

03,13

Выращивание объёмных кристаллов AlN и GaN сублимационным сэндвич-методом

© Е.Н. Мохов, А.А. Вольфсон, О.П. Казарова

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: mokhov@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 16 июля 2019 г.

В окончательной редакции 16 июля 2019 г.

Принята к публикации 25 июля 2019 г.

Приведен обзор результатов роста объёмных кристаллов нитридов Al и Ga на инородных затравках сублимационным сэндвич-методом. Анализируется кинетика и механизм сублимации и конденсации в зависимости от условий роста, состава паровой фазы, ориентации кристалла и расстояния между источником и затравкой. Экспериментально установлено, что при совместном отжиге AlN с SiC скорость сублимации AlN существенно возрастает за счет образования жидкой фазы на поверхности кристалла. Неоднородное распределение жидкой фазы, локализованной преимущественно вблизи структурных и морфологических дефектов, приводит к селективному характеру травления поверхности и является причиной ухудшения качества растущего кристалла. Реализован процесс роста объёмных кристаллов AlN с одновременным испарением затравки, позволяющий получить кристаллы без трещин и с улучшенными параметрами. На затравках SiC выращены объёмные кристаллы AlN и GaN до 2 дюймов в диаметре.

Ключевые слова: AlN, GaN, сублимационный рост, сэндвич-метод.

DOI: 10.21883/FTT.2019.12.48537.17ks

1. Введение

Нитриды металлов III группы (AlN, GaN, InN и их твердые растворы) обладают уникальным сочетанием физических свойств, которые гарантируют их востребованность в современной микро- и оптоэлектронике [1]. К числу этих свойств относятся большая ширина запрещённой зоны, высокая дрейфовая скорость насыщения, высокое напряжение пробоя, высокая теплопроводность, замечательная химическая и термическая стойкость и т.д. Благодаря этим характеристикам нитриды в настоящее время рассматриваются как наиболее перспективные материалы для создания мощных высокочастотных транзисторных структур, способных функционировать при высоких температурах и в агрессивных средах. Приборы такого типа могут использоваться в беспроводных системах связи, системах переключения в энергетике, детекторах быстрого обнаружения химического или биологического заражения и т.д. Однако наибольшие ожидания в связи с развитием нитридных технологий относятся к твердотельным источникам света, включая коротковолновые светодиоды и лазеры видимого и УФ диапазонов, а также базовые УФ элементы ярких „белых“ светодиодов. Также актуально их использование для изготовления мощных высокочастотных транзисторов и УФ фотодетекторов, способных работать при повышенных температурах и в агрессивных средах. Для реализации этих несомненных достоинств нитридов требуется обеспечить выращивание объёмных кристаллов высокого качества, диаметром 50 mm и более, для использования в качестве подложек.

Росту объёмных кристаллов нитридов посвящен ряд публикаций, которые нашли свое отражение в отличных обзорах, например [2]. Недостатки большинства этих методов обусловлены сравнительно низкими температурами роста, при которых вероятно образование на поверхности подложки большого числа отдельных центров кристаллизации. К тому же, рост ведется в присутствии химически активных примесей, создающих примесный хемосорбат, как правило, затрудняющий латеральное перемещение атомов по поверхности. Высокое содержание примесей приводит также к их частичному захвату кристаллом с образованием включений второй фазы. От этих недостатков свободен сублимационный метод роста (или PVT — physical vapor transport), в котором транспортеры не используются. Поэтому PVT — выращивание обеспечивает монокристаллический рост с более высокими скоростями, чем другие методы [2].

Основной проблемой при создании нового поколения приборов на основе нитридов является отсутствие высококачественных затравок GaN и AlN требуемых размеров.

В настоящей работе сообщается о PVT росте объёмных кристаллов нитридов Al и Ga сублимационным сэндвич-методом (CCM) [3]. Анализируются кинетика и механизм сублимации и конденсации нитридов в сэндвич-ячейке в зависимости от состояния источника, условий проведения процесса, с целью оптимизации условий кристаллизации. Показано, что образование жидкого слоя на поверхности источника и затравки

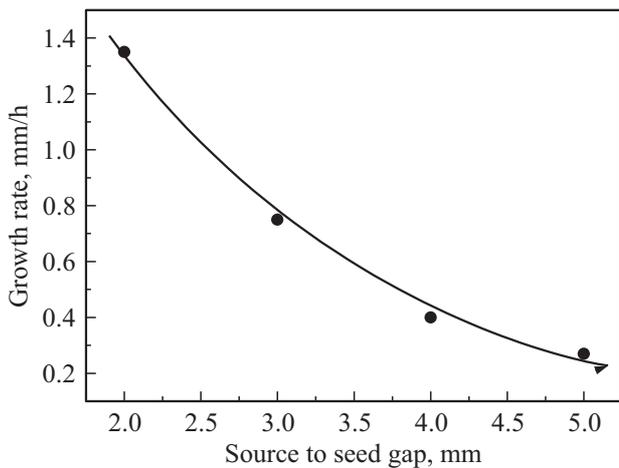


Рис. 1. Зависимость скорости роста GaN от расстояния между источником и затравкой. Температура подложки — 1200°C.

позволяет повысить эффективность массопереноса и улучшить качество растущего кристалла.

2. Эксперимент

Аппаратура для выращивания кристаллов AlN и GaN описана ранее [4,5]. Необходимо отметить, что вследствие низкой температуры разложения GaN, рост GaN ведут в открытой системе в протоке аммиака при температуре 1100–1200°C.

Рост объёмных кристаллов AlN осуществляют в замкнутых контейнерах, изготовленных из карбидизированного тантала в атмосфере азота при температуре 1950–2100°C. Давление азота варьировалось в пределах 10^{-2} – 10^0 atm.

Для выращивания слитков обычно используются монокристаллические затравки из SiC политипов 4H или 6H в виде дисков диаметром 55–60 mm.

В качестве сублимирующего источника обычно применяется порошок GaN или AlN. Однако, в этом случае скорость конденсации оказывается недостаточно высокой и резко уменьшается со временем. Было установлено [5], что повышение скорости роста можно достигнуть путем добавления в источник металлического Ga или Al. Более того, наиболее перспективными для роста GaN оказались источники из металлического Ga.

Зависимость скорости роста от расстояния до затравки (Δx) для такого источника приведена на рис. 1. Видно, что достаточно высокие скорости роста достигаются только при относительно малых Δx , порядка 2–4 mm. Теоретический анализ показал, что экспериментально наблюдаемая зависимость $V(\Delta x)$ не объясняется в рамках модели массопереноса в диффузионном режиме. При этом экспериментально наблюдаемая скорость роста почти на порядок превышает расчетную скорость испарения Ga. Полученные результаты были объяснены

тем, что при нагреве расплава Ga в потоке аммиака поверхность жидкости теряет устойчивость и происходит разбрызгивание галлия, который в виде отдельных капель попадает на поверхность затравки. Таким образом, обеспечивается массоперенос Ga, который далее связывается с азотом, образуя слой GaN. Важно отметить, что присутствие жидкого Ga на растущей поверхности способствует качественному росту кристалла GaN с предельно высокими скоростями (до 1 mm/h) [5]. Высокое качество кристаллов подтверждается результатами рентгено-дифракционных измерений, а также анализом спектров люминесценции и электронно-парамагнитного анализа (ЭПР) [5].

Резкое повышение скорости роста наблюдается и при сублимационном росте AlN, когда в качестве источника используется расплав Al [6]. Однако, такой процесс трудно осуществить для роста объёмных кристаллов, вследствие высокой агрессивности жидкого алюминия по отношению к материалу контейнера.

Однако, в дальнейшем было показано [5], что эффект увеличения скорости роста имеет место также при использовании источника AlN, в который дополнительно вводятся кремний или SiC. В частности, при добавлении в источник SiC скорость сублимации AlN возрастает в 5–10 раз, что позволяет снизить температуру сублимационного роста AlN на 150–200°C по сравнению с ростом AlN в чистых условиях [2].

Дополнительное исследование позволило выявить признаки существования жидкой фазы на поверхностях, как источника, так и затравки. Так, при быстром охлаждении на поверхности обнаруживались каплеподобные образования (рис. 2), которые находились в углублениях (ямках). С увеличением времени охлаждения размеры углублений возрастали, нередко они трансформировались в весьма протяженные канавки или дырки. Изучение рамановских спектров позволило установить, что в состав капелек входит свободный кремний.

Существенное влияние на перенос вещества от источника к затравке в сандвич системе оказывает давление азота (рис. 3). Видно, что наиболее полный перенос, при котором $K_t = 1$, (где K_t — коэффициент переноса AlN) достигается только при относительно высоком давлении азота (выше 0.2 atm). Снижение эффективности переноса, очевидно, обусловлено низким коэффициентом прилипания (sticking coefficient) к поверхности затравки молекулярного азота [7]. Коэффициент переноса также уменьшается при снижении перепада температуры между источником и затравкой (рис. 4).

3. Результаты и их обсуждение

Известно, что сублимация нитридов — процесс достаточно сложный, и для корреляции экспериментально наблюдаемых скоростей испарения с расчетными данными требуется введение кинетических ограничений в виде коэффициентов испарения. Коэффициенты испарения

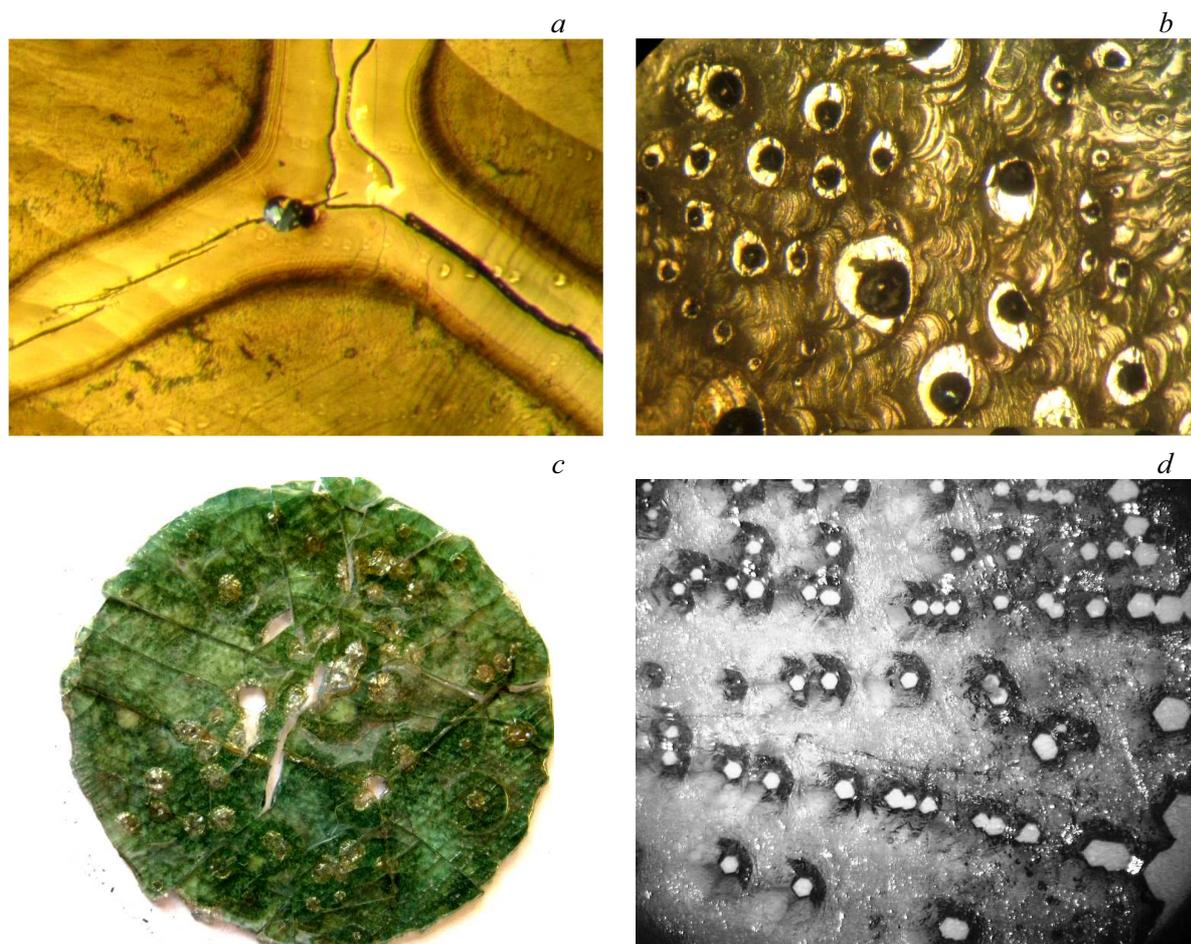


Рис. 2. Каплеподобные образования (*a, b*) и селективное травление (*c, d*) на ростовой (*a, c*) и испаряемой (*b, d*) поверхностях монокристаллов AlN. Температура роста — 2000°C, время охлаждения — 10 min (*a, b*); 1 h (*c, d*).

для нитридов аномально низки и находятся в пределах 10^{-3} – 10^{-5} [8]. Но в реальной системе содержатся примеси, в первую очередь кислород и углерод, которые могут весьма существенно влиять на массоперенос AlN.

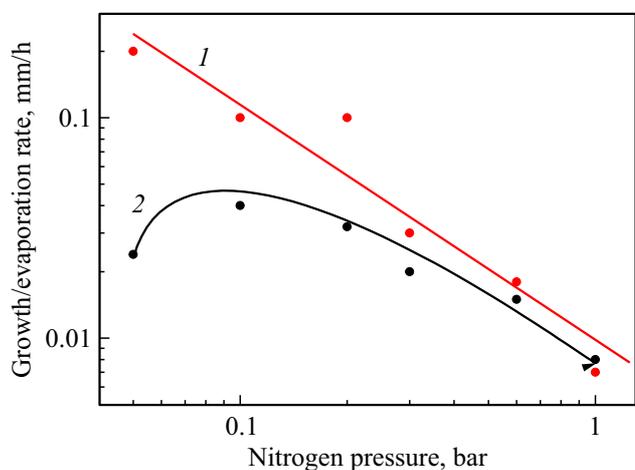


Рис. 3. Зависимость скорости испарения (1) и роста (2) AlN от давления азота. Температура роста — 1980°C.

Нитриды галлия и особенно алюминия легко окисляются на воздухе. Поэтому коммерческие порошки нитридов, используемые в качестве источника, всегда содержат большое количество кислорода (до 10%).

Нами изучалась скорость сублимации поликристаллического AlN различного происхождения. Испаряемый порошок помещался в контейнеры из TaC, предназначенные для роста кристаллов AlN. Температура отжига (T_a) варьировалась от 1800 до 2300°C, продолжительность отжига составляла от 1 до 10 h. При температуре 1800°C отжиг велся в вакууме, а при более высоких — в среде азота. Скорость испарения контролировалась по изменению веса и толщины исходного кристалла.

Предполагается, что равновесный пар над GaN и AlN состоит только из атомов металла и молекул азота (N_2). В случае AlN при температурах роста 1900–2300°C упругость паров Al достаточно высокая и предполагается, что коэффициент захвата Al близок к единице. Напротив, коэффициент захвата молекулярного азота очень мал, порядка 10^{-5} – 10^{-6} , при температурах роста AlN [9].

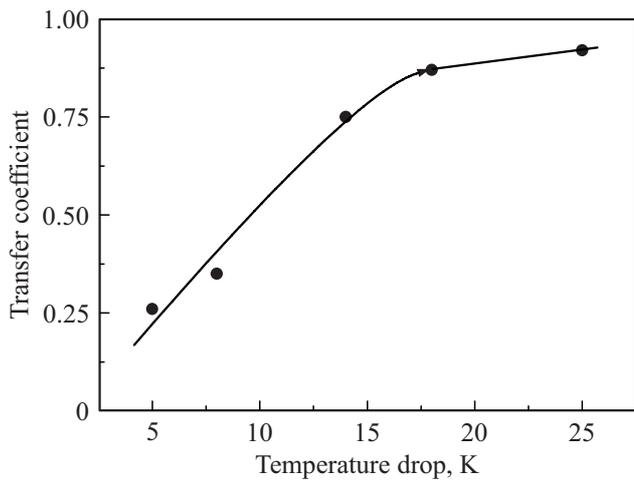


Рис. 4. Зависимость коэффициента переноса AlN в сандвич-ячейке от перепада температур между источником и затравкой.

Известно, что молекулы азота — чрезвычайно прочные, время жизни их на поверхности растущего кристалла чрезвычайно мало, что и обуславливает низкие коэффициенты конденсации молекул N_2 при сублимационном росте. Именно, низкая эффективность захвата азота является причиной того, что сублимационный рост нитридов (в отличие от роста SiC) трудно осуществим в вакууме или в атмосфере инертного газа. Обычно кристаллы нитридов выращиваются в среде азота (N_2 или NH_3), при относительно высоких парциальных давлениях азота (значительно больших, чем равновесное давление), поэтому в случае GaN сублимационный рост возможен лишь при введении активного азота (NH_3).

Низкие коэффициенты захвата азота приводят к тому, что расширяется диапазон давлений азота, при которых скорость роста лимитируется не диффузионным переносом

через паровую фазу, а поверхностными реакциями. Для процесса, лимитируемого диффузией, выполняется соотношение $V = AP^{-1}$ (V — скорость роста, P — давление азота, A — константа, зависящая от условий роста и состояния поверхности). При молекулярно-кинетических режимах роста зависимость от давления или более слабая, или скорость не зависит от давления.

При анализе кинетики массопереноса следует учитывать влияние различных факторов. Во-первых, теоретические и экспериментальные данные свидетельствуют, что нитриды AlN и GaN с повышенным содержанием кислорода обладают наиболее высокой скоростью испарения. В процессе отжига содержание кислорода заметно снижается, что и обуславливает изменение скорости сублимации.

Пересублимированный источник AlN, как наиболее чистый по кислороду, характеризовался минимальной скоростью испарения. Таким образом, подтверждаются выводы теоретических работ — кислород ускоряет массоперенос, являясь транспортером AlN. Дальнейшие исследования роста AlN с использованием источника с разным содержанием кислорода показали, что качество растущего кристалла ухудшается с увеличением содержания кислорода в источнике. Поэтому при росте желательно использовать наиболее чистый источник.

Во-вторых, на скорость сублимации AlN и GaN влияет введение металлов — Al или Ga, а также Si, находящихся при температуре роста в жидком состоянии.

Проведенные исследования выявили также существенное увеличение скорости сублимации AlN при введении в систему SiC.

Наиболее корректным выглядит объяснение ускоренной сублимации, а следовательно и роста нитридов в этом случае присутствием на поверхности жидкой фазы. Жидкая фаза, очевидно, образуется как на испаряемой, так и на ростовой поверхности. Она может существо-

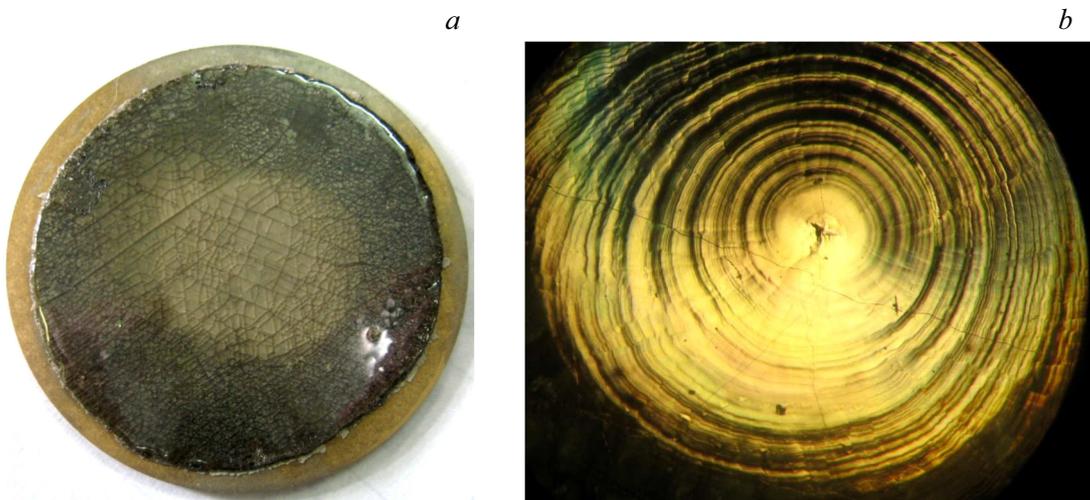


Рис. 5. Вид двухдюймового кристалла AlN, выращенного на SiC затравке после удаления затравки (a) и морфология ростовой поверхности (b), свидетельствующая о слоевом механизме роста

вать на поверхности в виде тонкого слоя или в виде отдельных капель. Образование равномерного тонкого слоя, в целом, благоприятно для роста кристалла, т.к. облегчается коалесценция возникающих зародышей и, следовательно, снижается их плотность, что способствует слоевому механизму роста (рис. 5, *b*). Однако возникновение капель на ростовой поверхности, наблюдаемое при снижении температуры на стадии охлаждения, очевидно, приводит к образованию пор и канавок, за счет селективного травления растущей и испаряемой поверхностей (рис. 2).

4. Заключение

Рассмотрены условия роста, состав паровой фазы и необходимая величина зазора между источником и подложкой. Установлено, что в присутствии SiC скорость сублимации AlN значительно возрастает благодаря образованию на поверхности жидкой фазы. Реализован процесс роста объёмных кристаллов AlN с одновременным испарением подложки, что позволило получить кристаллы лучшего качества, не имеющие трещин. На подложках SiC выращены объёмные кристаллы AlN диаметром до 2 дюймов. Дан обзор результатов получения объёмных кристаллов нитридов Al и Ga на инородных подложках с помощью сублимационного сэндвич-метода. Рассмотрены кинетика и механизм сублимации — конденсации этих нитридов.

Конфликт интересов

Авторы подтверждают, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] H. Markoc, S. Strite, G.B. Gao, M.E. Lin, B. Sverdlov, M. Burns. *J. Appl. Phys.* **76**, 1363 (1994).
- [2] C. Hartmann, A. Dittmar, J. Wollweber, M. Bickermann. *Sci. Technol.* **29**, 084002 (2014).
- [3] Yu.A. Vodakov, E.N. Mokhov. Patent UK: No 1458445 (1977).
- [4] O.V. Avdeev, T.Yu. Chemekova, H. Helava, M.G. Ramm, Yu.N. Makarov, E.N. Mokhov, S.S. Nagalyuk, A.S. Segal. *Comprehensive Semiconductor Science and Technology*. Elsevier. (2011). P. 282–301.
- [5] E.N. Mokhov, A.A. Wolfson. In book: *Single Crystals of Electronic Materials: Growth and Properties*. Edited by Roberto Fornari. Woodhead Publishing. (2018). P. 401–445.
- [6] P.T. Wu, M. Funato, Y. Kawakami. *Sci. Rep.* **5**, 17405 (2015).
- [7] S.Yu. Karpov, A.V. Kulik, M.S. Ramm, E.N. Mokhov, A.D. Roenkov, Yu.A. Vodakov, Yu.N. Makarov. *Mater. Sci. Forum.* **353-356**, 779 (2001).
- [8] Z.Y. Fan, N. Newman. *Mater. Sci. Engineering. B.* **87**, 244 (2001).
- [9] S.G. Mueller, R.T. Bondokov, K.E. Morgan, G.A. Slack, S.B. Schujman, J. Grandusky, J.A. Smart, L.J. Schowalter. *Phys. Status Sol. A* **206**, 1153 (2009).

Редактор Т.Н. Василевская