

На правах рукописи

Царик Константин Анатольевич

**РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ
ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ НИТРИДОВ
ЭЛЕМЕНТОВ III ГРУППЫ**

Специальность: 05.27.01 – твердотельная электроника,
радиоэлектронные компоненты, микро- и нанoeлектроника, приборы на
квантовых эффектах

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва - 2011

Работа выполнена в Национальном исследовательском университете «МИЭТ» в научно-образовательном центре «Зондовой микроскопии и нанотехнологий».

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор Владимир Кириллович Неволин

Официальные оппоненты: доктор технических наук,
профессор Добрынин Андрей Витальевич

доктор технических наук,
профессор Вигдорович Евгений Наумович

Ведущая организация: ЗАО «Элма-Малахит»

Защита диссертации состоится «__» _____ 2011 года в _____ часов
на заседании диссертационного совета Д212.134.01 в ауд. 3103
Национального исследовательского университета МИЭТ по адресу:
124498, Москва, г. Зеленоград, проезд 4806, д.5, МИЭТ.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Национального
исследовательского университета МИЭТ.

Автореферат разослан «__» _____ 2011 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
д.т.н., профессор

Крупкина Т.Ю.

Общая характеристика работы

Актуальность темы

Уникальные свойства нитридов металлов третьей группы делают их очень перспективными для создания на их основе электронных, оптоэлектронных и акустоэлектронных приборов. Ширина запрещенной зоны этих полупроводниковых материалов в два-пять раз больше, чем у традиционных полупроводниковых материалов (кремния и арсенида галлия). Кроме того, у них выше поле пробоя и теплопроводность. Уникальный комплекс физико-химических свойств этих материалов позволяет существенно улучшить технические характеристики современных приборов: повысить эффективность светодиодов и лазеров и расширить спектр их излучения в фиолетово-голубую и ближнюю УФ область спектра, многократно повысить допустимую мощность полевых транзисторов и интегральных схем (ИС) на их основе при сохранении быстродействия. Помимо перспективных функциональных характеристик приборы на основе этих материалов могут стабильно работать в более широком диапазоне температур и уровня радиации, чем кремниевые и арсенид галлиевые приборы.

При выращивании гетероструктур на основе нитридов металлов третьей группы существует ряд проблем, основной из которых является отсутствие дешевых подложек из нитридов металлов третьей группы. Это приводит к необходимости выращивать данные материалы на подложках, в той или иной мере рассогласованных по параметрам кристаллической решетки и коэффициентам термического расширения.

Основными методами выращивания гетероструктур на основе нитридов металлов III группы являются газофазная эпитаксия из металлоорганических соединений (МОГФЭ, metal organic chemical vapor deposition – MOCVD) и молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ, molecular beam epitaxy – MBE). Эпитаксиальный рост нитридов на подложках из других материалов, несмотря на применение специальных процедур на начальных стадиях роста, приводит к достаточно высокой плотности дислокаций, что усложняет задачу получения гетероструктур для элементов электроники. Типичные значения плотности дислокаций в нитриде галлия методами МОГФЭ и МЛЭ составляют 10^8 - 10^{10} см⁻².

Для решения технологических и конструктивных вопросов создания новых приборов на основе наноразмерных структур применяется принципиально новый отечественный многофункциональный нанотехнологический комплекс «Нанофаб-100», имеющий в своем составе установку молекулярно-лучевой эпитаксии

для выращивания гетероструктур на основе нитрида галлия, атомно-силовой микроскоп и колонну фокусированного ионного пучка. Все эти установки объединены в единый комплекс, позволяющий выращивать гетероструктуры, изготавливать и контролировать активные и пассивные наноразмерные элементы приборов и схем, не проводя разгерметизацию и извлечение подложки. После разработки лабораторных методик формирования нанозаполнителей «Нанофаб-100» может стать базовым отечественным технологическим оборудованием для создания приборов нового поколения.

Наличие в комплексе устройств, позволяющих проводить нанолитографические процессы на структурах, открывает новые перспективы в значительном повышении частотного диапазона приборов.

Помимо решения важных прикладных задач, широкозонные материалы представляют большой интерес и для физики твердого тела. Создание квантово-размерных систем на их основе позволит выявить новые особенности этих материалов, которые, несомненно, найдут широкое применение в усовершенствовании современных и создании принципиально новых наноприборов. Проведенный анализ научно-технической литературы показывает возрастание интереса к этой проблеме во многих ведущих зарубежных фирмах и исследовательских лабораториях в Америке, Японии и Европе.

Основной целью работы являлась разработка и исследование методик эпитаксиального выращивания нитридных пленочных наноструктур и наноразмерной модификации поверхности пленок под фокусированным ионным пучком в едином технологическом процессе для усовершенствования технологии создания активных и пассивных элементов устройств СВЧ диапазона повышенной мощности.

Достижение поставленной цели требовало решения ряда основных задач:

1. Исследование условий и особенностей роста буферных слоев нитридов металлов третьей группы на рассогласованных подложках сапфира методом молекулярно-лучевой эпитаксии с аммиачным источником.

2. Исследование условий и особенностей роста и разработка методики создания пленок из нитрида галлия на сапфировых подложках методом МЛЭ для приборного применения.

3. Разработка методики оптимизации технологических параметров МЛЭ получения двумерного электронного газа в

гетероструктурах AlGa_N/Ga_N/AlGa_N, применяемых для мощных полевых транзисторов.

4. Исследование особенностей ионно-лучевого травления фокусированным пучком Ga⁺ в наноразмерном диапазоне.

5. Разработка методики формирования наноэлементов с помощью фокусированного ионного пучка для изготовления активных и пассивных элементов устройств СВЧ электроники.

В результате проведенных исследований разработана серия методик для получения наноэлементов и гетероструктур с помощью нанотехнологического комплекса «Нанофаб-100» и установлен ряд ранее неизвестных особенностей формирования наноэлементов на основе нитридных эпитаксиальных пленок.

Научная новизна работы

1. Использование высокотемпературного режима роста буферного слоя AlN в процессе эпитаксиального роста на сапфировой подложке приводит к структурному совершенству слоя и низкой шероховатости его поверхности.

2. Экспериментально установлены области таких технологических параметров как потоки аммиака 60-90 см³/мин и температура роста 890 – 930 °С, обеспечивающие получение эпитаксиальных пленок нитрида галлия с шероховатостью поверхности порядка 1 нм.

3. Выявлены закономерности влияния на электрофизические свойства двумерного электронного газа модулированным легированием барьерного слоя AlGa_N в гетероструктурах AlGa_N/Ga_N/AlGa_N, используемым для получения качественного омического контакта.

4. Разработана многопроходная методика формирования протяженных наноразмерных структур на поверхности полупроводников, основанная на выявленной закономерности влияния теплового эффекта, влияющего на предсказуемость и латеральные размеры наноструктур, от времени воздействия за один проход травления пучком ионов галлия диаметром 12 нм, ускоренного напряжением 30 кВ.

5. Впервые комплекс методов молекулярно-лучевой эпитаксии, фокусированного ионного пучка и сканирующей зондовой микроскопии использован для создания методики формирования элементов нанoeлектроники на основе нитридных эпитаксиальных структур.

Практическая ценность работы

- Разработана методика формирования наногетероструктур для мощных СВЧ НЕМТ транзисторов и эпитаксиальных пленок на основе

нитридов металлов на новом отечественном нанотехнологическом комплексе «Нанофаб-100».

- Разработана методика формирования наноструктур для создания наноимпринт штампов элементов СВЧ устройств.

- Совместное применение методов МЛЭ, ФИП и СЗМ позволяет перейти к созданию элементов нитридной СВЧ электроники для монокристаллических интегральных схем.

Научные положения, выносимые на защиту

1. Использование нитридации поверхности сапфира и высокотемпературного режима роста буферного слоя AlN толщиной от 200 до 2000 нм при эпитаксиальном выращивании с источником аммиака позволяет получать пленки с шероховатостью поверхности порядка 1 нм для дальнейшего роста наноразмерных гетероструктур.

2. Разработана методика формирования эпитаксиальных пленок нитрида галлия на буферном переходном слое от поверхности сапфира методом молекулярно-лучевой эпитаксии в диапазоне потоков аммиака 60 - 90 см³/мин и температур роста нитрида галлия в диапазоне 890 - 930 °С с целью понижения шероховатости поверхности пленок нитрида галлия с 5 нм до 1 нм. Понижение количества дефектов на гетерограницах способствует повышению подвижности носителей и их концентрации в двумерном электронном газе, образованном в итоговой гетероструктуре AlGaIn/GaN/AlGaIn.

3. Найдены значения технологического параметра температуры кремниевого источника в процессе модулированного легирования 10 нм слоя в барьерном AlGaIn при постоянной температуре роста 930 °С, при которых атомы кремния повышают концентрацию электронов в 2ДЭГ до с 1,3 до $1,7 \cdot 10^{13}$ см⁻² без уменьшения их подвижности на уровне 1400 см²/В·с.

4. Разработана многопроходная методика формирования протяженных периодических наноструктур на поверхности полупроводниковых пленок, с помощью перпендикулярно направленного к поверхности остросфокусированного пучка ионов галлия диаметром 12 нм, ускоренного напряжением 30 кВ, включающая в себя результаты исследования по боковому травлению, происходящему вследствие тепловых эффектов в металлических и полупроводящих слоях, и значения времени воздействия за один проход травления для получения на материалах Si, GaAs, GaN и AlGaIn максимальной точности при формировании наноструктур.

Апробация работы.

Материалы диссертации докладывались на:

- Конференции «Микроэлектроника и Информатика», МИЭТ, 2008-2009.

- VIII Международной научной конференции «Химия твердого тела и современные микро-и нанотехнологии», г. Кисловодск, 2008.

- II Всероссийской научной конференции «ММПСН», Москва МИФИ 2009.

- Международном форуме по нанотехнологиям, Москва, 2009.

-20-ой международной конференции «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии», Украина, Севастополь, 2010.

- Международной научно-технической конференции «Нанотехнологии – 2010», г. Геленджик.

- 8-й Всероссийская конференция «Нитриды галлия, индия и алюминия – структуры и приборы». г. Санкт-Петербург, 2011.

По результатам работы опубликовано 4 статьи, 3 из них в журналах ВАК, сделано 7 докладов на конференциях, а также получен патент на изобретение № 2388116 с приоритетом изобретения 23.10.2008.

Структура и объем

Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения и списка цитируемой литературы. Материал изложен на 154 страницах, включая 74 рисунка и 10 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 165 наименований.

Содержание работы

Во введении обосновывается актуальность темы работы, сформулированы ее цель, научная новизна и практическая ценность, представлены научные положения, выносимые на защиту, описаны структура и объем, а также кратко изложено содержание разделов диссертации.

Первая глава диссертационной работы является аналитическим обзором литературы. На основании российских и зарубежных литературных данных приведены различные методы эпитаксиального роста и основные свойства слоев нитрида галлия и приборов на основе GaN структур. Рассмотрены возможные материалы подложек для эпитаксии нитрида галлия. Конкретно рассмотрены подложки из кремния, сапфира и карбида кремния, их свойства и кристаллическая структура. Описаны основные проблемы при создании структур на данных подложках и пути их решения. Описаны основные технологические приемы

понижения плотности дефектов в получаемых GaN структурах. Рассмотрен новый подход для подавления процесса образования дислокаций и одновременного снижения упругой деформации в GaN при хлоридной газофазной эпитаксии на подложке Si (111) за счет применения тонкого дополнительного слоя SiC.

Во второй главе описаны применяемые методики для исследования наноструктур на основе нитридных эпитаксиальных пленок и гетероструктур, используемое оборудование. А также описана схема разработанного устройства позиционирования для систем с ионным или электронным пучком.

Нанотехнологический комплекс «Нанофаб-100» включает в себя технологические установки с возможностями групповых и нанолокальных методов обработки подложек диаметром до 100 мм с целью создания полнофункциональных наноструктур, наноустройств и наносистем на их основе. В состав НТК «НаноФаб» входит три модуля: модуль молекулярно-лучевой эпитаксии, модуль сверхвысоковакуумного зондового микроскопа и модуль с ионно-лучевой колонной.

Камера роста для осуществления процесса молекулярно-лучевой эпитаксии пленок обладает семью эффузионными ячейками, аммиачным газовым инжектором, ростовым манипулятором, системой интерферометрии, системой дифракции быстрых электронов, масс-спектрометром, подключенными к камере турбиной и форвакуумным насосом. Модуль сверхвысоковакуумного зондового микроскопа представляет собой непосредственно камеру с микроскопом, откачиваемую ионным насосом и откачным постом, и камеру зондов с аналогичной системой откачки. Модуль фокусирующей ионной пушки аналогично предыдущему модулю представляет собой непосредственно камеру с ионной пушкой и детектором вторичных электронов, откачиваемую ионным насосом и откачным постом. В обоих этих модулях установлена система позиционирования образца по трем координатам (x,y,z) с помощью пьезодвигателей.

Метод молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ, Molecular beam epitaxy- МВЕ) основан на доставке к нагретой подложке исходных элементов в виде молекулярных (или атомарных) пучков в условиях высокого вакуума. В классической МЛЭ потоки компонент формируются посредством термического испарения исходных реагентов в так называемых эффузионных ячейках, однако за последние годы интенсивно развиваются модификации МЛЭ с так называемыми

газовыми источниками, когда один или несколько реагентов подаются в рабочий объем в виде потока разреженного газа. В арсенале диагностических средств МЛЭ активно используется дифракция отраженных быстрых электронов (ОДБЭ, Reflection High Energy Electron Diffraction- RHEED), что позволяет получать слои строго определенного состава и структуры в режиме послойного роста, контролируемого на уровне отдельных атомных слоев.

Методика ионного травления, используемая в работе, представляет собой воздействие ионов галлия (Ga^+), разогнанных напряжением до 30 кВ, с возможностью фокусировки ионного пучка до диаметра 7 нм, на модифицируемый материал. Таким образом, ФИП является инструментом, способным создать литографический рисунок с минимальным топологическим размером на уровне 10-15 нм. Такой диапазон размеров характерен для современных нанотехнологических процессов, включая глубокое травление. Травление ионным пучком позволяет получать наноразмерные канавки, не прибегая к использованию фотолитографии и жидкостного травления.

Методика сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) включает в себя методики как сканирующей туннельной микроскопии, так и атомно-силовой микроскопии. СЗМ позволяет как исследовать физические свойства поверхности материала, так и производить модификацию в наноразмерном диапазоне с помощью зонда микроскопа.

Формированию сложных наноструктур с помощью фокусированного ионного пучка чаще всего препятствует недостаточная точность позиционирования и дрейф координатной системы относительно ионного источника. Для повышения качества позиционирования образца разработана конструкция и получен патент РФ на устройство позиционирования с компенсацией термического дрейфа образца в системе с ионным или электронным источником.

В третьей главе представлены разработка методики и исследование формирования гетероструктур двумерным электронным газом на базе нитридов металлов третьей группы на подложках Al_2O_3 методом МЛЭ в отечественном нанотехнологическом комплексе «Нанофаб-100». Выращенные структуры были также исследованы в зависимости от шероховатости поверхности и легирования барьерного слоя.

Процессы, происходящие на разных этапах роста, изучались с помощью последующего сканирования поверхности в сканирующем зондовом микроскопе. Для определения режимов роста буферных слоев

нитрид галлия исследовался методами CV профилирования, эффекта Холла, растровой электронной и атомно-силовой микроскопии.

В транзисторных структурах буферные слои должны иметь малую проводимость, чтобы не шунтировать канал транзистора. Канальный слой должен обладать высокой подвижностью носителей заряда, а гетерограницы должны быть бездефектными и четкими. Несмотря на это, для промышленности необходимы наиболее низкие значения плотности дислокаций для создания сложных приборов, работающих в экстремальных условиях температуры, напряжения или тока. Таким образом, для того, чтобы раскрыть весь потенциал нитрида галлия, как широкозонного полупроводника, необходимо найти принципиально новые подходы к технологии роста, которые обеспечили бы высокое качество эпитаксиальных слоев.

Из-за значительного различия параметров решетки GaN и сапфира существует проблема разработки способов улучшения качества растущего кристалла. Это и обработка поверхности, такая как нитридизация или отжиг, нанесение промежуточного слоя AlN, многослойные буферные системы и другие ухищрения. С их помощью, как оказалось, можно понизить плотность дислокаций с 10^{10} до 10^7 см⁻² для процесса выращивания методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) с аммиачным источником.

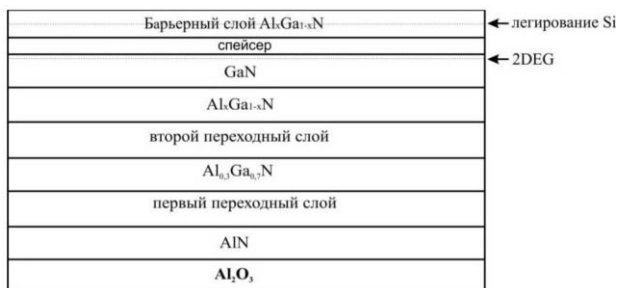


Рис. 1. Схематичное изображение исследуемой структуры.

Исследование процесса роста гетероструктур на основе нитрида галлия происходило на подложках сапфира с помощью МЛЭ нитридов третьей группы с использованием аммиака в качестве источника активного азота. Сапфировые подложки имели шероховатость «лицевой» поверхности на уровне 0,1 нм. Прозрачную для инфракрасного (ИК) излучения подложку трудно нагреть бесконтактным способом. В связи с этим, с обратной стороны магнетронным напылением на подложку нанесен слой металла,

поглощающий более 90% излучения инфракрасного диапазона. Для этого достаточно 500 нм титановой пленки.

Для исследования технологических особенностей роста эпитаксиальной пленки нитрида галлия, а также для создания двумерного электронного газа на ее основе использовалась схема последовательности слоев, представленная на рисунке 1. Анализ литературы показывает, что использование сложного переходного слоя от нитрида алюминия к нитриду галлия наиболее выгодно. Он состоит из четырех составляющих: сверхрешетка от AlN к тройному раствору $Al_{0,3}Ga_{0,7}N$, толстый слой тройного раствора $Al_{0,3}Ga_{0,7}N$, градиент $Al_xGa_{1-x}N$, где x уменьшается от 0,3 до 0,1, и слой $Al_{0,1}Ga_{0,9}N$. В качестве первого переходного слоя использовалась аперидическая сверхрешетка $AlN/Al_{0,3}Ga_{0,7}N/...AlN/Al_{0,3}Ga_{0,7}N$ с уменьшением толщины слоев AlN. Таким образом, удалось понизить напряжения слоев при переходе от нитрида алюминия к тройному раствору, тем самым, уменьшив количество дефектов в $Al_{0,3}Ga_{0,7}N$. Рост толстого тройного раствора с долей алюминия 0,3 призван загладить поверхность растущей пленки, заравнивая большую шероховатость поверхности, образованную при росте первого переходного слоя. Второй переходный слой за счет градиента уменьшающейся дозы алюминия ($0,1 < x < 0,3$) еще больше приблизил постоянную решетки к аналогичной для нитрида галлия. Толщина GaN слоя, образующего на границе с барьерным слоем $Al_{0,3}Ga_{0,7}N$ за счет изгиба запрещенной зоны двумерный электронный газ, не превышает 100 нм. Слой AlN спейсера толщиной 1-2 нм усиливает электронное ограничение на гетерогранице. Толщина барьерного слоя составляет 25-27 нм, что позволяет достаточно хорошо организовать омические контакты к образованному каналу.

Рост AlN в данной работе предложено проводить в высокотемпературном режиме в диапазоне температур 1100-1135 °С. Высокое структурное совершенство пленок подтверждается данными рентгеноструктурного анализа. Рост происходил в избытке азота (соотношение потоков V/III > 1). Режим преобладания азота позволяет повысить температуру процесса для получения менее шероховатых пленок, и был установлен эмпирическим путем. Для этого температура роста устанавливалась на необходимую (рис. 2), и повышался поток аммиака в камеру роста до момента, когда скорость роста при повышении потока аммиака уже не увеличивалась. Поток аммиака чуть выше значения при максимальной скорости роста и соответствовал необходимому режиму.

Применение высоких температур роста позволило получать структуры с меньшим количеством дефектов и низкой шероховатостью поверхности. Для пленки нитрида алюминия при оптимизированном росте при температуре 1135 °С и потоке аммиака 90 см³/мин среднеквадратичная шероховатость поверхности не превышала 3 нм.

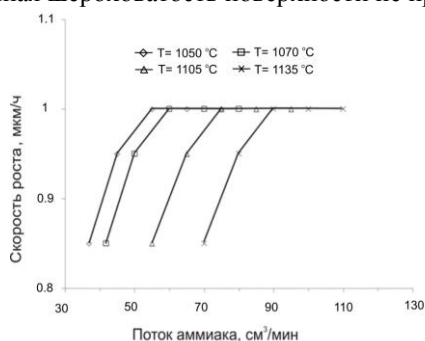


Рис. 2. - Определение области $V/III > 1$ при росте пленки AlN.

Однако для роста высокотемпературного слоя AlN необходимо проводить отжиг и нитридизацию поверхности сапфировой подложки. Отжиг подложки необходимо проводить при температурах 850-900 °С не менее 60 мин. Такой высокотемпературный прогрев приводил к дефициту кислорода на поверхности, т.е. к восстановлению алюминия в форме AlO или Al₂O. Во время нитридизации поверхности подложка нагревалась до температуры свыше 900 °С и обдувалась аммиаком потоком 30 см³/мин при давлении в камере не выше $1 \cdot 10^{-5}$ Па. При таких условиях нитридизации в течение 15 минут увеличивается шероховатость поверхности образца. Дальнейшее воздействие аммиака имеет слабый эффект и шероховатость поверхности почти не изменяется.

Суть нитридизации состоит в создании на поверхности Al₂O₃ сапфировой подложки связей Al-N с расстоянием между атомами алюминия равным 3.11 Å, которые соответствуют поверхности (0001) объемной фазы нитрида алюминия. Если удастся создать сплошной нитридный слой толщиной в один-два монослоя, то на такой поверхности можно выращивать качественный сплошной слой нитрида алюминия.

На рисунке 3 показано изменение температуры во время процесса молекулярно-лучевой эпитаксии транзисторной гетероструктуры, схема которой указана на рисунке 1. Этапы технологического процесса: 1 -

отжиг, 2 - нитридизация, 3 - рост AlN, 4-первый переходный слой (сверхрешетка), 5 - $Al_{0,3}Ga_{0,7}N$, 6 - второй переходный слой в виде градиента, 7- $Al_{0,1}Ga_{0,9}N$, 8- канальный слой GaN, 9-спейсер и барьерный слой.

Слои сверхрешетки AlN/ $Al_{0,3}Ga_{0,7}N$ /...AlN/ $Al_{0,3}Ga_{0,7}N$, градиента $Al_xGa_{1-x}N$ ($0,1 < x < 0,3$), а также $Al_{0,3}Ga_{0,7}N$ и GaN выращивались в температурном диапазоне 915-930 °С. Для нитрида галлия это высокая температура роста, обусловленная в первую очередь, получением гладкой поверхности растущего слоя, и определяющая минимум дефектов структуры.

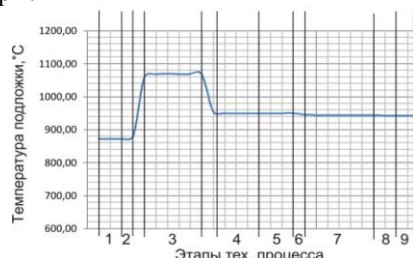


Рис 3. Изображение температурной диаграммы во время формирования гетероструктуры методом МЛЭ.

Исследование поверхности нитридов галлия и алюминия при создании гетероструктур является задачей первостепенной важности, позволяющей оптимизировать условия получения высококачественных пленок, поскольку формирование последующих слоев в значительной степени зависит от того, как проходило формирование предыдущих. Формирование бездефектной структуры пленок в первую очередь улучшает показатели двумерного канала, образованного в гетероструктуре. Так как механизм зарождения и эпитаксиального роста пленок III-N находится на стадии изучения, то данная проблема имеет принципиальное значение для изготовления приборов.

При исследовании пленок с помощью СЗМ пластина не вынималась из ростовой камеры на атмосферу, а перемещалась в другую вакуумную камеру нанотехнологического комплекса, в которой и можно было оценить свойства поверхности сформированного материала. Для нахождения оптимального режима роста нитрида галлия исследована шероховатость поверхности пленки в зависимости от температуры роста пленки, изображенная на рисунке 4.

Применение высоких температур роста позволяет получать структуры с меньшим количеством дефектов и низкой шероховатостью

поверхности. На рисунке 4(а) можно увидеть что шероховатость поверхности слоя нитрида галлия, в котором образуется двумерный электронный газ уменьшается в зависимости от выбранной температуры процесса формирования эпитаксиальной пленки, при которой проходил стабильный рост. Также можно заметить, что разброс значений шероховатости для нескольких структур выращенных при одинаковых условиях, уменьшается при возрастании температуры. Для роста пленок нитрида галлия использовался N-обогащенный режим.

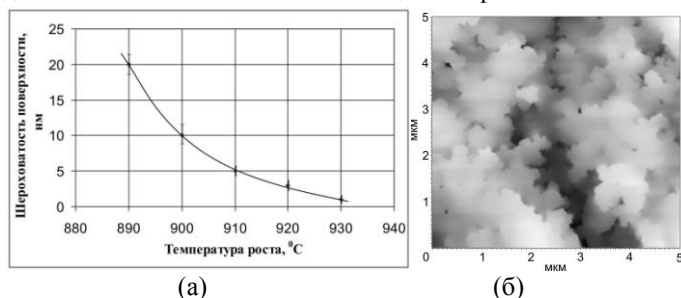


Рис. 4. Зависимость шероховатости поверхности от температуры роста нитрида галлия (а) и АСМ-изображение поверхности нитрида галлия выращенного методом МЛЭ с шероховатостью 1 нм (б).

Для создания НЕМТ транзисторов необходимо образование двумерного электронного газа на границе $Al_{0,3}Ga_{0,7}N/GaN$.

Между барьерным $Al_{0,3}Ga_{0,7}N$ и канальным слоем GaN сформирован слой высокоомного нелегированного AlN, именуемый слейсером (spaser). Основное назначение этого тонкого (1-2 нм) слоя - предотвратить рассеяние носителей в канале на границе с гетеропереходом. Верхняя часть барьерного слоя образует с металлом затвора барьер Шоттки, который, как и в обычном полевом транзисторе с барьером Шоттки, управляет проводимостью канала.

Табл.1. Параметры двумерного электронного газа в зависимости от шероховатости нитрида галлия.

№ Образца	Температура роста GaN, °C	Шероховатость поверхности гетероструктур, нм	Подвижность носителей заряда в канале, $см^2/V \cdot с$	Концентрация носителей заряда в канале, $см^{-2}$
1	900	10	980	$2,14 \cdot 10^{13}$
2	920	3	1270	$1,8 \cdot 10^{13}$
3	930	1	1407	$1,7 \cdot 10^{13}$

Из таблицы 1 видно влияние шероховатости пленки на границе гетероперехода. Условия роста гетероструктур были одинаковыми кроме температуры формирования слоя нитрида галлия. Уменьшение шероховатости поверхности способствует улучшению подвижности носителей в двумерном электронном газе. Изменение параметров двумерного электронного газа подтверждается также CV измерениями гетероструктур.

Структура барьерного слоя может быть неоднородной. В частности, зачастую в ней может быть сформирована область с повышенной концентрацией Si (так называемое модулированное легирование). n-Al_xGa_{1-x}N-слой формируется для улучшения омического контакта стока и истока. А также, обнаружилось, введение легированного слоя в барьерный слой увеличивает концентрацию носителей в канале. Легирующая примесь должна быть обязательно в нужной дозировке, иначе наряду с увеличением концентрации электронов в канале, происходит ухудшение подвижности носителей заряда в канале. А для минимизации влияния поверхностных состояний поверх барьерного слоя можно сформировать так называемый *cap*-слой (легированный либо нелегированный GaN, AlN).

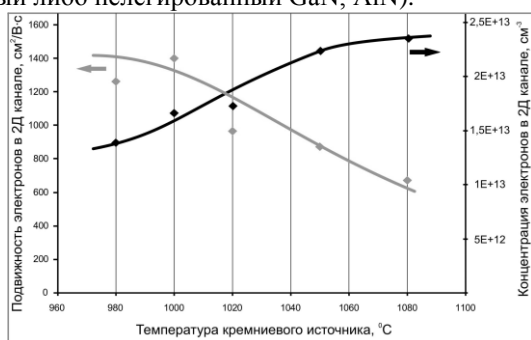


Рис.5. Зависимости параметров гетероструктур от температуры эффузионного источника легирующего материала.

На основании этого проведено исследование влияния легирования на свойства выращенной гетероструктуры (см. рис. 5). Из полученных аппроксимаций данных результатов исследований можно сделать вывод, что легирование барьерного слоя при оптимальных условиях не ухудшает характеристик итоговой гетероструктуры, а наоборот повышает концентрацию электронов в 2ДЭГ до с $1,3$ до $1,7 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ без уменьшения их подвижности на уровне $1400 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$.

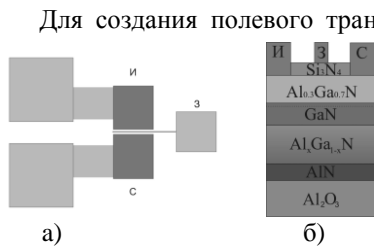


Рис 6. Модель тестового GaN HEMT транзистора: топология транзистора (а) и его структура (б).

Для создания полевого транзистора на данных гетероструктурах необходимо в дальнейших технологических этапах нанести и произвести вжигание контактных областей стока и истока, нанести пассивирующий слой, например Si_3N_4 , характерный для любых полевых транзисторов и сформировать затвор. Лучшие из выращенных $\text{AlGaN}/\text{GaN}/\text{AlGaN}/\text{AlN}/\text{Al}_2\text{O}_3$ гетероструктур для СВЧ транзисторов имели средние по

пластине значения: высокую концентрацию $n=1,7 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ и высокую по мировым меркам подвижность электронов в канале $\mu=1400 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ при комнатной температуре.

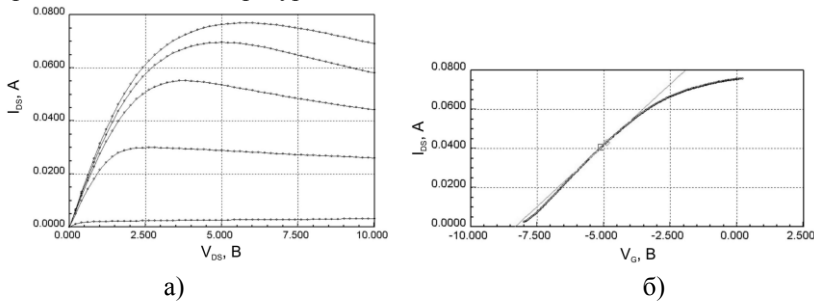


Рис. 7. Выходная (а) и проходная (б) ВАХ созданного транзистора.

На разработанных конструкциях гетероструктур реализованы тестовые транзисторы (рисунки 6 и 7) с длиной затвора 1,5 мкм, демонстрирующие статические параметры мирового уровня: ток сток-исток 1,15 А/мм, крутизна 192 мСм/мм, пробивные напряжения более 50 В, пороговое напряжение: $V_{\text{пор}} = -8,9\text{В}$. Как уже упоминалось в литературном обзоре, подобные элементы кроме электрических характеристик обладают также высокими значениями рабочих температур и стойкостью к радиационному излучению и к агрессивным средам.

В четвертой главе представлены результаты исследования и разработки методики формирования протяженных наноструктур на поверхности полупроводниковых нитридных пленок с помощью

перпендикулярно направленного к поверхности острогофокусированного пучка ионов галлия, разогнанного напряжением 30 кВ.

В частности, разработана многопроходная методика с целью получения точного и предсказуемого формирования наноструктур. Выявлена зависимость глубины модифицированных ионным пучком структур от количества проходов травления для одной и той же дозы ионов, а также определено время воздействия ионов галлия диаметром пучка 12 нм за один проход травления наноструктуры, определяющее эффект бокового подтравливания наноструктур в связи с тепловыми эффектами. На качественном уровне анализируется влияние термодинамических параметров полупроводников Si, GaAs и GaN на результаты травления. Разработана методика формирования периодических протяженных (до 50 мкм) нанометровых структур в GaAs с характерными поперечными размерами 70 нм и глубиной 50 нм для создания штампа для наноимпринт-литографии, а также протяженных (до 16 мкм) нанометровых металлических структур на поверхности GaN с характерными поперечными размерами 52 нм и глубиной 35 нм.

Используемая в работе ионная пушка компании FEI находилась в сверхвысоковакуумной камере нанотехнологического комплекса «Нанофаб» и использовала жидкометаллический галлиевый источник.

На основании изученных результатов экспериментов представлены закономерности, проявляющиеся при получении наноэлементов, представляющих собой совокупность областей травления ФИП с различной степенью воздействия и областей, не подверженных травлению ФИП. При формировании трехмерных структур с помощью ФИП появляются эффекты, способствующие либо препятствующие контролируемой наномодификации на поверхности исходной структуры. Для определения дозы и времени воздействия проанализированы формы созданных наноструктур и построены зависимости их геометрических размеров от технологических параметров травления.

Для проведения экспериментов выбраны пленки арсенида галлия GaAs, нитрида галлия GaN и тройного раствора с алюминием $Al_{0,3}Ga_{0,7}N$, которые являются основными материалами для разработки элементов СВЧ электроники. Возможность модификации этих пленок сравнивалась с формированием структур на подложках Si.

Благодаря системе электростатических линз ионный пучок фокусировался до пятна правильной формы в виде круга диаметром 12

нм с током пучка 10 пА при ускоряющем напряжении 30 кВ. Плотность пучка определялась апертурной пластиной и составляла 88,42 нА/мкм².

Однако существенная доля энергии пучка преобразуется в локальный нагрев материала подложки. Как показывают расчеты, эта доля может составлять до 60 процентов энергии пучка, что косвенно подтверждается шириной линии травления, превышающей теоретические значения при дозах больше минимальной, обусловленной, в том числе тепловым испарением материала и повышением пластичности ввиду внесенных дефектов. Взаимосвязь результатов травления с локальным разогревом отмечается в частности при травлении полимеров.

Для выявления влияния термодинамических параметров материалов на результаты травления на этих материалах провели серию экспериментов по ионному травлению фокусированным пучком.

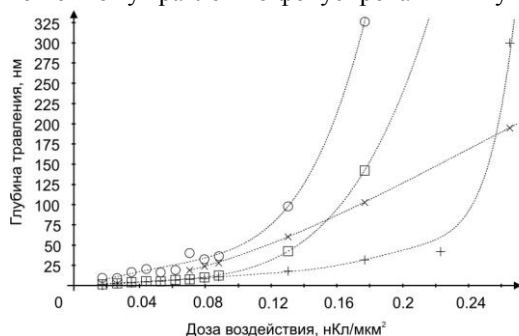


Рис. 8. Экспериментальные точки и аппроксимация зависимости глубины травления от дозы на материалах: Si(+), GaAs(□), GaN(○), Al_{0,3}Ga_{0,7}N(×)

В зависимости от рассматриваемого материала доза воздействия для травления необходимой структуры на глубину более 100 нм за один проход травления составляет от 0,12 до 0,25 нКл/мкм². Доза и время воздействия подобраны из выявленной зависимости глубины травления квадратных областей от вносимой дозы в точке воздействия пучком (рис.8). Площадь квадратов составляла 2×2 мкм². Как видно из рисунка квадратные области травятся на глубину до 50 нм с плоским равномерным дном, но при получении больших глубин дно всей модифицированной структуры неоднородно и имеет глубокие впадины в местах максимального локального нагрева. В некоторых случаях форма дна начинает зависеть от очередности точек травления области.

Так как выбранное значение суммарной дозы воздействия для травления необходимых наноструктур может попадать в область скачка скорости травления, то на полученной топографии можно наблюдать неоднородности. Такой негативный эффект не желателен. Убрать его и повысить предсказуемость глубины и формы дна помог метод множества проходов травления с малой дозой, вносимой за проход по заданному шаблону. Суммарная доза вычисляется по формуле: $D = \frac{4 \cdot I \cdot t}{3,14 \cdot d^2}$, где I – ток пучка, t – суммарное время

воздействия в точке, d – диаметр ионного пучка. Доза за проход выбирается таким образом, чтобы травление происходило с постоянной небольшой скоростью, то есть вдали от скачка скорости травления.

Для того чтобы точнее описать процесс оптимизации таких параметров травления как количество проходов и суммарная доза, проанализировано травление шаблонов квадратных областей с различным количеством проходов при одной и той же суммарной дозе воздействия ионов. Материалом исследований в данном случае выступили Si и AlGaIn.

На рисунке 9 показана зависимость уменьшения глубины

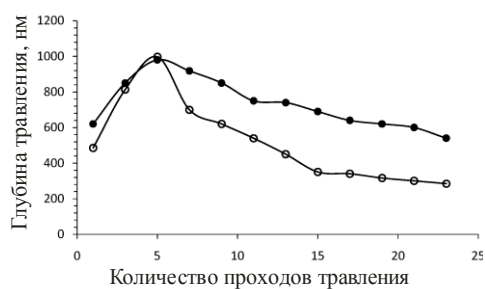


Рис. 9. Зависимость глубины травления ионным пучком галлия структур с дозой $1,36 \text{ нКл/мкм}^2$ от количества проходов травления шаблона при токе пучка 10 пА для материалов Si(\circ) и AlGaIn(\bullet).

травления при создании наноструктур. При малом количестве проходов время воздействия велико и внесенной энергии хватает, чтобы материал не успевал охлаждаться к следующему проходу. Таким образом, результирующая скорость травления возрастает при увеличении проходов до 5 и затем убывает. При большом количестве проходов область воздействия успевает охладиться до следующего воздействия в эту точку. При этом время

между воздействиями в одну и ту же точку составляет не менее 2,5 секунд. То есть кроме энергии соударения ионов и атомов материала и энергии связи в испаряемом материале для контроля процесса важно

учитывать его теплопроводность, теплоемкость и температуру плавления. Теплопроводность кремния значительно больше теплопроводности $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{N}$ – 140 Вт/мК против 50 Вт/мК соответственно. В то же время теплоемкость кремния уступает этому параметру у AlGaN, поэтому пик графика травления Si менее широкий. Разница в высоте расположения графиков для различных материалов на рис. 8 или рис. 9 определяется в значительной степени коэффициентом распыления вещества, который напрямую связан с энергией связи атомов. В связи с отсутствием данных по энергии связи AlGaN, составив графики для различных веществ, можно выделить диапазон значений, в котором находится искомая величина.

Как упоминалось ранее, увеличение числа проходов соответствует уменьшению времени воздействия пучка в точке. Существует разумный предел уменьшению этого времени. Этот предел стремится к значению для минимального возможного травления определенного материала. Определить граничные условия можно только исследовав травление вещества при минимальных значениях времени воздействия. В случае травления двумерных структур, описанного ранее, на результат воздействия в одной точке влияет воздействие в соседние восемь точек, что не дает возможности увидеть влияния параметров травления и свойств материала на результат бокового травления и возможен анализ только глубины. В то же время ширина травления одномерных структур – линий, при различных параметрах воздействия также указывает на влияние ряда термодинамических параметров на результат травления и существенное отличие ширины травления от диаметра пучка.

На рисунке 10 показана полученная зависимость ширины канавок травления от времени воздействия за один проход травления. Из представленных зависимостей видно, что уменьшению времени воздействия за один проход есть предел, и предел этот для каждого вещества свой. Во многом этот предел определяется энергией связи, теплопроводностью и температурой плавления материала.

Для кремния при 10 пА токе пучка минимальное время травления 1000 мкс, для арсенида галлия – 300 мкс, для нитрида галлия – 900 мкс, а для $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{N}$ – 3000 мкс. То есть увеличению количества проходов есть предел, дальше которого травление структуры происходить не будет, а будет лишь происходить легирование данной области ионами галлия и ее разогрев.

При стремлении времени воздействия к минимальному значению латеральные размеры модифицированной области стремиться к

диаметру фокусированного ионного пучка и их минимальные значения зависят от коэффициента распыления того или иного материала.

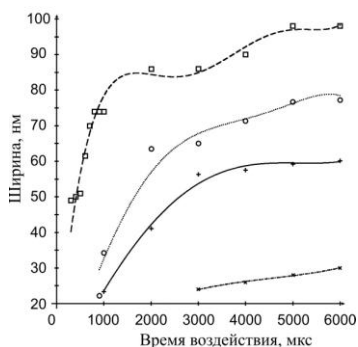


Рис. 10. Зависимость ширины канавок травления от времени воздействия ионного пучка в точке для различных материалов Si(+), GaAs(□), GaN(○), AlGaN(×).

Минимальная ширина и глубина минимального модифицирования до образования канавки травления Si – 23,3 нм и 1 нм, GaAs – 49 нм и 0,5 нм, AlGaN – 23,5 нм и 8 нм, GaN – 22,1 нм и 2,3 нм соответственно (рис. 10), что согласуется с результатами моделирования латеральных размеров травления. Однако значения максимальной ширины травления при больших дозах, где уже заметно могут проявиться тепловые эффекты, значительно коррелируют с изменением

параметров материалов таких как: температура плавления, теплопроводность, теплоемкость. Так из таблицы 2 видно, что хотя теплота испарения и теплопроводность кремния и выше, но у него меньшая температура плавления и теплоемкость в сравнении с нитридом галлия, в силу этого ширины их травлений отличаются не так сильно. Арсенид галлия, имеющий наименьшие значения температуры плавления и теплопроводности, демонстрирует наибольшее значение ширины травимой линии при той же апертуре и дозе.

Таким образом, учитывая перечисленные в таблице 2 параметры с определенными коэффициентами, возможно качественное объяснение ширины травления различных материалов в случае, когда ширина уже слабо зависит от времени воздействия. Можно заметить, что наибольшее значение имеет теплопроводность, а в меньшей степени теплоемкость материала. Выбранные параметры также позволяют объяснить на качественном уровне различные ширины травления для таких металлов как Ta, Ti, Ni, Al в случае применения доз, превышающих 0,3 нКл/мкм².

Размеры наноструктур при малых временах воздействия говорят о минимальном влиянии термического фактора на точность модификации при ионном травлении материала. При создании структур

микроразмерной глубины из нитридов алюминия и галлия или арсенида галлия необходимо учитывать, что максимальная точность модификации для суммарной дозы воздействия, определяющей заданную глубину, будет при минимально возможных значениях времени модифицирования для данного материала и для данной апертуры ионного пучка. Характеристики материалов, такие как энергия связи атомов, теплопроводность и температура плавления, существенно влияют на скорости травления ионным пучком при формировании наноструктур.

Таблица 2. Тепловые свойства исследуемых материалов.

Материал	Температура плавления, К	Теплопроводность, Вт/(м·К)	Теплоемкость, Дж/(К·моль)	Теплота испарения, кДж/моль	Ширина канавки травления при 4 мс воздействия в точке, нм
Si	1688	149	20,16	383	57,5
GaN	2500	130	41,01	303	71
GaAs	1513	55	49,2	350	90

После оптимизации ширины и глубины получаемых канавок создан потоковый файл, в котором учитывалась величина модифицированной области в точке и величина необходимого шага для получения ширины области между канавками, равной ширине канавок.

Сведения по режимам травления материалов и по топологическим размерам полученных элементов дают возможность разработки штампа для наноимпринт-литографии с заданной наноразмерной точностью структуры. На рисунке 11а показан результат травления ионным пучком поверхности GaAs образца в форме «змейки» с высокой точностью и периодичностью структуры. Длина каждой горизонтальной канавки травления 16 мкм. Формирование такой структуры показывает перспективность использования разработанной методики для создания штампов для наноимпринт-литографии - одного из перспективных производственных методов.

На рисунке 11б показан результат травления ионным пучком поверхности образца Al/GaN в форме «змейки» с высокой точностью и периодичностью структуры. Наноразмерная структура, построенная на поверхности нитридной пленки представляет собой

нанозлектромеханическую систему с акустоэлектрическими свойствами.

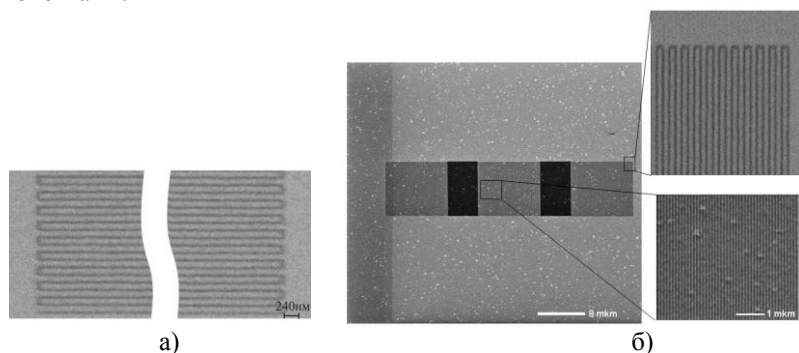


Рис. 11. Изображение модифицированной поверхности подложки GaAs на глубину порядка 50 нм(а) и модифицированной пленки Al толщиной 35 нм на поверхности GaN(б); ширина канавки и расстояние между канавками соответственно 70 нм(а) и 52 нм(б).

В заключении сформулированы основные результаты работы:

1. Исследованы и отработаны технологические параметры эпитаксиального выращивания буферных слоев гетероструктур на основе нитридов металлов третьей группы, в которых возникает двумерный электронный газ.

2. Разработанные методики формирования эпитаксиальных пленок нитрида галлия на буферном переходном слое от поверхности сапфира методом молекулярно-лучевой эпитаксии позволяют получать структуры приборного качества.

3. Выявленные закономерности влияния технологических параметров на характеристики образующегося двумерного электронного газа способствуют усовершенствованию технологии создания НЕМТ транзисторов на нитридах металлов третьей группы.

4. Разработанная методика формирования протяженных периодических наноструктур на поверхности полупроводниковых пленок дает возможность как прямой литографии, так и создания штампов для нанопринт-литографии с заданной наноразмерной точностью структуры в маршруте изготовления приборов на нитридах металлов третьей группы.

5. Впервые комплекс методов молекулярно-лучевой эпитаксии, сканирующей зондовой микроскопии и фокусированного ионного пучка использован для создания методики формирования элементов

наноэлектроники на основе нитридных эпитаксиальных структур.

6. Результаты исследований статических характеристик созданных тестовых транзисторов и возможность создания наноразмерной топологии для наноэлектромеханических систем на нитридных гетероструктурах показывают перспективность технологии формирования нитридных элементов малых интегральных схем.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

1. Kukushkin S.A., Osipov A.V., Bessolov V.N., Medvedev B.K., Nevolin V.K., Tsarik K.A. Substrates for epitaxy of gallium nitride: new materials and techniques. // Reviews on Advanced Materials Science, 2008. – V.17. - P.1-32.

2. Бараш С.В., Лосев В.В., Царик К.А. Формирование нанометровых слоев фокусированным ионным пучком. // Известия вузов. ЭЛЕКТРОНИКА. – 2008. - № 3. – С. 63-67

3. Бараш С.В., Пилюгин В.А., Царик К.А. Создание резонатора на поверхностных акустических волнах с использованием фокусированного ионного пучка. // Тезисы докладов на конференции «Микроэлектроника и Информатика». М.: МИЭТ, 2008, - С. 26.

4. Царик К.А. Формирование встречно-штыревых наноразмерных структур на монокристалле нитрида галлия с помощью фокусированного ионного пучка. // Тезисы докладов на VIII международной научной конференции «Химия твердого тела и современные микро-и нанотехнологии», г. Кисловодск. - 2008. - С. 102-103.

5. Неволин В.К., Царик К.А., Петров С.И., Красовицкий Д.М., Наногетероструктуры в системе III-N, полученные методом МЛЭ в составе многокамерного комплекса «Нанофаб-100» // Тезисы докладов на II всероссийской конференции «Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях». Москва МИФИ. – 2009. - С. 415.

6. Неволин В.К., Царик К.А. Формирование и исследование наногетероструктур AlGaIn/GaN с применением атомно-силовой микроскопии. // Известия вузов. ЭЛЕКТРОНИКА. – 2009. - №6. - С. 44-49.

7. Царик К.А. Формирование акустоэлектрических наноструктур на нитриде галлия в нанотехнологическом комплексе «Нанофаб-100». // Международный форум по нанотехнологиям, Сборник тезисов докладов участников Второго международного конкурса научных работ молодых ученых в области нанотехнологий. – 2009. - С. 189 – 191.

8. Егоркин В.И., Капаев В.В., Царик К.А., Шмелёв С.С., Журавлёв М.Н. Моделирование электронного транспорта в туннельно-резонансных гетероструктурах на основе широкозонных соединений нитрида галлия. // Сборник трудов 20-ой международной конференции «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии». – Украина, Севастополь, 13-17 сентября 2010. – Т. 2. – С. 861-862.

9. Царик К.А., Неволин В.К. Влияние морфологии поверхности GaN на характеристики гетероструктур $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{N}/\text{GaN}$ созданных молекулярно-лучевой эпитаксией. Сборник трудов 20-ой международной конференции «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии». – Украина, Севастополь, 13-17 сентября 2010. – Т. 2. – С. 836-837.

10. В.И. Егоркин, К.А. Царик, В.В.Капаев, М.Н. Журавлёв, С.С. Шмелёв. Особенности формирования туннельно-резонансных диодов на основе нитрид-галлиевых гетероструктур для монолитно интегрированных СВЧ. Сборник трудов международной научно-технической конференции «Нанотехнологии – 2010». – Геленджик, 19-24 сентября 2010. – Т. 2. – С. 6-7.

11. В.И. Егоркин, М.Н. Журавлев, В.В. Капаев, К.А. Царик, С.Б. Бурзин, Д.М. Красовицкий, Э.А. Ильичев. Особенности туннельно-резонансных диодов на основе гетероструктур нитрида галлия // Тезисы докладов 8-й Всероссийской конференции «Нитриды галлия, индия и алюминия – структуры и приборы». - Санкт-Петербург, 2011. – С. 139-140.

12. И.И. Бобринецкий, В.К. Неволин, К.А. Царик. Опыт разработки технологического процесса получения в НТК НАНОФАБ нитридных пленок для акустоэлектрических преобразователей // Тезисы докладов 8-й Всероссийской конференции «Нитриды галлия, индия и алюминия – структуры и приборы». - Санкт-Петербург. - 2011. – С. 160-161.

13. А.Н. Алексеев, С.И. Петров, В.К. Неволин, К.А. Царик, Д.М. Красовицкий, В.П. Чалый. Наногетероструктуры на основе нитридов с повышенной подвижностью электронов, полученные методом МЛЭ. «Известия вузов. ЭЛЕКТРОНИКА». 2011. - №5. – С. 69-74.

14. Патент на изобретение RU2388116C1, Российская Федерация, МПК G01Q 10/04, H01L 41/09. Устройство позиционирования с компенсацией термического дрейфа образца в системе с ионным или электронным источником. //Царик К.А. Неволин В.К.; заявитель и патентообладатель МИЭТ. - Заявка: 2008141656/28, 23.10.2008. Опубликовано: 27.04.2010, Бюл. № 12.

Автореферат
Царик Константин Анатольевич

Тема: Разработка и исследование технологии формирования наноструктур на основе нитридов элементов III группы.

Подписано в печать: 2011 г.

Заказ № 175.

Формат 60×84 1/16. Уч.-изд. л. 1,3. Тираж 100 экз.

Отпечатано в типографии ИПК МИЭТ.

124498, Москва, г. Зеленоград, проезд 4806, д.5, МИЭТ.