## НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»

На правах рукописи

Mie U.

МАЙБОРОДА Иван Олегович

# МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СЛОЕВ AIN И AIGaN В АММИАЧНОЙ МОЛЕКУЛЯРНО-ЛУЧЕВОЙ ЭПИТАКСИИ

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

### ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель кандидат физико-математических наук Занавескин Максим Леонидович

Москва – 2018

## Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	5
1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	13
1.1. Краткая историческая справка о развитии нитрилной полупроволниковой	
электроники	15
1.1.1. Ранние исспедования	15
1.1.2. Появление и развитие GaN HEMT.	17
1.1.3. Развитие методов молекулярно-лучевой эпитаксии.	18
1.2. Свойства нитридов, GaN HEMT и их применения.	21
<ol> <li>1.2.1. Транзисторы для мощной СВЧ электроники.</li> </ol>	21
1.2.2. Объемные свойства нитридов.	25
1.2.3. Структура нитридов и поляризационные эффекты.	27
1.2.4. Свойства тройных растворов.	29
1.2.5. Двумерный электронный газ и устройство GaN HEMT.	30
1.2.6. Связь между характеристиками GaN HEMT, их конструкцией и свойствами	
нитридов (краткое обобщение).	32
1.3. Получение нитридных гетероструктур для GaN HEMT.	34
1.3.1. Подложки для эпитаксии нитридов.	34
1.3.2. Методы роста.	35
1.3.3. Дефекты морфологии и структуры и их влияние на свойства GaN HEMT.	36
1.3.4. Влияние ростовых параметров на свойства кристаллов. Конструкции	
гетероструктур для НЕМТ.	39
1.3.5. Проблемы роста GaN HEMT – структур на подложках сапфира методом	
аммиачной МЛЭ.	42
1.3.5. Выводы по разделу.	44
1.4. Кинетическое описание роста нитридных пленок.	45
1.4.1. Модель поверхности реальных кристаллов и протекающих на ней элементарни	ЫΧ
реакций.	46
1.4.2. Температура роста и качество эпитаксиальной пленки. Почему сложно получи	IТЬ
эпитаксиальную пленку GaN высокого качества?	47
1.4.3. Особенности кинетики роста нитридных пленок: кинетическая блокада,	
	50
1433 Метаци-обогашенный и азот-обогашенный режимы роста	50
1.4.4. Эффект сурфактанта, усидение поверхностной полвижности адатомов	51
1 4 5 Кинетика формирования пленок тройных соединений нитридов	53
1.4.6. Выводы по разделу.	55
1.5. Выводы из литературного обзора, цель и задачи работы.	56
1.5.1. Выводы из обзора.	56
1.5.2. Цель работы.	57
1.5.3. Задачи работы.	57
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МЕТОЛЫ	
ИССЛЕДОВАНИЯ.	58

<ul> <li>2.1. Экспериментальные методы.</li> <li>2.1.1. Общая идеология экспериментальных исследований.</li> <li>2.1.2. Выращивание образцов.</li> <li>2.1.3. In situ методы контроля пленок.</li> <li>2.1.4. Ex situ методы исследования свойств образцов.</li> </ul>	58 58 59 61 64
<ul> <li>2.2. Методы теоретического анализа.</li> <li>2.2.1. Элементарные реакции.</li> <li>2.2.3. Модель адсорбционного слоя.</li> <li>2.2.4. Простейшая атомистическая модель поверхности</li> <li>2.2.5. Вероятность элементарных реакций.</li> <li>2.2.6. Метод самосогласованного поля, принципы построения кинетических уравнен</li> </ul>	67 67 68 68 69 ний. 70
2.2.7. Кинетическая модель роста пленок бинарных соединений АЗ-В5.	73
ГЛАВА 3. POCT ALN НА ПОДЛОЖКАХ САПФИРА	76
3.1. Формирование пленок AlN при различных ростовых условиях. 3.1.1. Эволюция дифракционной картины RHEED в процессе осаждения AlN при различных параметрах.	77 77
3.1.2. Исследование рельефа AlN методом ACM.	79
3.1.2. Просвечивающая электронная микроскопия.	82
3.1.3. Данные рентгеновской дифракции.	83
<ul><li>3.2. Анализ полученных экспериментальных данных.</li><li>3.2.1. Природа холмиков на поверхности AlN.</li><li>3.2.2. Интерпретация данных RHEED.</li></ul>	83 83 84
3.3. Влияние начальных стадий роста AlN на плотность доменов инвертированной полярности.	86
3.4. Модель формирования зародышевых островков AlN на поверхности сапфира.	89
3.5. Двухстадийный рост AlN на сапфире.	92
3.6. Выводы по главе.	93
ГЛАВА 4 РОСТ ПЛЕНОК ALGAN МЕТОДОМ АММИАЧНОЙ МЛЭ В УСЛОВИЯХ СИЛЬНОЙ ДЕСОРБЦИИ ГАЛЛИЯ	95
<ul> <li>4.1. Рост высокотемпературных пленок AlGaN в условиях сильной десорбции галлия.</li> <li>4.1.1. Дифракция быстрых электронов и лазерная интерферометрия.</li> <li>4.1.2. Рентгеновская дифракция.</li> <li>4.1.3. Атомно-силовая микроскопия.</li> <li>4.1.4. Просвечивающая электронная микроскопия.</li> </ul>	96 96 96 97 98
4.2. Сопоставление экспериментальных данных для AlN и AlGaN.	100
<ul> <li>4.3. Зависимость скорости роста и состава AlGaN от температуры – эксперимент и кинетическая модель.</li> <li>4.3.1. Эксперимент по определению зависимости скорости роста от температуры.</li> <li>4.3.2. Связь между скоростью роста и составом AlGaN при различных температурах роста и одинаковых потоках металлов.</li> </ul>	102 102 102

4.3.3. Аналитическое описание роста AlGaN на основе кинетического подхода.	104
4.4. Усиление латеральной компоненты роста за счет селективности испарения галлия различных участков поверхности.	ас 110
4.5. Разделение фаз и эффект сурфактанта в аммиачных методах роста нитридов.	112
4.6. Влияние галлия на рост AlN методом аммиачной МЛЭ при температурах больше 1100°С.	117
4.7. Обсуждение результатов главы и выводы.	120
ГЛАВА 5. ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ С ДВУМЕРНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ГАЗОМ И ТВГ. НА ИХ ОСНОВЕ	ІЭ 123
<ul><li>5.1. Формирование гетеростурктур с двумерным газом.</li><li>5.1.1. Выбор архитектуры.</li><li>5.1.2. Конструкция образцов и их получение.</li></ul>	124 124 124
<ul><li>5.2. Морфология и структура образцов.</li><li>5.2.1. Морфология поверхности.</li><li>5.2.2. Эволюция дислокаций в слоях гетероструктур.</li></ul>	126 126 128
<ul> <li>5.3. Электрофизические измерения.</li> <li>5.3.1. Концентарция и подвижность зарядов в двумерном электронном газе.</li> <li>5.3.2. Токи насыщения и токи объемных утечек.</li> <li>5.3.3. Тестовые транзисторы и их СВЧ параметры.</li> </ul>	129 129 131 132
<ul><li>5.4 Влияние ИД.</li><li>5.4.1. Наследование ИД.</li><li>5.4.2. Влияние ИД на утечки.</li></ul>	133 133 135
5.5. Основные результаты и выводы главы.	135
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	137
БЛАГОДАРНОСТИ	139
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	140

#### Введение

Работа посвящена исследованию механизмов роста эпитаксиальных пленок и гетероструктур широкозонных нитридных полупроводников методом аммиачной молекулярно-лучевой эпитаксии с целью улучшения эксплуатационных характеристик транзисторов с высокой подвижностью электронов для СВЧ электроники.

Изобретение транзисторов с высокой подвижностью электронов (high-electronmobility transistor – HEMT) стало значительной вехой в развитии полупроводниковой микроэлектроники. НЕМТ представляет собой полевой транзистор, в котором проводящим каналом выступает не легированный полупроводник, а двумерный электронный газ, формирующийся в квантовой яме на границе двух полупроводников с различной шириной запрещенной зоны. Первые HEMT были реализованы в гетероструктурах GaAs/AlGaAs. Успехи в синтезе качественных пленок широкозонных нитридных полупроводников AlN, GaN, InN (ширина запрещенной зоны 5,2 эВ, 3,4 эВ и 0,7 эВ, соответственно) и их твердых растворов позволили в 1990-х годах создать HEMT на основе гетероструктур GaN/AlGaN. Для НЕМТ ключевым свойством нитридов стало наличие сильно выраженных эффектов спонтанной и пьезоэлектрической поляризации, которые позволяют получать в гетероструктурах на их основе двумерный электронный газ со слоевой концентрацией носителей более 10<sup>13</sup> см<sup>-2</sup>. Благодаря высоким значениям пробивных полей, скорости насыщения и концентрации электронов в проводящем канале, GaN HEMT обеспечивают сочетание удельных мощностей и частот работы, которые недоступны при использовании прочих полупроводников.

В качестве подложек для роста нитридов преимущественно используются сапфир, кремний и карбид кремния, которые рассогласованы с GaN по величинам коэффициентов температурного расширения (КТР) и параметров решетки. В данной работе использовались подложки сапфира, которые одновременно имеют низкую относительно карбида кремния, стоимость и меньшее рассогласование параметров решетки, чем кремний, КТР сапфира отличается от КТР GaN примерно на ту же величину, что и КТР кремния, но в большую сторону, поэтому использование сапфировых подложек не приводит к растрескиванию гетероструктур при охлаждении. Главным недостатком сапфировых подложек является низкая теплопроводность, однако они продолжают использоваться из-за перечисленных выше достоинств и применяются для исследований, создания маломощных CBЧ усилителей, малошумящих CBЧ усилителей, логических схем и, разумеется, светодиодных устройств. Кроме того, развитие технологий создания поверхностного теплоотвода (например, с помощью флип-чип монтажа) могут сделать GaN HEMT на сапфире конкурентоспособными в области мощных CBЧ и силовых устройств. Гетероструктуры для GaN HEMT выращиваются преимущественно методами газофазного осаждения из металлорганических соединений (MOCVD), плазменной молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) и аммиачной МЛЭ. Аммиачная МЛЭ является самым молодым и наименее исследованным методом роста из перечисленных, из-за чего полученные с его помощью гетероструктуры уступают пленкам, выращенным с помощью MOCVD и плазменной МЛЭ [1]. При росте на подложках сапфира основной проблемой аммиачной МЛЭ является несамостоятельность: для роста конкурентоспособных структур высокого качества приходится использовать темплейты (заготовки) со слоями GaN, изготовленные другими методами (преимущественно, MOCVD). Пленки, выращенные исключительно аммиачной МЛЭ, имеют больше структурных дефектов и более развитую морфологию. При изготовлении приборов на таких структурах наблюдается широкий спектр негативных эффектов, в числе которых снижение выходной мощности, предельных частот и усиливающих характеристик устройств, увеличение токов утечек через затвор и приборную изоляцию.

Перспективным направлением преодоления этих трудностей является использование высокотемпературных буферных слоев на основе AlN. Предметом диссертации стали четыре группы нерешенных в данном направлении задач:

А) Из-за полярной структуры в нитридных пленках могут формироваться специфические структурные дефекты с инвертированной решеткой, называемые доменами инвертированной полярности, или инвертированными доменами (ИД) [2]. В АІ-полярных пленках AIN, выращиваемых методом аммиачной МЛЭ на подложках сапфира, ИД выходят на поверхность в виде холмиков, чем ухудшают морфологию пленок [3]. Кроме того, границы ИД являются электрически активными и влияют на электрофизические характеристики гетероструктур и приборов на их основе [4]. Таким образом, существует потребность в поиске подходов снижения количества ИД в пленках AIN, выращиваемых методом аммиачной МЛЭ на подложках сапфира.

Б) Из-за конструкционных особенностей ростового оборудования для улучшения рельефа и структурного качества пленок AlN нельзя использовать более высокие температуры роста. Это делает актуальным изучение возможности использования эпитаксиальных сурфактантов – веществ, которые слабо встраиваются в растущие кристаллы, но позволяют получить более качественные пленки, не повышая ростовую температуру [5]. В частности, добавление прекурсора галлия при росте AlN методом MOCVD улучшает рельеф и структурное совершенство получаемых пленок [6]. В аммиачной МЛЭ возможность использования галлия в качестве сурфактанта еще не проверялась.

Изучение галлия в качестве сурфактанта для роста AlN методом аммиачной МЛЭ интересно не только благодаря практическим перспективам. Существующие объяснения действия сурфактантов в аммиачных методах являются противоречивыми. В ряде работ [1, 6, 7] полагается, что сурфактанты в MOCVD и аммиачной МЛЭ действуют по механизму, который установлен, например, для сурьмы при росте пленок Si/Ge: атомы сурьмы (сурфактант) формируют сплошное покрытие поверхности, чем снижают величину барьеров диффузии для адатомов кремния и галлия, т.е. увеличивают их поверхностную подвижность [5]. Данное объяснение, однако, не является удовлетворительным, поскольку условия роста MOCVD и аммиачной МЛЭ в упомянутых работах исключают формирование сплошного слоя атомов сурфактанта на поверхности пленок.

В) Более высокие температуры роста слоев AlGaN должны способствовать улучшению их морфологии и структуры, однако, при повышении температуры формирования AlGaN галлий начинает активно испаряться с поверхности пленки, что приводит к зависимости состава и скорости роста таких слоев от температуры [8]. Рост пленок AlGaN в подобных условиях слабо изучен и, как следствие, практически не применяется.

Г) Улучшение отдельных структурных и морфологических характеристик нитридных пленок может иметь неоднозначные последствия. В целом, улучшение структурных и морфологических свойств гетероструктур должно улучшать характеристики приборов на их основе, однако практика показывает, что это зачастую не так. Например, рост нитридных пленок при параметрах, способствующих снижению плотности проникающих дислокаций в них, может приводить к диффузии примесных атомов из подложки или возникновению атомных вакансий, которые проявляют электрическую активность и могут делать структуры непригодными для создания приборов. В подобной ситуации необходимо установить, какое влияние оказывает изменение свойств эпитаксиальных гетероструктур на характеристики GaN HEMT на их основе.

Целью данной работы являлось исследование механизмов роста высокотемпературных пленок AlN и AlGaN методом аммиачной МЛЭ на подложках сапфира для получения буферных слоев низкой дефектности и создания на их основе GaN НЕМТ для СВЧ устройств миллиметрового диапазона.

В соответствии с поставленной целью в работе решались следующие задачи:

– Систематическое комплексное изучение слоев AlN и AlGaN, выращенных методом аммиачной МЛЭ на подложках сапфира при температурах более 1000°С.

 Изучение возможности использования галлия в качестве сурфактанта при росте слоев AlN для улучшения их морфологии и структуры.

 Изготовление гетероструктур для GaN HEMT с разными буферными конструкциями и изучение влияния морфологии и структуры буферных слоев на характеристики HEMT.

#### Научная новизна

1. Впервые установлено, что за счет варьирования степени нитридизации подложки сапфира, температуры подложки и потока аммиака при росте AlN методом аммиачной МЛЭ можно контролируемо менять плотность инвертированных доменов (ИД) в AlN более чем на 4 порядка. Показано, что количество ИД в AlN на сапфире определяется кинетикой роста зародышевых слоев, и для его уменьшения необходимо выбирать ростовые параметры, способствующие формированию более плотного и однородного покрытия поверхности зародышевыми островками.

2. При исследовании слоев AlGaN, выращенных методом аммиачной МЛЭ в условиях сильной десорбции галлия, впервые обнаружен эффект усиления латеральной компоненты роста за счет селективного формирования фазы AlGaN, обогащенной галлием, вблизи морфологических неоднородностей (островков, ступеней). Обнаруженный эффект приводит к формированию более гладких пленок и снижению плотности винтовых дислокаций в них.

3. Впервые предложена кинетическая модель зависимости скорости роста AlGaN от температуры осаждения в условиях сильной десорбции галлия, которая также описывает обнаруженный эффект усиления латеральной компоненты роста.

4. Впервые показано, что домены инвертированной полярности в буферных слоях AlN гетероструктур для GaN HEMT наследуются последующими слоями, а с ростом их числа растут токи утечек по межприборной изоляции. За счет снижения плотности ИД токи утечек были снижены с 10 мА/мм при напряжениях менее 10 В до менее 10 мкА/мм при напряжениях 80 В.

#### Практическая значимость

В работе получен ряд результатов, имеющих практическую значимость:

– Методом аммиачной МЛЭ на подложках сапфира получены слои AlN со среднеквадратичной шероховатостью 2 Å для участков размером 10×10 мкм и плотностью инвертированных доменов менее 10<sup>6</sup> см<sup>-2</sup>. Результат достигнут за счет разработанной в работе методики подавления ИД и использования галлия в качестве активной ростовой добавки для улучшения морфологии поверхности и кристаллического качества AlN.

– Продемонстрированы гетероструктуры для GaN HEMT, выращенные методом аммиачной МЛЭ на сапфировых подложках, в которых достигнута плотность токов насыщения более 1,5 А/мм при слоевом сопротивлении двумерного проводящего канала до 220-240 Ом, что соответствует характеристикам лучших структур, получаемых на подложках сапфира методом MOCVD. По морфологическим характеристикам полученные образцы не уступают гетероструктурам, выращиваемым методом аммиачной МЛЭ на MOCVD GaN темплейтах.

– Утечки по межприборной изоляции в нитридных гетероструктурах, выращенных на подложках сапфира методом аммиачной МЛЭ, снижены с 10 мА/мм при напряжениях менее 10 В до менее 10 мкА/мм при напряжениях 80 В за счет снижения числа инвертированных доменов.

– Практическая значимость и применимость результатов работы подтверждается заключением комиссии по приемке ОКР «Многоцветник – 45» (контракт от 06.03.2014 №144111.169999.11.076 с Минпромторгом России). В заключении сочтено возможным в последующих работах использование гетероструктур, представленных в данной диссертационной работе, для изготовления МИС СВЧ, разработанных в рамках ОКР «Многоцветник – 45».

#### Положения, выносимые на защиту

1. Показано, что количество инвертированных доменов (ИД) в AlN на сапфире определяется кинетикой роста зародышевых слоев, и для его уменьшения необходимо выбирать ростовые условия зародышевых слоев, способствующие формированию большего числа зародышевых островков: высокую степень нитридизации сапфировой подложки, высокий поток аммиака и температуру подложки не более 1020°C.

2. При росте AlGaN методом аммиачной МЛЭ в условиях значительной десорбции галлия при температурах более 1000 °C происходит усиление латеральной компоненты роста пленки, что приводит к стимуляции двумерного роста пленки, снижению плотности проникающих винтовых дислокаций и образованию более гладкой поверхности. Механизм усиления латеральной компоненты роста реализуется за счет селективного удержания галлия границами морфологических неоднородностей (островков, ступеней и других) и формирования обогащенной галлием фазы AlGaN.

3. Зависимость скорости роста пленок AlGaN в условиях десорбции галлия описывается кинетической моделью на основе уравнения Вигнера-Поляни. Эффект усиления латеральной скорости роста, возникающий благодаря более высокой энергии связи атомов галлия с AlN у поверхностных дефектов, также описывается этой моделью. Разница

энергий связи атомов галлия с поверхностью AlN на гладких участках и в границах поверхностных дефектов составляет 0,3 эВ, что независимо подтверждено анализом экспериментальных данных с помощью кинетической модели и расчетами из первых принципов.

4. Инвертированные домены в начальных слоях AlN наследуются последующими слоями гетероструктур, а границы ИД выступают в роли каналов паразитной проводимости. Снижение количества ИД позволяет снизить токи утечек по межприборной изоляции гетероструктур на несколько порядков: с 10 мА/мм при напряжениях менее 10 В до менее 10 мкА/мм при напряжениях 80 В.

#### Личный вклад диссертанта

В ходе изложенных в работе исследований автор:

– участвовал в постановке задач исследований и выборе методов их решения;

– разрабатывал подходы получения нитридных пленок и архитектуры гетероструктур, выращиваемых методом аммиачной МЛЭ;

 – участвовал в разработке комплексной методологии исследования нитридных пленок и гетероструктур методами атомно-силовой микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской дифрактометрии;

– проводил ростовые процессы методом МЛЭ, включавшие подготовку образцов к росту и изучение ростовых процессов in situ методами, доступными для МЛЭ.

Автором были предложены и разработаны теоретические модели:

– кинетическая модель описывающая зависимость скорость роста AlGaN от температуры;

 – кинетическая модель, описывающая влияние величины потока аммиака на кинетику формирования зародышей AlN на подложке сапфира;

– модель механизма усиления латеральной компоненты роста при формировании пленок AlGaN в условиях сильной десорбции галлия.

Автор также участвовал в постановке задачи для проведения численных расчетов из первых принципов, в которых был проведен анализ стабильности поверхностных конфигураций атомов и получена оценка энергий связи атомов галлия с пленкой AlN.

#### Достоверность результатов

Обоснованность и достоверность результатов и выводов диссертационной работы подтверждаются использованием взаимодополняющих экспериментальных методик и многократной воспроизводимостью экспериментов. Сформулированные в

диссертационной работе научные положения и выводы непротиворечивы и согласуются с фундаментальными физическими принципами. Достоверность предложенных в работе теоретических моделей подтверждается согласием расчетов, проведенных на их основе, с экспериментальными данными. Достоверность моделей роста AlGaN в условиях сильной десорбции галлия дополнительно подтверждена совпадением результатов расчетов с результатами численного моделирования из первых принципов.

#### Апробация результатов работы

Основные результаты диссертации опубликованы в рецензируемых журналах и докладывались на конференциях:

• «Нитриды галлия, индия и алюминия – структуры и приборы» (Москва, июнь 2013; Санкт-Петербург, март 2015; Москва – февраль 2017),

- «Научная сессия НИЯУ МИФИ-2013» (Москва, февраль 2013),
- «XIII Курчатовская молодежная научная школа» (Москва, октябрь 2015);
- "Мокеровские чтения" (Москва, май 2014 и май 2016);

• Первый Российский кристаллографический конгресс "От конвергенции наук к природоподобным технологиям" (Москва, ноябрь 2016)

• Отчетная конференция по проектам РФФИ мол\_эв\_а (Москва, ноябрь 2016)

#### Основные публикации автора:

1. L.L. Lev, **I.O. Maiboroda**, M.–A. Husanu, E.S. Grichuk, N. K. Chumakov, I.S. Ezubchenko, I.A. Chernykh, X. Wang, B. Tobler, T. Schmitt, M.L. Zanaveskin, V.G. Valeyev, V.N. Strocov. "k-Space imaging of anisotropic 2D electron gas in GaN/GaAlN high-electron-mobility transistor heterostructures" // Nature Communications, vol. 9, p. 2653, 2018

2. **I.O. Mayboroda**, A.A. Knizhnik, Yu.V. Grishchenko, I.S. Ezubchenko, M.L. Zanaveskin, O.A. Kondratev, M.Yu. Presniakov, B.V. Potapkin, and V.A. Ilyin. "Growth of AlGaN under the conditions of significant gallium evaporation: Phase separation and enhanced lateral growth" // Journal of Applied Physics, vol. 122, p. 105305, 2017

3. **И.О. Майборода**, И.С. Езубченко, Ю.В. Грищенко, М.Ю. Пресняков, М.Л. Занавескин. "Рост эпитаксиальных высокотемпературных слоев AlN (AlGaN) на подложках сапфира методом аммиачной молекулярно-лучевой эпитаксии" // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, No 11, с. 31, 2017

4. **И.О. Майборода**, Ю.В. Грищенко, И.С. Езубченко, И.С. Соколов, И.А. Черных, А.А. Андреев, М.Л. Занавескин. "Туннельный ток во встречных диодах Шоттки,

образованных контактами между вырожденным GaN n-типа и металлом" // Физика и техника полупроводников, том 52, с. 630, 2018

5. Ю.В. Грищенко, И.С. Езубченко, М.Л. Занавескин, **И.О. Майборода**, М.Ю. Пресняков. "Формирование высокотемпературных слоев AlN и AlGaN на подложках сапфира методом аммиачной молекулярно-лучевой эпитаксии" // Журнал радиоэлектроники, №1, 2016

6. А.А. Андреев, Ю.В. Грищенко, И.С. Езубченко, М.Л. Занавескин, **И.О. Майборода**, М.А. Рудик, Ю.В. Федоров. "Изучение влияния дефектов в зародышевых слоях AlGaN на утечки в гетероструктурах для транзисторов с высокой подвижностью электронов" // Журнал радиоэлектроники, №1, 2015

7. **И.О. Майборода**, А.А. Андреев, П.А. Перминов, Ю.В. Федоров, М.Л. Занавескин. "Селективный рост невжигаемых омических контактов к двумерному электронному газу в транзисторах с высокой подвижностью электронов на основе гетеропереходов GaN/AlGaN методом молекулярно-пучковой эпитаксии" // Письма в журнал технической физики, том 4, №11, с. 80, 2014

#### Объем и структура диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 149 страницах, содержит 38 иллюстраций и список цитируемой литературы из 134 наименований.

#### 1. Обзор литературы

Суть представленной работы состоит в поиске способов улучшения качества нитридных гетероструктур для мощных высокочастотных GaN HEMT путем изучения свойств и механизмов формирования эпитаксиальных пленок нитридов. Еще в 1960-х годах стали очевидны перспективы использования нитридов в опто- и микроэлектронных устройствах. Однако, на всем пути своего становления нитридная электроника сталкивалась с проблемой недостаточного качества доступных для практического использования гетероструктур. Развитие данной области происходило нелинейно и достаточно непредсказуемо: экспериментальный прогресс зачастую опережал теоретическое понимание свойств нитридов. Это касалось даже фундаментальных физических аспектов. Например, причины формирования двумерного электронного газа в нитридных гетероструктурах были окончательно установлены только через несколько лет после создания первого нитридного транзистора с двумерным проводящим каналом.

На текущий момент похожая ситуация наблюдается в понимании механизмов формирования нитридных пленок эпитаксиальными методами. Процессы роста нитридов характеризуются значительной сложностью. Формирование пленок происходит при участии многих компонент и включает многостадийные химические реакции. Сильное влияние на процесс роста оказывают используемые подложки, методы роста и параметры осаждения. Ситуация дополнительно осложняется тем, что сами структуры могут иметь существенно различную архитектуру, количество слоев, их состав и толщину, причем каждый из слоев оказывает влияние на свойства всей структуры в целом. Результаты исследований, посвященных росту нитридов, зачастую противоречат друг другу, а многие объяснения наблюдаемых эффектов являются феноменологическими или имеют вид эмпирических обобщений.

Из-за очевидных коммерческих перспектив использования нитридов и широкого спектра практических областей, в которых их применение обещает существенный прогресс, эти материалы всесторонне исследовались сотнями независимых коммерческих компаний и научных коллективов по всему миру. В результате, на сегодняшний день по этой тематике опубликовано действительно огромное количество работ. Их общее число уже составляет десятки тысяч и продолжает расти. Приведенный далее аналитический обзор научных публикаций представляет собой попытку краткого обобщения и систематизации основных результатов, имеющих непосредственное отношение к задачам диссертации. Также рассмотрены работы, которые оказали определяющее влияние на развитие всего направления. Обзор построен так, чтобы кратко, но при этом достаточно ясно и емко представить:

- общую картину, сложившуюся в области нитридной электроники;

- основные концепции и модели, используемые в исследовании;

– роль задач данной работы в общем контексте развития нитридной электроники.

Обзор разбит на 5 основных разделов:

- В разделе **1.1** кратко рассмотрена история возникновения нитридной электроники и выделены определяющие работы, способствовавшие ее развитию.

- В разделе **1.2** более детально рассматриваются свойства нитридов, делающие их наиболее перспективными полупроводниками для мощной высокочастотной электроники, принципы работы GaN HEMT на базе нитридных гетероструктур, а также связь между характеристиками HEMT, их топологией и некоторыми параметрами гетероструктур.

- В разделе **1.3** проводится обзор методов и подходов формирования нитридных гетероструктур, рассматриваются проблемы, связанные с использованием рассогласованных подложек и влияние морфологических и структурных дефектов на характеристики НЕМТ.

- Раздел **1.4** посвящен теоретическим моделям и механизмам формирования эпитаксиальных пленок нитридов.

- В разделе 1.5 даются краткие выводы по обзору, на основе которых формулируются цели и задачи работы.

1.1. Краткая историческая справка о развитии нитридной полупроводниковой электроники.

#### 1.1.1. Ранние исследования.

Первоначально нитриды индия, галлия и алюминия привлекли внимание исследователей как перспективные материалы для оптоэлектроники. AlN, GaN и InN являются прямозонными полупроводниками с шириной запрещенной зоны 5,2 эВ, 3,4 эВ и 0,7 эВ, соответственно (изначально, для InN было получено неверное значение 2 эВ). Данные вещества могут образовывать непрерывный ряд твердых растворов, в которых ширина запрещенной зона почти линейно зависит от мольной доли AlN, GaN и InN и может контролироваться составом кристалла. Таким образом, реализация светодиодов на основе нитридных полупроводников открывала возможности для того, чтобы перекрыть ближний ближний инфракрасный, видимый И ультрафиолетовый диапазоны спектра электромагнитного излучения.

Для создания эффективных твердотельных излучателей видимого и ультрафиолетового диапазона на основе нитридных полупроводников было крайне важно сформировать качественные монокристаллы и иметь возможность контролировать их проводимость. Долгое время, однако, получить кристаллы нитридов достаточно высокого качества не удавалось. Это ограничение в течение многих лет не позволяло нитридной микро- и оптоэлектронике развиваться [9].

Получение объемных нитридных кристаллов равновесными методами связано с рядом трудностей, поэтому для решения данной задачи пришлось адаптировать методы эпитаксиального роста. В 1969 году монокристаллы нитрида галлия удалось получить методом гидридной газофазной эпитаксии (HVPE) на подложках сапфира [10]. При исследовании полученных образцов было установлено, GaN является что полупроводником прямозонного типа с шириной запрещенной зоны порядка 3,4 эВ при комнатной температуре. Полученный результат активизировал исследования нитридов. В 1971 году была продемонстрирована оптически стимулированная эмиссия из GaN при 2 К [11], а также был анонсирован первый синий светодиод на основе структуры металл-изолятор-полупроводник [12]. Позже, в 1974 году, удалось точно определить величину запрещенной зоны в GaN [13]. Между тем, все получаемые в то время пленки GaN обладали крайне развитым рельефом и содержали трещины. Высокая дефектность пленок так же была причиной высокой концентрации остаточных доноров, что не позволяло контролировать проводимость получаемых слоев. До первой половины 1980-х годов в литературе не появлялось сообщений о существенном прогрессе в улучшении качества пленок GaN, и в результате значительная доля исследователей потеряла интерес к

нитридным полупроводникам, что отразилось в снижении числа публикаций [14] (Рисунок 1.1а).

Прорыв в данной области удалось осуществить благодаря усилиям группы японских исследователей, позже удостоенных Нобелевской премии. В 1974 году Исаму Акасаки впервые получил пленки GaN методом молекулярно-лучевой эпитаксии. В 1975 году Акасаки был присужден грант от Министерства международной торговли и промышленности Японии, и уже в 1978 году им и его группой были продемонстрированы синие светодиоды упрощенной конструкции с эффективностью 0,12%, что было самым высоким показателем на то время [14]. Коммерческое производство данных устройств так и не было налажено по причине низкой эффективности и ряда слабо контролируемых технологических моментов.



**Рисунок 1.1.** (а) число публикаций, посвященных нитридным полупроводникам с 1960-х по 2000-е годы; (б) пленки GaN, полученные без (сверху) и с использованием холодных зародышевых слоев (снизу) [14].

Несмотря на снижающийся в начале 1980-х годов интерес к нитридам группа Акасаки продолжала активные исследования. Уверенность Акасаки в возможности создания энергоэффективных приборов на основе нитрида галлия укрепилась после находки его коллег, которые обнаружили на стенках ростовой камеры скопления иглоподобных монокристаллов GaN. Эти кристаллы демонстрировали довольно высокую излучательную эффективность [14]. Поскольку была очевидна необходимость улучшения качества пленок GaN, исследователи сосредоточили свои усилия именно в этом направлении. Было

известно, что качество эпитаксиальных пленок и их свойства в значительной степени определяются методом их роста. Благодаря низкой интенсивности обратных реакций в процессе роста пленок, возможности контролировать толщину слоев, их состав и степень легирования был выбран метод газофазной эпитаксии из металлорганических соединений (MOCVD). В качестве подложек использовались пластины сапфира, рассогласованные с GaN по параметру решетки на 14%. Из-за значительного рассогласования параметров решеток сапфира и нитрида галлия, многочисленные попытки получить качественные эпитаксиальные слои не давали желаемого результата. Было решено ввести в структуру тонкий переходный слой материала, который по своим свойствам занимал бы промежуточное положение между сапфиром и GaN. Для этих целей был использован тонкий слой AIN, осажденный на поверхность сапфира при относительно низкой для MOCVD температуре. После ряда попыток в 1985 году группе Акасаки удалось впервые в мире получить высококачественные однородные монокристаллические пленки GaN (Рисунок 1.1.б) [15]. Ряд дополнительных исследований подтвердил значительное улучшение качества пленок за счет использования холодного слоя AIN: снижение плотности дислокаций до  $10^8 - 10^9$  см<sup>-2</sup>, подвижность электронов в объеме GaN на уровне 700 см<sup>3</sup>/(В×с), отсутствие трещин, ямок, оптически гладкая поверхность, интенсивная люминисценция и уровень остаточных донорных примесей менее 10<sup>16</sup> см<sup>-3</sup> [16–20]. В 1989 году был обнаружен способ получения GaN с *р*-типом проводимости за счет введения и активации примеси магния, после чего был сразу же получен первый в мире синий светодиод на нитридных широкозонных полупроводниках на основе р-п переходов [21]. Уже в 1990 году при комнатной температуре была получена эмиссия в ультрафиолетовом диапазоне длин волн [22]. В 1991 году было показано, что вместо зародышевых слоев AIN могут также быть использованы низкотемпературные зародышевые слои GaN [23].

Достигнутые в конце 1980-х годов результаты стали толчком к последующему бурному развитию нитридной оптоэлектроники. Параллельно, наличие возможности получать достаточно качественные эпитаксиальные слои GaN открыло перспективы для использования нитридных полупроводников в микроэлектронных устройствах.

#### 1.1.2. Появление и развитие GaN HEMT.

В работе [24] было обнаружено увеличение подвижности свободных электронов на гетерогранице GaN/AlGaN, которое было связано с формированием двумерных квантовых ям по аналогии со структурами GaAs/AlGaAs. В 1992 году была опубликована работа, авторам которой удалось наблюдать осцилляции магнетосопротивления и квантовый

эффект Холла в нитридных гетероструктурах и продемонстрировать наличие двумерного проводящего газа на гетерогранице слоев AlGaN/GaN [25].

Вскоре был создан первый полевой транзистор с высокой подвижностью электронов на основе двумерного проводящего канала в гетероструктурах широкозонных нитридных полупроводников [26].

Несмотря на то, что наличие двумерного электронного газа было установлено, его природа была неясна еще некоторое время. В отличие от двумерного газа на гетеропереходах GaAs/AlGaAs в гетероструктурах на основе нитридных полупроводников двумерный проводящий канал возникал без введения легирующей примеси в барьерный слой AlGaN. В ходе последующих исследований было обнаружено, что нитридные полупроводники обладают крайне необычными поляризационными свойствами. Как и соединения арсенидов, нитридные полупроводники имеют пьезоэлектрические свойства, однако поляризационные эффекты на гетерогранице GaN/AlGaN оказываются более чем в пять раз сильнее, чем на переходах GaAs/AlGaAs [27-31], что приводит к более высокой слоевой концентрации электронов в двумерной квантовой яме. Кроме того, расчеты из первых принципов показали, что в нитридных кристаллах присутствует неожиданно сильная спонтанная поляризация [32], которая всего в 3–5 раз слабее, чем в перовскитах ферроэлектриках [33]. Величины спонтанной и пьезоэлектрических поляризаций оказались на порядок выше, чем для прочих III-V и II-VI полупроводниковых соединений, и сопоставимы с величинами, характерными для ZnO. Благодаря спонтанной поляризации в нитридных кристаллах могут возникать электрические поля с напряженностью до 3 МВ/см, напряжения в слоях AlGaN/GaN и InGaN/GaN приводят к возникновению а дополнительных пьезоэлектрических полей с напряженностью до 2 МВ/см. Столь высокие значения встроенных полей позволяют добиваться слоевой концентрации электронов в двумерном газе более 1×10<sup>13</sup> см<sup>-2</sup> [34].

#### 1.1.3. Развитие методов молекулярно-лучевой эпитаксии.

В процессе становления нитридной микроэлектроники большую роль сыграла разработка альтернативных технологий роста нитридных гетероструктур. Хотя MOCVD позволяет получать нитридные гетероструктуры приборного качества, при росте данным методом сложно добиться резких гетерограниц между эпитаксиальными слоями, а использование металлорганических соединений приводит к внедрению примеси углерода. Оба фактора крайне существенных для транзисторных структур. Чтобы справиться с этими проблемами велась активная разработка подходов получения пленок GaN методами молекулярно-лучевой эпитаксии, в которых условия высокого вакуума позволяют добиться высокой чистоты пленок и получить резкие интерфейсы между слоями [35–46].

Первоначально, при осаждении нитридных пленок методами молекулярно-лучевой эпитаксии для формирования активного атомарного азота применялась плазменная активация очищенного молекулярного азота. После ряда попыток удалось реализовать режим роста, обеспечивающий минимизацию негативных плазменных воздействий [47]. Практическая применимость молекулярно-лучевой эпитаксии с плазменной активацией азота была убедительно продемонстрирована, когда данным методом были получены первые нитридные светодиодные структуры [48].

Недостатками плазменной МЛЭ являются низкая скорость роста порядка сотен нм/ч, что более чем на порядок меньше, чем для МОСVD процессов, а также неизбежные радиационные повреждения поверхности. Для того, чтобы объединить преимущества высокого вакуума, доступные в МЛЭ, и высокие скорости роста МОСVD, был разработан метод молекулярно-лучевой эпитаксии с использованием аммиака в качестве источника активного азота. Метод основан на том, что аммиак каталитически разлагается на поверхности GaN при температурах более 500°С. В 1996 году была опубликована работа, авторам которой удалось впервые получить качественные эпитаксиальные пленки GaN методом аммиачной МЛЭ [49].

На сегодняшний день для получения гетероструктур нитридов широко используются как методы газофазного осаждения, так и молекулярно-лучевая эпитаксия. Каждому из методов роста присущи определенные достоинства и недостатки, что позволило им занять определенные ниши в нитридной индустрии. Так, MOCVD – однозначный выбор микроэлектронной промышленности благодаря высокой производительности, необходимой при массовом выпуске микро- и оптоэлектронных устройств [50]. С другой стороны, MOCVD-структуры содержат высокую концентрацию примесей, получение резких гетерограниц и тонких эпитаксиальных слоев остается сложной задачей, а условия роста сильно ограничивают спектр методик для прямого наблюдения и изучения ростовых процессов. Условия высокого вакуума в МЛЭ, напротив, дают возможность получать тонкие эпитаксиальные слои с резкими гетерограницами и позволяют применять методы in situ диагностики растущих пленок. Кроме того, установки МЛЭ более компактны и просты в обслуживании. Данные преимущества делают МЛЭ наиболее подходящим методом роста для научных исследований, а высокая чистота пленок и резкие гетерограницы являются определяющими аргументами в пользу МЛЭ при разработке высокопроизводительных нитридных устройств для специальных применений. В

частности, для изготовления нитридных транзисторов субмиллиметрового диапазона необходимы гетероструктуры с ультратонкими барьерными слоями толщиной в единицы нанометров. Нитридные транзисторы с предельной частотой усиления по току более 300 ГГц на сегодняшний день удалось изготовить только на гетероструктурах, выращенных с помощью МЛЭ с плазменной активацией азота [51]

По совокупности свойств выращиваемых структур, аммиачная МЛЭ уступает плазменной, но это можно объяснить более поздним появлением метода. Плазменная МЛЭ и MOCVD начали применяться для роста нитридов еще в 1970-х и 1980-х годах, приобрели больше сторонников и исследовались более активно. Как следствие, структуры и приборы, выращиваемые с привлечением аммиачной МЛЭ, заметно уступают структурам, выращиваемым плазменной эпитаксией. При этом недавно опубликованные результаты показали, что с помощью аммиачной МЛЭ могут быть получены гетероструктуры для транзисторов с высокой подвижностью электронов, которые не уступают структурам, выращиваемым плазменной МЛЭ по электрофизическим характеристикам проводящего канала [1]. Таким образом, более глубокое понимание принципов формирования нитридных пленок в целом и методом аммиачной МЛЭ, в частности, должно помочь реализовать потенциал данного метода.

#### 1.2. Свойства нитридов, GaN HEMT и их применения.

Причиной, которая делает AlN, GaN и InN наиболее подходящими материалами для создания компонент мощной высокочастотной электроники, является уникальная совокупность их физических свойств. Отличия нитридов от других полупроводников, используемых для создания твердотельных СВЧ компонент, носят не только количественный, но и качественный характер. В частности, нитриды принципиально выделяются за счет сильных эффектов пьезоэлектрической и спонтанной поляризации, которые возникают в них как следствие специфической кристаллической структуры. Из-за необычных поляризационных свойств нитридов, двумерный проводящий канал в GaN НЕМТ формируется по несколько иному механизму, чем, например, в GaAs HEMT. При этом структурные особенности нитридных кристаллов, их физические свойства, конструкция гетероструктур и характеристики транзисторов на их основе тесно взаимосвязаны.

Задачей данного раздела является систематическое изложение взаимосвязей между различными аспектами нитридной технологии: структурой и свойствами нитридных соединений, конструкцией и характеристиками транзисторов на их основе, а также областями применения микроэлектронных устройств на базе GaN HEMT. Одновременно, представления о структурных особенностях нитридных пленок, изложенные ниже, являются необходимой частью базиса для дальнейшего описания механизмов эпитаксиального роста.

Раздел организован следующим образом:

В 1.2.1 рассматриваются основные применения мощной высокочастотной микроэлектроники и требования к полупроводниковым материалам для ее компонент. Далее в 1.2.2 приводится сравнение свойств бинарных нитридных полупроводников (AlN, GaN, InN) и прочих полупроводников. В 1.2.3 рассматриваются эффекты спонтанной и пьезоэлектрической поляризации; в 1.2.4 – зависимость основных констант тройных растворов AlGaN от их состава; в 1.2.5 – механизмы формирования двумерного электронного газа, принципы работы GaN НЕМТ и некоторые особенности их конструкции. В 1.2.6 даны краткие обобщения и выводы по разделу.

#### 1.2.1. Транзисторы для мощной СВЧ электроники.

На сегодняшний день твердотельные системы усиления на основе полупроводниковых транзисторов доминируют в сантиметровом диапазоне (сверхвысокие частоты или СВЧ: 3–30 ГГц), все более активно используются для миллиметрового

диапазона (крайне высокие частоты или КВЧ: 30–300 ГГц), и начинают осваивать субмиллиметровый диапазон (гипервысокие частоты или ГВЧ: 300–3000 ГГц). В число основных областей применения мощных высокочастотных твердотельных усилителей входят:

- системы широкополосной беспроводной связи: сотовая связь, Wi-Fi и другие;

- радиолокационные системы [РЛС];

- системы наведения;

- системы спутниковой связи.

Работа всех перечисленных систем основывается на передаче и приеме электромагнитных сигналов. Для реализации этих функций детектируемые и транслируемые сигналы требуют усиления. В твердотельных усилителях эта задача решается за счет использования полупроводниковых транзисторов, характеристики которых во многом и определяют возможности радиоэлектронных систем. Задачи, которые должна выполнять радиоэлектронная система, определяют требования к характеристикам транзисторов. Эти требования могут быть крайне разнообразны в зависимости от конкретного назначения устройства, однако, среди всех возможных критериев можно выделить наиболее общие и значимые:

- высокая частота переключения;
- высокая выходная мощность;
- механическая устойчивость;
- температурная стойкость;
- радиационная стойкость;
- эффективный теплоотвод;
- массогабаритные параметры малый вес и размер.

Рассмотрим более детально смысл требований к частотным, мощностным и массогабаритным характеристикам транзисторов в контексте определенных областей применения твердотельных усилителей.

Задачей систем беспроводной и спутниковой связи является передача и прием информации. Требования к скорости и объемам передачи данных непрерывно растут: в 2016 году рост мирового мобильного траффика составил более 60%, к 2019 году прогнозируется увеличение траффика по спутниковым широкополосным каналам более чем на 20% по сравнению с 2015 годом. Скорость передачи данных ограничивается

частотой транслируемого сигнала, поэтому одним из очевидных способов увеличения объема передаваемой информации является повышение несущей частоты трансляции.

Системы наведения и РЛС используют электромагнитные сигналы для детектирования и отслеживания движущихся объектов. Рабочая частота системы в этом случае определяет ее быстродействие и пространственное разрешение, т.е., скорость обнаружения наблюдаемых объектов, точность определения их положения и минимальный размер видимых целей. Таким образом, увеличение рабочей частоты этих систем тоже является желательным, поскольку позволит повысить их пространственное и временное разрешение.

Приведенные рассуждения объясняют естественное желание пользователей и разработчиков систем усиления сигналов увеличить рабочие частоты. В целом, освоение твердотельной электроникой миллиметрового и субмиллиметрового диапазонов открывает целый спектр заманчивых перспектив.

Теперь обратимся к другой важной характеристике транзистора – выходной мощности. Собственно, задача усилителя как раз и состоит в том, чтобы обеспечить достаточную мощность сигналов перед их передачей, а также для дальнейшей обработки после их приема. Выходную мощность усилителя можно повысить увеличением числа каскадов усиления и количества отдельных транзисторов в схеме, однако это приведет к нежелательному увеличению размеров устройств. Требования к массогабаритным характеристикам радиоэлектронных устройств являются одними из наиболее жестких как в гражданских применениях (широкополосная беспроводная связь), так и в системах специального назначения – например, в спутниковых системах связи и бортовых радарах авиационных судов. В радарах, использующих активные фазированные антенные решетки (АФАР), расстояние между соседними приемо-передающими модулями в антенне не должно превосходить рабочую длину волны, поэтому чрезмерное увеличение размеров модулей неприемлемо даже для радарных систем наземного базирования. В свете подобных ограничений увеличения мощности твердотельных усилителей приходится добиваться преимущественно путем повышения плотности мощности, т.е. мощности, выделяемой на единицу площади схемы или, для схем на полевых транзисторах, мощности, выделяемой на единицу ширины проводящего канала.

Таким образом, транзисторы для мощных высокочастотных усилителей должны сочетать высокую скорость переключения с высокой удельной мощностью. Проблема заключается в том, что повышение рабочей частоты устройств неизбежно приводит к снижению мощности сигналов. Это обусловлено физическими принципами работы транзисторов и свойствами используемых в них полупроводниковых материалов.

Рассмотрим природу ограничений мощностных и частотных параметров в полупроводниковых транзисторах на примере полевого транзистора, который схематично показан на Рисунке 1.2. На полупроводниковой структуре, которая содержит проводящий канал, сформированы контакты стока и истока, а также управляющий затвор с длиной *L*.



Рисунок 1.2. Полевой транзистор, схематичное изображение.

Электроны должны успевать преодолевать расстояние *L* за время *t*, в течение которого происходит переключение напряжения на затворе. Это условие является необходимым. Из него следует, что максимальная частота переключения транзистора определяется соотношением:

$$f = 1/(2\pi t) = v_{sat}/(2\pi L),$$

где *v*<sub>sat</sub> – дрейфовая скорость насыщения электронов в полупроводнике.

Выходная мощность транзистора P ограничена величиной пробойного напряжения исток-сток  $V_{DS}$ . Это напряжение пропорционально величине критического поля пробоя  $E_{crit}$  в используемом полупроводниковом материале и длине затвора L [52], следовательно:

$$P \propto V_{DS} \propto E_{crit} L.$$

Перемножив эти выражения, можно увидеть, что произведение предельной мощности транзистора и предельной частоты его переключения пропорционально величине, которая не зависит от длины затвора и определяется только свойствами полупроводника:

$$P \times f \propto v_{sar} E_{crit}/(2\pi).$$

Эта величина называется пределом Джонсона или параметром добротности Джонсона (Johnson's figure of merit – JFOM). Она используется для сравнения полупроводниковых материалов, применяемых в мощной высокочастотной электронике. Из приведенного соотношения следует, что при увеличении частоты работы транзистора за счет уменьшения длины затвора происходит снижение его предельной выходной мощности. Верно и обратное – повышение выходной мощности приводит к ухудшению частотных

характеристик. Единственным способом увеличить выходную мощность, не снижая рабочую частоту, является использование другого полупроводникового материала с большей величиной JFOM.

Таким образом, основные характеристики транзисторов, критичные для мощной высокочастотной электроники, лимитируются свойствами полупроводниковых материалов, из которых эти транзисторы изготовлены. Произведение предельной выходной мощности и предельной частоты переключения транзистора ограничено пределом Джонсона (JFOM), который для заданного материала является константой. Свойствами полупроводниковых соединений во многом определяются и другие характеристики транзисторов на их основе: механическая, температурная и радиационная стойкость, а также эффективность теплоотвода, ограничиваемая теплопроводностью полупроводника.

#### 1.2.2. Объемные свойства нитридов.

AlN, GaN и InN являются прямозонными полупроводниками с шириной запрещенной зоны 6,2 эВ, 3,4 эВ и 0,7 эВ, соответственно. Кристаллы нитридов (GaN, AlN, InN) могут быть получены в двух кристаллических модификациях – вюрцитной (гексагональной) и кубической [53, 54, 55] (решетка типа цинковой обманки или сфаллерита). Наибольшее значение для микроэлектроники имеет вюрцитная модификация, что связано с наличием спонтанной поляризации в кристаллах такой структуры.

В Таблице 1.1 приведены данные об основных физических свойствах объемных кристаллов нитридов вюрцитной структуры. Для сравнения приведены аналогичные данные для других важных полупроводниковых материалов – кремния, арсенида галлия, карбида кремния и фосфида индия.

Как видно из приведенных в таблице данных, нитрид галлия не занимает лидирующих позиций ни по одному из рассматриваемых параметров. Картина резко меняется, если сравнить значения предела Джонсона (JFOM) для всех рассмотренных материалов. Как отмечено выше, именно эта величина характеризует пригодность полупроводников для мощной высокочастотной электроники. Как видно из Рисунка 1.3, наибольшее значение JFOM имеет для GaN и AlN, следовательно, использование именно этих материалов предоставляет возможность для достижения наиболее выгодного сочетания высокой выходной мощности и рабочей частоты. Кроме того, по механической прочности и теплопроводности нитриды уступают только карбиду кремния. Все эти качества однозначно говорят о том, что нитриды являются наиболее перспективными и подходящими материалами для мощной высокочастотной электроники.

**Таблица 1.1** Объемные свойства нитридных полупроводников в сравнении с другими полупроводниками. Данные взяты из [56], если не отмечено иное. Выделены максимальные значения каждого из параметров (кроме эффективной массы электронов).

	GaN	AlN	InN	Si	GaAs	AlAs	InP	SiC
Твердость по Виккерсу, Гпа	12	14	11	9	7 <sup>a)</sup>	5 <sup>a)</sup>	4,496)	33
Сопротивление на излом, МПа*м <sup>1/2</sup>	0,8	2,7	-	0,7	0,44 <sup>a)</sup>	1,7 <sup>a)</sup>	0,44 <sup>6)</sup>	3,3
Теплопроводность, Вт/(м*К)	130	285	38- 176	148	54	80 <sup>b)</sup>	68	330- 490
Скорость насыщения электронов при 300 К, 10 <sup>7</sup> см/с	2,7	2,16	1,8	0,96 <sup>r)</sup>	2 <sup>e)</sup>	-	<b>2,61</b> <sup>**)</sup>	1,9- 2,2 <sup>3)</sup>
Пробивные поля, MB/см	3,3	8,4	1,2	0,3	0,4	0,6	0,45	3.5- 3.8
Подвижность электронов в слабых полях при 300 К, см <sup>2</sup> *B <sup>-1</sup> * c <sup>-1</sup>	1000	200	3000	1500 <sup>д)</sup>	8000 <sup>e)</sup>	-	5400 <sup>ж)</sup>	900
Эффективная масса электронов, m*/me	0,2	0,48	0,11- 0, 05	1	0,067	-	0,078 <sup>ж)</sup>	0,3- 0,7

<sup>a)</sup>[57], <sup>6)</sup>[58], <sup>B)</sup>[59], <sup>r)</sup>[60], <sup>d)</sup>[61], <sup>e)</sup>[62], <sup>x)</sup>[63], <sup>3)</sup>[64]



**Рисунок 1.3.** Сопоставление значений предела Джонсона (JFOM) для нитрида галлия и других полупроводников [56].

#### 1.2.3. Структура нитридов и поляризационные эффекты.

Нитриды металлов третьей группы с решеткой типа вюрцита особо выделяются среди прочих полупроводниковых соединений за счет сильных поляризационных эффектов, которые обусловлены их структурными особенностями. Расположение атомов в гексагональном кристалле GaN схематично показано на Рисунке 1.4. Кристаллы AlN и InN имеют аналогичную структуру. Величины параметров решетки нитридов приведены в Таблице 1.2.



Рисунок 1.4. Полярность кристаллической решетки GaN вюрцитной (гексагональной) модификации.

Нитридные гексагональные кристаллы являются нецентросимметричными. Они состоят из последовательных слоев азота и металла, параллельных кристаллографической плоскости (0001). Каждый атом галлия в объеме связан с четырьмя атомами азота, которые расположены в вершинах тетраэдра, вытянутого вдоль кристаллической оси *с*. Грань кристалла GaN (AlN, InN), на которую указывает «острие» азотного тетраэдра, называется Ga (Al, In) –полярной, противоположная ей грань – N-полярной. По тому же принципу пленки нитридов с-ориентации, в которых поверхность параллельна плоскости (0001) разделяют на металл-полярные (Ga, Al, In-polar) и азот-полярные (N-polar).

Благодаря специфической структуре гексагональных нитридных кристаллов в них наблюдаются сильные эффекты пьезоэлектрической и спонтанной поляризации. Пьезоэлектрические эффекты в GaN оказываются на порядок сильнее, чем в большинстве бинарных полупроводниковых соединений типа  $A^{III}-B^V$  и  $A^{II}-B^{VI}$ , а в AlN и InN пьезоэлектрические константы имеют даже большие значения, чем в ZnO (Таблица 1.3). В дополнение к пьезоэлектрическим эффектам в нитридах была обнаружена неожиданно сильная спонтанная поляризация [32], которая оказалась всего в 3–5 раз слабее, чем в ферроэлектриках (Таблица 1.3) [33].

 Таблица 1.2. Параметры решеток для нитридных кристаллов вюрцитной структуры.

 AlN
 GaN
 InN

AlN	GaN	InN
a=3,112	a=3,189	a=3,548
c=4,982	c=5,185	c=5,760

		AlN	GaN	InN	ZnO	BeO	GaAs	AlAs
Пьезополяризация,	e <sub>33</sub>	1,46	0,73	0,97	0,89	0,02	-0,12	-0,01
Кл/м <sup>2</sup>								
	e <sub>31</sub>	-0,60	-0,49	-0,57	-0,51	-0,02	0,06	0,01
Спонтанная		- 0,081	-0,029	-0,032	-0,057	-0,045	0,0027 <sup>[65]</sup>	-
поляризация, Кл/м <sup>2</sup>								

Таблица 1.3. Поляризационные константы [32].

Эффекты поляризации играют крайне важную роль в работе транзисторов на основе GaN, поскольку именно они позволяют формировать двумерный проводящий канал с высокой плотностью носителей на гетероинтерфейсах AlGaN/GaN без введения легирующих примесей. Вклад спонтанной поляризации оказывается более существенным. В напряженных слоях AlGaN в гетеропереходах AlGaN/GaN за счет пьезополяризации могут быть получены поля с напряженностью до 2 MB/см (механические напряжения создаются в слоях гетероструктур за счет различия в величине параметров решеток). При этом даже в ненапряженных слоях электростатические поля, обусловленные спонтанной поляризацией, могут достигать 3 MB/см.

#### 1.2.4. Свойства тройных растворов.

Нитриды галлия, алюминия и индия могут образовывать непрерывный ряд твердых растворов, свойства которых непрерывно зависят от мольных долей компонент. Зависимость ширины запрещенной зоны  $Al_xGa_{1-x}N$ , а также, величин разрыва зон проводимости между GaN и  $Al_xGa_{1-x}N$  от мольной доли AlN, обозначенной как *x*, с высокой точностью может быть описана интерполяционным полиномами второго и первого порядка по *x*, соответственно:

$$E_g(x) = xE_g(AlN) + (1 - x)E_g(GaN) - x(1 - x)1,0 \exists B$$
$$\Delta E_c = 0,7 \times [E_g(Al_xGa_{1-x}N) - E_g(GaN)],$$

где  $E_g(x)$  – ширина запрещенной зоны  $Al_xGa_{1-x}N$ ,  $E_g(AlN)$  – ширина запрещенной зоны AlN,  $E_g(GaN)$  – ширина запрещенной зоны GaN,  $\Delta E_C$  – величина разрыва зон проводимости.

Зависимость параметров решеток, спонтанной поляризации, а также упругих и пьезоэлектрических констант от мольной доли AlN в Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N достаточно точно описывается с помощью линейных интерполяционных выражений вида:

$$A(\mathbf{x}) = x \cdot A \text{ (AlN)} + (1 - x) \cdot A \text{ (GaN)},$$

где А – один из перечисленных параметров.

Таким образом, использование тройных растворов различного состава дает возможность управлять шириной запрещенной зоны, величиной параметров решеток, значениями поляризационных констант, и, как следствие, поляризационными полями в нитридных пленках.

#### 1.2.5. Двумерный электронный газ и устройство GaN HEMT.

Используя описанные выше свойства нитридов, можно рассмотреть физические принципы работы транзисторов с высокой подвижностью электронов на основе GaN. Основным элементом GaN HEMT является двумерный проводящий канал. Рассмотрим механизм его формирования (Рисунок 1.5).



**Рисунок 1.5.** Формирование поляризационных зарядов на гетерограницах Ga-полярных пленках: (а) направление векторов поляризации при деформации нитридных слоев; (б) формирование связанного заряда на гетерогранице AlGaN/GaN. *P*<sub>SP</sub> – спонтанная поляризация, *P*<sub>PE</sub> – пьезоэлектрическая поляризация, σ – плотность связанного поляризационного заряда на гетероинтерфейсе AlGaN/GaN.

Наличие эффектов спонтанной и пьезоэлектрической поляризации приводит к тому, что на границах слоев GaN и AlGaN образуются связанные поляризационные заряды. Направления векторов спонтанной поляризации  $P_{SP}$  и пьезополяризации  $P_{PE}$  показаны на Рисунке 1.5а. На Рисунке 1.5б показан гетероинтерфейс AlGaN/GaN. Слой GaN является ненапряженным. Слой AlGaN растянут в плоскости (0001) из-за рассогласования параметров решеток GaN и AlGaN (у последнего кристаллическая ячейка имеет меньший размер). В результате, суммарный поляризационный заряд на интерфейсе AlGaN/GaN имеет положительный знак и плотность  $\sigma = P_{SP}$  (AlGaN) +  $P_{PE} - P_{SP}$  (GaN)  $\sigma = P_{SP}$  (AlGaN) +  $P_{PE}$  (AlGaN) –  $P_{SP}$  (GaN).

Наличие нескомпенсированного положительного заряда и разрыва зон проводимости на границе слоев приводит к тому, что в нитриде галлия вблизи интерфейса образуется треугольная квантовая яма (Рисунок 1.6а). Если дно ямы оказывается ниже уровня Ферми, в ней формируется двумерный электронный газ (ДЭГ).



**Рисунок 1.6.** (а) Зонная диаграмма гетероперехода AlGaN/GaN; (б) схематичное изображение GaN HEMT.

Слоевая концентрация электронов в ДЭГ в зависимости от толщины барьерного слоя и мольной доли AlN в AlGaN может быть рассчитана с помощью соотношения [34]:

$$n_{S}(x) = \frac{+\sigma(x)}{e} - \left(\frac{\epsilon_{0}\epsilon(x)}{de^{2}}\right) \left[e\phi_{b}(x) + E_{F}(x) - \Delta E_{C}(x)\right]$$

где *x* – мольная доля AlN в AlGaN, *d* – толщина барьерного слоя,  $\phi_b$  – потенциал на поверхности барьерного слоя,  $E_F$  – расстояние от уровня Ферми до дна квантовой ямы,  $\Delta E_C$  – величина разрыва зон проводимости между AlGaN и GaN,  $\varepsilon$  (*x*) – диэлектическая проницаемость AlGaN, *e* – заряд электрона.

Из представленного выражения следует, что концентрацией носителей можно управлять, меняя поверхностный потенциал  $\phi_b$ , что позволяет использовать двумерный газ как проводящий канал в транзисторах с высокой подвижностью электронов. Устройство НЕМТ схематично показано на Рисунке 1.66. К двумерному газу формируют контакты стока и истока. Поверх барьерного слоя между контактами формируют затвор, а барьерный слой, имеющий высокое пробивное напряжение, выступает в роли подзатворного диэлектрика, отделяющего проводящий канал от затвора. При изменении напряжения на затворе изменяется концентрация носителей в ДЭГ.

За счет квантового ограничения подвижность электронов в двумерном газе возрастает по сравнению с объемной и может превосходить 2000 см<sup>2</sup> B<sup>-1</sup> c<sup>-1</sup>. Типичные значения слоевой концентрации электронов в двумерном электронном газе нитридных гетероструктур составляют более  $10^{13}$  см<sup>-2</sup>, что на порядок выше, чем в гетероструктурах на основе арсенида галлия. При этом для формирования двумерного газа не требуется легировать барьерный слой донорными примесями.

Показанная на Рисунке 6 конструкция барьерного слоя в GaN HEMT практически не применяется в современных приборах. Атомы галлия и алюминия в узлах решетки AlGaN распределены случайным образом, что нарушает периодичность потенциала вблизи гетерограницы. Это приводит к дополнительному рассеянию электронов двумерного газа на непериодическом потенциале и снижению их подвижности. Для решения этой проблемы между слоями AlGaN и GaN создается спэйсер слой (spacer layer) AlN, который выполняет несколько функции одновременно: отделяет двумерный газ в GaN от неоднородной решетки AlGaN, увеличивает разрыв зон проводимости на гетерогранице, способствует повышению концентрации носителей в ДЭГ и усиливает изолирующие свойства барьерного слоя.

Толщина барьерного слоя влияет не только на концентрацию электронов в проводящем канале, но и на частотные характеристики транзисторов. Дело в том, что при снижении отношения длины затвора L к расстоянию от затвора до проводящего канала d начинают проявляться короткоканальные эффекты, ведущие к снижению предельной транзистора [66]. частоты переключения Экспериментальные И теоретические исследования показывают, что длина затвора должна минимум в десять раз превышать расстояние от затвора до канала *d*. Самым эффективным способом обеспечения достаточно высокого аспектного соотношения L/d при уменьшении длины затвора оказалось уменьшение суммарной толщины барьерного слоя гетероструктуры, которая в современных приборах может достигать всего 3 нм. В GaN HEMT на подобных гетероструктурах уже удалось получить предельные частоты более 300 ГГц [51].

# 1.2.6. Связь между характеристиками GaN HEMT, их конструкцией и свойствами нитридов (краткое обобщение).

Широкозонные нитридные полупроводники обладают рядом физических свойств, которые делают их наиболее подходящими полупроводниковыми материалами для мощной высокочастотной электроники. AlN и GaN имеют самое высокое значение JFOM среди всех используемых в радиоэлектронике полупроводников. Наличие сильных эффектов спонтанной и пьезоэлектрической поляризации позволяет формировать двумерный проводящий канал со слоевой концентрацией электронов более 10<sup>13</sup> см<sup>-2</sup> и высокой подвижностью. Все это обеспечивает сочетание высокой выходной мощности и высокой частоты переключения в GaN HEMT, недоступное при использовании других полупроводников. Одновременно нитриды обладают высокой теплопроводностью, механической устойчивостью, температурной и радиационной стойкостью.

Частотные и мощностные характеристики GaN HEMT также зависят от их топологии и конструкции гетероструктур, которые оказываются тесно взаимосвязаны. Для достижения более высоких частот переключения в GaN HEMT необходимо не только уменьшать длину затвора, но и обеспечивать достаточно высокое значение аспектного отношения длины затвора к расстоянию от затвора до проводящего канала, т.е. толщине барьерного слоя под затвором. При этом снижение толщины барьерного слоя приводит к снижению концентрации носителей в канале, и большую роль в этой ситуации начинают играть свойства тройных растворов нитридов. Изменение состава функциональных слоев дает возможность управлять зонной структурой, механическими напряжениями и поляризационными полями в слоях и тем самым сохранять высокую концентрацию носителей в канале при уменьшении толщины барьерного слоя.

Таким образом, по совокупности всех своих свойств нитриды теоретически являются лучшим материалом для мощной высокочастотной электроники. На практике же, одним из главных лимитирующих факторов современной нитридной электроники является качество формируемых кристаллов, пленок и гетероструктур нитридов. При этом, влияние качества структур усиливается с уменьшением толщины функциональных слоев гетероструктур.

#### 1.3. Получение нитридных гетероструктур для GaN HEMT.

Получение гетероструктур для GaN HEMT является одной из основных проблем нитридной электроники. В данном разделе рассмотрены причины высокой дефектности используемых для изготовления приборов гетероструктур и типы подложек для роста нитридов (1.3.1), методы получения гетероструктур (1.3.2), основные типы морфологических и структурных дефектов в нитридных пленках (1.3.3) и наиболее распространенные способы повышения качества выращиваемых гетероструктур (1.3.4). Раздел завершается более детальным рассмотрением особенностей роста нитридов методом аммиачной МЛЭ на подложках сапфира (1.3.5).

#### 1.3.1. Подложки для эпитаксии нитридов.

Оптимальным вариантом для роста эпитаксиальных гетероструктур нитридов является использование «родных» подложек GaN и AlN, но получение объемных монокристаллов AlN и GaN из расплавов требует создания экстремально высоких давлений азота более 2 ГПа [67, 68]. Это связано с тем, что нитриды имеют высокое давление насыщенных паров азота над поверхностью [69], поэтому, при высоких температурах и давлениях порядка атмосферного и меньше, нитридные кристаллы разлагаются: составляющие их компоненты переходят в газовую фазу миную стадию плавления. Объемы производства монокристаллических подложек нитридов сильно ограничены, а их цена крайне высока. К сожалению, в большинстве случаев использование подложек AlN и GaN и GaN и GaN и GaN.

Наиболее близкими к нитридам по параметру решетки материалами являются кремний, карбид кремния и сапфир (Таблица 1.4). Наименьшее расхождение параметров решетки с нитридами имеют подложки карбида кремния. Кроме того, карбид кремния имеет высокую теплопроводность, что важно для высокомощных применений. Основным недостатком таких подложек является их высокая стоимость. Подложки кремния имеют низкую стоимость и достаточно высокую теплопроводность, однако сильное расхождение коэффициентов температурного расширения приводит к возникновению значительных растягивающих напряжений в нитридных пленках при их охлаждении после роста и последующему разрушению сформированных слоев.

Подложки сапфира имеют значительно меньшую стоимость по сравнению с карбидом кремния и меньшее рассогласование параметров решеток, чем кремний. Низкая теплопроводность сапфира ограничивает его применение для высокомощных устройств,

однако сапфир широко используется для изготовления высокочастотных устройств с относительно невысоким тепловыделением.

Материал	Постоянная	Рассогласование	Телпопро-	Коэффициент	Сопро-
	решетки а,	c GaN, %	водность,	температурного	тивление,
	Å		Вт/(м*К)	расширения,	Ом×см
				(10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )	
GaN	3,189	0	130	5.59	>109
6H-SIC	3,08	3,4	490	4.2	>1011
Сапфир	4,758/√3	13	50	7.5	-
Кремний	5,43	17	150	3.59	1-3×10 <sup>4</sup>
AlN	3.112	1	200	4.2	>10 <sup>12</sup>

Таблица 1.4. Физические свойства подложек для роста нитридов [56].

#### 1.3.2. Методы роста.

На сегодняшний день пленки нитридов преимущественно выращиваются неравновесными эпитаксиальными методами, которые можно разделить на две основные группы: газофазная эпитаксия – vapor phase epitaxy, и молекулярно-лучевая эпитаксия.

<u>Газофазная эпитаксия</u> включает в себя широкую группу методов, объединенных общим принципом получения пленок. В ростовой реактор подаются химические вещества, которые под воздействием температуры вступают в химическую реакцию на нагретой подложке. Наиболее распространенным методом получения нитридных структур является газофазное осаждение из металлорганических соединений (MOCVD). В методе MOCVD металлы доставляются в ростовой реактор в составе летучих металлорганических прекурсоров [70].

За счет высокого давления аммиака в ростовом реакторе пленки GaN осаждаются при температурах более 1000°С, что обеспечивает минимальную плотность проникающих дефектов и минимальную шероховатость рельефа поверхности среди всех прочих методов. В МОСVD, однако, существует проблема с созданием атомарно-резких гетеропереходов. Она связана с высокими температурами роста, способствующими взаимной диффузии атомов между гетероэпитаксиальными слоями, а также с нестабильностью GaN при условиях в реакторе, благоприятных для роста Al(Ga)N. В результате интерфейс GaN/Al(Ga)N может оказаться нарушенным. Некоторые сложности создает и конечное время смены состава газовой смеси в реакторе.

<u>Методы молекулярно-лучевой эпитаксии</u> принципиально отличаются от газофазного осаждения тем, что рост пленок осуществляется в условиях высокого вакуума, которые обеспечивают баллистический перенос веществ на подложку из источников. Атомы металлов (алюминий, галлий и индий) подаются на подложку из тиглей испарителей, находящихся непосредственно в ростовой камере. По способу получения активного азота выделяются два типа нитридной МЛЭ:

– МЛЭ с плазменной активацией азота. В данном методе в качестве источника азота используется молекулярный азот, который разделяется на активные атомы в специальном плазменном реакторе.

– МЛЭ с аммиаком в качестве источника азота. В данном методе активный азот образуется за счет термического разложения аммиака на горячей подложке, что сближает аммиачную МЛЭ с MOCVD.

Условия высокого вакуума в МЛЭ не позволяют выращивать слои GaN при температурах более 1000°С. С другой стороны, эти методы позволяют выращивать пленки нитридов высокой чистоты, а также делают возможным получение слоев толщиной в единицы ангстрем с резкими гетерограницами. Кроме того, низкие давления в ростовой камере расширяют возможности in situ диагностики пленок в процессе осаждения благодаря возможности использования дифракции электронов и масс-спектрометрии. Аммиачная и плазменная МЛЭ имеют ряд существенных отличий, которые будут рассмотрены в разделе **1.4**.

В целом, среди всех методов эпитаксиального роста нитридов МЛЭ позволяет формировать тонкие барьерные слои с наиболее резкими гетерограницами. Таким образом, методы МЛЭ в большей степени подходят для создания высокопроизводительных нитридных НЕМТ с ультратонкими барьерными слоями.

#### 1.3.3. Дефекты морфологии и структуры и их влияние на свойства GaN HEMT.

Рост нитридных пленок на подложках, сильно рассогласованных по параметру решетки, приводит к формированию большого числа проникающих винтовых и краевых дислокаций, общая плотность которых может превосходить  $10^{10}$  см<sup>-2</sup>. Из-за того, что кристаллографические направления [0001] и [000 –1] в вюрцитных кристаллах нитридов не являются эквивалентными, в эпитаксиальных пленках нитридов также возникают специфические структурные дефекты, называемые *доменами инвертированной полярности*. В подобных доменах решетка кристалла инвертирована вдоль кристаллографической оси *с* относительно остальной пленки [2]. В зависимости от метода
и условий роста в объеме также могут формироваться различные типы точечных дефектов – вакансии азота или металлов и примесные центры.

Еще одним следствием использования рассогласованных подложек является развитие морфологии пленок. В идеальном случае, поверхность должна иметь террасноступенчатую структуру с моноатомными ступенями. В реальных пленках высокая дефектность кристаллической структуры и неудачные параметры осаждения приводят к тому, что морфология поверхности имеет существенные отличия от террасно-ступенчатой. На поверхности пленок часто можно различить границы отдельных зерен [71]. Винтовые и краевые проникающие дислокации проявляют себя в виде конических ямок, которые формируются в местах выхода дислокаций на поверхность [72]. Вокруг выходов винтовых дислокаций часто формируются пирамидальные структуры [73]. Домены инвертированной полярности проявляют себя на поверхности как холмики с плоской вершиной и резкими границами [3]. Рельеф пленок может развиваться и по причине низкой температуры роста и за счет напряжений в слоях.

Разнообразные дефекты структуры и морфологии нитридных многослойных пленок оказывают негативное влияние на электрофизические характеристики двумерного электронного газа и на характеристики НЕМТ, приводя к появлению паразитных каналов проводимости, снижению рабочих частот, выходной мощности и КПД устройств. Рассмотрим более детально механизмы влияния различных морфологических и структурных дефектов на электрофизические характеристики GaN HEMT.

#### 1.3.3.1. Точечные дефекты.

К точечным структурным дефектам относятся вакансии и примеси. Наибольшее число непреднамеренно внесенных примесей наблюдается в пленках выращенных газофазными методами из-за использования металлорганических прекурсоров, содержащих углерод, и сложности поддержания высокой чистоты атмосферы в газофазных реакторах. Также примеси могут диффундировать в нитридные пленки из подложек. Вакансии галлия и азота могут образовываться при росте любым методом, а их плотность определяется условиями роста пленок.

Точечные дефекты в нитридных пленках служат источником паразитной проводимости, а также приводят к эффекту коллапса тока, снижающего величину тока и удельной мощности в транзисторах [74].

37

# 1.3.3.2. Проникающие дислокации.

В полярных пленках AlN, AlGaN и GaN, поверхность которых ориентирована параллельно базальной плоскости (0001), наблюдаются три типа проникающих дислокаций, ориентированных близко к направлению [0001]: винтовые дислокации с вектором Бюргерса <0001>, краевые дислокации с вектором Бюргерса 1/3<11-20> и смешанные дислокации с вектором Бюргерса 1/3<11-20> и смешанные дислокаций в нитридных пленках является то, что как краевые, так и винтовые дислокации в них могут иметь как закрытое, так и открытое ядро. Дислокации с отрытым ядром присутствуют в слоях как нанопоры диаметром от единиц до десятков нанометров [76] (Рисунок 1.7). Было экспериментально установлено, что краевые и винтовые дислокации с открытым ядром аккумулируют нескомпенсированный отрицательный заряд с плотностью до двух элементарных зарядов на один период кристаллической решетки и могут выступать как ловушки для электронов [77]. В свою очередь авторы работы [78] экспериментально продемонстрировали протекание тока вдоль дислокаций с отрытым ядром, приводящее к возникновению утечек в приборах.



**Рисунок 1.7.** Изображение выхода открытой винтовой дислокации [76].

0.2 µm

## 1.3.3.3. Домены инвертированной полярности.

Дефекты данного типа представляют собой области в объеме пленки, имеющие инвертированную относительно окружающего материала полярность [2, 3]. Известным негативным эффектом таких дефектов является развитие рельефа пленок за счет образования холмиков в местах выхода доменов на поверхность. Инвертированные домены могут наследоваться последующими слоями, приводя к нарушению однородности проводящего канала. В целом же, влияние таких дефектов на электрофизические свойства гетероструктур и характеристике НЕМТ на их основе практически не исследовалось.

# 1.3.3.4. Развитая морфология поверхности.

Развитие морфологии гетероструктур и гетерограниц приводит к рассеянию электронов на шероховатостях и неоднородностях потенциального поля в области двумерного газа. Следствием этого становится снижение подвижности и дрейфовой скорости насыщения носителей в проводящем канале транзисторов [79], что увеличивает сопротивление транзисторов, снижает их выходную мощность и КПД.

# **1.3.3.5.** Влияние структурных и морфологических дефектов гетероструктур на характеристики НЕМТ (обобщение).

Структурные и морфологические дефекты оказывают ряд негативных воздействий на электрофизические характеристики приборов, приводя к возникновению утечек, снижению выходных мощностей, рабочих частот и нестабильной работе устройств. Из этого следует очевидная необходимость разработки подходов, позволяющих улучшить структурное совершенство гетероструктур и обеспечить минимальное развитие морфологии их гетероинтерфейсов и поверхности.

Благодаря многочисленным исследованиям наличие связи между дефектностью гетероструктур и характеристиками приборов очевидно, однако, предсказать характеристики устройств на основе структурного и морфологического анализа эпитаксиальных пленок в большинстве случаев сложно. В частности, гетероструктуры на подложках кремния, имеющие наибольшую плотность проникающих дефектов, уже демонстрируют в НЕМТ на их основе токи насыщения более 1 А/мм и рабочие частоты до 100 ГГц [80]. В то же время, структуры с меньшей плотностью дефектов и высокими значениями подвижности и концентрации носителей в ДЭГ зачастую оказываются непригодны для использования в приборах.

Из этого следует, что основным способом оценки качества гетероструктур должна быть характеризация устройств на их основе. Кроме того, установление связей между структурными характеристиками гетероструктур и параметрами конечных устройств на их основе по-прежнему остается актуальной задачей.

# 1.3.4. Влияние ростовых параметров на свойства кристаллов. Конструкции гетероструктур для НЕМТ.

Для улучшения качества нитридных гетероструктур используется широкое разнообразие ростовых приемов, которые могут сильно варьироваться для разных методов роста и различных подложек. Отличительной чертой нитридной эпитаксии является ярко выраженное изменение (эволюция) морфологии и структуры слоев в процессе роста. Из-за

рассогласования параметров решеток подложки и нитридов начальные этапы роста характеризуются высокой дефектностью и развитой морфологией осаждаемых слоев. Задачей последующих этапов роста является снижение плотности кристаллических дефектов и обеспечение гладкой морфологии итоговой поверхности и гетерограниц, содержащих двумерных электронный газ НЕМТ. На кремниевых подложках возникает дополнительная задача управления напряжениями в слоях для компенсации разницы в коэффициентах температурного расширения, приводящей к растрескиванию пленок.

В процессах роста нитридных гетероструктур для НЕМТ можно выделить следующие стадии:

- I. Подготовка подложки.
- II. Рост зародышевых слоев.
- III. Рост буферных слоев.
- IV. Рост завершающих слоев, включая барьерные.

Рассмотрим функции каждого из указанных выше этапов роста.

**І. Подготовка поверхности** может включать химическую и механическую очистку поверхности, предварительный отжиг в условиях высокого вакуума и дополнительную модификацию поверхности непосредственно в ростовой камере. Для сапфировых подложек возможно проведение процесса нитридизации, который заключается в насыщении поверхности азотом, замещающим собой атомы кислорода [81]. В результате на поверхности сапфира образуется тонкий слой нитрида алюминия. Эффект нитридизации на последующий рост различен для МОСVD и МЛЭ. В МЛЭ данная процедура, по-видимому, необходима, в то время как в МОСVD-росте она может приводить формированию доменов инвертированной полярности. Универсальные подходы к нитридизации отсутствуют.

**II.** Задачей зародышевых слоев является формирование однородного покрытия поверхности, которое позволяет получить однородную пленку на последующих этапах роста. Зародышевые слои отличаются развитой островковой морфологией (трехмерный рост).

**Ш.** Задачей **буферных** (или переходных) слоев является снижение плотности дефектов, сформировавшихся на начальных этапах осаждения. Количество применяемых на практике подходов роста буферных слоев крайне велико, поэтому разумно рассмотреть наиболее общие принципы:

– Рост высокотемпературных слоев AlN, GaN. Высокие температуры способствуют формированию более совершенных кристаллов благодаря более активному протеканию поверхностных диффузионных процессов. Использование подхода обычно ограничивается конструкционными особенностями ростового оборудования.

– Переходные слои AlGaN с различной концентрацией алюминия. Изменение концентрации алюминия в последовательных слоях позволяет осуществить переход от подложек SiC и сапфира с меньшим параметром решетки, чем у GaN. В гетероструктурах на кремнии слои с алюминием служат для управления напряжениями и предотвращения диффузии галлия в кремний [71]. В других случаях приемлемого качества эпитаксиальных пленок пытаются достичь иными способами, а буферные слои AlGaN используются для локализации ДЭГ в более тонком слое за счет создания двойного квантового ограничения [82].

– Стопорные вставки – тонкие слои, имеющие состав и/или условия роста, отличные от прилежащих к ним. Было показано, что в некоторых случаях внедрение низкотемпературных вставок AlN и GaN позволяет добиться снижения плотности проникающих дислокаций за счет их остановки на границе вставки [83].

– **Градиентные слои.** Данный подход является вариацией метода переходных слоев AlGaN. Отличие состоит в том, что содержание алюминия в таких слоях плавно меняется с помощью изменения соотношения потоков галлия и алюминия [84].

– Сверхрешетки GaN/Al(Ga)N представляют собой периодические структуры из чередующихся слоев с разным составом [85].

– Многоэтапный рост GaN. При росте таких буферных слоев различные их части выращиваются при разных условиях (температурах подложки и потоках веществ). В аммиачной МЛЭ часто используется двухэтапный рост GaN. Поскольку условия осаждения, способствующие улучшению кристаллической структуры пленок GaN в аммиачной МЛЭ, приводят к развитию рельефа их поверхности, рост GaN проводят в два этапа: на первом создают условия для снижения плотности структурных дефектов, а на втором – условия для формирования более гладкой поверхности [86].

– Рост в режиме избытка металла. Используется в плазменной МЛЭ. Избыток металлической компоненты приводит к формированию на поверхности динамически стабильного бислоя атомов металла, который уменьшает величину диффузионных барьеров для адатомов и способствует формированию более совершенных и гладких пленок [87].

– Импульсные режимы роста. Являются специфическими вариациями металлобогащенного режима, в которых металлические слои формируются за счет поочередной подачи потоков азотной и металлической компонент. Основной недостаток – крайне низкие скорости роста [88].

- Использование сурфактантов. На поверхность растущей пленки подается вещество, которое слабо встраивается в кристалл за счет слабой связи с компонентами

пленки, но оказывает положительное влияние на ростовую кинетику: снижает напряжения в пленке, способствует сглаживанию поверхности и снижению плотности проникающих дефектов [6, 89].

**IV. Завершающие слои.** На данном этапе желательно сохранить качество поверхности и структуры, достигнутое на этапе роста буферных слоев, и обеспечить резкость интерфейса GaN и барьерного слоя.

# 1.3.5. Проблемы роста GaN HEMT – структур на подложках сапфира методом аммиачной МЛЭ.

Наиболее изученным вопросом роста методом аммиачной МЛЭ является гомоэпитаксиальный рост GaN (GaN на GaN). В 2012 году была опубликована работа, в которой обобщены данные о различных режимах осаждения GaN в зависимости от температуры подложки, величины потока аммиака и потока галлия [90]. В работе приводится диаграмма ростовых параметров, связывающая различные режимы роста с морфологией и структурой формируемых пленок, позволяющая выбрать оптимальные условия для осаждения GaN. Эта работа дополняется более ранним исследованием [91], в котором изучалась связь между температурой осаждения пленок GaN и их изолирующими свойствами.

Гетероэпитаксиальный рост GaN методом аммиачной МЛЭ является более серьезной проблемой. Уже в первых работах, посвященных аммиачной эпитаксии, авторы отмечали низкое качество пленок, которые формировались на *зародышевых слоях, выращенных средствами аммиачной МЛЭ*. Для получения однородных гладких пленок зародышевые слои приходилось изготавливать методом *плазменной* МЛЭ [92]. Получение НЕМТ структур с низкой шероховатостью поверхности исключительно средствами аммиачной МЛЭ до сих пор остается сложной задачей [90]. По этой причине, использование таких структур ограничивается силовой электроникой Х-диапазона [86], так как рассеяние на неровностях интерфейса снижает подвижность и скорости насыщения электронов в ДЭГ. С другой стороны, рост на GaN-темплейтах, предварительно изготовленных с помощью газофазной эпитаксии, позволяет получить гетероструктуры, которые по морфологическим и электрофизическим свойствам не уступают структурам, выращенным методом плазменной МЛЭ [1]. В целом, результаты исследований по росту эпитаксиальных структур для GaN НЕМТ методом аммиачной МЛЭ показывают, что дальнейшие работы по развитию этого метода должны быть сосредоточены на зародышевых и буферных слоях.

На основе анализа публикаций по росту нитридов различными методами и аммиачной МЛЭ можно выделить четыре перспективных направления исследований, которые могут

помочь в улучшении структуры и морфологии буферных слоёв нитридных гетероструктур, выращиваемых методом аммиачной МЛЭ на подложках сапфира:

1. Рост высокотемпературных слоев AlN. Высокая температурная стабильность AlN в условиях вакуума (температура разложения более 1500°С) позволяет осаждать его методами МЛЭ и MOCVD при значительно более высоких температурах, чем GaN. Экспериментально показано исключительно высокое качество высокотемпературных слоев AlN, выращенных газофазной эпитаксией [6]. Положительный эффект от использования буферных слоев на основе высокотемпературного AlN достигнут и в гетероструктурах, осаждаемых аммиачной МЛЭ [93].

2. Поиск путей снижения плотности доменов инвертированной полярности в высокотемпературных слоях AlN на сапфире. Инвертированные домены являются структурным дефектом, приводящим к сильному развитию рельефа пленок AlN на сапфире, но еще больше вопросов вызывает влияние, которое такие образование в гетероструктурах могут оказывать на электрофизические характеристики приборов на их основе. Исследованию формирования ИД при росте аммиачной МЛЭ на сапфире и поиску путей уменьшения их количества пока уделено чрезвычайно малое количество публикаций.

3. Использование галлия в качестве сурфактанта при росте AlN. Эффективность галлия в качестве сурфактанта уже продемонстрирована при росте AlN методом MOCVD [6], но еще не проверялась для аммиачной МЛЭ. Боле детально эффект сурфактанта рассмотрен в разделе 1.4.

4. Использование высокотемпературных слоев AlGaN, выращенных в условиях десорбции галлия. Галлий имеет существенно менее стабильные связи с азотом, чем алюминий, что приводит к снижению доли GaN в AlGaN при увеличении температуры роста за счет усиливающегося с температурой испарения галлия. Осаждение AlGaN в условиях активного испарения галлия открывает возможность формирования слоев с переменным содержанием алюминия, в которых контролировать соотношение мольных долей AlN и GaN можно не за счет варьирования соотношения потоков металлов, а за счет изменения температуры осаждения слоя AlGaN. Очевидным аргументом в пользу такого подхода является то, что рост пленки происходит при более высокой температуре, чем при осаждении AlGaN в отсутствии испарения галлия. Это должно обеспечить формирование пленок более совершенной кристаллической структуры. Данный подход ранее не применялся.

### 1.3.5. Выводы по разделу.

Из-за вынужденного роста на подложках, рассогласованных по параметрам решеток, нитридные гетероструктуры содержат высокую концентрацию разнообразных структурных и морфологических дефектов. Для улучшения качества GaN HEMT структур используются разнообразные ростовые приемы, которые сильно варьируются в зависимости от используемого метода роста.

Кристаллические дефекты негативно влияют на электрофизические характеристики гетероструктур и устройств на их основе. Установление связей между структурными характеристиками гетероструктур и параметрами конечных устройств на их основе попрежнему остается актуальной задачей. Основным способом оценки качества гетероструктур должна быть характеризация устройств на их основе.

Аммиачная МЛЭ является более молодым и менее изученным методом роста нитридов по сравнению с плазменной МЛЭ и МОСVD, в результате чего получаемые с ее помощью структуры значительно проигрывают двум указанным методам. Основной проблемой аммиачной МЛЭ следует считать отсутствие подходов, позволяющих выращивать качественные приборные НЕМТ-структуры без привлечения других ростовых методов. Рост НЕМТ структур методом аммиачной МЛЭ на МОСVD GaN темплейтах позволяет получить структуры, сопоставимые по характеристикам со структурами получаемые плазменной МЛЭ. Из этого следует, что исследования по развитию аммиачной МЛЭ должны быть направлены на улучшение свойств зародышевых и буферных слоев. Можно выделить четыре направления исследований, перспективных с точки зрения улучшения свойств переходных слоев в НЕМТ-структурах:

1) рост высокотемпературных зародышевых и буферных слоев AlN;

2) использование галлия в качестве сурфактанта при росте AlN;

3) изучение роста AlGaN в условиях десорбции галлия;

4) поиск путей снижения плотности доменов инвертированной полярности в высокотемпературных слоях AlGaN на сапфире.

#### 1.4. Кинетическое описание роста нитридных пленок.

В предыдущем разделе было показано, что при формировании нитридных эпитаксиальных пленок используется широкое разнообразие режимов осаждения и ростовых приемов, которые сильно варьируются для разных методов роста. Для оптимизации многопараметрических процессов, к которым относится рост нитридных гетероструктур для GaN HEMT, желательно иметь теоретическую основу, которая позволит хотя бы качественно предсказывать результаты изменения ростовых параметров, чтобы сократить объемы дорогой и трудозатратной экспериментальной работы.

Исторически для описания эпитаксиального роста используют термодинамический и кинетический подходы. В случае нитридной эпитаксии применение термодинамического подхода сталкивается с рядом трудностей. Энтальпия сублимации GaN, рассчитанная из известных значений энтальпии образования GaN и энтальпии сублимации галлия, оказывается почти в два раза ниже, чем экспериментально определяемое значение [94]. В результате, вопреки теоретическим предсказаниям, согласно которым GaN должен распадаться на жидкий галлий и газообразный азот при температурах больше 400°С, кристаллы нитрида успешно выращиваются в условиях высокого вакуума при температурах более 700°С, а испарение галлия и азота при более высоких температурах происходит конгруэнтно. Термодинамические расчеты плохо описывают рост тройных растворов. Для InGaN расчеты предсказывают наличие широкого интервала температури давлений, при которых должен происходить спинодальный распад InGaN на фазы с различной мольной долей InN, однако эксперименты демонстрируют успешный рост кристаллов InGaN практически во всем диапазоне мольных долей InN [95].

Для описания роста нитридов более эффективным оказался кинетический подход. В его основе лежит рассмотрение элементарных реакций с участием отдельных атомов. Кинетическое рассмотрение позволяет качественно и количественно объяснить некоторые особенности роста нитридных пленок: поддержание точного соотношения между числом атомов металлов и азота в нитридных кристаллах вне зависимости от соотношения потоков азотной и металлической компонент в процессе роста, конгрузнтное испарение нитридных кристаллов, аномально высокую энтальпию сублимации и другие наблюдаемые в экспериментах особенности. Исследование кинетики роста нитридов также позволило разработать нетривиальные ростовые приемы, позволяют которые обойти фундаментальные термодинамические ограничения за счет роста кристаллов в экзотических режимах избытка металла, сильного избытка азота и использования эффекта сурфактанта.

В данном разделе рассматриваются некоторые базовые кинетические модели, применяемые для описания процессов эпитаксиального роста. В **1.4.1** представлена простейшая атомистическая модель поверхности реальных кристаллов – Terrace-Step-Kink или TSK. В **1.4.2** на основе модели TSK рассмотрено влияние температуры осаждения на морфологию и структуру эпитаксиальных пленок и вытекающие из этого рассмотрения проблемы роста нитридов методами молекулярно-лучевой эпитаксии. В **1.4.3** с позиции кинетического подхода объясняются особенности роста, присущие непосредственно нитридам: конгруэнтное испарение, аномально низкая активность сублимации и наличие двух принципиально различных режимов осаждения – азот-обогащенного и металлобогащенного. В **1.4.4**. рассматривается механизм эффект сурфактанта. Часть **1.4.5** посвящена кинетике формирования тройных соединений нитридов. В **1.4.6** даны краткие обобщения и выводы по разделу.

# 1.4.1. Модель поверхности реальных кристаллов и протекающих на ней элементарных реакций.

Благодаря тому, что кристаллы имеют атомистическую структуру, процессы их формирования можно рассматривать с позиции элементарных реакций, в которые вовлечены отдельные атомы. Точное описание таких процессов требует применения квантово-механических методов, однако практическое их применение связано с нехваткой вычислительных мощностей для полного описания роста макроскопических кристаллов. Практика, однако, показывает, что задачу можно существенно упростить и рассматривать ограниченное число реакций и поверхностных конфигураций.

Изучение формирования и свойств кристаллов с позиции элементарной кинетики берет свое начало с работ первой половины 20-го века [96, 97], в которых была предложена модель гипотетического кристалла, собранного из дискретных блоков. Завершенная теория, примененная для описания роста кристаллов, была опубликована в 1951 году [98]. Эта модель в последствии стала упоминаться в литературе как TSK-модель (terrace-step-kink, терраса-ступень-уступ) [99]. Также известна как ВСF–модель (Burton-Cabrera-Frank).

В модели TSK рассматривается гипотетический кристалл, состоящий из дискретных блоков, которые соответствуют атомам в реальных кристаллах. Поверхность такого кристалла описывается как совокупность трех возможных конфигураций (Рисунок 1.8): плоских террас (terraces), ступеней (steps) и уступов (kinks). На такой поверхности атомы могут участвовать в ограниченном числе элементарных реакций: адсорбироваться на поверхности, мигрировать по ней, присоединиться к ступеням и уступам, выходить из террас, формируя поверхностные вакансии, и покидать поверхность за счет разрыва всех

связей. Вероятность каждого элементарного процесса определяется величиной энергии связи модельного блока с участком поверхности (*как именно, описано в части* **1.4.2**). Сама энергия связи постулируется как зависящая от числа ближайших соседей, то есть от количества химических связей атома с кристаллом. На основе данной модели удалось объяснить ряд морфологических свойств реальных кристаллов и связать их с условиями их формирования. Позже модель получила убедительное подтверждение благодаря обнаружению предсказанных поверхностных структур с помощью сканирующего туннельного микроскопа (Рисунок 1.8) [100].



**Рисунок 1.8.** Схематическая иллюстрация для модели TSK и изображения поверхности кремния, полученные с помощью сканирующего туннельного микроскопа [100].

В своей исходной формулировке, модель TSK содержит ряд упрощений, которые ограничивают ее применимость для описания реальных кристаллов. В то же время, она стала основой для большинства современных теоретических методов, описывающих кинетику ростовых процессов.

# 1.4.2. Температура роста и качество эпитаксиальной пленки. Почему сложно получить эпитаксиальную пленку GaN высокого качества?

Рассмотрим, как температура поверхности кристалла влияет на протекание элементарных процессов, и как это сказывается на макроскопических свойствах кристаллов: морфологии и структуре.

Различные участки поверхности не являются эквивалентными. На атомарном масштабе поверхность представляет собой набор адсорбционных ячеек. В каждой из ячеек существует одно или несколько положений, в которых энергия связи атомов с поверхностью имеет локальный максимум (минимум полной энергии системы). Для перемещения из одного стабильного положения в другое атому требуется преодолеть

энергетический барьер. В стабильном положении движение атома сводится к колебаниям около равновесного положения. Если энергия колебания превышает энергетический порог диффузии, атом перемещается в другое равновесное положения внутри собственной или соседней адсорбционной ячейки. Если энергия атома на поверхности достаточно высока, он может мигрировать по поверхности пока не займет положение с наибольшей энергией связи. Из этого следует, что активная миграция атомов способствуют формированию кристалла с наименьшей общей энергией, что обычно соответствует совершенному монокристаллу с минимальной площадью поверхности.

Можно считать, что после попадания на поверхность атом практически мгновенно переходит в термодинамическое равновесие с кристаллом, и распределение атомов по энергиям подчиняется распределению Больцмана. Таким образом, при увеличении температуры кристалла увеличивается число адатомов с высокой энергией и, соответственно, растет частота элементарных реакций. Из этого следует, что увеличение температуры роста кристалла должно способствовать улучшению его морфологии и структуры.

С другой стороны, при увеличении температуры кристалла растет вероятность выхода атомов из положений с минимальной энергией и их отрыва от поверхности, т.е. активируются процессы разложения и разрыва наиболее стабильных связей. В итоге, чрезмерное повышении температуры вызывает нежелательные эффекты: развитие рельефа и образование неравновесных объемных дефектов, вероятность формирования которых тоже растет с температурой.

Таким образом, для формирования кристалла наилучшего качества необходимо создать условия, в которых атомы смогут легко занимать наиболее выгодные положения, но при этом не будут их покидать. На основе TSK-модели была предложена феноменологическая теория, из которой следует, что минимальная температура, при которой активируются необходимые для роста качественного кристалла механизмы поверхностной диффузии атомов, составляет примерно половину температуры плавления кристалла [101].



**Рисунок 1.9.** Энергии активации диффузионных процессов в кристалле [101].

Данное феноменологическое правило подтверждается экспериментально для роста пленок кремния и арсенида галлия на различных подложках и, как предполагается, должно приближенно выполняться для нитридных пленок. Наблюдаемая закономерность объясняется следующим образом. Выход атомов из уступов ступеней является поверхностной аналогией процесса объемного плавления. Плавление вещества начинает происходить при частичном разрушении объемных связей. Из этого следует, что отношение температуры активации поверхностного «плавления» к температуре объемного плавления должно быть пропорционально отношению энергий атомов в поверхностных уступах и в объеме кристалла. Атомы в уступах (kinks) имеют вдвое меньшее число связей с кристаллом, чем атомы в объеме и, следовательно, энергия связи атома в уступе ( $E_k$  в положении D на Рисунке 1.9).

Сложность получения качественных пленок нитридов, содержащих галлий, состоит в том, что нитрид галлия активно разрушается в вакууме при температурах, которые должны обеспечивать оптимальную интенсивность поверхностной диффузии атомов. Экспериментальные исследования показывают, что GaN начинает плавиться при 2540 К под внешним давлением 6 ГПа, а теоретическая оценка предсказывает температуру плавления порядка 2800 К [102], а значит минимальная необходимая температура роста должна лежать в диапазоне 1320–1370 К, или 1050–1100°С. К сожалению, в условиях высокого вакуума GaN начинает разлагаться при температурах порядка 800°С, и это сильно затрудняет осуществление ростовых процессов в диапазоне оптимальных температур.

Таким образом, проблема выбора ростовых параметров для формирования пленок GaN и AlGaN заключается в том, что при повышении ростовых температур начинается активное разрушение кристалла. С позиции элементарной кинетики двумя возможными

49

выходами из этого положения являются подавление разложения кристалла, что может обеспечить возможность роста при более высоких температурах, и снижение величины барьеров диффузии, которое должно позволить добиться оптимального режима роста при меньших температурах.

# 1.4.3. Особенности кинетики роста нитридных пленок: кинетическая блокада, конгруэнтное испарение, рост в избытке металла или азота, отличия между МЛЭ и MOCVD.

#### 1.4.3.1. Кинетическое подавление разложения.

В первую очередь рассмотрим причины аномальной с точки зрения термодинамики стабильности кристаллов GaN. Это необычное свойство объясняется кинетической блокадой – эффектом, возникающим исключительно из-за особенностей протекания элементарных реакций на поверхности пленки. Эффект обусловлен тем, что атом азота не может перейти на поверхностную ячейку, которая уже оккупирована другим атомом азота. В итоге атом азота не может покинуть связанное состояние в кристалле путем перехода в адсорбционный слой, если все соседние ячейки уже заняты другими атомами азота [103]. Из этого следует, что разложение GaN можно подавить путем насыщения поверхности атомами азота.

#### 1.4.3.2. Конгруэнтное формирование и разложение нитридов.

Для формирования нитридных кристаллов необходимо участие двух типов исходных ростовых компонент – источника металла и источника азота. Важной особенностью роста нитридов является то, что соотношение потоков азотной и металлической компонент не влияет на стехиометрической соотношение между азотом и металлами в кристалле. С высокой точностью отношение числа атомов металлов к числу атомов азота равно единице и нарушается только за счет образования вакансий азота или металла в объеме пленки, локального изменения структуры в области протяженных кристаллы нитридов стабильны благодаря эффекту кинетической блокады, описанному выше. При более высоких температурах, используемых при росте пленок, ни галлий, ни азот не могут формировать стабильные кристаллические структуры и обладают существенной летучестью.

# 1.4.3.3. Металл-обогащенный и азот-обогащенный режимы роста.

Подобная особенность дает возможность варьировать соотношения потоков азотной и металлической компонент в широком диапазоне. Выделяют два существенно различных

по соотношению ростовых компонент режима роста: металл-обогащенный и азотобогащенный.

Азот-обогащенный режим используется в методах аммиачной МЛЭ и МОСVD. При высоких потоках аммиака поверхность пленки насыщается азотом, что подавляет процесс разложения за счет эффекта кинетической блокады. Рост методом газофазной эпитаксии при высоких давлениях аммиака позволяет проводить осаждение пленок GaN и AlGaN при температурах более 1000°C. В аммиачной МЛЭ условия высокого вакуума не позволяют обеспечить парциальные давления аммиака, сопоставимые по величине с используемыми в газофазной эпитаксии, но все же позволяют осаждать GaN при температурах более 900°C.

В плазменной МЛЭ рост проводится преимущественно в условиях избытка металла. В металл-обогащенном режиме величина потока металла, подаваемого на поверхность, превосходит поток азотной компоненты. Из-за недостатка азота на поверхности формируется бислой атомов металла. Энергия связи атомов металла с поверхностью сильно снижается при увеличении количества галлия на поверхности. Экспериментальные исследования процессов адсорбции и испарения галлия с поверхности GaN показали, что наибольшей энергией связи с кристаллом обладают атомы первых двух металлических монослоев [104]. Все дополнительные атомы галлия связаны с пленкой значительно слабее. В результате при определенных условиях роста устанавливается динамическое равновесие, в котором бислой атомов галлия может существовать на поверхности неограниченное время. Наличие бислоя атомов металла меняет энергию поверхности и снижает величину диффузионных барьеров. Это позволяет выращивать пленки GaN с атомарно гладкой поверхностью при температурах меньше 800°С

Таким образом, особенностью металл-обогащенного режима является формирование стабильного металлического слоя. Его наличие приводит к снижению величины барьеров диффузии и позволяет выращивать нитридные пленки при меньших температурах. Рост в сильном избытке азотной компоненты напротив позволяет повысить ростовые температуры за счет кинетического подавления разложения нитридных пленок.

#### 1.4.4. Эффект сурфактанта, усиление поверхностной подвижности адатомов.

Для улучшения качества эпитаксиальных пленок без повышения температуры роста могут быть использованы вещества, называемые сурфактантами. В эпитаксии сурфактантом называется вещество, которое в процессе формирования пленки присутствует на ее поверхности, влияет на кинетику роста, но при этом слабо встраивается в растущий кристалл. Классическим примером применения сурфактанта является использование сурьмы при гетероэпитаксиальном росте систем на основе кремния и германия [5, 105]. Из-за значительного рассогласования параметров решеток кремния и германия, составляющего порядка 5%, непосредственное осаждение одного материала на другой приводит к формированию высокодефектных напряженных слоев с развитой морфологией. Данная проблема была решена с помощью подачи потока атомов сурьмы на поверхность осаждаемых слоев. Детальное исследование данного эффекта показало, что положительное влияние сурьмы связано с тем, что ее атомы формируют на поверхности кремния или германия сплошное моноатомное покрытие, чем снижают величину диффузионных барьеров для других атомов и способствуют более активной поверхностной диффузии. При этом связи сурьмы с кремнием и германием являются слишком слабыми, чтобы ее атомы могли входить в объем пленки в существенных концентрациях.

При осаждении нитридов также могут быть созданы условия для реализации эффекта сурфактанта. Алюминий, галлий и индий имеют существенно различную стабильность связей с атомами азота в кристалле, что позволяет создать условия роста, в которых один из металлов стабильно связывается с кристаллом, а другой практически не встраивается в пленку из-за слабой силы связи с азотом и достаточно высокой ростовой температуры. Такие условия можно реализовать при росте AlN, AlGaN и GaN [89], подавая на их поверхность поток атомов индия, а также при росте AlN, подавая на его поверхность поток атомов индия, а также при росте AlN, подавая на его поверхность поток атомов галлия [6].

Уже было экспериментально показано, что индий может быть использован как сурфактант при росте AlN, AlGaN и GaN методами плазменной молекулярно-лучевой эпитаксии [106], MOCVD [7] и аммиачной МЛЭ [1]. Галлий был успешно применен как сурфактан при осаждении AlN методами плазменной МЛЭ и газофазной эпитаксии [6]. Упомянутые результаты дают основание полагать, что галлий может быть эффективен как сурфактант при росте пленок AlN методом аммиачной МЛЭ.

Хотя положительный эффект добавления менее стабильного металла при росте нитридных пленок убедительно продемонстрирован в ряде работ, исчерпывающее понимание механизмов этого явления отсутствует. На сегодняшний день механизмы эффекта сурфактанта при росте нитридных пленок детально изучены только для роста методом плазменной МЛЭ в режиме избытка металлов. Благодаря теоретическим исследованиям с применением квантово-механических расчетов из первых принципов было показано, что наличие индия на поверхности пленок GaN в режиме избытка металла действительно способствует существенному снижению диффузионных барьеров как для атомов галлия, так и для атомов азота [89].

Попытки объяснить эффект добавок индия и галлия для методов аммиачной МЛЭ и MOCVD, использующих аммиак в качестве источника азота, приводят к возникновению

52

ряда противоречий. Рост нитридных пленок обоими методами чаще всего производится в режиме *сильного избытка аммиака*, что обычно исключает формирование *стабильного* сплошного металлического бислоя (это утверждение не относится к импульсным режимам роста, в которых потоки металлов и аммиака чередуются). Ни в одной из подобных работ не представлено подтверждение формирования металлического слоя, которое проявляет себя увеличением отражающей способности пленки при наблюдении системами лазерной интерферометрии [104], или затуханием дифракционной картины при дифракции быстрых отраженных элетронов (RHEED) [87]. Более того, теоретические оценки степени покрытия поверхности GaN адатомами металлов в режиме сильного избытка аммиака при достаточно высоких для разложения аммиака температурах показывают, что в таких условиях атомы металлов оккупируют менее 1% поверхностных адсорбционных ячеек [107]. Поскольку снижение величины диффузионных барьеров требует прямого взаимодействия сурфактанта и других адатомов, классический механизм действия сурфактанта не может объяснить существенное влияние добавляемых металлов на рост нитридных пленок методами аммиачной МЛЭ и МОСVD.

Таким образом, интерес представляет проверка возможности использовать галлий в качестве сурфактанта при росте AlN методом аммиачной МЛЭ. Вместе с тем, методы in situ диагностики, доступные в МЛЭ, могут помочь в установлении механизмов, приводящих к возникновению эффекта сурфактанта и разрешить имеющиеся противоречия в трактовке данного явления для аммиачных методов роста нитридов.

#### 1.4.5. Кинетика формирования пленок тройных соединений нитридов.

Из разной стабильности химических связей алюминия, галлия и индия с азотом проистекают и многие проблемы получения эпитаксиальных пленок тройных соединений. Как отмечалось ранее, AlN, GaN и InN имеют сильно отличающиеся давления насыщенных паров азота над поверхностью при одинаковых температурах и, как следствие, имеют различную температурную стабильность при одинаковых давлениях [69]. Из-за разной стабильности химических связей азота с индием, галлием и алюминием бинарные соединения AlN, GaN и InN начинают разлагаться при существенно различающихся температурах. В условиях высокого вакуума пленки бинарных соединений разлагаются при высоких температурах путем конгруэнтного испарения атомов металлов и азота. Разложение тройных соединений является более сложным процессом. В общем случае, пленки тройных соединений могут быть выращены в одном из следующих трех режимов: (а) при достаточно низких температурах оба металла в тройном соединении стабильны, и разложения или испарения из пленки не происходит; (б) при очень высоких температурах

наименее стабильные атомы тройного соединения (индий в InGaN или галлий в AlGaN) практически полностью десорбируются с поверхности пленки, что приводит к формированию бинарного соединения с включениями менее стабильного металла на уровне примеси; (в) в промежуточном интервале температур активно происходят как процессы испарения, так и процессы встраивания наименее стабильной компоненты, что приводит к наличию зависимости состава пленки от температуры осаждения. Температурные границы данных режимов зависят от соотношения между потоком азотной компоненты и потоками металлов, поскольку более высокие потоки азотной компоненты подавляют процесс разложения.

На данный момент, для пленок AlGaN низкотемпературный режим роста является основным, поскольку позволяет точно контролировать состав пленок. К сожалению, рост при низкой температуре приводит к ухудшению кристаллического совершенства и морфологии пленок из-за низкой поверхностной подвижности атомов. Как отмечено выше, практическое применение нашел рост в предельном режиме высоких температур, в котором наименее стабильный металл начинает выступать в роли сурфактанта.

Промежуточный интервал ростовых параметров между полным встраиванием и почти полной десорбцией наименее стабильных атомов тройного соединения мало изучен и почти не используется на практике. На данный момент выявлены только общие тенденции изменения скорости роста и состава пленок тройных соединений с температурой для метода MOCVD [8]. Недавно было проведено более детальное исследование для MOCVD роста пленок AlGaN для условий, в которых атомы галлия десорбируются с поверхности, но их доля в пленке составляет более 60% [108]. Авторам работы [109] удалось успешно разработать кинетическую модель для роста InGaN в режиме дефицита азота (избытка металлов). Между тем, в литературе практически отсутствуют данные о росте и свойствах пленок AlGaN, которые выращены в условиях сильной десорбции галлия.

Стоит дополнительно отметить, что общим вопросом роста тройных соединений для всех методов является образование фаз различного химического состава. Разделение фаз в пленках тройных соединений нитридов является сложным эффектом, проявления которого зависят от морфологии поверхности и неоднородности поверхностных напряжений. Наличие эффекта разделения фаз оказывается полезным при формировании самоорганизующихся массивов квантовых точек [110], однако рассматривается как негативный эффект, если необходимо получить однородные эпитаксиальные слои [112, 111].

Таким образом, на сегодняшний день особенности роста тройных соединений изучены в ограниченном объеме. В частности, отсутствуют детальные исследования роста

пленок AlGaN в режиме сильного испарения галлия, предельным вариантом которого является режим сурфактанта.

### 1.4.6. Выводы по разделу.

Как показано выше, рассмотрение элементарных кинетических процессов позволяет объяснить ряд особенностей роста нитридных пленок, а также выработать подходы для улучшения их качества. В частности, кинетическое рассмотрение показывает, как изменение ростовых температур и соотношений потоков позволяет контролировать интенсивность разложения нитридных пленок и влиять на подвижность адатомов в процессе роста.

Ряд вопросов остается открытым. Механизм эффекта сурфактанта в аммиачных методах эпитаксии не ясен. Также неизвестно, может ли галлий выступать в качестве сурфактанта при росте AlN методом аммиачной МЛЭ. Практически не изучен рост высокотемпературных пленок AlGaN в условиях испарения галлия.

## 1.5. Выводы из литературного обзора, цель и задачи работы.

# 1.5.1. Выводы из обзора.

1. Физические свойства нитридов делают их наиболее подходящими материалами для мощной СВЧ электроники. Уже получены образцы нитридных транзисторов с рабочими частотами более 300 ГГц, а промышленно выпускаемые устройства на базе нитридов сантиметрового и миллиметрового диапазонов превосходят свои арсенидные аналоги по мощности на порядок. Проблемой нитридной микроэлектроники является высокая дефектность и развитая морфология поверхности гетероструктур для GaN HEMT. Данная проблема возникает из-за вынужденного роста гетероструктур на подложках, сильно отличаются от нитридов по величине параметров кристаллической решетки.

2. Гетероструктуры для GaN HEMT выращиваются преимущественно методами MOCVD, плазменной МЛЭ и аммиачной МЛЭ. Эти методы обладают рядом существенных отличий в режимах роста и характеристиках получаемых с их помощью гетероструктур. Каждому из методов роста присущи определенные достоинства и недостатки, что позволило им занять определенные ниши в нитридной индустрии. МЛЭ является более предпочтительным выбором при создании высокопроизводительных НЕМТ, поскольку позволяет выращивать гетероструктуры с резкими границами слоев и малой толщиной барьерных слоев, которые необходимы для создания СВЧ устройств миллиметрового и субмиллиметрового диапазонов.

3. Основная проблема аммиачной МЛЭ, требующая решения – это низкое качество буферных слоев. Перспективными подходами для решения этой проблемы являются

- использование высокотемпературных слоев AlN;
- использование галлия в качестве сурфактанта при росте AlN;
- рост высокотемпературных буферных слоев AlGaN в условиях испарения галлия.

Проверка эффективности перечисленных подходов требует проведения систематических экспериментальных исследований, которые не представлены в открытых источниках.

4. Отдельным вопросом роста AlN на подложках сапфира является формирование специфических структурных дефектов – доменов инвертированной полярности. Механизмы их формирования и влияние на характеристики GaN HEMT практически не изучены для метода аммиачной МЛЭ.

5. Для роста нитридов характерен ряд необычных особенностей, многие из которых удалось объяснить только с помощью анализа кинетики элементарных поверхностных реакций: кинетическая блокада, приводящая к аномальной температурной стабильности нитридов, конгруэнтное формирование и испарение нитридов и другие. Ряд теоретических вопросов остается открытым. В их числе – вопросы, напрямую относящиеся к предложенными выше способами улучшения морфологии и структуры буферных слоев нитридных гетероструктур, выращиваемых методом аммиачной МЛЭ:

- отсутствуют непротиворечивые модели для объяснения эффекта сурфактанта при росте нитридных пленок аммиачными методами;
- отсутствуют модели, позволяющие описать зависимость скорости роста и состава
   AlGaN от температуры осаждения в условиях сильной десорбции галлия.

6. Установление связей между структурными и морфологическими характеристиками гетероструктур и параметрами конечных устройств на их основе по-прежнему остается актуальной задачей. Основным способом оценки качества гетеростурктур должна быть характеризация устройств на их основе.

Таким образом, изложенный выше материал является обоснованием актуальности цели и задач представленной работы.

# 1.5.2. Цель работы.

Целью работы является изучение механизмов роста высокотемпературных пленок AlN и AlGaN методом аммиачной МЛЭ на подложках сапфира для получения буферных слоев низкой дефектности и создания на их основе GaN HEMT для CBЧ устройств миллиметрового диапазона.

# 1.5.3. Задачи работы.

- Систематическое комплексное изучение слоев AlN и AlGaN, выращенных методом аммиачной МЛЭ на подложках сапфира при температурах более 1000°С.
- Изучение возможности использования галлия в качестве сурфактанта при росте слоев AlN.
- Установление связи между дефектностью буферных слоев AlN/AlGaN и характеристиками приборных структур.

# Глава 2. Экспериментальные и теоретические методы исследования

Данная глава посвящена описанию экспериментальных и теоретических методов, которые были использованы в данной работе для изучения свойств нитридных гетероструктур и особенностей их формирования. В разделе 2.1 изложена общая идеология экспериментальных исследований, проведенных в работе, и кратко описаны основные экспериментальные методы. Раздел 2.2 посвящен изложению методов физической кинетики, которые применялись в главах 3 и 4 для построения аналитических моделей ростовых процессов.

#### 2.1. Экспериментальные методы.

#### 2.1.1. Общая идеология экспериментальных исследований.

Экспериментальная часть работы включала:

- изготовление эпитаксиальных пленок нитридов;

- рост нитридных гетероструктур с двумерным электронным газом;

- экспериментальные исследования свойств выращенных пленок и гетероструктур;

- изготовление GaN HEMT на полученных гетероструктурах с двумерным электронным газом;

- измерения характеристик изготовленных НЕМТ.

Для экспериментальных исследований нитридных гетероструктур был использован ряд методов, позволяющих всесторонне охарактеризовать их свойства. Методы можно разделить на две группы:

- in situ методики позволяют наблюдать за растущей пленкой непосредственно в процессе ее роста [87, 104, 113–116]. Важные методы этой группы – лазерная интерферометрия дифракция быстрых И отраженных электронов. Система интерферометрии является стандартным компонентом большинства современных ростовых установок. Она позволяет измерять толщину пленок, определять скорость их роста, наблюдать формирование и разрушение металлических слоев, а также косвенно характеризовать гладкость рельефа по интенсивности отраженного сигнала. Дифракция быстрых отраженных электронов RHEED применяется исключительно в установках МЛЭ, поскольку требует условий достаточно высокого вакуума. Метод позволяет наблюдать за кристаллической структурой поверхности пленок, отслеживать изменение рельефа, формирование поверхностных реконструкций, разделять трехмерные и двумерные режимы роста, а также следить за изменением параметров решетки гетероэпитаксиальных слоев.

– ех situ методики позволяют характеризовать свойства уже полученных пленок. Спектр применяемых методов крайне широк, однако можно выделить наиболее широко применяемые. Для характеризации поверхностной морфологии пленок применятся атомносиловая микроскопия, оптическая микроскопия и другие. Структурные характеристики пленок обычно исследуются с помощью методов рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии, позволяющими оценивать плотность проникающих дислокаций разных типов и определять состав пленок. Гетероструктуры с двумерным электронным газом исследуются электрофизическими методами (определение концентрации и подвижности носителей заряда с помощью измерений на основе эффекта Холла).

Поскольку целью работы являлся поиск способов улучшения свойств приборных гетероструктур для GaN HEMT, важной составляющей экспериментальных исследований было изготовление и измерение характеристик HEMT. Как отмечалось в Главе 1, актуальной остается задача выявления связи свойств гетероструктур со свойствами устройств на их основе. Из этого следует, что именно характеристики устройств являются главным критерием качества приборных гетероструктур.

Ниже дана более детальная информация о методе роста, используемых подложках, оборудовании и методиках экспериментального исследования свойств нитридных пленок, гетероструктур и HEMT на их основе.

#### 2.1.2. Выращивание образцов.

#### 2.1.2.1. Ростовое оборудование.

Эпитаксиальные слои и гетероструктуры в системе III-N выращивались методом молекулярно-лучевой эпитаксии на установке STE3N2, разработанной и созданной в ЗАО "Научное и технологическое оборудование". Устройство ростовой камеры схематично представлено на Рисунке 2.1.



**Рисунок 2.1**. Схематическое изображение установки молекулярно-лучевой эпитаксии нитридов металлов III группы с использованием аммиака STE3N2. Обозначения: 1 – турбомолекулярный насос, 2,13,15 – шибер, 3 – электронная пушка, 4 – верхняя криопанель, 5 – ростовой манипулятор, 6-узел нагрева образца, 7-подложка, 8 – массспектрометр, 9 – флуоресцентный экран, 10 – накопитель подложек, 11 – камера перезарядки, 12-линейный манипулятор, 14 – магниторазрядный насос, 16 – окна интерферометра, фотоприемника и пирометра, 17 – инжектор аммиака, 18 – эффузионные ячейки, 19 – нижняя криопанель, 20 – камера роста, 21 – форнасос.

Уникальными особенностями данной установки являются высокая максимальная температура нагревателя образцов до 1300°С, и возможность подавать высокие потоки аммиака до 200 sccm.

Установка оборудована системами лазерной интерферометрии и дифракции быстрых электронов, детальное рассмотрение которых дается далее.

В качестве источников металлов III группы и для легирования кремнием использовались стандартные эффузионные ячейки. В качестве материалов использовались металлы: галлий (7N) – 99,99999; алюминий (6N5) – 99,99995, индий (6N) – 99,9999, для легирования n-типа кремний (6N) – 99,9999. В качестве источника азота использовался инжектор с возможностью подогрева, через который в камеру роста подавался аммиак (NH3) blue grade (6N5) – 99,99995.

60

# 2.1.2.2. Подложки для роста.

В данной работе рост всех экспериментальных образцов осуществлялся на подложках сапфира (0001) диаметром 2 дюйма (производитель – ЗАО «Монокристалл») со скосом нормали поверхности относительно оси с величиной 0,2 градуса в направлении оси т. Для обеспечения радиационного нагрева на обратную сторону подложек методом магнетронного распыления наносился слой молибдена толщиной 300 нм. Среднеквадратичная шероховатость ростовой поверхности сапфировых подложек на произвольном участке площади 10×10 мкм не превышает 3 Å.

После загрузки в ростовую камеру подложки подвергались термическому отжигу при температуре 800°С в течение часа. Нитридизация пластин сапфира проводилась при той же температуре путем подачи потока аммиака в течение заданного времени.

### 2.1.2.3. Контроль потоков металлов.

Особенностью роста нитридных пленок является точное соотношение между количеством атомов азота и металлов в объеме пленок: на один атом металла любого типа в пленке приходится один атом азота. Таким образом, в отсутствии разложения нитридных пленок, или конденсации и десорбции металлов на их поверхности, скорость роста AlGaN, AIN и GaN определяется исключительно величиной потоков металлов. Благодаря этому, величину потоков металлов можно выражать через скорость роста пленок, что удобно для практического использования. В данной работе потоки металлов приведены в единицах скорости роста – нм/ч и мкм/ч. Скорость роста 1 мкм/час соответствует потоку атомов металла, который необходим, чтобы в условиях стационарного роста без испарения и аккумуляции металлических частиц за 1 час образовывался слой нитрида данного металла толщиной, равной 1 мкм. Пример применения практических единиц представлен в работе [113]. Калибровка потоков осуществлялась путем роста слоев AIN и GaN при различных температурах источников в отсутствии наблюдаемого разложения осаждаемых пленок. Толщина и скорость роста пленок в процессе калибровки определялись методом лазерной интерферометрии. Далее, при росте экспериментальных образцов потоки металлов устанавливались путем задания температуры испарителей.

# 2.1.3. In situ методы контроля пленок.

#### 2.1.3.1. Лазерная интерферометрия.

Лазерная интерферометрия имеет широкое применение в технологии эпитаксиальных пленок и служит для контроля толщины и шероховатости растущего слоя в режиме реального времени. Принцип работы лазерного интерферометра основан на эффекте интерференции монохроматического пучка света при отражении от поверхностей раздела сред с сильно отличающимися показателями преломления. В случае молекулярно-лучевой эпитаксии нитридов третьей группы на сапфире интерферируют лучи, отраженные от поверхности растущего слоя, соприкасающейся с вакуумом (n = 1), и от интерфейса нитридная пленка (n = 2-2,5)/подложка сапфира (n = 1,56) (Рисунок 2.2). При этом длина волны лазера должна быть такой, чтобы коэффициент пропускания в материале пленки был не менее 70-80%. В случае роста нитридов третьей группы чаще всего используют лазеры красного диапазона. При углах падения/отражения, близких к нормальному, период осцилляций на интерференционной картине равен  $\lambda/2n$ , т.е. для He/Ne лазера ( $\lambda = 632,8$  нм) и пленки GaN (n = 2,2-2,3) период составляет 140 нм. Для минимизации паразитного отражения от нерабочей стороны подложки, покрытой слоем молибдена, используются подложки с односторонней полировкой.

Запись интерференционной картины в режиме реального времени позволяет непосредственно во время процесса измерять толщину и скорость роста пленки. Амплитуда и характер затухания осцилляций характеризуют рассеяние на поверхности и в объеме растущего слоя, т.е. являются показателем его качества (шероховатость, однородность показателя преломления поверхности и т.д.).



Рисунок 2.2 Схема интерференции в системе GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Толщины отдельных слоев и общая толщина структуры определяются по числу экстремумов графика с учетом соотношения  $h = \lambda/2n$ , а скорость роста – по формуле  $V_{\text{роста}}(\text{мкм/час}) = 0,14 \times 3600/\Delta t$ , где  $\Delta t$  – время роста в секундах, соответствующее одному периоду на интерферограмме.

# 2.1.3.2. Дифракция быстрых электронов.

Метод дифракции быстрых электронов (Reflective high-energy electron diffraction – RHEED) основан на том, что первичный пучок электронов с энергией 5–50 кэВ падает на образец под скользящим углом порядка одного градуса. Дифрагированные пучки электронов создают картину дифракции на флуоресцентном экране.

За счет малого угла падения пучка глубина выхода электронов составляет единицы атомных слоев. Это позволяет наблюдать за структурой и морфологией пленок непосредственно в процессе роста. С помощью RHEED можно разделять стадии трехмерного и двумерного роста пленок, обнаруживать наличие трехмерных объектов на их поверхности, например, островков и отдельных кристаллитов малого размера [114, 115].

Метод дифракции быстрых отраженных электронов также позволяет наблюдать поверхностные реконструкции на поверхности нитридных эпитаксиальных слоев. Реконструкции на поверхности с-ориентированных вюрцитных пленок делятся на две непересекающиеся группы, что позволяет использовать RHEED для определения полярности пленок [117]. На всех полученных в данной работе образцах, морфология которых позволяла наблюдать линейчатые дифракционные паттерны, при охлаждении в атмосфере аммиака наблюдались реконструкции 2×2 (см. Рисунок 2.3), что говорит о металлической полярности сформированных слоев.

В работе использовалось ускоряющее напряжение 20 кэВ. Электроны с такой энергией могут оказывать существенное влияние на ростовой процесс, поэтому наблюдение за поверхностью производилось короткими интервалами порядка 10–20 секунд, необходимыми для юстировки пучка. Интервалы времени между наблюдениями выбирались исходя из активности изменений дифракционной картины. На стадии роста зародышевых слоев дифракционная картина снималась после 30 секунд роста, после первой минуты и далее каждую минуту до установления стационарной картины, но не более 20 минут. Последующая фиксация дифракционной картины производилась на минимумах и максимумах интенсивности отраженного сигнала лазерного интерферометра, по окончании роста и при охлаждении пленки для наблюдения поверхностных реконструкций. При наблюдениях пучок электронов ориентировался вдоль азимута [11-20].



Рисунок 2.3. Схематичные фазовые диаграммы, иллюстрирующие дифракционные картины для различных поверхностных реконструкции на N- и Gaполярной поверхностях GaN [117]. Пучок электронов направлен вдоль азимута [11-20].

### 2.1.4. Ex situ методы исследования свойств образцов.

#### 2.1.4.1. Рентгеновская дифрактометрия.

С помощью рентгеновской дифрактометрии можно определять состав тройных пленок AlGaN, а также исследовать степень кристаллического совершенства слоев бинарных соединений AlN и GaN.

Метод определения соотношения мольных долей AlN и GaN в AlGaN основан на практически линейной зависимости всех параметров кристаллической решетки AlGaN от мольной доли AlN. В геометрии θ-2θ снимаются дифракционные кривые отражения. Далее, по положению дифракционных максимумов с помощью закона Брегга-Вульфа определяется величина какого-либо параметра решетки нитридной пленки [118]. Наиболее удобным является определение положения пиков отражения от плоскостей (0002), параллельных поверхности пленок.

Степень структурного совершенства эпитаксиальных пленок методами рентгеновской дифракции определяется по степени уширения дифракционных максимумов на кривых качания, т.е. по ширине пиков на половине максимума интенсивности пика. При исследовании нитридных пленок полагается, что основной вклад в уширение дифракционных максимумов вносит разориентация кристаллитов – разворот кристаллитов вокруг оси с и их наклон [119, 120].

Анализ дифракционных пиков не позволяет характеризовать качество слоев AlGaN, поскольку в тройных растворах атомы галлия и алюминия распределены в объеме

64

случайным образом. Это приводит к искажению решетки, которое проявляется в уширении дифракционных пиков, превышающем влияние разориентации кристаллитов.

Исследования рентгеновскими методами проводились с помощью дифрактометра Rigaku SmartLab на длине волны 1,54 Å (Cu Ka<sub>1</sub>).

#### 2.1.4.2. Атомно-силовая микроскопия.

Морфология выращенных пленок исследовалась методом атомно-силовой микроскопии в полу-контактном режиме с помощью сканирующего зондового микроскопа NTEGRA Aura (NT-MDT).

#### 2.1.4.3. Просвечивающая электронная микроскопия.

Структура отдельных образцов эпитаксиальных пленок исследовалась методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на установке Titan 80–300 (FEI). Образцы для исследования методом просвечивающей электронной микроскопии были подготовлены с помощью механической полировки с последующим травлением ионами аргона. Для проведения локального элементного микроанализа химического состава пленок AlGaN была использована методика энерго-дисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС), реализуемая посредством ЭДС-приставки на ПЭМ.

#### 2.1.4.4. Изготовление тестовых элементов и электрофизические измерения.

Характеристики двумерного электронного газа определялись при помощи измерения холловских параметров четырех-зондовым методом Ван дер Пау.

Для измерения слоевого сопротивления проводящего канала, удельного сопротивления контактов и токов насыщения формировались тестовые TLM (transmission line measurement) модули с периферией 50 мкм. Для измерения токов объемных утечек через гетероструктуру изготавливались тестовые модули со встречно-штыревыми контактами, разделенными меза-изоляцией, сформированной путем удаления верхнего слоя гетероструктуры, содержащего двумерный электронный газ. Периферия тестовых модулей для измерения токов объемных утечек составляла 1 мм, зазор между контактами – 4 мкм.

Меза-изоляция формировалась путем реактивного ионного травления гетероструктуры через фотолитографическую маску из фоторезиста в смеси газов Ar и BCl<sub>3</sub>. Омические контакты к двумерному электронному газу формировались по невплавной технологии путем селективного осаждения GaN, легированного кремнием [121]. Технология их изготовления заключалась в следующем. После формирования меза-изоляции приборов путем плазмохимического вытравливания верхних активных слоев на глубину до 80 нм в смеси BCl<sub>3</sub>+Ar, на пластину наносился слой SiO<sub>2</sub> толщиной 150 нм

плазмохимическим осаждением в смеси N<sub>2</sub>O+SiH<sub>4</sub> при температуре 300°С. Далее, фотолитографическим методом в диэлектрике формировался топологический рисунок для травления «окон» под контакты. Травление диэлектрической маски SiO<sub>2</sub> проводилось плазмохимическим методом в смеси SF<sub>6</sub> и кислорода. Затем, уже через маску SiO<sub>2</sub>, производилось вытравливание барьерных слоев AlGaN/AlN и заглубление в GaN плазмохимическим травлением в смеси BCl<sub>3</sub> и аргона. Осаждение сильнолегированного n<sup>+</sup>GaN проходило в установке аммиачной молекулярно-пучковой эпитаксии при температурах от 700°С до 850°С. Кремний подавался на подложку из эффузионной ячейки Кнудсена. Контроль концентрации легирующей примеси осуществлялся заданием соотношения потоков Ga и Si. Контактные площадки были сформированы путем повторной фотолитографии и термического напыления металлов Ti/Au поверх n<sup>+</sup>GaN. После их изготовления производилось измерение BAX и удельных параметров омических контактов на специальных тестовых топологических структурах.

В тестовых транзисторах формировались грибообразные затворы Ni/Au с длиной основания ( $L_G$ ) и высотой ножки 0,15 и 0,3 мкм, соответственно. Расстояние исток-сток составляло 4 мкм, затвор был смещен к истоку на 0,3 мкм. Полная периферия тестового транзистора составляла 100 мкм ( $W_G=2\times50$  мкм).

Измерения СВЧ характеристик транзисторов проводились в диапазоне частот 0,1– 67 ГГц с помощью векторного анализатора E-8351A фирмы Agilent technologies.

### 2.2. Методы теоретического анализа.

Как было показано в разделе **1.4**, кинетический подход позволяет объяснять особенности эпитаксиального роста нитридных пленок и предсказывать влияние ростовых параметров на структурные и морфологические свойства эпитаксиальных слоев. В данной работе методы физической кинетики используются для построения аналитических уравнений, которые могут описывать макроскопические характеристики пленок, наблюдаемые в эксперименте:

 в главе 3 кинетические методы применяются для объяснения наблюдаемых в экспериментах особенностей роста высокотемпературных слоев AIN на стадии формирования зародышевых островков;

 в главе 4 строится аналитическая модель для описания зависимостей скорость роста и состав высокотемпературных пленок AlGaN, выращиваемых в условиях сильной десорбции галлия, от температуры осаждения.

Эти задачи детально описаны в соответствующих главах. В данном же разделе изложены общие принципы построения кинетического описания роста.

#### 2.2.1. Элементарные реакции.

В данном разделе будут использованы понятия *состояния атома*, *перехода атома между состояниями* и элементарной реакции. Они часто встречаются в разных научных областях, причем в крайне разнообразных значениях. По этой причине необходимо однозначно определить смысл, который эти понятия будут иметь в контексте данной работы.

Под **состоянием атома** в кристалле или на его поверхности будет подразумеваться конфигурация его химических связей – их энергия, направление и расположение ближайших соседей. Атомы, имеющие одинаковую конфигурацию связей с кристаллом, считаются находящимися в одном и том же состоянии.

Соответственно, изменением состояния, или переходом между состояниями, будет считаться изменение конфигурации химических связей атома с кристаллом. В частности, изменением состояния является разрыв химической связи при десорбции атома или его переходе из кристалла в адсорбционный слой. Простое изменение кинетической энергии атома вследствие взаимодействия с кристаллом не будет считаться переходом атома в новое состояние.

Элементарной реакцией или просто реакцией будет называться любое изменение состояния атома, а также перемещения атомов между эквивалентными поверхностными

ячейками. Таким образом, к реакциям будут относиться все переходы атомов между состояниями (десорбция, переходы из адсорбционного слоя в кристалл и т.д.), а также перескоки адатомов между ячейками в процессе поверхностной диффузии.

#### 2.2.3. Модель адсорбционного слоя.

При описании роста используется модель адсорбционного слоя, который является переходным между кристаллом и вакуумом. В этой модели адатомы, то есть атомы в адсорбционном слое, могут покинуть поверхность за счет процесса десорбции и мигрировать по поверхности. В отличие от адатомов, атомы кристалла не могут десорбироваться и диффундировать по поверхности: для этого им необходимо сначала перейти из кристалла в адсорбционный слой. Использование модели адсорбционного слоя является условностью, которая делает описание ростового процесса более удобным.

Обычно рассматривается два механизма адсорбции – физисорбция и хемосорбция. Физисорбция реализуется за счет слабых сил Ван-дер-Ваальса. В случае роста нитридов энергия взаимодействия Ван-дер-Ваальса мала по сравнению с *k*<sub>B</sub>*T* и энергией химических связей, поэтому физисорбция не учитывается при оценке энергии взаимодействий.

Хемосорбция реализуется путем образования химических связей между адатомами и поверхностью. В нитридных кристаллах это ковалентные связи. Сила, направление, количество и длина связей для хемосорбированных атомов и для атомов в объеме кристалла различны, однако имеют одинаковую природу.

## 2.2.4. Простейшая атомистическая модель поверхности

В рамках ТЅК модели простейшая поверхность представляется как совокупность террас, ступеней и уступов в ступенях, а также вакансий в террасах и ступенях [98, 99]. Модель идеальной поверхности хорошо иллюстрируется гипотетическим кристаллом Косселя, в котором модельные атомы представлены как одинаковые параллелограммы («кирпичи»), уложенные вплотную (Рисунок 2.4). Для каждого атома ближайшими соседями считаются «кирпичи», соприкасающиеся с ним гранями. Ближайшие соседи формируют химическую связь. В итоге, каждый атом может иметь от 1 соседа (атом на террасе) до шести (атом в объеме).



**Рисунок 2.4.** Гипотетический кристалл Косселя [98] и элементы его поверхности: уступ (kink), ступень (step), терраса (terrace или surface).

Таким образом, на поверхности и в объеме идеального однокомпонентного кристалла число состояний, в которых могут находиться атомы, невелико. В такой ситуации определение возможных состояний атомов и вероятностей всех элементарных реакций дает исчерпывающее описание ростового процесса. Эксперименты показали, что эта упрощенная модель хорошо описывает одноатомные кристаллы с кубической симметрией, например – кристаллы кремния.

Модель предполагает, что адатомы не влияют на конфигурацию химических связей их ближайших соседей с кристаллом. В реальности осаждение атома на поверхность влияет на положение его ближайших соседей. Соответственно, меняются длины, направления и энергии связей этих атомов с кристаллом. Такие изменения могут затрагивать область размером в несколько периодов решетки. Если расположить два невзаимодействующих химически адатома на соседних ячейки поверхности, из-за деформаций ближайшего окружения энергия связи каждого из них с поверхностью будет немного отличаться от энергии связи уединенного атома на поверхности. Для упрощения моделей, такие взаимодействия обычно не принимаются в расчет. Например, все адатомы одного типа, осажденные на террасы, считаются эквивалентными с точки зрения конфигурации химических связей и отличаются только положением.

В неидеальных кристаллах, тем более в аморфных, мозаичных и поликристаллических, число возможных конфигураций поверхностных и объемных связей может быть неограниченно.

#### 2.2.5. Вероятность элементарных реакций.

Температура кристалла влияет на активность процессов на его поверхности, причем зависимость активности элементарных реакций от температуры может быть описана

аналитически. Рассмотрим кристалл, находящийся при ненулевой температуре, в котором атомы совершают колебания около своих равновесных положений. Каждый атом обменивается энергией с кристаллом и на каждом колебании может приобретать различную кинетическую энергию. При рассмотрении эпитаксиальных ростовых процессов обычно считается, что атомы, поступающие на поверхность извне, практически моментально приходят в термодинамическое равновесие со всем кристаллом.

Чтобы совершить переход в новое состояние или переместиться в соседнюю ячейку на поверхности, атом должен преодолеть потенциальный барьер – порог реакции. Таким образом, **первым необходимым условием** для осуществления элементарной реакции является наличие у атома достаточной энергии для преодоления порога реакции.

Второе необходимое условие состоит в том, что для перехода атома в новое состояние, оно должно быть свободно. Для реакции десорбции в вакуум это условие выполняется всегда. Чтобы атом азота мог перейти из кристалла GaN в адсорбционный слой на поверхности, рядом с ним должны присутствовать состояния, незанятые другими атомами азота. Если свободные для перехода состояния отсутствуют, возникает эффект кинетической блокады.

Таким образом, вероятность  $p_{AB}$  перехода из состояния A в состояние B на некотором произвольном колебании пропорциональна  $N_B$  числу свободных состояний B, а также вероятности  $p(E_A \ge E_{AB})$  того, что атом в состоянии A приобретет энергию, достаточную для преодоления потенциального барьера реакции  $E_{AB}$ . Аналитически это можно записать следующим образом:

$$p_{\rm AB} = N_{\rm B} p(E_{\rm A} \ge E_{\rm AB}).$$

Поскольку полагается, что все атомы находятся в тепловом равновесии и подчиняются распределению Больцмана, вероятность  $p(E_A \ge E_{AB})$  пропорциональна  $exp(-E_{AB}/k_BT)$ . Таким образом, вероятность осуществления элементарных реакций подчиняется закону Аррениуса и экспоненциально растет с температурой.

# 2.2.6. Метод самосогласованного поля, принципы построения кинетических уравнений.

Для описания кинетики роста часто используется метод самосогласованного поля. В этом методе рассматривается не поведение отдельных атомов, число которых обычно велико, а средние значения величин: концентрации атомов на единицу площади или на адсорбционную ячейку.

В качестве примера построения кинетического уравнения реакции с помощью метода самосогласованного поля рассмотрим реакцию перехода атома из кристалла в адсорбционный слой. Пусть на поверхности, содержащей N адсорбционных ячеек, присутствуют  $N_A < N$  адатомов. Тогда на одну адсорбционную ячейку приходится  $\theta_A = N_A/N$  адатомов. В качестве величины, характеризующей скорость реакций перехода между адсорбционным слоем и кристаллом, используется изменение среднего количества адатомов, приходящегося на одну адсорбционную ячейку, в единицу времени:

$$d\left(\frac{N_A}{N}\right)/dt = d\theta_A/dt.$$

Будем рассматривать систему, в которой атом может перейти в адсорбционный слой только в том случае, если рядом с ним присутствует хотя бы одна свободная от адатома адсорбционная ячейка. На поверхности имеются  $N - N_A$  свободных ячеек, следовательно, вероятность того, что рядом с произвольным атомом в поверхностном слое кристалла окажется хотя бы одна свободная адсорбционная ячейка, составляет:

$$(N - N_{\rm A})/N = 1 - \theta_{\rm A}.$$

Если атомы в приповерхностном слое совершают колебания с собственной частотой f, энергетический барьер для реакции – E, температура кристалла – T, а число атомов в приповерхностном слое равно количеству адсорбционных ячеек N, то число переходов атомов из кристалла в адсорбционный слой в единицу времени составляет:

$$\frac{dN_A}{dt} = N \times f \times \exp(-E/k_{\rm B}T) \times (1 - \theta_A) \,.$$

Таким образом, дифференциальное уравнение, описывающее зависимость  $\theta_A$  от времени, имеет вид:

$$\frac{d\theta_A}{dt} = k(1 - \theta_A), \qquad (2.1)$$

где *k* обозначает кинетическую константу реакции десорбции *k* = *f* × exp(-*E*/*k*<sub>B</sub>*T*). Полученное выражение (2.1) является кинетическим уравнением реакции десорбции в приближении самосогласованного поля. Аналогичным образом можно получить уравнение для интенсивности реакции десорбции адатомов в вакуум:

$$\frac{d\theta_A}{dt} = -\alpha \theta_A \,, \tag{2.2}$$

где  $\alpha$  - константа десорбции.

Если реакции десорбции и выхода адатомов из кристалла в адсорбционный слой протекают одновременно, то дифференциальное уравнение, описывающее зависимость концентрации адатомов от времени, будет иметь вид:

$$\frac{d\theta_A}{dt} = k(1 - \theta_A) - \alpha \theta_A, \qquad (2.3)$$

По истечении некоторого времени адсорбционный слой перейдет в состояние динамического равновесия, в котором доля занятых адатомами поверхностных ячеек будет постоянной, то есть будет выполняться условие  $\frac{d\theta_A}{dt} = 0$ , используя которое, из выражения (2.3) можно получить:

$$k(1 - \theta_A) - \alpha \theta_A = 0, \qquad (2.4)$$

следовательно, равновесная концентрация адатомов в условиях динамического равновесия составляет

$$\theta_A = k/(k+\alpha). \tag{2.5}$$

Обычно эта величина не может быть измерена экспериментально, однако с ее помощью можно вычислить скорость разложения пленки *V*, которая определяется реакцией перехода из кристалла в адсорбционный слой:

$$V = k(1 - \theta_A) = k\alpha/(k + \alpha).$$
(2.6)

Из (2.6) следует, что при уменьшении активности десорбции, соответствующее уменьшению константы  $\alpha$ , уменьшается скорость разложения пленки. Это происходит изза того, что в модель изначально было заложено ограничение, состоящее в необходимости наличия свободных для перехода адсорбционных ячеек. В такой модели, при низкой активности десорбции, адатомы не успевают освобождать поверхность и тем самым блокируют процесс разложения кристалла.

Рассмотренный пример показывает, как использование метода самосогласованного поля позволяет описывать элементарные поверхностные процессы и делать численные оценки величин, измеряемых экспериментально.
#### 2.2.7. Кинетическая модель роста пленок бинарных соединений АЗ-В5.

Рассмотрим пример использования кинетического подхода для описания роста пленок бинарных соединений  $A^3B^5$ . Специфика кинетического описания роста бинарных пленок состоит в том, что поведение атомов разных типов может существенно отличаться. Для атомов пятой группы, к которым относятся мышьяк и азот, было установлено, что вероятность адсорбции и перехода из кристалла в адсорбционный слой для них зависит от наличия на поверхности свободных ячеек: атомы мышьяка и азота не могут занимать ячейки, которые уже оккупированы другими атомами того же типа. При этом для металлов третьей группы – алюминия, индия и галлия – не обнаружено экспериментальных свидетельств подобных эффектов. В частности, коэффициент прилипания атомов металлов к поверхности для галлия и алюминия не зависит от степени покрытия поверхности другими адатомами и близок к единице. Десорбция атомов третьей и пятой групп также протекает по-разному. Металлы (галлий, индий, алюминий) десорбируются в виде одиночных атомов [122, 123]. Азот, в свою очередь, испаряется в виде молекул  $N_2$ , а мышьяк может покидать поверхность в виде димеров  $As_2$  и тетрамеров  $As_4$ .

Пусть  $\theta_{\rm A}$  и  $\theta_{\rm B}$  – доли поверхностных ячеек, занятых атомами третьей (металлы) и пятой (азот, мышьяк) группы, соответственно, а  $F_{\rm A}$  и  $F_{\rm B}$  – величины потоков данных веществ, поступающих на поверхность. Будем считать, что атомы пятой группы поступают на поверхность исключительно в форме димеров. За границу кристалла принимается завершающий моноатомный слой атомов галлия, связанных с расположенными глубже атомами азота (см. Рисунок 2.5). Прочие атомы, находящиеся поверх этого слоя, считаются принадлежащими к адсорбционному слою. Изменение количества частиц В адсорбированном слое происходит за счет 4-х процессов: адсорбции, десорбции, переходов из адсорбционного слоя в кристалл и обратных переходов из кристалла в адсорбционный слой (см. Рисунок 2.5).

• group-V atom  $A^3B^5$ • completely occupied group-Ill sublattice sheet 1 - adsorption 2 - incorporation 4 3 - decomposition 4 - desorption 3 - decomposition 4 - decomposition 5 - decom

O group-Ill atom

**Рисунок 2.5.** Элементарные кинетические процессы на поверхности кристалла A<sup>3</sup>B<sup>5</sup> в модели адсорбционного слоя [124].

Изменение количества атомов металлов в единицу времени за счет поступления извне можно считать равным их потокам, поскольку, как указано выше, коэффициент прилипания для них близок к единице. Для перехода в кристалл атому металла необходимо сформировать химическую связь с атомом пятой группы, что можно записать как:

$$\left(\frac{d\theta_A}{dt}\right)_{surf-cryst} = \left(\frac{d\theta_B}{dt}\right)_{surf-cryst} = -\gamma \theta_A * \theta_B,$$

где  $\gamma$  – кинетическая константа процесса перехода поверхность-кристалл. Для описания обратного процесса необходимо учесть, что в адсорбированное состояние переходит не только атом галлия, но и атом мышьяка (азота). Для последнего переход возможен только при наличии вакантных поверхностных ячеек, доля которых равна  $(1 - \theta_B)$ , что является лимитирующим условием для реакции разложения. Если d – кинетическая константа для процесса перехода кристалл-поверхность, то интенсивность разложения определяется соотношением:

$$\left(\frac{d\theta_A}{dt}\right)_{cryst-surf} = \left(\frac{d\theta_B}{dt}\right)_{cryst-surf} = d(1-\theta_B).$$

Атомы галлия десорбируются в виде одиночных атомов [122, 123], а сам процесс десорбции согласно результатам экспериментов является реакцией первого порядка. Таким образом, интенсивность десорбции определяется выражением:

$$\left(\frac{d\theta_A}{dt}\right)_{desorption} = -k_A * \theta_A.$$

Для частиц пятой группы, которыми в данном примере являются атомы мышьяка, необходимо учесть, что коэффициент прилипания зависит от наличия вакантных ячеек на поверхности, а также то, что данные атомы испаряются с поверхности и поступают на нее не по одному, а в форме димеров. Как следствие, для адсорбции димера необходимо наличие двух соседствующих вакантных ячеек на поверхности:

$$\left(\frac{d\theta_B}{dt}\right)_{adsorption} = F_B * (1 - \theta_B)^2.$$

Мышьяк десорбируется в виде молекул из 2-х и 4-х атомов. Для десорбции димера необходимо прямое взаимодействие двух атомов мышьяка, находящихся в соседних ячейках:

$$\left(\frac{d\theta_B}{dt}\right)_{desorption} = k_B * \theta_B^2.$$

Таким образом, изменение числа адатомов происходит за счет четырех процессов: десорбция и переход из адсорбированного слоя в кристалл уменьшают число адатомов, а поступление потока вещества на поверхность и переходы из кристалла в адсорбционный слой увеличивают число адатомов. В итоге, ростовой процесс описывается следующей системой уравнений:

$$\frac{d\theta_B}{dt} = F_A - k_A \theta_A - \gamma \theta_A \theta_B + d(1 - \theta_B),$$
$$\frac{d\theta_B}{dt} = 2F_B (1 - \theta_B)^2 - 2k_B \theta_B^2 - \gamma \theta_A \theta_B + d(1 - \theta_B).$$

Скорость роста пленки V определяется соотношением интенсивностей прямых и обратных переходов атомов между адсорбционным слоем и кристаллом, т.е. соотношением скоростей образования и распада связей:

$$V = \gamma \theta_A * \theta_B - d(1 - \theta_B).$$

Приведенные уравнения хорошо описывают рост GaAs методом молекулярнолучевой эпитаксии, а также рост GaN в плазменной МЛЭ. В целом, формализм метода позволяет учитывать в моделях наличие химических реакций, дополнительных элементарных процессов и легко адаптируется для описания многокомпонентных систем введением дополнительных уравнений. Хотя увеличение числа уравнений усложняет решение задачи, во многих случаях они могут быть значительно упрощены введением дополнительных ограничений, следующих из эксперимента, или рассмотрением предельных случаев, таких как высокие температуры, низкие температур, металлобогащенный или азот-обогащенный режимы, испарение в вакуум и другие.

# Глава 3. Рост AIN на подложках сапфира

Как было отмечено во введении, одной из основных проблем аммиачной МЛЭ является недостаточное качество буферных слоев, выращиваемых на рассогласованных подложках. Это приводит к тому, что для получения методом аммиачной МЛЭ гетероструктур с двумерным электронным газом, имеющих гладкую поверхность и характеристики на уровне структур, выращиваемых плазменной МЛЭ, приходится использовать темплейты, создаваемые с привлечением других методов [1, 86].

Одним из перспективных путей решения задачи получения качественных буферных слоев для роста нитридных гетероструктур на рассогласованных подложках является использование высокотемпературных слоев AlN. Нитрид алюминия, в отличие от нитрида галлия, стабилен в условиях высокого вакуума при температурах более 1000°С, рост при которых должен обеспечивать формирование более гладкого рельефа и снижение плотности проникающих дефектов в эпитаксиальных пленках.

В то же время рост высокотемпературных слоев AlN с помощью аммиачной МЛЭ сталкивается с рядом трудностей. Наиболее очевидной из них является образование большого числа доменов инвертированной полярности в пленках AlN выращиваемых на сапфире. Количество подобных дефектов может превышать  $10^9$  на квадратный сантиметр площади пленки. В работе [3] был предложен способ борьбы с подобными дефектами путем предварительного осаждения 1–2 монослоев чистого алюминия перед началом роста AlN, однако снизить плотность дефектов этим приемом удалось только до  $8 \times 10^7$  см<sup>-2</sup>.

Сложность выбора оптимальных параметров для роста высокотемпературных пленок AlN аммиачной МЛЭ также связана с малым количеством экспериментальных исследований данного вопроса. Рассмотрению формирования доменов инвертированной полярности при росте AlN аммиачной МЛЭ на сапфире, по существу, была посвящена лишь одна опубликованная работа. Объем доступных экспериментальных данных по росту AlN аммиачной МЛЭ, в целом, крайне мал и разрознен по содержанию. Это делает необходимым проведение более систематичных и комплексных исследований, направленных на выявление влияний различных ростовых параметров на структуру и морфологию пленок AlN на сапфире.

В данной главе приведены результаты изучения влияния ростовых параметров на морфологию и структуру высокотемпературных пленок AlN на подложках сапфира. В части **3.1** описаны эксперименты по росту AlN в различных условиях, а часть **3.2** посвящена анализу полученных экспериментальных данных. В разделе **3.3** рассматривается влияние условий роста начальных слоев AlN на сапфире на морфологию и структуру пленок. В

части **3.4** представлена аналитическая модель формирования зародышей AlN на поверхности сапфира, используемая для качественного объяснения наблюдаемых эффектов. В части **3.5** представлен разработанных двухстадийный метод роста AlN, позволяющий улучшить структуру и морфологию пленок. Глава завершается разделом **3.6**, содержащим краткие выводы и обобщения.

# 3.1. Формирование пленок AIN при различных ростовых условиях.

Была изготовлена серия пленок AlN на подложках сапфира из шести образцов. Перед началом осаждения все подложки подвергались нитридизации в потоке аммиака 30 sccm в течение 15 минут. Три образца были выращены в потоке аммиака 60 sccm и температурах подложки 1020°C, 1050°C и 1100°C, другие три образца осаждались в потоке аммиака 200 sccm при тех же значениях температуры подложки. Для всех 6 образцов поток алюминия был задан равным 0,2 мкм/ч. Толщина всех пленок составляла 300 нм.

Для качественной оценки влияния нитридизации поверхности сапфира на рост AlN был также выращен образец пленки нитрида алюминия при нитридизации поверхности сапфира в течение 40 мин вместо 15 мин. Осаждение пленки проводилось в потоке аммиака 200 sccm при температуре 1050°C.

В процессе роста велось наблюдение за дифракционной картиной RHEED. Измерение скорости роста по данным лазерной интерферометрии показало, что скорость роста для всех образцов была одинакова и составляла 0,2 мкм/ч, то есть соответствовала величине потока алюминия.

# 3.1.1. Эволюция дифракционной картины RHEED в процессе осаждения AIN при различных параметрах.

Пример изменения дифракционного паттерна в процессе роста пленки AlN представлен на Рисунке 3.1. Для всех шести образцов в первые полторы-три минуты роста дифракционная картина представляла себе набор дифракционных пятен. Положение пятен соответствует узлам обратной решетки AlN. Далее, для всех образцов на фоне дифракционных пятен наблюдалось появление линейчатых вертикальных рефлексов. В ходе последующего роста для всех образцов, кроме пленки, осаждаемой при температуре 1100°C и потоке аммиака 60 sccm, наблюдался полный переход от смешанной дифракционной картины к линейчатой.

Полная смена дифракционной картины на линейчатую соответствует установлению двумерного режима роста (см. обоснование в разделе **3.2.2** ниже). Данные о времени

перехода представлены в Таблице 3.1. Также в таблице приведены толщины AlN, соответствующие времени перехода, рассчитанные по известной скорости осаждения AlN. Для образца, осаждаемого при температуре 1100°С в потоке аммиака 60 sccm, дифракционная картина представляла собой суперпозицию ярких точечных и линейных рефлексов до самого окончания ростового процесса (Рисунок 3.2).

В ходе ростовых экспериментов было также установлено, что время перехода к 2D росту также сокращается при увеличении времени нитридизации подложки. При нитридизации поверхности сапфира в течение 40 мин вместо 15 мин переход к 2D росту в пленке AlN, осаждаемой при  $1050^{\circ}$ C и потоках алюминия и аммиака 0,2 мкм/ч и 200 sccm, соответственно, сокращается с 14 до 8 мин. Это соответствует уменьшению толщины 3D слоя от 46 до 26 нм.

**Таблица 3.1.** Время перехода от трехмерного роста к двумерному при различных потоках аммиака и температуре роста AlN.

Температура, °С	Поток аммиака,	Время перехода от	Толщина пленки на			
	sccm	3D к 2D росту, мин	момент перехода,			
			НМ			
1020	60	16	53			
1050	60	20	67			
1020	200	12	40			
1050	200	14	46			
1100	200	13	43			



**Рисунок 3.1.** Эволюция дифракционной картины на образце AlN, выращенном при температуре подложки 1050°С и потоке аммиака 200 sccm.



**Рисунок 3.2.** RHEED на AlN, осажденном при 1100°С и потоке аммиака 60 sccm на момент окончания роста.

# 3.1.2. Исследование рельефа AIN методом ACM.

АСМ изображения полученных пленок AlN размером 10×10 мкм представлены на Рисунке 3.3. На всех образцах наблюдается наличие холмиков диаметром порядка 200 нм. Как видно из представленных изображений, плотность холмиков, т.е. количество на единицу площади поверхности, меняется как в зависимости от температуры осаждения, так и величины подаваемого в процессе роста потока аммиака.

NH<sub>3</sub> 60 sccm

NH<sub>3</sub> 60 sccm



80

Рисунок 3.3. АСМ изображения поверхностей пленок AlN размером 10×10 мкм.

График зависимости плотности холмиков от условий осаждения пленок приведен на Рисунке 3.4. Как видно из представленного графика, плотность холмиков увеличивается с ростом температуры осаждения. В свою очередь, более высокий поток аммиака способствует формированию меньшего числа холмиков. Минимальное количество таких объектов наблюдается на пленке AIN, выращенной при температуре 1020°C и потоке аммиака 200 sccm, и составляет  $2 \times 10^7$  см<sup>-2</sup>.



**Рисунок 3.4.** Зависимость плотности холмиков от температуры и потока аммиака в процессе формирования AlN.

На всех образцах, кроме выращенного при потоке аммиака 60 sccm и температуре 1100°С, отчетливо различались террасы со ступенчатыми границами (Рисунок 3.3), причем при более высокой температуре осаждения формировались террасы с более четко очерченными границами. Террасы на образцах ориентированы перпендикулярно оси m, в направлении которой направлен скос подложки по отношению к кристаллографическому направлению [0001]. Ширина террас составляла порядка 0,5 мкм, а высота 2–3 нм. Соотношение высоты террас и длины ступеней соответствует углу скоса подложки 0,2 градуса. Таким образом, плоскости террас ориентированы параллельно базальной плоскости (0001) сапфировой подложки.

На образцах также были получены ACM изображения высокого разрешения с размером области сканирования 1×1 мкм. На всех полученных пленках AlN были обнаружены ямки, плотность которых составляла более 10<sup>9</sup> см<sup>-2</sup> и не зависела от условий осаждения (Рисунок 3.5).



**Рисунок 3.5.** АСМ изображение поверхности пленки AlN, выращенной при 1050°С и потоке аммиака 200 sccm.

### 3.1.2. Просвечивающая электронная микроскопия.

Для исследования пленок методом просвечивающей электронной микроскопии были изготовлены образцы, на которых плоскость среза перпендикулярна плоскости подложки. Одно из полученных изображений представлено на Рисунке 3.6. На изображении видно, что всю толщу пленки AlN пронизывают поры. В области выхода пор на поверхность наблюдаются углубления. Таким образом, наблюдаемые с помощью ACM ямки являются выходами проникающих пор. С помощью ПЭМ также были получены изображения срезов холмиков, наблюдаемых на поверхности пленок AlN с помощью атомно-силового микроскопа (Рисунок 3.7).



**Рисунок 3.6**. Изображение среза пленки AlN, полученное с помощью ПЭМ в режиме темного поля.



**Рисунок 3.7.** Изображение среза холмика, полученное с помощью ПЭМ.

# 3.1.3. Данные рентгеновской дифракции.

Для пленок AlN, полученных в потоке аммиака 60 sccm, были сняты дифракционные кривые отражения. В Таблице 3.2 приведены значения ширин пиков для рефлексов 0002 на полувысоте. Как видно из представленных данных, ширина дифракционных пиков уменьшается с повышением температуры, что говорит о более высоком кристаллическом совершенстве пленок AlN, осажденных при более высоких температурах.

**Таблица 3.2.** Зависимость ширины пиков на полувысоте в дифракционных кривых отражения для рефлексов 0002, измеренных на пленках AlN, выращенных в потоке аммиака 60 sccm при различных температурах.

Температура, °С	Ширина, угл. с
1020	257
1050	248
1100	217

# 3.2. Анализ полученных экспериментальных данных.

# 3.2.1. Природа холмиков на поверхности AIN.

Обнаруженные на полученных с помощью атомно-силовой микроскопии холмики на поверхности AlN были описаны в ряде более ранних работ и представляют собой выходы доменов инвертированной полярности [2, 3]. В работе [2] это было подтверждено с помощью травления структур в растворе щелочи и путем наблюдения дифракции от данных областей в сходящемся пучке электронов. Дополнительный опыт по травлению одного из шести полученных образцов в растворе КОН показал, что на месте холмиков

образовались ямки, в то время как изменений рельефа окружающих областей не наблюдалось. Данный результат подтверждает, что обнаруженные образования являются выходами инвертированных доменов. Формирование холмиков объясняется различными свойствами поверхностей азотной и металлической полярности, которое приводит к различию скоростей их роста.

Полученные результаты показывают, что формирование доменов инвертированной полярности может быть подавлено за счет снижения температуры осаждения и повышения потока аммиака. При этом плотность островков в проведенном эксперименте была снижена до  $2 \times 10^7$  см<sup>-2</sup>, что в несколько раз меньше, чем плотность холмиков, достигнутая авторами работы [3] за счет предварительного осаждения слоя алюминия при температурах вблизи точки его плавления.

#### 3.2.2. Интерпретация данных RHEED.

Сопоставление данных RHEED и ACM позволяет объяснить различия в эволюции дифракционных картин от различных образцов и связать различные дифракционные паттерны с реальным рельефом пленок.

Рассмотрим физические механизмы, влияющие на вид дифракционной картины RHEED. В то время как формирование сплошных темных и светлых линий Кикучи является следствием динамического рассеяния электронов на кристаллической решетке, линейчатые дифракционные паттерны, которые видны на рисунках, образуются по другой причине. В общем случае кинетической дифракции, дифракционные максимумы наблюдаются в направлениях, соответствующих пересечениям сферы Эвальда и узлов обратной решетки кристалла. Для идеального монохроматического пучка угловые размеры такой области в реальном пространстве должны быть малы, однако за счет немонохроматичности реальных электронов в падающем пучке точечная дифракционная картина вырождается в линейчатую. При должной фокусировке электронного пучка острота дифракционных линий является показателем кристаллического совершенства поверхности кристалла. Малый размер кристаллитов и их разориентация приводят к уширению дифракционных линий. При сильной разориентации кристаллитов на дифракционной картине начинают наблюдаться дуги и кольца Дебая. Аморфные слои создают диффузную картину рассеяния без выраженных пиков.

При наличии на поверхности пленок трехмерных объектов малого латерального размера электроны имеют возможность пройти сквозь них, и на дифракционной картине проявляется точечный дифракционный паттерн, соответствующий обычной кинетической дифракции на трехмерном кристалле. Таким образом, присутствие точечного

дифракционного паттерна в RHEED говорит о наличии на поверхности пленки трехмерных объектов достаточно малого латерального размера – зародышевых островков, холмиков и других неровностей.

Из-за сильного рассогласования параметров решетки между нитридами и подложками рост пленок AlN и GaN на начальных этапах обычно протекает по островковому механизму. Осаждение начинается с формирования отдельных зародышевых островков, которые постепенно увеличиваются в размерах и сливаются в однородную пленку. Далее, при правильном подборе ростовых параметров, происходит переход от трехмерного роста к двумерному (переход 3D–2D). Дифракция быстрых отраженных электронов позволяет наблюдать данный переход по смене дифракционной картины: точечные рефлексы, говорящие о трехмерном росте, сменяются линейчатым дифракционным паттерном, говорящем о формировании преимущественно гладкой двумерной поверхности [114, 115].

Сочетание острых линейчатых рефлексов, говорящих о наличии гладкой поверхности и малой разориентацией отдельных областей, с яркими точечными рефлексами на дифракционной картине от пленки AlN, выращенной при температуре 1100°С и потоке аммиака 60 sccm, объясняется высокой плотностью холмиков на поверхности данной пленки. Поскольку интенсивность точечных рефлексов, очевидно, пропорциональна количеству холмиков, снижение их числа приводит к уменьшению интенсивности таких рефлексов. Сопоставление результатов наблюдения RHEED и данных атомно-силовой микроскопии для полученных пленок AlN позволяет заключить, что при плотности островков менее 5×10<sup>8</sup> см<sup>-2</sup> количество холмиков оказывается достаточно малым, чтобы порождаемый ими точечный дифракционный паттери не искажал линейчатую дифракционную картину от двумерных областей поверхности. В итоге, малая плотность холмиков позволяет наблюдать за переходом от трехмерного роста к двумерному (Рисунок 3.8). Как отмечалось в литературном обзоре, эволюция рельефа поверхности определяется интенсивностью диффузионных процессов, поэтому данные о скорости перехода между ростовыми режимами предоставляют ценную информацию для анализа ростовых механизмов. Значение возможности наблюдения за 3D-2D переходом будет проиллюстрировано в главе, посвященной исследованию формирования пленок AlGaN.



Рисунок 3.8. Дифракционные картины RHEED, полученные на стадии трехмерного роста зародышевого слоя (сверху), и на последующей стадии двумерного роста (снизу). На вставках приведены ACM изображения поверхности пленки 250×250 нм на соответствующих стадиях роста.

Для дополнительного обоснования возможности применения RHEED для наблюдения перехода между трехмерным и двумерным режимами роста были выращены два дополнительных экспериментальных образца AlN на сапфире. Пленки осаждались при температуре подложки 1020°C при потоке аммиака 200 sccm. В процессе осаждения велось наблюдение за дифракционной картиной. Рост первого образца был прерван на стадии трехмерного роста на толщине AlN порядка 10 нм. Рост второго образца был прерван после перехода к двумерному росту на толщине порядка 100 нм. Далее, оба образца были исследованы с помощью ACM. ACM изображения поверхности пленок и соответствующие им дифракционные картины приведены на Рисунке 3.8.

# 3.3. Влияние начальных стадий роста AlN на плотность доменов инвертированной полярности.

Плотность ИД проявила зависимость от трех ростовых параметров – температуры подложки, потока аммиака и степени нитридизации. Далее будет показано, что эти разрозненные закономерности могут быть объединены в простую общую картину.

Анализ времени перехода к двумерной стадии роста при осаждении пленок AlN с разным количеством ИД показал наличие однозначной корреляции: *на образцах с меньшей плотностью ИД переход от трехмерного роста к двумерному происходил быстрее* (Рисунок 3.9).

Скорость перехода к трехмерному росту могут определять два фактора:

(і) плотность зародышевых островков;

(ii) скорость латерального разращивания зародышевых островков.

Таким образом, один из этих двух факторов может влиять на плотность доменов.

Гипотеза о влиянии *скорости латерального разращивания островков* была *опровергнута* данными, которые будут приведены в главе 4: увеличение скорости латерального разращивания островков не привело к снижению плотности инвертированных доменов.



**Рисунок 3.9.** Зависимость плотности ИД на поверхности пленки AlN от времени перехода к двумерному режиму роста, определенному по смене дифракционной картины RHEED.

Гипотеза о влиянии плотности зародышевых островков была подтверждена экспериментально. Для этого были изготовлены два экспериментальных образца. На поверхность двух пластин сапфира было осаждено количество алюминия, соответствующее толщине 10 нм однородной эпитаксиальной пленки AIN. Первый образец не был подвергнут нитридизации, а осаждение Al проводилось в относительно малом потоке аммиака 30 sccm и при температуре подложки 1100°С. Второй образец был подвергнут нитридизации в течение 60 мин, а подача алюминия осуществлялась при максимальном потоке аммиака 200 sccm и температуре подложки 1020°C. Таким образом в данных образцах были реализованы два предельных случая роста зародышевого слоя: низкая степень нитридизации подложки в сочетании с низким потоком аммиака и высокой температурой подложки при формировании AlN для одного образца и высокая степень нитридизации в сочетании с высоким потоком аммиака и меньшей температурой подложки для другого.

По данным дифракции быстрых электронов на обеих пластинах были получены островковые трехмерные пленки AlN. Результаты изучения поверхности полученных образцов с помощью АСМ приведены на Рисунке 3.10. На первом образце (Рисунок 3.10а) наблюдается меньшее количество зародышевых островков, причем сами островки имеют большие размеры. Островки не распределены равномерно по поверхности пленки, а декорируют границы атомарных ступеней на поверхности сапфировой подложки: на АСМизображении (Рисунок 3.10а) хорошо видно, как островки организованы в периодические напротив, ряды. Второй образец (Рисунок 3.10б), характеризуется однородным зародышевых островков и более высокой степенью покрытия распределением поверхности. Полученный результат подтверждает предположение о том, что время перехода от 3D к 2D росту связано с плотностью зародышевых островков. Таким образом, снижению плотности ИД способствуют такие изменения ростовых параметров, которые стимулируют более активное зародышеобразование AIN.

Хотя приведенные данные не проясняют механизм формирования доменов инвертированной полярности, они показывают, что интенсивность их формирования зависит от концентрации зародышей на начальных стадиях роста или, что эквивалентно, от толщины 3D слоя и времени перехода к двумерному росту. По-видимому, для формирования зародышей N-полярной фазы AlN необходимы участки, не занятые зародышами Al-полярности, поэтому количество инвертированных доменов растет с увеличением свободной площади на поверхности сапфира и с увеличением времени, в течение которого на них не формируется AlN металлической полярности. Из этого следует, что для снижения плотности инвертированных доменов необходимо обеспечить максимальную плотность зародышевых островков Al-полярности и снизить время перехода к двумерному режиму роста.

Как следует из проведенных экспериментов, плотностью зародышевых островков можно управлять, изменяя степень нитридизации поверхности сапфира, а также задавая температуру роста и величину потока аммиака. Влияние степени нитридизации на плотность зародышей имеет очевидное объяснение – кристаллиты AlN более активно формируются на нитридизированных участках, которые представляют собой 1–2 монослоя нитрида алюминия, сформировавшиеся путем замещения атомов кислорода в подложке атомами азота [125]. На чистой поверхности Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и AlN, и GaN формируются менее активно, что отмечается во многих работах и многократно наблюдалось в экспериментах. Связь между формированием инвертированных доменов и нитридизацией подложки отмечалась и ранее [2, 126]. Для объяснения влияния, которое оказывают на плотность

88

зародышей температура и величина потока аммиака, необходимо более детально рассмотреть кинетику нуклеации AlN.



**Рисунок 3.10.** АСМ изображения 1×1 мкм. Зародышевые слои AlN на поверхности сапфира, полученные при разных условиях: (а) поверхность не подвергалась нитридизации, поток аммиака при росте – 30 sccm; (б) нитридизация в течение 60 минут, поток аммиака при росте – 200 sccm.

#### 3.4. Модель формирования зародышевых островков AlN на поверхности сапфира.

Для многих однокомпонентных [127] и бинарных [128] соединений на однородной поверхности экспериментальные результаты подтверждают предсказания кинетических моделей, согласно которым плотность зародышевых островков пропорциональна  $(D/F)^{-i/(i+2)}$ . Здесь D – кинетическая константа поверхностной диффузии адатомов, F – величина потока поступающих на поверхность атомов, i – критически размер зародышей. Диффузия адатомов экспоненциально усиливается с ростом температуры, что объясняет снижение плотности зародышевых островков. Чтобы объяснить влияние величины потока аммиака и степени нитридизации подложки на плотность зародышей, нужно учесть, что нитрид алюминия AlN, как и прочие нитриды металлов III группы, обладает рядом необычных свойств.

Нитриды имеют слоистую структуру, в которой слои металлических атомов чередуются со слоями атомов азота. В объемных нитридных кристаллах поддерживается

точное стехиометрическое соотношение между количествами атомов металла и азота, и на каждый атом алюминия в AlN приходится ровно один атом азота, вне зависимости от соотношения потоков металлической и азотной компонент. На нитридизированной поверхности сапфира первым формируется слой алюминия. Атомы азота, в свою очередь, формируют второй атомный слой, соединяясь с алюминием. В результате этой реакции и происходит непосредственное формирование кристаллитов нитрида алюминия, которые обладают существенно большей стабильностью, чем кластеры, состоящие только из атомов алюминия. Таким образом, формирование связей N–Al закрепляет кластеры и не дает им в дальнейшем распадаться. Требуется дополнительно учесть, что зародыши AlN преимущественно формируются на нитридизированных участках. Молекулы аммиака взаимодействуют с поверхностью сапфира менее активно, чем с поверхностью AlN, а процесс нитридизации имеет низкую интенсивность [125]. Это значит, что за время роста зародышевого слоя степень нитридизации подложки не успевает существенно измениться, а значит изменением степени нитридизации поверхности в процессе формирования зародышевого слоя можно пренебречь.

Пусть n – концентрация свободных атомов алюминия на поверхности, N – концентрация зародышевых островков,  $n_s$  – концентрация кластеров, содержащих s атомов алюминия, D – константа поверхностной диффузии атомов алюминия,  $F_{A1}$  и  $F_{NH3}$  – удельные потоки атомов алюминия и молекул аммиака, соответственно,  $\sigma_s$  – сечение захвата атома алюминия кластером, содержащим s атомов алюминия.

Поскольку модель вводится для качественного объяснения влияния степени нитридизации подложки и величины потока аммиака на плотность зародышей, будем рассматривать простейшую модель зародышеобразования, учитывающую нитридизацию и поток азотной компоненты. В соответствии с упрощенной классической моделью роста зародышей [127] будем считать, что островки, содержащие  $s \le i$  атомов алюминия, являются нестабильными и могут диссоциировать, причем энергией связи атомов с кластером можно пренебречь. Интенсивность процесса образования кластеров размером i + 1 на изотропной поверхности равна  $dN/dt = D\sigma_i n_i n$ . Учтем, что островки из атомов алюминия размером больше i также являются нестабильными (ввиду условий высокой температуры поверхности), если они не образуют связей с азотом, то есть, если не произойдет формирование AIN, который стабилен при высоких температурах. Будем считать, что для формирования стабильного островка AIN, содержащего i + 1 атомов алюминия, требуется не менее чем p > 0 атомов азота. Учтем также влияние нитридизации на формирование зародышей и будем считать, что кластер может сформироваться только на m > 0 соседних атомах азота, заместивших атомы кислорода в подложке в ходе

нитридизации. Таким образом, интенсивность формирования зародышей будет пропорциональна плотности нитридизированных ячеек поверхности в степени *m* и потоку аммиака в степени *p*:

$$\frac{dN}{dt} = D\sigma_i n_i n (A\eta^m F_{\rm NH3}{}^p), \qquad (3.1)$$

здесь *А* – зависящий от температуры коэффициент пропорциональности, η – степень нитридизации подложки, выраженная как количество нитридизированных ячеек на единицу площади поверхности.

Количество отдельных атомов алюминия n будет меняться за счет их поступления на поверхность с потоком  $F_{Al}$ , образования зародышей и присоединения атомов к зародышевым островкам:

$$\frac{dn}{dt} = F_{\rm Al} - D\sigma_i n_i n (A\eta^m F_{\rm NH3}{}^p) - D\overline{\sigma} Nn, \qquad (3.2)$$

где  $\overline{\sigma} = (1/N) \sum_{k>i} \sigma_k n_k$  – среднее сечение захвата атомов островками.

Через некоторое время после начала осаждения количество нестабильных зародышей размером  $\leq i$  достигает квазиравновесного значения за счет того, что скорость их формирования уравновешивается распадом [129]. В таких условиях количество нестабильных кластеров из атомов алюминия размером  $s \leq i$  пропорционально  $n^s$ :

$$n_s \sim n^s \quad . \tag{3.3}$$

В квазистационарном режиме число одиночных атомов алюминия n достигает равновесного значения, поэтому в уравнении (3.2) dn/dt = 0, а нуклеационное слагаемое пренебрежимо мало [128], что дает:

$$n \sim F_{\rm Al} / (D\overline{\sigma}N).$$
 (3.4)

Интегрируя уравнение (1) по  $d\Theta = F_{Al}dt$ , после подстановок (3.3) и (3.4) получим:

$$N \sim (\eta^m F_{\rm NH3}{}^p)^{1/(i+2)} \times (F_{\rm Al}/D)^{i/(i+2)}.$$
(3.5)

Выражение (3.5) и его вывод качественно показывают, как величина потока аммиака влияет на плотность островков. При малой величине потока азотной компоненты кластеры критического размера могут диссоциировать до того, как сформируют зародышевый островок AlN. Увеличение потока аммиака повышает вероятность образования зародыша до распада кластера. Это и приводит к тому, что в сильном потоке аммиака формируется большее число зародышевых Al-полярных островков AlN. Эффекты увеличения степени нитридизации и повышения потока азотной компоненты на этапе роста зародышевых слоев мультиплицируются, что делает их совместное использование для увеличения плотности зародышей более эффективным, чем варьирование только одного из параметров.

# 3.5. Двухстадийный рост AlN на сапфире.

Полученные результаты показывают, что формирование доменов инвертированной полярности может быть подавлено за счет увеличения степени нитридизации подложки сапфира, снижения температуры осаждения и увеличения потока аммиака. Плотность островков в проведенном эксперименте была снижена до  $2 \times 10^7$  см<sup>-2</sup>, что в несколько раз меньше, чем плотность инвертированных доменов, достигнутая в [3] за счет предварительного формирования холодного слоя алюминия. Проблемой, однако, является то, что снижение температуры роста увеличивает плотность винтовых дислокаций. Таким образом, один слой AlN не может одновременно решать задачу снижения плотности инвертированных доменов и улучшения кристаллического совершенства. Для разделения этих функций был использован широко применяемый подход разбиения процесса роста на две стадии.

На подложке сапфира, которая предварительно подверглась нитридизации в течение 40 мин вместо 15 мин, была выращена пленка AlN, первые 10 нм которой формировались при температуре 1020°C в потоке аммиака 200 sccm. Второй слой осаждался при температуре ~1140°C. В результате удалось получить пленки AlN, среднеквадратичная шероховатость которой составляет всего 6 Å (Рисунок 3.11). Плотность доменов инвертированной полярности, оцененная по нескольким ACM изображениям, в этих пленках составляет  $8 \times 10^6$  см<sup>-2</sup>. Полученные слои AlN обладают высокой для аммиачной МЛЭ степенью кристаллического совершенства, которая характеризуется шириной дифракционного пика на полувысоте 140 угл. с для рефлекса 0002. Для прочих пленок AlN эта величина превышала 200 угл. с (см. Таблицу 3.2). Важно отметить, что повторение экспериментов по росту подобных образцов показывает хорошую воспроизводимость результатов.



**Рисунок 3.11.** АСМ изображение участка 10×10 мкм пленки AlN на сапфире, выращенной по двухэтапной методике. Среднеквадратичная шероховатость поверхности – 6 Å.

### 3.6. Выводы по главе.

Была получена серия пленок AlN, выращенных при различных температурах подложки и потоках аммиака. В процессе роста велось наблюдение за эволюцией поверхности с помощью системы дифракции быстрых отраженных электронов. Далее были изучены морфология и структура полученных образцов.

На всех образцах сформировались холмики, являющиеся выходами доменов инвертированной полярности. Также, были обнаружены проникающие поры. Плотность инвертированных доменов оказалась зависящей от температуры осаждения и потока аммиака. Снижение температуры и использование более высокого потока аммиака приводило к уменьшению плотности данных дефектов. За счет роста при максимальном потоке аммиака 200 sccm на температуре  $1020^{\circ}$ С плотность инверсных доменов удалось снизить с более чем  $10^9$  см<sup>-2</sup> до  $2 \times 10^7$  см<sup>-2</sup>. Плотность проникающих пор во всех образцах практически не зависела от условий осаждения и составляла более  $1 \times 10^9$  см<sup>-2</sup>.

Важно, что при плотности инвертированных доменов менее  $8 \times 10^9$  см<sup>-2</sup>, образуемые ими холмики на поверхности не искажают дифракционную картину RHEED, что позволяет

наблюдать переход от стадии трехмерного роста зародышевого слоя к двумерному росту сплошной преимущественно гладкой пленки. Для полученных образцов переход происходил на толщине пленки 40–70 нм. На всех полученных пленках были обнаружены проникающие поры, выходящие на поверхность в виде ямок. Плотность пор для всех образцов превышает 10<sup>9</sup> см<sup>-2</sup> и не проявляет выраженной зависимости от ростовых параметров.

Установлено, что плотность инвертированных доменов коррелирует с плотностью покрытия подложки зародышевыми островками на начальных этапах роста, причем более плотное покрытие подавляет формирование доменов. Показано, что увеличить плотность покрытия поверхности на стадии зародышевого роста можно, увеличив степень нитридизации подложки, снизив температуру осаждения, а также используя высокие потоки аммиака при осаждении начальных слоев. Для объяснения обнаруженных закономерностей представлена кинетическая модель, описывающая формирование зародышей AIN в приближении самосогласованного поля. Согласно предложенной модели, увеличение потока аммиака повышает вероятность образования стабильных зародышей AIN из менее стабильных кластеров алюминия критического размера. Влияние нитридизации И повышения потока аммиака этапе роста зародышей на мультиплицируются.

Хотя снижение температуры роста позволяет снизить плотность доменов инвертированной полярности, оно одновременно увеличивает разориентацию монокристаллических зерен в пленке, то есть происходит ухудшение структурного качества AIN.

На основе выявленных закономерностей роста разработан двухступенчатый подход получения слоев AlN на подложках сапфира с улучшенной структурой и морфологией. Первый слой выполняет функцию подавления процесса формирования инвертированных доменов. Второй слой выращивают при более высокой температуре, способствующей улучшению кристаллического совершенства пленки. В результате получены пленки AlN толщиной 300 нм со среднеквадратичной шероховатостью 6 Å и сниженной плотностью дефектов. Средняя плотность инвертированных доменов в полученных пленках не превышает  $10^7$  см<sup>-2</sup>. В пленках, выращенных по двухстадийной методике, отсутствуют проникающие поры, наблюдавшиеся в прочих образцах.

94

# Глава 4 Рост пленок AlGaN методом аммиачной МЛЭ в условиях сильной десорбции галлия

В этой главе рассматривается рост высокотемпературных пленок AlGaN, осаждаемых в условиях сильной десорбции галлия. В методах плазменной МЛЭ и MOCVD применяется предельный случай роста AlGaN, когда за счет высокой температуры и менее стабильных чем у алюминия связей галлия с азотом, галлий практически не встраивается в объем AlN, однако его участие в росте оказывает положительный эффект на морфологию и структуру формируемых пленок. Возможность использования галлия в качестве сурфактанта в аммиачной МЛЭ еще не проверялась. Кроме того, в существующих объяснениях эффекта сурфактанта в аммиачных методах роста нитридов присутствуют неразрешенные противоречия.

Вопрос формирования эпитаксиальных пленок тройных нитридных растворов при их частичном разложении в целом мало изучен. Построить аналитическую модель, описывающую зависимость скорости роста и состава для тройных пленок от температуры удалось пока только для пленок, содержащих индий при росте методом плазменной МЛЭ в условиях избытка металлов [109]. В прочих работах проиллюстрированы только общие тренды уменьшения доли менее стабильной компоненты в кристалле с ростом температуры осаждения [8]. Так же предложено аналитическое описание зависимости скорости роста пленок AlGaN при осаждении методом MOCVD в случае высокой мольной доли GaN – более 60% [108]. Открытым остается вопрос формирования в пленках тройных соединений фаз с разным соотношением металлов.

В данной главе представлены результаты исследований свойств пленок AlGaN, выращенных при высоких температурах. В части **4.1** изучено влияние роста AlGaN в условиях сильной десорбции галлия на характеристики получаемых пленок. В части **4.2** проводится сравнение полученных образцов с пленками AlN, выращенными в аналогичных условиях без добавления галлия. В части **4.3** рассмотрена зависимость состава и скорости роста AlGaN от температуры осаждения. Представлена аналитическая модель роста AlGaN при значительной десорбции галлия в условиях избытка аммиака. В разделе **4.4** описан механизм усиления латеральной компоненты роста за счет селективной формирования фазы AlGaN, обогащенной галлием. В части **4.5** обсуждается связь между эффектом сурфактанта в аммиачных методах роста нитридных пленок и обнаруженным в проведенной работе эффектом усиления латерального роста при сильной десорбции галлия. В разделе **4.6** описаны результаты экспериментов по исследованию влияния галлия на рост AlN при более высоких температурах. Глава завершается разделом **4.7**, который содержит краткие обобщения и выводы.

# 4.1. Рост высокотемпературных пленок AlGaN в условиях сильной десорбции галлия.

Для сопоставления с образцами AlN были выращены три образца пленок AlGaN толщиной 300 нм. Осаждение проводилось при потоке аммиака 200 sccm на температурах 1020°C, 1050°C и 1100°C. Поток 200 sccm был выбран потому, что способствует формированию меньшего количества инвертированных доменов. Потоки алюминия и галлия для всех трех образцов были одинаковыми и составляли 200 нм/ч и 270 нм/ч, соответственно.

#### 4.1.1. Дифракция быстрых электронов и лазерная интерферометрия.

Скорости роста пленок AlGaN, измеренные в процессе роста с помощью лазерного интерферометра при температурах 1020°С, 1050°С и 1100°С, были равны 330, 245 и 205 нм/ч, соответственно. Таким образом, скорость роста уменьшалась с увеличением температуры подложки за счет более активного испарения галлия.

Наблюдение за поверхностью во время роста с помощью RHEED показало, что на пленках AlGaN, как и на AlN, происходит переход от трехмерного роста к двумерному. При этом время перехода для всех трех образцов составило порядка 6 минут. Из этих данных толщину трехмерного зародышевого слоя можно оценить как произведение времени перехода на скорость роста, определенную с помощью лазерного интерферометра. Такой расчет дает толщины трехмерных зародышевых слоев 33, 25 и 20 нм для температур 1020°C, 1050°C и 1100°C, соответственно.

#### 4.1.2. Рентгеновская дифракция.

Состав полученных слоев AlGaN был изучен с помощью дифракции рентгеновских лучей. Дифрактограмма, полученная на образце, осажденном при 1050°С приведена на Рисунке 4.1. Проведенные измерения показали, что мольная доля галлия в пленках, осажденных при температурах 1020°С, 1050°С и 1100°С, составила 39%, 18%, и не более 2%, соответственно. Как видно на приведенной дифрактограмме, пик AlGaN является асимметричным. Подобная картина наблюдалась для всех трех образцов. Присутствующий на дифрактограммах сателлит основного пика указывает на наличие в полученных пленках фазы AlGaN с более высоким содержанием GaN. Мольная доля GaN в обогащенной галлием

фазе составляет порядка 50%. Сильная асимметрия пика не позволяет дать более точную оценку. Интенсивность сателлита основного пика примерно на порядок меньше, чем интенсивность основного пика. Это позволяет грубо оценить содержание обогащенной галлием фазы на уровне 10%.



Рисунок 4.1. Дифракционная кривая отражения в геометрии  $\theta$ -2 $\theta$ , полученная на пленке AlGaN, выращенной 1050°C. при Положение дифракционного пика AlGaN соответствует мольной доле 18%. GaN Пик является что асимметричным, говорит о наличии фазы AlGaN с долей GaN порядка 50%. Отношение интенсивности сателлитного пика к интенсивности основного составляет примерно 1/10.

#### 4.1.3. Атомно-силовая микроскопия.

Анализ поверхности с помощью ACM показал, что наличие галлия не привело к значительным изменениям плотности холмиков в пленках, выращенных в одну стадию (Рисунок 4.2), однако их средние латеральные размеры увеличились до 400 нм. Поверхность пленок AlGaN так же имела террасно-ступенчатую морфологию, однако средняя ширина террас увеличилась вдвое и составляла в среднем 1 мкм при высоте ступеней 4–5 нм (ACM изображение приведено на Рисунке 4.3а). Террасы имели атомарногладкую поверхность, на их поверхности не наблюдалось ямок, присутствующих на AlN.



Рисунок 4.2. Зависимость плотности доменов инвертированной полярности для пленок AlN и AlGaN, выращенных в одну стадию при одинаковых температурах в потоке аммиака 200 sccm.

#### 4.1.4. Просвечивающая электронная микроскопия.

Для исследования с помощью просвечивающей электронной микроскопии был выбран образец пленки AlGaN, выращенный при 1050°С. Срез был выполнен перпендикулярно поверхности и одновременно перпендикулярно направлению ориентации ступеней на поверхности эпитаксиального слоя.

В объеме пленки не было обнаружено признаков проникающих пор присутствующих в слоях AlN. В то же время, на ПЭМ изображениях, полученных в режиме темного поля, наблюдались более светлые области, отсутствовавшие в слоях AlN. На Рисунке 4.36 видно, что более яркой является область зародышевого слоя, прилегающая к подложке. Кроме того, в объеме пленки присутствуют светлые следы, уходящие от ступеней на поверхности образца в глубь пленки (Рисунок 4.3в). Сильный контраст на дифракционной картине в режиме темного поля может возникать по нескольким причинам: рассеяние электронов на кристаллических дефектах, неоднородность образца по толщине и неоднородность состава материала. В данном случае было предположено, что контраст в областях трехмерного зародышевого слоя и под поверхностными ступенями связан с большим содержанием галлия в данных областях. На это, прежде всего, указывали наблюдения с помощью рентгеновской дифракции, показывающие наличие обогащенной галлием фазы. Кроме того, рассеяние электронов на галлии должно происходить более интенсивно чем на алюминии из-за большей электронной плотности. Для проверки данного предположения был проведен локальный элементный анализ состава пленки с помощью EDXS приставки, которой оборудован просвечивающий электронный микроскоп.

Сканирование состава производилось вдоль линий, пересекающих яркие области AlGaN. На Рисунке 4.3в приведено изображение яркой области под поверхностной ступенью и изображена линия, вдоль которой проводилось сканирование состава. На Рисунке 4.3г показано полученное распределение атомного содержания алюминия и галлия вдоль линии сканирования. Как видно из приведенных данных, в ярких областях действительно обнаруживается повышенная концентрация галлия. При этом в областях с повышенным содержанием галлия наблюдается сниженная концентрация алюминия. Последнее позволяет исключить влияние неоднородной толщины образца и подтверждает, что в ярких областях соотношение между количеством галлия и алюминия действительно отличается от окружающего объема AlGaN.



**Рисунок 4.3.** Экспериментальные данные для образца AlGaN, выращенного при температуре 1050°С: (а) ACM изображение поверхности; (б) изображение среза, перпендикулярного поверхности, полученное с помощью просвечивающего электронного микроскопа; (в) ПЭМ изображение участка под ступенью, на котором видна белая полоса, уходящая от ступени в глубь образца; (г) распределение концентраций галлия и алюминия вдоль линии, указанной на фрагменте (в), полученное с помощь модуля энергодисперсионного рентгеновского микроанализа, входящего в состав ПЭМ.

На таких масштабах метод энергодисперсионного рентгеновского анализа состава не может дать точных данных об абсолютном содержании веществ. В то же время, относительное изменение долей элементов является более достоверным. Поскольку доля GaN в объеме пленки была независимо определена с помощью рентгеновской дифракции, абсолютные значения концентрации алюминия и галлия в объеме пленки являются известными. С помощью сопоставления относительного изменения долей галлия и алюминия, определенных с помощью EDXS, с данными рентгеновской дифракции удалось оценить долю GaN в обогащенных галлием областях. Расчет показывает, что пиковая мольная доля GaN в ярких областях достигает 55%, а доля в этих областях AlN, соответственно, падает до 45%, при том, что в среднем доля GaN в пленке составляет 18%.

Нужно отметить, что соотношение долей галлия и алюминия в обогащенных галлием областях достаточно близка к соотношению между потоками галлия и алюминия, подававшимися на поверхность в процессе роста. Из этого можно заключить, что в областях трехмерного зародышевого слоя и в окрестности поверхностных ступеней происходило удержание атомов галлия, в результате которого практически все поступающие на данные участки атомы встраивались в кристалл.

#### 4.2. Сопоставление экспериментальных данных для AIN и AlGaN.

Анализ полученных данных позволяет выделить ряд существенных отличий в эволюции и свойствах пленок AlN и AlGaN, полученных при аналогичных условиях – температурах подложки, потоках аммиака и алюминия. Сводные количественные данные по росту пленок приведены в Таблице 4.1.

	AlGaN			AlN		
Температура роста, °С	1020	1050	1100	1020	1050	1100
Мольная доля GaN в AlGaN (XRD)	0,39	0,18	$\leq$ 0,02	-	-	-
Время полного перехода 3D–2D по данным RHEED, минуты	6	6	6	12	16	15
Скорость роста, нм/ч	330	245	205	200	200	200
Толщина 3D слоя, нм	33	25	20	40	53	50

Таблица 4.1. Характеристики пленок AlGaN и AlN.

Сопоставление данных RHEED показывает, что для обеих серий образцов происходил переход от трехмерного роста к двумерному. В то же время, участие галлия в росте привело к тому, что время перехода сократилось примерно в два раза. Из этого следует, что переход от трехмерного роста к двумерному в пленках AlGaN происходил на меньшей толщине (Таблица 4.1).

Анализ АСМ изображений показывает, что морфология пленок AlN и AlGaN также существенно различается. Террасы, наблюдаемые на образцах обеих серий, на поверхности AlGaN имеют большую ширину. На температуре 1050 °С ширина террас на AlGaN составляет порядка 1 мкм – в два раза больше, чем 0,5 мкм для AlN. Помимо большей ширины, террасы на AlGaN отличаются атомарно-гладкой морфологией, тогда как на террасах AlN присутствует тонкая структура из ступеней атомарной толщины и ямки.

Одновременно наблюдается увеличение среднего размера холмиков, являющихся выходами инверсных доменов, – с 200 нм на AlN до 400 нм на AlGaN. При этом наличие галлия не оказало значительного влияния на плотность ИД.

Важным отличием является отсутствие проникающих пор в объеме слоев AlGaN. Поры не были обнаружены ни на изображениях с ПЭМ, ни на ACM изображениях высокого разрешения (вставка на Рисунке 4.3а).

Особенностью пленок AlGaN является наличие областей с повышенным содержанием галлия, локализованных в трехмерном зародышевом слое и под поверхностными ступенями. Повышенное содержание галлия в зародышевом слое позволяет определить границу перехода между трехмерным и двумерным режимами роста с помощью ПЭМ. Важно отметить, что положение границы, определяемой по яркости изображения на Рисунке 4.36, хорошо совпадает с оценкой по времени полной смены дифракционной картины RHEED на линейчатую. Для образца AlGaN, выращенного при 1050°C оба метода дают толщину перехода 25 нм. Наличие обогащенной галлием фазы AlGaN также наблюдается с помощью рентгеновской дифракции. Интенсивность пика на рис. 4.1, соответствующего фазе AlGaN с высокой долей GaN составляет около 10% от интенсивности основного пика. В то же время, данные ПЭМ и анализ времени перехода между 3D и 2D стадиями роста показывают, что толщина зародышевого слоя составляет порядка 10% от толщины пленок.

Важно отметить, что эффекты улучшения морфологии поверхности, ускорения перехода к 2D росту и формирования обогащенной галлием фазы AlGaN наблюдаются и для образца, выращенного при 1100°С, в котором мольная доля GaN не превышает 2%. Таким образом, при росте данного образца галлий выступал в роли сурфактанта – слабо встраивался в основной объем пленки и, одновременно, оказывал существенное влияние на ростовой процесс, структуру пленки и ее морфологию.

В целом, сравнение данных для пленок AlN и AlGaN, выращенных при аналогичных условиях позволяет сделать вывод о том, что галлий положительно повлиял на морфологию и структуру пленок для всех трех ростовых температур. В пленках AlGaN отсутствуют проникающие поры, а поверхностные террасы имеют атомарно-гладкую поверхность и среднюю ширину порядка 1 мкм, что в два раза больше, чем для AlN. Еще одним важным эффектом галлия является сокращение времени и толщины перехода от трехмерного роста к двумерному примерно в два раза. Это говорит о том, что галлий способствует установлению двумерного режима роста. Данные эффекты наблюдаются и при температуре роста 1100°C, на которой доля галлия в пленке составляет всего 2%, т.е. галлий выступает в качестве сурфактанта. Важной особенностью всех пленок AlGaN является наличие обогащенной галлием фазы AlGaN, локализованной в области зародышевого слоя.

# 4.3. Зависимость скорости роста и состава AlGaN от температуры – эксперимент и кинетическая модель.

#### 4.3.1. Эксперимент по определению зависимости скорости роста от температуры

Для получения более детальных данных о зависимости скорости роста AlGaN от температуры был изготовлен дополнительный экспериментальный образец. При постоянных потоках галлия, алюминия и аммиака, равных 270 нм/ч, 200 нм/ч и 200 sccm, соответственно, менялась температура подложки. Методика проведения эксперимента состояла в следующем:

- первоначально на подложку был осажден слой AlN;
- подложка была нагрета до максимальной температуры из исследуемого диапазона;
- за счет подачи потоков галлия, алюминия и аммиака проводился рост слоя, толщина которого является достаточной для наблюдения двух полных периодов осцилляций отраженного сигнала интерферометра, т.е. 280 нм;
- после достижении необходимой толщины пленки, температура подложки снижалась, и после установления постоянной температуры выращивался следующий слой толщиной 280 нм;
- циклы последовательного охлаждения подложки и роста AlGaN повторялись до температуры 840°С.

Результаты измерения скорости роста AlGaN приведен на Рисунке 4.4а (квадратные маркеры на графике).

# 4.3.2. Связь между скоростью роста и составом AlGaN при различных температурах роста и одинаковых потоках металлов.

AlGaN является твердым раствором AlN и GaN. При этом в кристаллах AlGaN количество атомов азота с высокой точностью равно количеству атомов металлов. Таким образом, скорость роста пленки AlGaN однозначно определяется суммарным числом атомов, встраивающихся в кристалл. Из этого следует, что скорость роста AlGaN  $V_{AlGaN}$  можно рассматривать как сумму независимых компонент, которые будут обозначены как

скорости  $V_{AIN}$  и  $V_{GaN}$ , соответственно.  $V_{AIN}$  соответствует изменению числа атомов алюминия в растущей пленке, а  $V_{GaN}$  – изменению числа атомов галлия. Эти величины связаны соотношениями:

$$V_{\text{GaN}} = V_{\text{AlGaN}} - V_{\text{AlN}} = x V_{\text{AlGaN}} , \qquad (4.1)$$

где x – мольная доля GaN в Al<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>N. Используя уравнение (4.1) и экспериментальные данные о скорости роста и составе, мы установили, что величина  $V_{\text{GaN}}$  была равна 130, 45, и 4 нм/ч при ростовых температурах 1020°С, 1050°С, и 1100°С, соответственно. При этом  $V_{\text{AlN}}$  была равна 200 нм/ч для всех трех температур, что соответствует заданному потоку алюминия. Обозначим коэффициент встраивания галлия как p, которое определим как  $p = V_{\text{GaN}}/I_{\text{Ga}}$ , где  $I_{\text{Ga}}$  – это поток атомов галлия из источника. Легко увидеть, что уменьшение  $V_{\text{AlGaN}}$  с температурой было связано с уменьшением величины p, в то время как коэффициент встраивания алюминия был равен единице, т.е.  $V_{\text{AlN}} = I_{\text{AlN}}$ . Таким образом, задача описания зависимости скорости роста и состава AlGaN от температуры осаждения сводится к нахождению зависимости р от температуры.



Рисунок 4.4. Зависимость скорости роста AlGaN от температуры: (а) экспериментальные точки (квадратные маркеры) и теоретические кривые, полученные с помощью уравнения (4.7) для энергий связи атомов галлия равных E=4,27 эВ (сплошная линия) и E=4,6 эВ (пунктирная линия); (б) график зависимости  $\ln(-\ln p)$  от 1/T для экспериментальных значений p (квадраты) и линейная аппроксимация y = 39 - 4.27/T (сплошная линия).

#### 4.3.3. Аналитическое описание роста AlGaN на основе кинетического подхода.

#### Постулаты модели.

Для того, чтобы разработать модель, описывающую зависимость V<sub>AlGaN</sub> от температуры в условиях сильной десорбции галлия был использован кинетический подход. В общем случае для полного описания формирования пленки необходимо составить уравнения динамического баланса для каждого типа частиц, участвующих в росте. Для AlGaN это потребовало бы составления уравнений, описывающих адсорбцию, десорбцию и переходы между адсорбционным слоем и кристаллом для атомов алюминия, галлия и азота. Кроме того, пришлось бы учесть, что азот поступает на поверхность пленки в составе молекул аммиака, реакция разложения которого является многостадийной и на сегодняшний день еще недостаточно изучена. Вместе с тем, изменение содержания галлия в пленке в зависимости от температуры осаждения приводит к тому, что структура химических связей в объеме и на поверхности пленки становится разнородной и непериодической, меняются межатомные расстояния, направления и длины химических связей. Все эти эффекты должны приводить к изменению величин энергий связей адатомов с поверхностью и частот их осцилляций, то есть, к изменению значений кинетических констант в зависимости от состава пленки. Аналитическое решение подобной задачи представляется крайне трудоемким. Если учесть слабую исследованность свойств поверхности тройных растворов и протекающих на ней реакций, успешное построение релевантной кинетической модели кажется маловероятным без дополнительного проведения обширного численного моделирования и расчетов из первых принципов.

Выйти из столь затруднительного положения можно с помощью введения дополнительных условий и упрощающих предположений, следующих из результатов экспериментов и общих физических соображений. Минимальная необходимая полнота описания элементарных процессов так же зависит от вопросов, на которые должна отвечать разрабатываемая модель. Таким образом, точная постановка задачи при построении кинетической модели может существенно упростить ее разработку и применение.

Модель должна описывать зависимость скорости роста AlGaN в условиях сильной десорбции галлия. При этом постулируется выполнение следующих условий:

- Рост производится в сильном избытке аммиака.
- Рост производится при температурах, которые достаточно высоки для пиролиза аммиака.
- Рассмотрение ограничено интервалом температур и потоков, в котором не происходит формирование металлической пленки. Данное положение следует из

условий сильного избытка аммиака и высокой ростовой температуры. Оно так же обосновано отсутствием наблюдаемых признаков формирования металлического слоя галлия или алюминия в проведенных экспериментах.

- В рассматриваемом интервале температур не происходит наблюдаемого разложения AlN. Таким образом, не требуется рассматривать процессы распада связей азоталюминий.
- Десорбция галлия является достаточно сильной для того, чтобы считать концентрацию галлия в объеме AlGaN малой. Это условие означает, что прямые взаимодействия Ga–Ga, а также нестабильные связи Ga–N–Ga исключаются из рассмотрения.
- Малая концентрация галлия предполагает, что атомы галлия на поверхности пленки взаимодействуют только с AlN. Таким образом, модель не учитывает изменение энергии поверхности и кинетических констант, связанных с увеличением доли галлия в пленке.
- Атомы галлия десорбируются по одиночке. Данный факт подтверждается предыдущими исследованиями [122, 123].
- Поскольку AlN является стабильным в рассматриваемых условиях и не разлагается, атом галлия, захваченный формируемыми слоями AlN, или «погребенный» под ними не может покинуть пленку. Полагается, что такой атом окончательно инкорпорирован кристаллом и не может выйти из него и десорбироваться.

#### Рассматриваемые в модели элементарные реакции.

Как показано выше,  $V_{AlGaN}$  можно представить как сумму  $I_{AlN}$  и  $I_{GaN} \times p$ , где p является зависящим от температуры коэффициентом встраивания галлия в пленку AlGaN. Таким образом, задача описания зависимости скорости роста и состава AlGaN от температуры сводится к нахождению зависимости коэффициента встраивания галлия p. Это означает, что для построения модели достаточно рассмотреть только элементарные реакции, в которых участвует галлий.

#### <u>Адсорбция галлия.</u>

Коэффициент прилипания галлия полагается равным единице, как было сделано во всех предыдущих работах по кинетике роста GaN и других пленок III–V.

# <u>Десорбция галлия.</u>

Как сказано выше, атом галлия, не «поглощенный» формируемой пленкой AlN, может десорбироваться с поверхности. Таким образом, все атомы галлия, находящиеся на поверхности и не закрытые нитридом алюминия нужно рассматривать как адсорбированные.

#### Захват галлия нитридом алюминия.

Данный процесс стоит рассматривать как переход галлия из адсорбционного слоя в кристалл. Детальное описание процесса захвата на данный момент не представляется возможным, поэтому вероятность захвата атома галлия формирующейся пленкой AlN можно учесть только введением некоторой функции, которая полагается зависящей только от времени и потока алюминия.

#### Модельный ростовой процесс.

Поскольку мы пренебрегаем взаимодействием между атомами галлия, а также считаем, что каждый атом галлия взаимодействует только с пленкой AlN, можно рассмотреть модельный ростовой процесс, в котором участвует только один атом.

Пусть на начальном этапе модельного процесса имеется только поверхность AlN, на которой не происходит никаких реакций. Далее, в некоторый момент времени на поверхность AlN адсорбируется атом галлия. В тот же момент времени на поверхность начинают поступать потоки аммиака и алюминия, и начинается формирование нового слоя AlN. Через некоторое время новый слой AlN покроет всю поверхность исходной пленки. Атом галлия останется в ней, только если просуществует на ее поверхности до того момента, пока не будет «закрыт» новым слоем AlN. До этого события атом галлия может десорбироваться с поверхности, при этом вероятность обнаружить атом на поверхности уменьшается с течением времени.

#### Величины, используемые в уравнениях модели.

Одним из подходов установления аналитической связи между элементарными процессами является составление уравнений динамического баланса. Такие уравнения представляют собой сумму дифференциалов, описывающих изменение количества адатомов в адсорбционном слое. При этом рассматриваются усредненные нормированные на плотность поверхностных ячеек величины: степень заполнения поверхностных ячеек адатомами, удельный поток атомов на одну ячейку и т.д.

В данной задаче удобнее и нагляднее будет рассматривать поведение отдельного атома в описанном выше модельном ростовом процессе. В качестве величины, определяющей поведение атома, можно использовать изменения вероятностей его участия в элементарных реакциях с течением времени.

В качестве примера возьмем реакцию десорбции первого порядка. Изменение количества адатомов в адсорбционном слое за счет десорбции описывается дифференциальным уравнением:

$$\frac{d\theta}{dt} = -k\theta. \tag{4.2}$$

В данном выражении  $\theta$  – доля занятых адатомами поверхностных ячеек, а k – кинетическая константа реакции десорбции. Перейдем к вероятностному описанию процесса десорбции. Пусть на поверхности в начальный момент времени присутствует N адатомов, которые способны ее покинуть. Будем считать N много больше единицы, чтобы изменение данной величины в процессе испарения можно было рассматривать как непрерывное. Пусть P – это отношение числа адатомов n(t), присутствующих на поверхности через время t после начала наблюдения, к начальному числу атомов N. Математически, данная величина равна вероятности обнаружить адатом, оставленный на поверхности в нулевой момент времени, по истечению интервала t. При этом дифференциальное уравнение, описывающее зависимость P от времени, записывается аналогично предыдущему уравнению:

$$\frac{dP}{dt} = -kP. \tag{4.3}$$

Данное выражение можно получить из уравнения (4.2), если заметить, что:

$$N = \theta (0) \cdot Z, \quad n(t) = \theta (t) \cdot Z,$$
$$P = n(t) / N = \theta(t) / \theta(0),$$

где  $\theta(0)$  – доля занятых адатомами поверхностных ячеек на момент начала наблюдения, а Z – общее число поверхностных адсорбционных ячеек. Таким образом, последнее уравнение получается из первого домножением  $\theta$  на Z. Из приведенных выкладок следует, что вероятность участия атома в некоторой элементарной реакции описывается с помощью той же кинетической константы, которая используется в первом уравнении. Кроме того, дифференциальное уравнение для изменения вероятности реакции со временем аналогично дифференциальному уравнению для  $\theta$ .

Нужно подчеркнуть, что несмотря на одинаковый вид уравнений для P и  $\theta$ , вероятностную величину P, описывающую поведение одного атома, нельзя использовать в уравнениях динамического баланса, которые верны для величины  $\theta$ . Это свойство можно проиллюстрировать на простом примере. Рассмотрим процесс, в котором количество адатомов на поверхности меняется за счет двух типов событий: адсорбции и десорбции. Пусть на поверхность подается постоянный поток атомов, и абсолютно все атомы из потока

адсорбируются. Обозначим среднее количество атомов, поступающее на одну ячейку, как *F*. Пусть десорбция адатомов с поверхности описывается уравнением (4.2). Уравнение динамического баланса, определяющее равновесную концентрацию адатомов на поверхности, имеет вид:

$$\frac{d\theta}{dt} = F - k\theta = 0.$$

То есть, при установлении динамического баланса равновесная концентрация адатомов  $\theta = F/k$ . Получается, что при постоянных и не равных нулю *k* и *F* равновесная доля занятых поверхностных ячеек  $\theta$  также является постоянной и ненулевой величиной. Теперь заметим, что для отдельного атома величина *P* может быть постоянной только в том случае, если кинетическая константа *k* в уравнении (4.3) равна нулю. Таким образом, замена  $\theta$  на вероятностную величину *P*, описывающую отдельный атом, является неправомерной. Для величины *P* запись уравнений динамического баланса не имеет физического смысла.

В данной задаче использование вероятностного рассмотрения вместо анализа усредненных по большому количеству ячеек величин обосновано тем, что позволяет напрямую связать измеряемые в эксперименте величины, тогда как количество адатомов в адсорбционном слое нельзя определить используемыми в работе экспериментальными методами. Этот подход также позволяет описать захват галлия формирующимся слоем AlN без детального рассмотрения механизма этого процесса. Кроме того, применительно к описанному выше модельному ростовому процессу, рассмотрение отдельных атомов является более наглядным.

# Составление и решение уравнений модели.

Как следует из приведенных ранее постулатов модели, процессы, влияющие на скорость роста AlGaN при изменении температуры, ограничиваются адсорбцией галлия, захватом атомов галлия формируемыми слоями AlN и десорбцией атомов галлия, не захваченных AlN. Формализуем данные реакции с помощью обоснованного выше вероятностного рассмотрения.

Считая верным уравнение Вигнера-Поляни для процесса термодесорбции галлия, получим дифференциальное уравнение, описывающее вероятность  $\beta(t)$  того, что атом галлия останется на пленке AlN через время *t* после адсорбции:

$$\frac{d\beta}{dt} = -\beta A e^{-E/T}, \qquad \beta(0) = 1, \qquad (4.4)$$
где E – средняя энергия связи атома галлия с поверхностью AlN, T - абсолютная температура, выраженная в единицах энергии E, A - предэкспоненциальный множитель. Учтем, что атом галлия может быть заблокирован новым слоем AlN, введя функцию f(t), которая определяет вероятность того, что AlN заблокирует атом галлия. Вероятность того, что atoм галлия будет захвачен формируемым слоем AlN растет с увеличением покрытия поверхности этим слоем, поэтому очевидно, что f(0) = 0. Если  $\tau$  – время формирования сплошного слоя AlN, тогда  $f(\tau) = 1$ . Получаем для  $\beta$  уравнение:

$$\frac{d\beta}{dt} = -\beta A e^{-E/T} [1 - f(t)]. \tag{4.5}$$

Интегрируя уравнение (4.5) от t = 0 до  $\tau$ , получим вероятность того, что отдельный атом галлия останется в растущей пленке AlGaN:

$$\beta(\tau) = \exp[-\exp(B - E/T)],$$
  
$$B = \ln A \int_0^\tau [1 - f(t)] dt . \qquad (4.6)$$

Заметим, что величина  $\beta(\tau)$  по физическому смыслу равна коэффициенту встраивания галлия p, следовательно:

$$V_{AIGaN} = I_{AI} + p I_{Ga} = I_{AI} + I_{Ga} \exp \left[-\exp \left(B - E/T\right)\right],$$
(4.7)

где *I*<sub>Al</sub> и *I*<sub>Ga</sub> – это потоки галлия и алюминия. С помощью выражения (4.7) значения величин *B* и *E* могут быть определены из эксперимента.

Отдельного упоминания заслуживает вопрос обратного перехода от рассмотрения поведения одного атома к решению уравнений динамического баланса, позволяющих определить плотность заполнения поверхности адатомами. Пусть  $\theta_{Ga}$  – доля адсорбционных ячеек, занятых адатомами галлия, *F* – нормированный поток атомов галлия на одну адсорбционную ячейку, *k* и *p* – кинетическая константа реакции десорбции галлия и определенный выше коэффициент встраивания атомов галлия в кристалл. Тогда:

$$\frac{d\theta_{\rm Ga}}{dt} = F_{\rm Ga} - \theta_{\rm Ga}k - pF = 0,$$

$$\theta_{Ga} = F(1-p)/k.$$

110

Как видно из последнего выражения, при возрастании k с температурой  $\theta_{Ga}$  стремится к нулю. При снижении температуры k стремится к нулю, и применение модели становится неправомерным.

# Анализ экспериментальной зависимости скорости роста AlGaN от температуры с помощью модели.

График на Рисунке 4.46 показывает график зависимости величины  $y = \ln [-\ln (p)]$  от 1/T для значений p, вычисленных из экспериментальных данных с помощью уравнения (4.7). Экспериментальные точки для температур больше 950°С проявляют линейную зависимость от обратной температуры. Линейная аппроксимация дает значение энергии связи для галлия равное E = 4,27 эВ. Если построить зависимость  $V_{AlGaN}(t)$  с помощью уравнения (4.7), используя извлеченные из аппроксимации значения E и B, можно наблюдать хорошее совпадение теоретической кривой и экспериментальной зависимости.

Важно отметить, что линейная зависимость величины  $\ln [-\ln (p)]$  от обратной температуры подтверждает предположение о применимости уравнения Вигнера-Поляни для описания десорбции галлия при высоких температурах.

Представленная модель с достаточной точностью описывает зависимость скорости pocta AlGaN от температуры не только в интервале сильного испарения галлия на высоких температурах от 1000°C, но и при слабой интенсивности разложения. Это говорит о слабом влиянии переходов галлия между адсорбционным слоем и кристаллом при низких температурах, а также о правомерности предположения о слабом изменении кинетических констант с увеличением доли GaN в пленке по крайней мере до 50%.

# 4.4. Усиление латеральной компоненты роста за счет селективности испарения галлия с различных участков поверхности.

Согласно модели TSK (terrace-step-kink) [98, 99], энергия связи атома с поверхностью зависит от числа ближайших соседей, с которыми атом формирует химическую связь. Атом галлия на границе ступени, или у границы островка, имеет больше соседей, а

следовательно, должен иметь большую величину энергии связи с поверхностью (Рисунок 4.5). Очевидно, что изменение энергии связи E в уравнении (4.7) влияет на величину коэффициента встраивания p. При увеличении E кривая  $V_{AlGaN}$  сдвигается в сторону более высоких температур (Рисунок 4.4а, пунктирная линия). Формирование фазы AlGaN с более высокой долей галлия связано с накоплением галлия у границ трехмерных объектов поверхности за счет того, что с гладких террас галлий испаряется более активно, поскольку связан с ними слабее, чем с трехмерными границами. Эксперименты показали, что доля галлия в обогащенных участках пленки составляет порядка 55%, что соответствует встраиванию более 90% галлия. Численная оценка на основе уравнения (4.7) показывает, что для такого эффекта достаточно, чтобы энергия связи галлия со ступенями и границами островков превышала энергию связи с поверхностью террас всего на 0,33 эВ.



**Рисунок 4.5.** Схематическое изображение взаимодействия атомов галлия со ступенью и террасой. Ступень предоставляет дополнительные химические связи, что приводит к увеличению энергии связи галлия с поверхностью по сравнению с террасой.

То, что галлий накапливается именно у боковых границ трехмерных объектов, должно приводить к увеличению латеральной скорости роста, которая определяется как скорость движения границ трехмерных объектов, таких как ступени и островки. Увеличение латеральной скорости роста  $L_{AlGaN}$  при осаждении AlGaN по отношению к латеральной скорости роста AlN  $L_{AlN}$  можно оценить, пользуясь тем, что весь дополнительный галлий в обогащенной фазе AlGaN усиливает приток вещества к ступеням, а значит относительное увеличение латеральной скорости роста роста роста равно:

$$R = L_{AIGaN} / L_{AIN} = V_{AIGaN} / V_{AIN} = 1/(1-x),$$
(4.8)

где x – мольная доля галлия в фазе AlGaN, обогащенной галлием. Используем экспериментально определенное значение x = 0,55 и получим, что увеличение скорости

латерального роста должно составлять R = 2,2. Это значение хорошо согласуется с ускорением перехода к двумерному росту в два раза, а также с увеличением ширины ступенчатых террас и уширением холмиков в два раза на поверхности AlGaN по сравнению с AlN.

Таким образом, галлий может оказывать действие аналогичное эффекту сурфактанта – сглаживать поверхность и содержаться в пленке в малом количестве – но при этом не влиять на подвижность адатомов. Такой механизм решает противоречие, связанное со слабой степенью заполнения поверхности атомами сурфактанта, которое возникает при применении классического описания механизма воздействия сурфактанта.

Важной особенностью механизма усиления латерального роста за счет селективности испарения является то, что механизм обладает свойством саморегуляции. Это хорошо видно на примере зародышевых слоев на Рисунке 4.6. На начальной стадии роста галлий активно встраивается в развитую поверхность, способствуя ее более быстрому сглаживанию, но, когда поверхность сглаживается и становится преимущественно двумерной, доля галлия в пленке резко падает.



**Рисунок 4.6.** (а) ПЭМ изображение среза образца AlGaN в темном поле и (б) распределение концентрации галлия и алюминия вблизи зародышевого слоя.

#### 4.5. Разделение фаз и эффект сурфактанта в аммиачных методах роста нитридов.

Из полученных в эксперименте данных следует, что положительный эффект участия галлия на структуру и морфологию пленок AlGaN, выращенных в условиях сильной десорбции галлия, связан с усилением латеральной компоненты роста на начальных стадиях роста. Формирование обогащенной галлием фазы AlGaN у границ зародышевых островков приводит к ускорению их сращивания. В результате, по окончании роста трехмерного зародышевого слоя формируется гладкая пленка, на которой далее растут

более гладкие и совершенные слои AlGaN с меньшей концентрацией галлия. Из-за того, что пленка становится преимущественно гладкой, на поверхности резко сокращается количество адсорбционных ячеек, на которых галлий связан с поверхностью более прочными связями, и формирование обогащенной галлием фазы AlGaN продолжается только у границ поверхностных ступеней. На последующих этапах роста пленки галлий, по-видимому, уже не оказывает определяющего влияния на эволюцию ее морфологии и структуры.

Важно, что описанные эффекты наблюдаются в пленке AlGaN, которая осаждалась при температуре 1100°С, а мольная доля GaN в основном объеме ее слоя, по данным рентгеноструктурного анализа и лазерной интерферометрии, составила менее 2%. На поверхности этого образца сформировались широкие атомарно-гладкие террасы. В объеме и на поверхности не было обнаружено признаков наличия проникающих пор. При этом, переход от трехмерного роста к двумерному произошел в два раза быстрее, чем при росте AlN на такой же температуре, а на рентгеновской дифрактограмме присутствовал пик, подтверждающий формирование галлий-обогащенной фазы на начальном этапе роста. Таким образом, при температуре 1100°С наблюдаются все эффекты, которых достаточно чтобы считать галлий сурфактантом, однако механизм их возникновения связан не с изменением подвижности адатомов в ходе роста, а с селективным усилением латеральной компоненты роста на стадии формирования зародышевого слоя.

Исходя из приведенных результатов, можно сделать следующий вывод. Описанный в ряде работ [1, 6, 7] эффект сурфактанта, который оказывают добавки галлия и индия в методах эпитаксии, использующих аммиак в качестве источника азота, скорее всего, связан именно с локальным формированием фазы тройного соединения, обогащенной атомами вещества сурфактанта. Разделение фаз различного состава повсеместно наблюдается при формировании пленок тройных растворов AlGaN, InGaN и InAlN [110, 112]. При этом ни в одной из работ, описывающих применение сурфактантов в аммиачных методах роста, изготовленные пленки не были исследованы на предмет наличия различных фаз в объеме полученных пленок. Для пленок толщиной в несколько микрон, как в работе [6], обнаружение обогащенной сурфактантом фазы в зародышевом слое с помощью рентгеновской дифракции уже становится проблематичным, поскольку объем такой фазы оказывается в сотни раз меньше, чем объем однородного кристалла. В результате вклад областей измененного состава в общую дифракционную картину становится сложно обнаружить и оценить.

Авторы исследований обычно идентифицируют наличие эффекта сурфактанта в аммиачном росте на основе нескольких признаков: улучшение рельефа пленки, которое

проявляется в формировании четкой террасно-ступенчатой морфологии и уменьшении шероховатости, стимуляция двумерного роста и низкое содержание вещества сурфактанта в полученной пленке [1]. В действительности, ни один из этих эффектов, и даже их совокупность, не дают однозначного свидетельства в пользу изменения барьеров поверхностной диффузии за счет наличия галлия или индия. Такой эффект был установлен только с помощью дополнительного моделирования роста из первых принципов, причем *только для роста в избытке металлической компоненты*. В целом, эффект сурфактанта в работах по аммиачной эпитаксии объясняется увеличением подвижности адатомов за счет снижения барьеров диффузии только исходя из косвенных подтверждений. Никаких достоверных оснований в пользу реализации такого механизма при росте аммиачной МЛЭ и MOCVD в опубликованных работах не представлено.

Дополнительные исследования, описанные в данной работе, напротив, дали убедительные свидетельства того, что за счет развитой морфологии зародышевого слоя у границ островков происходит формирование обогащенной галлием фазы AlGaN, приводящее к усилению латерального роста. Связь между морфологией поверхности дополнительно иллюстрируется аккумуляцией галлия у границ поверхностных ступеней. В результате, при увеличении толщины пленки ступени оставляют в ее объеме след из захваченных ими атомами галлия. Связь между локальной морфологией поверхности и разделением фаз в тройных растворах нитридов также отмечается в работах [110, 112].

Разработанная кинетическая модель, описывающая зависимость скорости роста AlGaN от температуры, может быть использована для того, чтобы оценить величину эффекта усиления латеральной компоненты роста при более высоких температурах.

Максимальная температура роста, использовавшаяся при изготовлении серии пленок AlGaN, составляла 1100°С, что дало мольную долю GaN порядка 2%. В литературе приводятся данные о наблюдении эффекта сурфактанта при росте аммиачной МЛЭ и MOCVD при долях индия и галлия порядка 1% и 0,1%.

Используем представленную ранее модель, чтобы оценить долю галлия в обогащенной фазе AlGaN и величину эффекта усиления латеральной компоненты роста для пленок AlGaN, в которых средняя доля GaN составляет 1% и 0,1%. Будем считать, что величины потоков галлия и алюминия при росте этих образцов составляли 0,27 мкм/ч и 0,2 мкм/ч, соответственно, как в описанных выше экспериментах.

Содержание галлия в основном объеме пленки, которое было определено с помощью рентгеновской дифракции, определяется энергией связи галлия с гладкой поверхностью E = 4,3 эВ. С помощью уравнения (4.7) можно определить температуру, которой при

данной энергии связи соответствуют доли GaN равные 0,1 и 1%. Для этого сначала вычисляется коэффициент встраивания галлия:

$$p = \frac{x}{1-x} * \frac{I_{\text{AIN}}}{I_{\text{GaN}}}.$$
(4.9)

Температура роста и доля встраивающихся атомов галлия *р* связаны соотношением:

$$p = \exp\left[-\exp\left(B - \frac{E}{T}\right)\right],\tag{4.10}$$

Следовательно:

$$T = E/[B - \ln(-\ln p)].$$
(4.11)

С помощью соотношения (4.11) определяется температура роста, которая соответствует заданным значениям мольной доли GaN. Далее, эти значения подставляются в выражение:

$$p_{\text{Ga-rich}} = \exp\left[-\exp\left(B - \frac{E'}{T}\right)\right]. \tag{4.12}$$

Оно аналогично уравнению (4.10), но вместо значения энергии связи галлия с гладкой поверхностью 4,3 эВ используется энергия  $E' = E + \Delta E$ , где  $\Delta E = 0,33$  –это разность энергии связи галлия на террасе и на границе трехмерного объекта, которая была определена из экспериментальных данных о составе обогащенной галлием фазы.

Далее, вычисляется мольная доля GaN в обогащенной фазе AlGaN:

$$x_{\text{Ga-rich}} = p_{\text{Ga-rich}} I_{\text{GaN}} / (p_{\text{Ga-rich}} I_{\text{GaN}} + I_{\text{AlN}}).$$
(4.13)

При мольных долях GaN в основном объеме пленок, равных 1% и 0,1%, расчеты по формулам (4.9 – 4.13) дают значения  $x_{\text{Ga-rich}}$  51% и 47%, соответственно. Если воспользоваться уравнением (4.8) для определения коэффициента усиления латеральной компоненты роста, мы получим:

$$R (x = 0.51) = 2,04,$$
  
 $R (x = 0.47) = 1,9.$ 

Таким образом, расчеты показывают, что даже при снижении доли GaN в основном объеме пленки до x = 0,001 за счет различия энергии связи атомов галлия с различными участками поверхности будет наблюдаться двукратное усиление латеральной компоненты роста у границ трехмерных объектов.

Приведенная оценка показывает, что усиление латеральной компоненты роста при осаждении AlN с участием галлия должно происходить даже при концентрациях галлия в основном объеме пленки на уровне примеси. При этом будут наблюдаться все характерные для сурфактантов эффекты, но они не будут связаны с изменением величин диффузионных барьеров.

Обнаруженный механизм разрешает серьезное противоречие, которое возникает, если пытаться объяснить влияние добавок галлия и индия на рост высокотемпературных слоев

в аммиачных методах роста тем, что их присутствие на поверхности снижает величину диффузионных барьеров для других адатомов [1]. Реализация классического механизма действия сурфактанта требует плотного покрытия поверхности атомами вещества, используемого как сурфактант. Только в этом случае происходит значимое изменение энергии поверхности, способствующее более активной миграции других частиц. Как уже отмечалось выше, именно такой режим роста реализуется в плазменной МЛЭ в условиях избытка металла, или при росте структур Si/Ge с участием сурьмы [5]. Осаждение в условиях избытка аммиака при достаточно высокой для его разложения температуре исключает формирование сплошного металлического слоя в аммиачной МЛЭ [107]. Это делает вероятность прямого и длительного взаимодействия сурфактанта с другими адатомами крайне низкой. При полном покрытии поверхности, поступающие на нее атомы взаимодействуют с сурфактантом непрерывно [89]. Однако, если сурфактант занимает только некоторую долю ячеек, вероятность диффузии по каналу с низким энергетическим барьером резко падает. Для осуществления перескока атома между ячейками по диффузионному каналу с низким энергетическим барьером, две соседние ячейки должны быть заняты сурфактантом. Таким образом, диффузия по каналу с низким барьером является реакцией второго порядка, и ее вероятность пропорциональна квадрату степени заполнения ячеек атомами сурфактанта. Уменьшение доли сурфактанта на поверхности со 100% до 25% снижает его эффективность в 16 раз. Снижение же доли сурфактанта на поверхности до 1% снижает его эффективность в 10000 раз.

Для реализации описанного механизма усиления латеральной компоненты роста за счет селективного формирования обогащенной галлием фазы AlGaN *не* требует плотного покрытия поверхности AlN галлием. Кроме того, наличие зависимости энергии связи адатома с поверхностью от локальной конфигурации химических связей является повсеместным и не зависит ни от состава пленки, ни от типа попадающих на нее атомов. В условиях десорбции, на ячейках с большей энергией связи будет неизбежно задерживаться большее число атомов. Таким образом, аналогичный механизм должен иметь место и при использовании индия в качестве сурфактанта в аммиачной МЛЭ, и при использовании галлия и индия в МОСVD.

Следует добавить, что наличие усиления латеральной компоненты роста в условиях десорбции одной из ростовых компонент не исключает дополнительных механизмов, меняющих поверхностную кинетику. В частности, в MOCVD большую роль играет водород, который может забирать атомы азота с поверхности пленки за счет обратной реакции формирования летучих молекул NH3, приводя к образованию металлического слоя галлия на поверхности GaN [130].

4.6. Влияние галлия на рост AlN методом аммиачной МЛЭ при температурах больше 1100°С.

В Главе 3 было показано, что рост AIN в две стадии позволяет получить пленки более высокого качества: подавить формирование доменов инвертированной полярности на стадии формирования зародышевого слоя и обеспечить более высокое кристаллическое совершенство за счет роста второго слоя на высокой температуре. Для того, чтобы оценить влияние галлия на рост AIN при более высоких температурах на подложках сапфира по двухстадийной методике были выращены образцы AIN с добавлением галлия (образец A) и без добавления галлия (образец B). Зародышевый слой AIN толщиной 10 нм был сформирован при температуре 1020°С на поверхности, нитридизация которой проводилась в течение 40 минут. Далее при температуре 1140°С при потоке аммиака 200 sccm был выращен высокотемпературный (BT) слой AIN. Рост BT AIN проводился с добавлением потока галлия. Потоки галлия и алюминия при росте составляли 270 нм/ч и 200 нм/ч, соответственно. Толщина AIN составила 300 нм.

При росте образца A с помощью RHEED удалось наблюдать переход от трехмерного роста к двумерному, который произошел между 4-й и 5-й минутами роста BT слоя. На образце AlN, описанном в Главе 3 переход произошел между 7-й и 8-й минутами роста BT слоя. Образцы A (с добавлением галлия) и B (без добавления галлия) были исследованы с помощью атомно-силовой микроскопии, дифракции рентгеновских лучей и просвечивающей электронной микроскопии, дополненной EDXS для анализа состава образца A.

На Рисунке 4.8а показаны нормированные кривые качания для образцов A и B, снятые в окрестности рефлекса 0002 AlN. Для сравнения показана кривая качания, снятая на образце AlN, выращенном при 1050°С. Для адекватного сопоставления, дифракционные кривые были сняты при одинаковых конфигурациях щелей дифрактометра для всех образцов. Полная ширина пиков кривых качания на полувысоте обычно используется для оценки количества проникающих дислокаций [120]. Чем больше ширина пика 0002, тем большее количество винтовых дислокаций содержит пленка. Сравнение пиков на Рисунке 4.8а показывает, что пик для образца A имеет наименьшую ширину. Это показывает, что пленка, выращенная с добавлением потока галлия, содержит наименьшее количество винтовых дислокаций среди трех представленных. Поскольку квадрат ширины пика на полувысоте пропорционален плотности проникающих дислокаций, можно заключить, что образец A содержит в 2 и в 4 раза меньше винтовых дислокаций, чем образец B, выращенный без галлия, и пленка AlN, выращенная при 1050°С, соответственно. Аналогично, ширина пиков в асимметричном отражении 1050°C связана с плотностью краевых и смешанных проникающих дислокаций. Пики в этом отражении для трех рассматриваемых образцов не имели достаточно достоверного различия в ширине, следовательно, добавление галлия не оказало существенного влияния на плотность краевых и смешанных дислокаций.

На Рисунке 4.8.6 в полулогарифмическом масштабе показаны нормированные дифракционные кривые отражения  $\theta$ –2 $\theta$ , снятые на образцах A и B в окрестности отражения 0002. Из совпадения положений пиков следует, что доля GaN в образце A не превышает 0.5% (предел точности анализа для данных образцов). Ширина пиков как на кривых качания, так и на кривых  $\theta$ -2 $\theta$  позволяет оценить степень искажения решетки. Ширина обоих пиков составляет 140 угловых секунд. Исходя из этого можно заключить, что содержание галлия в основном объеме образца A можно считать примесным, поскольку наличие галлия в нем не привело к наблюдаемым с помощью дифракционных методов искажениям кристаллической решетки.

Здесь необходимо отметить, что случайное распределение атомов галлия и алюминия в решетки тройных растворов AlGaN приводит к непериодическим искажениям кристаллической решетки. В следствии этого пленки AlGaN с существенным содержанием галлия дают дифракционные пики, которые уширены независимо от содержания в них проникающих дислокаций. По этой причине кристаллическое совершенство пленок AlGaN с более высоким содержанием галлия не могло быть охарактеризовано с помощью ширин дифракционных пиков.

Хотя содержание галлия в основном объеме пленки AlN в образце A находится на примесном уровне, кривые  $\theta$ –2 $\theta$  на Рисунке 4.8 $\delta$  показывают наличие небольшого количества фазы AlGaN в полученной пленке. На дифракционной кривой образца A видна заметная асимметрия пика, уширенного в область меньших углов. Кроме того, анализ состава образца A с помощью ПЭМ и EDXS показал, что начальная область BT слоя AlN содержит галлий, и максимальное значение мольной доли GaN в этой области пленки достигает 10%. Прочий объем пленки по данным EDXS содержит менее чем пол процента GaN. Таким образом, при росте образца A галлий активно встраивался исключительно на этапе трехмерного роста BT слоя, как и в пленках, выращенных при меньших температурах. Это подтверждает, что влияние галлия на кристаллическую структуру AlN связано с усилением латеральной компоненты роста за счет селективного встраивания галлия на этапе трехмерного роста.

На Рисунке 4.9 показано ACM изображение участка поверхности образца A, среднеквадратичная шероховатость поверхности на котором составила всего 2,2 Å. Анализ

АСМ изображений с нескольких участков поверхности показал, что плотность доменов инвертированной полярности не превышает 10<sup>6</sup> см<sup>-2</sup>. На сегодняшний день это наилучшее качество поверхности, которого удалось добиться при росте AlN методом аммиачной МЛЭ на подложках сапфира.



**Рисунок 4.8.** Нормированные дифракционные кривые для пленок AlN толщиной 300 нм: (а) кривые качания в отражении 0002 для образца A (сплошная черная линия) и образца B (красная прерывистая линия), выращенных при  $1140^{\circ}$ C с добавлением галлия и без него, соответственно, а также для образца AlN, выращенного при  $1050^{\circ}$ C в потоке аммиака 200 sccm; (б) дифракционные кривые отражения  $\theta$ -2 $\theta$ , снятые в окрестности пика 0002 для образца A (черная сплошная линия) и образца B (красная прерывистая линия) в полулогарифмическом масштабе. На дифракционной кривой фрагмента (б) видна заметная асимметрия пика образца A, проявляющаяся в уширении дифракционного пика в сторону меньших углов и указывающая на присутствие фазы AlGaN.

Стоит отметить, что на образце А отсутствуют высокие ступени, которые наблюдались на пленках, выращенных при меньших температурах. Эту особенность можно

объяснить высокой температурой осаждения, которая сообщает атомам на поверхности достаточно высокую энергию, чтобы преодолеть энергетический барьер на краю ступени. Именно с наличием данного барьера связывают формирование высоких поверхностных ступеней [99].

Таким образом, добавление галлия при росте высокотемпературного слоя AlN позволило получить пленку с шероховатостью поверхности 2,2 Å и сниженной плотностью винтовых дислокаций. Анализ состава полученной пленки показал, что наблюдаемый эффект связан с формированием фазы AlGaN на стадии трехмерного роста BT слоя, которое привело к усилению латерального роста.



Рисунок 4.9. АСМ изображение поверхности пленки AlN. выращенной с добавлением потока галлия (образец А). Среднеквадратичная шероховатость поверхности составляет 2.2 Å. График под изображением показывает профиль высот изображении вдоль отмеченной на прерывистой линии.

# 4.7. Обсуждение результатов главы и выводы.

Рост пленок AlGaN в условиях сильной десорбции галлия в интервале температур от 1020°С до 1100°С привел к существенным изменениям в морфологии и структуре пленок по сравнению с образцами AlN, полученными при аналогичных температурах, потоках аммиака и алюминия. Галлий стимулировал двумерный рост на начальных этапах осаждения и привел к формированию слоев с широкими атомарно-гладкими террасами. В полученных слоях AlGaN отсутствовали проникающие поры.

Изучение пленок показало, что атомы галлия сильнее связываются с границами трехмерных объектов поверхности, чем с гладкими участками. Это приводит к тому, что у границ островков в трехмерном зародышевом слое, а также у границ ступеней, в условиях значительного испарения галлия формируется фаза AlGaN с увеличенным относительно основного объема пленки содержанием галлия. Это способствует усилению латеральной компоненты роста у границ трехмерных объектов, следствием чего является ускорение перехода от трехмерного роста зародышевого слоя к двумерному росту сплошной пленки.

Была экспериментально изучена зависимость скорости роста и состава AlGaN от температуры роста. На основе экспериментальных данных путем анализа элементарной кинетики поверхностных процессов была построена математическая модель, описывающая зависимость доли потока атомов галлия, которая встраивается в растущую пленку AlGaN, от температуры. Модель дала хорошее согласие с экспериментальными данными.

Разработанная модель была использована для количественной оценки эффекта усиления латеральной компоненты роста AlGaN в условиях десорбции галлия. На основе данных элементного микроанализа о составе обогащенной галлием фазы AlGaN была оценена разница энергий связи галлия на гладких участках поверхности и у границ трехмерных объектов.

Обнаруженный механизм усиления латерального роста имеет несколько интересных свойств. Одно из них состоит в том, что аккумуляция галлия у границ поверхностных ступеней позволила визуализировать движение ступени в процессе роста благодаря контрасту между фазами AlGaN с разным содержанием галлия при наблюдении с помощью ПЭМ. Другое свойство состоит В механизм является том, что саморегулирующимся. На стадии роста трехмерного зародышевого слоя галлий активно захватывается развитыми участками рельефа и способствует сглаживанию поверхности. Однако после объединения островков в сплошную гладкую пленку галлий перестает активно встраиваться в последующие слои, поскольку гладкая поверхность предоставляет меньшее число адсорбционных ячеек с увеличенной энергией связи.

Эффект усиления латерального роста, приводящий к улучшению морфологии и структуры AlGaN экспериментально подтвержден вплоть до температур 1100°С. Доля GaN в основном объеме пленки не превосходит 2%. Теоретические оценки на основе разработанной кинетической модели показывают, что эффект механизм усиления латерального роста должен работать при более высоких температурах и меньших объемных концентрациях галлия. При доле GaN галлия в пленке AlGaN, равной 0,001 коэффициент усиления латерального роста за счет использования галлия должен составлять порядка 2.

Наличие механизма усиления латерального роста за счет локального формирования фазы AlGaN с повышенным содержанием галлия решает противоречие, возникающее при попытках объяснить эффект сурфактанта в аммиачных методах роста нитридных пленок

снижением величины диффузионных барьеров, поскольку для его реализации не требуется формирования сплошного покрытия поверхности атомами сурфактанта.

В завершении, было исследовано влияние галлия на рост AlN при температуре более 1100 °С . Образец AlN толщиной 300 нм был выращен по двухстадийной методике. Добавление потока галлия на этапе роста высокотемпературного слоя позволило получить пленку со среднеквадратичной шероховатостью поверхности 2,2 Å и сниженной плотностью винтовых дислокаций. Анализ состава пленки показал, что эффект от галлия обусловлен формированием фазы AlGaN на стадии трехмерного роста BT AlN.

# Глава 5. Гетероструктуры с двумерным электронным газом и ТВПЭ на их основе

Как было отмечено в Главе 1, проблемой роста гетероструктур для GaN HEMT является то, что в опубликованных исследованиях для получения методом аммиачной МЛЭ гетероструктур, сопоставимых по своим характеристикам со структурами, выращиваемыми плазменной МЛЭ, требовалось использовать MOCVD темплейты. В такой ситуации метод аммиачной МЛЭ представляется несамостоятельным, а необходимость привлечения дополнительного эпитаксиального оборудования для получения гетероструктур приводит к неизбежному удорожанию структур и ставит под сомнение целесообразность использования аммиачной эпитаксии для создания устройств.

Необходимость создания буферных слоев для роста гетероструктур без привлечения дополнительных ростовых методов стала мотивацией для описанных в Главах 3 и 4 исследований формирования высокотемпературных пленок AlN и AlGaN на подложках сапфира с помощью аммиачной МЛЭ. В результате, удалось получить слои AlN на подложках сапфира, имеющие сниженную плотность проникающих винтовых дислокаций, сниженную плотность доменов инвертированной полярности и малую шероховатость поверхности.

В данной главе на базе результатов предыдущих разделов решается задача установления связи между свойствами буферных слоев AlN/AlGaN и характеристиками приборных структур, а также задача разработки подходов роста нитридных гетероструктур методом аммиачной МЛЭ на подложках сапфира для ТВПЭ миллиметрового диапазона. Глава организована следующим образом. Раздел **5.1** посвящен формированию гетероструктур. В разделе **5.2** изложены результаты исследований морфологии и структуры полученных образцов. В разделе **5.3** описаны исследования электрофизических характеристик гетероструктур, в том числе холловских параметров носителей в ДЭГ, токов насыщения в ДЭГ, токов объемных утечек в гетероструктурах и СВЧ параметров тестовых транзисторов. Раздел **5.4** посвящен анализу влияния доменов инвертированной полярности в начальных слоях гетероструктур на свойства ТВПЭ. Раздел **5.5** содержит краткие обобщения и выводы по результатам, представленным в главе.

#### 5.1. Формирование гетероструктур с двумерным газом.

## 5.1.1. Выбор архитектуры.

В литературе описано широкое разнообразие подходов к созданию гетероструктур для ТВПЭ, которые различаются архитектурой слоев и условиями их роста. После серии поисковых экспериментов, в которых были опробованы некоторые из описанных в публикациях архитектуры буферных слоев, для дальнейших исследований был выбран подход, использующий градиентные буферные слои AlGaN с плавно меняющимся соотношением галлия и алюминия. Прочие подходы давали пленки с неприемлемо развитой морфологией, характеризующейся большим перепадом высот в несколько десятков нанометров.

Общая идеология использования градиентных буферных слоев состоит в создании плавного перехода между слоями с разными параметрами решеток. Подобный подход использовался авторами работы [131], что позволило получить пленки GaN с беспрецедентным для аммиачной МЛЭ кристаллическим совершенством, подтвержденным с помощью просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновских методов анализа структуры. Стоит отметить, что в приведенной работе рост GaN проводился при высоком потоке аммиака, который подавлял разложение GaN и давал возможность осуществлять рост при аномально высокой для МЛЭ температуре подложки.

# 5.1.2. Конструкция образцов и их получение.

Архитектура полученных гетероструктур, выращенных в ходе экспериментов, схематично представлена на Рисунке 5.1. Для анализа и сопоставления были выращены две серии образцов с буферными конструкциями, отличающимися условиями формирования начального высокотемпературного слоя AlN.



Серия 1

Серия 2

Рисунок 5.1. Схематичные архитектуры гетероструктур с двумерным электронным газом.

#### Начальные высокотемпературные слои AIN.

В первой серии AlN был сформирован по оригинальной двухстадийной методике, описанной в предыдущей главе. На первой пленка AlN толщиной 10 нм осаждалась на сапфировую подложку, подвергнутую длительной нитридизации в течение 40 минут под потоком аммиака 30 sccm. Температура подложки при осаждении составляла 1020°C, поток аммиака – 200 sccm. На второй стадии AlN осаждался при температуре 1140 °C с добавлением галлия. Как отмечалось ранее, данная методика позволяет получить AlN с гладкой поверхностью, сниженной плотностью винтовых дислокаций и малым числом инвертированных доменов.

Во второй серии начальный высокотемпературный слой AlN формировался в одну стадию при условиях, приводящих к образованию большого числа инвертированных доменов (порядка 9×10<sup>9</sup> см<sup>-2</sup>).

#### Переходные слои.

Переходные слои включали четыре области:

1. В первом градиентном слое доля галлия плавно повышалась с 0 до 55% за счет снижения температуры подложки. Доля галлия повышалась за счет снижения интенсивности десорбции галлия при уменьшении температуры. Такой подход решает несколько задач: (i) формируется плавный переход от решетки AlN к решетке AlGaN; (ii) рост происходит в режиме десорбции галлия, а значит происходит усиление латеральной компоненты роста, что должно способствовать формированию более гладкой пленки; (iii) температура плавно снижается до величины, при которой не происходит разложение слоев, содержащих галлий; (iv) рост происходит при более высокой температуре, чем в случае осаждения AlGaN в отсутствии испарения галлия, что должно способствовать снижению плотности дефектов.

2. *Стационарный слой* формировался при фиксированной температуре и потоках веществ.

3. **2-й** градиентный слой формировался за счет плавного уменьшения потока алюминия путем уменьшения температуры испарителя.

4. Слой нитрида галлия осаждался при максимальном потоке аммиака 200 sccm и температуре подложки порядка 820 °C. Согласно работам [90] данные условия обеспечивают рост GaN в режиме течения ступеней и обеспечивают наиболее гладкую морфологию поверхности, а также высокие изолирующие свойства GaN.

#### Барьерные слои.

Как отмечалось в главе 1, для увеличения рабочих частот нитридных ТВПЭ сокращение длины затвора должно сопровождаться уменьшением расстояния между затвором и ДЭГ, которое достигается использованием гетероструктур с тонкими барьерными слоями. Запрос на структуры с тонкими барьерными слоями со стороны нитридной СВЧ электроники является одной из основных причин того, что молекулярнолучевая эпитаксия продолжает оставаться востребованным методом получения нитридных гетероструктур наряду с CVD методами. В отличие от методов газофазной эпитаксии, получение тонких слоев с резкими границами в МЛЭ не представляет особых трудностей. Также не является проблемой получение слоев AlGaN с высокой мольной долей AlN, выращивание которых в MOCVD осложняется квазигомогенными газофазными паразитными реакциями, приводящими к формированию наночастиц Al(Ga)N, которые отбирают материал от процесса эпитаксиального роста. Возможность легкого получения слоев AlGaN с высокой мольной долей AlN представляется одним из важнейших преимуществ МЛЭ в области формирования структур для ТВПЭ с тонкими барьерными слоями, поскольку для сохранения высокой концентрации электронов в двумерном проводящем канале утонение барьерного слоя должно сопровождаться увеличением в нем мольной доли AlN.

Исследуемые в работе гетероструктуры предназначались для ТВПЭ миллиметрового диапазона с затворами длиной 150 нм, поэтому на структурах с двумерным электронным газом формировались тонкие барьерные слои AlGaN толщиной до 16 нм. Для подавления рассеяния электронов двумерного электронного газа на неоднородностях тройного раствора в структуры был включен спейсер слой AlN толщиной 1 нм, разделяющий GaN и барьер AlGaN.

На образцах первой серии были выращены барьерные слои AlN/AlGaN с общей толщиной 3 нм, 11 нм и 16 нм с разными мольными долями GaN в AlGaN. Для второй серии использовались только барьерные слои толщиной 11 нм. Все образцы и параметры барьерных слоев в них перечислены в Таблице 5.1.

#### 5.2. Морфология и структура образцов.

#### 5.2.1. Морфология поверхности.

Поверхность образцов первой и второй серий была исследована с помощью атомносилового микроскопа. На Рисунке 5.2а представлен рельеф образца первой серии. Для сопоставления на Рисунке 5.26 приведено изображение поверхности слоя GaN, полученного в работе [90] на CVD-темплейтах при оптимизированных условиях роста. Как видно из приведенных иллюстраций, морфология образцов практически аналогична. Поверхность состоит из пологих пирамид со ступенчатыми склонами. При этом шероховатость не превосходит величин, полученных в приведенных работах. Среднеквадратичная шероховатость поверхности на участке 10×10 мкм составила 1.9 нм, на участке 1×1 мкм – 1.5 нм.

Необходимо подчеркнуть, что рост был проведен исключительно методом аммиачной МЛЭ. Подобный результат на подложках сапфира без привлечения MOCVD достигнут впервые.



**Рисунок 5.2.** АСМ изображения поверхности гетероструктур: (а) образец первой серии (данная работа); (б) участок поверхности образца (1.5×1.5 мкм), полученного аммиачной МЛЭ на MOCVD темплейте в работе [90].

Образцы второй серии обладали более развитым рельефом, характеризующимся RMS 4 – 6нм и наличием большого числа ямок (Рисунок 5.3). Это иллюстрирует негативное влияние начального слоя AlN с большой плотностью ИД на морфологию конечных гетероструктур.



Рисунок 5.3. АСМ изображение поверхности гетероструктуры из второй серии.

#### 5.2.2. Эволюция дислокаций в слоях гетероструктур.

Для того, чтобы изучить влияние использованной буферной конструкции на эволюцию кристаллической структуры слоев один из образцов первой серии был исследован с помощью просвечивающей электронной микроскопии. На Рисунке 5.4а представлено изображение перпендикулярного среза образца в темном поле и отмечены границы градиентных слоев. На Рисунке 5.46 показано АСМ изображение поверхности структуры, рост которой был остановлен после окончания роста первого градиентного слоя.

Наблюдение образца в темном поле в режиме слабых токов позволяет выделить электроны, рассеиваемые на дефектах кристаллической структуры. В первом градиентном слое наблюдается область высокой плотности дефектов. На АСМ изображении градиентного слоя (Рисунок 5.4б) присутствуют ямки (V-дефекты), которые образуются в напряженных нитридных пленках в местах выхода проникающих дислокаций [72]. Высокая плотность дефектов в градиентных слоях связана с изменением параметра кристаллической решетки AlGaN, приводящим к возникновению механических напряжений, которые релаксируют через формирование краевых дислокаций и дислокаций несоответствия.

В слое AlN плотность дефектов практически не меняется с толщиной после перехода к двумерной стадии роста. Это наблюдение подтверждает, что основное влияние на морфологию и структуру пленки галлий оказывает на стадии трехмерного формирования пленки за счет усиления латеральной компоненты роста.



**Рисунок 5.4.** (а) Изображение перпендикулярного среза образца, полученное с помощью просвечивающей электронной микроскопии в режиме темного поля, линиями отмечены границы градиентных слоев; (б) АСМ изображение поверхности первого градиентного слоя.

#### 5.3. Электрофизические измерения.

Электрофизические характеристики образцов были исследованы с помощью комплекса методов. Результаты проведенных электрофизических измерений приведены в Таблице 5.1.

### 5.3.1. Концентрация и подвижность зарядов в двумерном электронном газе.

Холловская подвижность и концентрация носителей в двумерном газе, а также слоевое сопротивление двумерного проводящего канала были измерены четырехзондовым методом ван дер Пау.

В обеих сериях наблюдаются ожидаемые закономерности: с ростом концентрации электронов в ДЭГ и/или толщины пленок увеличивается концентрация электронов в проводящем канале. При этом снижается подвижность электронов, что можно связать с двумя факторами. Первый – увеличение интенсивности процессов рассеяния, в которые вовлечены электроны, с ростом их концентрации. Второй – увеличение плотности дефектов в барьерных слоях с ростом концентрации алюминия в них за счет большего рассогласования параметров решеток GaN и AlGaN.

бразец №	Барьерный слой (БС), толщины AIN/AIGaN, нм	Доля AlN в AlGaN BC	Подвижность, см <sup>2</sup> /(B*c)	ns, cm <sup>-2</sup>	Слоевое сопротивление, Ом	Удельные токи насыщения, А/мм	Утечки по GaN и буферным слоям (зазор – 4 мкм)		Предельные частоты усиления, ГГц	
							Напряжение, В	Удельный ток, мкА/мм	По току ( $F_t$ )	По мощности (F <sub>max</sub> )
Серия 1										
1	1/10	0,35	1773	1,11	317	1,1	80	До 10	60	155
2	1/10	0,35	1861	1,1	308	-	-	-	-	-
3	1/10	0,4	1652	1,5	260	1,3	80	До 10	65	165
4	1/10	0,45	1400	1,9	241	1,52	80	До 10	71	172
5	1/10	0,45	1355	1,95	235	1,53	80	До 10	-	-
6	1/10	0,45	1320	2,1	224	1,56	80	До 10	-	-
7	1/15	0,45	1150	2,1	240	1,5	80	До 10	-	-
8	2/1	0,5	1300	0,9	530	-	-	-	-	-
Серия 2 (высокая плотность ИД)										
9	1/10	0,35	1616	1,1	351	1.1	5-10	10000	-	-
10	1/10	0,4	1600	1,5	280	1.2	5-10	10000	-	-
11	1/10	0,45	1254	1.7	293	1.5	5-10	10000	-	-

Таблица 5.1. Электрофизические характеристики гетероструктур и тестовых модулей.

Сопоставление характеристик образцов двух серий показывает, что, при одинаковых толщинах и составах барьерных слоев, двумерный газ в гетероструктурах обеих серий имеет одинаковую концентрацию носителей. При этом, подвижность электронов в образцах первой серии оказалась выше. Как результат, образцы первой серии так же имеют меньшее слоевое сопротивление, достигающее **220 Ом** при толщине AlGaN в барьерном слое 10 нм и содержании алюминия в нем 45%. Лушие значения подвижности и слоевого сопротивления для образцов первой серии могут быть объяснены меньшей шероховатостью интерфейса GaN/AlN в них, установленной с помощью ACM. Рассеяние на неровностях интерфейса в области двумерного газа является одним из основных механизмов рассеяния электронов в проводящем канале нитридных гетероструктур [132].

Стоит отдельно отметить, что в первой серии был получен образец с барьерным слоем, суммарная толщина которого составляет всего 3 нм (образец №8 в Таблице 5.1), в котором подвижность электронов в двумерном канале составила 1300 см<sup>2</sup>/(В×с). Столь малая толщина барьерного слоя дает возможность для создания транзисторов, в которых длина затвора будет уменьшена до 50 нм, что позволит увеличить их быстродействие. Кроме того, тонкий барьерный слой позволил впервые визуализировать электронную структуру двумерного электронного газа с помощью метода фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (ARPES – angle resolved photoelectron spectroscopy). Эксперимент был проведен с использованием гетероструктур, изготовленных в ходе исследований, описанных в диссертации (см. основные публикации автора).

#### 5.3.2. Токи насыщения и токи объемных утечек.

На структурах были изготовлены тестовые элементы для измерения токов насыщения в двумерном канале, токов объемных утечек через меза-изоляцию, сопротивления омических контактов и слоевого сопротивления проводящего канала. Измеренные удельные сопротивления омических контактов к двумерному газу на всех гетероструктурах не превышали 0,5 Ом×мм. Стоит отметить, что результаты измерения слоевого сопротивления структур отличались от результатов измерений методом ван дер Пау не более чем на 5%, что говорит об отсутствии существенной деградации гетероструктур в процессе формирования топологических элементов.

Образцы обеих серий показали сопоставимые значения удельных токов насыщения в проводящем канале величиной до 1,5 А/мм. Максимальные токи были получены на образцах с наибольшей концентрацией электронов в двумерном газе.

Критические отличия характеристик образцов двух серий проявились при измерении величины токов утечек через меза-изоляцию. Во всех образцах первой серии токи объемных утечек не превосходили 10 мкА/мм при напряжениях до 80 В. Данный результат говорит о высоких изолирующих свойствах гетероструктур с начальным слоем AlN, выращенным по двухстадийной методике с добавлением галлия. В образцах второй серии, напротив, утечки достигали величины 10 мА/мм при напряжениях до 10 В, т.е. превышали утечки в структурах первой серии более чем на три порядка.

#### 5.3.3. Тестовые транзисторы и их СВЧ параметры.

На трех структурах первой серии с барьерными слоями толщиной 11 нм и мольными долями AlN 35%, 40% и 45% были изготовлены тестовые транзисторы. Образцы второй серии были непригодны для изготовления транзисторов из-за высоких токов объемных утечек.

На Рисунке 5.5 приведены семейство ВАХ и результаты измерения СВЧ характеристик одного из тестовых транзисторов на структуре с барьерным слоем  $Al_{0,45}Ga_{0,55}N$ . Предельный ток насыщения транзистора с затвором достигает значения 1,25 А/мм. Максимальная крутизна – 350 мСм/мм. Аппроксимация частотных зависимостей H21 и U-Gain дает значения для граничной частоты усиления по току ( $F_t$ ) около 70,5 ГГц, а для граничной частоты усиления по мощности ( $F_{max}$ ) около 172 ГГц (Рисунок 5.5б). Величины граничных частот усиления по току  $F_t$  тестовых транзисторов по пластине варьировались в диапазоне 63–71 ГГц, что свидетельствует о высокой однородности гетероструктуры и технологического процесса.



**Рисунок 5.5**. (а) ВАХ тестового транзистора с  $W_G = 2 \times 50$  мкм, напряжение затвор-исток изменялось с шагом 1 В; (б) СВЧ параметры тестового транзистора.

# 5.4 Влияние ИД.

Анализ и сопоставление экспериментальных данных для полученных образцов позволил установить, что домены инвертированной полярности, которые образуются в слоях AlN на сапфире, оказывают влияние на итоговую морфологию гетероструктур и их электрофизические свойства, приводя к развитию рельефа и возникновению объемных утечек.

## 5.4.1. Наследование ИД.

Анализ морфологии поверхности образцов первой серии показал, что домены инвертированной полярности в слоях AlN наследуются всеми последующими слоями

гетероструктур. На Рисунке 5.6 представлено АСМ изображение участка поверхности образца первой серии размером 50×50 мкм. На изображении видны образования, выступающие над общим рельефом и имеющие шестиугольную огранку. Плотность таких образований составляет ~10<sup>6</sup> см<sup>-2</sup>, что совпадает с плотностью инвертированных доменов в начальных высокотемпературных слоях AlN, выращиваемых по двухступенчатой методике, использованной в образцах этой серии.

Наследование доменов инвертированной полярности прослеживается и на промежуточных стадиях формирования гетероструктуры. На Рисунке 5.6 также видны характерные шестиугольные образования, сформировавшиеся в результате наследования рельефа начального слоя AlN.

Стоит отметить, что обнаружение факта наследования доменов инвертированной полярности стало возможно только после существенного снижения их плотности. При высокой плотности подобных образований их идентификация на основании морфологии поверхности гетероструктур была невозможна (Рисунок 5.3, см. выше).



**Рисунок 5.6.** АСМ изображение поверхности гетероструктуры с выходами доменов инвертированной полярности (светлые пятна).

#### 5.4.2. Влияние ИД на утечки.

В работе [4] было показано, что на границах доменов инвертированной полярности в нитридных пленках формируются мелкие электронные ловушки, которые могут активироваться в слабых электрических полях. На этом основании некоторые авторы выдвигали предположения о том, что домены инвертированной полярности в нитридных структурах могут являться источниками паразитной проводимости и утечек, однако это предположение не проверялось экспериментально [133, 134].

Главным отличием электрофизических свойств образцов первой и второй серии оказалась величина токов утечек. В образцах с высокой плотностью ИД (вторая серия) в начальном слое утечки по межприборной изоляции достигали 10 мА/мм при напряжении между контактами менее 10 В. На образцах первой серии утечки не превосходили 10 мкА/мм при напряжениях до 80 В. Таким образом, инвертированные домены, наследуемые всей структурой от начального слоя AlN, являются источником утечек по межприборной изоляции. Этот результат подтверждает выдвигавшиеся ранее другими исследователями предположение о том, что границы разно ориентированных зерен в GaN могут выступать в роли каналов паразитной проводимости.

#### 5.5. Основные результаты и выводы главы.

На основе результатов Глав 3 и 4 разработана буферная архитектура, в которой условия роста начальных слоев AlN на подложках сапфира обеспечивают сниженную плотность доменов инвертированной полярности, меньшее количество проникающих винтовых дислокаций и более гладкую поверхность. Предложенная буферная конструкция также содержит градиентные слои, в одном из которых мольная доля AlN плавно снижается с толщиной не стандартным способом за счет изменения соотношения потоков, а за счет снижения температуры подложки.

Были получены гетероструктуры с двумерным электронным газом, выращенные с использованием разработанной буферной архитектуры на подложках сапфира методом аммиачной МЛЭ, морфологические характеристики которых не уступают описанным в литературе структурам, которые были выращены методом аммиачной МЛЭ на темплейтах GaN, изготовленных с помощью газофазной эпитаксии. Полученные образцы имели террасно-ступенчатый рельеф и среднеквадратичную шероховатость на области размером 10×10 мкм менее 2 нм.

На структурах были изготовлены тестовые модули для измерения токов насыщения, токов утечек и тестовые транзисторы для измерения СВЧ параметров. Измерения показали, что предложенная буферная архитектура на основе высокотемпературных слоев AlN и

AlGaN позволила получить наибольшие значения предельных частот усиления по току (до 72 ГГц) и по мощности (до 171 ГГц) в тестовых транзисторах в сочетании с наименьшей величиной токов объемных утечек.

Установлено, что домены инвертированной полярности, образующиеся в начальных слоях AlN, выращиваемых методом аммиачной МЛЭ на подложках сапфира, оказывают существенное влияние на морфологию и электрофизические характеристики гетероструктур. Показано, что домены инвертированной полярности наследуются от буферного слоя AlN всей последующей гетероструктурой, а также выступают как каналы паразитной проводимости, приводя к возникновению токов объемных утечек в гетероструктурах. Таким образом, снижение плотности доменов инвертированной полярности является необходимым условием для устранения утечек в устройствах на основе нитридных гетероструктур.

Стоит дополнительно подчеркнуть, что в работе удалось получить гетероструктуру с двумерным электронным газом, толщина барьерного слоя в которой составила всего 3 нм. Этот результат открывает возможность разработки транзисторов с длиной затвора, сокращенной до 50 нм, а также позволил впервые визуализировать электронную структуру двумерного газа в GaN HEMT (кривую дисперсии и поверхность Ферми) методом фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением.

# Заключение

По итогам исследования механизмов формирования высокотемпературных слоев AlN и AlGaN методом аммиачной МЛЭ на подложках сапфира стоит выделить следующие основные результаты и выводы:

1. Установлены закономерности формирования пленок AlN на подложках сапфира методом аммиачной МЛЭ, которые позволяют эффективно подавлять формирование инвертированных доменов и снижать их плотность до 10<sup>6</sup> см<sup>-2</sup>. Этот результат является значимым, поскольку при изучении связи свойств слоев AlN и гетероструктур на их основе было установлено, что увеличение числа ИД приводит к значительному росту токов утечек. Это подтверждает высказывавшееся в других работах предположение о связи ИД с токами утечек в нитридных гетероструктурах.

2. Обнаружен механизм усиления латеральной компоненты роста за счет селективного формирования фазы AlGaN, обогащенной галлием, при росте AlGaN в условиях сильной десорбции галлия. Данный механизм стимулирует двумерный рост и позволяет получать пленки AlN с более гладкой поверхностью и меньшим количеством проникающих винтовых дислокаций.

3. Показано, что основное воздействие механизма усиления латерального роста происходит на стадии сращивания трехмерных островков, на которой поверхность имеет наиболее развитый рельеф и предоставляет большое количество дефектов, удерживающих атомы галлия. После перехода к двумерному росту поверхность сглаживается, и концентрация галлия в пленке резко падает.

4. Показано, что и зависимость скорости роста AlGaN, и эффект усиления латеральной компоненты роста за счет добавления галлия, могут быть описаны достаточно простой кинетической моделью, представленной в работе, что дает возможность предсказания и контроля силы эффекта. Модель была использована для оценки разности энергий связи галлия с поверхностью AlN на гладких участках и на дефектах поверхности, которая составила порядка 0,3 эВ. Полученное значение совпадает с результатами расчетов из первых принципов.

5. Разработана методика роста гетероструктур с двумерным электронным газом для GaN HEMT, в которых достигнуты значения удельных токов насыщения более 1,5 А/мм при значениях слоевого сопротивления 220–240 Ом, что соответствует лучшим значениям, достигнутым путем роста на подложках сапфира методом MOCVD. За счет снижения плотности инвертированных доменов токи утечки по межприборной изоляции в полученных структурах не превосходят 10 мкА/мм при напряжениях до 80 В.

Продемонстрирована пригодность таких гетероструктур для создания СВЧ усилителей мощности для частот до 100 ГГц.

# Благодарности

Автор выражает свои благодарности научному руководителю Максиму Леонидовичу Занавескину и самоотверженным коллегам, без которых эта работа не состоялась бы: Ивану Езубченко, Юлии Грищенко, Павлу Перминову, Игорю Черныху, Александру Андрееву и другим людям, оказавшим поддержку и принявшим участие в экспериментальных исследованиях.

Автор выражает благодарности Потапкину Борису Васильевичу, Книжнику Андрею Александровичу и Ильину Вячеславу Анатольевичу за плодотворные дискуссии и проведение квантово-механических расчетов.

Автор выражает благодарности ИСВЧПЭ РАН за изготовление тестовых элементов и проведение измерений их характеристик и особую благодарность Федорову Юрию Владимировичу за плодотворные дискуссии и важную роль, которую он сыграл в выборе актуальных целей.

Автор благодарит Васильева А.Л., Преснякова М.Ю., и Трунькина И.Н. за проведение исследований экспериментальных образцов методами электронной микроскопии, Якунина С.Н., Субботина И.А., Кондратьева О.А., Тихомирова С.А. и Лихачева И.А. за проведение исследований рентгеновскими методами, Чумакова Н.К. за проведение электрофизических измерений.

И наконец, автор бесконечно благодарен своим близким и друзьям за моральную поддержку, которая позволяет с гордостью и уверенностью продолжать занятия научной деятельностью, особенно родителям – Олегу и Ольге Майборода, и своей любимой Кате И., на глазах которой рождалась и создавалась эта работа, за терпение, понимание и поддержку.

# Список литературы

- S.W. Kaun et al., "Pure AlN layers in metal-polar AlGaN/AlN/ GaN and AlN/GaN heterostructures grown by low-temperature ammonia-based molecular beam epitaxy", Semicond. Sci. Technol., 2015, v, 30, p. 055010
- Y. Wu et al., "Effect of nitridation on polarity, microstructure, and morphology of AlN films", Applied Physics Letters, 2004, v. 84, p. 912
- V.G. Mansurov et al, "AlN growth on sapphire substrate by ammonia MBE", Journal of Crystal Growth, 2007, v. 300, pp. 145–150
- 4. P. J. Schuck et al., "Spatially resolved photoluminescence of inversion domain boundaries in GaN-based lateral polarity heterostructures" Appl. Phys. Lett., 2001, Vol. 79, p. 952
- P. Zahl, P. Kury, M. Horn-von Hoegen, "Interplay of surface morphology, strain relief, and surface stress during surfactant mediated epitaxy of Ge on Si", Appl. Phys. A, 1999, v. 69, p. 481
- T. M. Altahtamouni et al., "Surfactant effects of gallium on quality of AlN epilayers grown via metal-organic chemical-vapour deposition on SiC substrates", J. Phys. D: Appl. Phys., 2012, v. 45, p. 285103
- D. Won, X. Weng, and J. M. Redwing, "Metalorganic chemical vapor deposition of Npolar GaN films on vicinal SiC substrates using indium surfactants" Appl. Phys. Lett., 2012, v. 100, p. 021913
- S. Keller et al., "Metalorganic chemical vapor deposition of high mobility AlGaN/GaN heterostructures", Journal of Applied Physics, 1999, v. 86, p. 5850
- I. Akasaki and H. Amano, "Crystal Growth and Conductivity Control of Group III Nitride Semiconductors and Their Application to Short Wavelength Light Emitters", Jpn. J. Appl. Phys., 1997, v. 36, p. 5393
- H. P. Maruska and J. J. Tietjen, "The Preparation and Properties of Vapor-Deposited Single-Crystal GaN", Appl. Phys. Lett., 1969, v. 15, p. 327
- R. Dingle, K. L. Shaklee, R. F. Leheny and R. B. Zetterstrom, "Stimulated Emission and Laser Action in Gallium Nitride", Appl. Phys. Lett., 1971, v. 19, p. 5
- J. I. Pankove, E. A. Miller, D. Richman and J. E. Berkeyheiser, "Electroluminescence in GaN", J. Lumin., 1971, v. 4, p. 63
- B. Monemar, "Fundamental energy gap of GaN from photoluminescence excitation spectra", Phys. Rev. B, 1974, v. 10, p. 676

- I. Akasaki and H. Amanl, "Breakthroughs in Improving Crystal Quality of GaN and Invention of the p–n Junction Blue-Light-Emitting Diode", Jpn. J. Appl. Phys., 2006, Vol. 45, No. 12, p. 9001
- H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki and T. Toyoda, "Metalorganic vapor phase epitaxial growth of a high quality GaN film using an AlN buffer layer", Appl. Phys. Lett., 1986, v. 48, p. 353
- Y. Koide, N. Itoh, K. Itoh, N. Sawaki and I. Akasaki, "Effect of AlN Buffer Layer on AlGaN/α-Al2O3 Heteroepitaxial Growth by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy", Jpn. J. Appl. Phys., 1988, v. 27, p. 1156.
- I. Akasaki, H. Amano, Y. Koide, K. Hiramatsu and N. Sawaki, "Effects of ain buffer layer on crystallographic structure and on electrical and optical properties of GaN and Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N (0 < x ≤ 0.4) films grown on sapphire substrate by MOVPE", J. Cryst. Growth, 1989, v. 98, p. 209.</li>
- B. Monemar, J. P. Bergman, I. A. Buyanova, W. Li, H. Amano and I. Akasaki, "Free Excitons in GaN", MRS Internet J. Nitride Semicond. Res., 1996, v.1, Art. 2.
- H. Amano, I. Akasaki, K. Hiramatsu, N. Koide and N. Sawaki, "Effects of the buffer layer in metalorganic vapour phase epitaxy of GaN on sapphire substrate", Thin Solid Films, 1988, v. 163, p. 415
- 20. K. Hiramatsu, S. Itoh, H. Amano, I. Akasaki, N. Kuwano, T. Shiraishi and K. Oki,
  "Growth mechanism of GaN grown on sapphire with A1N buffer layer by MOVPE",
  J. Cryst. Growth, 1991, v. 115, p. 628
- H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu and I. Akasaki, "P-Type Conduction in Mg-Doped GaN Treated with Low-Energy Electron Beam Irradiation (LEEBI)" Jpn. J. Appl. Phys., 1989, v. 28, p. L2112.
- H. Amano, T. Asahi and I. Akasaki, "Stimulated Emission Near Ultraviolet at Room Temperature from a GaN Film Grown on Sapphire by MOVPE Using an AlN Buffer Layer", Jpn. J. Appl. Phys., 1990, v. 29, p. L205
- S. Nakamura, "GaN Growth Using GaN Buffer Layer", Jpn. J. Appl. Phys., 1991, v. 30, p. L1705
- M.A. Khan et al., "High electron mobility GaN/Al x Ga1-x N heterostructures grown by low-pressure metalorganic chemical vapor deposition", Appl. Phys. Lett., 1991, v. 58, p. 2408

- 25. M.A. Khan et al., "Observation of a twodimensional electron gas in low pressure metalorganic chemical vapor deposited GaNAl x Ga1- x N heterojunctions", Applied Physics Letters, 1992, v. 60, p. 3027
- 26. M.A. Khan et al., "High electron mobility transistor based on a GaN/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N heterojunction", Appl. Phys. Lett., 1993, v. 63, p. 1214
- A. Bykhovski, B. L. Gelmont, and M. S. Shur, "Elastic strain relaxation and piezoeffect in GaN-AlN, GaN-AlGaN and GaN-InGaN superlattices", J. Appl. Phys., 1997, v. 81, p. 6332
- P. M. Asbeck et al., "Piezoelectric charge densities in AlGaN/GaN HFETs", Electron. Lett., 1997, v. 33, p. 1230
- 29. E. T. Yu et al., "Measurement of piezoelectrically induced charge in GaN/AlGaN heterostructure field-effect transistors", Appl. Phys. Lett., 1997, v. 71, p. 2794
- M. B. Nardelli, K. Rapcewicz, and J. Bernholc, "Polarization field effects on the electron-hole recombination dynamics in In0.2Ga0.8N/In1–xGaxN multiple quantum wells", Appl. Phys. Lett., 1997, v. 71, p. 3135
- T. Takeuchi, H. Takeuchi, S. Sota, H. Sakai, H. Amano, and I. Akasaki, "Optical Properties of Strained AlGaN and GaInN on GaN", Jpn. J. Appl. Phys., 1997, Part 2 v. 36, p. L177
- 32. F. Bernardini, V. Fiorentini, and D. Vanderbilt, "Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides", Phys. Rev. B, 1997, v. 56, p. 10024
- 33. W. Zhong, R. D. King-Smith, and D. Vanderbilt, "Giant LO-TO splittings in perovskite ferroelectrics", Phys. Rev. Lett., 1994, v. 72, p. 3618,
- O. Ambacher et al., "Two-dimensional electron gases induced by spontaneous and piezoelectric polarization charges in N- and Ga-face AlGaN/GaN heterostructures", Journal of Applied Physics, 1999, v. 85, p. 3222
- T. D. Moustakas, T. Lci, and R. J. Molnar, "Growth of GaN by ECR-assisted MBE" Physica B: Condensed Matter, 1993, v. 185, pp. 36-49
- 36. T. Lei et al., "Epitaxial growth of zinc blende and wurtzitic gallium nitride thin films on (001) silicon", Appl. Phys. Lett., 1991, v 59, p. 944
- S. Strite et al., "An investigation of the properties of cubic GaN grown on GaAs by
   plasma assisted molecular beam epitaxy", J. Vat. Sci. Technol. B, 1991, v. 9, p. 1924
- 38. M. J. Paisley, Z. Sitar, J. B. Posthill, and R. F. Davis, "Growth of cubic phase gallium nitride by modified molecular-beam epitaxy" J. Vat. Sci. Technol. A, 1989, v. 7, p. 701
- Z. Sitar et al., "Growth of AlN/GaN layered structures by gas source molecular beam epitaxy", J. Vat. Sci. Technol. B, 1990, v. 8, p. 316

- R. C. Powell et al., "Heteroepitaxial wurtzite and zinc blende structure GaN grown by reactive ion molecular beam epitaxy: Growth kinetics, microstructure, and properties" J. Appl. Phys., 1993, v. 73, p. 189
- W. E. Hoke, P. J. Lemonias, and D. G. Weir, "Evaluation of a new plasma source for molecular beam epitaxial growth of InN and GaN films" J. Cryst. Growth, 1991, v. 111, pp. 1024-1028
- 42. H. Liu, A.C Frenkel, J.G. Kim, and R. M. Park, "Growth of zinc blende GaN on β SiC coated (001) Si by molecular beam epitaxy using a radio frequency plasma discharge, nitrogen free radical source", J. Appl. Phys., 1993, v. 74, p. 6124
- 43. M. Rubin, N. Newman, J. S. Chen, T. C. Fu, and J. T. Ross, "p type gallium nitride by reactive ion - beam molecular beam epitaxy with ion implantation, diffusion, or coevaporation of Mg", Appl. Phys. Mt., 1994, v. 64, p. 64
- 44. J. Ross and M. Rubin, "High-quality GaN grown by reactive sputtering", Mater. Lett., 1991, v. 12, p. 215
- 45. N. Newman, J. Ross, and M. Rubin, "Thermodynamic and kinetic processes involved in the growth of epitaxial GaN thin films", Appl. Phys. Lett., 1993, v. 62, p. 1242
- 46. Y. Bar Yam and T. D. Moustakas, "Defect-induced stabilization of diamond films", Nature, 1989, v. 342, p. 786
- 47. Growth of gallium nitride by electroncyclotron resonance plasmaassisted molecularbeam epitaxy: The role of charged species. R. J. Molnar and T. D. Moustakas Citation: J. Appl. Phys., 1994, v. 76, p. 4587
- Blueviolet light emitting gallium nitride pn junctions grown by electron cyclotron resonanceassisted molecular beam epitaxy. R. J. Molnar, R. Singh, and T. D. Moustakas. Citation: Appl. Phys. Lett., 1995, v. 66, p. 268
- Highquality GaN and AlN grown by gassource molecular beam epitaxy using ammonia as the nitrogen source Z. Yang, L. K. Li, and W. I. Wang. Citation: Journal of Vacuum Science & Technology B, 1996, v. 14, p. 2354
- 50. В. В. Лундин и др., "Реакторы для МОС-гидридной эпитаксии нитритрида галлия: настоящее и будущее", Научное приборостроение, 2017, т. 27, стр. 5–9
- 51. Yan Tang et al., "Ultrahigh-Speed GaN High-Electron-Mobility Transistors With  $f_T/f_{max}$  of 454/444 GHz", IEEE Electron device letters, 2015, V.36(6), pp. 549-551
- 52. F. Marino et al. "Figures of merit in high-frequency and high-power GaN HEMTs" Journal of Physics: Conference Series, 2009, v. 193, p. 012040

- 53. S. V.Novikov, C. T. Foxon, and A. J. Kent, "Zinc-blende (cubic) GaN bulk crystals grown by molecular beam epitaxy", Phys. Status Solidi C, 2011, v. 8, pp. 1439–1444
- J. Schörmann et al., "Molecular beam epitaxy of phase pure cubic InN", Appl. Phys. Lett., 2006, v. 89, p. 261903
- 55. Y. Fu et al., "Structural, optical and electrical properties of cubic AlN films deposited by laser molecular beam epitaxy", Appl. Phys. A, 2012, v. 106, pp. 937-940
- 56. R. Quay, "Gallium Nitride Electronics", Springer, 2008
- 57. S. Adachi, "Properties of Aluminium Gallium Arsenide", EMIS Datareview, Series No.7, INSPEC, 1993
- Ichiro Yonenaga, "Hardness, Yield Strength, and Dislocation Velocity in Elemental and Compound Semiconductors", Materials Transactions, 2005, Vol. 46, No. 9, pp. 1979-1985
- 59. A. Katz, "Indium Phosphide and Related Materials", Boston: Artech House, 1992
- 60. C. Canali and G. Ottaviani, "Saturation saturation values of the electron drift velocity in silicon between 300°K and 4.2°K", Physics Letters, 1970, Vol 32A, No. 3, p.147
- 61. C. Jacoboni et al., "A review of some charge transport properties of silicon", Solid-State Electronics, 1977, v. 20(2), pp. 77-89
- J. S. Blakemore, "Semiconducting and other major properties of gallium arsenide", Journal of Applied Physics. 1982, v. 53, p. R123
- G. Sanchez et al., "Electron transport in InP under high electric field conditions", Semicond. Sci. Technol., 1992, v.7, pp. 31-36
- 64. I. A. Khan and J. A. Cooper, Jr., "Measurement of High-Field Electron Transport in Silicon Carbide," IEEE Trans. Electron Devices, 2000, vol. 47, no. 2, pp. 269-273
- 65. B. Bauer et al., "Direct detection of spontaneous polarization in wurtzite GaAs nanowires", Applied Physics Letters, 2014, v. 104, p. 211902
- 66. G.H. Jessen et al., "Short-Channel Effect Limitations on High-Frequency Operation of AlGaN/GaN HEMTs for T-Gate Devices", IEEE Transaction on Electron Devices, 2007, pp. 2589 – 2597
- 67. I. Grzegory, S. Porowski, "GaN substrates for molecular beam epitaxy growth of homoepitaxial structures", Thin Solid Films, 2000, v. 367, pp. 281-289
- 68. H. Saitoh et al., "The phase and crystal-growth study of group-III nitrides in a 2000°C at 20 GPa region", J. Cryst. Growth, 2007, v.300, p.26
- J.H. Edgar, "Properties of Group III Nitrides", INSPEC, the Institution of Electrical Engineers, London, United Kingdom, 1994, pp. 1-295
- 70. O. Ambacher. "Growth and applications of Group III-nitrides", J. Phys. D: Appl. Phys. 1998, V. 31, pp. 2653–2710
- Lingaparthi Ravikiran et al., "Effect of Stress Mitigating Layers on the Structural Properties of GaN Grown by Ammonia Molecular Beam Epitaxy on 100 mm Si (111)", Japanese Journal of Applied Physics, 2013, v. 52, p. 08JE05
- S. Vezian, F. Natali, F. Semond, and J. Massies, "From spiral growth to kinetic roughening in molecular-beam epitaxy of GaN (0001)", Phys. Rev. B, 2004, v. 69, p. 125329
- B. Heying et al., "Dislocation mediated surface morphology of GaN", Journal of Applied Physics, 1999, v. 85, p. 6470
- O. Mitrofanov, M. Manfra, "Mechanisms of gate lag in GaN/AlGaN/GaN high electron mobility transistors", Superlattices and Microstructures, 2003, v. 34, p. 33–53
- J. Elsner et al., "Theory of Threading Edge and Screw Dislocations in GaN", Phys. Rev. Lett., 1997, v. 79, p. 3672
- 76. W. Qian et al., "Opencore screw dislocations in GaN epilayers observed by scanning force microscopy and highresolution transmission electron microscopy", Applied Physics Letters, 1995, v. 67, p, 2284
- D. Cherns and C. G. Jiao, "Electron Holography Studies of the Charge on Dislocations in GaN", PhysRevLett., 2001, v. 87, p. 205504
  - 78. M. Moseley et al., "Electrical current leakage and open-core threading dislocations in AlGaN-based deep ultraviolet light-emitting diodes", J. Appl. Phys., 2014, v. 116, p. 053104
- 79. M. Singh and J. Singh. Design of high electron mobility devices with composite nitride channels J. Appl. Phys., 2003, Vol. 94, No. 4, p, 15
- Above 600 mS/mm Transconductance with 2.3 A/mm Drain Current Density AlN/GaN HighElectron-Mobility Transistors Grown on Silicon", Farid Medjdoub et al, Applied Physics Express, 2011, v. 4, p. 064106
- E.N. Vigdorovich, A.A. Arendarenko, R.V. Kharlamov, Yu.N. Sveshnikov, On the nucleation model for gallium nitride films grown on sapphire. phys. stat. sol. (c), 2005, v.2, No. 4, p. 1280–1283
- C. Q. Chen et al., "AlGaN/GaN/AlGaN double heterostructure for high-power III-N field-effect transistors", Applied Physics Letters, 2003, v. 82, p. 4593
- Basign of the low-temperature AlN interlayer for GaN grown on Si (1 1 1) substrate.Guangwei Cong et al., Journal of Crystal Growth, 2005, v. 276, p.381–388

- 84. Y. Yang et al., Effect of compositionally graded AlGaN buffer layer grown by different functions of trimethylaluminum flow rates on the properties of GaN on Si (111) substrates, Journal of Crystal Growth, 2013, v,376, p. 23-27
- 85. А.Н. Алексеев и др., "Получение слоев GaN с пониженной плотностью дислокаций методом молекулярно-лучевой эпитаксии", Физика и техника полупроводников, 2012, том 46, вып. 11, стр. 1460-1462
- S.W. Kaun et al., "Molecular beam epitaxy for high-performance Ga-face GaN electron devices", Semicond. Sci. Technol., 2013, v.28, p.074001
- R. Held et al., "N-Limited Versus Ga-Limited Growth on GaN (0001) by MBE Using NH3", Surf. Rev. Lett., 1998, v.05, p.913
- 88. D. Nechaev et al., "Control of threading dislocation density at the initial growth stage of AlN on c-sapphire in plasma-assisted MBE" J. Cryst. Growth, 2013, v.378, p.319-322
- J. Neugebauer, T. K. Zywietz, and M. Scheffler, "Adatom Kinetics On and Below the Surface: The Existence of a New Diffusion Channel", Phys. Rev. Lett., 2003, v.90, p.056101
- 90. A. L. Corrion, F. Wu, and J. S. Speck, "Growth regimes during homoepitaxial growth of GaN by ammonia molecular beam epitaxy", Journal of Applied Physics, 2012, v.112, p.054903
- 91. H. Tang et al, "Growth kinetics and electronic properties of unintentionally doped semiinsulating GaN on SiC and high-resistivity GaN on sapphire grown by ammonia molecular-beam epitaxy", Journal of Applied Physics, 2010, v.107, p.103701
- 92. Z. Yang, L. K. Li, and W. I. Wang, "High quality GaN and AlN grown by gas source molecular beam epitaxy using ammonia as the nitrogen source", Journal of Vacuum Science & Technology B, 1996, v.14, p.2354
- 93. С.И. Петров и др., "Слои GaN с пониженной плотностью дислокаций для НЕМТ транзисторов, выращенные NH3-MBE с использованием высокотемпературных буферных слоев AlN/AlGaN", Ученые записки физического факультета, 2014, т.2, стр.142505
- Z.A. Munir, A.W. Searcy, "Activation Energy for the Sublimation of Gallium Nitride", J. Chem. Phys., 1965, v.42, p.4223.
- 95. C. Tessarek et al., "Strong phase separation of strained InxGa1–xN layers due to spinodal and binodal decomposition: Formation of stable quantum dots", Phys. Rev. B, 2011, v.83, p.115316
- 96. W. Kossel, "Extending the Law of Bravais", Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, 1927, 143.

- Stranski, I. N., Zur, "Theorie des Kristallwachstums", Z. Phys. Chem, 1928, v.136, p.259-278
- W.K. Burton, N. Cabrera, N. & F.C. Frank, "The Growth of Crystals and the Equilibrium Structure of their Surfaces", Phil. Trans. R. Soc. London A, 1951, v.243, p.299–358
- 99. M.G.Lagally, Z.Zhang, "Thin-film cliffhanger", Nature, 2002, v.417, p.907
- 100. Y.-W. Mo et al., "Growth and equilibrium structures in the epitaxy of Si on Si(001)", Phys. Rev. Lett., 1989, v.63, p.2393
- Akitoshi Ishizaka, Yoshitada Murata, "Crystal growth model for molecular beam epitaxy: Role of kinks on crystal growth", J. Phys.: Condens. Matter, 1994, v.6, p.L693-L698
- J.A. Van Vechten, "Quantum Dielectric Theory of Electronegativity in Covalent Systems.
  III. Pressure-Temperature Phase Diagrams, Heats of Mixing, and Distribution Coefficients", Phys. Rev. B, 1973, v.7, p.1479
- 103. N. Newman, J. Ross, and M. Rubin, "Thermodynamic and kinetic processes involved in the growth of epitaxial GaN thin films", Applied Physics Letters, 1993, v.62, p.1242
- 104. G. Koblmüller et al., "Direct observation of different equilibrium Ga adlayer coverages and their desorption kinetics on GaN (0001) and (000-1) surfaces", Phys. Rev. B, 2004, v.69, p.035325
- 105. E.E. Onishchenko, I.P. Kazakov, and M.M. Rzaev, "Optical properties of CdSe/ZnSe nanostructures grown by MBE on virtual Si/Ge substrates", Phys. Stat. Sol. (c), 2006, v. 3, No. 4, pp. 905–907
- 106. F. Widmann et al., "Improved quality GaN grown by molecular beam epitaxy using In as a surfactant", Applied Physics Letters, 1998, v.73, p.2642
- 107. S.Yu. Karpov et al., "Surface kinetics of GaN evaporation and growth by molecular-beam epitaxy", Surface Science, 2000, v.450, p.191
- 108. M. Dauelsberg et al., "On mechanisms governing AlN and AlGaN growth rate and composition in large substrate size planetary MOVPE reactors", Journal of Crystal Growth, 2014, v.393, p.103
- C. Skierbiszewski et al., "Nitride-based laser diodes grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy", J. Phys. D: Appl. Phys., 2014, v.47, p.073001
- M. Benaissa et al., "Phase separation in GaN/AlGaN quantum dots", Appl. Phys. Lett., 2009, v.95, p.141901
- 111. A.F. Tsatsulnikov A.F., W.V. Lundin et al., "Effect of the parameters of AlN/GaN/AlGaN and AlN/GaN/InAlN heterostructures with a two-dimensional electron gas on their electrical properties and the characteristics of transistors on their basis" Semiconductors, 2016, v. 50, pp. 1383–1389

- Q. Sun et al., "Lateral phase separation in AlGaN grown on GaN with a high-temperature AlN interlayer", Appl. Phys. Lett., 2005, v.87, p.121914
- 113. Fernández-Garrido, G. Koblmüller, E. Calleja, and J. S. Speck,. "In situ GaN decomposition analysis by quadrupole mass spectrometry and reflection high-energy electron diffraction", J. Appl. Phys., 2008, v.104, p.033541
- 114. Jarrett A. Moyer, Ran Gao, Peter Schiffer & Lane W. Martin, "Epitaxial growth of highlycrystalline spinel ferrite thin films on perovskite substrates for all-oxide devices", Scientific Reports, 2015, v.5, p.10363
- 115. A. Yoshikawa et al., "Spectroscopic Ellipsometry in-situ Monitoring/Control of GaN Epitaxial Growth in MBE and MOVPE", Phys. Stat. Sol. (A), 2002, v.190, p. 33
- 116. I. P. Kazakov et al, "In situ optical diagnostics of growing surfaces in the process of nanoheterostructure fabrication", Semiconductors, 2010, v. 44, pp. 1441–1445
- 117. A.R. Smith et al., "Determination of wurtzite GaN lattice polarity based on surface reconstruction", App. Phys. Lett., 1998, v.72, p.2114
- 118. M. Schuster et al., "Determination of the chemical composition of distorted InGaN/GaN heterostructures from x-ray diffraction data", J. Phys. D: Appl. Phys., 1999, v. 32, p. A56
- P. Gay, P.G. Hirsch, and A. Kelly, "The estimation of dislocation densities in metals from X-ray data", Acta Metallurgia, 1953, v.1, p. 315
- J.E. Ayers, "The measurement of threading dislocation densities in semiconductor crystals by X-ray diffraction", Journal of Crystal Growth, 1994, v. 135, p. 71—77
- 121. Майборода И.О. и др., "Селективный рост невжигаемых омических контактов к двумерному электронному газу в транзисторах с высокой подвижностью электронов на основе гетеропереходов GaN/AlGaN методом молекулярно-пучковой эпитаксии", Письма в журнал технической физики, 2014, том 4, №11, стр. 80
- 122. K.R.Evans et al., "Cation incorporation rate limitations in molecular beam epitaxy: Effects of strain and surface composition", J. Vac.Sci.Technol. B, 1989, V. 7, p. 259
- J.R. Arthur, "Interaction of Ga and As2 Molecular Beams with GaAs Surfaces", J.Appl.Phys., 1968, v. 39, p. 4032
- 124. S. Karpov, M. Maiorov, "Model of adsorption/desorption kinetics on a growing III-V compound surface", Surface Science, 1997, v. 393, p. 108-125
- T. Malin et al., "Thermodynamic and kinetic aspects of AlN crystal formation on (0001) Al2O3 surface by ammonia MBE", Phys. Stat. Sol. C., 2014, V. 11, P. 613
- 126. U. Kaiser et al., "Application of the CBED method for the determination of lattice parameters of cubic Sic films on 6H SiC substrates", J. Electr. Microsc., 1999, V. 48, P. 221

- 127. Venables J.A., "Rate equation approaches to thin film nucleation kinetics", Phil. Mag. 1973, V. 27, P. 697
- M. Einax et al., "Scaling of Island Densities in Submonolayer Growth of Binary Alloys", Phys. Rev. Lett., 2007, V. 99. P. 016106
- 129. Walton D. "Nucleation of Vapor Deposits", J. Chem. Phys., 1962, V. 37. P. 2182
- 130. D.D. Koleske et al., "GaN decomposition in H2 and N2 at MOVPE temperatures and pressures", Journal of Crystal Growth, 2001, v. 223, p. 466–483
- 131. А.Н. Алексеев и др., "Особенности использования аммиачной и плазменной МЛЭ для получения Ш-N НЕМТ гетероструктур", Физика и техника полупроводников, 2015, том 49, вып. 1, стр. 94-97
- 132. M. J. Manfra et al., "High-mobility AlGaN/GaN heterostructures grown by molecularbeamepitaxy on GaN templates prepared by hydride vapor phase epitaxy", Appl. Phys. Lett., 2000, 77, 2888
- Hai Lu et al, "Schottky rectifiers fabricated on bulk GaN substrate analyzed by electronbeam induced current technique", Solid-State Electronics, 2008, 52 817–823
- W. Bergbauer et al, "GaN based 3D core-shell LEDs", International Journal of High Speed Electronics and Systems, 2012, Vol. 21, No. 1, 1250008