

Влияние газа-носителя, потока триметилгаллия и времени роста на характер селективной эпитаксии GaN

© М.М. Рожавская[¶], В.В. Лундин, Е.Е. Заварин, С.И. Трошков, П.Н. Брунков, А.Ф. Цацульников

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 18 июня 2012 г. Принята к печати 25 июня 2012 г.)

Проведено исследование влияния состава газа-носителя, потока триметилгаллия и времени роста на характер протекания процесса селективной эпитаксии GaN в полосковых окнах, ориентированных вдоль кристаллографического направления $\bar{1}100$ GaN для различной ширины маскирующего покрытия. Показано, что добавление азота в атмосферу реактора приводит к изменению огранки полосков, ограниченных широкой (40 мкм) маской, с прямоугольной, ограниченной вертикальной боковой гранью $\{1\bar{1}20\}$, на трапециевидную с наклонной боковой гранью $\{1\bar{1}22\}$. Показано также, что при росте в азот-водородной смеси поток галлия начинает значительно влиять на огранку формирующихся полосков. Продемонстрирована существенная нестационарность процесса, приводящая к заметному изменению типа огранки по мере увеличения поперечного сечения полоска.

1. Введение

Селективная эпитаксия — рост на частично маскированных подложках на данный момент широко используется для снижения плотности дислокаций, традиционно довольно высокой в соединениях III-N [1,2]. Однако этим направлением потенциальные возможности данного метода далеко не исчерпываются. За счет формирования трехмерных структур в ходе ростового процесса, а также использования полярных и полуполярных граней [3] возможно существенно расширить приборное многообразие. На сегодняшний день использование селективной эпитаксии нитридов сильно ограничено недостаточным пониманием механизмов, лежащих в основе данного процесса. Так, если для ELOG-приложений (epitaxial lateral overgrowth, эпитаксиальное латеральное разрастание) наиболее существенными параметрами оказываются латеральное разрастание и качество материала в местах срастания полосков, то для других применений на первый план выходит управление огранкой формирующихся полосков. На данный момент, однако, есть очень ограниченное число публикаций, посвященных исследованию влияния условий в реакторе на данный феномен. Так, в статье [4] исследовано влияние температуры подложкодержателя и давления в реакторе на огранку полосков, ориентированных вдоль направлений $\bar{1}100$ и $\langle 1\bar{1}20 \rangle$. В статье [5] продемонстрирована зависимость вертикальной и латеральной скоростей роста от температуры и парциального давления аммиака. В статье [6] исследуется влияние ориентации полосковых окон на скорость латерального роста. Есть также несколько статей, посвященных селективной эпитаксии в круглых окнах [3,6–8]. Однако неясным остается не только механизм влияния различных параметров на огранку формирующихся полосков, но также само множество этих параметров.

Данная статья продолжает цикл наших работ [3,9], посвященных исследованию процесса селективной эпитаксии соединений III-N, и рассматривает влияние состава газа-носителя, потока триметилгаллия и времени роста на характер селективной эпитаксии GaN в полосковых окнах, ориентированных вдоль кристаллографического направления $\langle 1\bar{1}00 \rangle$.

2. Эксперимент

Исследуемые структуры выращивались методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений (МО ГФЭ) на модернизированной установке Epiqipr при температуре подложкодержателя 1030°C и давлении в реакторе 200 мбар. В качестве источника азота и галлия использовались аммиак и триметилгаллий (ТМГ) соответственно. В качестве несущего газа использовались водород, азот и их смесь. Подаваемые в реактор газы очищались системами очистки Aegonex R.

Маска Si_3N_4 формировалась с помощью стандартных фотолитографических процедур и плазмохимического осаждения (PECVD) на поверхности эпитаксиальных слоев GaN, выращенных на сапфировых подложках ориентации (0001) на установке AIX2000HT. Используемый фотошаблон позволял исследовать полоски, направленные вдоль различных кристаллографических ориентаций. Далее в статье приводятся наиболее интересные результаты, полученные для полосков, ориентированных вдоль оси $\langle 1\bar{1}00 \rangle$. Ширина окна в маске составляла 5 мкм, ширина маскирующего покрытия для разных групп полосков: 5, 10, 20, 40 мкм.

Согласно результатам предварительных экспериментов, однородное начало эпитаксиального роста в полосковых окнах происходит в весьма ограниченном диапазоне условий в реакторе. Поэтому в данной работе каждый эпитаксиальный процесс начинался с выращивания полосковых структур высотой около 100 нм в оптимальных для начала роста режимах.

[¶] E-mail: MRozhavskaya@gmail.com

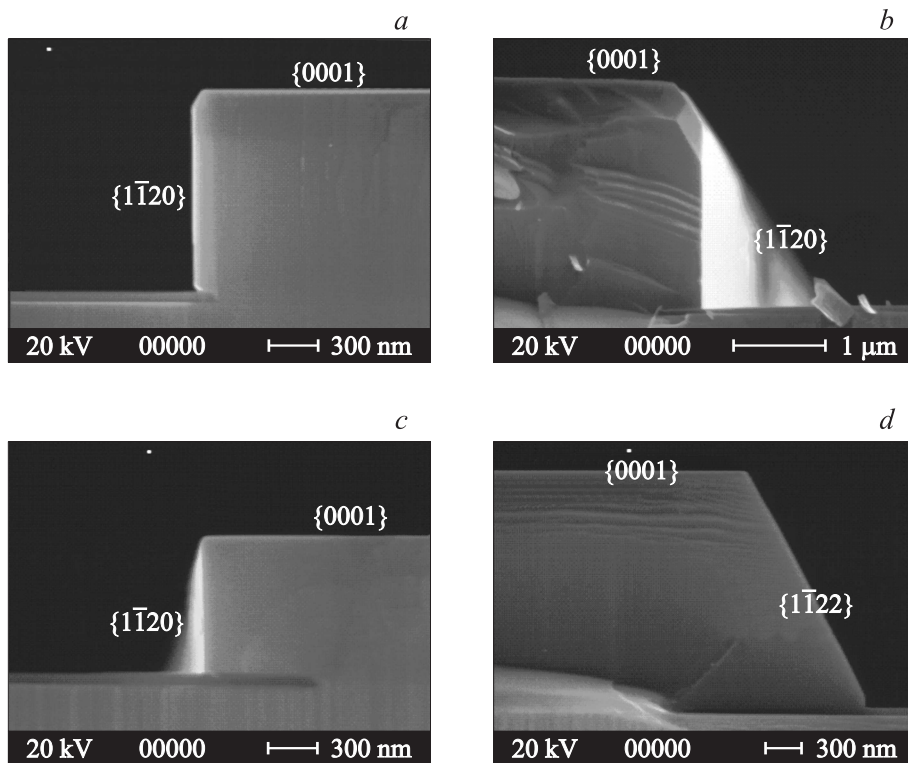


Рис. 1. РЭМ-фотографии структур, выращенных с использованием в качестве несущего газа водорода (*a*), (*b*) и азота (*c*), (*d*). Ширина маскирующего покрытия между окнами 5 мкм для *a*, *c* и 40 мкм для *b*, *d*.

Выращенные структуры исследовались методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). Морфология поверхности структур исследовалась методом атомно-силовой микроскопии (АСМ).

3. Результаты и обсуждение

В абсолютном большинстве опубликованных статей по селективной эпитаксии GaN в качестве несущего газа традиционно используется водород. Так, в единственной известной нам статье [10] авторами продемонстрирована возможность селективного роста нитрида галлия в азотной и азот-водородной атмосфере и показано, что добавление азота в атмосферу реактора приводит к лучшему боковому разрастанию полосков. Однако влияние состава газа-носителя на огранку полосков, а также взаимодействие этого параметра с другими параметрами процесса авторами не исследовалось.

В селективной эпитаксии в отличие от планарной существуют два различных канала доставки материала к растущему полоску: диффузия компонента в газовой фазе и диффузия адсорбированного материала по маске. Изменение атмосферы реактора в первую очередь сказывается на диффузии в газовой фазе за счет разницы в коэффициентах диффузии в азоте и водороде, однако может влиять и на транспорт материала вдоль маски. Кроме этого, водород еще участвует в

реакции разложения–синтеза GaN, приводит к образованию поверхностного покрытия растущего слоя атомами галлия [11,12], которые могут участвовать в обмене материалом между различными гранями полоска [3]. Таким образом, атмосфера реактора может существенно сказываться на распределении приходящего материала к различным граням полоска и, как следствие, на анизотропии скоростей роста и форме огранки.

На рис. 1 приведены РЭМ-изображения структур, выращенных в водороде и азот-водородной смеси. В таблице указаны условия выращивания соответствующих структур. Представлены изображения для случая узкой (5 мкм) и широкой (40 мкм) маски. Из рисунка хорошо видно, что замещение большей части водорода на азот (структуры 1, 2) приводит к изменению огранки полосков, разделенных узкой маской, с прямоугольной, ограниченной вертикальной боковой гранью $\{1\bar{1}20\}$, на трапециевидную с наклонной боковой гранью $\{11\bar{2}2\}$.

Значения потоков при росте структур 1–4

	Поток H ₂ , sccm	Поток N ₂ , sccm	Поток Nh ₃ , sccm	Поток TMG, мкмол/мин
Структура 1	7800	–	855	56
Структура 2	1050	6669	855	56
Структура 3	1050	6669	855	84
Структура 4	7800	–	855	156

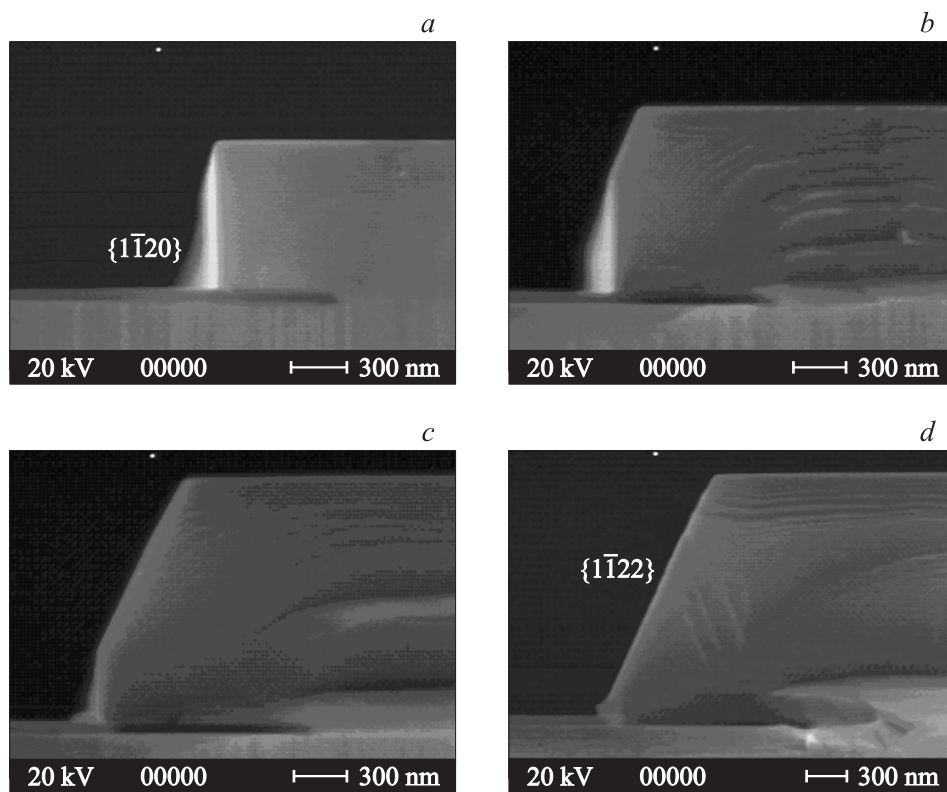


Рис. 2. РЭМ-фотографии структуры, выращенной с использованием азот-водородной смеси в качестве несущего газа. Ширина маскирующего покрытия между окнами, мкм: *a* — 5, *b* — 10, *c* — 20, *d* — 40.

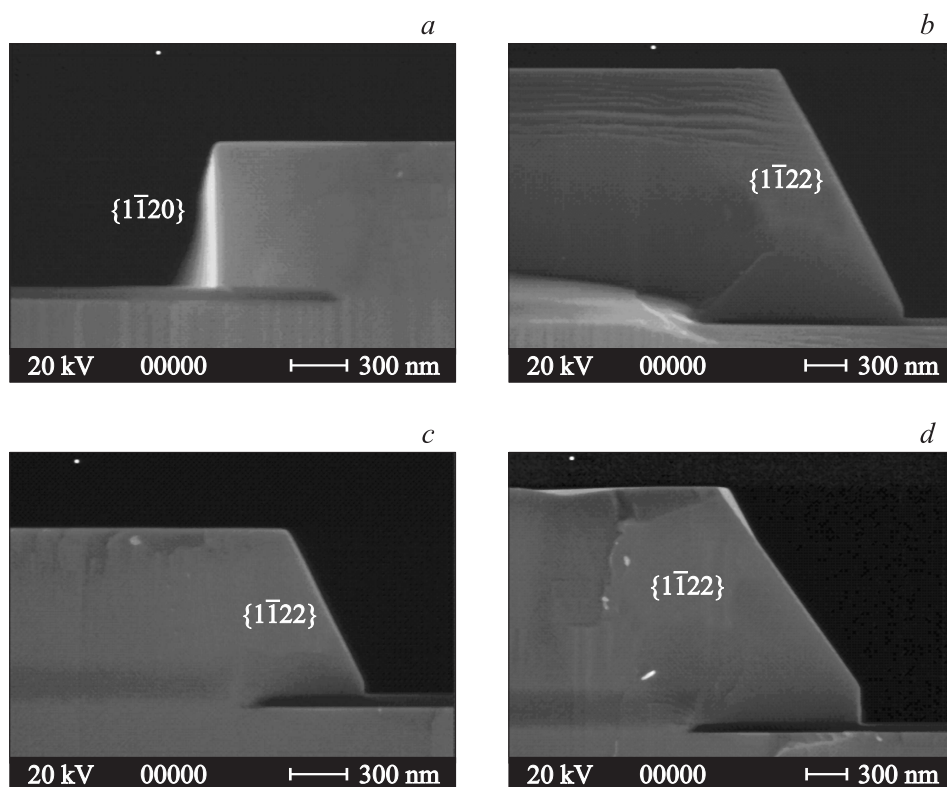


Рис. 3. РЭМ-фотографии структур, выращенных с использованием азот-водородной смеси в качестве несущего газа. Поток галлия, мкмоль/мин: *a*, *b* — 56, *c*, *d* — 84. Ширина маскирующего покрытия между окнами 5 мкм для *a*, *c*, и 40 мкм для *b*, *d*.

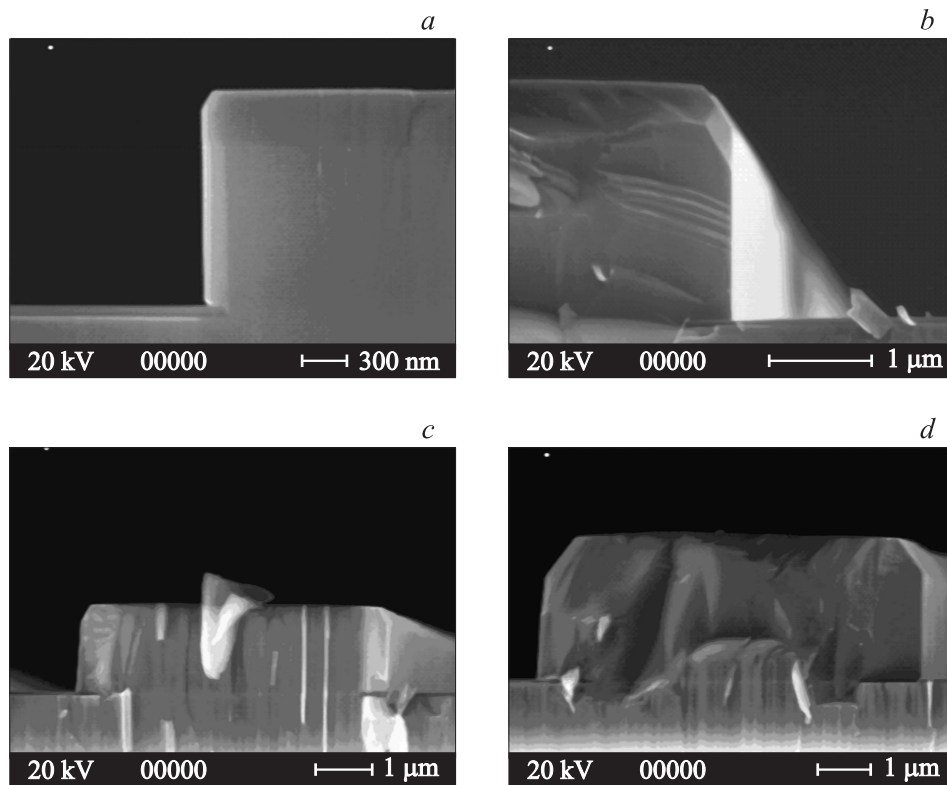


Рис. 4. РЭМ-фотографии структур, выращенных с использованием водорода в качестве несущего газа. Поток галлия, мкм/мин: *a, b* — 56, *c, d* — 156. Ширина маскирующего покрытия между окнами 5 мкм для *a, c* и 40 мкм для *b, d*.

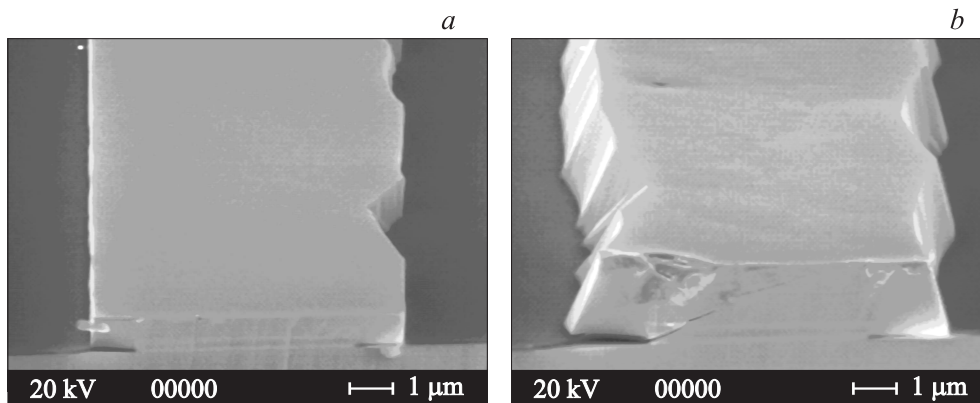


Рис. 5. РЭМ-фотографии структуры, выращенной с использованием азота в качестве несущего газа. Ширина маскирующего покрытия между окнами 5 мкм для (a) и 40 мкм для (b).

Кроме того, наблюдается значительное увеличение скорости латерального роста полосков, что хорошо согласуется с результатами, полученными в работе [10]. При этом с изменением ширины маски прямоугольная огранка переходит в трапецевидную через промежуточные формы с одновременно наблюдаемыми наклонной $\{1\bar{1}22\}$ и вертикальной $\{1\bar{1}20\}$ боковыми гранями (рис. 2). В данном случае изменение огранки можно объяснить большим притоком галлия с маски к грани $\langle 1\bar{1}20 \rangle$ и подавленным обменом галлием с другими гра-

нями ($\{1\bar{1}22\}$ и $\{0001\}$) в азот-водородной атмосфере, вследствие чего эта вертикальная грань начинает расти быстрее наклонной и полосок приобретает трапецевидную форму.

Так как увеличение ширины маски означает увеличение притока галлия с маски к полоску, в третьем эксперименте (структура 3) был увеличен поток ТМГ и пропорционально уменьшено время роста структуры (рис. 3). В этом случае огранка всех полосков, ориентированных вдоль $\langle 1\bar{1}00 \rangle$, стала трапецевидной. Для

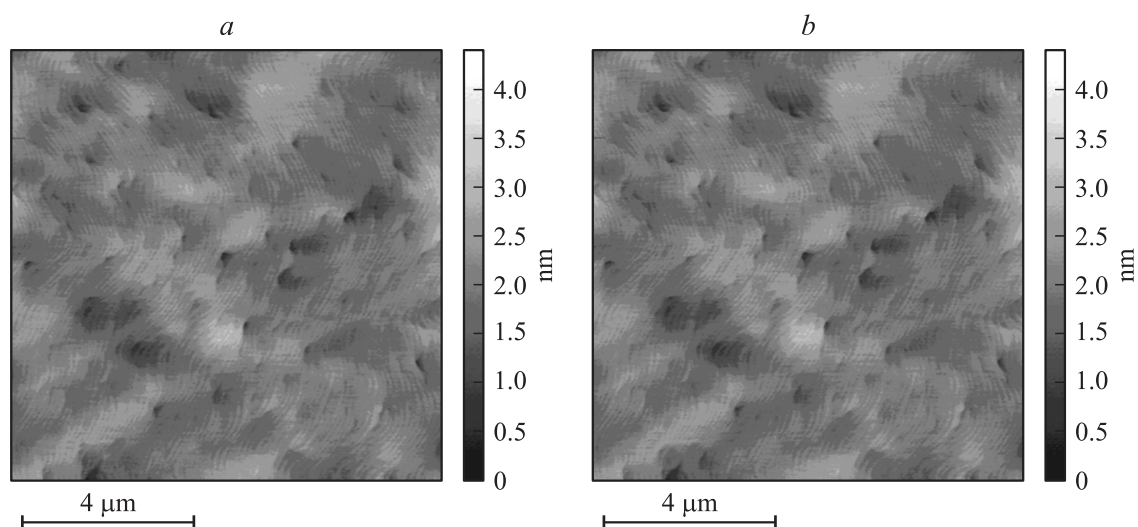


Рис. 6. АСМ-изображения широкого немаскированного поля структур, выращенных с использованием несущего газа: *a* — водорода, *b* — азота.

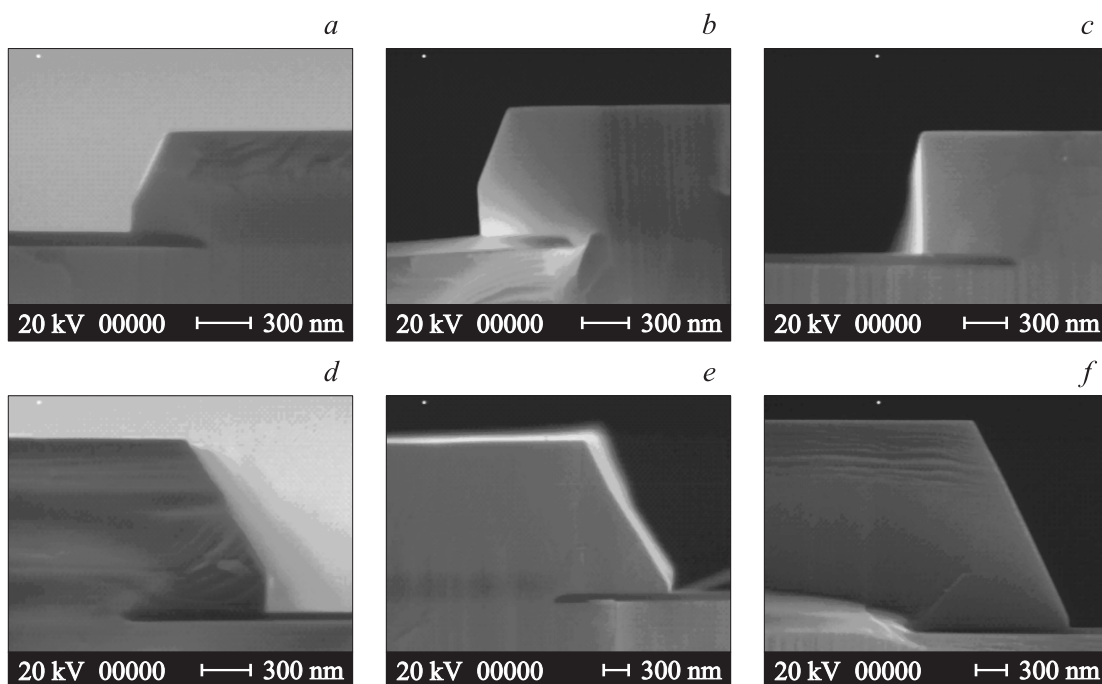


Рис. 7. РЭМ-фотографии структур, выращенных в атмосфере азот-водорода. Время роста, мин: *a, d* — 5, *b, e* — 10, *c, f* — 15. Ширина маскирующего покрытия между окнами 5 мкм для *a, b, c* и 40 мкм для *d, e, f*.

проверки влияния потока галлия на огранку была дополнительно в атмосфере водорода выращена четвертая структура с увеличенным до 156 мкмоль/мин потоком галлия, время роста в этом случае также пропорционально уменьшалось. Огранка полосков при этом по сравнению с первой структурой не изменилась (рис. 4). Таким образом, при добавлении азота в атмосферу реактора поток триметилгаллия начинает существенно влиять на огранку формирующихся полосков, что создает дополнительную возможность управления этим

свойством. При росте в водородной атмосфере поток галлия влияния на огранку полосков не оказывает.

В следующем эксперименте была выращена структура, в которой в качестве несущего газа использовался только азот с потоком 7800 ссст. В этом случае полоски имели также трапециевидную огранку, как и в случае роста в азот-водородной смеси, при этом латеральный рост был еще сильнее. Однако для роста в безводородной атмосфере, так же как и в [10], наблюдалась сильная непланарность боковой стенки (рис. 5), осо-

бенно ярко выраженная для широкой маски. Кроме того, при помощи АСМ на широких открытых участках изучалась морфология поверхности в зависимости от состава атмосферы (рис. 6). Очевиден явный переход от равновесного роста с большой подвижностью атомных ступеней в водородной атмосфере к крайне неравновесному, близкому к трехмерному росту в безводородной атмосфере. Таким образом, полное исключение водорода из атмосферы реактора нежелательно, так как приводит к ухудшению морфологии растущих полосков.

При исследовании влияния потока ТМГ на характер роста необходимо также учитывать, что приток материала к боковым стенкам полоска меняется в процессе эпитаксии за счет увеличения ширины полосков и сокращения ширины маскирующего покрытия между ними. Что еще более существенно, в процессе разрастания полосков увеличивается их поверхность, что изменяет скорость притока материала на единицу площади поверхности, причем по-разному для различных граней. Изучение развития огранки полосков во времени для роста в азот-водородной смеси подтвердили эти предположения. При этом наблюдалось как развитие во времени вертикальной стенки $\{1\bar{1}20\}$ с исчезновением наклонной стенки $\{1\bar{1}22\}$ (рис. 7, *a, c*), так и обратный процесс (рис. 7, *d, f*). Таким образом, результаты всех вышеприведенных экспериментов представляют собой снимки развивающихся со временем процессов. Очевидно, что для развития приборной технологии необходимо или научиться очень хорошо контролировать это развитие, или, что лучше, найти режимы, при которых характер огранки со временем не изменяется.

4. Заключение

В результате проведенной работы исследовано влияние добавления азота в атмосферу реактора на характер роста GaN в полосковых окнах, в частности, на огранку формирующихся полосков. Показано, что при замещении большей части водорода на азот поток галлия в реактор и приток галлия к полоску вдоль маски начинают оказывать существенное влияние на огранку полосков, ориентированных вдоль $\langle 1\bar{1}00 \rangle$, в то же время при росте в водороде такого влияния не обнаружено. При этом рост в атмосфере чистого азота приводит к непланарности боковых стенок, особенно сильной в случае большой ширины маскирующего покрытия между полосками, и ухудшению морфологии широких немаскированных полос. Добавление азота в атмосферу реактора также существенно увеличивает латеральный рост полосков. Кроме того, показано, что форма огранки полоска в общем случае не является стационарной и может изменяться в процессе роста.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 10-02-00821), с использованием оборудования регионального ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“.

Список литературы

- [1] P. Gibart. Rep. Prog. Phys. **67** 667 (2004).
- [2] S. Pearton. GaN and ZnO-based materials and devices (Berlin, Springer-Verlag, 2012).
- [3] В.В. Лундин, Е.Е. Заварин, М.М. Рожавская, С.И. Трошков, А.Ф. Цацуньников. Письма ЖТФ, **37**, (15), 120 (2011).
- [4] K. Hiramatsu, K. Nishiyama, A. Motogaito, H. Miyake, Y. Iyechika, T. Maeda. Phys. Status. Solidi A; **176**, 535 (1999).
- [5] D. Kapolnek, S. Keller, R. Vetury, R.D. Underwood, P. Kozodoy, S.P. Den Baars, U.K. Mishra. Appl. Phys. Lett., **71** (9), 1204 (1999).
- [6] M.D. Craven, S.H. Lim, F. Wu, J.S. Speck, S.P. DenBaars. Appl. Phys. Lett., **81** (7), 1201 (2002).
- [7] D. Kapolnek, R.D. Underwood, B.P. Keller, S. Keller, S.P. Denbaars, U.K. Mishra. J. Cryst. Growth, **170** 7, 340 (1997).
- [8] X.J. Chen, J.S. Hwang, G. Perillat-Merceroz, S. Landis, B. Martin, D. Le Si Dang. J. Eymery, C. Durand. J. Cryst. Growth, **322** (1), 15 (2011).
- [9] В.В. Лундин, Е.Е. Заварин, М.М. Рожавская, А.Е. Николаев, А.В. Сахаров, С.И. Трошков, М.А. Синецын, Д.В. Давыдов, М.М. Кулагина, П.Н. Брунков, А.Ф. Цацуньников. Письма в ЖТФ, **38** (6), 1200 (2012).
- [10] Kazuyuki Tadatomo, Yoichiro Ohuchi, Hiroaki Okagawa, Hirotaka Itoh, Hideto Miyake, Kazumasa Hiramatsu, Hideto Miyake, Kazumasa Hiramatsu. MRS Proc., **537**, G3.1 doi: 10.1557/PROC-537-G3.1 (1998).
- [11] E.V. Yakovlev, R.A. Talalaev, A.V. Kondratyev, A.S. Segal, A.V. Lobanova, W.V. Lundin, E.E. Zavarin, M.A. Sinitsyn, A.F. Tsatsulnikov, A.E. Nikolaev. J. Cryst. Growth, **310**, 4862 (2008).

Редактор Т.А. Полянская

The influence of carrier-gas, trimethylgallium flow and growth time on the features of selective area epitaxy of GaN

M.M. Rozhavskaya, V.V. Lundin, E.E. Zavarin, S.I. Troshkov, P.N. Brunkov, A.F. Tsatsulnikov

loffe Physicotechnical Institute of the Russian Academy of Science, 194021, St. Petersburg, Russia

Abstract We present a study of influence of carrier gas, trimethylgallium flow and growth time on the features of GaN selective area epitaxy in the stripe windows, oriented in $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ crystallographic axis for the different mask area. It is shown that nitrogen addition into the reactor leads to stripes shape transformation for the wide mask ($40\mu\text{m}$) area only from rectangular with vertical $\{1\bar{1}20\}$ sidewalls to trapezoidal with inclined $\{1\bar{1}22\}$ sidewalls. Also under $\text{N}_2\text{-H}_2$ ambient trimethylgallium flow can impact on shape of growing stripes. A significant nonstability of the process is demonstrated, which leads to remarkable changing in cutting of stripe with increase in cross-section.