

УДК 621.315.592

Оригинальная статья

## ВЫРАЩИВАНИЕ ГЕТЕРОСТРУКТУР $\text{InAlN}/\text{Si}$ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ $\text{In}$

В.А. Лапин<sup>1,2</sup>, И.В. Касьянов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН «Федеральный исследовательский центр Южный научный центр РАН»  
344006, Россия, Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41

<sup>2</sup>ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»  
355017, Россия, Ставрополь, ул. Пушкина, 1  
viacheslavlapin@yandex.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.168

**Аннотация:** Пленки  $\text{InAlN}$  на  $\text{Si}$  (111) были получены с помощью ионно-лучевого осаждения с различными технологическими параметрами роста. Результаты исследования выращенных пленок методом сканирующей электронной микроскопии использовались для выявления условий получения сплошных пленок  $\text{InAlN}$ . Вследствие рассогласования параметров решетки пленки и подложки, рост имеет островковый характер, сплошную пленку удалось получить только при следующих технологических параметрах: Уровень энергии пучка  $U = 600$  эВ при ионном токе пучка  $j_i = 32$  мА, с током нейтрализации пучка  $j_n = 16$  мА, температура подложки  $400^\circ\text{C}$ . С повышением концентрации азота до 80-90% в газовой смеси происходил переход от островкового к эпитаксиальному механизму роста. Соотношение элементов  $\text{In}$ ,  $\text{Al}$  и  $\text{N}$  в пленке показало, активная плазма ионного пучка срывает слабосвязанные ионы и оставляет только нормально встроенные атомы азота  $\text{N}^3$ , но чрезмерно сильное воздействие приводит к металлизации пленок.

**Ключевые слова:** гетероэпитаксия,  $\text{InAlN}$ , ионно-лучевое осаждение, элементный анализ, сканирующая электронная микроскопия, гетероструктуры.

### 1. Введение

$\text{InAlN}$  очень востребован в полупроводниковой промышленности из-за его превосходных свойств по сравнению с другими полупроводниками  $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ , и таким образом, он обладает потенциальным применением в электронных и оптоэлектронных устройствах [1-3]. Улучшение структурного качества сплава  $\text{InAlN}$  является серьезной проблемой в связи с огромным разрывом свойств составляющими его элементов, т.е.  $\text{InN}$  и  $\text{AlN}$  [4, 5]. Таким образом, в прошлом  $\text{InAlN}$  уделялось ограниченное внимание по сравнению с другими III-нитридами, такими как  $\text{InN}$ ,  $\text{GaN}$ ,  $\text{AlGaIn}$  и  $\text{InGaIn}$  и т.д. Принимая во внимание большой потенциал  $\text{InAlN}$  для оптоэлектронных устройств, необходимо приложить усилия для повышения качества подобных гетероструктур с помощью различных методов [6]. Среди наиболее перспективных методов получения пленок  $\text{InAlN}$  можно указать метод ионно-лучевого распыления, поскольку он позволяет избежать фазового разделения и термического разложения  $\text{InN}$  в пленках. Подобные эффекты часто происходят во время роста высокотемпературной пленки [7]. Обзор литературы показывает, что кристаллическое качество сплава  $\text{InAlN}$  может быть улучшено за счет оптимизации условий напыления, таких как температура подложки,

мощность распыления, давление газа, а также за счет включения различных буферных слоев [8]. Изменяя мощность распыления, можно регулировать состав сплава  $AlN$ , что играет решающую роль в улучшении кристаллических свойств пленки [8]. Аналогичным образом, было обнаружено, что кристаллическое качество  $InAlN$  также улучшается при выборе подходящей подложки для уменьшения несоответствия решетки между  $InAlN$  и подложкой [9].

Текущими методами получают слои  $InAlN$  с содержанием  $In$  менее 17%. Проблема получения пленок и островков  $InAlN$  с высоким содержанием  $In$  заключается в фазовой сепарации [10] составов на твердые растворы при высокой температуре процесса при получении семейством методов CVD или МЛЭ.

Поскольку  $InAlN$  представляет собой сплав  $InN$  и  $AlN$  и обладает потенциальным применением в оптоэлектронных и мощных электронных устройствах, исследование технологических параметров роста таких пленок имеет большое значение. Однако о влиянии параметров ионно-лучевого распыления на рост и физические свойства  $InAlN$  пока не сообщалось. В этой статье описывается роль изменяемых параметров роста на структуру поверхности, элементного состава пленок  $InAlN$ , выращенных методом ионно-лучевого распыления на подложках  $Si(111)$ . Целью эксперимента было получение пленки состава  $InAlN$  с высоким содержанием  $In$ , с высокой гомогенности, без распада на твердый раствор (сепарации на  $InN$  и  $AlN$ ).

## 2. Методика эксперимента

Этот эксперимент посвящен выращиванию пленок  $InAlN$  на кремниевых подложках  $Si(111)$  с использованием технологии ионно-лучевого осаждения. Использованные образцы  $Si$  были  $p$ -типа с ориентацией (111). Получение гетероструктур  $InAlN$  на кремнии методом ионно-лучевого осаждения проводилось путем распыления композитной мишени, состоящей из гомогенного перетертого порошка  $AlN$  с расплавом  $In$ . Мишень на этапе изготовления восстанавливалась посредством отжига в водородно-азотной среде с повышенным давлением.

Перед нанесением пленки образцы были очищены с использованием классического метода очистки [4]. После очистки образцы помещали в камеру ионно-лучевого распыления и вакуумировали камеру до давления  $1,2 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-4}$  Па. Распыление мишени проводилось азот-аргонным ионным пучком, для нитрирования получаемых пленок и островков металлического индия с растворением  $AlN$  в нем.

Мишень распылялась с использованием ионного источника Клан-53М с энергией пучка 400-600 эВ и ионным током 32 мА, при температуре

80-170°C. Температура подложки составляла 350-600°C. Были получены пленки с толщинами 50-300 нм, в том числе с многочисленными микрокаплями металлического индия. Подобранные в результате субоптимальные параметры роста были использованы в двух сериях экспериментов.

Распыление материала проводилось из композитной прессованной мишени порошкового  $AlN$  и металлического  $In$ , выполненной по безоправной технологии. Снижение влияния подпыления оснастки проводилось за счет использования теневых экранов и подбора геометрии расположения ионного пучка, мишени и подложки.

Условия распыления материалов мишени подобраны из расчета превышения потока активированного азота в азот-аргонном ионном пучке над потоком распыленных металлов III группы из мишени, для предотвращения формирования металлической фазы в осаждаемой пленке.

Исследование состояло из двух серий экспериментов с различной ионной оптикой: со сфокусированным и параллельным пучком ионов. По технологическим причинам, условия работы ионного источника с азот-аргонной плазмой лежали в диапазоне газовых составов от 60 до 90%  $N_2$ . Уровни энергии пучка были выбраны в диапазоне  $U = 400 - 600$  эВ при ионном токе пучка  $j_i = 32$  мА, с током нейтрализации пучка  $j_n = 16$  мА. Температура подложки лежала в диапазоне 400-500°C, как оптимальная в процессах молекулярно-лучевой эпитаксии с плазменной активацией азота [8].

Полученные пленки были исследованы методом сканирующего электронного микроскопа на приборе TESCAN MIRA с приставкой энергодисперсионного спектрометра (ЭДС). Были получены микрофотографии пленок  $InAlN$ , а также исследован их элементный состав.

### 3. Результаты и их обсуждение

В результате первой серии экспериментов получены покрытия из пленок и микрокапель с размерами 10-500 нм (рис. 1 а-г). С повышением концентрации азота до 80-90% в газовой смеси происходил переход от капельного к эпитаксиальному механизму роста. Снижение ионного тока и частичная нейтрализация ионного пучка, для нивелирования эффектов реактивного травления осаждаемой пленки, уменьшают количество металлического индия в микрокаплях.

Карты распределения элементного состава по поверхности полученных пленок позволяют определить, что в микрокаплях преобладает  $In$  и  $N$ , алюминий имеет более равномерное распределение по поверхности (см. рис. 2). Количественный анализ элементного состава полученных пленок дает похожее представление о тенденциях механизмов

роста для обеих серий эксперимента. При элементном анализе было обнаружено содержание кислорода в пленке (около 10 ат.%), что можно объяснить недостатками технологии изготовления мишени. Высокое содержание азота в приповерхностной области можно объяснить особенностями выращивания слоев методом ионно-лучевого распыления, при котором происходит диффузия высокоактивных ионов азота сквозь пленку  $InAlN$  к подложке.

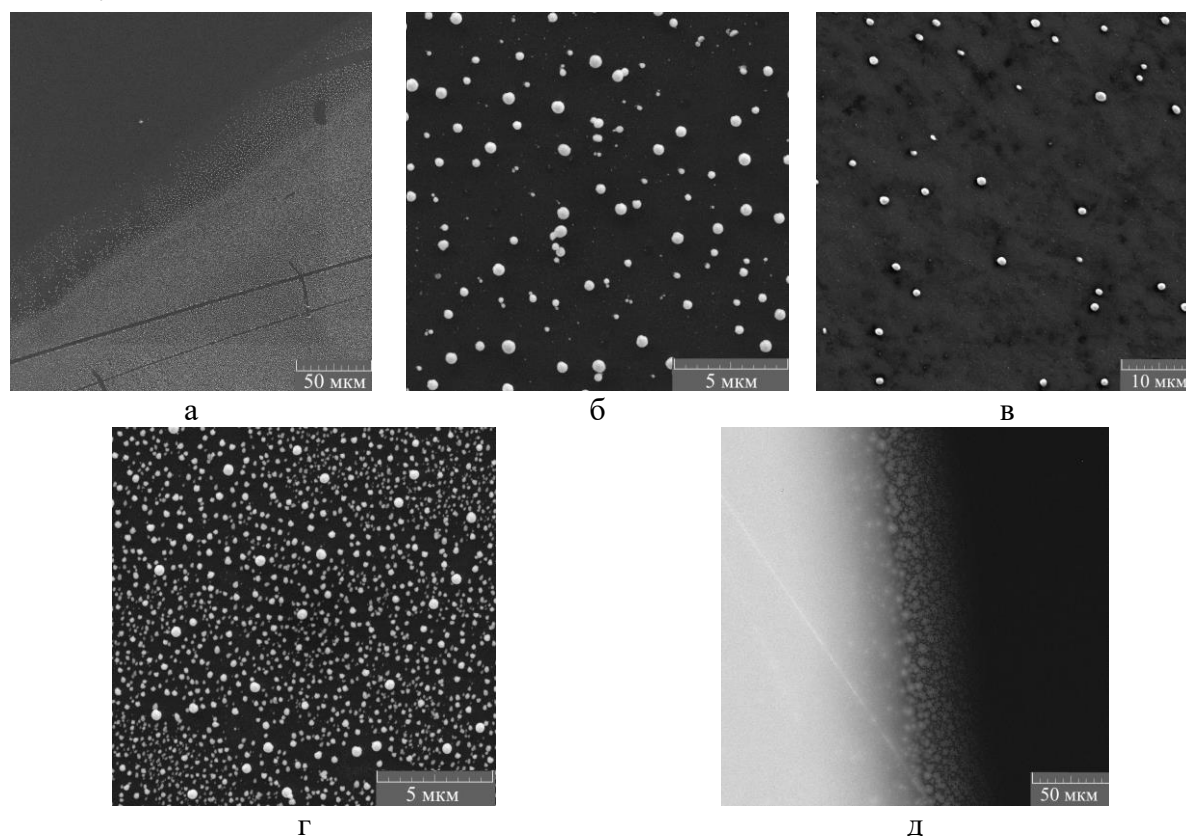


Рис. 1. а-г – микрокапли с постепенным уменьшением количества микрокапель с ростом концентрации азота, д – переход от островкового к эпитаксиальному механизму роста.

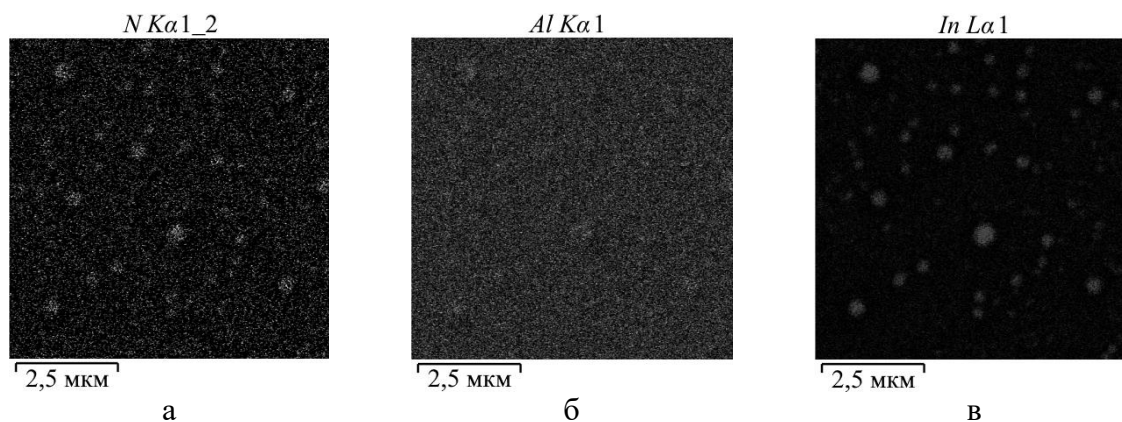


Рис. 2. Карты распределения элементного состава осажденных пленок и подложки (более светлые области соответствуют повышенной концентрации указанного элемента).

В первой серии экспериментов использовалась фокусирующая ионная оптика. В ходе экспериментов произошло нарушение геометрии фокусирующих сеток и активная плазма пучка стала взаимодействовать с растущей пленкой. Проведен элементный анализ этих образцов (см. Таблицы 1, 2) Можно отметить, что кроме снижения количества металлов резко снизилось и количество азота. Так что соотношение  $A/B$  по группе элементов  $A^{III}B^V$  сместилось от  $A/B = (0,25-0,5)$  к  $A/B = (0,7-1,2)$  (см. Таблицу 2)

Таблица 1. Соотношение  $In/(In+Al)$  в осажденных пленках с помощью сфокусированного ионного пучка.

Энергия ионов	400 эВ		600 эВ	
Температура подложки	400°C	500°C	400°C	500°C
$N_2 / Ar$ 60/40%	0,55	0,4	0,42	0,3
$N_2 / Ar$ 70/30%	0,55	0,38	0,35	0,46
$N_2 / Ar$ 80/20%	0,47	0,57	0,55	0,43

Таблица 2. Соотношение  $(In+Al)/N$  в осажденных пленках с помощью сфокусированного ионного пучка.

Энергия ионов	400 эВ		600 эВ	
Температура подложки	400°C	500°C	400°C	500°C
$N_2 / Ar$ 60/40%	0,45	0,32	0,49	0,61
$N_2 / Ar$ 70/30%	1,23	0,26	0,24	1,23
$N_2 / Ar$ 80/20%	0,75	0,8	1,01	1,11

Сильный скачок параметров состава обусловлен появлением фактора ионного ассистирования при осаждении пленок из-за нарушения геометрии ионного пучка. Происходит вытравливание слабосвязанных частиц и совершенствование структуры пленки, но замедляется скорость роста.

Для второй серии экспериментов с параллельным пучком ионов соотношения элементов отображены в Таблицах 3 и 4.

Таблица 3. Соотношение  $In/(In+Al)$  в осажденных пленках с помощью параллельного ионного пучка

Энергия ионов	400 эВ	600 эВ
$N_2 / Ar$ 60/40%	0,21	0,29
$N_2 / Ar$ 70/30%	0,37	0,33
$N_2 / Ar$ 80/20%	0,2	0,36
$N_2 / Ar$ 90/10%	0,30	0,43

Во второй группе экспериментов с параллельным слабо расходящимся пучком ионов, соотношение металлов третьей группы к азоту в образцах оказалось более однородным и лежащем в диапазоне соотношений от 1/6 до 1/4 (см. Таблицу 4).

Таблица 4. Соотношение  $(In + Al) / N$  в осажденных пленках с помощью параллельного ионного пучка.

Энергия ионов	400 эВ	600 эВ
$N_2 / Ar$ 60/40%	0,19	0,26
$N_2 / Ar$ 70/30%	0,25	0,27
$N_2 / Ar$ 80/20%	0,16	0,21
$N_2 / Ar$ 90/10%	0,16	0,24

При увеличении энергии ионов в обеих группах экспериментов, в пленках растет содержание индия. Полученные соотношения могут говорить о получении слабосвязанных одновалентных молекулярных ионов  $N_2^-$  в составе соединений. Активная плазма ионного пучка срывает слабосвязанные ионы и оставляет только нормально встроенные атомы азота  $N^{-3}$ , но чрезмерно сильное воздействие приводит к металлизации пленок.

#### 4. Выводы

Представлены результаты выращивания тройных пленок  $InAlN$  с высоким содержанием индия на кремнии с помощью метода ионно-лучевого осаждения, с принципиально разными условиями осаждения распыленного материала.

Выявлены основные тенденции механизмов роста пленок, и их взаимодействия с азот-аргонной плазмой. Намечены пути улучшения параметров роста и совершенствования структур выращенных пленок.

Неравновесность процессов осаждения при ионно-лучевом осаждении позволяет получать нестабильные соединения без сепарации на твердые растворы. Но для компенсации несовершенства структур получаемых пленок потребуются дополнительные операции реструктуризации.

*Публикация выполнена в рамках государственного задания ФИЦ ЮНЦ РАН № 122020100326-7. Исследования проводились на оборудовании Центра коллективного пользования Северо-Кавказского федерального университета и при финансовой поддержке Минобрнауки России, уникальный идентификатор проекта RF-2296.6131X0029 (соглашение № 075-15-2021-687).*

#### Библиографический список:

1. Kariya, M. Structural properties of AlInN ternary alloys on GaN grown by metalorganic vapor phase epitaxy

- / M. Kariya, S. Nitta, S. Yamaguchi et al // Japanese Journal of Applied Physics. - 1998. - V. 37. - № 6B. - P. L697-L699. DOI: 10.1143/JJAP.37.L697.
2. **Kariya, M.** Structural characterization of AlInN lattice-matched to GaN / M. Kariya, S. Nitta, S. Yamaguchi et al. // Journal of Crystal Growth. - 2000. - V. 209. - I. 2-3. - P. 419-423. DOI: 10.1016/S0022-0248(99)00583-7.
3. **Wang, K.** Optical energies of AlInN epilayers / K. Wang, R.W. Martin, D. Amabile et al. // Journal of Applied Physics. – 2008. – V. 103. – I. 7. – P. 073510-1-073510-3. DOI: 10.1063/1.2898533.
4. **Thahab, S.M.** InAlGaIn quaternary multi-quantum wells UV laser diode performance and characterization / S.M. Thahab, H.A. Hassan, Z. Hassan // World Academy of Science, Engineering and Technology [International Journal of Nuclear and Quantum Engineering]. – 2009. – V. 3. – I. 7. – P. 1452-1455. DOI: 10.5281/zenodo.1079012.
5. **Afzal, N.** Influence of substrate temperature on the growth and properties of reactively sputtered In-rich InAlN films / N. Afzal, M. Devarajan, K. Ibrahim // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. - 2016. – V. 27. - I. 5. - P. 4281-4289. DOI: 10.1007/s10854-016-4294-y.
6. **Lee, S.-M.** Optically pumped GaN vertical cavity surface emitting laser with high index-contrast nanoporous distributed Bragg reflector / S.-M. Lee, S.-H. Gong, J.-H. Kang et al. // Optics Express. – 2015. – V. 23. – I. 9. – P. 1687-1689. DOI:10.1364/OE.23.011023.
7. **Kasic, A.** IR-VUV dielectric function of Al<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>N determined by spectroscopic ellipsometry / A. Kasic, B. Rheinländer, J. Off et al // Materials Research Society symposia proceedings. Materials Research Society. – 2001. – V. 639. – Art. № 613. – P. G.6.13.1-G.6.13.6. DOI:10.1557/PROC-639-G6.13.
8. **Besleaga, C.** Physical properties of Al<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>N thin film alloys sputtered at low temperature / C. Besleaga, A.C. Galca, C.F. Miclea // Journal of Applied Physics. – 2014. – V. 116. – P.153509. DOI:10.1063/1.4898565
9. **Amirhoseiny, M.** Fabrication of Heterostructure InN/photo-electrochemical etched Silicon (110) / M. Amirhoseiny, Z. Hassan, S.S. Ng // International Journal of Electrochemical Science. – 2013. – V.8. – I. 4. – P. 5042-5051.
10. **Цацульников, А.Ф.** Композитные InGaIn/GaN/InAlN-гетероструктуры, излучающие в желто-красной области спектра / А.Ф. Цацульников, В.В. Лундин, Е.Е. Заварин и др. // Физика и техника полупроводников. – 2012. - том 46. - вып. 10. –С. 1304-1308.

#### References:

1. Kariya M., Nitta S., Yamaguchi S. et al. Structural properties of AlInN ternary alloys on GaN grown by metalorganic vapor phase epitaxy, *Japanese Journal of Applied Physics*, 1998, vol. 37, no. 6B, pp. L697-L699. DOI: 10.1143/JJAP.37.L697.
2. Kariya M., Nitta S., Yamaguchi S. et al. Structural characterization of AlInN lattice-matched to GaN, *Journal of Crystal Growth*, 2000, vol. 209, issue 2-3, pp. 419-423. DOI: 10.1016/S0022-0248(99)00583-7.
3. Wang K., Martin R.W., Amabile D. et al. Optical energies of AlInN epilayers, *Journal of Applied Physics*, 2008, vol. 103, issue 7, pp. 073510-1-073510-3. DOI: 10.1063/1.2898533.
4. Thahab S.M., Hassan H.A., Hassan Z. InAlGaIn quaternary multi-quantum wells UV laser diode performance and characterization, *World Academy of Science, Engineering and Technology [International Journal of Nuclear and Quantum Engineering]*, 2009, vol. 3, issue 7, pp. 1452-1455. DOI: 10.5281/zenodo.1079012.
5. Afzal N., Devarajan M., Ibrahim K. Influence of substrate temperature on the growth and properties of reactively sputtered In-rich InAlN films, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2016, vol. 27, issue5, pp. 4281-4289. DOI: 10.1007/s10854-016-4294-y.
6. Lee S.-M., Gong S.-H., Kang J.-H. et al. Optically pumped GaN vertical cavity surface emitting laser with high index-contrast nanoporous distributed Bragg reflector, *Optics Express*, 2015, vol. 23, issue 9, pp. 1687-1689. DOI: 10.1364/OE.23.011023.
7. Kasic A., Rheinländer B., Off J. et al. IR-VUV dielectric function of Al<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>N determined by spectroscopic ellipsometry, *MRS Online Proceedings Library*, 2001, vol. 639, art. no. 613, pp. G.6.13.1-G.6.13.6. DOI: 10.1557/PROC-639-G6.13.
8. Besleaga C., Galca A.C., Miclea C.F. Physical properties of Al<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>N thin film alloys sputtered at low temperature, *Journal of Applied Physics*, 2014, vol. 116, p.153509. DOI:10.1063/1.4898565
9. Amirhoseiny M., Hassan Z., Ng S.S. Fabrication of heterostructure InN/photo-electrochemical etched Silicon (110), *International Journal of Electrochemical Science*, 2013, vol.8, issue 4, pp. 5042-5051.
10. Tsarulnikov A.F., Lundin V.V., Zavarin E.E. et al. Composite InGaIn/GaN/InAlN-heterostructures emitting in the yellow-red region of the spectrum, *Physics and technology of semiconductors*, 2012, vol. 46, issue 10, pp. 1304-1308. (In Russian).

**THE GROWTH OF  $\text{InAlN}/\text{Si}$  HETEROSTRUCTURES WITH A HIGH CONTENT OF IN**

V.A. Lapin<sup>1,2</sup>, I.V. Kasyanov<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Federal Research Centre The Southern Scientific Centre of The RAS, Rostov-on-Don, Russia*

<sup>2</sup>*North Caucasus Federal University, Stavropol, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.168

**Abstract:**  $\text{InAlN}$  films on  $\text{Si}$  (111) were obtained by the ion-beam deposition with various technological growth parameters. The results of the study of grown films by the scanning electron microscopy were used to identify the conditions for obtaining  $\text{InAlN}$  continuous films. Due to the mismatch of the lattice parameters of the film and substrate, the growth has an island character, a solid film was obtained only with the following technological parameters: the energy level of the beam  $U = 600$  eV at the ion current of the beam  $j_i = 32$  mA, with the neutralization current of the beam  $j_n = 32$  mA, the substrate temperature of  $400^\circ\text{C}$ . With an increase of the nitrogen concentration to 80-90% in the gas mixture, a transition from an island to an epitaxial growth mechanism took place. The ratio of the elements  $\text{In}$ ,  $\text{Al}$  and  $\text{N}$  in the film showed that the active plasma of the ion beam breaks down weakly bound ions and leaves only normally embedded nitrogen atoms  $\text{N}^3$ , but excessively strong exposure leads to metallization of the films.

**Keywords:** *heteroepitaxy,  $\text{InAlN}$ , ion-beam deposition, elemental analysis, scanning electron microscopy, heterostructures.*

*Лاپин Вячеслав Анатольевич – к.т.н, старший научный сотрудник лаборатории физики и технологии полупроводниковых наногетероструктур для СВЧ-электроники и фотоники ФГБУН «Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук», научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории физико-химических методов анализа научно-лабораторного комплекса чистых зон физико-технического факультета ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»*

*Касьянов Иван Владимирович – младший научный сотрудник лаборатории физики и технологии полупроводниковых наногетероструктур для СВЧ-электроники и фотоники ФГБУН «Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук»; ведущий инженер научно-образовательного центра фотовольтаики и нанотехнологии физико-технического факультета ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»*

*Viacheslav A. Lapin – Ph. D., Senior Researcher, Laboratory of Physics and Technology of Semiconductor Nanoheterostructures for Microwave Electronics and Photonics, Federal Research Center Southern Scientific Center of the Russian Academy of Sciences; Researcher, Scientific Research Laboratory of Ceramics and Technochemistry, Scientific Laboratory Complex of Clean Rooms, Physics and Technology Faculty, North-Caucasus Federal University*

*Ivan V. Kasyanov – Junior Researcher, Laboratory of Physics and Technology of Semiconductor Nanoheterostructures for Microwave Electronics and Photonics, Federal Research Center Southern Scientific Center of the Russian Academy of Sciences; Leading Engineer of the Scientific and Educational Center of Photovoltaics and Nanotechnology, Physics and Technology Department, North-Caucasus Federal University*

Поступила в редакцию/received: 05.09.2022; после рецензирования/revise: 02.10.2022; принята/accepted 04.10.2022.