

03,13

## Выращивание объёмных кристаллов AlN и GaN сублимационным сэндвич-методом

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

<sup>1</sup> 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

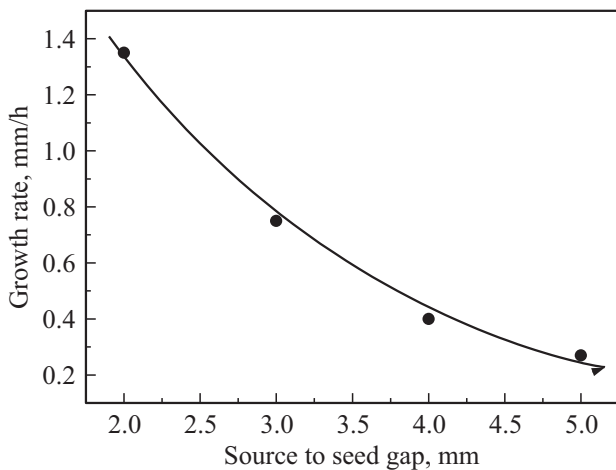
### 1. Введение

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 ( $\Delta x$ ) для такого источника приведена на рис. 1. Видно, что достаточно высокие скорости роста достигаются только при относительно малых  $\Delta x$ , 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.

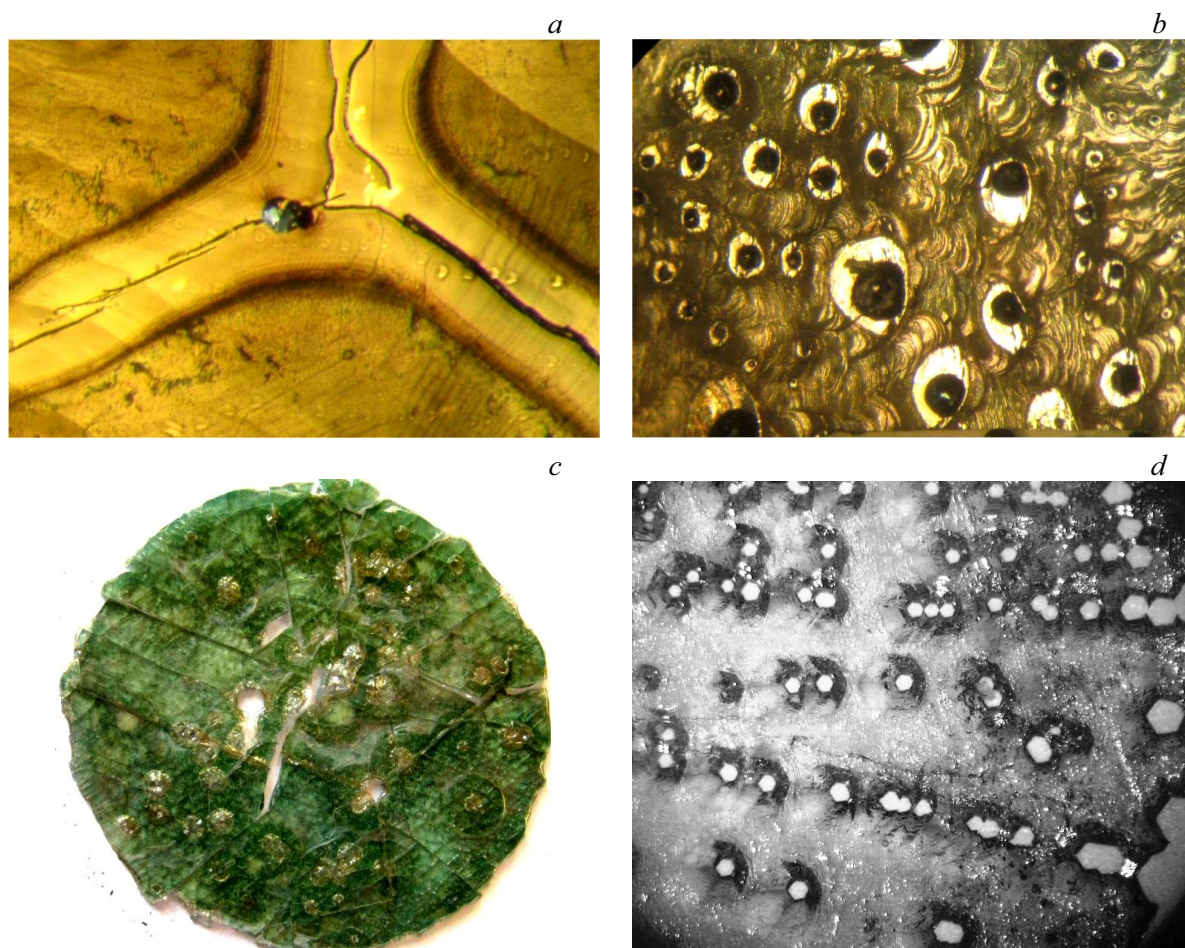
Однако, в дальнейшем было показано [5], что эффект увеличения скорости роста имеет место также при использовании источника AlN, в который дополнительно вводятся кремний или SiC. В частности, при добавлении в источник SiC скорость сублимации AlN возрастает в 5–10 раз, что позволяет снизить температуру 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).

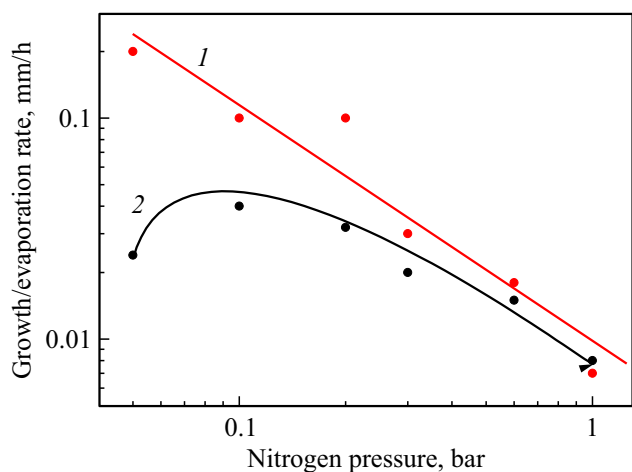
## 3. Результаты и их обсуждение

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.



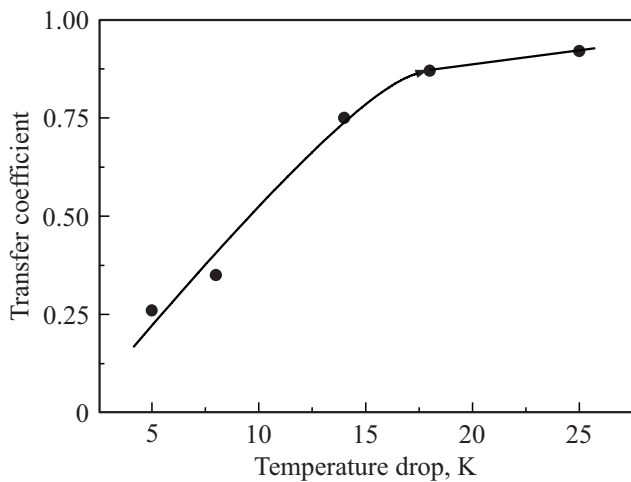
**Рис. 3.** Зависимость скорости испарения (1) и роста (2) AlN от давления азота. Температура роста — 1980°C.

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.

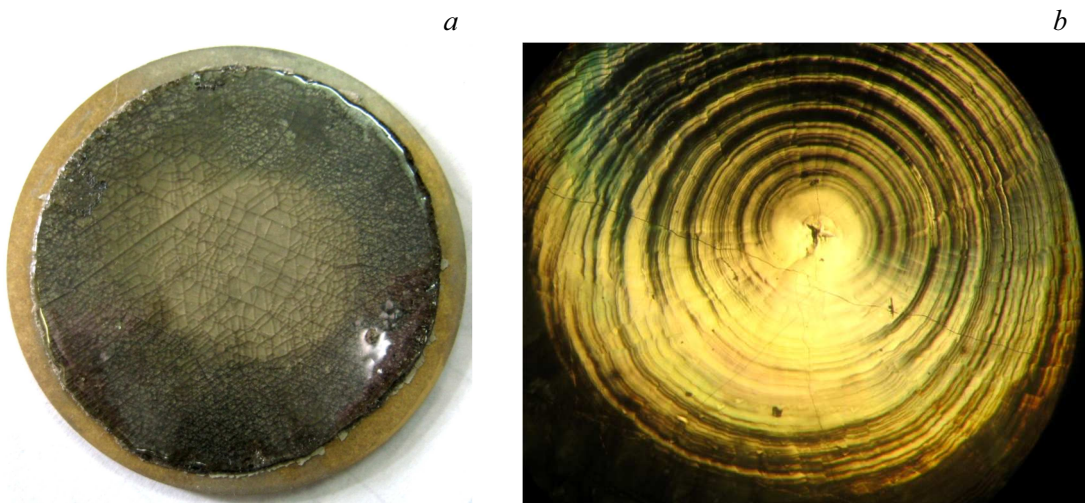
При анализе кинетики массопереноса следует учитывать влияние различных факторов. Во-первых, теоретические и экспериментальные данные свидетельствуют, что нитриды AlN и GaN с повышенным содержанием кислорода обладают наиболее высокой скоростью испарения. В процессе отжига содержание кислорода заметно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