

ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ СТРУКТУР И ПРИБОРОВ НА ОСНОВЕ НИТРИДНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ В РОССИИ И В МИРЕ В ПОСЛЕДНИЕ ГОДЫ

А.Э. Юнович

Физический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, Ленинские горы, 119991, Москва
тел. +7(495)9392994, e-mail: yunovich@phys.msu.ru ;

За последние два года исследования и разработки, связанные с нитридными полупроводниками, проходили в России в новых условиях. Государственные корпорации «Роснано» и «Ростехнологии» стали рассматривать эту тематику как одну из важнейших в связи с государственными программами энергосбережения и с перспективами замены ламп накаливания полупроводниковыми источниками света. Президент РФ объявил о программе «Новый свет», важнейшей частью которой должно быть массовое производство светодиодов на основе нитрида галлия. Не только РФФИ и «Роснаука», но и промышленные фирмы стали финансировать исследования и разработки по полупроводниковым нитридам. Те решения предыдущих Конференций и Совещаний и письма, которые нами направлялись в течение последних 10 лет в различные государственные и правительственные организации, начали ими серьезно рассматриваться. Но для осуществления благих пожеланий необходимы наши активные действия по их поддержке. Необходимо продолжать и развивать исследования и разработки нитридных полупроводников, структур и приборов на их основе, максимально используя поддержку руководства в установившихся направлениях, и открывая новые направления.

За прошедшие после 6-й Конференции полтора года в России продолжали развиваться работы по технологии эпитаксиального выращивания гетероструктур на основе GaN и его твердых растворов в ФТИ им. А.Ф.Иоффе, в ИФПП СО РАН, в фирмах «Светлана - Оптоэлектроника», «Элма-Малахит». В создании различных подложек для эпитаксиального роста получены новые результаты в ЗАО «Нитридные кристаллы». Исследуются свойства донорных и акцепторных примесей, собственных дефектов и дислокаций в нитридных соединениях. Изучаются электрические и оптические свойства материалов и структур малой размерности на основе нитридных гетероструктур. Научные организации имеют собственные разработки полевых транзисторов и фотоприемников. Существенно расширилась география исследований и разработок нитридных полупроводников. Разработки эффективных светодиодов проводятся в промышленных фирмах, как на основе импортных чипов, так и на основе собственных выращенных структур. Светодиоды широко применяются в разных областях светотехники. На Международных выставках «Интерсвет» в Москве были организованы светодиодные форумы. Увеличилось число научных и научно-технических публикаций по нитридным полупроводникам в отечественных журналах. Росло число кандидатских и докторских диссертаций, защищенных по нитридной тематике. Но, в сравнении с развитием исследований и разработок нитридных полупроводников и приборов на их основе в ведущих промышленных странах, это – очень мало. Так, например, в числе приглашенных докладов на IX Российской Конференции по физике полупроводников в Новосибирске-Томске был представлен только один доклад по нитридным полупроводникам.

Работы по нитридным полупроводникам развиваются во всем мире с нарастающими темпами. На Международном семинаре по Нитридным Полупроводникам (Швейцария, Монтрэй, октябрь 2008 г.; IWN-2008) было представлено более 170 приглашенных, обзорных и устных докладов, около 300 стендовых докладов. На Международной Конференции по Нитридным Полупроводникам (Южная Корея, остров Жежу, октябрь 2009 г.; ICNS-8) было представлено более 230 приглашенных, обзорных и устных докладов, около 500 стендовых докладов. Новые направления исследований связаны с созданием объемных кристаллов GaN методами хлор-гидридной эпитаксии (HVPE) и аммоно-термальным методом. Они выращиваются для создания подложек с различной кристаллографической ориентацией, которые смогут обеспечить гомоэпитаксиальный рост приборных структур и уменьшение концентрации дислокаций и кристаллических дефектов в активных областях приборов – светодиодов, лазеров, транзисторов. В свою очередь, это должно обеспечить больший внутренний квантовый выход излучения в светодиодах и лазерах, большую долговечность приборов. Продолжаются дискуссионные работы о свойствах InN и близких к нему твердых растворах; отечественные исследования в этом направлении будут представлены и на нашей Конференции. Успешно продвигаются работы по AlN и близким к нему твердым растворам, которые дают основу для разработки ультрафиолетовых излучателей и фотоприемников; в завершение нашей Конференции организован специальный семинар по УФ тематике. Исследования оптических и магнитных свойств, в частности, поляризационной оптики нитридных полупроводников с магнитными примесями развиваются в связи с проблемами спинтроники.

Структуры малой размерности, квантовые нити и точки в нитридных полупроводниках существенно продвинулись в связи с разработками оригинальных технологий выращивания таких структур. Много работ и специальные дискуссионные сессии посвящены проблеме падения эффективности светодиодов с увеличением тока, так как это связано с возможными принципиальными ограничениями предельной мощности излучения светодиодов и лазеров. Эта тематика также будет отражена в докладах на нашей Конференции.

Физика полупроводников имеет преимущества по отношению ко многим другим наукам в кратком временном расстоянии между фундаментальными проблемами квантовой теории, оригинальными экспериментальными открытиями, основанными на высоких технологиях, и практическими применениями теорий и открытий в приборах, в технике. Эти практические применения становятся не только основой для новых экономических важных отраслей промышленности, но влияют и на социальные условия жизни.

Исследования и разработки нитридных полупроводников за последние два десятилетия являются для этого ярким примером. Государственные программы развития светодиодного освещения в США, Японии, Китае, Корее, Европе стали следствием успешных исследований и разработок структур и приборов на основе нитридных полупроводников. От развития этих исследований и разработок, от определения наших конкретных целей и задач в ближайшие годы зависит осуществление Программы «Новый Свет» в России.

RESEARCH AND DEVELOPMENT OF STRUCTURES AND DEVICES BASED ON NITRIDE SEMICONDUCTORS IN RUSSIA AND IN THE WORLD DURING LAST YEARS

A.E. Yunovich

Department of Physics, M.V.Lomonosov Moscow State University,

Leninskie Gory, 119991 Moscow,

phone. +7(495)9392994, e-mail: yunovich@phys.msu.ru

Review of the last two years of GaN and related studies in Russia and in the world. During these years the research and development of Nitride semiconductors in Russia were supported by government and state corporations. Bulk material and epitaxial growth on various substrates, studies of nanostructures, optical and electrical properties of various impurities in GaN and ternary nitride compounds, development of light-emitting diodes, field-effect transistors, photo- detectors were studied in various academic and industrial laboratories. Results of Nitride studies presented on Russian and International Conferences (IWN-2008, ICNS-8) are reviewed.

МОДЕЛИРОВАНИЕ В ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ: ОТ ОБЪЕМНОГО РОСТА ДО ПРИБОРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

Р.А. Талалаев

ООО "Группа СТР", пр. Энгельса, 27, 194156, С.-Петербург,
тел. +7(812)6032658, e-mail: roman.talalaev@str-soft.com

Технология производства оптических устройств (светодиоды, лазерные диоды) на основе нитридов III группы включает в себя несколько этапов, каждый из которых вносит свой вклад в окончательные характеристики и себестоимость прибора.

В настоящей работе обсуждается использование методов математического моделирования для исследования и оптимизации методов получения нитридных полупроводников на различных этапах технологической цепочки.

Основными подложками, используемыми для эпитаксии нитридов, являются Al_2O_3 , SiC, GaN и AlN. Моделирование объемного роста этих материалов позволяет определить конструкцию оборудования и технологические параметры, позволяющие повысить производительность и контролировать качество кристаллов.

Высокоэффективный и воспроизводимый технологический процесс налагает жесткие требования на конструкцию реактора для эпитаксиального роста нитридных гетероструктур. Высокие (по сравнению со стандартными III-V материалами) температуры роста существенно видоизменяют механизм химических реакции в газовой фазе и на ростовой поверхности. Характерными особенностями нитридной эпитаксии являются газофазная нуклеация (спонтанное образование нано-частиц нитридов в газовой фазе, обедняющее исходную смесь) и паразитное осаждение (конденсация низколетучих продуктов реакций на инжекторах и стенка реактора в широком диапазоне температур), существенно ухудшающие однородность толщины и состава слоев структуры. Детальные химические и транспортные модели MOVPE процесса позволяют оптимизировать дизайн реактора и обеспечить эффективный и воспроизводимый рост в широком диапазоне параметров процесса.

Химические процессы в эпитаксиальном реакторе оказывают также существенное влияние на свойства эпитаксиальных слоев. Установление корреляций между изменением состава газовой фазы/адсорбционного слоя и морфологии поверхности при изменении условий роста, позволяет сформулировать критерии контроля качества материала, базирующиеся на предсказаниях математических моделей.

Динамика поверхностных процессов при росте тройных соединений (InGaN, AlGaIn), обусловленная существенно разными термодинамическими свойствами их бинарных составляющих и кинетикой взаимодействия несущих газов (водород, азот) с ростовой поверхностью, определяет фактический состав гетероструктуры и его распределение по толщине слоя.

Учет вышеперечисленных факторов оказывает существенное влияние на спектр и интенсивность излучения оптических устройств на основе нитридов.

MODELING OF III-NITRIDE MATERIALS TECHNOLOGY: FROM BULK GROWTH TO DEVICE CHARACTERISTICS

R.A. Talalaev

STR Group Ltd., 27 Engels av., 194156, St.Petersburg, Russia
tel.: +7(812)6032658, e-mail: roman.talalaev@str-soft.com

Application of modeling and simulation for development and optimization of III-nitride based device manufacturing is discussed. Modeling of bulk growth of substrate materials allows optimizing the design and process parameters enabling high productivity and quality crystal growth technology. Modeling of epitaxy helps to decrease the maintenance cost and control the uniformity and reproducibility in nitride MOVPE process. Prediction of the reactor chemistry also gives link to a relationship between growth conditions and surface morphology. Growth dynamics and surface segregation govern the actual composition of the layers and its distribution in the growth direction, which, in turn, has a strong influence on the spectrum and intensity of light emission by an optical device.

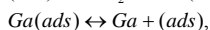
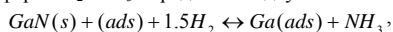
КОНТРОЛЬ ПОВЕРХНОСТНЫХ ПРОЦЕССОВ В ОПТИМИЗАЦИИ РОСТА III-N МАТЕРИАЛОВ

В.В.Лундин^{1*}, Е.Е.Заварин¹, М.А.Синицын¹, А.Е.Николаев¹, А.В.Сахаров¹, А.Ф.Цацульников¹,
Е.В.Яковлев², Р.А.Талалаев², А.В.Лобанова², А.С.Сезаль²

¹ ФТИ им. А.Ф.Иоффе РАН, 194021 С-Петербург, Политехническая 26, lundin.vp@group@mail.ioffe.ru

² ООО “Софт-Импакт”, а/я 83, 194156, С.-Петербург

В отличие от случая классических $A^{III}B^V$, при эпитаксии III-N водород оказывается активным участником поверхностных химических процессов, влияя на скорости роста и разложения материала, анизотропию скорости роста, состав твердых растворов InGaN и AlGaIn, морфологию и структурное совершенство эпитаксиальных слоев. Согласно предложенной в [1, 2] модели, взаимодействие GaN с атмосферой H_2+NH_3 определяется двумя взаимосвязанными процессами:



где (ads) – свободное для адсорбции место на поверхности, $Ga(ads)$ – адсорбированный атом галлия.

Второе уравнение описывает температурно – активированный процесс десорбции Ga, важный при высоких температурах и определяющий скорость травления. Первое уравнение описывает близкое к равновесному взаимодействие «объем кристалла – адсорбционный слой». Этот процесс, протекающий в широком диапазоне температур, в основном определяет величину покрытия поверхности атомами Ga. Обладая высокой поверхностной подвижностью, это покрытие влияет на морфологию растущего слоя и анизотропию при селективной эпитаксии. Кроме того, полное или частичное замещение водорода в реакторе азотом (или любым инертным газом), подавляя описываемый первым уравнением процесс, смещает характер синтеза материала от квазиравновесного к существенно неравновесному.

Основные ранее опубликованные экспериментальные результаты приведены в [3-13]. В данной статье мы фокусируемся на практическом использовании полученных знаний для выращивания сложных гетероструктур. Важно подчеркнуть, что наши исследования влияния водорода на рост III-N материалов проводились с использованием *in-situ* методов контроля в условиях реального МОС-гидридного процесса, параллельно или, чаще, в рамках приборно-ориентированных НИР.

Эпитаксиальный рост III-N структур производился на сильно модернизированной лабораторной установке Epiquip VP-50RP с горизонтальным реактором и стандартной полупромышленной установке AIX2000HT с планетарным реактором. Газовые системы обеих установок позволяют использовать в качестве несущего газа H_2 , N_2 и их смеси в любом соотношении. NH_3 , ТМГ, ТЭГ, ТМИ, ТМА, Sr_2Mg и SiH_4 использовались в качестве прекурсоров. Установки оснащены самодельными системами *in-situ* оптической рефлектометрии. Выращенные структуры исследовались методами РЭМ, ПЭМ, АСМ, ДИК-микроскопии, ВИМС, рентгеноструктурного анализа, спектроскопией фото- и электролюминесценции, Рамановской спектроскопией и измерениями ВФХ и эффекта Холла.

В технологии GaN/Al₂O₃ для LED обычно применяется двухстадийный рост в атмосфере H_2+NH_3 . На поверхность сапфира при низкой температуре осаждается сплошной зародышевый слой GaN. Его взаимодействие с H_2 при отжиге приводит к стравливанию большей части материала и миграции оставшегося с образованием массива изолированных зародышей. Поэтому последующий высокотемпературный рост GaN начинается в 3-D режиме, и только после смыкания разрастающихся кристаллитов начинается планаризация поверхности и выход на квази-2-D рост. На рис. 1а приведена хорошо известная рефлектограмма этого процесса. Такой GaN является хорошим буферным слоем для LED структур, но при этом 3D рост на начальном этапе приводит к формированию проводящего канала вблизи подложки [14], что исключает использование таких слоев если необходим непроводящий буфер. Однако, если при отжиге зародышевого слоя GaN заменить атмосферу в реакторе с H_2+NH_3 на N_2+NH_3 , травления зародышевого слоя не происходит, он остается сплошным, и рост GaN развивается так же, как в случае AlN зародышевых или буферных слоев [5, 6] (Рис. 1б).

Другим этапом в технологии гетероструктур с двумерным электронным газом, на который оказывает существенное влияние эффект взаимодействия GaN с водородом, является формирование суб-нанометрового слоя AlN между каналом и барьером, заметно увеличивающего концентрацию и подвижность электронов [15]. Рост GaN обычно производится при температуре ~1050°C в атмосфере H_2+NH_3 . В этих же условиях можно выращивать и AlN. Однако, если переход от роста GaN к AlN произвести в этих условиях просто переключением МО потоков, то наличие адатомов Ga

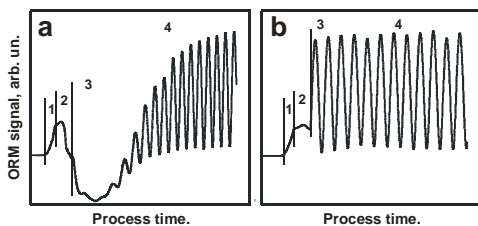


Рис. 1. Рефлектограмма роста эпитаксиальных слоев GaN с зародышевыми слоями GaN, отожженными в присутствии (а) и в отсутствии (б) водорода.

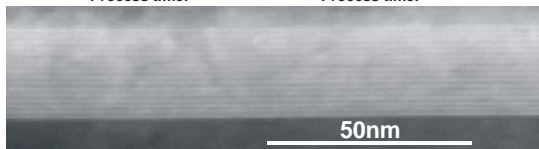


Рис.2. ПЭМ фотография эпитаксиальной структуры со сверхрешеткой 16 X (0.5nm AlN / 0.75 nm GaN)

на поверхности GaN приведет к формированию AlGaIn вместо AlN. Еще более серьезная проблема возникает в больших реакторах, где максимально достижимая скорость роста AlN при больших потоках NH_3 ограничена паразитными реакциями между NH_3 и TMA и оказывается много меньше скорости травления GaN. Это неизбежно приведет к эрозии интерфейса GaN/AlN. Скорость роста AlN может быть увеличена при снижении потока NH_3 , однако тогда скорость травления GaN возрастет еще больше и проблема только усугубится. Выращивание таких структур в реакторе AIX2000HT было реализовано оптимизацией состава несущего газа и температуры процесса, что позволило не только контролируемо формировать над каналом субнанометровые слои AlN с гладкими интерфейсами [15], но и заменить AlGaIn барьер сверхрешеткой AlN/GaN с периодом 1.25 нм (рис.2). Концентрация электронов в канале таких структур увеличилась до $2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ при подвижности $>1000 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ при 300К [16]. Аналогичными методами на лабораторной установке была выращена серия толстых (300-500 нм) сверхрешеток AlN/GaN с периодами 2-10 нм для исследований комбинационного рассеяния [17].

Как уже отмечалось, формирование поверхностного покрытия при росте GaN в атмосфере $\text{H}_2 + \text{NH}_3$ существенно влияет на морфологию и анизотропию при селективной эпитаксии. Принципиальная роль H_2 наблюдалась при латеральном разрастании a-GaN. Отношение латеральной скорости роста к вертикальной, а также скоростей роста Ga- и N-терминированных c-граней возрастало с увеличением отношения парциальных давлений H_2 и NH_3 в реакторе, то есть с возрастанием поверхностного покрытия, что использовалось при росте a-GaN ELOG структур [1, 11]. В этом процессе достижение высоких поверхностных покрытий еще важнее при смыкании полосков, когда приток материала в узкую щель из газовой фазы практически прекращается, а на массоперенос материала по поверхности ширина щели между полосками не влияет.

Аналогичные явления наблюдались также при селективной эпитаксии GaN:Mg [12]. Присутствие H_2 приводит к доминированию латерального роста, в отсутствие H_2 доминирует рост в вертикальном направлении. Кроме того, выращиваемый в безводородной атмосфере GaN:Mg имеет r-тип проводимости на всех гранях при всех изученных условиях роста и ориентациях полосков. Однако, в случае водород-содержащей атмосферы на боковых стенках ориентированных вдоль $\langle 1-100 \rangle$ полосков r-GaN формировался только при пониженных температурах. Этот эффект можно объяснять разницей в коэффициентах вхождения Mg или компенсирующих примесей (не проверялось), но мы предлагаем более общее объяснение. Присутствие водорода сдвигает синтез GaN в сторону равновесия, что облегчает реализацию энергетически выгодной (само)компенсации. При этом ее механизмы могут быть самыми разными.

Сходно влияние H_2 на рост планарных сильнолегированных слоев GaN:Mg [13], для которого характерно формирование крупных (десятки микрон) гексагональных блоков на поверхности. Полное подавление их разрастания и существенное увеличение проводимости было достигнуто при использовании безводородной атмосферы при росте.

Таким образом, контроль поверхностного покрытия для управления анизотропией легко реализуется изменением соотношения H_2/N_2 в атмосфере реактора. Однако, возможны и другие методы. Например, для формирования GaN полосков при $T \sim 850^\circ\text{C}$ в безводородной атмосфере нами использована следующая циклически повторяемая последовательность:

- 1) Накопление галлия на поверхности (TMG включен, аммиак выключен)
- 2) Пауза для перераспределения галлия (оба прекурсора выключены)
- 3) Синтез GaN из накопленного галлия (TMG выключен, аммиак включен)

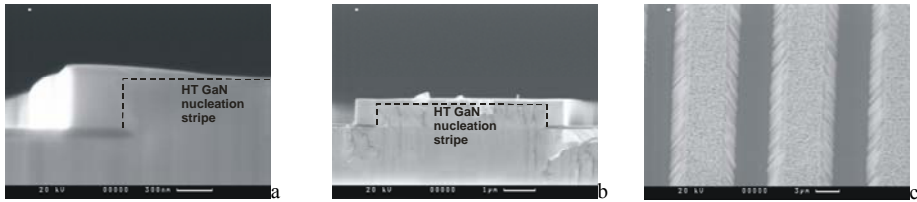
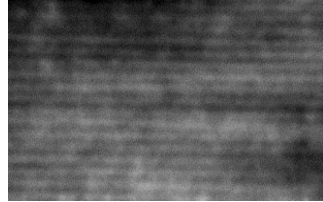


Рис. 3. РЭМ изображения полосков GaN, выращенных различными методами в безводородной атмосфере при пониженных температурах. Рост начинался при высокой температуре для улучшения селективности (HT GaN nucleation stripes).

Рис. 4. ПЭМ изображение сверхрешетки InGaN/GaN с периодом 2нм, полученной чередованием роста InGaN и прерываний роста с добавкой водорода.



На рис. 3а показано РЭМ изображение ориентированного вдоль $\langle 1-100 \rangle$ полоска GaN, полученного в результате 320 повторений данной процедуры. Как видно, рост с образованием вертикально грани происходит только на краю полоска. Вертикальный рост в центральной части полоска был достигнут за счет подачи в реактор ТМГ на шаг 3 (рис. 3б). На рис. 3с показаны полоски, выращенные в тех же режимах обычным методом, при непрерывной подаче прекурсоров в реактор. Вышеописанный метод на первый взгляд близок к приведенному в [18], но принципиально отличается использованием азота, а не водорода в качестве несущего газа.

Хорошо известно, что выращивание InGaN должно производиться в безводородной атмосфере. В то же время, введение в реактор в определенные моменты водорода может быть крайне полезно для улучшения свойств InGaN/GaN гетероструктур.

Ранее мы описывали технологию формирования InGaN/GaN MQW, при которой после роста InGaN при разогреве реактора до температуры роста GaN барьеров производилось прерывание роста (GI) с добавкой H_2 в атмосферу реактора ($GI+H_2$). В результате, при незначительном уменьшении длины волны излучения, эффективность люминесценции возрастала в несколько раз [3, 6]. Характерно, что без добавления H_2 эффект GI неоднозначен или даже негативен [3, 6, 19, 20]. Дальнейшая оптимизация привела к разделению GI и подъема температуры. Оптимальная для синих LED процедура включает рост InGaN QW, $GI+H_2$, рост 2 нм GaN, и только после этого GI с разогревом без H_2 . Поддержание низкой температуры во время $GI+H_2$ уменьшает коротковолновый сдвиг при сохранении всех положительных эффектов процедуры.

Можно предположить, что дефектные области InGaN разлагаются во время $GI+H_2$ быстрее, чем более совершенные, что в целом существенно повышает эффективность люминесценции структур не самого высокого качества, что и наблюдалось в [3, 6].

В случае более совершенного исходного InGaN влияние процедуры на эффективность люминесценции становится слабее, и выявляются существенно более тонкие эффекты не до конца выявленной пока что природы. Экспериментально показано, что применение оптимизированной процедуры $GI+H_2$ снижает среднее содержание индия в структуре при той же длине волны излучения и изменяет не только плотность локализованных состояний в активной области, но и транспорт носителей между ними, а также зависимость положения максимума и ширины спектра люминесценции от плотности возбуждения [9, 10]. Предположительно, в результате $GI+H_2$ за счет разложения InGaN увеличивается покрытие поверхности адатомами In (существующее и без H_2). Эти атомы частично испаряются, мигрируют по поверхности и, возможно, встраиваются в кристалл. В результате возрастает локальная неоднородность состава InGaN, приводя к формированию обогащенных по индию областей InGaN, разделенных областями с меньшим содержанием индия. Кроме того, $GI+H_2$ формирует покрытие поверхности атомами Ga, отсутствующее без H_2 . Представляется вероятным, что адатомы галлия эффективно заполняют вакансии, оставшиеся после выхода индия на поверхность. Возможно, этим эффектом и объясняется основной выигрыш от введения водорода в реактор во время GI.

Следует отметить, что оптимальное содержание H_2 во время прерывания роста очень сильно зависит от множества условий и должно оптимизироваться в каждом конкретном случае. Например, для сходных LED синего диапазона оптимальная доля H_2 составляет 0.5-1% для нашей лабораторной установки и 20-25% для AIX2000HT.

Дальнейшим развитием вышеописанной методики $\text{GI}+\text{H}_2$ является рост InGaN/GaN короткопериодных сверхрешеток (SPSL) с периодом 2 нм, при котором циклически повторяется рост 2 нм $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ и $\text{GI}+\text{H}_2$ в течение 20 секунд. Слои GaN толщиной ~1 нм формируются за счет разложения InGaN с выходом In на поверхность и его частичным испарением. Данный процесс успешно реализован как на лабораторной установке, так и на AIX2000HT. Формирование InGaN/GaN сверхрешетки со средним составом ~5% и периодом ~2 нм подтверждалось рентгеноструктурным анализом и ПЭМ (рис. 4), при этом ПЭМ высокого разрешения и исследования оптических свойств выявили более сложную природу таких структур [19]. Использование данных SPSL позволило существенно улучшить свойства как синих, так и зеленых светодиодов [20]. Следует отметить сходство с описанной в [21] методикой формирования AlGaIn/AlN SPSL, при которой AlN формировался за счет разложения AlGaIn при выключении NH_3 .

Таким образом, можно утверждать, что взаимодействие поверхности растущих III-N слоев с водородом является одним из ключевых процессов при эпитаксии, позволяющим управлять характером эпитаксиального процесса и отличающим МОС-гидридную эпитаксию III-N от МОС-гидридной эпитаксии классических III-V и молекулярно-пучковой эпитаксии III-N.

Работа выполнялась при поддержке РФФИ (07-02-01246, 04-02-16716, 01-02-18011, 00-02-17007).

- [1] E.V. Yakovlev et al., Journal of Crystal Growth **310**, 4862 (2008)
- [2] Е.В. Яковлев и др., 6-я конф. «Нитриды галлия, индия и алюминия», ФТИ, 18-20.06.2008, с. 61
- [3] A.V. Sakharov et al., Proceedings of IWN2000, Nagoya, September 24-27, 2000
- [4] В.В.Лундин, Е.Е.Заварин, Д.С.Сизов, ПЖТФ 31, **7**, стр. 52-56 (2005)
- [5] Е.Е. Заварин и др., 2-я конф. «Нитриды галлия, индия и алюминия» ФТИ, 3-4.02.2003 г., с.91
- [6] Е.Е. Заварин и др., 4-я конф. «Нитриды галлия, индия и алюминия» ФТИ, 18-20.06.2008 г., с.65
- [7] В.В.Лундин и др., 4-я конф. «Нитриды галлия, индия и алюминия» ФТИ, 18-20.06.2008 г., с.50
- [8] Е.Е. Заварин и др., 4-е совещ. «Нитриды галлия, индия и алюминия» ФТИ, 18-19.09.2000. с.75
- [9] A.V. Sakharov et al., Phys Status Solidi b **228** (1) pp.95-98 (2001)
- [10] W.V. Lundin et al., Phys Status Solidi a **188** (1) pp.73-77 (2001)
- [11] W.V.Lundin and A.S.Usikov, Vacuum Science and Technology: Nitrides as seen by technology, ed. by T.Paskova and B.Monemar, 2002, pp. 167-182
- [11] Е.Е.Заварин и др., 5-я конф. «Нитриды галлия, индия и алюминия», 31.01-2.02.2007, МГУ, с.22
- [12] В.В.Лундин, А.Е.Николаев, А.В.Сахаров, А.Ф.Цацульников, ФТП, 2008, (**42**) 2, стр. 233 - 238
- [13] В. В. Лундин и др., ФТП, 2009 (**43**) 7. стр.996
- [14] A.S. Usikov et al., Proc. of 7th Int. Conf. on SiC, III-nitrides and related materials-97 Stockholm, Sweden August 31 - September 5, 1997 Mater Sci Forum 264-2: p.1393 Part 1-2 (1998)
- [15] А.В.Сахаров и др., 5-я конф. «Нитриды галлия, индия и алюминия», 31.01-2.02.2007, МГУ, с.46
- [16] А.В.Сахаров и др., 7-я конф. «Нитриды галлия, индия и алюминия», 1-3.02.2010 г., МГУ
- [17] В.Ю.Давыдов и др., 7-я конф. «Нитриды галлия, индия и алюминия», 1-3.02.2010 г., МГУ
- [18] R. S. Qhalid Fareed et al., Appl. Phys. Lett. **77**, 2343 (2000)
- [19] B. Van Daele et al., Appl. Phys. Lett. **85**, 4379 (2004)
- [20] HK Cho, JY Lee, N Sharma, CJ Humphreys, GM Yang, Applied Physics Letters **79**, 2594 (2001)
- [19] Н.В.Крыжановская и др., 7-я конф. «Нитриды галлия, индия и алюминия», 1-3.02.2010 г., МГУ
- [20] А.Ф.Цацульников и др., 7-я конф. «Нитриды галлия, индия и алюминия», 1-3.02.2010 г., МГУ
- [21] M.Takeuchi et al., Appl. Phys. Lett. **94**, 61117 (2009)

OPTIMIZATION OF III-N HETEROSTRUCTURES GROWTH BY MOVPE VIA SURFACE PROCESSES CONTROL

*W.V. Lundin¹, E.E. Zavarin¹, M.A. Sinityn¹, A.E. Nikolaev¹, A.V.Sakharov¹, A.F. Tsatsulnikov¹,
E.V. Yakovlev², R.A. Talalaev², A.V. Lobanova², A.S. Segal²*

¹Ioffe Physico-Technical Institute, St-Petersburg, Russia ¹lundin.vpegroup@mail.ioffe.ru

²STR Group - Soft-Impact Ltd., P.O. Box 89, 194156, St.Petersburg, Russia

H_2 interaction with GaN results in gallium coverage formation on the surface. While the model of the process is described in [1], this presentation is focused on practical application of metal coverage control as powerful tool for epitaxial process optimization. Growth procedures for various planar and non-planar epitaxial structures were developed on the basis of this approach. It may be concluded that interactions of hydrogen with the surfaces of III-nitride layers is a principle effect that differs MOVPE of III-N from MOVPE of classical III-V materials and MOVPE of III-N from MBE of III-N. The content is close to the published in [W.V. Lundin et al., 13th EW-MOVPE, Ulm, Germany, 7-10.06.2009, Inv 2].

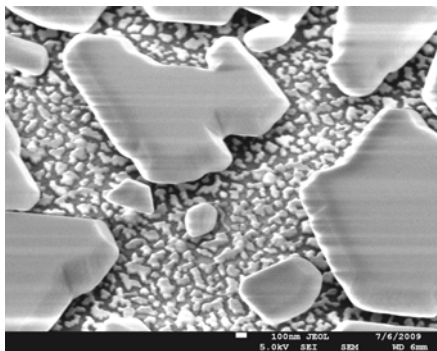
СОЗДАНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ НА ГРАНИЦЕ GaN-САПФИР ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ ВЫВОДА СВЕТА ИЗ СВЕТОДИОДНОГО КРИСТАЛЛА

А.С. Павлюченко^{1,2}, Д.А. Закгейм^{1,2}, Д.А. Бауман¹.*

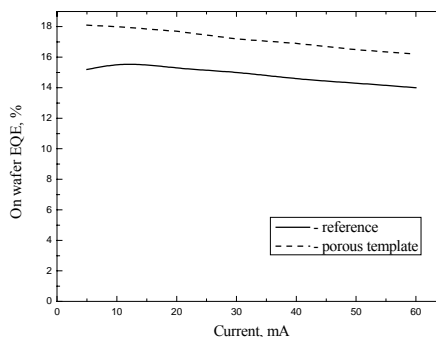
¹ ЗАО “ЭПИ-Центр”, 194156, Санкт-Петербург пр.Энгельса, д.27, e-mail: alexeyur@school.ioffe.ru;
² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021 Санкт-Петербург, Политехническая ул. 26;

В последние годы достигнуты значительные успехи в увеличении внутренней квантовой эффективности мощных синих светодиодов на основе нитрида галлия. Лучшие образцы коммерческих светодиодов обладают внутренним квантовым выходом близким к единице. Таким образом, основным фактором, ограничивающим эффективность прибора, становится эффективность вывода света из светодиодного кристалла. Доля выводимого света в плоскопараллельной структуре светодиодного кристалла определяется высоким контрастом показателей преломления подложки, гетероструктуры и воздуха. В многочисленных работах (например [1,2]) были предложены различные способы увеличения доли света, выводимого из светодиодного кристалла, основанные на нарушении плоскопараллельности конструкции и создании рассеивающих свет неоднородностей масштаба длины волны излучения на границах нитрида. При этом создание неоднородностей достигается либо предварительной обработкой подложки, либо дополнительными операциями в ростовом процессе. Наиболее эффективно такие способы могут быть применены при производстве светодиодов с большой площадью активной области.

В настоящей работе представлен способ создания неоднородностей на границе сапфир-гетероструктура непосредственно в ростовом процессе без предварительной подготовки подложки. В основе предложенного метода используется модифицированная технология низкотемпературного зародышевого слоя GaN. Главной особенностью метода является значительное увеличение толщины зародышевого слоя. При последующем отжиге и зарощивании на границе сапфир-нитрид галлия образуются поры, размер которых существенно зависит от условий отжига и зарощивания. Подбором толщины низкотемпературного слоя и параметров отжига были получены темплеты с размером пор ~ 0.1 мкм, эффективно рассеивающие свет в гетероструктуре в условиях многопроходности. На рис. 1 а представлены СЭМ изображения зародышевого слоя на начальной стадии зарощивания. Видно, что на границе сапфир-нитрид галлия формируются поры, имеющие характерный размер порядка длины волны излучения в нитриде.



(a)



(b)

Рис.1. СЭМ изображения зародышевого слоя на начальной стадии зарощивания (а); Внешний квантовый выход светодиодных чипов на основе обычных и пористых темплетов, измеренный на пластине (b)

Для оценки влияния пористого слоя на эффективность вывода света были выращены темплейты с пористым зародышевым слоем, а также темплейты со стандартным зародышевым слоем. На темплейтах методом металлорганической газофазной эпитаксии были выращены AlInGaN-светодиодные гетероструктуры с активной областью, состоящей из квантовых ям, разделённых туннельно-прозрачными барьерами. На полученных пластинах были сформированы светодиодные чипы с отражающими контактами по стандартной разработанной флип-чип технологии [3]. Измерения внешней квантовой эффективности проводились на неразделенных пластинах, свет выводился через подложку. На рисунке 1.b представлены зависимости внешней квантовой эффективности от тока накачки. Видно, что использование пористой подложки позволяет увеличить внешний квантовый выход на 15% во всём диапазоне токов.

Таким образом, в настоящей работе разработана технология увеличения эффективности вывода света из светодиодного кристалла. Предложенный способ не требует существенных изменений в процессе роста, дополнительной предростовой или постростовой обработки светодиодных гетероструктур и может быть использован при производстве как синих, так и зелёных, и ультрафиолетовых светодиодов.

- [1] T. Fujii, Y. Gao, R. Sharma, E.L. Hu, S.P. DenBaars, S. Nakamura, Appl. Phys. Lett. **84**, 855 (2004)
[2] T.N. Oder, K.H. Kim, J.Y. Lin, H.X. Jiang, Appl. Phys. Lett. **84**, 466 (2004)
[3] D.A. Zakheim, I.P. Smirnova, E.M. Arakcheeva, M.M. Kulagina, S.A. Gurevich et al. Physica status solidi **1**, 2401 (2004)

POROUS STRUCTURE ON GaN-SAPPHIRE INTERFACE IMPROVING LED LIGHT EXTRACTION EFFICIENCY

A.S. Pavluchenko^{1,2*}, D.A. Zakheim^{1,2}, D.A. Bauman¹

¹"Epi-center". St.-Petersburg, Russia, e-mail: alexey@school.ioffe.ru;

² Ioffe Physico-Technical Institute. St.-Petersburg, Russia

Though impressive progress has been demonstrated recently in increasing internal efficiency in InGaN-based blue LEDs, the insufficient light extraction efficiency remains major factor limiting performance of high power LEDs. In this work we suggest in situ method of improving light extraction efficiency by introducing a special porous light scattering layer into the LED heterostructure. The main advantage of our method is that it does not require any complicated post- or pre-growth treatments. At least 15% increase in LEDs external efficiency has been demonstrated by using the developed method.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ РОСТА И ВЫСОТЫ РЕАКТОРА НА СКОРОСТЬ РОСТА И СОСТАВ СЛОЕВ AlGaN

E.V. Yakovlev^{1*}, A.V. Lobanova¹, J. Stellmach², Ö. Savaş², J. Schlegel², M. Pristovsek², M. Kneissl²

¹ООО “Софт-Импакт”, а/я 83, 194156, С.-Петербург, тел. +7(812)7031522,

e-mail: Eugene.Yakovlev@str-soft.com;

²Institut für Festkörperphysik, Technische Universität Berlin, Germany

Рост слоев AlGaN с высоким содержанием алюминия методом МОС-гидридной эпитаксии представляется непросто задачей из-за влияния паразитных реакций, которые приводят к образованию частиц и потерям алюминия в газовой фазе. Вследствие этого, скорость роста и состав слоев AlGaN могут сильно зависеть от таких параметров процесса, как давление и температура. При использовании реактора типа “close-coupled showerhead” (CCS), высота реактора (расстояние от входного фланца до подложкодержателя) является дополнительным параметром, влияющим на эффективность ростового процесса. В данной работе рост слоев AlGaN был исследован экспериментально и с использованием моделирования в широком диапазоне ростовых параметров и высоты реактора с целью выявления механизмов, определяющих скорость роста и состав слоев, а также нахождения условий, обеспечивающих высокую скорость роста слоев AlGaN с большим содержанием алюминия.

Эксперименты проводились в реакторе 3x2” CCS с переменной высотой, которая варьировалась в диапазоне 6 - 21 мм. Образцы растились на темплейтах GaN/Al₂O₃, время роста составляло 600 сек, что позволило получить слои AlGaN толщиной от 100 до 700 нм. В зависимости от высоты реактора, ростовая температура изменялась в интервале 1017 – 1052 °С. Измерения скорости роста и состава слоев проводилось как *in-situ*, с помощью системы EpiR-TT-DA-UV, так и *ex-situ* посредством рентгеноструктурного анализа. Расчеты, которые проводились с использованием программного комплекса CVDSim, включали в себя описание течения, теплообмена и массопереноса в реакторе, а также оригинальные модели поверхностных химических процессов и образования частиц в объеме реактора.

В ходе расчетов было установлено, что адекватное описание зависимости скорости роста и состава растущего слоя от давления (см. Рис. 1) возможно только при учете потерь как галлия, так и алюминия в газовой фазе, т.е. образования частиц AlGaN. Если потери галлия не учитываются, скорость роста практически выходит на насыщение при больших давлениях, что соответствует предельно низкому содержанию алюминия в слое, в то время как в эксперименте скорость роста продолжает снижаться. При этом содержание алюминия в слое оказывается заметно больше тех значений, которые предсказываются с использованием модели, учитывающей только потери алюминия.

Механизм образования смешанных частиц AlGaN был впервые предложен в работе [1]. В модели, рассматривающей только потери алюминия за счет образования частиц AlN в результате паразитных реакций с участием Al-содержащих компонент, был учтен дополнительный рост частиц за счет осаждения на них Ga-содержащих компонент из газовой фазы.

Влияние высоты реактора на скорость роста и состав слоев AlGaN, выращенных при давлении 150 мбар, показано на Рис. 2. Скорость роста и содержание алюминия в слое постепенно снижаются при увеличении зазора, что объясняется как эффектами переноса, так и усилением интенсивности образования частиц в объеме реактора. Уменьшение зазора до 6 мм позволяет достичь скоростей роста выше 3 $\mu\text{m/h}$ для слоев AlGaN с составом, близким к 50 %.

Интересно отметить, что влияние дополнительных потерь галлия оказывается существенным только для высот реактора, превышающих 12 мм. Это связано с тем, что при малых зазорах слой частиц расположен вблизи входного фланца, т.е. в области относительно низких температур. При этом в модели предполагается, что рост частиц за счет с Ga-содержащих компонент проходит в кинетическом режиме и лимитирован десорбцией метильных радикалов с поверхности частиц. Данное предположение было позаимствовано из модели роста слоев GaN при низких температурах [2]. При увеличении высоты реактора слой частиц расположен в области более высоких температур, а дополнительный канал их роста становится важным.

Дальнейшие модификации ростовых условий, в частности, изменение расходов прекурсоров III-й группы, показали, что при высоте реактора 6 мм возможен рост слоев AlGaN в широком диапазоне составов при скоростях роста 3 $\mu\text{m/h}$ и выше. Данные по изменению морфологии и качества выращенных слоев в зависимости от ростовых условий также будут представлены в данной работе.

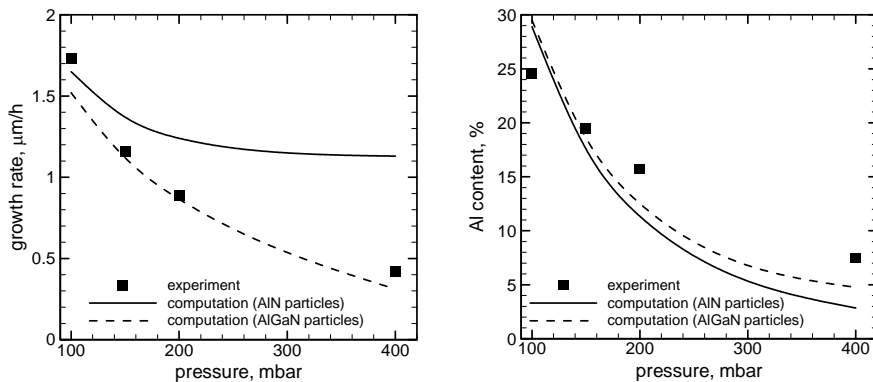


Рис. 1. Зависимость скорости роста (слева) и состава (справа) слоев AlGaN от давления для высоты реактора 15 мм.

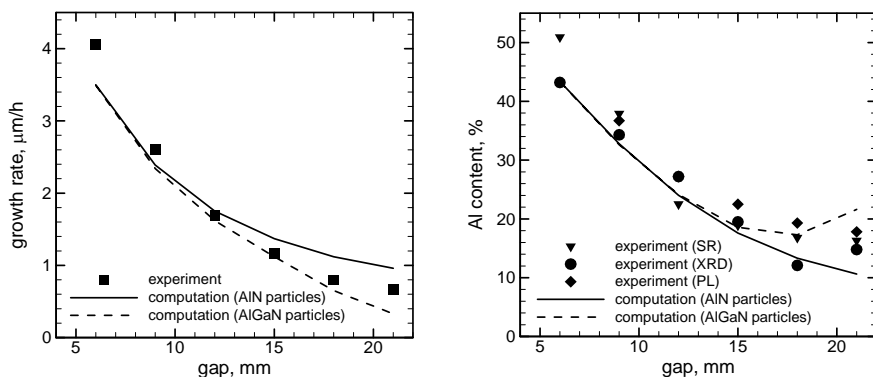


Рис. 2. Зависимость скорости роста (слева) и состава (справа) слоев AlGaN от высоты реактора для давления 150 мбар.

- [1] A.V. Lobanova et al., Extended Abstracts of the 12th European Workshop on Metalorganic Vapour Phase Epitaxy, June 3-6, Bratislava, Slavakia, 2007, p. 15.
 [2] R.A. Talalaev et al., J. Crystal Growth 230 (2001) 232.

EFFECT OF THE GROWTH CONDITIONS AND REACTOR HEIGHT ON THE AlGaN GROWTH RATE AND COMPOSITION

E.V. Yakovlev^{1}, A.V. Lobanova¹, J. Stellmach², Ö. Savaş², J. Schlegel², M. Pristovsek², M. Kneissl²*

¹Soft-Impact, Ltd., P.O. Box 83, 194156 St.Petersburg, phone +7(812)7031522,

e-mail: Eugene.Yakovlev@str-soft.com;

²Institut für Festkörperphysik, Technische Universität Berlin, Germany

The growth rate and composition of AlGaN layers have been studied in a close-coupled showerhead reactor as a function of chamber height, pressure, and precursor flow rates. The data show strongly non-linear dependencies due to formation of nanoparticles in the gas phase. It has been found that additional growth of AlN particles at the expense of Ga-containing species becomes important at elevated pressures and chamber heights. Good agreement between the model predictions and experimental data can be achieved when the formation of mixed AlGaN particles is taken into account. AlGaN layers with high Al content (50 % and above) can be grown reproducibly at the growth rates exceeding 3 μm/h.

ПРОИЗВОДСТВО 3rd 6H-SiC ДЛЯ ЭПИТАКСИИ III-N МАТЕРИАЛОВ

***Макаров Ю.Н.¹, Литвин Д.П.¹, Васильев А.В.¹, Нагалюк С.С.¹, Сегаль А.С.¹, Хелава Х.²,
Воронова М.И.³, Щербачев К.Д.³***

¹ «ГКНК», пр. Энгельса, 27, 194156, Санкт-Петербург, e-mail: Yuri.Makarov@semicrys.fi.ru

² «Helava Systems Inc», Deer Park, 11729, NY.

³ «МИСИС», Ленинский пр., 4, 119049, Москва.

В представленной работе сообщается о разработанной технологии по производству 6H-SiC монокристаллов и изготовлению как проводящих, так и высокоомных (слаболегированных) подложек 6H-SiC. Данный материал представляет интерес, в первую очередь, для разработки и производства светодиодов синего, зеленого и ультрафиолетового диапазона на базе GaN и AlN, выращенных на проводящих 6H-SiC подложках.

Монокристаллы 6H SiC выращивались в печах индукционного нагрева с кварцевым реактором при температурах 2250-2300 С в атмосфере аргона (20-40 Торр) сублимационным методом [1]. В качестве источника пара SiC использовался коммерческий порошок SiC при производстве проводящего SiC или синтезированный из элементарных Si и C при производстве высокоомного SiC. Условия роста оптимизировались с учетом компьютерного моделирования ростового процесса. Оптимизация ростового процесса включает, главным образом, контроль таких параметров как температура роста, аксиальный и осевой градиенты температур в ростовом тигле, давление аргона. Так, получение слегка выпуклой поверхности роста кристалла SiC при контроле отношения C/Si в паре существенно уменьшало количество генерированных дефектов. Основными дефектами кристаллической структуры являются микропапы, дислокации, границы блоков и зерен, остаточные внутренние напряжения [2,3].

Основными требованиями к качеству 6H-SiC подложек для данного применения являются низкая плотность микропапов (в диапазоне 20-60 см⁻²), отсутствие инородных включений, структурное совершенство и высокое качество обработки поверхности.

Проведено исследование основных причин возникновения дефектов в монокристаллах 6H-SiC и обсуждаются возможности уменьшения количества таких дефектов в монокристаллах.

Резка полученных слитков карбида кремния проводилась на станке многопроволочной резки Takatori MWS-34. Шлифовка и полировка подложек проводились на плоскоподводочных станках Lapmaster 20. Для получения качества поверхности epi-ready использовались химико-механическая полировка и финишная отмычка в чистом помещении класса 100.

Характеризация полученных 6H-SiC подложек проводилась следующими методами:

- травление в расплаве KOH для определения плотности дислокаций и микропапов;
- качество кристаллической структуры исследовалось на многоцелевом диффрактометре D1 System "Bede";
- наличие границ блоков и микропапов определялись с помощью оптической поляризационной техники (рис.1);
- исследование поверхности подложек после химико-механической полировки с использованием атомно силового микроскопии (AFM) (рис.2).

Полученные проводящие 6H-SiC подложки диаметром 3 дюйма имели плотность микропапов менее 30 см⁻², удельное сопротивление 0,05-0,1 Ом·см и достаточно высокое структурное совершенство (FWHM ~ 30-50 arcsec). Удельное сопротивление слаболегированных (высокоомных) образцов было более 10⁴ Ом см. Шероховатость поверхности после химико-механической полировки составляет 0,1 нм.

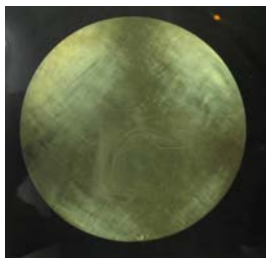


Рис.1 Изображение 6H-SiC подложки, снятое в скрещенных поляризаторах.

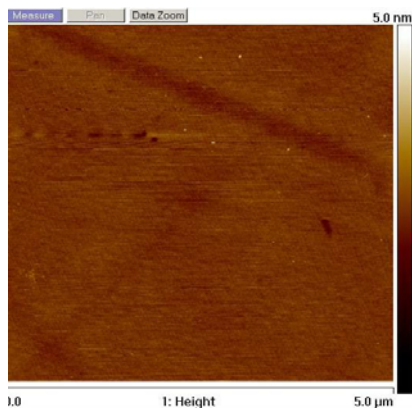


Рис.2. Поверхность подложки карбида кремния после химико-механической полировки.

- [1] Yu.M.Tairov, V.F. Tsvetkov,; J.Crystal Growth, v.43,(1978),p.209 .
 [2] M.Dudley, X.R. Huang and W.M. Vetter,; Phys. D, v.36,(2003), p.A 30.
 [3] P.G. Neudeck: Mater.Sci. Forum., v.338, (2000) p.1161.

3" 6H SiC WAFERS PRODUCTION FOR III-N EPITAXY

***Yu.N. Makarov¹, D.P.Litvin¹, A.V. Vasiliev¹, A.S. Segal¹, S.S. Nagalyuk¹,
 H. Helava³, M.I. Voronova⁴, K.D. Scherbachov¹***

¹”Nitride Crystals Group”, Ltd.,27 Engelsa pr., Saint-Petersburg,194156,
 Russia,Yuri.Makarov@semicrys.fi.ru

²”Soft impact”, 27 Engelsa pr., Saint-Petersburg,194156,Russia

³”Helava Systems Inc, Deer Park, NY 11729, USA

⁴”MISIS”, 4 Leninskiy pr., Moscow, 119049, Russia

In this paper, we report on the current status of our technology for the commercial production of 3” 6H-SiC substrates, including PVT growth [1] of more than 3” diameter and up to 20 mm long 6H-SiC boules, post-growth processing of the boules, and characterization of the produced wafers. We discuss the preparation of SiC sources and seeds, the initial transient stage of the growth, the distribution of temperature in the growth crucible, and the Si/C ratio in the vapor. Special attention is given to the rise of the process stability and the reduction of crystallographic defects, including micropipes (open core screw dislocations), low-angle grain boundaries, foreign polytype inclusions, and graphite inclusions [2,3].

ПРОИЗВОДСТВО ПОДЛОЖЕК НИТРИДА АЛЮМИНИЯ

Т.Ю.Чемякова, О.В.Авдеев, С.С. Нагалюк, Е.Н.Мохов, Ю.Н. Макаров*

¹ ООО «Нитридные кристаллы», пр. Энгельса, 27, 194156 Санкт-Петербург
тел.+7(812)7031397, e-mail: chemekova@n-crystals.fi.ru

Широкомасштабное внедрение приборов нового поколения на основе нитридов III группы требует развития производства подложек из объемных AlN и GaN. Нитрид алюминия является единственной подложкой, которую в настоящее время можно реально получить из объемного кристалла для приборных применений на основе нитридов III группы. AlN обладает высокой теплопроводностью и низкой электропроводностью, имеет параметры кристаллической решетки, близкие к GaN, что обеспечивает низкую плотность дислокаций (менее 10^3 см^{-2}) в наращиваемых на нем нитридных приборных гетероструктурах. Высокая устойчивость AlN к температурным и химическим воздействиям открывает перспективу для создания элементной базы оптоэлектроники и электроники для экстремальных условий. Высокая скорость поверхностных акустических волн делает этот материал перспективным для резонаторов, фильтров, датчиков, работающих при высоких температурах. Полированные AlN подложки представляют собой самостоятельные коммерческие продукты, однако предложение AlN подложек в коммерческих масштабах на сегодняшний день на мировом рынке отсутствует.

Группа компаний «Нитридные кристаллы» разрабатывает технологии и производит высокотехнологичную продукцию для полупроводниковой промышленности, в том числе подложки нитрида алюминия [1]. В настоящее время коммерчески доступными продуктами, выпускаемыми компанией, являются подложки нитрида алюминия диаметром 15 мм (коммерческого качества) и подложки AlN диаметром 50 мм (лабораторного качества).

Области применения полупроводниковых подложек нитрида алюминия чрезвычайно широки:

- синие и УФ светодиоды;
- синие и УФ лазеры;
- яркие белые светодиоды;
- высокочастотные транзисторы;
- температурные датчики;
- приборы на акустических волнах.

Выращивание объемных кристаллов AlN проводится сублимационным методом в ростовой установке омического нагрева в атмосфере азота с вольфрамовой оснасткой. Исходным сырьем для выращивания кристаллов AlN является порошок AlN высокой чистоты (содержание примесей – не более $10^{-3} \%$)

Технологический процесс выращивания кристаллов AlN включает в себя следующие технологические этапы:

- а) подготовка контейнеров;
- б) подготовка заливок;
- в) синтез источника;
- г) выращивание кристалла;
- д) контроль качества кристалла.

В технологическом процессе выращивания объемных кристаллов AlN в настоящее время используются два вида заливок: а) полированная пластина, вырезанная из выращенного кристалла AlN для производства коммерческих подложек диаметром 15 мм; б) кристалл AlN, выращенный на SiC, с удаленной SiC подложкой диаметром 52 мм, высотой 1,5-4 мм и поверхностью «as grown» для оптимизации производства подложек диаметром 2 дюйма.

Технологический процесс синтеза источника состоит из двух стадий:

1. Отжиг- спекание коммерческого порошка нитрида алюминия.
2. Перегонка спеченного источника - получение поликристаллического материала. Перекристаллизация источника, является одновременно процессом очистки, что весьма существенно для получения качественного кристалла.

Применение оптимизированного режима постростового отжига кристаллов в подавляющем большинстве случаев позволяет избежать их растрескивания и существенно снизить процент брака.

Постростовая обработка кристаллов AlN включает себя следующие этапы:

1. Калибровка диаметра кристалла.
 2. Ориентирование кристаллического слитка и распиловка кристалла на пластины.
 3. Шлифовка и механическая полировка.
 4. Финишная химико-механическая полировка пластин.
 5. Отмывка и упаковка готовой продукции.
- На всех этапах производится контроль качества подложек.

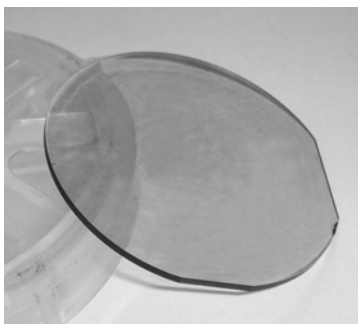


Рис. 1. Подложка нитрида алюминия (AlN), готовая к эпитаксии (epi-ready).

Таблица 1. Спецификация подложек нитрида алюминия.

Параметры	Значения
Диаметр, мм	15; 50
Толщина, мм	0.4 ± 0.03
Полуширина кривой качания, угл.сек	< 300
Разориентация торцевых поверхностей относительно оси 0001, °	< 0,5
Шероховатость поверхности	epi-ready
Длина базового среза, мм	8 ± 2 ; $16 \pm 1,7$
Ориентация базового среза, °	<11-20> ± 5
Длина вспомогательного среза, мм	4 ± 2 ; $8 \pm 1,7$

Подложка имеет алюминиевую сторону с полировкой качества «для эпитаксиального наращивания» и оптически полированную азотную сторону. Спецификация подложек диаметром 15 мм и 50 мм приведена в таблице 1. Типичная подложка нитрида алюминия представлена на рис. 1.

[1] <http://www.nitride-crystals.com>.

MANUFACTURE OF ALUMINUM NITRIDE SUBSTRATES

T.Yu. Chemekova *, *O.V. Avdeev*, *S.S. Nagalyuk*, *E.N. Mokhov*, *Yu.N. Makarov*
 Nitride-Crystals Ltd, P.O. Box 13, 194156, St. Petersburg, Russia
 phone. +7(812)7031397, e-mail: chemekova@n-crystals.fi.ru

Commercially available AlN substrates from Nitride Crystals Group are currently 15 mM diameter with Al face epi-ready polished and N-face polished with flats [1]. Larger diameter is in development with target 2 “diameter. AlN has high thermal conductivity, high bulk resistivity (>1e11 Ohm-cM), the highest surface acoustic wave velocity and since it has the smallest lattice constant of the III-nitrides all AlInGaN compositions grown on AlN are in compression, thus making it easier to grow crack free epitaxy. AlN is transparent down to nearly 200 nM, making it attractive for deep UV LED structures. AlN has excellent cleavage plans making it suitable for edge-emitting lasers and low-cost manufacturing.

РОСТ КРИСТАЛЛОВ НИТРИДА АЛЮМИНИЯ НА ПОДЛОЖКАХ КАРБИДА КРЕМНИЯ

Е.Н.Мохов

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе, Политехническая ул., 26, 194021, С.-Петербург,
ООО “Нитридные кристаллы”, пр. Энгельса, 27, 194156, С.-Петербург
тел. +7(812)5141905, e-mail: mokhov@mail.ioffe.ru;

Сублимационный рост наряду с газотранспортными методами (HVPE, MOCVD) широко используется для выращивания объемных кристаллов и эпитаксиальных слоев нитридов III группы. В настоящем сообщении демонстрируются возможности выращивания методом сублимации кристаллов нитрида алюминия (AlN) на подложках SiC.

В докладе обсуждаются возможные материалы, которые могут быть использованы в качестве подложек при росте AlN с учетом реальных условий кристаллизации, параметров решеток и коэффициентов термического расширения. Показано, что подложки из SiC наиболее перспективны для этой цели.

Дан анализ особенностей сублимационного роста кристаллов AlN. Специфика роста заключается, прежде всего, в том, что равновесная паровая фаза состоит только из атомов металла и молекулярного азота. Переход азота из молекулярного в связанное состояние и обратно характеризуется чрезвычайно низкими кинетическими коэффициентами испарения и конденсации (10^{-3} и меньше), причем эти коэффициенты сильно зависят как от внешних условий роста, так и состояния поверхности подложки, что естественно затрудняет оптимизацию процесса роста. Показано, что на реальной поверхности кристалла при умеренных пересыщениях возможно одновременное протекание процессов роста и сублимации, что ведет к ухудшению качества кристалла.

Другой проблемой сублимационного роста AlN является высокая агрессивность паров алюминия, что крайне ограничивает выбор материала для контейнера. К тому же основной контейнерный материал – вольфрам не может быть использован для роста на подложках из SiC, поскольку при температурах роста он образует эвтектику с парами кремния. Поэтому в качестве контейнерного материала нами был предложен тантал, который предварительно был карбидизирован для повышения его устойчивости по отношению к алюминию [1]. Подобные контейнеры применялись нами также для роста кристаллов SiC [2].

Рост AlN осуществлялся сублимационным “сэндвич методом” (CCM), предложенном нами ранее для выращивания кристаллов SiC [3] и GaN [4]. Важнейшими достоинствами CCM являются:

- малый зазор между источником и затравкой способствует повышению эффективности массопереноса вещества от источника к затравке за счет увеличения интегральных коэффициентов конденсации и увеличения диффузии газа через зазор;
- внутри ячейки роста облегчаются возможности достижения квазиравновесных условий, необходимых для гомогенной кристаллизации;
- происходит выравнивание пересыщения над различными участками ростовой поверхности, что способствует повышению качества кристалла.

Аппаратура для сублимационного роста кристаллов AlN описана в [5,6]. Рост кристаллов велся в высоковакуумных печах сопротивления с графитовым нагревателем. Большое число смотровых окон, имеющихся в ростовой установке, позволяли достоверно контролировать температуру и пересыщение в рабочей зоне. Выращивание кристаллов и эпитаксиальных слоев AlN на подложках SiC проводилось при температуре 1900–2150 °С в атмосфере азота, давление которого варьировалось от 0,3 до 1,1 атм. Скорость роста составляла 0,1 -0,3 мм/ч. Непосредственно перед началом роста ростовая камера отжигалась в высоком вакууме при температуре выше 1600 °С.

В качестве источника паров использовались мелкокристаллические пластины AlN, полученные путем пересублимации исходного промышленного порошка AlN высокой чистоты. В процессе пересублимации и последующей высокотемпературной термической обработки, достигалось снижение концентрации кислорода в источнике более, чем на порядок.

Подложками служили монокристаллы SiC, политипов 4Н и 6Н, выращенные в ООО “Нитридные кристаллы”. Предварительно кристаллы проходили механическую обработку и травились в расплаве щелочи (KOH). Рост велся на подложках, ориентированных гранями (0001) Si или (0001) Si, с углами разориентации к базисной грани - до 7°. Ориентация подложки существенно влияла на кинетику роста и качество выращиваемого кристалла.

Методика позволила выращивать на подложках SiC толстые монокристаллические слои AlN, толщиной до 5 мм и диаметром от половины до двух дюймов. После удаления оставшегося слоя SiC полученные кристаллы могли быть использованы в качестве затравок при дальнейшем росте

слитков AlN с пониженным содержанием примесей. Достигнутое качество кристаллов AlN позволило на их основе изготавливать полупроводниковые приборы, в частности, ультрафиолетовые светодиоды, широко востребуемые в современной технике.

- [1] Ю.А.Водаков, С.Ю. Карпов, Ю.Н. Макаров Е.Н. Мохов, М.Г. Рамм , А.Д. Роенков, А.С. Сегаль. Патент России № 2158789 (2000)
- [2] Yu.A.Vodakov, A.D.Roenkov, M.G.Ramm, E.N.Mokhov, Yu.N.Makarov. Phys.St.Sol.,202, 177 (1997)
- [3] Ю.А.Водаков, Е.Н.Мохов Способ получения полупроводникового карбида кремния. Авторское свидет. USSR, N 403275 (1970); Patents: UK:No 1458445; Germany: No 24 09 005; USA No 414572; France: No 2 264 589
- [4] Ю.А.Водаков, М.И. Карклина, Е.Н.Мохов, А.Д.Роенков. Неорг. матер. 16, (2), 537 (1980)
- [5] Ю.А.Водаков Е.Н.Мохов, М.Г.Рамм, А.Д.Роенков, Макаров Ю.Н., Карпов С.Ю., Рамм М.С. Патент России № 2097452 (1996)
- [6] E.N. Mokhov, A.V.Avdeev, I.S. Barash, T.Yu Chemikova, A.D. Roenkov, S.Yu. Karpov, A.S. Segal, A.A.Wolfson, Yu.N. Makarov, M.G.Ramm, H. Helava. J.Cryst. Growth, 281, 93 (2005),

SUBLIMATION GROWTH OF AlN CRYSTALS ON SiC SUBSTRATES

E.N.Mokhov

A.Ioffe Physico-Technical Institute · Polytechnicheskaya str.26, 194021, St.Petersburg,
phone. +7(812)5141905, e-mail: mokhov@mail.ioffe.ru;
Nitrides Crystals Ltd Co, Engels av.,27, 194156, St.Petersburg

The state of the art of sublimation technique to grow AlN bulk crystals on SiC substrates are discussed. The major technological problems in case are related to highly aggressive Al vapor, which essentially restricts the proper crucible materials. The best results in sublimation growth of AlN on SiC substrates are achieved in special pre-carbonized tantalum crucibles. Another problem of this technique is the formation of cracks due to the different thermal expansion coefficients of AlN and SiC. Possible ways of reducing the crack density in the crystals are considered. Difficulties of the technology optimization due to the narrow growth window and possible formation of Ta-Si and Ta-Al eutectics that restricts the growth temperature are also discussed. The developed technique allowed growing 0.5-2 inch diameter and up to 5 mm thick single-crystal AlN epitaxial layers, with the rate of up to 0.3 mm/hr. The produced layers were then used as seeds for further growth of high-quality AlN boules of up to 20 mm long. Parameters of the grown crystals exhibiting their high quality are presented. The achieved high crystal quality has allowed producing semiconductor devices on their basis, in particular, ultraviolet light emitting diodes (UV LEDs), which are highly desirable now in various technical applications.

МИЛЛИМЕТРОВЫЕ СЛОИ НИТРИДА ГАЛЛИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ХЛОРИД-ГИДРИДНОЙ ГАЗОФАЗНОЙ ЭПИТАКСИИ

*А.С. Зубрилов¹, Ю.С. Леликов¹, Р.И. Горбунов¹, Н.И. Бочкарева¹, В.В. Вороненков²,
Ф.Е. Латышев³, Ю.Т. Ребане¹, А.И. Цюк¹, Ю.Г. Шретер^{1*}*

¹ ФТИ РАН им. А.Ф. Иоффе, ул. Политехническая, д.26, 194021, Санкт-Петербург;
тел. +7(921)9606185, shreter@peterlink.ru;

² СПбГПУ, ул. Политехническая, д.29, 195251, Санкт-Петербург;

³ НИИ Физики им. В.А. Фока СПбГУ, ул.Ульяновская, д.1, 198504, Санкт-Петербург;

Разработан вертикальный реактор для выращивания толстых слоев нитрида галлия методом хлорид-гидридной газофазной эпитаксии (HVPE). Реактор имеет центрально-симметричную камеру (рис. 1) с вращающимся подложкодержателем в нижней части. Газы, поступающие в ростовую зону, хлорид галлия и аммиак, смешиваются непосредственно над подложкой диаметром 2 дюйма. Нагрев реакторной зоны до ростовой температуры 1050⁰С производится резистивной печью с нагревателями из дисилицида молибдена. Оптимизация конструкции реактора и ростового процесса, проведенная на основе моделирования газодинамики реакторной зоны, позволила значительно уменьшить паразитное осаждение нитрида галлия на реакторной арматуре, а также улучшить однородность процесса эпитаксиального роста по подложке. Благодаря этому стало возможным увеличить продолжительность ростового процесса до 24 часов. Побочные продукты реакции удаляются через прогреваемый выход в нижней части реактора, также обеспечивая непрерывность ростового процесса в течение указанного срока.

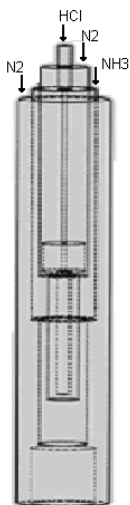


Рис. 1. Схема HVPE-реактора для выращивания миллиметровых слоев GaN.

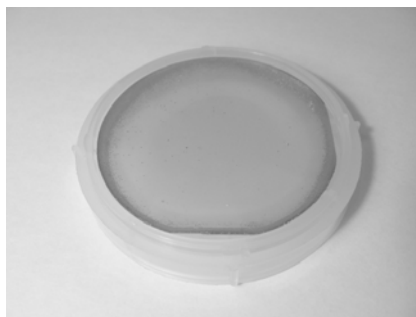


Рис. 2. Слой GaN диаметром 2 дюйма толщиной 0.3 мм.

С помощью разработанного реактора получены слои нитрида галлия (GaN) толщиной от 0.2 до 2 мм на С-границе сапфировых подложек при скоростях роста порядка 100 мкм/час (рис. 2). До толщины 0.2-0.3 мм удается получить слой GaN без отделения от сапфировой подложки. При увеличении толщины слоя GaN более 0.4 мм наблюдалось частичное самоотделение слоя от сапфировой подложки при охлаждении пленки от температуры роста до комнатной температуры. При увеличении толщины слоя GaN более 1 мм происходит самоотделение всего слоя от сапфировой подложки. В дальнейшем слои GaN подвергались химико-механической полировке. Полученные образцы имеют следующие типичные параметры: плотность дислокаций, оцененная методом ямок травления, составляет $\sim 10^7$ см⁻² при толщине слоя 0.3 мм и снижается на порядок при

увеличении толщины до 2 мм, удельное сопротивление подложек составляет ~ 0.1 Ом·см, ширина кривой качания (0002) составляет ~ 100 угловых секунд, ширина линии излучения экситона, связанного на нейтральном доноре, на полувывоте составляет ~ 18 мВ при температуре 80К.

В настоящее время толстые слои GaN исследуются с целью их дальнейшего использования для гомоэпитаксиального роста. Следующим шагом планируется получение полуизолирующих толстых слоев GaN, пригодных для эпитаксиального выращивания AlGaN HEMT-структур.

MILLIMETER THICKNESS RANGE GaN LAYERS GROWN BY HVPE

A.S. Zubrilov¹, Y.S. Lelikov¹, R.I. Gorbunov¹, N.I. Bochkareva¹, V.V. Voronenkov², Ph.E. Latyshev³, Y.T. Rebane¹, A.I. Tsuk², Y.G. Shreter^{1}.*

¹ Ioffe Physical Technical Institute, 26, Polytekhnicheskaya str, 194021, St.-Petersburg;
tel.+7(921)9606185, shreter@peterlink.ru;

² St.-Petersburg State Polytechnical University, 29, Polytekhnicheskaya str, 194021, St.-Petersburg;

³ Physics Institute of St.-Petersburg State University, 1 Ulianovskaya str., 198504, St.-Petersburg,

Vertical HVPE reactor for growth of GaN layer in the millimeter thickness range has been developed, installed and tested. The reactor has a new central symmetry design (fig. 1) with a rotated crystal holder mounted in the lower part of the growth chamber. The reactor design allows to expand a non-stop run duration up to 24 hours resulting in the achieved thickness of GaN layer up to 2 mm. Spontaneous separation of GaN layer from an initial sapphire substrate while being cooled down to room temperature has been observed. Grown GaN crystals (fig. 2) characterized with standard methods exhibited: FWHM of X-ray rocking curve (0002) of ~ 100 arcsec., density of dislocation in the range $10^6 - 10^7$ cm⁻² depending on the layer thickness, and resistivity of ~ 0.1 Ohm·cm. At the moment, homoepitaxial growth on the obtained GaN substrates is under study. Developing of semi-insulated GaN substrates for the AlGaN HEMT-structures is in progress.