

06.5;08

Селективный рост методом молекулярно-пучковой эпитаксии массивов нитевидных нанокристаллов GaN на процессированных SiO_x/Si-подложках

© В.О. Гридчин¹, К.П. Котляр¹, Р.Р. Резник², Л.Н. Дворецкая¹, А.В. Парфеньева³,
И.С. Мухин^{1,2}, Г.Э. Цырлин¹⁻⁵

¹ Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет им. Ж.И. Алфёрова РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

³ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

⁴ Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург, Россия

⁵ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: gridchinfo@yandex.ru

Поступило в Редакцию 13 июля 2020 г.

В окончательной редакции 27 июля 2020 г.

Принято к публикации 27 июля 2020 г.

Продemonстрирована возможность селективного роста упорядоченных массивов нитевидных нанокристаллов GaN с помощью молекулярно-пучковой эпитаксии на процессированных методом фотолитографии по микросферическим линзам подложках SiO_x/Si без предварительного формирования затравочных слоев. Исследовано влияние температуры подложки на морфологические свойства полученных массивов нитевидных нанокристаллов. Экспериментально выявлены оптимальные ростовые параметры, обеспечивающие режим селективного роста нитевидных нанокристаллов GaN.

Ключевые слова: GaN, нитевидные нанокристаллы, молекулярно-пучковая эпитаксия, морфологические свойства, селективный рост, микросферная литография.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.21.50194.18463

Одним из основных направлений исследований в области современной физики твердого тела является создание низкоразмерных оптоэлектронных структур на основе III-N полупроводниковых материалов, интегрированных с кремниевой технологией. К таким материалам относятся прежде всего GaN, AlN и InN. Это прямозонные полупроводниковые соединения, обладающие при комнатной температуре шириной запрещенной зоны 0.7 (InN), 3.4 (GaN) и 6.2 eV (AlN), которые формируются преимущественно в кристаллической структуре типа вюрцит [1]. При этом синтез двумерных слоев высокого кристаллического качества на основе таких соединений на поверхности кремниевых подложек затруднен вследствие существенного различия их параметров кристаллических решеток и температурных коэффициентов расширения. Одним из возможных решений данной проблемы является синтез нитевидных нанокристаллов (ННК). ННК — это (квази)одномерные кристаллические наноструктуры, длина которых значительно превышает их диаметр. Благодаря морфологии ННК упругие напряжения, возникающие в синтезируемой структуре, релаксируют на боковых гранях нанокристаллов. Вследствие этого количество дефектов в ННК значительно уменьшается, что приводит к высокому кристаллическому качеству синтезируемого материала [2].

Известно, что синтез III-N ННК на кремнии зачастую сопровождается высокой плотностью нанокристаллов

вплоть до их сращивания [3,4]. Как следствие, это накладывает ограничения на создание радиальных гетеропереходов (типа ядро–оболочка) на основе III-N полупроводниковых материалов. В настоящее время таким гетеропереходам уделяется повышенное внимание. В частности, они способствуют снижению негативного влияния пиннинга уровня Ферми и эффекта Штарка на оптоэлектронные свойства синтезируемых структур [5,6]. Таким образом, активное внимание исследователей уделяется развитию технологий селективного роста упорядоченных массивов III-N ННК.

В соответствии с современными технологиями роста упорядоченные массивы III-N ННК синтезируют на подложках с паттернированной поверхностью. Подготовка таких подложек заключается в создании отверстий в ингибиторном слое (например, SiO_x или Ti), сформированном на поверхности подложки, методом электронно-лучевой литографии. Также на предварительном этапе селективного роста на подложках с паттернированной поверхностью обычно формируют затравочный слой AlN [7,8]. Однако осаждение затравочного слоя AlN перед ростом ННК GaN может негативно сказываться на транспортных свойствах GaN/Si-гетероперехода [9]. В свою очередь недостаток классического подхода к подготовке подложек методом электронно-лучевой литографии заключается в получении малой площади резистивных наноструктур, что обусловлено построчным экспонированием.

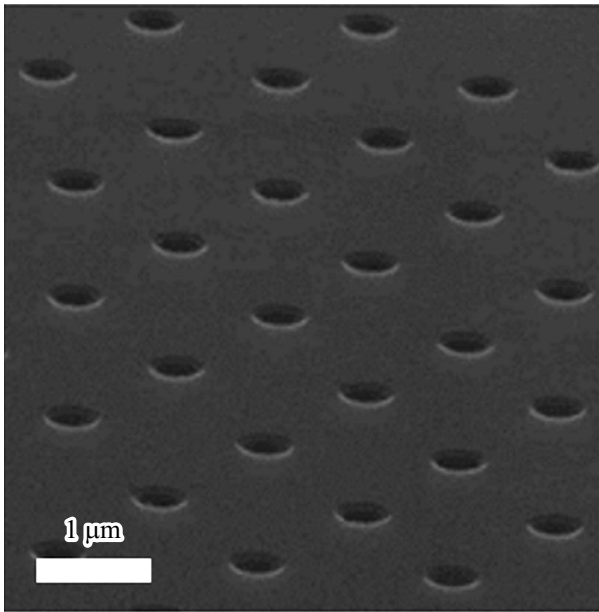


Рис. 1. Типичное РЭМ-изображение поверхности процессированных подложек SiO_x/Si с отверстиями.

С целью уменьшения времени и стоимости подготовки подложек в настоящей работе использовался метод фотолитографии по микросферическим линзам для формирования отверстий в слое SiO_x на поверхности кремния. Такой метод позволяет относительно недорого и быстро изготавливать упорядоченные массивы отверстий на большей площади и контролируемой плотности в ингибиторном слое для последующего роста ННК [10]. В представленной работе было исследовано влияние температуры подложки (T_s) на морфологические свойства массивов ННК GaN, сформированных методом молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) на процессированных подложках SiO_x/Si без использования затравочных слоев AlN.

Эксперименты по росту массивов ННК GaN проводились при использовании установки МПЭ Riber Compact 12, оснащенной эффузионным источником галлия и плазменным источником азота. Морфологические свойства образцов были исследованы с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) Supra 25 Zeiss. В качестве подложек использовались пластины кремния ориентации (111), легированные фосфором. На поверхности кремниевых пластин был сформирован оксид (SiO_x) толщиной 50 nm методом термического прокаливания в атмосфере при температуре 850–950°C. Затем с помощью метода фотолитографии по микросферическим линзам SiO_2 и сухого травления были сформированы отверстия в оксидном слое на Si-подложках [11,12]. На рис. 1 представлено типичное РЭМ-изображение поверхности процессированных подложек SiO_x/Si . Характерный диаметр отверстий составил порядка 0.3 μm, а среднее расстояние между ними — 1 μm при поверхностной плотности 10^8 cm^{-2} , что определялось диа-

метром используемых SiO_2 -микросфер. Далее в рамках данной работы были синтезированы пять образцов с массивами ННК GaN, различающихся между собой только ростовой температурой подложки (T_s). Для этого подготовленные подложки загружались в ростовую камеру и нагревались до 870°C для термической очистки поверхности. В этот момент давление в ростовой камере составляло $7 \cdot 10^{-8}$ Torr. После этого T_s понижали до ростовой и инициировали источник азотной плазмы. T_s образца устанавливалась в диапазоне 810–830°C с шагом 5°C и была постоянной во время каждого ростового процесса. Поток галлия из источника, измеренный с помощью датчика Байярда–Альперта, составлял $2 \cdot 10^{-7}$ Torr. Источник азотной плазмы работал при мощности 450 W с потоком газообразного азота 0.4 sccm. Мощность источника устанавливалась исходя из наибольшей интенсивности свечения плазмы.

Предварительный контроль состояния поверхности образца и процесса формирования ННК в режиме реального времени *in situ* осуществлялся методом дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭО). Через час роста GaN на картинах ДБЭО появлялись объемные рефлексы, соответствующие вюрцитной фазе GaN (рис. 2).

На рис. 3 представлены типичные РЭМ-изображения массивов ННК GaN на процессированных подложках SiO_x/Si , синтезированных при различных T_s . Морфологические свойства синтезированных ННК представлены в таблице. Исследования поверхностной морфологии образцов показали, что в диапазоне ростовых температур 810–820°C ННК GaN формируются как на Si в отверстиях слоя SiO_x , так и на остаточной поверхности SiO_x . При этом ННК в отверстиях в слое SiO_x формируются преимущественно в направлении (111), что свидетельствует об их эпитаксиальной связи с подложкой Si. Средняя поверхностная плотность ННК, сформировавшихся на SiO_x при $T_s = 810\text{--}820^\circ\text{C}$, составляет $2.5 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$, а на Si она равна плотности отверстий $\sim 10^8 \text{ cm}^{-2}$. Как видно из таблицы и представленных на рис. 3

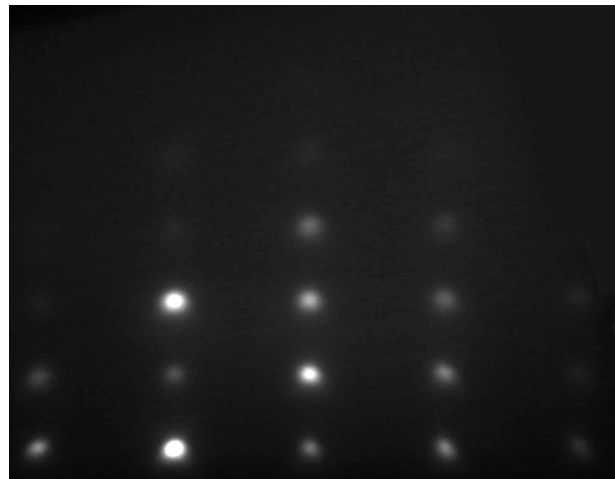


Рис. 2. Типичная картина ДБЭО от ННК GaN через час роста при $T_s = 825^\circ\text{C}$ на процессированных подложках SiO_x/Si .

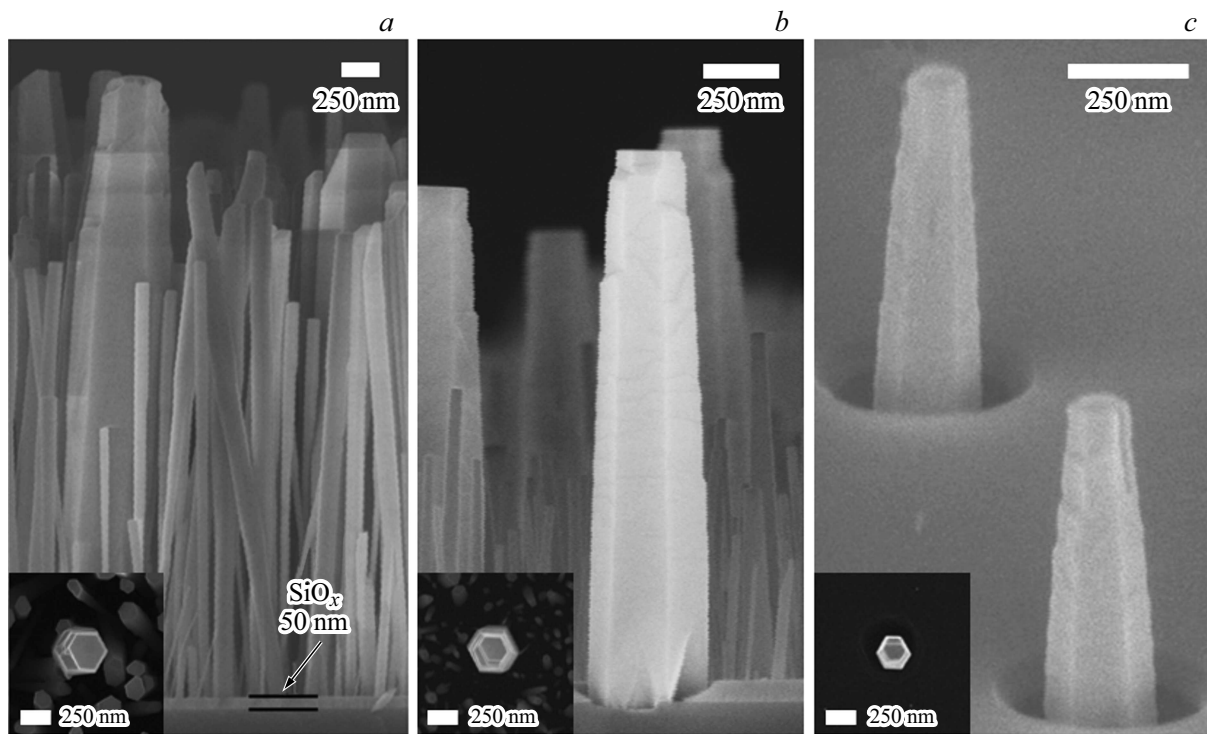


Рис. 3. Типичные РЭМ-изображения ННК GaN, сформированных на процессированных подложках SiO_x/Si при температурах 815 (a), 820 (b) и 825 °C (c). На вставках показаны соответствующие ННК в геометрии „вид сверху“.

РЭМ-изображений, высоты и диаметры ННК на Si, сформировавшихся в отверстиях слоя SiO_x, превышают аналогичные параметры ННК, сформировавшихся непосредственно на SiO_x, в диапазоне от 1.5 до 10 раз соответственно. Это связано с меньшим коэффициентом прилипания Ga (sticking coefficient) на поверхности SiO_x, чем на Si. С увеличением ростовой температуры от 810 до 825 °C диаметры и высоты ННК уменьшаются для наноструктур, сформированных как на Si, так и на SiO_x. Это связано с уменьшением радиальной и аксиальной скоростей роста ННК по причине увеличения десорбции адатомов Ga при повышении температуры. В свою очередь при температуре $T_s = 825^\circ\text{C}$ достигается режим селективного роста ННК GaN, и их формирование наблюдается только в отверстиях в слое SiO_x. Это объясняется увеличением длины поверхностной диффузии адатомов Ga с повышением температуры и, следовательно, увеличением вероятности миграции адатомов, находящихся на поверхности SiO_x, в отверстия. При дальнейшем увеличении ростовой температуры до 830 °C процессы десорбции адатомов Ga начинают преобладать над формированием кристаллитов GaN, и образование ННК не наблюдается. Следует отметить, что полученные результаты качественно совпадают с представленными в работе [7], где селективный рост массивов ННК GaN наблюдался при $T_s = 830^\circ\text{C}$ и использовании Ti-масок для упорядочения.

Таким образом, в работе исследованы температурные зависимости для селективного МПЭ-роста массивов

Морфологические свойства выращенных образцов

| Температура подложки T_s , °C | Высота ННК на Si, μm | Высота ННК на SiO _x , μm | Диаметр ННК на Si, nm | Диаметр ННК на SiO _x , nm |
|---------------------------------|---------------------------------|--|-----------------------|--------------------------------------|
| 810 | 3.4 | 2.77 | 390 | 100 |
| 815 | 2.2 | 1.75 | 370 | 70 |
| 820 | 1.5 | 0.78 | 300 | 30 |
| 825 | 0.7 | — | 230 | — |

ННК GaN. ННК были синтезированы селективно без предварительного формирования буферных или затравочных слоев непосредственно в отверстиях в слое SiO_x на Si-подложках, подготовленных методом фотолитографии по микросферам и сухого травления. Результаты исследований показали, что при МПЭ-росте оптимальная температура подложки с точки зрения морфологии и селективности массивов ННК GaN на процессированных подложках SiO_x/Si составляет 825 °C.

Финансирование работы

Работа по выращиванию структур выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в части государственного задания № 0791-2020-0003. Исследования экспериментальных образцов проведены при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-02-40006 мега). Подготов-

ка кремниевых подложек выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в части государственного задания № 0791-2020-0005.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] *Bi W.W., Kuo H.H., Ku P., Shen B.* Handbook of GaN semiconductor materials and devices. Florida: CRC Press, 2017. 686 p.
- [2] *Дубровский В.Г., Цырли Г.Э., Устинов В.М.* // ФТП. 2009. Т. 43. В. 12. С. 1585–1628. [Пер. версия: 10.1134/s106378260912001x].
- [3] *Consonni V.* // Phys Status Solidi RRL. 2013. V. 7. N 10. P. 699–712. DOI: 10.1002/pssr.201307237
- [4] *Дубровский В.Г., Тимофеева М.А.* // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. В. 2. С. 61–67.
- [5] *Calarco R., Stoica T., Brandt O., Geelhaar L.* // J. Mater. Res. 2011. V. 26. N 17. P. 2157–2168. DOI: 10.1557/jmr.2011.211
- [6] *Fernández-Garrido S., Auzelle T., Lähnemann J., Wimmer K., Tahraoui A., Brandt O.* // Nanoscale Adv. 2019. V. 1. N 5. P. 1893–1900. DOI: 10.1039/c8na00369f
- [7] *Schuster F., Hetzi M., Weisz S., Garrido J.A., Mata M., Magen C., Arbiol J., Stutzmann M.* // Nano Lett. 2015. V. 15. N 3. P. 1773–1779. DOI: 10.1021/nl504446r
- [8] *Roshko A., Brubaker M., Blanchard P., Harvey T., Bertness K.A.* // Crystals. 2018. V. 8. N 9. P. 366. DOI: 10.3390/cryst8090366
- [9] *Bolshakov A.D., Fedorov V.V., Shugurov K.Yu., Mozharov A.M., Sapunov G.A., Shtrom I.V., Mukhin M.S., Uvarov A.V., Cirlin G.E., Mukhin I.S.* // Nanotechnology. 2019. V. 30. N 39. P. 395602. DOI: 10.1088/1361-6528/ab2c0c
- [10] *Zhang Z., Geng C., Hao Z., Wei T., Yan Q.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2016. V. 228. P. 105–122. DOI: 10.1016/j.cis.2015.11.012
- [11] *Dvoretckaia L.N., Mozharov A.M., Fedorov V.V., Bolshakov A.D., Mukhin I.S.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2018. V. 1124. N 2. P. 022042. DOI: 10.1088/1742-6596/1124/2/022042
- [12] *Bolshako A.D., Dvoretckaia L.N., Fedorov V.V., Sapunov G.A., Mozharov A.M., Shugurov K.Y., Shkoldin V.A., Mukhin M.S., Cirlin G.E., Mukhin I.S.* // Semiconductors. 2018. V. 52. N 16. P. 2088–2091. DOI: 10.1134/s1063782618160054