Mendrick M., Schowalter L.J.* // *Phys. Stat. Sol. C* V. 8. N 5. P. 1528–1533.
- [3] *Wunderer T., Chua C.L., Northrup J.E., Yang Z., Johnson N.M., Kneissl M., Garrett G.A., Shen H., Wraback M., Moody B., Craft H.S., Schlessler R., Dalmau R.F., Sitar Z.* // *Phys. Stat. Sol. C* 2012. V. 9. N 3–4. P. 822–825.
- [4] *Moe C.G., Garrett G.A., Grandusky J.R., Chen J., Rodak L.E., Rotella P., Wraback M., Schowalter L.J.* // *Phys. Stat. Sol. C* 2014. V. 11. N 3–4. P. 786–789.
- [5] UV LED market report. 2011 edition. Yole Developpement.
- [6] *Shatalov M., Sun W., Jain R., Lunev A., Hu X., Dobrinsky A., Bilenko Y., Yang J., Garrett G.A., Rodak L.E., Wraback M., Shur M., Gaska R.* // *Semicond. Sci. Technol.* 2014. V. 29. P. 084 007 (6 p).
- [7] *Shatalov M., Sun W., Jain R., Lunev A., Dobrinsky A., Bilenko Yu., Yang J., Tamulaitis G., Rodak L.E., Garrett G.A., Wraback M., Saxena T., Shur M., Gaska R.* // *Proc. IWN* 2014.
- [8] *Karpov S.Yu.* // *Gallium Nitride Materials and Devices VI / Eds Chyi J.-I., Nanishi Y., Morkoç H., Piprek J., Yoon E., Proc. SPIE.* 2011. V. 7939. P. 79391C.
- [9] *Compound Semiconductor.* July 2014. P. 22–23.
- [10] *Mueller S.G., Bondokov R.T., Morgan K.E., Slack G.A., Schujman S.B., Grandusky J., Smart J.A., Schowalter L.J.* // *Phys. Stat. Sol. A* 2009. V. 206. N 6. P. 1153–1159.
- [11] *Compound Semiconductor.* June 2013. P. 26.
- [12] *Collazo R., Xie J., Gaddy B.E., Bryan Z., Kirste R., Hoffmann M., Dalmau R., Moody B., Kumagai Y., Nagashima T., Kubota Y., Kinoshita T., Koukitu A., Irving D.L., Sitar Z.* // *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 100. P. 191 914.
- [13] *Bickermann M., Filip O., Epelbaum B.M., Heimann P., Feneberg M., Neuschl B., Thonke K., Wedler E., Winnacker A.* // *J. Crystal Growth.* 2012. V. 339. P. 13–21.
- [14] *Kumagai Y., Yamane T., Koukitu A.* // *J. Crystal Growth.* 2005. V. 281. P. 62–67.
- [15] *Melnik Yu., Soukhoveev V., Ivantsov V., Sizov V., Pechnikov A., Tsvetkov K., Kovalenkov O., Dmitriev V., Nikolaev A., Kuznetsov N., Silveira E., Freitas Jr.J.* // *Phys. Stat. Sol. (a).* 2003. V. 200. N 1. P. 22–25.

- [16] *Baranov P.G., Mokhov E.N., Ostroumov A.O., Ramm M.G., Ramm M.S., Ratnikov V.V., Roenkov A.D., Vodakov Yu.A., Wolfson A.A., Saparin G.V., Karpov S.Yu., Zimina D.V., Makarov Yu.N., Juergensen H.* // MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. 1998. V. 3. P. 50.
- [17] *Vodakov Yu.A., Mokhov E.N., Roenkov A.D., Boiko M.E., Baranov P.G.* // J. Crystal Growth. 1998. V. 183. P. 10–14.
- [18] *Yang S.H., Nahm K.S., Hahn Y.B., Lee Y.S., Jeong M.S., Suh E.-K.* // J. Korean Phys. Soc. 2000. V. 36. N 3. March 2000. P. 182–187.
- [19] *Petrov S.I., Alexeev A.N., Krasovitsky D.M., Chaly V.P., Mamaev V.V.* // Molecular Beam Epitaxy Workshop Book of Abstracts Nara. 2012.
- [20] *Lu P., Collazo R., Dalmau R.F., Durkaya G., Dietz N., Raghathamachar B., Dudley M., Sitar Z.* // J. Crystal Growth. 2009. V. 312. P. 58–63.