

9. Voitsekhovskii, A. Influence of near-surface graded-gap layers on electrical characteristics of MIS-structures based on MBE grown HgCdTe / A. Voitsekhovskii, S. Nesmelov, S. Dzyadukh, V. Varavin, S. Dvoretzskii, N. Mikhailov, Y. Sidorov, M. Yakushev // Opto-Electronics Rev. – 2010. – V. 18, N 3. – P. 259–262.

10. Войцеховский, А. В. Влияние сопротивления объема эпитаксиальной пленки на вольт-фарадные характеристики МДП-структур HgCdTe/АОП и HgCdTe/SiO₂/Si₃N₄ / А. В. Войцеховский, С. Н. Несмелов, С. М. Дзядх // Изв. вузов. Физика. – 2005. – № 6. – С. 31–37.

УДК 621.315.592

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ РОСТА НА СТРУКТУРНОЕ СОВЕРШЕНСТВО СЛОЕВ AlN, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МОС–ГИДРИДНОЙ ЭПИТАКСИИ

© 2012 г. А. В. Мазалов¹, Д. Р. Сабитов¹, В. А. Курешов¹,
А. А. Падалица¹, А. А. Мармалюк^{1,2}, Р. Х. Акчурин²
¹ООО «Сигм Плюс»,
²МИТХТ им. М. В. Ломоносова

Рассмотрено влияние буферных слоев, формируемых при различных температурах и отношениях элементов V и III групп (V/III), на кристаллическое совершенство эпитаксиальных слоев AlN, выращенных методом МОС–гидридной эпитаксии на подложках α -Al₂O₃. Показано, что наиболее эффективным способом повышения структурного совершенства эпитаксиальных слоев является использование высокотемпературного буферного слоя при низком отношении V/III. Дальнейшее улучшение качества слоев AlN возможно благодаря снижению паразитных реакций между аммиаком и триметилалюминием в газовой фазе путем оптимизации потока газа через реактор. Установленные значения ростовых параметров, позволили получить слои AlN высокого кристаллического совершенства (полуширина рентгеновских кривых качания для отражений (0002), (0004) и (10 $\bar{1}$ 3) составила 50, 97 и 202 угл. с соответственно) с хорошей среднеквадратической шероховатостью поверхности 0,7 нм, пригодные для создания приборов на их основе.

Ключевые слова: нитрид алюминия, МОС–гидридная эпитаксия, отношение V/III, буферный слой, сапфир.

Введение

Благодаря большой ширине запрещенной зоны (~6,2 эВ), высокой теплопроводности, химической и термической стабильности эпитаксиальные слои AlN перспективны для производства высокоомощных полевых транзисторов и оптоэлектронных приборов, работающих в ультрафиолетовом диапазоне.

На сегодняшний день самым распространенным подложечным материалом для выращивания эпитаксиальных структур на основе нитридов III группы, является сапфир (α -Al₂O₃). Сапфировые подложки дешевы в производстве и широкодоступны, имеют высокое кристаллическое совершенство, обладают необходимой химической и термической стойкостью. Сапфир прозрачен во всем видимом и ближнем ультрафиолетовом диапазонах длин волн, что позволяет создавать электронно–оптические приборы с вводом и выводом излучения через подложку. Самым существенным недостатком этих подложек является сильное несоответствие периодов кристаллических решеток сапфира и нитридов III группы, что затрудняет прямое получение эпитаксиальных слоев с высоким структурным совершенством. В случае GaN эта проблема решается путем

осаждения низкотемпературного зародышевого слоя GaN или AlN на начальной стадии роста [1, 2]. Далее при повышении температуры этот слой перекристаллизовывается и затем продолжается рост GaN при высокой температуре. Использование низкотемпературного буферного слоя для улучшения кристаллического качества AlN является менее эффективным из-за пониженной, по сравнению с GaN, подвижности атомов алюминия на поверхности растущего слоя даже при высоких температурах [3].

Кроме того, получение высококачественных слоев AlN в условиях химического осаждения металлоорганических соединений из газовой фазы (МОС–гидридной эпитаксии) осложняется наличием паразитных реакций между аммиаком (NH₃) и триметилалюминием (ТМАл) в газовой фазе с образованием частиц AlN. Они ухудшают структурное совершенство материала и существенно снижают скорость роста [4]. Предложен ряд подходов, позволяющих в той или иной степени устранить перечисленные выше недостатки [5–7]. В основном эти подходы связаны с подбором оптимальных начальных условий и режимов роста, а также с использованием различных буферных слоев. Ниже рассмотрено влияние начальных условий роста и

Таблица 1

Условия получения и характеристики образцов AlN

Структура	Образцы			
	1	2	3	4 и 5
Эпитаксиальный слой AlN	V/III = 2000, T = 1190 °C	V/III = 2000, T = 1190 °C	V/III = 700, T = 1190 °C	V/III = 50, T = 1190 °C
Буферный слой AlN	V/III = 1500÷2000, T = 1190 °C		V/III = 2000÷700, T = 1190 °C	V/III = 70÷50, T = 1190 °C
	V/III = 1500, T = 530 °C		V/III = 2000, T = 1190 °C	V/III = 70, T = 1190 °C

отношения V/III на качество слоев AlN, полученных методом МОС–гидридной эпитаксии.

Таблица 2

Результаты измерений образцов AlN

Образец	ПШПВ рентгеновской кривой качания AlN(0002), угл. с	Среднеквадратическая шероховатость, нм	Скорость роста, мкм/ч
1	560	0,75	0,41
2	502	0,71	0,43
3	507	1,1	0,54
4	263	0,62	0,62
5	137	0,66	0,84

Образцы и методы исследования

Слои AlN формировали методом МОС–гидридной эпитаксии на подложках α -Al₂O₃ (0001) диаметром ~50 мм (2 дюйма). Рост проводили в реакторе эпитаксиальной установки AIX2400G3–HT. В качестве источников алюминия и азота использовали TMAI и NH₃ соответственно. Водород являлся газом-носителем. Давление в реакторе составляло $6,5 \times 10^3$ Па (65 мбар) для всех образцов. Отношение элементов V/III варьировали в пределах от 50 до 2000 путем изменения потока NH₃.

Исследованные образцы были получены в следующих условиях. В образце 1 использовали низкотемпературный буферный слой (LT AlN) с последующим ростом высокотемпературных слоев (HT AlN). Образец 2 выращивали без буферных слоев. В образце 3 получали высокотемпературные буферные слои, отличающиеся друг от друга отношениями элементов V/III. Образец 4 также выращивали с использованием высокотемпературных буферных слоев, но при низком отношении V/III. Образец 5 имел геометрию, аналогичную образцу 4, а режимы роста отличались увеличенным общим потоком газа через реактор при тех же расходах TMAI и NH₃. Суммарная толщина слоев AlN во всех случаях составляла приблизительно 0,7 мкм. Данные по исследованным образцам и условиям их получения представлены в табл. 1.

Для оценки кристаллического совершенства слоев AlN были проведены измерения рентгеновских кривых качания симметричного отражения (0002) на двухкристальном дифрактометре Vektor и определена ширина этих кривых качания на половине высоты пика (ПШПВ). Лучший из полученных образцов был дополнительно исследован на трехкристальном дифрактометре D8 Discover (Bruker, Германия) для получения более детальной информации.

Морфологию поверхности оценивали на интерферометре некогерентного света NV6200 с определением среднеквадратической шероховатости (rms). Анализ *in situ* роста слоев AlN выполняли при помощи системы LayTec EpiCurveTT, позволяющей про-

водить измерения температуры растущего слоя пирометрическим методом и определять скорость роста при помощи интерференционного отражения света. Система дает также возможность определять кривизну подложки посредством измерения расстояния между двумя отраженными лазерными лучами.

Результаты и их обсуждение

Образец 1, полученный с использованием низкотемпературного буферного слоя, характеризовался высоким значением ПШПВ рентгеновской кривой качания (табл. 2). Попытка прямого роста AlN без промежуточных слоев также оказалась малоэффективной, хотя ПШПВ рентгеновской кривой качания для образца 2 была немного ниже, чем для образца 1 (см. табл. 2). Мониторинг *in situ* показал, что кривизна подложки во время роста слоя AlN в образце 1 увеличивалась значительно сильнее, чем в образце 2 (рис. 1). Это свидетельствует о накоплении внутренних упругих напряжений в растущем слое образца 1, что может привести к его растрескиванию.

Альтернативным методом повышения кристаллического совершенства AlN является использование высокотемпературных буферных слоев. Из литературных данных [6] следует, что при высоком отношении V/III (1000—2000) преобладает ярко выраженный трехмерный (3D) островковый рост из-за доминирования вертикальной составляющей скорости роста над горизонтальной.

При уменьшении отношения V/III, так же как и при увеличении температуры, горизонтальная скорость роста начинает превышать вертикальную.

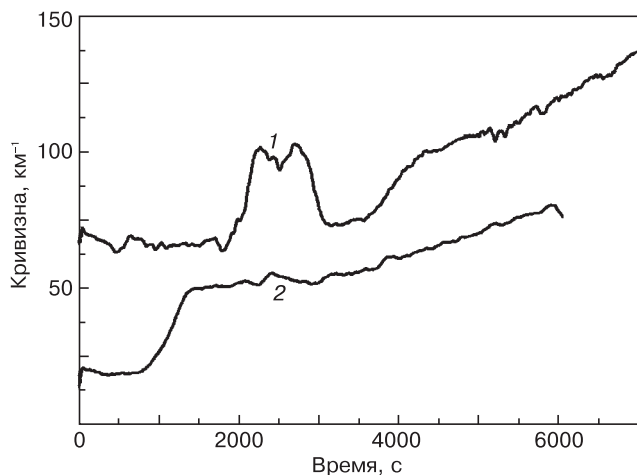


Рис. 1. Изменение кривизны подложки во время роста слоя AlN для образцов 1 (1) и 2 (2)

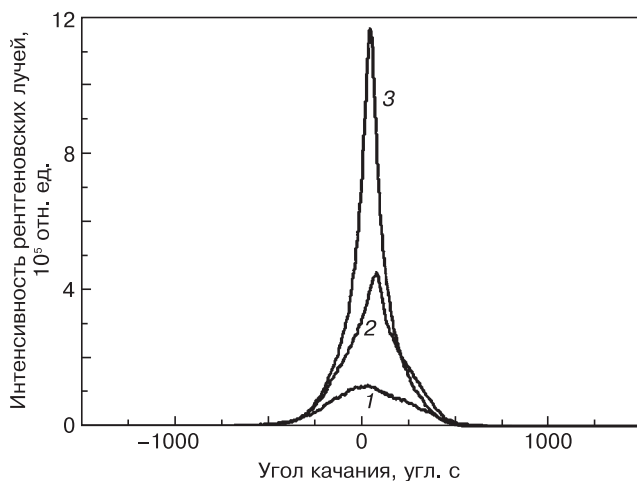


Рис. 2. Кривые качания образцов 2 (1), 4 (2) и 5 (3). Отражение от системы плоскостей (0002)

Небольшие островки, преобладающие на начальных этапах роста, поглощаются более крупными островками с образованием дислокационных петель, что в конечном итоге приводит к планарному росту (2D) [5].

Этот подход был применен при формировании образца 3. При этом использовали пониженное до 700 отношение V/III (в сравнении с 2000 в образце 2). Однако, как видно из табл. 2, уменьшения ПППВ рентгеновской кривой качания в образце 3 не наблюдали, а морфология его поверхности по сравнению с образцом 2 несколько ухудшилась. Это может быть связано с образованием частиц AlN в газовой фазе вследствие паразитных реакций между TMAI и NH₃. Известно [4], что такие реакции, вероятность протекания которых возрастает при относительно высоких отношениях V/III, способны существенно ухудшить кристаллическое совершенство и морфологию поверхности формируемого слоя вследствие осаждения на ней образовавшихся в газовой фазе частиц AlN. Очевидно, использованное снижение отношения V/III оказалось недостаточным для заметного улучшения качества структуры образца.

Поэтому при получении образца 4 отношение V/III уменьшили до 50—70 (см. табл. 1). Как видно из результатов измерений (см. табл. 2), этот подход привел к существенному улучшению качества кристаллической структуры и морфологии поверхности.

Дальнейшее улучшение качества слоев AlN возможно благодаря снижению паразитных реакций между NH₃ и TMAI в газовой фазе путем уменьшения парциальных давлений компонентов и времени нахождения газовой смеси в горячей зоне реактора. Это может быть реализовано путем снижения подачи NH₃ и TMAI при увеличении общего потока газа или понижении давления в реакторе [7]. При выращивании образца 5 потоки исходных компонентов остались неизменными, а общий поток газа через реактор был увеличен в 1,3 раза при том же давлении. Это привело к сужению ПППВ рентгеновской кривой качания с 263 до 137 угл. с (рис. 2). При этом снижение роли паразитных реакций обусловило заметное увеличение скорости роста (в 1,35 раз по сравнению с образцом 4), а морфология поверхности слоев практически не изменилась. У всех структур (кроме образца 1) при росте слоя AlN кривизна менялась незначительно, что указывает на предпочтительность высокотемпературных режимов роста буферных слоев. Дополнительно было проведено измерение рентгеновских кривых качания образца 5 на трехкристальном дифрактометре D8 Discover. Измерения проводили для отражений (0002), (0004) и (10 $\bar{1}$ 3). Для этих отражений ПППВ рентгеновских кривых качания составила 50, 97 и 202 угл. с соответственно, что подтверждает высокое качество исследованного образца.

Таким образом, установленные значения ростовых параметров позволяют получать качественные слои AlN с хорошей морфологией поверхности, пригодные для создания приборов на их основе.

Заключение

Установлено влияние начальных условий роста и отношения V/III на качество слоев AlN, полученных методом МОС-гидридной эпитаксии. Показано, что наиболее эффективным способом повышения кристаллического совершенства эпитаксиальных слоев AlN является использование высокотемпературного ($T = 1190$ °C) буферного слоя при низком отношении V/III, примерно равном 50—70. Дальнейшее улучшение качества слоев AlN возможно благодаря снижению паразитных реакций между NH₃ и TMAI в газовой фазе путем оптимизации потока газа через реактор. Так, увеличение скорости потока в 1,3 раза привело к снижению ПППВ рентгеновской кривой качания в 2 раза и увеличению скорости роста в 1,4 раза. С помощью измерения рентгеновских кривых качания лучшего из выращенных образцов на трехкристальном дифрактометре для отражений (0002), (0004) и (10 $\bar{1}$ 3). ПППВ рентгеновских кривых качания составили 50, 97 и 202 угл. с соответственно, что под-

тверждает высокое качество исследованного образца. Среднеквадратическая шероховатость поверхности этого образца составила 0,66 нм.

Установлены значения ростовых параметров, которые позволяют получать качественные слои AlN с хорошей морфологией поверхности, пригодные для создания приборов на их основе.

Библиографический список

1. **Amano, H.** Metalorganic vapor phase epitaxial growth of a high quality GaN film using an AlN buffer layer / H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, T. Toyoda // Appl. Phys. Lett. – 1986. – V. 48. – P. 353–355.
2. **Nakamura, S.** GaN growth using GaN buffer layer / S. Nakamura // Jap. J. Appl. Phys. – 1991. – V. 30. – P. L1705–L1707.
3. **Paduano, Q. S.** Effect of initial process conditions on the structural properties of AlN films / Q. S. Paduano, D. W. Weyburne,

J. Jasinski, Z. Liliental-Weber // J. Cryst. Growth. – 2004. – V. 261. – P. 259–265.

4. **Thapa, S. B.** Structural and spectroscopic properties of AlN layers grown by MOVPE / S. B. Thapa, C. Kirchner, F. Scholz, G. M. Prinz, K. Thonke // Ibid. – 2007. – V. 298. – P. 383–386.

5. **Okada, N.** Growth of high-quality and crack free AlN layers on sapphire substrate by multi-growth mode modification / N. Okada, N. Kato, S. Sato, T. Sumii, T. Nagai, N. Fujimoto // Ibid. – 2007. – V. 298. – P. 349–353.

6. **Imura, M.** Annihilation mechanism of threading dislocations in AlN grown by growth form modification method using V/III ratio / M. Imura, N. Fujimoto, N. Okada, K. Balakrishnan, M. Iwaya // Ibid. – 2007. – V. 300. – P. 136–140.

7. **Лундин, В. В.** Эпитаксия слоев AlN с высокой скоростью роста в планетарном МОС-гидридном реакторе / В. В. Лундин, А. Е. Николаев, А. В. Сахаров, П. Н. Брунков, Е. Е. Заварин, А. Ф. Пацульников // Письма в ЖТФ. – 2010. – Т. 36, вып. 24. – С. 33–39.

8. **Боуэн, Д. К.** Высокорастворимая рентгеновская дифрактометрия и топография / Д. К. Боуэн, Б. К. Таннер. – СПб. : Наука, 2002. – 274 с.

Авторы благодарят К. Д. Щербачева (НИТУ «МИСиС») за проведение измерений образцов на трехкристальном рентгеновском дифрактометре и В. В. Азарову за помощь в проведении измерений на интерферометре белого света.

Измерения образцов на трехкристальном дифрактометре выполнены в ЦКП «Материаловедение и металлургия» НИТУ «МИСиС».

УДК 539.217.5 : 546.28 : 544.169

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ФОРМИРОВАНИЯ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА НА ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ

© 2011 г. С. П. Коноваленко, Т. А. Бедная, Т. В. Семенистая*, А. Н. Королев*
Таганрогский государственный педагогический институт,
*Технологический институт Южного федерального университета в г. Таганроге

Изготовлены образцы пленок полиакрилонитрила (ПАН) и пленок кобальтсодержащего ПАН методом некогерентного ИК-излучения. Построена QSPR-модель, позволяющая связать значения электросопротивления пленок ПАН и кобальтсодержащего ПАН с параметрами технологического процесса формирования газочувствительного материала на их основе. Установлено, что электросопротивление полученных материалов зависит от температуры и времени второго этапа ИК-отжига и концентрации модифицирующей добавки.

Ключевые слова: нанокompозитные материалы, QSPR, газочувствительные материалы, металлсодержащие органические полимеры, ИК-отжиг.

Введение

Перспективным направлением развития современной микроэлектроники является разработка и изготовление газочувствительных элементов сенсоров газов на основе электропроводящих металлополимерных композитов. Для получения таких материалов в виде пленок и волокон часто используют образование сопряженных систем путем внутренних превращений в макромолекулах полимеров [1]. Полимеры с системой сопряженных двойных связей вдоль цепи характеризуются повышенной электрической проводимостью.

Полисопряжения образуются при термообработке и воздействии различных видов излучения [2, 3].

Варьирование технологических параметров процесса формирования структуры металлорганических полимерных композитов приводит к изменению электрофизических свойств материала. Для исследований зависимости физико-химических свойств металлорганических полимерных нанокompозитов от технологических параметров их получения предлагается использовать QSPR (quantitative structure property relationship) модель [4, 5] с применением метода наименьших