

07.2;06.5

Снижение плотности прорастающих дислокаций в темплейтах AlN/c-сапфир, выращенных методом плазменно-активированной молекулярно-пучковой эпитаксии

© В.В. Ратников, Д.В. Нечаев, А.В. Мясоедов, О.А. Кошелев, В.Н. Жмерик

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

Поступило в Редакцию 27 декабря 2019 г.

В окончательной редакции 28 января 2020 г.

Принято к публикации 28 января 2020 г.

С помощью многокристалльной рентгеновской дифрактометрии и системы многолучевого оптического измерителя напряжений исследовались темплейты AlN/c-сапфир, выращенные методом плазменно-активированной молекулярно-пучковой эпитаксии. Исследования зародышевых и буферных слоев, выращенных при различных соотношениях ростовых потоков Al и N* и температурах подложки, показали возможность получения темплейтов с небольшими растягивающими упругими напряжениями (< 0.5 ГПа) и плотностями винтовых и краевых прорастающих дислокаций $4 \cdot 10^8$ и $8 \cdot 10^9$ см⁻² соответственно.

Ключевые слова: молекулярно-пучковая эпитаксия, темплейты AlN/c-сапфир, прорастающие дислокации, рентгеновская дифрактометрия.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.08.49307.18168

При изготовлении приборов ультрафиолетовой фотоники и высокочастотной силовой электроники на основе материалов (Al,Ga)N важную роль в достижении необходимых параметров приборов играет качество коммерчески доступных темплейтов AlN/c-сапфир со значительным различием параметров решетки (11.7%) и коэффициентов температурного расширения (44%) [1]. Это обуславливает высокие концентрации дефектов, прежде всего прорастающих дислокаций (ПД), в темплейтах и генерацию в них упругих напряжений различного знака (в том числе и растягивающих), что может приводить к макроизгибу подложек и растрескиванию этих слоев. Поэтому совершенствование технологий роста темплейтов AlN и развитие методов прецизионного контроля упругих напряжений в них является важной технологической задачей [2]. В настоящей работе исследуются генерация/релаксация напряжений и характер поведения ПД (в первую очередь с краевой компонентой вектора Бюргера) во время выращивания AlN-темплейтов с помощью плазменно-активированной молекулярно-пучковой эпитаксии (ПА МПЭ).

Темплейты AlN/c-сапфир, состоящие из зародышевых (ЗС) и буферных слоев (БС), были выращены методом ПА МПЭ, их параметры приведены в табл. 1. Для роста ЗС и БС AlN при температурах подложки $T_S = 780\text{--}850^\circ\text{C}$ использовались импульсные методы эпитаксии с повышенной миграцией адатомов (ЭПМА) и металл-модулированной эпитаксии (ММЭ) соответственно, которые подробно описаны в [3,4]. На отожженные и нитридизованные подложки c-сапфира методом ЭПМА осаждались ЗС AlN толщиной 65 nm при температуре $T_S = 780^\circ\text{C}$ в двух режимах с различным соотношением ростовых потоков алюминия и плазменно-

активированного азота: $F_{\text{Al}}/F_{\text{N}^*} \sim 1$ (образцы A и B) и $F_{\text{Al}}/F_{\text{N}^*} \sim 0.7$ (образцы C и D). Далее на этих ЗС с помощью ММЭ выращивались БС вплоть до толщин 1–1.6 μm при соотношениях $F_{\text{Al}}/F_{\text{N}^*}$, меняющихся для различных образцов от 1.06 до 1.33. В образцах B, C и D использовался двухстадийный режим роста БС, при котором верхние слои AlN толщиной 300–500 nm выращивались при более высоких значениях соотношения $F_{\text{Al}}/F_{\text{N}^*} \sim 2.1\text{--}2.3$ и температуры $T_S = 850^\circ\text{C}$, чем на первой стадии. Генерация и релаксация упругих напряжений контролировались *in situ* с помощью многолучевого оптического измерителя кривизны подложки [5]. Кристаллическое качество и макронапряжения темплейтов изучались методами высокоразрешающей трехкристалльной (ТКД) и дифференциальной двухкристалльной дифрактометрии (ДКД) с использованием щели перед счетчиком. В методе ТКД измерялись как ω -, так и $(2\theta - \omega)$ -моды сканирования. Измерения ширины на половине максимума интенсивности (полуширины) рефлекса 0002 при ω -сканировании (W_c) давали информацию о разупорядочении плоскостей (0001), параллельных поверхности, которое определяется присутствием в слоях вертикальных винтовых дислокаций с плотностью N_c , параллельных нормали к растущей поверхности, и вектором Бюргера $\mathbf{b}_c = \mathbf{c}$.

Плотность вертикальных краевых и смешанных дислокаций N_a оценивалась на основе измерений полуширин серии дифракционных кривых $10\bar{1}l$ ($l = 1, 2, 3, 5$), полученных с помощью ДКД в кососимметричной геометрии Брэгга (W_a) [6]. При минимальном значении $l = 1$ (угол χ между нормалью к поверхности и вектором дифракции для $10\bar{1}1$ равен 62°) проекция вектора Бюргера для вертикальных краевых и смешан-

Таблица 1. Параметры роста ЗС и БС AlN

Темплейт	Зародышевый слой		Буферный слой		
	F_{Al}/F_{N^*}	Напряжения	Двухстадийный процесс	F_{Al}/F_{N^*}	σ_{gr} , GPa
A	1.0	Сжимающие	–	1.33	$-0.35 \rightarrow -0.10$
B	1.0	>>	+	1.12	+0.24
C	0.7	Сжимающие → растягивающие	+	1.28	0
D	0.7	>>	+	1.06	+0.34

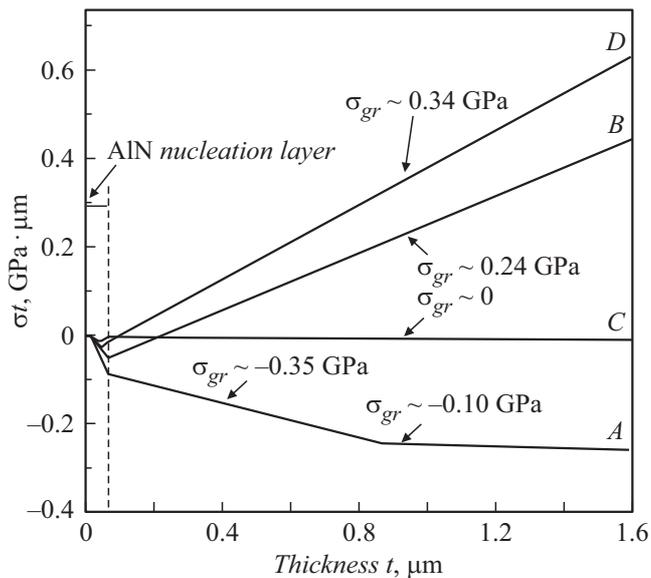


Рис. 1. Зависимости произведения напряжения σ на толщину t от толщины слоев, измеренные во время роста AlN-темплейтов A–D.

ных дислокаций на дифракционный вектор становится максимальной и использование полуширины рефлекса (10 $\bar{1}$ 1) для W_a дает существенно меньшую ошибку при расчете N_a , чем использование полуширин для рефлексов с большими l [7]. Значения полуширин для больших χ определяются главным образом вертикальными краевыми (и смешанными с краевой компонентой) дислокациями с векторами Бюргера $\mathbf{b}_a = \langle 11\bar{2}0 \rangle \mathbf{a}/3$ [8]. Плотности вертикальных винтовых и краевых ПД рассчитывались в рамках мозаичной модели [9] по формуле $N_i = W_i^2 / (4.35b_i^2)$, где $i = c, a$ для ПД с c - и a -компонентами вектора Бюргера соответственно. Кроме того, для исследований ПД использовалась просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ).

Рис. 1 демонстрирует различные законы изменения упругих напряжений во время роста образцов A–D. Исходя из них, можно выделить ряд закономерностей, зависящих от условий роста ЗС и БС AlN. В первую очередь при использовании единичных стехиометрических условий роста ЗС (в образцах A и B) наблюдалась генерация сжимающих напряжений с абсолютными значениями более 0.5 GPa, в то время как в

случае роста ЗС в более азотобогатенных условиях ($F_{Al}/F_{N^*} \sim 0.7$) к концу их роста происходил переход от начальных сжимающих к растягивающим напряжениям (образцы A и B могут быть объяснены следующим: 1) более металлогатенными условиями их роста, при которых избыточные атомы Al встраиваются в межзеренные границы, имеющие более низкий химический потенциал, чем поверхность зерен [10]; 2) остаточными напряжениями несоответствия на границе ЗС/c-сапфир; 3) подавлением процесса коалесценции зерен ЗС из-за избыточного Al в межзеренных границах. Необходимо отметить, что точное определение напряжений в ЗС затруднено из-за небольшой толщины этих слоев, что при погрешности измерений кривизны подложки на уровне 0.02 GPa $\cdot \mu\text{m}$ приводит к наблюдаемой на рис. 1 разнице в значениях напряжений в ЗС образцов A и B. Во время роста БС образца A в условиях сильного Al-обогащения происходила постепенная релаксация сжимающих напряжений, а для других образцов наблюдалось возрастание растягивающих напряжений по мере снижения соотношения F_{Al}/F_{N^*} (вплоть до $\sigma_{gr} = +0.34$ GPa при $F_{Al}/F_{N^*} = 1.06$), т. е. при переходе в относительно более азотобогатенные условия. Такой характер изменения напряжений обусловлен, по-видимому, развитием коалесценции зародышевых островков и снижением влияния избыточного Al на упругие напряжения в слоях по мере снижения соотношения F_{Al}/F_{N^*} , что согласуется с механизмом развития напряжений при островковом росте, предложенным в [11].

Необходимо отметить существенно меньшие растягивающие напряжения (0.34 GPa) в этих слоях по сравнению с напряжениями в несколько GPa, обычно наблюдаемыми в буферных слоях AlN/c-сапфир при их выращивании с помощью высокотемпературных газозафазных технологий [12]. Это позволило в настоящей работе получить БС AlN толщиной до 1.6 μm без растрескивания. Рентгеновские измерения радиуса изгиба (R) образцов показали, что все образцы были сферически выпуклыми (со стороны слоя), что указывает на построение латеральное сжатие слоев (табл. 2) вследствие разницы коэффициентов теплового расширения для AlN и подложки c-сапфира [1].

Измерения рефлекса 0002 по радиусу 2''-образцов показали однородность кристаллического совершенства

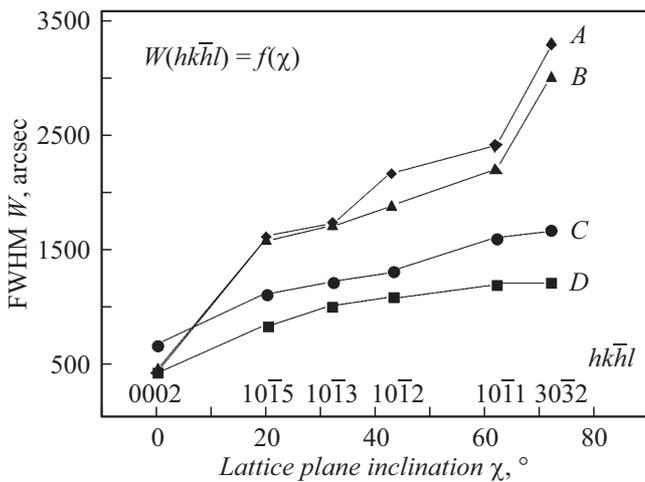


Рис. 2. Зависимости полуширин (FWHM) рефлексов типа $10\bar{1}l$ от угла инклинации χ для темплейтов А–D.

Таблица 2. Рентгенодифракционные измерения темплейтов А–D

Темплейт	R, m	σ_{res}, GPa	$N_c \cdot 10^9, cm^{-2}$	$N_a \cdot 10^9, cm^{-2}$
A	–10.0	–0.83	0.40	32.6
B	–9.8	–0.83	0.44	31.3
C	–7.7	–1.20	0.96	15.6
D	–13.7	–0.76	0.38	8.1

темплейтов, которая не превышала $\pm 3\%$. Известно, что в нитридах преобладают прорастающие в направлении роста дислокации (винтовые, краевые и смешанные) [8], что подтверждается измеренными для образца D значениями W_i асимметричных рефлексов $11\bar{2}4$ и $11\bar{2}4$ (угол между поверхностью образца и рентгеновским лучом меньше или больше брэгговского), которые составляют 340 и 910 arcsec соответственно. Дифракционное отражение имеет форму эллипса в обратном пространстве, большая ось которого параллельна поверхности, что указывает на определяющую роль вертикальных дислокаций в дифракционной картине [13].

Отметим, что значения W_c для всех темплейтов (за исключением образца C) незначительно отличаются друг от друга; следовательно, плотности вертикальных винтовых дислокаций в них составляют $N_c = (0.38–0.44) \cdot 10^9 cm^{-2}$. Однако значение W_a существенно (в 2 раза) снижается при переходе от образца A к образцу D.

На рис. 2 представлены измерения с помощью ДКД для серии рефлексов типа $10\bar{1}l$, а также $30\bar{3}2$ (с $\chi = 72^\circ$). Все зависимости имеют одинаковый характер с тенденцией уменьшения W_a для всех $10\bar{1}l$ от образца A к образцу D. Скачок W_a при переходе от $10\bar{1}1$ к $30\bar{3}2$ может быть связан с уширением дифракционной кривой из-за кривизны образцов с ростом χ . Поэтому в расчетах плотности использовались значения W_a для $(10\bar{1}1)$.

В [7] было найдено, что интерполяционный коэффициент перехода от W_a для $(10\bar{1}1)$ к W_a для $(10\bar{1}0)$ ($\chi = 72^\circ$) равнялся 1.14. Нами этот коэффициент не определялся, и использование в расчетах W_a для $(10\bar{1}1)$ дает несколько заниженные значения N_a .

На рис. 3, а приведено темнопольное ПЭМ-изображение в дифракционном отражении $11\bar{2}0$ для образца A. Наблюдаемое прямолинейное распространение краевых ПД вместо ожидаемого их наклона в этом слое с высокими сжимающими напряжениями может быть объяснено кинетическими ограничениями изгиба дислокаций вследствие низкой температуры роста слоев и их относительно гладкой морфологией поверхности [14,15]. Важно, что отсутствие наклона дислокаций исключает их взаимодействие между собой, в том числе реакции аннигиляции и/или образование дислокационных полупетель, приводящих к фильтрации дислокаций [16]. В отличие от этого на ПЭМ-изображении образца D (рис. 3, б) наблюдается отклонение вертикальных краевых дислокаций от направления роста $[0001]$. Это, скорее всего, связано с меньшими кинетическими ограничениями для изгиба дислокаций вследствие неидеальной поверхностной морфологии растущего слоя. В результате в таких слоях, выращенных в более азотообогащенных условиях, возрастает вероятность наклона дислокаций и, как следствие, усиливается фильтрация ПД. Во время второй стадии роста верхней части БС образца D при повышенных значениях соотношения ростовых потоков до $F_{Al}/F_{N^*} \sim 2.1$ и $T_S = 850^\circ C$ наблюдалось выглаживание поверхности до конечного значения шероховатости 0.7 nm на площади $5 \times 5 \mu m$.

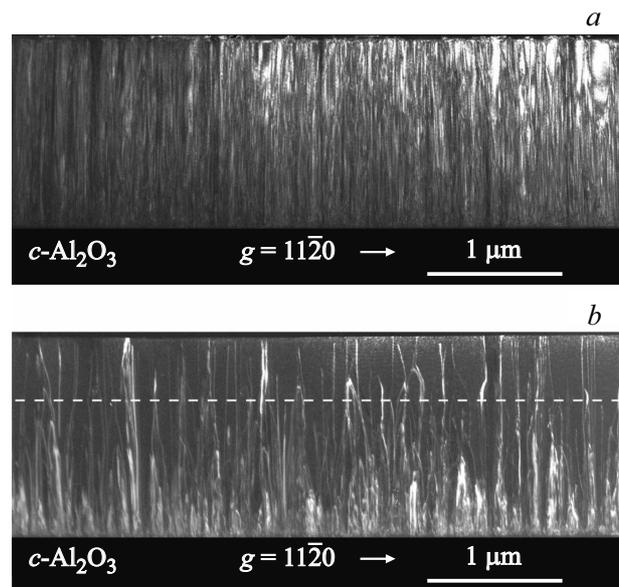


Рис. 3. Темнопольные ПЭМ-изображения образцов А (а) и D (б) с вектором дифракции $g = 11\bar{2}0$, иллюстрирующие поведение краевых и смешанных прорастающих дислокаций. Штриховой линией на части б обозначено начало второй стадии роста БС AlN при температуре $T_S = 850^\circ C$.

Таким образом, методом рентгеновской дифрактометрии и *in situ* многолучевым оптическим измерителем напряжений исследован рост темплейтов AlN/c-сапфир с помощью ПА МПЭ. Показано, что лучшие по кристаллическому качеству темплейты AlN наблюдаются при выращивании ЗС методом ЭПМА с $F_{Al}/F_{N^*} \sim 0.7$, а для выращивания БС методом ММЭ необходимо поддерживать слабые Al-обогащенные условия $F_{Al}/F_{N^*} = 1.06$. В образцах, выращенных в этих условиях, плотности винтовых и краевых ПД составляют $4 \cdot 10^8$ и $8 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ соответственно. Для выглаживания морфологии поверхности БС до уровня шероховатости 0.7 nm в конце роста необходимо использовать более металлообогащенные условия роста ($F_{Al}/F_{N^*} \sim 2.1$) при высоких температурах подложки ($T_S = 850^\circ\text{C}$).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Properties of group III nitrides / Eds J.H. Edgar. London: INSPEC, 1994. 302 p.
- [2] Faleev N., Lu H., Schaff W.J. // J. Appl. Phys. 2007. V. 101. P. 093516.
- [3] Nechaev D.V., Aseev P.A., Jmerik V.N., Brunkov P.N., Kuznetsova Y.V., Sitnikova A.A., Ratnikov V.V., Ivanov S.V. // J. Cryst. Growth. 2013. V. 378. P. 319–322.
- [4] Jmerik V.N., Nechaev D.V., Ivanov S.V. // Molecular beam epitaxy: from research to mass production. 2nd ed. Elsevier, 2018. P. 135–179.
- [5] Золотухин Д.С., Нечаев Д.В., Иванов С.В., Жмерик В.Н. // Письма в ЖТФ. 2017. Т. 43. В. 5. С. 60–67.
- [6] Srikant V., Speck J.S., Clarke D.R. // J. Appl. Phys. 1997. V. 82. P. 4286–4295.
- [7] Heinke H., Kirchner V., Einfeldt S., Hommel D. // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 77. P. 2145–2147.
- [8] Moram M.A., Vickers M.E. // Rep. Prog. Phys. 2009. V. 72. P. 036502.
- [9] Metzger T., Höppler R., Born E., Ambacher O., Stutzmann M., Stömmel R., Schuster M., Göbel H., Christiansen S., Albrecht M., Strunk H.P. // Phil. Mag. A. 1998. V. 77. P. 1013–1025.
- [10] Sheldon B.W., Rajamani A., Bhandari A., Chason E., Hong S.K., Beresford R. // J. Appl. Phys. 2005. V. 98. P. 043509.
- [11] Nix W.D., Clemens B.M. // J. Mater. Res. 1999. V. 14. P. 3467–3473.
- [12] Raghavan S., Redwing J.M. // J. Appl. Phys. 2004. V. 96. P. 2995–3003.
- [13] Кюмм Р.Н., Ратников В.В., Мосина Г.Н., Щеглов М.П. // ФТТ. 1999. Т. 41. В. 1. С. 30–37.
- [14] Romanov A.E., Speck J.S. // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 83. P. 2569–2571.
- [15] Cantu P., Wu F., Waltereit P., Keller S., Romanov A.E., DenBaars S.P., Speck J.S. // J. Appl. Phys. 2005. V. 97. P. 103534.
- [16] Mathis S.K., Romanov A.E., Chen L.F., Beltz G.E., Pompe W., Speck J.S. // J. Cryst. Growth. 2001. V. 231. P. 371–390.