

06

## Газофазная эпитаксия нитрида алюминия из триметилалюминия и молекулярного азота

© В.В. Лундин, Е.Е. Заварин, М.А. Синицын, М.А. Яговкина,  
А.Ф. Цацульников

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург  
E-mail: lundin.vpegroup@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 7 апреля 2008 г.

Исследован пиролиз триметилалюминия в реакторе газофазной эпитаксиальной установки в азот-содержащей атмосфере. Показано, что при наличии нитрид-галлиевых покрытий в реакторе продуктом пиролиза триметилалюминия в азот-водородной атмосфере является нитрид алюминия. Данным методом (без введения аммиака в реактор) выращены совершенные эпитаксиальные слои нитрида алюминия.

PACS: 81.05.Ea, 81.05.Hd, 81.05.Je, 81.10.Bk, 82.33.Ya, 68.55.ag

Водород и азот — два газа, наиболее широко используемых в качестве несущих при проведении газофазной эпитаксии из металл-органических соединений (МО ГФЭ). При выращивании классических полупроводников семейства III–V (фосфиды, арсениды, антимониды) азот и водород считаются инертными по отношению к химическим процессам, протекающим на поверхности растущего слоя. Влияние этих газов на процесс роста происходит опосредованно, через влияние на распределение в реакторе температуры, скоростей и особенностей протекания гомогенных реакций в газовой фазе.

В случае МО ГФЭ III-N соединений (GaN, AlN, InN) ситуация принципиально иная. Если на начальном этапе разработки этой технологии эффектом нестабильности нитрида галлия в водород-содержащей атмосфере пренебрегали, то на сегодня можно считать общепризнанным, что водород в этом процессе является не просто газом-носителем, а активным участником химических реакций на поверхности растущего слоя. В частности, присутствие водорода в реакторе при росте InGaN сильно подавляет вхождение индия в растущий слой. Активное участие

водорода в процессе эпитаксиального роста установлено также для GaN [1,2] и AlGaN с небольшой (до 20–30%) мольной долей алюминия [3]. Азот, как и в случае МО ГФЭ классических III–V соединений, считается инертным несущим газом. Однако и данное предположение можно поставить под сомнение. Ранее мы уже описывали эффект подавления травления нитрида галлия в водород-аммиачной смеси при введении в реактор азота [1]. Для объяснения данного эффекта мы предполагали химическое взаимодействие атомов галлия с молекулами азота, аналогичное процессам на поверхности железного или никелевого катализатора при синтезе аммиака [4]. Тогда в этом процессе разрывается только одна из трех связей в молекуле азота. Дальнейшей реакции с образованием GaN не происходит, результатом процесса является только пассивация поверхности ранее выращенного GaN. В то же время (в отличие от галлия, и тем более — индия), металлический алюминий может взаимодействовать с газообразным молекулярным азотом с образованием AlN. Данная реакция, использованная при первом синтезе AlN в 1862 году [5], протекает при температуре выше  $\sim 800^\circ\text{C}$  и давлении порядка атмосферного — типичных для МО ГФЭ III–N соединений условиях. Соответственно, возникает предположение о возможности протекания этой реакции непосредственно в процессе МО ГФЭ, что может существенно повлиять на особенности эпитаксиального роста. Насколько нам известно, возможность взаимодействия алюминий-содержащих соединений-источников с газообразным азотом никогда специально не исследовалась, что является существенным пробелом в изучении процесса МО ГФЭ.

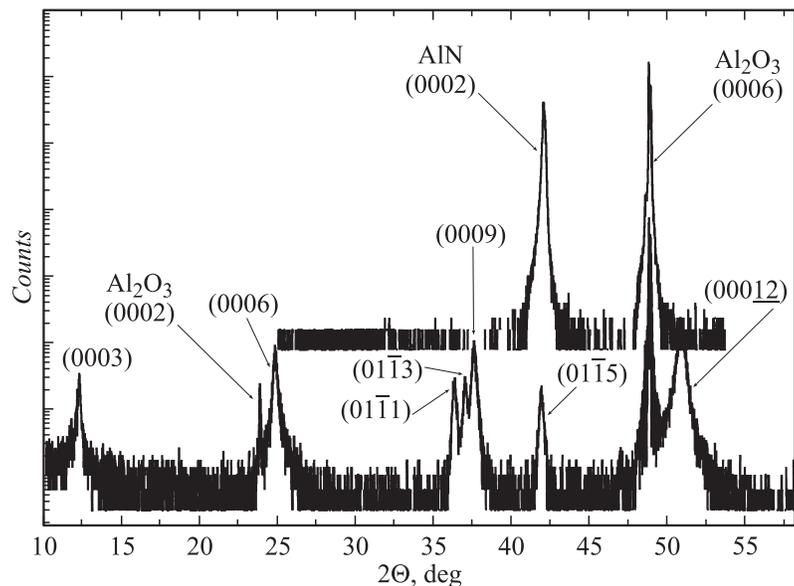
Актуальность проведения такого исследования можно обосновать и с другой стороны. Как уже отмечалось, газообразный азот вступает в прямую реакцию с металлическим алюминием с образованием AlN. Данная химическая реакция лежит в основе многих методов получения AlN. К сожалению, при нормальных для МО ГФЭ условиях реакция протекает бурно, может быть охарактеризована как горение, и дает на выходе порошкообразный продукт. Сообщалось о возможности предотвратить горение подъемом давления азота до 1 GPa. Этот подход технически сложен, а полученные монокристаллы имели форму игл диаметром  $\sim 1\text{ mm}$  и длиной до 1 cm [6]. Используемый для синтеза объемных монокристаллов AlN сублимационный рост [7,8], с точки зрения поверхностной химии, также представляет собой прямую реакцию алюминия с газообразным азотом. К сожалению, все эти методы неприменимы для роста эпитаксиальных структур, особенно — много-

слоистых гетероструктур. Выращивание эпитаксиальных слоев AlN для этих целей методами газофазной эпитаксии (ГФЭ) осуществляется, в основном, при использовании в качестве источника V группы аммиака [9,10] или иных активных соединений азота. Представляется крайне привлекательным исследовать возможность синтеза эпитаксиальных слоев AlN с использованием газообразного азота в качестве источника V группы.

Исходя из вышеизложенного, целью проведенной работы было как установление самого факта синтеза AlN, так и изучение возможности выращивания совершенных эпитаксиальных слоев AlN с использованием газообразного азота в качестве источника азота в AlN. Изучался простейший крайний случай: в типичных для МО ГФЭ AlN и GaN условиях в реактор подавался триметилалюминий (ТМА) и газообразный азот (аммиак не подавался) и изучались продукты реакции, осажденные на сапфировой подложке. Работа проводилась на МО ГФЭ установке с горизонтальным кварцевым водоохлаждаемым реактором и индукционным нагревом подложкодержателя, созданной в результате глубокой модернизации установки Epiquip VP-50 RP.

При проведении экспериментов над сапфировой подложкой ориентации (0001) в атмосфере несущего газа (азот или азот-водородная смесь) пропускался поток паров ТМА. Температура подложкодержателя составляла 1040–1115°C, давление в реакторе 200–1000 mbar. Процесс осаждения продуктов реакции на подложке исследовался с помощью *in-situ* лазерной рефлектометрии. *Ex-situ* образцы исследовались методами рентгенодифракционного анализа (XRD), растровой электронной микроскопии (РЭМ, SEM) и атомно-силовой микроскопии (АСМ, AFM).

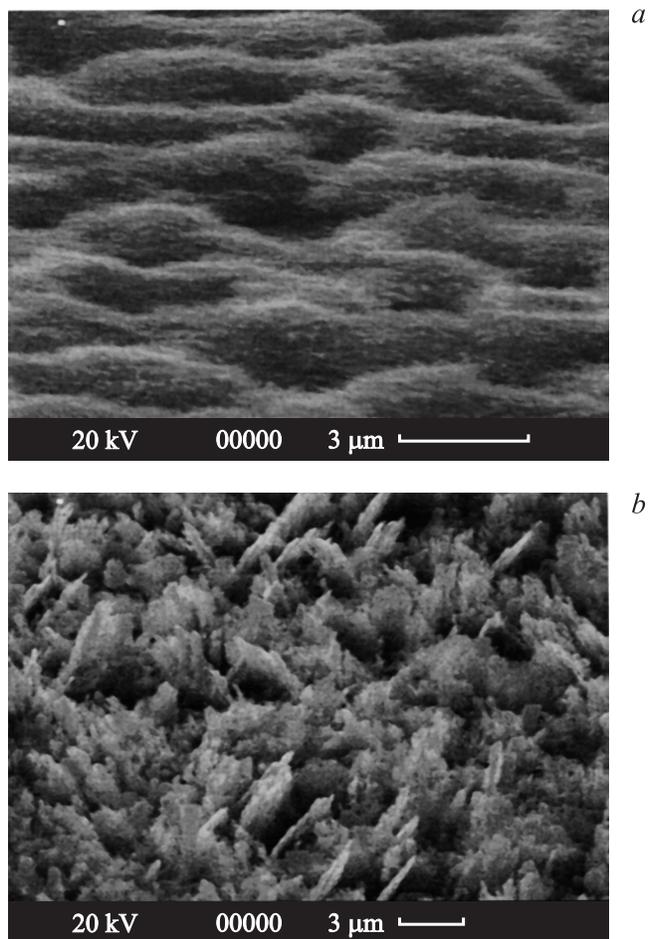
Обнаружено, что результат процесса принципиально зависит от характера покрытий на подложкодержателе, образовавшихся при проведении предшествующих экспериментов. Если перед началом процесса реактор был свободен от содержащих нитрид галлия покрытий, во всех исследованных нами условиях, осаждающимся на подложку продуктом пиролиза ТМА был карбид алюминия (Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>) (рис. 1, 2). Если в качестве несущего газа использовался чистый азот, депозит представлял собой плотный волокнистый материал черно-коричневого цвета (рис. 2, *a*). Добавление к азоту водорода меняло структуру депозита — от светло-коричневого слоя развитых нанокристаллов (рис. 2, *b*), до сплошного текстурированного поликристаллического слоя (рис. 2, *c*)



**Рис. 1.** Кривые качания XRD ( $\lambda = 0.17889$  nm) эпитаксиального слоя AlN (верхняя кривая) и поликристаллического текстурированного по (0001) слоя Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> (нижняя кривая). Слои осаждались при одинаковых условиях за исключением наличия GaN в реакторе. Рефлексы AlN и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> подписаны, неподписанные рефлексы относятся к Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>. Обратите внимание на разницу в позициях рефлексов: 41.90° для (01 $\bar{1}$ 5) Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> и 42.10° для (0002) AlN.

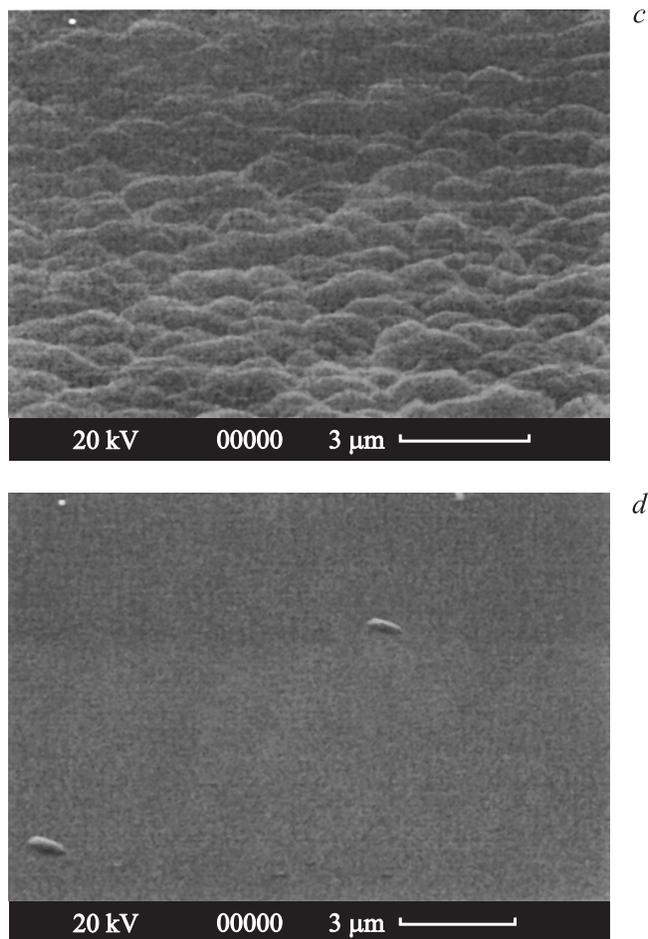
желтого цвета, однако химическая природа депозита при этом не изменялась. Таким образом, во всех исследованных режимах реакция между TMA и азотом не протекала. Образование карбида алюминия как продукта пиролиза TMA упомянуто в [11].

Наличие на подложкодержателе слоя GaN, образовавшегося в ходе предшествующих эпитаксиальных процессов, принципиально изменяет результат вышеописанных экспериментов. В этом случае при использовании в качестве газа-носителя азот-водородной смеси на сапфировой подложке формируется эпитаксиальный слой AlN (рис. 1). Проведенная работа была сконцентрирована на исследовании самой возможности синтеза AlN с использованием газообразного азота в качестве химического источника. Оптимизация режимов роста AlN для



**Рис. 2.** РЭМ фотографии слоев  $\text{Al}_4\text{C}_3$  (*a-c*) и  $\text{AlN}$  (*d*), осажденных на сапфировых подложках при разложении ТМА в азот-содержащей атмосфере. Состав несущего газа: *a* — чистый азот; *b* —  $\text{H}_2 : \text{N}_2 = 1:3$ ; *c, d* —  $\text{H}_2 : \text{N}_2 = 1:1$ .

улучшения его свойств не производилась, буферные или зародышевые слои не использовались. Несмотря на это, лучшие из выращенных без использования активных соединений азота эпитаксиальных слоев  $\text{AlN}$



**Рис. 2** (продолжение).

весьма совершенны: при толщине  $\sim 500$  nm полуширина кривой качения по данным рентгенодифракционного анализа ( $\omega$ -скан) составляет 18–20 угловых минут (рис. 1), шероховатость поверхности по данным AFM — менее 2 nm. Слои зеркально гладкие, бесцветные, с малым по данным SEM количеством дефектов (рис. 2, *d*).

Если на поверхности подложкодержателя не было слоя GaN, а этот материал размещался в реакторе перед началом процесса в виде частей предварительно выращенных эпитаксиальных структур GaN/сапфир, то результаты экспериментов зависели от взаимного расположения на подложкодержателе чистой сапфировой (рабочей) подложки и подложек со слоем GaN. Если чистая подложка располагалась выше по потоку, а подложка со слоем GaN примыкала к ней сбоку или сзади (относительно потока), то на большей части подложки осаждался  $Al_4C_3$ , и только на полосе шириной 2–4 мм, непосредственно примыкавшей к подложке со слоем GaN, рос эпитаксиальный слой AlN. Если чистая подложка располагалась ниже по потоку, чем подложка со слоем GaN, то эпитаксиальный слой AlN рос на всей поверхности чистой подложки. Таким образом, условием формирования AlN является предварительное прохождение смеси азот-водород-TMA над горячей поверхностью нитрида галлия. Учитывая, что в условиях экспериментов: при температуре выше 1000°C, в присутствии водорода и отсутствии аммиака, эпитаксиальный слой GaN нестабилен и за секунды покрывается сплошным слоем металлического галлия, активным по отношению к исследованному процессу является, видимо, именно металлический галлий. Характерно, что если перед началом эксперимента подложкодержатель был покрыт предварительно осажденным слоем нитрида алюминия, на поверхности подложки во всех описанных экспериментах осаждался слой  $Al_4C_3$ . То есть, стабильный в условиях эксперимента AlN, не покрытый свободным металлом, не изменяет ход изучавшегося процесса. Наиболее вероятным объяснением происходящего является протекание синтеза аммиака из азота и водорода на поверхности металлического галлия, и последующий синтез AlN по обычной схеме из TMA и аммиака. Возможны и иные варианты объяснений, перенос галлия с поверхности металлической пленки на поверхность растущего слоя AlN потоком несущего газа и участие галлия в поверхностных процессах роста AlN из TMA (или продуктов его пиролиза) и азота на уровне элементарных актов. В этом случае полный синтез аммиака уже не является необходимым. Возможно также, что присутствие нитрида галлия (металлического галлия) меняет ход пиролиза TMA таким образом, что конечным продуктом является не карбид алюминия, а металлический алюминий (так же как продуктом пиролиза триметилгаллия — галлий, а триметилиндия — индий). Далее металлический алюминий вступает в прямую реакцию с азотом. Для определения природы наблюдавшихся явлений очевидно необходимы дальнейшие

эксперименты. Однако, вне зависимости от механизма процесса, можно утверждать, что в эксперименте происходил синтез нитрида алюминия из ТМА и газообразного азота, так как иных источников азота в реактор не подавалось. Оптимальные формы, как и сама возможность практического использования обнаруженного метода синтеза AlN, на данный момент неочевидна (авторы придерживаются на этот счет противоположного мнения). В то же время, очевидна необходимость дальнейших исследований явления и его учета, как при проведении эпитаксиальных процессов, так и при разработке обобщенной модели эпитаксии III–N соединений.

Авторы благодарны С.Ю. Карпову за обсуждение результатов. Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 07-02-01246-а).

## Список литературы

- [1] *Лундин В.В., Заварин Е.Е., Сизов Д.С.* // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31. В. 7. С. 52–56.
- [2] *Zavarin E.E., Sizov D.S., Lundin W.V., Tsatsulnikov A.F., Talalaev R.A., Kondratyev A.V., Bord O.V.* // Electrochemical Society Proceedings. 2005. V. 9. P. 299–305.
- [3] *Lundin W.V., Talalaev R.A., Zavarin E.E., Sizov D.S., Sinityn M.A., Tsatsulnikov A.V.* // 11th European Workshop on Metalorganic Vapour Phase Epitaxy. Lausanne, Switzerland, 5–8 June 2005, Booklet of Extended abstracts, P. 331–333.
- [4] *Глинка Н.Л.* Общая химия. Л., 1983. 704 с.
- [5] *Ambacher O.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 1998. V. 31. P. 2653–2710.
- [6] *Bockowski M.* // Cryst. Res. Technol. 2001. V. 36. N 8–10. P. 771–787.
- [7] *Bickermann M., Epelbaum B.M., Winnacker A.* // J. Crystal Growth. 2004. V. 269. P. 432–442.
- [8] *Schwalter L.J., Rojo J.C., Yakolev N.* et al. // MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. 2000. 5S1. W.6.7.
- [9] *Nikolaev A., Nikitina I., Zubrilov A.* et al. // MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. 2000. 5S1. W.6.5.
- [10] *Заварин Е.Е., Сахаров А.В., Лундин В.В.* и др. // Тезисы докладов 2-й Всероссийской конференции „Нитриды галлия, индия и алюминия“. С.-Петербург, 2003. С. 91–92.
- [11] *Stringfellow G.B.* Organometallic Vapour-Phase Epitaxy: Theory and Practice. (Academic press, 1989, 1999).