



Politechnika Wroclawska

DZIEDZINA: nauki inżynieryjno-techniczne

DYSCYPLINA: automatyka, elektronika, elektrotechnika i technologie kosmiczne

ROZPRAWA DOKTORSKA

OPRACOWANIE TECHNOLOGII SELEKTYWNEJ EPITAKSJI MOVPE STRUKTUR AlIn DO ZASTOSOWAŃ W PRZYRZĄDACH ELEKTRONICZNYCH

AUTOR:

Michał Stępiak

PROMOTORZY:

Dr hab. inż. Mateusz Wośko

Prof. dr hab. inż. Regina Paszkiewicz

SŁOWA KLUCZOWE: selektywna epitaksja, MOVPE, AlIn, azotek galu

Wrocław, 2024

PODZIĘKOWANIA

Serdecznie dziękuję wszystkim pracownikom Katedry Mikroelektroniki i Nanotechnologii Wydziału Elektroniki, Fotoniki i Mikrosystemów Politechniki Wrocławskiej, z którymi miałem przyjemność pracować, a bez pomocy których ta praca nie mogłaby powstać.

W szczególności dziękuję moim promotorom, prof. dr hab. inż. Reginie Paszkiewicz oraz dr. hab. inż. Mateuszowi Wośko za okazane zaufanie, poświęcony czas, merytoryczne dyskusje i opiekę w trakcie studiów doktoranckich.

Dr Sylwii Owczarek z Instytutu Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Wrocławskiego dziękuję za owocną współpracę w ramach charakteryzacji badanych struktur techniką rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów.

Dziękuję Adzie Bartosik za nieocenioną pomoc przy cyfrowej obróbce obrazów ze skaningowego mikroskopu elektronowego i za motywowanie mnie do ukończenia tej pracy.

Rodzicom dziękuję za zaangażowanie i wszystkie przekazane uwagi.

Badania były współfinansowane przez Narodową Agencję Wymiany Akademickiej w ramach umowy BPN/BSK/2021/1/00035/U/00001, Narodowe Centrum Nauki w ramach projektu OPUS 2022/45/B/ST5/04292 oraz w ramach subwencji Politechniki Wrocławskiej. Utrzymanie infrastruktury badawczej było finansowane w ramach projektu Ministerstwa Edukacji i Nauki nr 36/564935/SPUB/SP/2023. Badania zostały zrealizowane dzięki wskaźnikom produktu i wskaźnikom rezultatu osiągniętym w ramach projektów współfinansowanych przez Unię Europejską przez Europejski Fundusz Rozwoju Regionalnego, przez dofinansowanie z POIG.01.01.02-00-008/08-05 oraz przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach: Programu Badań Stosowanych Grant nr 178782 i Grantu LIDER nr 027/533/L-5/13/NCBR/2014 oraz projektu TECHMATSTRATEG nr 1/346922/4/NCBR/2017.

Praca była realizowana w Katedrze Mikroelektroniki i Nanotechnologii, na Wydziale Elektroniki, Fotoniki i Mikrosystemów Politechniki Wrocławskiej. Charakteryzację badanych warstw techniką rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów przeprowadzono w Instytucie Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Wrocławskiego.

STRESZCZENIE

Związki AIIIIN, do których należą azotek galu (GaN), azotek glinu (AlN) i azotek indu (InN), są powszechnie stosowane w optoelektronice oraz w konstrukcji elementów i układów dużej mocy i wysokiej częstotliwości. Nowoczesne przyrządy elektroniczne często bazują na półprzewodnikowych strukturach przestrzennych, które mogą być wytwarzane przy pomocy dwóch technik. Metoda subtraktywna polega na fizyko-chemicznym trawieniu warstwy półprzewodnikowej, natomiast metoda addytywna zakłada selektywny wzrost struktury epitaksjalnej na częściowo zamaskowanym podłożu. Selektywna epitaksja związków AIIIIN umożliwia skrócenie procesu technologicznego oraz integrację wielu układów optoelektromechanicznych w obrębie jednego podłoża, co sprzyja miniaturyzacji, poprawia stabilność pracy oraz zwiększa sprawność konstruowanych urządzeń elektronicznych. Wytwarzanie struktur przestrzennych techniką selektywnej epitaksji z fazy gazowej z użyciem związków metaloorganicznych (SA-MOVPE) jest trudnym zadaniem, które wiąże się z koniecznością uwzględnienia wielu czynników w procesie technologicznym. Z tego względu selektywna epitaksja związków AIIIIN stanowi aktualny temat badawczy.

Celem pracy było określenie zależności między geometrią i rodzajem materiału warstwy maskującej oraz parametrami procesu MOVPE a profilem struktur epitaksjalnych AIIIIN osadzanych selektywnie. Omówiono zagadnienie selektywności dielektrycznych warstw maskujących SiO_x oraz SiN_x , wytworzonych techniką wspomaganego plazmowo chemicznego osadzania z fazy gazowej (PECVD), oraz warstw maskujących z metali wysokotopliwych (Ti, V, Mo, Ru, W), osadzonych metodą parowania z użyciem wiązki elektronowej. Przedstawiono czynniki warunkujące pasożytniczy wzrost materiału epitaksjalnego na powierzchni maski. Szeroko omówiono zagadnienia stabilności chemicznej i temperaturowej warstw maskujących w trakcie procesu selektywnej epitaksji azotku galu. Przedstawiono zjawisko dekompozycji warstwy epitaksjalnej, katalizowanej przez maskę metaliczną, oraz proces formowania się pasożytniczych warstw maskujących SiO_xN_y na powierzchni podłoża, występujący dla masek z tlenku i azotku krzemu. W ramach rozprawy określono również wpływ geometrii warstwy maskującej na selektywny wzrost struktur przestrzennych AIIIIN, z uwzględnieniem zjawiska krawędziowego oraz zjawiska superpozycji maski (sąsiedztwa okien). Omówiono wyniki badań nad wpływem wybranych parametrów procesu MOVPE na transport masy w selektywnej epitaksji GaN na częściowo zamaskowanym podłożu. Szczególną uwagę poświęcono wyznaczeniu zależności między temperaturą, ciśnieniem i stosunkiem molowym reagentów a długością drogi dyfuzji związków metaloorganicznych i stabilnością warstw maskujących. Na podstawie uzyskanych danych eksperymentalnych opracowano model numeryczny procesu SA-MOVPE, który umożliwił implementację oprogramowania do przeprowadzania symulacji selektywnego wzrostu struktur AIIIIN. Przedstawione w pracy modele matematyczne umożliwiają zarówno wyznaczanie parametrów materiałowych osadzanych struktur, przez dopasowanie wyników symulacji numerycznych do wyników eksperymentalnych, jak również predykcję profilu struktur przyrządowych osadzanych selektywnie dla zastosowanego układu materiałowego, parametrów procesu MOVPE oraz geometrii warstwy maskującej.

ABSTRACT

AIIN compounds that include gallium nitride (GaN), aluminium nitride (AlN), and indium nitride (InN), are commonly applied in the field of optoelectronics and in fabrication of high temperature and frequency devices. Modern electronic devices often consist of 3D structures, which can be produced using two techniques. In top-down architecture, the semiconducting layer is spatially patterned by wet or dry chemical etching, whereas in bottom-up architecture epitaxial structures are grown selectively on a partially masked substrate. Selective epitaxy of AIIN compounds makes possible to shorten the technological process and to integrate many opto-electro-mechanical systems within one semiconductor substrate, affecting the dimensions, stability and efficiency of manufactured electronic devices. The fabrication of 3D structures by selective area metalorganic vapour-phase epitaxy (SA-MOVPE) is a challenging approach. Numerous factors in the technological process have to be addressed. Therefore, selective epitaxy of AIIN compounds is a valid research topic.

The aim of the research was to determine the influence of the geometry and material of the masking layer as well as the parameters of the MOVPE process on the profile of selectively deposited AIIN epitaxial structures. The problem of the mask selectivity was discussed. Both the dielectric masks (SiO_x , SiN_x), fabricated using plasma enhanced chemical vapour deposition (PECVD) technique, and high-melting-point metallic masks (Ti, V, Mo, Ru, W), deposited using electron beam evaporation, were considered. The factors determining the parasitic epitaxial growth on the mask surface were presented. An additional contribution of the author is the study on the chemical and temperature stability of the masking layers during the epitaxy of gallium nitride. It was revealed that metallic mask catalyzes the epitaxial layer decomposition, and that the use of the silicon oxide and silicon nitride masks is associated with the formation of SiO_xN_y parasitic mask on the substrate surface. As part of the dissertation, the influence of the masking layer geometry on the selective growth of 3D AIIN structures was determined, with emphasis on the so-called "edge effect" and mask interference phenomenon (proximity effect). The results of the research on the impact of selected parameters of the MOVPE process on mass transport in GaN selective epitaxy on a partially masked substrate were discussed. Particular attention was given to the relation between temperature, pressure and reagents molar ratio, and the diffusion length of metalorganic precursors and masking layers stability. Based on the experimental data, a numerical model of the SA-MOVPE process was developed, which was used to implement software to perform simulations of selective growth of the AIIN structures. The presented mathematical models enable determination of the material parameters of the deposited structures by comparison of the numerical simulation results with experimental data, as well as the profile prediction of structures deposited selectively, based on the material composition, parameters of the MOVPE process and the masking layers geometry.

SPIS TREŚCI

Spis skrótów i oznaczeń	11
Wstęp	19
1 Motywacja i cele pracy	21
I Selektywna epitaksja z fazy gazowej z użyciem związków metaloorganicznych (SA-MOVPE)	
2 Osadzanie związków AIIIN techniką SA-MOVPE	31
2.1 Epitaksja związków AIIIN	32
2.2 Metody selektywnej epitaksji	41
2.3 Transport masy w selektywnej epitaksji na częściowo zamaskowanym podłożu	44
2.4 Wybrane zastosowania selektywnej epitaksji	52
2.5 Proces technologiczny	56
2.5.1 Opis stanowiska MOVPE do osadzania związków AIIIN	58
2.5.2 Opis stanowiska do osadzania warstw maskujących	58
2.5.3 Zastosowane techniki pomiarowe	59
2.6 Podsumowanie	61
3 Wpływ materiału maski na selektywny wzrost struktur AIIIN	63
3.1 Selektywność	64
3.2 Katalityczny rozkład warstwy epitaksjalnej	71
3.3 Stabilność temperaturowa	79
3.4 Stabilność chemiczna	83
3.5 Wzrost przestrzennych struktur AIIIN	90
3.6 Podsumowanie	92
4 Wpływ geometrii warstwy maskującej na selektywny wzrost struktur AIIIN	95
4.1 Maski mniejszościowe i większościowe	98
4.2 Zjawisko superpozycji maski	107
4.3 Wpływ orientacji krystalograficznej okien w warstwie maskującej na selektywny wzrost struktur AIIIN	119
4.4 Geometria maski a zjawisko pasożytniczego maskowania	122
4.5 Podsumowanie	124
5 Wpływ wybranych parametrów procesu MOVPE na selektywny wzrost struktur AIIIN	127
5.1 Wpływ temperatury na selektywny wzrost struktur AIIIN	129
5.2 Wpływ ciśnienia na selektywny wzrost struktur AIIIN	134
5.3 Wpływ stosunku molowego reagentów na selektywny wzrost struktur AIIIN	138
5.4 Podsumowanie	141
II Modelowanie numeryczne selektywnej epitaksji z fazy gazowej z użyciem związków metaloorganicznych	
6 Modelowanie numeryczne selektywnego wzrostu związków AIIIN techniką MOVPE	145
6.1 Model warstwy granicznej w reaktorach z przepływem stagnacyjnym	146
6.2 Model dyfuzji prekursorów epitaksji w fazie gazowej	148
6.3 Model dyfuzji powierzchniowej prekursorów epitaksji	168
6.4 Modelowanie procesu azotowania maski SiO ₂ w amoniaku	171

6.5	Oprogramowanie do symulacji selektywnego wzrostu związków AIIIN	173
6.6	Podsumowanie	176
	Podsumowanie	177
	Bibliografia	181
	Spis rysunków	193
	Spis tabel	199
III Aneks		
A	Efektywna długość drogi dyfuzji prekursorów SA-MOVPE	203
B	Dyfuzyjność wybranych związków metaloorganicznych galu w wodorze	205

SPIS SKRÓTÓW I OZNACZEŃ

Akronim	– Rozwinięcie (Nazwa w języku angielskim)
AIIBV	– związki półprzewodnikowe III i V grupy głównej układu okresowego pierwiastków
AIIN	– azotki III grupy głównej układu okresowego pierwiastków (ang. <i>group III nitrides</i>)
AFM	– mikroskopia sił atomowych (ang. <i>atomic force microscopy</i>)
API	– interfejs programistyczny aplikacji (ang. <i>application programming interface</i>)
CFD	– numeryczna mechanika płynów (ang. <i>computational fluid dynamics</i>)
CVD	– chemiczne osadzanie z fazy gazowej (ang. <i>chemical vapour deposition</i>)
DC	– prąd stały (ang. <i>direct current</i>)
DFR	– obszar, na którym nie występuje krystalizacja materiału epitaksjalnego (ang. <i>deposition-free region</i>)
DFW	– szerokość obszaru, na którym nie występuje krystalizacja materiału epitaksjalnego (ang. <i>deposition-free width</i>)
DMGa	– dimetylogal (ang. <i>dimethylgallium</i>)
EDS	– energodispersyjna spektroskopia promieniowania rentgenowskiego (ang. <i>energy-dispersive X-ray spectroscopy</i>)
ELO	– lateralny narost epitaksjalny (ang. <i>epitaxial lateral overgrowth</i>)
FEM	– metoda elementów skończonych (ang. <i>finite element method</i>)
FFT	– szybka transformacja Fouriera (ang. <i>fast Fourier transform</i>)
GUI	– graficzny interfejs użytkownika (ang. <i>graphical user interface</i>)
HEMT	– tranzystor o dużej ruchliwości elektronów (ang. <i>high electron mobility transistor</i>)
HMF	– heksagonalny laser mikrościenny (ang. <i>hexagonal microfacet laser</i>)
HT	– wysokotemperaturowy (ang. <i>high temperature</i>)
IR	– podczerwień (ang. <i>infrared</i>)
KMC	– kinetyczna metoda Monte Carlo (ang. <i>Kinetic Monte Carlo</i>)
LT	– niskotemperaturowy (ang. <i>low temperature</i>)
MMGa	– metylogal (ang. <i>monomethylgallium</i>)
MOEMS	– mikrosystemy optoelektromechaniczne (ang. <i>micro-opto-electro-mechanical systems</i>)
MOVPE	– epitaksja z fazy gazowej z użyciem związków metaloorganicznych (ang. <i>metalorganic vapour-phase epitaxy</i>)

Akronim	– Rozwinięcie (Nazwa w języku angielskim)
MQW	– wielokrotne studnie kwantowe (ang. <i>multiple quantum wells</i>)
PDE	– równania różniczkowe cząstkowe (ang. <i>partial differential equations</i>)
PECVD	– wspomagane plazmowo chemiczne osadzanie z fazy gazowej (ang. <i>plasma enhanced chemical vapour deposition</i>)
PVD	– fizyczne osadzanie z fazy gazowej (ang. <i>physical vapour deposition</i>)
SAE	– selektywna epitaksja (ang. <i>selective area epitaxy</i>)
SA-MOVPE	– selektywna epitaksja z fazy gazowej z użyciem związków metaloorganicznych (ang. <i>selective area metalorganic vapour-phase epitaxy</i>)
SCM	– skaningowa mikroskopia pojemnościowa (ang. <i>scanning capacitance microscopy</i>)
SEM	– skaningowa mikroskopia elektronowa (ang. <i>scanning electron microscopy</i>)
SSRM	– skaningowa mikroskopia rezystancji rozproszonej (ang. <i>scanning spreading resistance microscopy</i>)
TMAI	– trimetyloglin (ang. <i>trimethylaluminium</i>)
TMIn	– trimetyloind (ang. <i>trimethylindium</i>)
TMGa	– trimetylogal (ang. <i>trimethylgallium</i>)
UHV	– bardzo wysoka próżnia (ang. <i>ultra high vacuum</i>)
UML	– zunifikowany język modelowania (ang. <i>unified modeling language</i>)
UV	– ultrafiolet (ang. <i>ultraviolet</i>)
VIS	– światło widzialne (ang. <i>visible light</i>)
XPS	– rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (ang. <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>)

Symbol	Wyjaśnienie (Nazwa w języku angielskim) [Jednostka]
a, c	– stałe sieci krystalicznej [Å]
A	– pole powierzchni [μm^2]
A_m	– pole powierzchni warstwy maskującej [μm^2]
A_w	– pole powierzchni odsłoniętego fragmentu podłoża epitaksjalnego (okna w warstwie maskującej) [μm^2]
b	– współczynnik ugięcia pasm (ang. <i>bowing parameter</i>) [eV]
B₁, B₂	– współczynniki proporcjonalności izotermy adsorpcji Langmuira-Hinshelwooda [Pa^{-1}]
C	– pojemność elektryczna [F]
C_p	– ciepło właściwe przemiany izobarycznej [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]
d	– średnica pojedynczego otworu wylotowego w głowicy homogenizującej [mm]; odległość [μm]
D	– współczynnik dyfuzji (dyfuzyjność) [$\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$]
D_v	– współczynnik dyfuzji w fazie gazowej [$\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$]
D_s	– współczynnik dyfuzji powierzchniowej [$\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$]
Da	– druga liczba Damköhlera
E₀	– energia wiązki elektronowej [keV]
E_A	– energia aktywacji [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$]
E_c	– energia jonizacji [keV]
E_g	– przerwa energetyczna [eV]
EGF	– współczynnik wzrostu krawędziowego (ang. <i>edge growth factor</i>) [$\mu\text{m}\cdot\mu\text{m}^{-1}$]
f_D	– czynnik korekcyjny dyfuzyjności mieszaniny gazów w modelu Chapmana-Enskog
F	– siła [N]
g	– przyspieszenie grawitacyjne [$\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$]
Gr	– liczba Grashofa
GR	– szybkość wzrostu (ang. <i>growth rate</i>) [$\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$]
GRE	– współczynnik przyspieszenia wzrostu (ang. <i>growth rate enhancement</i>)
h	– grubość warstwy [nm]; wysokość struktury [nm]
h_c	– krytyczna grubość warstwy epitaksjalnej [nm]
I	– natężenie prądu elektrycznego [A]; intensywność składowej widma XPS [j.u.]
IMPF	– średnia droga swobodna fotoelektronów rozproszonych niesprężysto (ang. <i>inelastic mean free path</i>) [nm]
J	– gęstość strumienia dyfuzji [$\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$]
J_a	– gęstość strumienia adsorpcji prekursorów epitaksji [$\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$]

Symbol	Wyjaśnienie (Nazwa w języku angielskim) [Jednostka]
J_d	— gęstość strumienia desorpcji prekursorów epitaksji [$\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$]
J_s	— gęstość strumienia dyfuzji powierzchniowej zaadsorbowanych prekursorów epitaksji [$\text{mol}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$]
k	— stała szybkości heterogenicznych reakcji powierzchniowych na jednostkę koncentracji objętościowej gazowych prekursorów epitaksji nad powierzchnią podłoża [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$]
k_o	— czynnik przedeksponencjalny równania Arrheniusa [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$]
k_a	— stała szybkości adsorpcji molekuł z fazy gazowej na powierzchnię podłoża [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$]
k_B	— stała Boltzmanna [$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$]
k_{cn}	— stała szybkości azotowania sieci SiO ₂ [s^{-1}]
k_d	— stała szybkości desorpcji adatomów z powierzchni podłoża [s^{-1}]
k_e	— wypadkowa stała szybkości temperaturowej dekompozycji i trawienia warstwy epitaksjalnej w gazie nośnym [$\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$]
k_i	— stała szybkości wbudowywania zaadsorbowanych adatomów w kryształ objętościowy [$\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$]
k_{nc}	— stała szybkości odtwarzania cząsteczek amoniaku [s^{-1}]
k_{nm}	— stała szybkości nukleacji materiału epitaksjalnego na powierzchni warstwy maskującej [s^{-1}]
k_{nw}	— stała szybkości nukleacji materiału epitaksjalnego na odsłoniętej powierzchni podłoża epitaksjalnego [s^{-1}]
l	— długość okna wytrawionego w warstwie maskującej [μm]
L	— odległość między powierzchnią głowicy homogenizującej a podłożem epitaksjalnym [mm]
m	— szerokość warstwy maskującej [μm]
m_i	— szerokość wewnętrznej warstwy maskującej [μm]
m_o	— szerokość zewnętrznej warstwy maskującej [μm]
M	— masa molowa [$\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$]
n	— współczynnik załamania światła; ilość substancji [mol]
N	— liczba atomów lub cząsteczek; liczba otworów wylotowych w głowicy homogenizującej
N_A	— liczba Avogadra [mol^{-1}]
p	— ciśnienie [Pa]
p_{III}	— ciśnienie parcjalne reagentów III grupy głównej układu okresowego pierwiastków [Pa]
P(A)	— prawdopodobieństwo zdarzenia A [%]

Symbol	– Wyjaśnienie (Nazwa w języku angielskim) [Jednostka]
Pe	– masowa liczba Pécleta
Q	– natężenie przepływu gazów przez głowicę homogenizującą [$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$]
Q_{III}	– natężenie przepływu reagentów III grupy głównej układu okresowego pierwiastków przez głowicę homogenizującą [$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$]
R	– uniwersalna stała gazowa [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]
Re	– liczba Reynoldsa
s_p	– czułość baryczna współczynnika wzrostu krawędziowego [$\mu\text{m} \cdot \mu\text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$]
s_T	– czułość termiczna współczynnika wzrostu krawędziowego [$\mu\text{m} \cdot \mu\text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]
S	– selektywność procesu osadzania z fazy gazowej
S_a	– średnie arytmetyczne odchylenie wysokości nierówności powierzchni od płaszczyzny odniesienia [nm]
S_q	– średnie kwadratowe odchylenie wysokości nierówności powierzchni od płaszczyzny odniesienia [nm]
t	– czas [s]
T	– temperatura [K]
T[*]	– temperatura bezwymiarowa
T_o	– temperatura cieczy chłodzącej głowicę homogenizującą [K]
T_b	– temperatura wrzenia [K]
T_m	– temperatura topnienia [K]
T_s	– temperatura podłoża epitaksjalnego [K]
U	– napięcie elektryczne [V]
v_o	– prędkość wylotowa gazów z głowicy homogenizującej [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]
v_s	– nasycona prędkość unoszenia nośników ładunku [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]
v_t	– szybkość ruchów termicznych [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]
V	– objętość [m^3]
V_b	– objętość molowa w temperaturze wrzenia [$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$]
w	– szerokość okna wytrawionego w warstwie maskującej [μm]
x	– ułamek molowy
x_o	– długość drogi wymiany atomowej [nm]

<i>Symbol</i>	<i>Wyjaśnienie (Nazwa w języku angielskim) [Jednostka]</i>
α	— liniowy współczynnik rozszerzalności cieplnej [K^{-1}]
β	— objętościowy współczynnik rozszerzalności cieplnej [K^{-1}]
γ	— temperaturowy współczynnik dyfuzyjności
γ_1	— skośność
γ_2	— kurtoza
δ	— grubość warstwy granicznej w wertykalnym reaktorze epitaksjalnym z przepływem stagnacyjnym [μm]; błąd względny [%]
δ'	— grubość warstwy granicznej w wertykalnym reaktorze epitaksjalnym z przepływem stagnacyjnym w selektywnej epitaksji [μm]
ε	— wydajność procesu selektywnej epitaksji; głębokość studni potencjału Lennarda-Jonesa [eV]
ε_r	— względna przenikalność elektryczna
η	— współczynnik przyłgnięcia (ang. <i>sticking coefficient</i>)
θ	— stopień pokrycia powierzchni przez atomy lub cząsteczki adsorbatu; współczynnik wypełnienia maski
θ_{cr}	— graniczny współczynnik wypełnienia maski
κ	— przewodność cieplna [$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$]
λ	— długość fali promieniowania elektromagnetycznego [nm]
λ_{eff}	— efektywna długość drogi dyfuzji prekursorów epitaksji w fazie gazowej (ang. <i>effective diffusion length</i>) [μm]
λ_s	— długość drogi dyfuzji powierzchniowej [μm]
λ_t	— długość drogi termodyfuzji (ang. <i>thermal diffusion length</i>) [μm]
Λ	— współczynnik sprzężenia maski
μ	— ruchliwość nośników [$cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$]; lepkość dynamiczna [$Pa \cdot s$]
ν	— współczynnik Poissona; lepkość kinematyczna [$m^2 \cdot s^{-1}$]
ξ	— hipotetyczna szerokość przykrawędziowego obszaru struktury epitaksjalnej znajdującego się w zasięgu dyfuzji powierzchniowej reagentów zaadsorbowanych na powierzchni warstwy maskującej [μm]
ρ	— gęstość [$kg \cdot m^{-3}$]
σ	— odległość między cząsteczkami, dla której energia potencjalna oddziaływań wynosi zero [Å]; bilans dysocjacji-odtworzenia związków azotujących [$mol \cdot m^{-3} s^{-1}$]

<i>Symbol</i>	<i>– Wyjaśnienie (Nazwa w języku angielskim) [Jednostka]</i>
τ	– czas trwania impulsu laserowego [s]; średni czas przebywania zaadsorbowanych cząsteczek lub atomów na określonej powierzchni [s]
φ, φ_v	– objętościowa koncentracja gazowych prekursorów epitaksji [$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$]
φ_{vs}	– objętościowa koncentracja gazowych prekursorów epitaksji przy powierzchni podłoża [$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$]
φ_o	– objętościowa koncentracja gazowych prekursorów epitaksji nad warstwą graniczną [$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$]
φ_{\max}	– maksymalna rozpuszczalność NH_3 w SiO_2 w stanie równowagi termodynamicznej [$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$]
φ_s	– powierzchniowa koncentracja zaadsorbowanych prekursorów epitaksji [$\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$]
ψ	– energia potencjalna oddziaływań międzycząsteczkowych [eV]
Ω_D	– całka zderzeniowa

Minęły już przeszło trzy dekady od czasu, gdy w 1992 roku zaprezentowano pierwszą działającą homozłączową diodę elektroluminescencyjną wykonaną z azotku galu (GaN), emitującą promieniowanie w zakresie światła niebieskiego. Znaczenie pionierskich badań nad źródłami promieniowania niebieskiego uznała Królewska Szwedzka Akademia Nauk przyznając w 2014 roku Isamu Akasakiemu, Hiroshi Amano oraz Shūji Nakamura Nagrodę Nobla w dziedzinie fizyki. Decyzję uzasadniono możliwością zastosowania niebieskich diod elektroluminescencyjnych w konstrukcji jasnych i energooszczędnych źródeł światła białego¹. Od tego czasu azotki III grupy głównej układu okresowego pierwiastków (AIIIN) ugruntowały swoją pozycję wśród materiałów wykorzystywanych do wytwarzania elementów elektronicznych i optoelektronicznych; uzupełniając lukę wynikającą z ograniczeń technologii krzemowej.

Podstawową techniką wytwarzania struktur AIIIN, na potrzeby konstrukcji przyrządów półprzewodnikowych, jest epitaksja z fazy gazowej z użyciem związków metaloorganicznych (ang. *metalorganic vapour-phase epitaxy*, MOVPE). Jej szczególny wariant, zakładający osadzanie związków AIIIN na częściowo zamaskowanym podłożu (tzw. epitaksja selektywna), umożliwia przestrzenne formowanie struktur przyrządowych bez udziału procesów fizykochemicznego trawienia warstwy epitaksjalnej. Zastosowanie w tej metodzie warstw blokujących nukleację materiału epitaksjalnego utrudnia projektowanie procesu technologicznego. Szereg czynników ma wpływ na selektywny wzrost struktur AIIIN. Podczas projektowania procesu technologicznego należy uwzględnić zarówno warunki panujące w komorze reaktora (m.in. ciśnienie, temperaturę, stosunek molowy reagentów gazowych), jak również parametry materiałowe i geometrię wzoru warstwy maskującej. Zrozumienie procesów mających wpływ na przestrzenny profil wytwarzanych warstw półprzewodnikowych jest niezbędne do opracowania technologii selektywnej epitaksji MOVPE struktur przyrządowych o powtarzalnych parametrach.

Wraz z rozwojem metod numerycznych zaczęto opracowywać modele matematyczne opisujące transport prekursorów wzrostu epitaksjalnego w komorze reaktora. Modele dyfuzji reagentów w fazie gazowej oraz dyfuzji po powierzchni maski mogą być wykorzystane na dwa sposoby. Pierwsze zastosowanie umożliwia wyznaczenie parametrów materiałowych osadzanych struktur metodą pośrednią, przez dopasowanie wyników symulacji numerycznych do wyników eksperymentalnych. Podstawowym parametrem szacowanym tą techniką jest efektywna długość drogi dyfuzji związków metaloorganicznych. Drugie zastosowanie obejmuje predykcję profilu struktur AIIIN osadzanych selektywnie na podstawie zadanego układu materiałowego, parametrów procesu MOVPE oraz geometrii warstwy maskującej. Opracowanie oprogramowania do przeprowadzania symulacji numerycznych jest odpowiedzią na zapotrzebowanie rynkowe na programy komputerowe umożliwiające projektowanie procesu technologicznego selektywnej epitaksji struktur AIIIN.

Praca składa się z dwóch zasadniczych części i jest podzielona na sześć rozdziałów. Część pierwsza obejmuje podsumowanie obecnego stanu wiedzy oraz opis wyników badań przeprowadzonych przez autora nad selektywną epitaksją z fazy gazowej z użyciem związków metaloorganicznych (ang. *selective area metalorganic vapour-phase epitaxy*, SA-MOVPE). Druga część pracy zawiera opis modeli matematycznych oraz zaimplementowanego oprogramowania do symulacji selektywnego wzrostu struktur AIIIN. Zaprezentowane w części drugiej modele numeryczne były

¹ oryg. ang. *for the invention of efficient blue light-emitting diodes which has enabled bright and energy-saving white light sources*

opracowywane równolegle do prowadzonych badań eksperymentalnych, co umożliwiło wyznaczenie parametrów materiałowych osadzanych struktur.

W pierwszym rozdziale pracy przedstawiono przesłanki do podjęcia badań; sformułowano tezę i cele badawcze.

Rozdział drugi stanowi wprowadzenie do techniki SA-MOVPE osadzania związków półprzewodnikowych AIIIN. Omówione zostały podstawowe właściwości azotków III grupy głównej układu okresowego pierwiastków oraz proces epitaksji z fazy gazowej z użyciem związków metaloorganicznych. W dalszej części rozdziału dokonano klasyfikacji metod selektywnej epitaksji oraz przeanalizowano mechanizmy transportu masy w selektywnej epitaksji na częściowo zamaskowanym podłożu. Rozdział drugi zakończono przeglądem wybranych zastosowań technologii SA-MOVPE w konstrukcji przyrządów elektronicznych oraz opisem aparatury technologicznej i zastosowanych technik pomiarowych.

W rozdziale trzecim zaprezentowano wyniki badań prowadzonych przez autora rozprawy nad wpływem składu materiałowego maski na selektywny wzrost struktur AIIIN. Epitaksja prowadzona była z wykorzystaniem masek dielektrycznych SiO_x oraz SiN_x , jak również masek wykonanych z wybranych metali wysokotopliwych (Ti, V, Mo, Ru, W). Omówione zostały kolejno: selektywność warstw maskujących, zjawisko katalitycznego rozkładu warstwy epitaksjalnej oraz stabilność temperaturowa i chemiczna badanych materiałów. Otrzymane wyniki porównano z danymi literaturowymi. W końcowej części rozdziału zaproponowano potencjalne zastosowania opisanych zjawisk w wytwarzaniu struktur przestrzennych AIIIN.

Rozdział czwarty stanowi opis wyników badań prowadzonych przez autora nad wpływem geometrii warstwy maskującej na selektywny wzrost struktur AIIIN. Określono zależność między stopniem zamaskowania podłoża a profilem osadzanych warstw półprzewodnikowych. W szczególności omówiono efekt superpozycji maski (sąsiedztwa okien) oraz efekt krawędziowy w selektywnej epitaksji azotku galu i zaproponowano metody minimalizacji wpływu tych zjawisk na wzrost struktur przyrządowych.

W rozdziale piątym przeanalizowano wpływ wybranych parametrów procesu MOVPE na selektywny wzrost struktur AIIIN, przy czym szczególną uwagę poświęcono temperaturze podłoża, ciśnieniu w komorze reaktora epitaksjalnego oraz stosunkowi molowemu reagentów III i V grupy głównej układu okresowego pierwiastków. Przedstawiono zależności między parametrami procesu a efektywną długością drogi dyfuzji prekursorów metaloorganicznych oraz omówiono stabilność dielektrycznych warstw maskujących w szerokim zakresie parametrów procesu MOVPE.

W rozdziale szóstym przedstawiono modele matematyczne zastosowane do przeprowadzenia symulacji numerycznych selektywnego wzrostu warstw epitaksjalnych oraz zjawiska azotowania maski SiO_2 w amoniaku. Rozdział zakończono opisem zaimplementowanego oprogramowania umożliwiającego predykcję profilu struktur AIIIN osadzanych selektywnie.

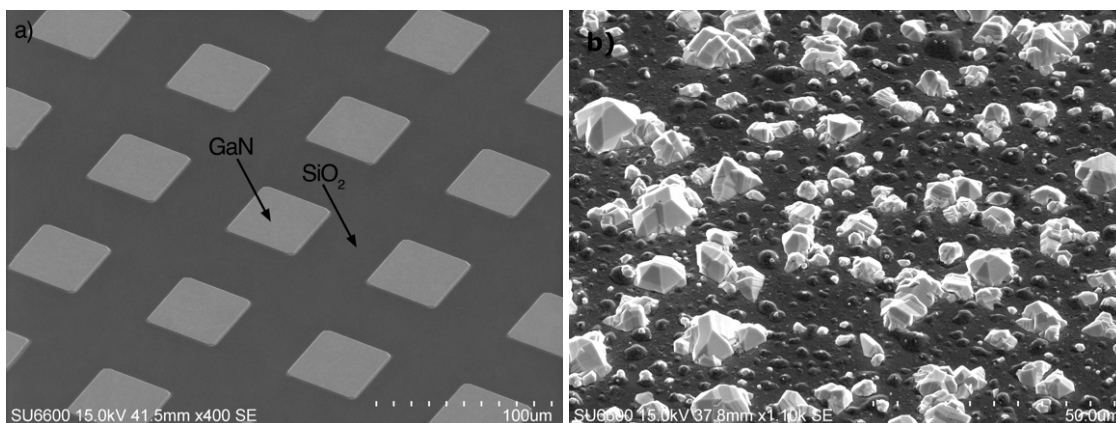
Wnioski końcowe z uzyskanych wyników badań zamieszczono w podsumowaniu pracy.

MOTYWACJA I CELE PRACY

W procesie produkcji nowoczesnych przyrządów elektronicznych konieczne jest wytwarzanie półprzewodnikowych struktur przestrzennych, jak np. rowki U- lub V-kształtne, struktury typu mesa, belki, membrany, matryce nanodrutów czy falowody planarne. W technologii półprzewodnikowej zasadniczo stosuje się dwa podejścia do wytwarzania struktur tego typu. Metoda subtrakcyjna zakłada formowanie przestrzenne warstwy półprzewodnikowej za pomocą trawienia fizykochemicznego, co może prowadzić do powstawania pasożytniczych kanałów przewodzących, a w rezultacie do zmniejszenia sprawności wytworzonych urządzeń elektronicznych [1]. W metodzie addytywnej natomiast prowadzi się selektywny wzrost warstwy półprzewodnikowej; osiągany dzięki zastosowaniu warstwy maskującej. Wytwarzane tą metodą struktury przestrzenne umożliwiają integrację wielu układów optoelektromechanicznych w obrębie jednego podłoża, co przekłada się m.in. na miniaturyzację, dużą stabilność i sprawność konstruowanych urządzeń elektronicznych [2, 3].

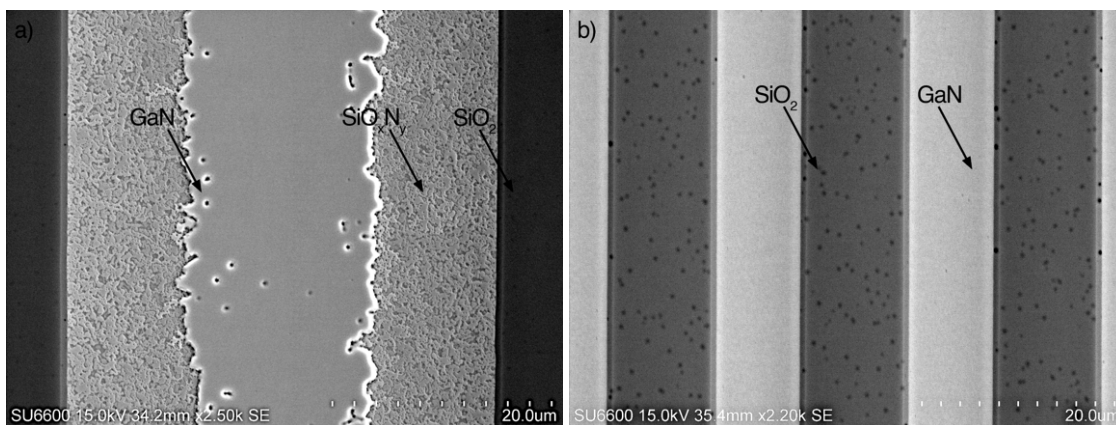
Wykorzystanie techniki epitaksji z fazy gazowej z użyciem związków metaloorganicznych do wytwarzania struktur przestrzennych materiałów AIIIN metodą addytywną jest trudnym zadaniem, które wiąże się z koniecznością uwzględnienia wielu czynników w procesie technologicznym. Podstawowym problemem jest dobór warstwy maskującej do osadzanego materiału oraz parametrów procesu epitaksji. Aby możliwe było wytwarzanie dobrej jakości struktur półprzewodnikowych, maska musi spełniać szereg wymagań, z których najważniejszymi są duża selektywność wzrostu warstwy epitaksjalnej oraz stabilność w trakcie procesu MOVPE. Krystalizacja powinna zachodzić wyłącznie na odsłoniętych fragmentach podłoża (rys. 1.1a). W praktyce materiały stosowane jako warstwa maskująca wykazują różny stopień selektywności. Niewłaściwy dobór układu materiałowego może prowadzić do wzrostu polikryształów o zróżnicowanej wielkości i zagęszczeniu na powierzchni maski (rys. 1.1b). Selektywność odnosi się również do procesu trawienia warstwy maskującej. Odczynniki trawiące powinny być neutralne chemicznie względem osadzonego związku AIIIN lub przynajmniej cechować się wielokrotnie mniejszą szybkością trawienia struktury epitaksjalnej niż warstwy maskującej. W procesie selektywnej epitaksji związków AIIIN jako warstwę maskującą najczęściej stosuje się tlenki i azotki krzemu (SiO_x , SiN_x) [2, 4–13] lub metale wysokotopliwe, jak np. wolfram, tytan czy molibden [5, 14–19]. Maski dielektryczne charakteryzują się większą selektywnością wzrostu i lepszą jakością powierzchni uzyskiwanej warstwy epitaksjalnej w porównaniu do masek metalicznych [20]. Jednakże w ramach badań prowadzonych przez autora wykazano, że warstwy SiO_x i SiN_x wytworzone techniką wspomaganego plazmowo chemicznego osadzania z fazy gazowej (ang. *plasma enhanced chemical vapour epitaxy*, PECVD) są niestabilne termicznie w warunkach osadzania azotku galu, co może prowadzić do powstawania pasożytniczych warstw maskujących SiO_xN_y na powierzchni podłoża (rys. 1.2a) [21–23].

Poza dużą selektywnością wybrany materiał maski powinien charakteryzować się również dobrą adhezją do podłoża oraz stabilnością w warunkach procesu MOVPE. Zjawiska pasożytnicze dotyczące maski mogą mieć różny charakter. Na rysunku 1.2b przedstawiono maskę z dwutlenku krzemu użytą w procesie selektywnego osadzania azotku galu. Widoczne są nanoklastry krzemu



Rysunek 1.1. Selektowność warstw maskujących w epitaksji azotku galu (obraz SEM) [prace własne]:
 (a) maska z dwutlenku krzemu (duża selektywność);
 (b) maska molibdenowa (mała selektywność; polikrystaliczny wzrost azotku galu na powierzchni maski)

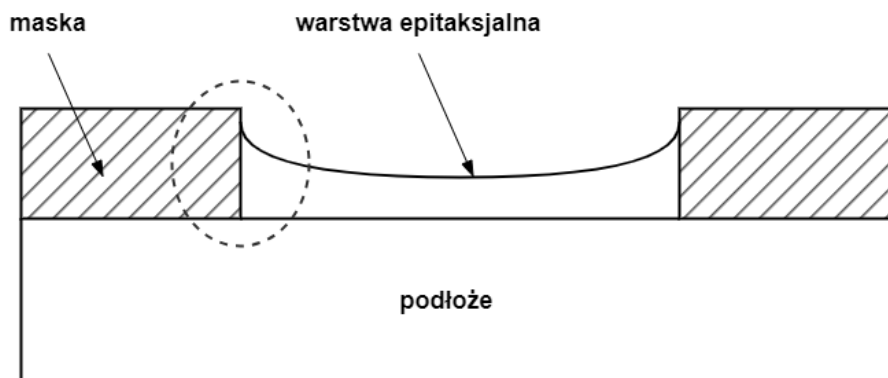
powstałe w wyniku segregacji faz i rekrytalizacji tlenku w trakcie azotowania warstwy w atmosferze amoniaku w temperaturze 1045°C. Ponadto materiał maski nie może katalizować rozkładu warstwy epitaksyjnej. Wykazano, że selektywne osadzanie azotku galu z wykorzystaniem maski wolframowej skutkuje dekompozycją warstwy epitaksyjnej znajdującej się pod maską [24–26].



Rysunek 1.2. Termiczna dekompozycja maski SiO₂ (obraz SEM) [prace własne]:
 (a) efekt pasożytniczego maskowania (azotowanie produktów rozkładu tlenku);
 (b) nanoklastery krzemu w sieci krystalicznej SiO₂ powstałe w trakcie wysokotemperaturowego wygrzewania w atmosferze amoniaku

Poza trudnościami związanymi z doбором materiału maski, selektywna epitaksja na częściowo zamaskowanym podłożu wiąże się z licznymi komplikacjami podczas wzrostu samej struktury półprzewodnikowej. Przykład stanowi zjawisko nazywane efektem krawędziowym (ang. *edge effect*), polegające na szybszej krystalizacji materiału epitaksyjnego przy krawędzi maski [6] (rys. 1.3), co prowadzi do powstawania niejednorodnego profilu osadzonej warstwy. Zjawisko to wynika z dyfuzyjnego charakteru transportu reagentów w obszar okien w warstwie maskującej. Dominującym mechanizmem transportu masy w procesie selektywnej epitaksji metodą MOVPE jest dyfuzja w fazie gazowej, co zostało wykazane eksperymentalnie przez M. Gibbona w 1993 roku w ramach badań nad selektywnym wzrostem fosorku indu (InP) [7]. Przy odpowiednim doborze materiałów i parametrów procesu adsorpcja zachodzi wyłącznie w oknach wytrawionych w warstwie maskującej, prowadząc do powstawania gradientu koncentracji objętościowej prekur-

sorów gazowych nad zamaskowanymi i odsłoniętymi fragmentami podłoża. W efekcie następuje przepływ masy znad powierzchni maski w okna, gdzie zachodzi krystalizacja.



Rysunek 1.3. Efekt krawędziowy w selektywnej epitaksji z fazy gazowej na częściowo zamaskowanym podłożu (schemat ideowy). Zaznaczony obszar zwiększonej akumulacji materiału epitaksjalnego przy krawędzi maski

Równanie (1.1) opisuje tak zwaną efektywną długość drogi dyfuzji prekursorów w fazie gazowej λ_{eff} . Określa ona średnią odległość, jaką hipotetycznie mogą przebyć molekuły reagentów, zanim zostaną zaadsorbowane i wbudowane w rosnącą warstwę krystaliczną [2, 8–10].

$$\lambda_{eff} = Dk^{-1}, \quad (1.1)$$

gdzie D – dyfuzyjność reagentów w fazie gazowej; k – stała szybkości heterogenicznych reakcji powierzchniowych na jednostkę koncentracji objętościowej gazowych prekursorów epitaksji nad powierzchnią podłoża. Długość drogi dyfuzji zależy zarówno od rodzaju osadzanego materiału i podłoża, jak i od parametrów procesu MOVPE, takich jak ciśnienie czy temperatura [2]. Warstwa epitaksjalna rośnie równomiernie, gdy odległość między krawędzią maski a środkiem okna jest znacznie mniejsza niż efektywna długość drogi dyfuzji prekursorów. W przeciwnym wypadku szybkość krystalizacji maleje ze wzrostem odległości od krawędzi maski.

Jednorodny front krystalizacji warstwy jest niezbędny do otrzymania ciągłej metalizacji pod kontakty elektryczne oraz do zapewnienia ścisłego dopasowania między współpracującymi komponentami urządzeń półprzewodnikowych. Z tego względu ważne jest, z punktu widzenia technologii selektywnej epitaksji, wyznaczanie efektywnej długości drogi dyfuzji prekursorów w fazie gazowej dla określonego składu materiałowego i warunków wzrostu struktury półprzewodnikowej. Jest to realizowane najczęściej przez dopasowanie wyników symulacji numerycznych do wyników eksperymentalnych [2, 7–9, 11, 27]. Stosowane powszechnie modele zakładają, że jedynym mechanizmem transportu masy w procesie selektywnej epitaksji jest dyfuzja w fazie gazowej, co pozwala na znaczne uproszczenie obliczeń. Nieuwzględnienie w modelu zjawisk, takich jak dyfuzja powierzchniowa zaadsorbowanych molekuł czy polikrystaliczny wzrost warstwy epitaksjalnej na materiale maski, zmniejsza dokładność uzyskanych wyników, prowadząc do powstawania rozbieżności między symulacją a rzeczywistym procesem wytwarzania struktur półprzewodnikowych. Analiza wpływu parametrów procesu MOVPE na mechanizmy transportu masy stanowi aktualny temat badań technologów zajmujących się selektywnym osadzaniem struktur AIIIIN do zastosowań w przyrządach elektronicznych. Zrozumienie zjawisk mających wpływ na profil osadzonej warstwy półprzewodnikowej jest niezbędne do opracowania dokładniejszych modeli matematycznych procesu selektywnej epitaksji.

Poza niejednorodnym profilem osadzonej warstwy, wytwarzanie struktur AIIIIN na ograniczonej powierzchni podłoża charakteryzuje się również zwiększoną szybkością wzrostu w porównaniu

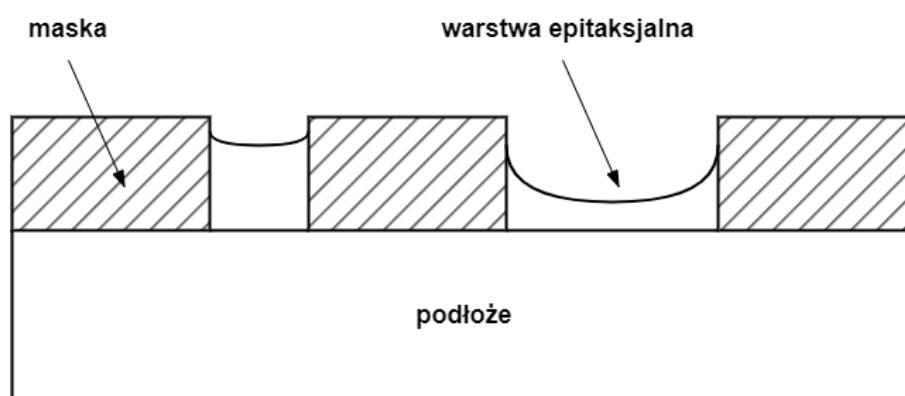
do epitaksji nieselektywnej. W poprawnie prowadzonym procesie warstwa półprzewodnikowa nie krystalizuje na powierzchni maski, co przekłada się na zwiększenie ilości prekursorów chemicznych dostarczanych w obszar okien. Tak długo, jak szybkość osadzania struktury jest ograniczona transportem masy, grubość wytwarzanych warstw epitaksjalnych będzie rosła wraz ze stopniem zamaskowania powierzchni podłoża. Analogicznie, im większa powierzchnia odsłoniętego podłoża, tym mniejsza grubość warstwy epitaksjalnej (oraz większy wpływ efektów krawędziowych na profil wytworzonej struktury). Zostało to schematycznie przedstawione na rysunku 1.4. Stosunek szybkości wzrostu warstwy osadzonej selektywnie w danym położeniu na powierzchni podłoża do szybkości wzrostu warstwy osadzonej nieselektywnie w jednakowych warunkach procesu epitaksji (temperatura, ciśnienie, prędkość przepływu reagentów, ...) nazywa się współczynnikiem przyspieszenia wzrostu (ang. *growth rate enhancement*, GRE). Współczynnik GRE może być równoważnie zdefiniowany jako stosunek grubości warstwy epitaksjalnej osadzonej selektywnie w danym położeniu na powierzchni podłoża do grubości warstwy osadzonej nieselektywnie w takim samym czasie, zgodnie z równaniem (1.2) [2, 6, 8].

$$GRE(x, y) = \frac{GR(x, y)}{GR_{planar}} = \frac{h(x, y)}{h_{planar}} : \mathbb{R} \times \mathbb{R} \rightarrow [1, \infty), \quad (1.2)$$

gdzie $GR(x, y)$ – szybkość wzrostu warstwy osadzonej selektywnie w danym położeniu (x, y) na powierzchni podłoża; GR_{planar} – szybkość wzrostu warstwy osadzonej nieselektywnie; $h(x, y)$ – grubość warstwy epitaksjalnej osadzonej selektywnie w danym położeniu (x, y) na powierzchni podłoża; h_{planar} – grubość warstwy epitaksjalnej osadzonej nieselektywnie. Dla odległości od krawędzi maski znacznie przekraczającej efektywną długość drogi dyfuzji wpływ strumienia dyfuzji reagentów znad warstwy maskującej na wzrost struktury jest pomijalny. Przekłada się to na wysokość struktury na środku okna porównywalną z grubością warstwy epitaksjalnej osadzonej nieselektywnie [6]:

$$w, l \gg \lambda_{eff} \Rightarrow GRE\left(\frac{w}{2}, \frac{l}{2}\right) = 1, \quad (1.3)$$

gdzie w i l to odpowiednio szerokość i długość okna wytrawionego w warstwie maskującej.



Rysunek 1.4. Wpływ geometrii maski na profil selektywnie osadzonej warstwy epitaksjalnej (schemat ideowy). Przyspieszony wzrost struktury przy zmniejszeniu powierzchni odsłoniętego obszaru podłoża

W sytuacji, gdy przeważająca powierzchnia podłoża jest zamaskowana, szybkość transportu masy w obszar okien może przewyższać szybkość procesów fizykochemicznych zachodzących w rosnącej warstwie. Wówczas tempo osadzania struktury epitaksjalnej będzie uwarunkowane

kinetyką procesu, w wyniku czego część prekursorów docierających w obszar okien nie zostanie wbudowana w strukturę, co przełoży się na spadek wydajności selektywnego wzrostu. Wydajność procesu SA-MOVPE jest definiowana jako stosunek ilości materiału osadzonego selektywnie na odsłoniętych obszarach podłoża do ilości materiału osadzonego nieselektywnie na całej powierzchni podłoża, w takim samym czasie i w jednakowych warunkach procesu epitaksji, zgodnie z równaniem (1.4) [10, 11].

$$\varepsilon(n) = \frac{n}{n_{planar}} : \mathbb{R} \rightarrow [0, 1], \quad (1.4)$$

gdzie n – ilość materiału osadzanego selektywnie; n_{planar} – ilość materiału osadzanego nieselektywnie. Szybkość transportu masy można kompensować zwiększając temperaturę podłoża, a tym samym przyspieszając reakcje zachodzące na jego powierzchni, przy założeniu, że wzrost dyfuzyjności reagentów w funkcji temperatury jest mniejszy niż wzrost szybkości reakcji powierzchniowych. Należy jednak mieć na uwadze, że zbyt wysoka temperatura może prowadzić do dekompozycji osadzonej warstwy półprzewodnikowej.

Efektywna długość drogi dyfuzji zależy zarówno od parametrów materiałowych podłoża, określających szybkość adsorpcji molekuł, jak i od parametrów osadzanego związku chemicznego, związanych z dyfuzyjnością reagentów gazowych. W technologii heterostruktur bazujących na stałych roztworach związków AIIIN należy oddzielnie rozpatrywać dyfuzję poszczególnych prekursorów pierwiastków III grupy głównej układu okresowego. Różne długości drogi dyfuzji molekuł tworzących warstwę epitaksjalną są przyczyną powstawania gradientu składu pierwiastkowego, występującego wzdłuż profilu osadzonej struktury półprzewodnikowej. Za przykład może posłużyć heterostruktura AlGa_xN/GaN. Efektywna długość drogi dyfuzji prekursorów glinu jest mniejsza niż prekursorów galu, co skutkuje większą ilością glinu wbudowanego w warstwę Al_xGa_{1-x}N przy krawędzi maski niż na środku struktury [2, 28]. Jeżeli roztwór stały X_xY_{1-x}N spełnia prawo Vegarda, to współczynnik przyspieszenia wzrostu warstwy może być oszacowany korzystając z równania (1.5).

$$GRE(x) \Big|_{X_x Y_{1-x} N} = x GRE \Big|_{XN} + [1 - x] GRE \Big|_{YN}, \quad (1.5)$$

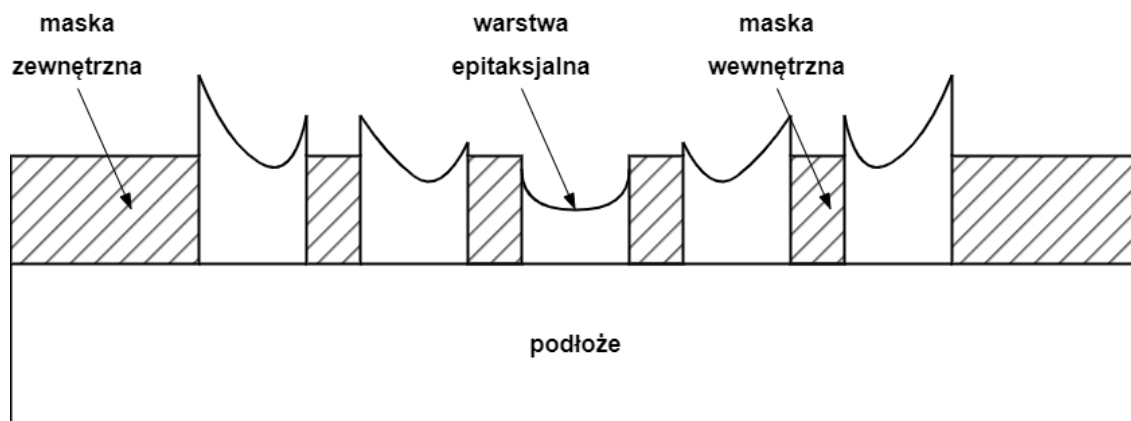
gdzie x – ułamek molowy pierwiastka X w roztworze w danym położeniu na powierzchni podłoża, $GRE \Big|_{XN}$ – współczynnik przyspieszenia wzrostu związku XN , $GRE \Big|_{YN}$ – współczynnik przyspieszenia wzrostu związku YN . Ułamek molowy pierwiastka X w roztworze stałym X_xY_{1-x}N w danym położeniu na powierzchni podłoża może być wyznaczony na podstawie równania (1.6) [27, 29–33].

$$x = \frac{x_0 GRE \Big|_{XN}}{x_0 GRE \Big|_{XN} + [1 - x_0] GRE \Big|_{YN}}, \quad (1.6)$$

gdzie x_0 – ułamek molowy pierwiastka X w roztworze w epitaksji nieselektywnej.

Z reguły efekty, takie jak nierównomierny profil czy niejednorodność składu chemicznego warstwy epitaksjalnej, są niekorzystne z perspektywy technologii przyrządów półprzewodnikowych. Istnieją jednakże zastosowania, w których gradientowa zmiana składu pierwiastkowego lub grubości warstwy jest pożądana. Przykładem są zintegrowane urządzenia foniczne, takie jak matryce falowodów planarnych z wielokrotnymi studniami kwantowymi (ang. *multiple quantum wells*, MQW), wykorzystywane jako multipleksery lub przełączniki optyczne [3, 32, 34, 35]. Zmiana grubości heterostruktury wpływa na wartość współczynnika odbicia światła w rdzeniu falowodu [3], natomiast skład pierwiastkowy warstwy epitaksjalnej określa energię

pasma zabronionego studni kwantowych¹ [32]. Technika wytwarzania takich urządzeń bazuje na zastosowaniu układu zewnętrznych i wewnętrznych warstw maskujących o zróżnicowanych wymiarach planarnych. Na rysunku 1.5. przedstawiono schemat ideowy metody. Szeroka zewnętrzna maska działa jako źródło równoległego do podłoża strumienia dyfuzji molekuł reagentów w fazie gazowej. Wielokrotnie powielona maska wewnętrzna służy separacji poszczególnych heterostruktur. Dla dostatecznie wąskich okien, długość drogi dyfuzji prekursorów jest większa niż odległość między kolejnymi strukturami epitaksjalnymi. W rezultacie na wzrost struktury ma wpływ nie tylko maska bezpośrednio otaczająca okno, ale układ powtarzających się masek w zasięgu drogi dyfuzji prekursorów. Różne wartości dyfuzyjności prekursorów III grupy głównej układu okresowego pierwiastków (In, Ga, Al) skutkują powstawaniem gradientowego rozkładu koncentracji pierwiastków w matrycy heterostruktur, co jest obserwowane m.in. w przesunięciu długości fali piku fotoluminescencji w funkcji odległości od krawędzi zewnętrznej maski [34, 35]. Takie zjawisko nazywane jest w literaturze efektem sąsiedztwa okien (ang. *proximity effect*) [32] lub efektem superpozycji maski (ang. *mask interference effect*) [10, 34, 35]. Dla molekuł trimeptylogalu dyfundujących w wodorze efekt był zauważalny dla okien o szerokości mniejszej niż 20 μm podczas epitaksji arsenku galu (GaAs) w temperaturze 710°C i przy ciśnieniu 100 hPa [10]. Istotne wyzwanie, z punktu widzenia technologii selektywnej epitaksji, stanowi projektowanie geometrii masek do wytwarzania heterostruktur o określonym profilu i składzie chemicznym z uwzględnieniem zjawiska superpozycji.



Rysunek 1.5. Zjawisko superpozycji maski (schemat ideowy). Zależność profilu i grubości struktury epitaksjalnej od położenia w układzie warstw maskujących o zróżnicowanych wymiarach. Szeroka zewnętrzna maska działa jako źródło równoległego do podłoża strumienia dyfuzji molekuł reagentów w fazie gazowej

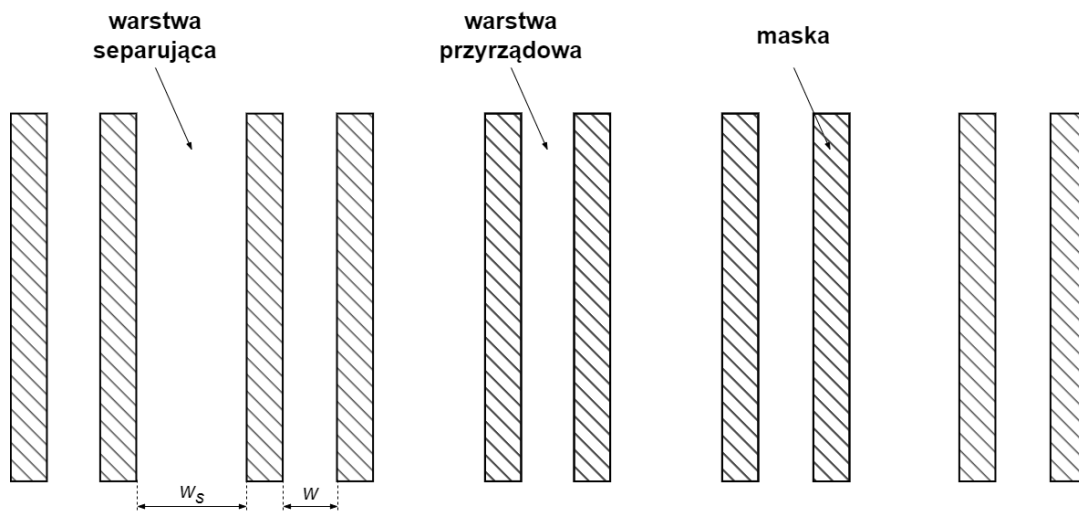
W technologii półprzewodnikowej przyrządów dużej mocy i częstotliwości (np. tranzystorów HEMT) dąży się do miniaturyzacji zarówno wymiarów geometrycznych opracowywanych przyrządów elektronicznych, jak i odległości między poszczególnymi strukturami. Zwiększanie liczby elementów wytwarzanych na wspólnym podłożu musi jednocześnie gwarantować zachowanie powtarzalności parametrów osadzanych struktur. Lokalne zmiany grubości lub składu pierwiastkowego warstw epitaksjalnych są zjawiskami niekorzystnymi w procesie wytwarzania matryc tranzystorów techniką selektywnej epitaksji na częściowo zamaskowanym podłożu. Zmniejszanie szerokości w okien w warstwie maskującej prowadzi do uwidaczniania się zjawiska superpozycji maski. Aby minimalizować jego wpływ na jakość wytwarzanych struktur, między

¹ zob. równanie (2.1)

sąsiadujące warstwy przyrządowe wprowadza się okna o szerokości w_s przekraczającej efektywną długość drogi dyfuzji prekursorów λ_{eff} (rys. 1.6):

$$w_s > \lambda_{eff} > w \quad (1.7)$$

W rezultacie na profil osadzanych struktur ma wpływ wyłącznie przyległa warstwa maskująca [34, 35]. Wadą opisanej metody jest wydzielenie znacznej powierzchni podłoża na warstwy separujące, co istotnie ogranicza możliwości miniaturyzacji.



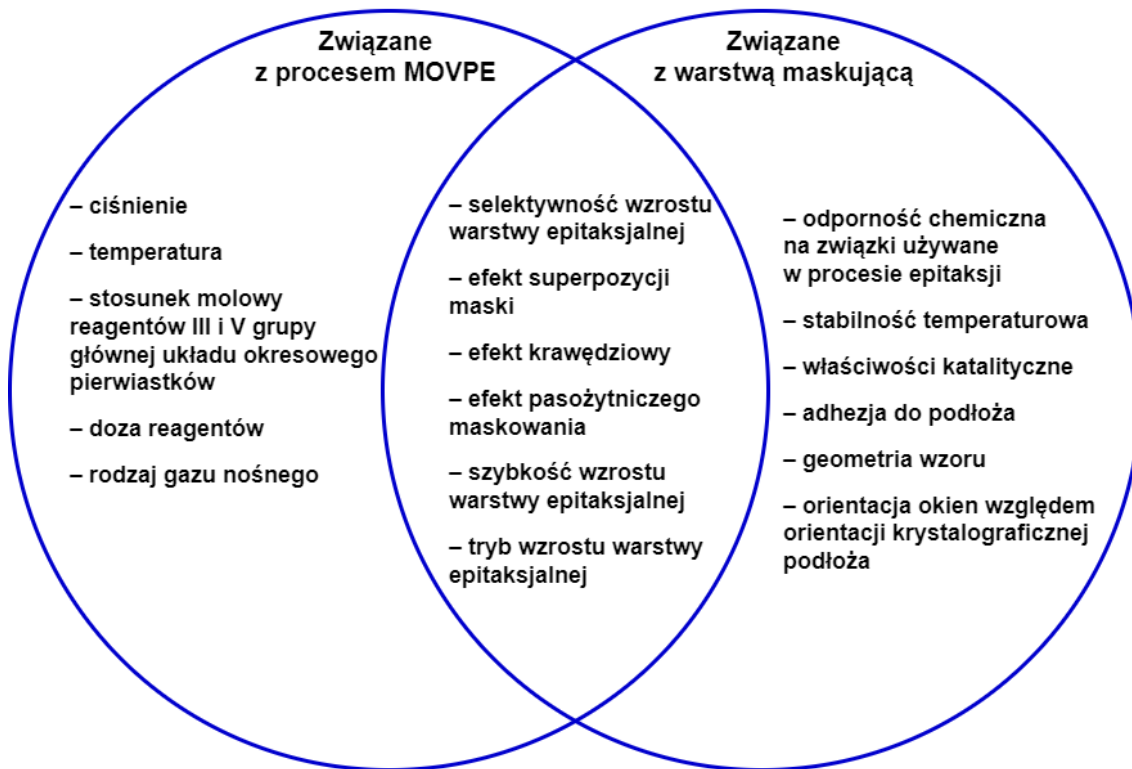
Rysunek 1.6. Zastosowanie warstw separujących w celu ograniczenia wpływu zjawiska superpozycji maski na wzrost struktur przyrządowych (schemat ideowy, rzut z góry)

Alternatywę dla warstw separujących stanowi modyfikacja efektywnej długości drogi dyfuzji prekursorów przez zmianę parametrów procesu epitaksji. Dyfuzyjność reagentów w fazie gazowej jest odwrotnie proporcjonalna do ciśnienia. Możliwe jest zatem ograniczenie zasięgu oddziaływania układu warstw maskujących na osadzaną strukturę przez zwiększenie ciśnienia w komorze reaktora, przy założeniu, że zmiana długości drogi dyfuzji w funkcji ciśnienia zależy przede wszystkim od zmian dyfuzyjności. Jednakże prowadzenie procesu epitaksji w warunkach podwyższonego ciśnienia sprzyja krystalizacji materiału na powierzchni maski, jak również powstawaniu pasożytniczych warstw maskujących, uniemożliwiających nukleację azotku galu na podłożu, w wypadku stosowania masek z tlenku lub azotku krzemu. Oba efekty obniżają wydajność selektywnego wzrostu, w praktyce ograniczając możliwość kompensacji wpływu zjawiska superpozycji maski na profil osadzanych struktur przez wzrost ciśnienia w komorze reaktora.

Podsumowując, projektowanie procesu technologicznego struktur AIIIN osadzanych metodą selektywnej epitaksji z fazy gazowej z użyciem związków metaloorganicznych jest wymagającym zadaniem. Opracowanie dokładnych modeli predykcji wzrostu warstw półprzewodnikowych na częściowo zamaskowanym podłożu wymaga uwzględnienia wielu czynników, które zostały sklasyfikowane na rysunku 1.7. Są to zarówno parametry procesu MOVPE, takie jak ciśnienie panujące w komorze reaktora epitaksjalnego, temperatura podłoża czy doza i stosunek molowy reagentów III i V grupy głównej układu okresowego pierwiastków; jak również właściwości warstwy maskującej, m.in. stabilność chemiczna i temperaturowa maski, adhezja do podłoża czy geometria wytworzonego w niej wzoru. Profil osadzanych struktur epitaksjalnych jest zdeterminowany przez szereg zjawisk, takich jak efekt krawędziowy, efekt superpozycji maski czy efekt pasożytniczego maskowania; na które wpływ mają warunki panujące w komorze reaktora oraz materiał i geometria warstwy maskującej.

Biorąc pod uwagę omówione aspekty technologii selektywnej epitaksji metodą MOVPE, warunkujące wytwarzanie półprzewodnikowych struktur przyrządowych AIIIN, sformułowano tezę badawczą. **Profile półprzewodnikowych struktur przyrządowych AIIIN, osadzanych metodą selektywnej epitaksji z fazy gazowej z użyciem związków metaloorganicznych na częściowo zamaskowanym podłożu, są zdeterminowane parametrami procesu oraz materiałem i geometrią warstwy maskującej. Decydujący wpływ na proces selektywnego osadzania struktur AIIIN ma temperatura podłoża.**

Czynniki wpływające na selektywny wzrost struktur AIIIN



Rysunek 1.7. Klasyfikacja czynników wpływających na selektywny wzrost struktur AIIIN

Zdefiniowano następujące szczegółowe cele badawcze ukierunkowane na:

1. określenie zależności między geometrią i materiałem warstwy maskującej a profilem struktur epitaksjalnych AIIIN;
2. zbadanie zależności między parametrami procesu SA-MOVPE a profilem struktur epitaksjalnych AIIIN;
3. opracowanie metody predykcji selektywnego wzrostu struktur AIIIN dla zadanych parametrów procesu epitaksji, geometrii i materiału warstwy maskującej;
4. przeprowadzenie badań materiałowych struktur AIIIN osadzanych selektywnie w celu pozyskania danych do symulacji numerycznych;
5. opracowanie modelu numerycznego procesu selektywnej epitaksji z fazy gazowej z użyciem związków metaloorganicznych na częściowo zamaskowanym podłożu bazując na uzyskanych danych eksperymentalnych;
6. implementację oprogramowania do przeprowadzania symulacji selektywnego wzrostu.

Część I

SELEKTYWNA EPITAKSJA Z FAZY GAZOWEJ Z UŻYCIEM ZWIĄZKÓW METALOORGANICZNYCH (SA-MOVPE)

OSADZANIE ZWIĄZKÓW AIIIN TECHNIKĄ SA-MOVPE

Do najważniejszych związków półprzewodnikowych AIIIN należą azotek glinu (AlN), azotek galu (GaN) oraz azotek indu (InN). Wszystkie trzy materiały mają prostą przerwę zabronioną, dzięki czemu są z powodzeniem stosowane do wytwarzania zarówno detektorów, jak i emiterów promieniowania elektromagnetycznego. Związki AIIIN tworzą podstawieniowe roztwory stałe $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ oraz $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Zmiana ułamka molowego jednego z pierwiastków wpływa na zmianę szerokości przerwy energetycznej E_g roztworu. Dzięki inżynierii pasma zabronionego możliwe jest wytwarzanie emiterów promieniowania w ciągłym zakresie długości fali od bliskiej podczerwieni (NIR) do pasma C ultrafioletu (UV-C). Wartość przerwy energetycznej podstawieniowego roztworu stałego $\text{X}_x\text{Y}_{1-x}\text{N}$ można wyznaczyć korzystając z równania (2.1) [36, 37].

$$E_g(x) \Big|_{\text{X}_x\text{Y}_{1-x}\text{N}} = xE_g \Big|_{\text{XN}} + [1-x]E_g \Big|_{\text{YN}} - x[1-x]b(x), \quad (2.1)$$

gdzie x – ułamek molowy pierwiastka X w roztworze, $E_g \Big|_{\text{XN}}$ – wartość przerwy energetycznej związku XN , $E_g \Big|_{\text{YN}}$ – wartość przerwy energetycznej związku YN , b – empiryczny współczynnik ugięcia pasm (ang. *bowing parameter*). Wartość współczynnika ugięcia pasm zależy między innymi od jakości struktury krystalicznej materiału, dopasowania sieciowego warstwy epitaksjalnej do podłoża, rozkładu naprężeń w warstwie epitaksjalnej oraz udziału procentowego poszczególnych pierwiastków w objętości materiału [38, 39]. W tabeli 2.1. zestawiono zakresy wartości podstawowych parametrów optycznych charakteryzujących stałe roztwory związków AIIIN: współczynnika ugięcia pasm b ; przerwy energetycznej E_g i długości fali emitowanego promieniowania elektromagnetycznego λ .

Tabela 2.1. Porównanie podstawowych parametrów optycznych charakteryzujących stałe roztwory związków półprzewodnikowych AIIIN [36, 37, 39]

Roztwór	b [eV]	E_g [eV]	λ [nm]
$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$	0,60–0,98	3,40–6,28	197–365 (UV)
$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$	1,00–3,20	0,78–3,40	365–1590 (UV, VIS, IR)
$\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$	3,00–28,30	0,78–6,28	197–1590 (UV, VIS, IR)

Związki AIIIN są stosowane nie tylko w optoelektronice, ale również jako materiały do konstrukcji zaawansowanych przyrządów dużej mocy i częstotliwości, np. tranzystorów o dużej ruchliwości elektronów (ang. *high electron mobility transistor*, HEMT); laserów o emisji powierzchniowej; przetworników elektroakustycznych; rezonatorów elektromechanicznych; emiterów polowych

czy zintegrowanych urządzeń fonicznych. W tabeli 2.2. zestawiono wartości podstawowych parametrów elektrycznych i optycznych charakteryzujących krzem oraz wybrane związki AIIIN; istotnych ze względu na sprawność wytwarzanych przyrządów elektronicznych: względnej przenikalności elektrycznej ϵ_r ; nasyconej prędkości unoszenia elektronów v_s ; ruchliwości elektronów μ i współczynnika załamania światła¹ n .

Tabela 2.2. Porównanie podstawowych parametrów elektrycznych i optycznych charakteryzujących krzem oraz wybrane związki półprzewodnikowe AIIIN [37, 40–44]

Materiał	Parametr	ϵ_r	v_s	μ	n
			[$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]	$\left _{300 \text{ K}}\right.$ [$\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]	$\left _{300 \text{ K}}\right.$
Si		11,9	$1,1 \cdot 10^5$	1450	3,67
AlN		8,5	brak danych	300	1,95
GaN		8,9	$2,0 \cdot 10^5 - 2,5 \cdot 10^5$	900	2,35
InN		10,5	$1,4 \cdot 10^5$	4400	2,93

Powszechnie stosowaną metodą wytwarzania struktur AIIIN na skalę przemysłową jest epitaksja z fazy gazowej z użyciem związków metaloorganicznych. Technologia MOVPE jest intensywnie rozwijana od lat 70. XX wieku. Umożliwia wytwarzanie zaawansowanych struktur planarnych w mikro- i nanoskali dzięki precyzyjnej kontroli parametrów procesu osadzania warstwy epitaksjalnej. Technika MOVPE jest konkurencyjna wobec technik epitaksji z wiązek molekularnych dzięki możliwości skalowania procesu produkcyjnego oraz mniejszym kosztom utrzymania infrastruktury laboratoryjnej [45]. Przestrzenne formowanie struktur AIIIN metodą SA-MOVPE stanowi obiecującą alternatywę dla fizykochemicznego trawienia warstwy półprzewodnikowej, jednakże wciąż pozostaje aktualnym tematem badawczym ze względu na złożone zjawiska zachodzące zarówno w fazie gazowej, jak i na powierzchni podłoża, determinujące wzrost epitaksjalny. Ich uwzględnienie na etapie projektowania procesu technologicznego jest konieczne do uzyskania struktur przyrządowych o oczekiwanym profilu i składzie materiałowym.

2.1 EPITAKSJA ZWIĄZKÓW AIIIN

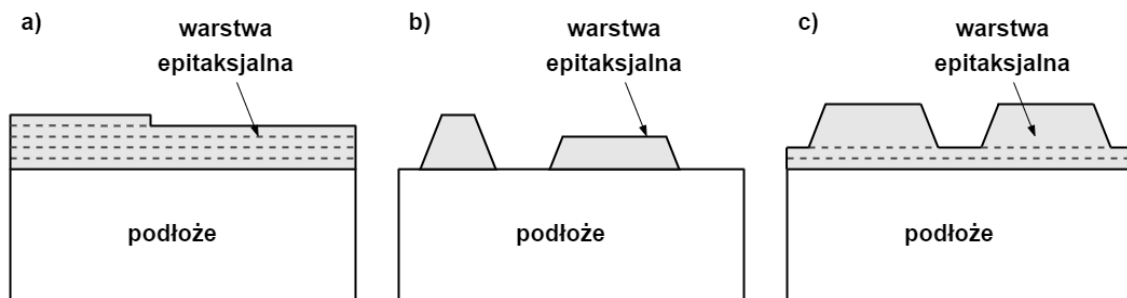
Kluczowym zagadnieniem w procesie heteroepitaksji jest dobór odpowiedniego podłoża. Osadzanie warstwy epitaksjalnej na niedopasowanym sieciowo materiale prowadzi do powstawania naprężeń w strukturze rosnącego kryształu. Dla materiałów o współczynniku niedopasowania sieciowego do podłoża poniżej 1% możliwy jest dwuwymiarowy wzrost warstwy w trybie Franka-van der Merwe (warstwa po warstwie, rys. 2.1a). Dla materiałów o znacznym niedopasowaniu sieciowym na poziomie kilku-kilkunastu procent (jak azotek galu na szafirze), wzrost warstwy od początku przebiega trójwymiarowo w trybie Volmera-Webera (wyspowo, rys. 2.1b). Osadzana warstwa epitaksjalna jest pierwotnie niestabilna, co skutkuje powstawaniem licznych liniowych defektów sieci krystalicznej [2]. Materiały o współczynniku niedopasowania sieciowego do podłoża o wartości pojedynczych procentów krystalizują w trybie Stranskiego-Krastanowa (mieszany, rys. 2.1c). Początkowo wzrost warstwy przebiega dwuwymiarowo, jak w trybie Franka-van der Merwe. Po przekroczeniu krytycznej grubości warstwy epitaksjalnej następuje

¹ dla długości fali 820 nm

jej relaksacja, prowadząca do redukcji skumulowanych naprężeń i w konsekwencji do powstania dyslokacji wstępujących, propagujących w kierunku prostopadłym do interfejsu warstwa epitaksjalna/podłoże. W efekcie następuje zmiana trybu wzrostu kryształu z dwuwymiarowego na trójwymiarowy. Wartość krytycznej grubości warstwy można szacować za pomocą zależności zaproponowanej przez Matthews i Blakeslee (2.2) [2, 46].

$$h_c = \frac{a_e^2}{2\sqrt{2}\pi(a_s - a_e)} \cdot \frac{(1 - 0,25\nu)}{(1 + \nu)} \left(\ln \frac{h_c\sqrt{2}}{a_e} + 1 \right), \quad (2.2)$$

gdzie a_e – stała sieci warstwy epitaksjalnej, a_s – stała sieci podłoża, ν – współczynnik Poissona.



Rysunek 2.1. Klasyfikacja trybów wzrostu warstwy epitaksjalnej wg Bauera (schemat ideowy):

- (a) tryb Franka-van der Merwe (dwuwymiarowy wzrost warstwy po warstwie);
- (b) tryb Volmera-Webera (trójwymiarowy wzrost wyspowy);
- (c) tryb Straskiego-Krastanowa (dwuwymiarowy wzrost warstwy po warstwie, a następnie trójwymiarowy wzrost wyspowy) [2]

Ze względu na skomplikowaną i kosztowną technologię objętościowych kryształów AIIIN, dostępność podłoży dopasowanych strukturalnie i termicznie do osadzanej warstwy azotkowej jest ograniczona. Z tego powodu związki (Al, Ga, In)N osadzone są najczęściej na podłożach heteroepitaksjalnych α -Al₂O₃, 6H-SiC lub Si, ale również na ZnO, β -LiGaO₂, γ -LiAlO₂, MgAl₂O₄, NdGaO₃, TiO₂, GaAs, GaP czy MgO [4]. W wypadku epitaksji azotku galu najczęściej stosowanym podłożem jest szafir (α -Al₂O₃). Pomimo relatywnie dużego niedopasowania stałych sieci podłoża do osadzanej warstwy epitaksjalnej (16,09%²), podłoża szafirowe są znacznie tańsze od podłoży wykonanych z węgla krzemowego i charakteryzują się mniejszą różnicą wartości liniowego współczynnika rozszerzalności cieplnej względem azotku galu w porównaniu do podłoży krzemowych (-5,5% a 117,5%). Ponadto szafir cechuje się dużą odpornością chemiczną oraz stabilnością w temperaturze procesu osadzania azotku galu (~1000°C) [4].

Azotek galu krystalizuje głównie w układzie heksagonalnym (wurcytu), natomiast szafir w układzie trygonalnym (korundu). Na rysunku 2.2. przedstawiono porównanie struktury krystalicznej azotku galu i szafiru. Zaznaczono na nim stałe sieci komórek elementarnych (a , c) obu materiałów. W celu ułatwienia analizy szafir opisano heksagonalną komórką elementarną. Typowo wzrost azotku galu o orientacji krystalograficznej (0001) prowadzony jest na szafirze o tożsamej orientacji. W tabeli 2.3. zestawiono wartości podstawowych parametrów strukturalnych i termicznych charakteryzujących krzem, szafir oraz wybrane związki AIIIN: stałych sieci krystalicznej a , c ; liniowych współczynników rozszerzalności cieplnej w kierunkach głównych osi krystalograficznych α_a , α_c ; przewodności cieplnej κ i temperatury topnienia T_m .

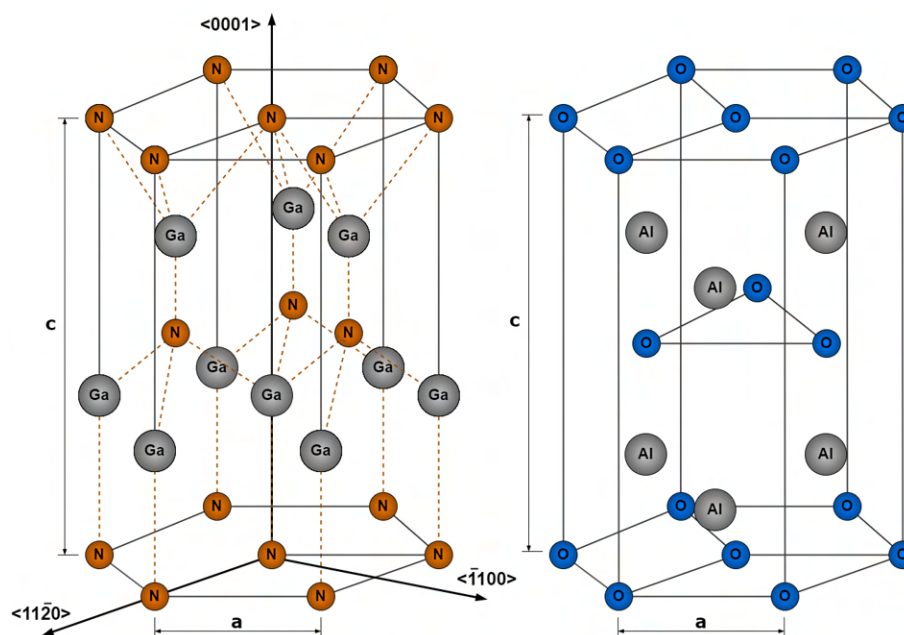
W wypadku stałych roztworów związków AIIIN wartości stałych sieci komórki elementarnej kryształu zależą od udziału procentowego poszczególnych pierwiastków w objętości materiału.

² dla płaszczyzny krystalograficznej (0001)

Relację tę opisuje empiryczne prawo Vegarda stanowiące, że stała sieci roztworu $X_xY_{1-x}N$ jest średnią ważoną stałych sieci poszczególnych składników roztworu:

$$a(x) \Big|_{X_xY_{1-x}N} = xa \Big|_{XN} + [1-x]a \Big|_{YN} \quad (2.3)$$

Równanie (2.3) dobrze opisuje ewolucję sieci krystalicznej stałych roztworów większości związków AIIIN, jednakże istnieją publikacje wskazujące na występowanie rozbieżności między rzeczywistymi a teoretycznymi wartościami stałych sieci krystalicznej niektórych roztworów. Przykład stanowi $In_xGa_{1-x}N$, dla którego prawo Vegarda nie jest zachowane dla zawartości molowej indu powyżej 42% [36].



Rysunek 2.2. Porównanie struktury krystalicznej azotku galu i szafiru

Tabela 2.3. Porównanie podstawowych parametrów strukturalnych i termicznych charakteryzujących krzem, szafir oraz wybrane związki półprzewodnikowe AIIIN [40–42, 47–49]

Materiał	Parametr	a	c	α_a	α_c	κ	T_m
		300 K [Å]	300 K [Å]	300 K [K ⁻¹]	300 K [K ⁻¹]	300 K [W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]	[K]
Si (układ regularny)		5,430	–	$2,92 \cdot 10^{-6}$	–	156	1687
Al ₂ O ₃ (układ trygonalny)		4,758	12,991	$5,9 \cdot 10^{-6}$	$6,3 \cdot 10^{-6}$	30	2038
AlN (układ heksagonalny)		3,111	4,978	$4,20 \cdot 10^{-6}$	$5,30 \cdot 10^{-6}$	320	3025
GaN (układ heksagonalny)		3,189	5,185	$5,59 \cdot 10^{-6}$	$3,17 \cdot 10^{-6}$	130	2791
InN (układ heksagonalny)		3,545	5,703	$3,80 \cdot 10^{-6}$	$2,90 \cdot 10^{-6}$	285	1900

W przemyśle stosowane są różne rozwiązania konstrukcyjne reaktorów do epitaksji związków AIIIN, projektowane z uwzględnieniem geometrii podłoża, skali produkcji czy stosowanych związków chemicznych. W wypadku procesu MOVPE prekursorzy epitaksji dostarczane są za pośrednictwem gazu nośnego na powierzchnię podłoża umieszczonego na grzanej podstawie. Warstwa krystaliczna powstaje w wyniku aktywowanych termicznie reakcji chemicznych między prekursorami III i V grupy głównej układu okresowego pierwiastków. Jako gaz nośny w epitaksji związków AIIIN typowo stosuje się wodór lub azot o czystości powyżej 99,999%, co odpowiada zanieczyszczeniom na poziomie nie większym niż 10 ppm [50]. Stosowanie azotu jako gazu nośnego ma wiele zalet. Azot w przeciwieństwie do wodoru jest niepalny, co ułatwia jego przechowywanie i utylizację, a jego przewodność cieplna jest siedmiokrotnie niższa, dzięki czemu łatwiejsze jest utrzymanie stałej temperatury podłoża. Reaktywność chemiczna azotu względem transportowanych związków chemicznych jest mniejsza niż reaktywność wodoru, co przekłada się na zmniejszenie szybkości pasożytniczych reakcji chemicznych zachodzących w fazie gazowej. Ponadto zastosowanie azotu ułatwia osiągnięcie laminarnego przepływu reagentów nad powierzchnią podłoża [45]. Rodzaj gazu nośnego ma również wpływ na wzrost warstwy epitaksjalnej. Temperatura parowania azotku galu w atmosferze wodoru jest niższa niż w atmosferze azotu. Co więcej, wodór trawi osadzoną warstwę GaN, zmniejszając szybkość osadzania struktur epitaksjalnych [51, 52]. Właściwość ta znalazła zastosowanie w selektywnej epitaksji z wykorzystaniem warstw maskujących. Wodór, stosowany jako gaz nośny, zapobiega osadzaniu się polikrystalicznego materiału na powierzchni maski, co prowadziłoby do zmniejszenia wydajności procesu, a w wypadku technik, jak lateralny narost epitaksjalny (ang. *epitaxial lateral overgrowth*, ELO), zaburzało jednorodność warstwy powstałej na skutek koalescencji materiału narosłego na maskę [53, 54].

Wzrost warstwy o zadanym składzie materiałowym można otrzymać na drodze równorzędnych reakcji między różnymi związkami chemicznymi. Dobór odpowiednich reagentów jest uwarunkowany parametrami procesu, takimi jak temperatura czy ciśnienie, jak również oczekiwanymi parametrami materiałowymi wytwarzanej struktury półprzewodnikowej, np. grubością, poziomem i typem domieszkowania czy właściwościami elektrycznymi i mechanicznymi [55]. Prekursory wzrostu epitaksjalnego nie powinny reagować z materiałami konstrukcyjnymi reaktora, wśród których należy wyróżnić stal nierdzewną, kwarc i grafit. W przeciwnym wypadku reagenty osadzając się na elementach komory reaktora obniżą wydajność procesu, ale również mogą doprowadzić do nieintencjonalnego domieszkowania warstw przyrządowych wytwarzanych w trakcie kolejnych procesów epitaksji [50]. W technice MOVPE jako prekursorzy pierwiastków III grupy głównej układu okresowego stosowane są związki metaloorganiczne. Są to najczęściej trójmetylki lub trójetylki galu, glinu i indu. Natomiast powszechnie wykorzystywanym źródłem azotu jest amoniak.

Popularnym rozwiązaniem w konstrukcji reaktorów epitaksjalnych jest zastosowanie głowicy homogenizującej typu *showerhead*, chłodzonej cieczą. W takiej konfiguracji gradient temperatury między powierzchnią głowicy, przez którą wprowadzane są reagenty gazowe, a podłożem może wynosić nawet 1000°C, przez co skład chemiczny atmosfery w komorze reaktora jest funkcją położenia nad powierzchnią podłoża. Większość procesów chemicznego osadzania z fazy gazowej (ang. *chemical vapour deposition*, CVD) jest aktywowanych termicznie, dlatego rozkład temperatury w komorze reaktora odgrywa kluczową rolę w projektowaniu procesu wzrostu epitaksjalnego. Temperatura wpływa nie tylko na szybkość homogenicznych reakcji w fazie gazowej, w tym na rozpad związków metaloorganicznych, ale również na szybkość reakcji powierzchniowych, takich jak nukleacja, desorpcja czy koalescencja. Prekursory gazowe wprowadzone do komory reaktora ulegają reakcji pirolizy, a produkty rozkładu reagują ze sobą tworząc warstwę epitaksjalną. Trimetylogal ($\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$, TMGa) gwałtownie dekomponuje w atmosferze wodoru lub

azotu powyżej temperatury odpowiednio 420°C i 570°C [56, 57]. W tabeli 2.4. zestawiono kolejne etapy reakcji pirolizy trimetylogalu w atmosferze wodoru z odpowiadającymi im wartościami energii aktywacji.

Tabela 2.4. Reakcje pirolizy trimetylogalu (TMGa) w atmosferze wodoru [50, 58–61]

Reakcja	E_a [kJ·mol ⁻¹]
$\text{Ga}(\text{CH}_3)_3 \longrightarrow \text{Ga}(\text{CH}_3)_2 + \text{CH}_3^\bullet$	248,9
$\text{Ga}(\text{CH}_3)_2 \longrightarrow \text{GaCH}_3 + \text{CH}_3^\bullet$	148,1
$\text{GaCH}_3 \longrightarrow \text{Ga} + \text{CH}_3^\bullet$	324,3

Wraz z postępującą reakcją pirolizy uwalniane są reaktywne rodniki metylowe CH_3^\bullet . W efekcie inicjowana jest szybka reakcja łańcuchowa, w wyniku której powstają kolejne rodniki, takie jak H^\bullet czy NH_2^\bullet , przyspieszające rozkład TMGa [29, 50, 54, 58]. Zachodząca substytucja rodnikowa wymaga mniejszej energii niż piroliza trimetylogalu, dzięki czemu rozkład związków metaloorganicznych może przebiegać w obniżonej temperaturze. Lee [62] wykazał, że w wypadku procesu MOVPE prowadzonego przy ciśnieniu poniżej 40 hPa rodzaj gazu nośnego ma znikomą wpływ na szybkość dekompozycji związków metaloorganicznych, co oznacza, że substytucja rodnikowa nie stanowi dominującego mechanizmu w procesie termicznego rozpadu trimetylogalu. Istotne różnice uwidaczniają się natomiast dla epitaksji zachodzącej przy ciśnieniu atmosferycznym. W tym wypadku w atmosferze wodoru w temperaturze 450°C 70% cząsteczek TMGa uległo rozpadowi, podczas gdy w atmosferze azotu jedynie 4% cząsteczek [61]. W tabeli 2.5. zestawiono wybrane reakcje rodnikowe zachodzące w komorze reaktora epitaksjalnego z odpowiadającymi im wartościami energii aktywacji. Reakcja łańcuchowa zakończona jest etapem terminacji, w którym dwa rodniki łączą się w stabilny związek chemiczny [61]. Przykładem jest samorzutna synteza etanu z rodników metylowych.

Tabela 2.5. Dekompozycja trimetylogalu na drodze łańcuchowej substytucji rodnikowej w atmosferze wodoru [29, 50, 54, 58, 61]

Reakcja	E_a [kJ·mol ⁻¹]
$\text{CH}_3^\bullet + \text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}^\bullet$	36,4
$\text{Ga}(\text{CH}_3)_3 + \text{H}^\bullet \longrightarrow \text{Ga}(\text{CH}_3)_2 + \text{CH}_4$	41,8
$\text{Ga}(\text{CH}_3)_2 + \text{H}^\bullet \longrightarrow \text{GaCH}_3 + \text{CH}_4$	41,8
$\text{H}^\bullet + \text{H}^\bullet \longrightarrow \text{H}_2$	0
$\text{CH}_3^\bullet + \text{CH}_3^\bullet \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	0

Epitaksja azotku galu jest prowadzona dla stosunków molowych reagentów V i III grupy głównej układu okresowego pierwiastków (np. amoniaku i trimetylogalu) często przekraczających 1000 $\frac{\text{mol}}{\text{mol}}$. Takie warunki wzrostu struktur epitaksjalnych są uzasadnione z kilku względów; między innymi w celu ograniczenia termicznego rozkładu osadzonej warstwy GaN, uzyskania stechiometrycznej warstwy półprzewodnikowej, czy ze względu na stabilizację wzrostu płaszczyzny krystalograficznej (0001) [45, 63]. W zakresie temperatury między 1000°C a 1100°C, typowym dla procesu MOVPE azotku galu, szybkość desorpcji azotu z powierzchni podłoża jest o trzy do czterech rzędów wielkości większa od szybkości desorpcji galu. Termiczna dekompozycja amoniaku w takich warunkach jest znikoma, a stopień rozkładu w znacznym stopniu zależy od parametrów procesu oraz konstrukcji reaktora. Efektywna piroliza amoniaku wymaga zasto-

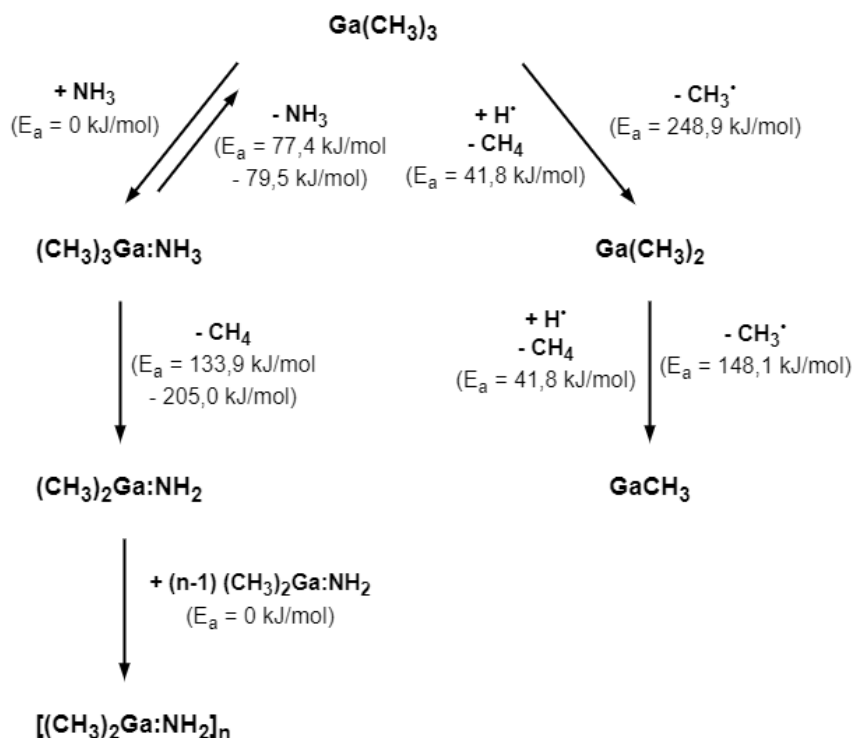
sowania katalizatora, w związku z czym jedynie niewielka ilość amoniaku ulega termicznemu rozkładowi [54, 58, 64, 65]. Dekompozycja NH_3 realizowana jest głównie przez reakcje z rodnikami metylowymi (2.4) lub pasożytnicze reakcje z prekursorami III grupy głównej układu okresowego pierwiastków w fazie gazowej i na powierzchni podłoża [54].



W wyniku reakcji pasożytniczych związku metaloorganiczne są wiązane w postaci adduktów kwasowo-zasadowych Lewisa $\text{M}(\text{CH}_3)_3:\text{NH}_3$ ($\text{M} = \text{Ga}, \text{Al}, \text{In}$) [50, 54, 58, 60]:



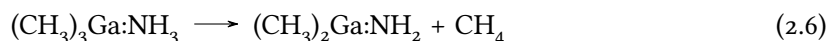
Duża reaktywność prekursorów metaloorganicznych sprzyja gwałtownemu formowaniu się adduktów Lewisa już w temperaturze pokojowej. Energia wiązania adduktu $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}:\text{NH}_3$ wynosi $75,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, podczas gdy energia wiązania $\text{Ga}-\text{CH}_3$ szacowana jest w granicach $240,65 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ – $248,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Z tego względu reakcje pasożytnicze między reagentami gazowymi zachodzą jeszcze przed inicjacją pirolizy związków metaloorganicznych. Ponieważ epitaksja prowadzona jest dla znacznych stosunków molowych V i III grupy głównej układu okresowego pierwiastków, niemalże cały trimetylogal przereagowuje do postaci adduktu po wprowadzeniu go do komory reaktora. Właściwy mechanizm rozpadu trimetylogalu, umożliwiający krystalizację warstwy epitaksjalnej, wciąż pozostaje kwestią dyskusyjną. Na rysunku 2.3. przedstawiono dwie podstawowe ścieżki reakcji chemicznych prowadzące do powstania potencjalnych prekursorów wzrostu azotku galu.



Rysunek 2.3. Podstawowe ścieżki reakcji chemicznych prowadzące do powstania potencjalnych prekursorów wzrostu azotku galu w wyniku dekompozycji trimetylogalu w atmosferze wodoru [50, 54, 58, 60, 66]

Pierwszy model zakłada samorzutne formowanie się adduktów kwasowo-zasadowych Lewisa w wyniku reakcji trimetylogalu z amoniakiem. Wysoka temperatura podłoża skutkuje rozpadem

adduktów bezpośrednio nad jego powierzchnią, przed wystąpieniem reakcji międzycząsteczkowych prowadzących do powstania warstwy epitaksjalnej [50, 54, 58, 60]:



Energia aktywacji procesu rozpadu adduktu $(\text{CH}_3)_3\text{Ga:NH}_3$ ($E_a = 133,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - 205,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) jest mniejsza niż energia aktywacji pirolizy TMGa ($248,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), co oznacza, że reakcja ta może zachodzić w niższej temperaturze. Produkt rozpadu adduktu Lewisa ($(\text{CH}_3)_2\text{Ga:NH}_2$) podlega samorzutnej oligomeryzacji, najczęściej przyjmując formę pierścieniową [58, 66]:



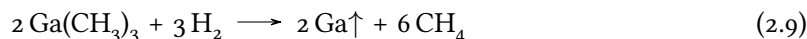
gdzie $n \geq 2$. Model ten zakłada, że związki powstałe w wyniku termicznego rozpadu oligomerów przy powierzchni podłoża są głównym prekursorem wzrostu epitaksjalnego [54, 66]. Symulacje z wykorzystaniem numerycznej mechaniki płynów (ang. *computational fluid dynamics*, CFD) wykazały, że koncentracja $\text{Ga}(\text{CH}_3)_2$ przy powierzchni podłoża jest co najmniej 200 razy mniejsza niż koncentracja $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ [50, 66, 67]. Na podstawie modelowania numerycznego określono, że za wzrost GaN w procesie MOVPE odpowiedzialny jest tylko jeden związek chemiczny. Sugiyama [60] zakłada, że prekursorem wzrostu epitaksjalnego jest $\text{Ga}(\text{CH}_3)_2\text{:NH}_2$, powstały na drodze termicznego rozpadu adduktu $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3\text{:NH}_3$. W takim wypadku wzrost warstwy GaN mógłby zachodzić w wyniku reakcji (2.8) [58].



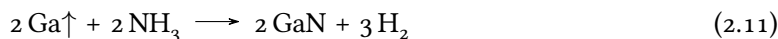
Drugi, alternatywny, model zakłada, że wraz ze wzrostem temperatury addukty Lewisa ponownie rozkładają się na trimetylogal i amoniak [54]. Energia potrzebna do zerwania wiązania koordynacyjnego w cząsteczce $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3\text{:NH}_3$ ($77,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - 79,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) jest mniejsza niż energia aktywacji termicznego rozpadu adduktu z uwolnieniem metanu ($133,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - 205,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) [58, 66]. W konsekwencji dochodzi do rozdzielenia gazowych reagentów III i V grupy głównej układu okresowego pierwiastków, związanych w następstwie pasożytniczych reakcji w fazie gazowej. W trakcie badań składu chemicznego atmosfery panującej w reaktorze epitaksjalnym poniżej temperatury 280°C nie wykryto zarówno CH_4 , jak i $(\text{CH}_3)_2\text{Ga:NH}_2$ [54]. Związki te stanowią produkty termicznego rozpadu adduktu $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3\text{:NH}_3$, co świadczy o słuszności opracowanego modelu. Uwolniony trimetylogal dyfunduje w kierunku podłoża, gdzie w wyniku gwałtownego wzrostu temperatury zachodzi pierwszy stopień pirolizy z uwolnieniem rodników metylowych. Wodór, jako gaz nośny, również bierze czynny udział w procesie rozkładu TMGa, ze względu na relatywnie małą energię aktywacji reakcji substytucji rodników wodorowych³ ($36,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) [50]. Im większe ciśnienie w komorze reaktora, tym większa liczba zderzeń międzycząsteczkowych, umożliwiających propagację reakcji łańcuchowej. Proces termicznego rozkładu powstałego dime-tylogalu ($\text{Ga}(\text{CH}_3)_2$, DMGa) wymaga mniejszej energii niż piroliza trimetylogalu ($148,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ a $248,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) i może być przyspieszony reakcją z rodnikami wodorowymi ($41,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) [50, 58]. Jednakże Theodoropoulos [58] w swoich badaniach symulacyjnych pokazuje, że oczekiwana koncentracja TMGa i DMGa nad podłożem jest większa o rząd wielkości od koncentracji adduk-
tów Lewisa i przynajmniej o dwa rzędy wielkości od koncentracji innych związków gazowych (GaCH_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{Ga:NH}_2$, $[(\text{CH}_3)_2\text{Ga:NH}_2]_3$). Przedstawione wyniki mogą świadczyć, że trimetylogal i dime-tylogal stanowią potencjalne prekursorzy wzrostu epitaksjalnego azotku galu. Przyjmując

3 zob. tabela 2.5

to założenie, prekursorzy ulegałyby gwałtownej dekompozycji na powierzchni podłoża w obecności wodoru (2.9–2.10).



Ponieważ proces epitaksji GaN prowadzony jest dla znacznych stosunków molowych V i III grupy głównej układu okresowego pierwiastków, to gazowy gal natychmiast reagowałby z amoniakiem, tworząc warstwę azotku galu (2.11).

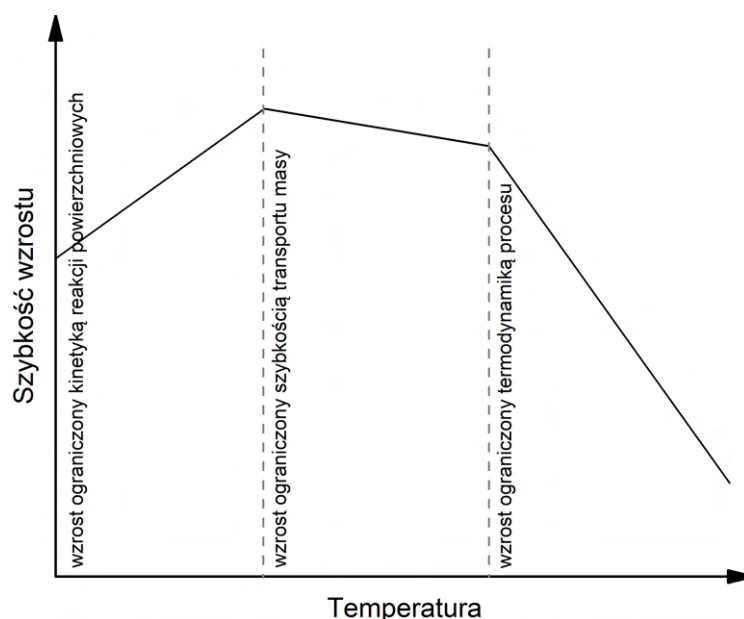


Model pierwszy dobrze opisuje proces osadzania azotku glinu techniką MOVPE [54, 58, 68]. Energia potrzebna do zerwania wiązania koordynacyjnego między cząsteczką amoniaku a cząsteczką trimetyloglinu ($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, TMAI) jest większa niż energia aktywacji termicznego rozpadu adduktu $(\text{CH}_3)_3\text{Al}:\text{NH}_3$ z uwolnieniem metanu. Badania pokazują, że reakcja rozkładu adduktów Lewisa w trakcie epitaksji AlN jest inicjowana już w 100°C , a całkowity rozpad na $(\text{CH}_3)_2\text{Al}:\text{NH}_2$ i CH_4 zachodzi w temperaturze 250°C [54]. Skuteczne ograniczenie wpływu reakcji pasożytniczych na wzrost warstwy azotku glinu osiągnięto prowadząc proces osadzania przy ciśnieniu poniżej 100 hPa [54]. Wzrost azotku indu wykazuje zgodność z modelem drugim, w związku z mniejszą temperaturą aktywacji pirolizy trimetyloindu ($\text{In}(\text{CH}_3)_3$, TMIIn) niż trimetylogalu czy trimetyloglinu [54]. W wypadku epitaksji azotku galu Dauelsberg i Talalaev [54] zaproponowali modyfikację modelu drugiego, w którym dimetylogal i metylogal (GaCH_3 , MMGa) na drodze reakcji z amoniakiem lub rodnikami NH_2^\bullet tworzyłyby aminy wyższych rzędów, które, tak jak w modelu pierwszym, mogłyby stanowić potencjalne prekursorzy wzrostu epitaksjalnego GaN.

Identyfikacja związków odpowiedzialnych za wzrost warstwy epitaksjalnej jest kwestią kluczową dla numerycznego modelowania procesu selektywnego osadzania struktur AIIIN⁴. Ograniczone możliwości nieinwazyjnego pomiaru *in situ* składu chemicznego atmosfery w komorze reaktora są głównym powodem funkcjonowania konkurencyjnych modeli epitaksji azotku galu. Zagadnienie dodatkowo komplikuje silna zależność stopnia rozkładu związków metaloorganicznych od temperatury osadzania warstwy epitaksjalnej. Typowy wzrost struktur półprzewodnikowych w procesie MOVPE charakteryzuje się trzema zakresami temperaturowymi, przy czym wartości graniczne mogą się różnić w zależności od konstrukcji reaktora, orientacji krystalograficznej podłoża oraz pozostałych parametrów procesu [50]. Na rysunku 2.4. przedstawiono temperaturową charakterystykę szybkości wzrostu epitaksjalnego azotku galu. Proces niskotemperaturowego osadzania struktur AIIIN jest ograniczony kinetyką heterogenicznych reakcji chemicznych zachodzących na powierzchni podłoża [29, 50, 54, 69–71]. W praktyce oznacza to, że szybkość wzrostu warstwy epitaksjalnej rośnie eksponencjalnie z temperaturą i nie jest proporcjonalna ani do koncentracji, ani ciśnienia parcjalego reagentów gazowych III grupy głównej układu okresowego pierwiastków [54]. W niskiej temperaturze krystalizacja azotku galu jest zahamowana przez niekompletny rozkład związków metaloorganicznych, np. trimetylogalu [45, 50].

Natomiast w wysokiej temperaturze wzrost warstwy epitaksjalnej jest ograniczony termodynamiką procesu. Powyżej 1110°C następuje gwałtowny rozkład azotku galu [70]. Ponadto wykładniczo rośnie szybkość desorpcji, co utrudnia osiągnięcie stanu przesylenia powierzchni podłoża amoniakiem [29, 45, 50, 69, 70]. W rezultacie szybkość osadzania warstw półprzewod-

⁴ więcej o metodach modelowania numerycznego procesu SA-MOVPE w rozdziale 6.



Rysunek 2.4. Charakterystyka temperaturowa szybkości epitaksjalnego wzrostu azotku galu

nikowych maleje ze wzrostem temperatury. Z drugiej strony wzrost struktur przyrządowych ograniczony termodynamiką procesu MOVPE jest korzystny ze względu na większą sprawność urządzeń elektronicznych wytwarzanych w tym zakresie temperatury. Prowadzenie epitaksji w wysokiej temperaturze skutkuje przyspieszeniem koalescencji warstwy epitaksjalnej, umożliwiając jej dalszy dwuwymiarowy wzrost. Dzięki temu poprawia się jakość osadzonych warstw ze względu na ich morfologię oraz właściwości optyczne i elektryczne [70]. Wysokotemperaturowa epitaksja GaN znalazła również zastosowanie w wypadku selektywnego wytwarzania struktur z wykorzystaniem warstw maskujących. Zwiększona szybkość desorpcji przeciwdziała polikrystalicznemu osadzaniu materiału epitaksjalnego na powierzchni maski. W szczególności w wypadku stosowania azotu jako gazu nośnego w selektywnej epitaksji azotku galu wskazane jest prowadzenie procesu w temperaturze powyżej 900°C [51].

Wykazano, że dla zakresu temperatury między 950°C a 1110°C wzrost azotku galu jest ograniczony szybkością transportu prekursorów III grupy głównej układu okresowego pierwiastków na powierzchnię podłoża⁵ [54, 58, 70], co oznacza, że szybkość reakcji powierzchniowych przekracza szybkość dyfuzji reagentów gazowych. Wytwarzanie struktur epitaksjalnych jest niemalże niezależne od temperatury, a grubość warstwy epitaksjalnej jest proporcjonalna do koncentracji reagentów nad powierzchnią podłoża. Zaobserwowano nieznaczny spadek szybkości osadzania ze wzrostem temperatury, wynikający prawdopodobnie z przyspieszonej dekompozycji i desorpcji warstwy azotku galu. W trybie wzrostu ograniczonym szybkością transportu masy typowo osadza się większość związków półprzewodnikowych AIIIBV ze względu na możliwość kontroli grubości wytwarzanych struktur przez dobór czasu przepływu i dozy związków metaloorganicznych [29, 45, 54, 61, 70, 72].

⁵ epitaksja w wertykalnym reaktorze o rozdzielonych liniach doprowadzających TMGa i NH_3 za pośrednictwem H_2 na podłoże $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ o orientacji (0001) z naniesioną niskotemperaturową warstwą buforową LT-GaN

2.2 METODY SELEKTYWNEJ EPITAKSJI

Idea selektywnej epitaksji polega na strukturyzacji osadzonej warstwy przez modyfikację szybkości wzrostu kryształu na ściśle zdefiniowanym fragmencie powierzchni podłoża. W praktyce sprowadza się to najczęściej do przeciwdziałania nukleacji materiału epitaksjalnego na podłożu lub do zmiany trybu wzrostu z dwuwymiarowego (warstwa po warstwie, tryb Franka-van der Merwe) na trójwymiarowy (wyspawy, tryb Volmera-Webera lub Stranskiego-Krastanowa). Wśród technik selektywnej epitaksji metodą MOVPE można wyróżnić:

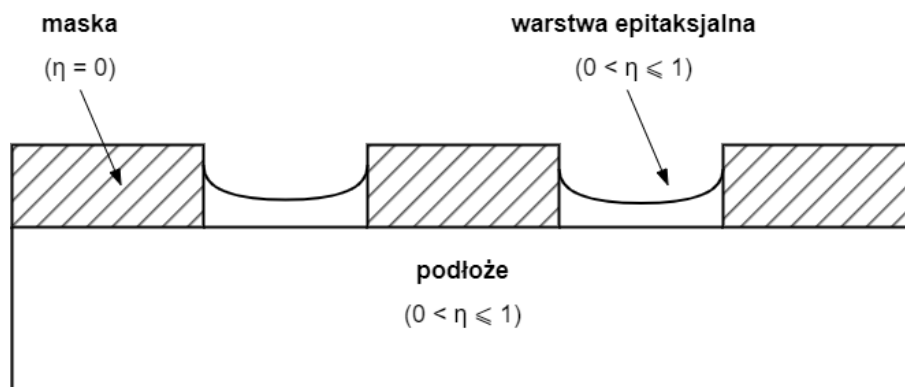
- selektywną epitaksję na częściowo zamaskowanym podłożu;
- selektywną epitaksję aktywowaną światłem laserowym;
- selektywną epitaksję na przestrzennie strukturyzowanym podłożu;
- selektywną epitaksję na odkształconym podłożu.

W procesie selektywnej epitaksji na częściowo zamaskowanym podłożu strukturyzację osadzonej warstwy osiąga się przez lokalną zmianę wartości współczynnika przyłgnięcia do podłoża (ang. *sticking coefficient*), zdefiniowanego jako stosunek liczby zaadsorbowanych atomów lub cząsteczek do liczby wszystkich atomów lub cząsteczek oddziałujących z powierzchnią w określonym przedziale czasu [73]. Współczynnik przyłgnięcia η może być również zdefiniowany w ujęciu probabilistycznym zgodnie z równaniem (2.12).

$$\eta(\theta) = \frac{N_a}{N_{tot}} \propto (1 - \theta) \frac{\mathbb{P}(A)}{\mathbb{P}(A) + \mathbb{P}(D)} : [0, 1] \rightarrow [0, 1], \quad (2.12)$$

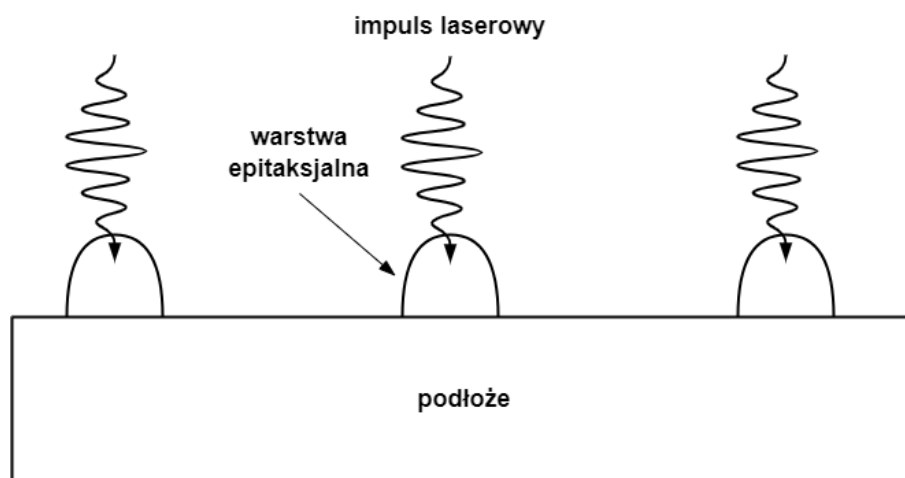
gdzie θ – stopień pokrycia powierzchni podłoża przez atomy lub cząsteczki adsorbentu; $\mathbb{P}(A)$ – prawdopodobieństwo adsorpcji atomu lub cząsteczki na powierzchni podłoża; $\mathbb{P}(D)$ – prawdopodobieństwo desorpcji atomu lub cząsteczki z powierzchni podłoża; N_a – liczba atomów lub cząsteczek zaadsorbowanych na powierzchni podłoża; N_{tot} – liczba wszystkich atomów lub cząsteczek oddziałujących z powierzchnią podłoża. Jako materiały maskujące wykorzystuje się najczęściej amorficzne związki dielektryczne, osadzone metodami rozpylania magnetronowego (ang. *magnetron sputtering*) lub chemicznego osadzania z fazy gazowej, albo rozpylane metale wysokotopliwe. Modelowo współczynnik przyłgnięcia do maski jest równy zero, co oznacza wzrost warstwy epitaksjalnej wyłącznie na odsłoniętych obszarach podłoża, gdzie współczynnik przyłgnięcia jest niezerowy. W praktyce, w wypadku materiałów o małej selektywności, osadzone związki mogą miejscami nukleować na masce, prowadząc do wzrostu polikryształów, szczególnie w warunkach zwiększonego ciśnienia i przesylenia powierzchni prekursorami gazowymi III grupy głównej układu okresowego pierwiastków. Ideę selektywnej epitaksji na częściowo zamaskowanym podłożu schematycznie zobrazowano na rysunku 2.5. Minimalne wymiary planarne osadzanych struktur są ograniczone rozdzielczością techniki fotolitograficznej zastosowanej do wytworzenia wzoru w warstwie maskującej.

Proces selektywnej epitaksji aktywowanej światłem laserowym jest prowadzony w trybie wzrostu ograniczonego kinetyką reakcji powierzchniowych; w zakresie temperatury, w którym nie zachodzi samorzutna piroliza związków metaloorganicznych [74–76]. Krystalizacja materiału epitaksjalnego następuje w wyniku skoncentrowania wiązki laserowej na ściśle określonym fragmencie podłoża i zajścia przynajmniej jednego ze zjawisk: termicznego rozkładu zaadsorbowanych na powierzchni podłoża reagentów gazowych; katalizy reakcji chemicznej na powierzchni podłoża w następstwie fotogeneracji nośników ładunku w warstwie półprzewodnikowej; fotodysocjacji prekursorów epitaksji w fazie gazowej lub fotokatalizy reakcji w chemisorbowanej warstwie przy powierzchniowej [74–76]. Właściwy mechanizm selektywnego wzrostu jest zależny od długości



Rysunek 2.5. Selektyna epitaksja na częściowo zamaskowanym podłożu (schemat ideowy)

fali promieniowania laserowego [76]. W rezultacie osiągnany jest trójwymiarowy wzrost struktur półprzewodnikowych bez konieczności stosowania warstw maskujących, zapobiegających nukleacji materiału epitaksjalnego. Dzięki temu na profil wytwarzanych warstw przyrządowych nie wpływają niekorzystne zjawiska, takie jak efekt krawędziowy, efekt superpozycji maski czy efekt pasożytniczego maskowania. Szybkość osadzania struktur jest proporcjonalna do gęstości mocy wiązki laserowej [75, 77]. Należy jednak mieć na uwadze, że zbyt duża gęstość mocy wiązki może doprowadzić do ablacji laserowej podłoża [74]. Ideę selektywnej epitaksji aktywowanej światłem laserowym schematycznie zobrazowano na rysunku 2.6.



Rysunek 2.6. Selektyna epitaksja aktywowana światłem laserowym (schemat ideowy)

Epitaksja indukowana mechanizmem fotodysocjacji reagentów w fazie gazowej charakteryzuje się małą selektywnością, wynikającą ze średniej długości drogi dyfuzji produktów rozkładu związków metaloorganicznych rzędu pojedynczych centymetrów. Z tego względu, w celu zwiększenia rozdzielczości metody, kluczowym jest dostosowanie długości światła laserowego tak, aby było absorbowane przez podłoże, a nie przez reagenty gazowe [74]. W takim wypadku minimalne wymiary planarne osadzanych struktur będą ograniczone długością drogi dyfuzji fotogenerowanych nośników ładunku w warstwie półprzewodnikowej lub długością drogi termodyfuzji λ_t produktów rozkładu związków metaloorganicznych na powierzchni podłoża, zgodnie z równaniem (2.13) [74].

$$\lambda_t = \sqrt{\frac{\kappa \tau M}{\rho C_p}}, \quad (2.13)$$

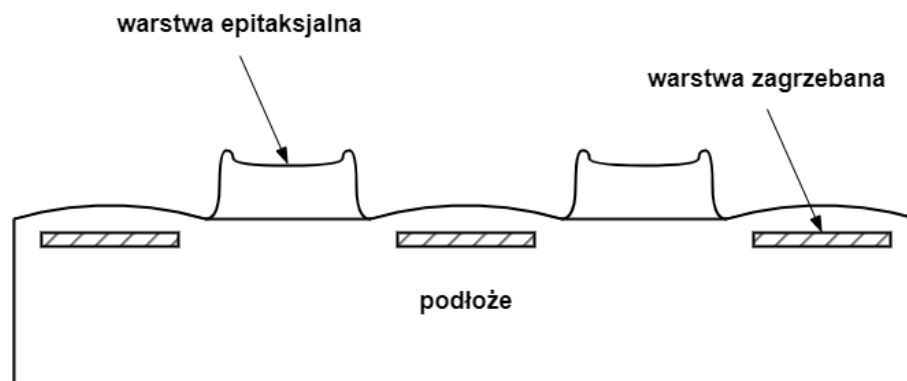
gdzie τ oznacza czas trwania impulsu laserowego, natomiast κ , ρ , M i C_p to odpowiednio przewodność cieplna, gęstość, masa molowa i ciepło właściwe przemiany izobarycznej osadzanej warstwy epitaksjalnej.

Selektywna epitaksja na przestrzennie strukturyzowanym podłożu wykorzystuje anizotropię szybkości wzrostu osadzanej warstwy półprzewodnikowej. Średnia długość drogi dyfuzji powierzchniowej zaadsorbowanych molekuł maleje ze wzrostem liczby niewysyconych wiązań chemicznych, zmieniającej się z orientacją krystalograficzną podłoża. Nachylone ściany krystaliczne charakteryzują się zwiększoną dyfuzyjnością adatomów [4, 29, 78–80]. Technika ta wymaga wstępnego przygotowania podłoża przez odsłonięcie płaszczyzn krystalograficznych powolnego wzrostu wokół obszaru osadzania warstwy. Może to być zrealizowane za pomocą anizotropowego suchego lub mokrego trawienia fizykochemicznego z zastosowaniem standardowych technik fotolitograficznych. Szybkość krystalizacji warstwy na podłożu o określonej orientacji krystalograficznej zależy również od rodzaju osadzanego związku półprzewodnikowego. Właściwość ta znalazła zastosowanie w wytwarzaniu struktur zagrzebanych [81]. Na rysunku 2.7. schematycznie przedstawiono ideę selektywnej epitaksji na przestrzennie strukturyzowanym podłożu. Minimalne wymiary planarne osadzanych struktur są ograniczone rozdzielczością techniki fotolitograficznej zastosowanej do wstępnej strukturyzacji podłoża epitaksjalnego.



Rysunek 2.7. Selektwna epitaksja na przestrzennie strukturyzowanym podłożu (schemat ideowy)

Selektywna epitaksja na odkształconym podłożu realizuje trójwymiarowy wzrost wyspowy w trybie Stranskiego-Krastanowa. Selektwność wzrostu jest osiągnięta dzięki zmianom bariery dyfuzyjnej adatomów w funkcji odkształcenia powierzchni, wynikającym z anizotropii energii powierzchniowej [82, 83]. Technika ta wymaga wstępnej modyfikacji topografii (deformacji) podłoża zgodnie ze ściśle określonym wzorem, przed osadzeniem warstwy przyrządowej. Może to być zrealizowane na drodze wieloetapowej epitaksji z zastosowaniem struktur zagrzebanych [29, 82]. Szybkość osadzania na powierzchniach wklęsłych jest większa niż na powierzchniach wypukłych w konsekwencji zmian dyfuzyjności zaadsorbowanych molekuł [4, 29, 83]. Krawędź rosnącej wyspy materiału epitaksjalnego szybciej ulega relaksacji, co oznacza, że dyfuzyjność adatomów jest również funkcją odległości od brzegu osadzanej struktury [83]. W rezultacie profil wytwarzanych struktur przyrządowych jest niejednorodny. Wzrost epitaksjalny może być modelowany z wykorzystaniem zasad konstrukcji bryły Wulffa lub symulacji numerycznych bazujących na metodzie Monte Carlo [82, 83]. Ideę selektywnej epitaksji na odkształconym podłożu schematycznie zobrazowano na rysunku 2.8. Metoda znalazła zastosowanie m.in. w wytwarzaniu matryc kropek kwantowych [82].



Rysunek 2.8. Selektywna epitaksja na odkształconym podłożu (schemat ideowy)

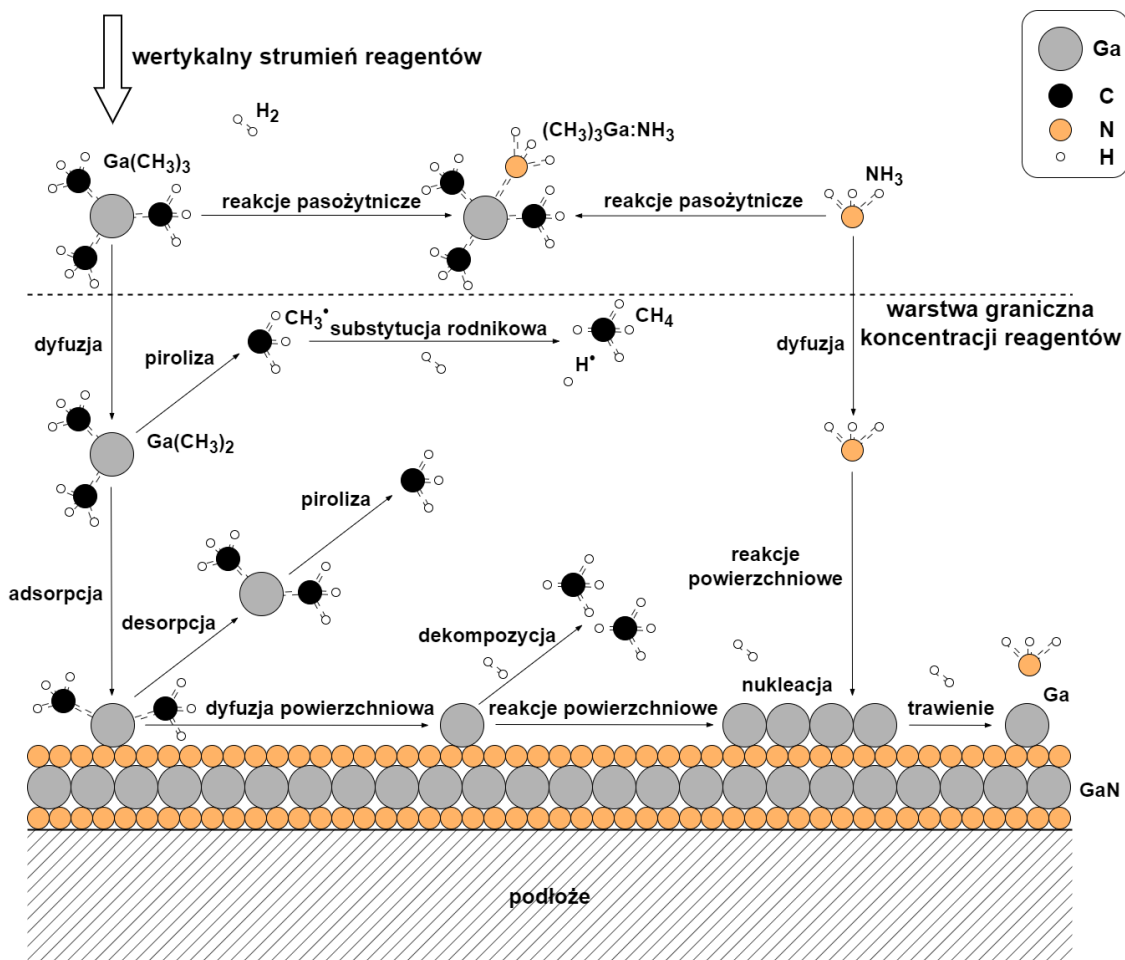
Najpopularniejszą techniką selektywnej epitaksji jest wzrost na częściowo zamaskowanym podłożu. Z tego względu w dalszej części pracy pojęcie selektywnej epitaksji będzie odnosiło się do selektywnej epitaksji na częściowo zamaskowanym podłożu.

2.3 TRANSPORT MASY W SELEKTYWNEJ EPITAKSJI NA CZĘŚCIOWO ZAMASKOWANYM PODŁOŻU

Formowanie się warstwy krystalicznej związków AIIIN metodą MOVPE jest procesem dynamicznym zależnym od wielu czynników, takich jak: temperatura, ciśnienie parcjale reagentów gazowych III i V grupy głównej układu okresowego pierwiastków, rodzaj i prędkość przepływu gazu nośnego, orientacja krystalograficzna czy topografia podłoża epitaksjalnego. Prekursory epitaksji docierają na powierzchnię podłoża, gdzie ulegają fizysoorpcji za pośrednictwem oddziaływań van der Waalsa lub chemisorpcji dzięki utworzeniu stabilnych wiązań chemicznych z podłożem lub rosnącą warstwą epitaksjalną. Krystalizacja zachodzi na tak zwanych centrach nukleacji, charakteryzujących się mniejszą energią powierzchniową. Są to przede wszystkim defekty sieci krystalicznej, takie jak stopnie atomowe, wakanse czy wtrącenia powierzchniowe [29]. Zaadsorbowane molekuly mogą dyfundować po podłożu lub desorbować z jego powierzchni. Na rysunku 2.9. schematycznie przedstawiono wybrane reakcje zachodzące w komorze reaktora.

Materiał epitaksjalny w procesie MOVPE na częściowo zamaskowanym podłożu jest transportowany za pośrednictwem dwóch głównych mechanizmów: dyfuzji w fazie gazowej oraz dyfuzji powierzchniowej. Dyfuzja reagentów gazowych jest głównym czynnikiem determinującym koncentrację objętościową prekursorów wzrostu epitaksjalnego w odległości setek mikrometrów od krawędzi maski [51]. Uproszczony model transportu masy w reaktorach do epitaksji z fazy gazowej z przepływem stagnacyjnym (ang. *stagnation flow chemical vapour deposition reactors*) zakłada, że nad powierzchnią podłoża formuje się tak zwana warstwa graniczna, powyżej której koncentracja objętościowa reagentów jest stała [71, 72, 84, 85]. Prekursory epitaksji dyfundują w warstwie granicznej w kierunku podłoża, a ich koncentracja jest proporcjonalna do wysokości nad podłożem. Wraz ze wzrostem temperatury przy powierzchni podłoża reagenty ulegają reakcji pirolizy, a produkty rozkładu reagują ze sobą tworząc warstwę epitaksjalną. Jeżeli reagenty gazowe wprowadzane są do komory reaktora za pomocą głowicy homogenizującej typu *showerhead* chłodzonej cieczą o temperaturze T_0 , odległość między głowicą a podłożem wynosi L , natomiast prędkość wylotowa gazów z głowicy wynosi v_0 , to przybliżoną grubość warstwy granicznej δ można oszacować korzystając z równania (2.14) [84].

$$\delta = \sqrt{\frac{\pi D_0}{2 v_0}}, \quad (2.14)$$



Rysunek 2.9. Wybrane reakcje zachodzące w komorze reaktora w trakcie procesu MOVPE azotku galu (schemat ideowy)

gdzie D_0 – dyfuzyjność reagentów metaloorganicznych w temperaturze T_0 . Zależność (2.14) jest spełniona dla masowej liczby Pécleta dużo większej od jedności:

$$Pe = \frac{v_0 L}{D_0} \gg 1, \quad (2.15)$$

co oznacza, że ruch molekuł reagentów ma charakter konwekcyjny, a przepływ gazów przez komorę reaktora jest jednokierunkowy [84]. Prędkość wylotowa gazów z głowicy homogenizującej jest związana z natężeniem przepływu równaniem (2.16).

$$Q = NAv_0, \quad (2.16)$$

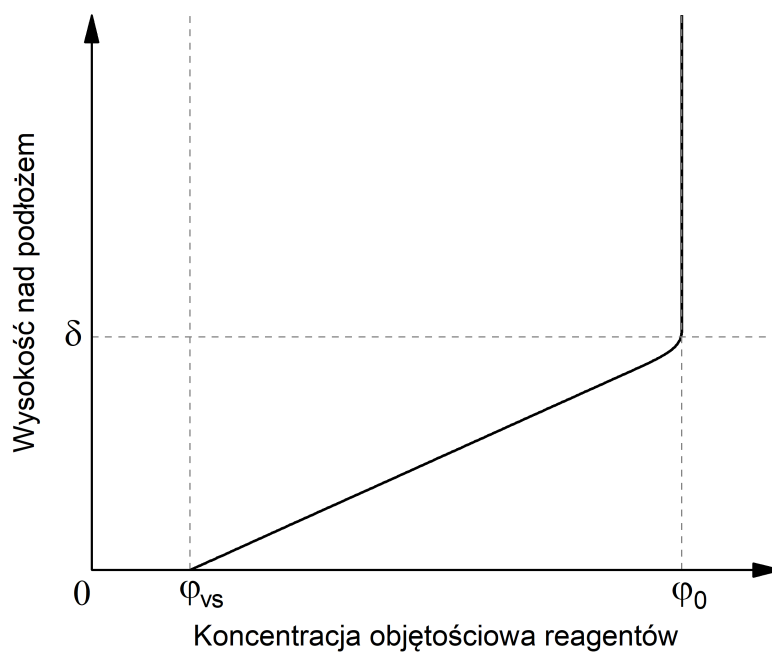
gdzie Q – całkowite natężenie przepływu gazów przez głowicę homogenizującą; N – liczba otworów wylotowych w głowicy; A – pole powierzchni przekroju poprzecznego pojedynczego otworu wylotowego. Znając geometrię reaktora można obliczyć prędkość wylotową gazów z głowicy korzystając z równania (2.17).

$$v_0 = \frac{4Q}{\pi N d^2}, \quad (2.17)$$

gdzie d – średnica pojedynczego otworu wylotowego w głowicy homogenizującej.

Im mniejsza grubość warstwy granicznej, tym większy gradient koncentracji i wertykalny strumień dyfuzji reagentów, a co za tym idzie większa szybkość wzrostu warstwy epitaksjalnej [61,

71]. Na rysunku 2.10. przedstawiono zależność między koncentracją objętościową reagentów gazowych III grupy głównej układu okresowego pierwiastków a wysokością nad powierzchnią podłoża. Powyżej warstwy granicznej o grubości δ koncentracja reagentów ma stałą wartość φ_0 ; w obrębie warstwy granicznej koncentracja maleje liniowo do wartości φ_{vs} przy powierzchni podłoża.



Rysunek 2.10. Zależność między koncentracją objętościową reagentów gazowych III grupy głównej układu okresowego pierwiastków a wysokością nad powierzchnią podłoża epitaksjalnego. Zaznaczona grubość δ warstwy granicznej koncentracji reagentów

Uproszczony model transportu masy w reaktorach epitaksjalnych z przepływem stagnacyjnym nie uwzględnia zjawiska termodyfuzji transportowanych molekuł, co może prowadzić do powstawania rozbieżności między wynikami symulacji numerycznych a rzeczywistym procesem osadzania struktur AIIIN. W następstwie efektu Soreta, wynikającego z występowania gradientu temperatury w komorze reaktora, ciężkie cząsteczki oligomerów $[(\text{CH}_3)_2\text{M}:\text{NH}_2]_n$ osadzają się na chłodzonych i porowatych powierzchniach reaktora, jak np. głowica homogenizująca typu *showerhead*, prowadząc do zmniejszenia szybkości wzrostu struktury epitaksjalnej i wydajności procesu [45, 58, 61, 66, 86]. Zjawisko jest zauważalne zwłaszcza dla reakcji między trimetyloglinem a amoniakiem [58, 66]. W rezultacie szybkość osadzania warstw epitaksjalnych rośnie nieliniowo w funkcji koncentracji prekursorów gazowych i staje się silnie zależna od temperatury. Oznacza to, że wzrost epitaksjalny przestaje być ograniczony szybkością transportu masy na powierzchnię podłoża [50, 54, 58, 66]. Minimalizacja wpływu reakcji pasożytniczych w fazie gazowej na proces MOVPE jest realizowana przez obniżenie ciśnienia w komorze reaktora, najczęściej poniżej 100 hPa [45, 53, 54, 72]. Dodatkowo reagenty III i V grupy głównej układu okresowego pierwiastków wprowadzane są do komory reaktora przez niezależne dysze głowicy homogenizującej, dzięki czemu mieszanie prekursorów epitaksji zachodzi dopiero w trakcie ich dyfuzji w kierunku podłoża.

Ponieważ proces epitaksji GaN prowadzony jest dla znacznych stosunków molowych V i III grupy głównej układu okresowego pierwiastków, o szybkości wzrostu warstwy epitaksjalnej decyduje

transport związków metaloorganicznych. Gęstość strumienia dyfuzji J gazowych reagentów w obszarze warstwy granicznej jest opisana równaniem (2.18) [8, 11, 72, 84, 87, 88].

$$J = \frac{D(\varphi_0 - \varphi_{vs})}{\delta} \quad (2.18)$$

Przyjmując, że szybkość adsorpcji jest proporcjonalna do koncentracji objętościowej reagentów przy powierzchni podłoża, to w stanie ustalonym gęstość strumienia dyfuzji jest równa szybkości wzrostu warstwy epitaksjalnej [8, 11, 72, 84, 87, 88]:

$$J = GR = k\varphi_{vs}, \quad (2.19)$$

gdzie k – stała szybkości heterogenicznych reakcji powierzchniowych na jednostkę koncentracji objętościowej gazowych prekursorów epitaksji nad powierzchnią podłoża. Przyrównując prawe strony równań (2.18) i (2.19) można wyznaczyć koncentrację objętościową reagentów III grupy głównej układu okresowego pierwiastków przy powierzchni podłoża:

$$\varphi_{vs} = \frac{\varphi_0}{1 + Da'} \quad (2.20)$$

gdzie Da – druga liczba Damköhlera, określająca stosunek szybkości reakcji chemicznych zachodzących na powierzchni podłoża do szybkości dyfuzyjnego transportu masy. Druga liczba Damköhlera opisana jest równaniem (2.21) [10, 11, 72, 84].

$$Da = \frac{k\delta}{D} \quad (2.21)$$

Iloraz dyfuzyjności prekursorów wzrostu epitaksjalnego i grubości warstwy granicznej ($D\delta^{-1}$) stanowi czynnik determinujący szybkość transportu masy w fazie gazowej w procesie MOVPE. W celu ograniczenia liczby zmiennych modelu można posłużyć się pojęciem efektywnej długości drogi dyfuzji prekursorów w fazie gazowej⁶. Wówczas równanie (2.21) przyjmie postać:

$$Da = \delta\lambda_{eff}^{-1} \quad (2.22)$$

Podstawiając wyznaczoną koncentrację reagentów III grupy głównej układu okresowego pierwiastków do równania (2.19) otrzymuje się wzór opisujący szybkość wzrostu warstwy epitaksjalnej:

$$GR = \frac{k\varphi_0}{1 + Da} \quad (2.23)$$

Równanie (2.23) może zostać równoważnie wyrażone z uwzględnieniem efektywnej długości drogi dyfuzji prekursorów metaloorganicznych w fazie gazowej:

$$GR = \frac{D\varphi_0}{\lambda_{eff} + \delta} \quad (2.24)$$

Przy drugiej liczbie Damköhlera dążącej do zera koncentracja reagentów przy powierzchni podłoża jest równa koncentracji przy powierzchni głowicy homogenizującej. Jest to sytuacja równoznaczna z zanikiem warstwy granicznej:

$$\lim_{Da \rightarrow 0} \varphi_{vs} = \varphi_0 \implies \delta = 0 \quad (2.25)$$

⁶ zob. równanie (1.1)

Wartość Da maleje, gdy rośnie dyfuzyjność reagentów lub maleje szybkość reakcji powierzchniowych. Jeżeli Da jest dużo mniejsza od jedności, to wzrost epitaksjalny jest ograniczony kinetyką heterogenicznych reakcji powierzchniowych, a równanie (2.23) upraszcza się do postaci (2.26).

$$Da \ll 1 \implies GR \approx k\varphi_0 \quad (2.26)$$

Jeżeli Da jest dużo większa od jedności, to koncentracja reagentów przy powierzchni podłoża dąży do zera:

$$\lim_{Da \rightarrow \infty} \varphi_{vs} = 0 \quad (2.27)$$

Taka sytuacja występuje dla małej dyfuzyjności reagentów lub dużej szybkości reakcji powierzchniowych, co oznacza, że wzrost epitaksjalny jest ograniczony szybkością transportu związków metaloorganicznych na powierzchnię podłoża. Wynika z tego, że $\delta \gg \lambda_{eff}$, a zatem równanie (2.24) można przybliżyć zależnością (2.28).

$$Da \gg 1 \implies GR \approx \frac{D\varphi_0}{\delta} \quad (2.28)$$

Przyjmując uproszczenie, że związki metaloorganiczne zachowują się jak gaz doskonały, koncentrację reagentów przy powierzchni głowicy homogenizującej można wyznaczyć korzystając z równania Clapeyrona:

$$\varphi_0 = \frac{Q_{III} n}{Q V} = \frac{Q_{III} p}{Q RT_0'} \quad (2.29)$$

gdzie Q – całkowite natężenie przepływu gazów przez głowicę homogenizującą; Q_{III} – natężenie przepływu reagentów III grupy głównej układu okresowego pierwiastków; V – całkowita objętość mieszaniny gazów; n – całkowita ilość (liczba moli) mieszaniny gazów; p – ciśnienie w komorze reaktora; R – uniwersalna stała gazowa; T_0 – temperatura cieczy chłodzącej głowicę homogenizującą.

Osiągnięcie równomiernej warstwy epitaksjalnej wymaga utrzymania stałej temperatury podłoża oraz jednorodnej koncentracji reagentów gazowych nad jego powierzchnią. W trybie wzrostu ograniczonego kinetyką reakcji powierzchniowych niejednorodności osadzonej warstwy półprzewodnikowej są spowodowane głównie fluktuacjami temperatury podłoża, ponieważ, zgodnie z równaniem Arrheniusa (2.30), szybkość reakcji chemicznych rośnie wykładniczo w funkcji temperatury [8, 29].

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right), \quad (2.30)$$

gdzie k_0 – czynnik przedeksponencjalny związany z częstotliwością zderzeń reagentów; E_A – energia aktywacji reakcji chemicznej. W wypadku epitaksji ograniczonej transportem masy temperatura podłoża nie ma istotnego wpływu ani na grubość warstwy granicznej, ani na dyfuzyjność czy koncentrację objętościową reagentów, a zatem nie jest czynnikiem decydującym o szybkości wzrostu wytwarzanych struktur półprzewodnikowych [72, 84]. Zmiana dyfuzyjności reagentów w funkcji ciśnienia i temperatury jest opisana równaniem (2.31).

$$D = D_0 \left(\frac{p_0}{p}\right) \left(\frac{T}{T_0}\right)^\gamma, \quad (2.31)$$

gdzie D_0 – dyfuzyjność w temperaturze T_0 i przy ciśnieniu p_0 ; γ – temperaturowy współczynnik dyfuzyjności, który dla gazów przyjmuje wartości z zakresu od 1,65 do 2,00 [54, 61, 67, 69, 89].

Wzrost ciśnienia przy stałym stężeniu reagentów III grupy głównej układu okresowego pierwiastków spowoduje jednocześnie proporcjonalne zmniejszenie dyfuzyjności reagentów, a więc

i grubości warstwy granicznej, oraz zwiększenie koncentracji objętościowej prekursorów przy powierzchni głowicy homogenizującej. W rezultacie zwiększy się szybkość krystalizacji materiału epitaksjalnego.

Wzrost całkowitego natężenia przepływu gazów przez głowicę homogenizującą spowoduje proporcjonalne zwiększenie prędkości wylotowej gazów. Jeżeli zmiana natężenia przepływu zostanie przeprowadzona przy stałej temperaturze i ciśnieniu w komorze reaktora, to w konsekwencji zmaleje grubość warstwy granicznej bez zmiany dyfuzyjności prekursorów ani szybkości reakcji powierzchniowych, czego wynikiem będzie przyspieszenie wzrostu epitaksjalnego w wypadku osadzania ograniczonego szybkością transportu masy. Wpływ wybranych parametrów procesu MOVPE na szybkość wzrostu struktur AIIIIN zestawiono w tabeli 2.6.

Tabela 2.6. Wpływ wybranych parametrów procesu MOVPE (temperatury T , ciśnienia p , całkowitego natężenia przepływu gazów przez głowicę homogenizującą Q) na szybkość wzrostu warstwy epitaksjalnej

Parametr	Założenia	Ograniczenia wzrostu	Szybkość wzrostu
$T \nearrow$	$p = \text{const}, Q = \text{const}$	Kinetyka reakcji	\nearrow
$T \nearrow$	$p = \text{const}, Q = \text{const}$	Szybkość transportu masy	const^7
$p \nearrow$	$T = \text{const}, \frac{Q_{III}}{Q} = \text{const}$	Kinetyka reakcji	\nearrow
$p \nearrow$	$T = \text{const}, \frac{Q_{III}}{Q} = \text{const}$	Szybkość transportu masy	\nearrow
$Q \nearrow$	$T = \text{const}, p = \text{const}, \frac{Q_{III}}{Q} = \text{const}$	Kinetyka reakcji	const
$Q \nearrow$	$T = \text{const}, p = \text{const}, \frac{Q_{III}}{Q} = \text{const}$	Szybkość transportu masy	\nearrow

Wzrost warstwy półprzewodnikowej nie jest procesem w stanie równowagi termodynamicznej. Jednakże lokalna równowaga na interfejsie warstwa epitaksjalna/podłoże może być rozpatrywana dla szerokiego zakresu parametrów procesu MOVPE w trybie wzrostu ograniczonego szybkością transportu związków metaloorganicznych na powierzchnię podłoża [50, 54, 80]. W takim wypadku adsorpcję reagentów można opisywać korzystając z kinetycznego modelu Langmuira-Hinshelwooda, zgodnie z którym szybkość wzrostu warstwy jest proporcjonalna do ciśnienia parcjalego związków metaloorganicznych w fazie gazowej:

$$GR \propto \frac{B_1 p_{III}}{1 + B_2 p_{III}}, \quad (2.32)$$

gdzie p_{III} – ciśnienie parcjale reagentów III grupy głównej układu okresowego pierwiastków; B_1, B_2 – współczynniki proporcjonalności wyznaczone na podstawie izotermy adsorpcji. Model zakłada, że wszystkie centra adsorpcji są jednakowo preferowane energetycznie, a zaadsorbowane molekuly tworzą monowarstwę, nie dyfundują i nie reagują ze sobą [45, 50]. W rzeczywistości zaadsorbowane molekuly, jak i powstałe w procesie koalescencji wyspy GaN, mogą przemieszczać się po powierzchni kryształu, prowadząc do jej rekonstrukcji. W wypadku selektywnej epitaksji obecność warstwy maskującej skutkuje powstaniem gradientu koncentracji objętościowej reagentów nad zamaskowanymi i odsłoniętymi fragmentami podłoża. Obszar, w którym zachodzi to zjawisko jest nazywany warstwą graniczną koncentracji objętościowej reagentów w epitaksji selektywnej (ang. *concentration boundary layer in selective area epitaxy*) [88, 90]. Reagenty, które

⁷ w rzeczywistości zauważono nieznaczne zmniejszenie szybkości wzrostu, wynikające prawdopodobnie z przyspieszonej dekompozycji i desorpcji warstwy epitaksjalnej

zaadsorbowały na powierzchni maski mogą dyfundować w kierunku okna albo desorbować i poruszać się dalej w fazie gazowej. Zarówno współczynnik przylgnięcia, jak i średni czas przebywania zaadsorbowanych molekuł, są znacznie mniejsze na powierzchni maski niż na odsłoniętej powierzchni podłoża półprzewodnikowego. Średnia długość drogi dyfuzji powierzchniowej λ_s może być wyrażona za pomocą dyfuzyjności D oraz średniego czasu przebywania zaadsorbowanych molekuł na powierzchni maski τ [13, 65, 80, 91]:

$$\lambda_s = \sqrt{D\tau}, \quad (2.33)$$

przy czym dyfuzyjność wykazuje eksponencjalną zależność od temperatury podłoża, zgodnie z równaniem Arrheniusa.

Przyjmując, że na powierzchni maski nie zachodzi krystalizacja ($k = 0$), w wypadku selektywnej epitaksji należy wprowadzić do równania (2.21) czynnik korygujący, uwzględniający stopień pokrycia podłoża warstwą blokującą nukleację materiału epitaksjalnego. W tym celu można posłużyć się współczynnikiem wypełnienia maski θ , zdefiniowanym jako stosunek odsłoniętej powierzchni podłoża do całej powierzchni podłoża, na której prowadzony jest proces epitaksji, zgodnie z równaniem (2.34).

$$\theta = \frac{A_w}{A_w + A_m}, \quad (2.34)$$

gdzie A_m – pole powierzchni warstwy maskującej; A_w – pole powierzchni odsłoniętego fragmentu podłoża epitaksjalnego. Współczynnik wypełnienia maski przyjmuje wartości z przedziału $[0, 1]$, gdzie $\theta = 0$ oznacza podłoże całkowicie pokryte warstwą maskującą, natomiast $\theta = 1$ jest równoznaczne z podłożem całkowicie odsłoniętym (epitaksja nieselektywna). Dla znacznych różnic między wymiarami planarnymi wzoru geometrycznego maski można stosować współczynnik wypełnienia w formie uproszczonej (jednowymiarowej) [2, 10, 11]:

$$l \gg w \wedge l \gg m \implies \theta = \frac{w}{w + m}, \quad (2.35)$$

gdzie m – szerokość maski; w – szerokość okna otwartego w warstwie maskującej; l – długość okna otwartego w warstwie maskującej. Na rysunku 2.11. schematycznie przedstawiono podłoże epitaksjalne pokryte warstwą maskującą o zmiennym współczynniku wypełnienia ($\theta_2 > \theta_1$), przy założeniu, że krystalizacja zachodzi wyłącznie na odsłoniętych fragmentach podłoża. W celu uproszczenia rysunku pominięto wpływ zjawiska superpozycji maski na profil osadzanych struktur. W sytuacji, w której $(1 - \theta)$ część podłoża o stałej szybkości reakcji powierzchniowych $k_s > 0$ jest zamaskowana warstwą o stałej szybkości reakcji powierzchniowych $k_m = 0$, zastępcza stała szybkości reakcji k' całego układu wynosi:

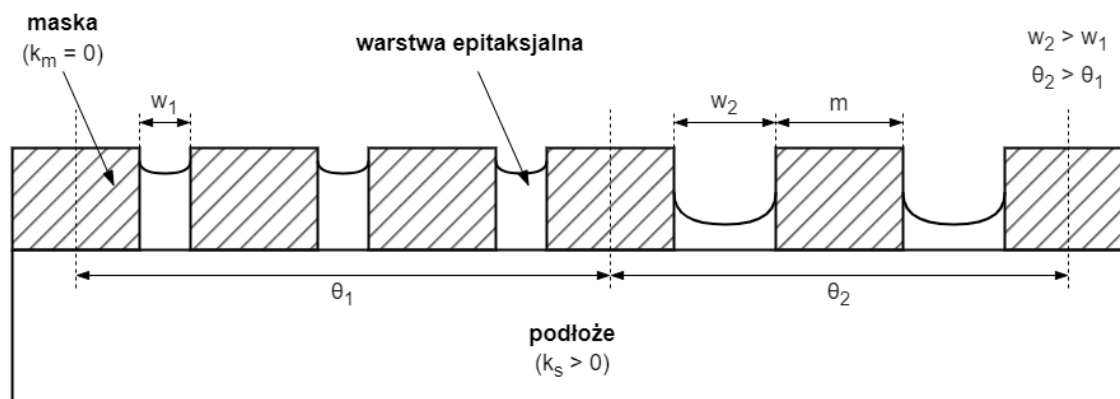
$$k' = \theta k_s \quad (2.36)$$

Wówczas druga liczba Damköhlera wynosi:

$$Da' = \theta Da = \frac{\theta k \delta}{D}, \quad (2.37)$$

natomiast szybkość wzrostu warstwy epitaksjalnej:

$$GR = \frac{k' \varphi_0}{1 + Da'} = \frac{\theta k \varphi_0}{1 + \theta Da} \quad (2.38)$$



Rysunek 2.11. Pokrycie podłoża maską o zmiennym współczynniku wypełnienia (schemat ideowy)

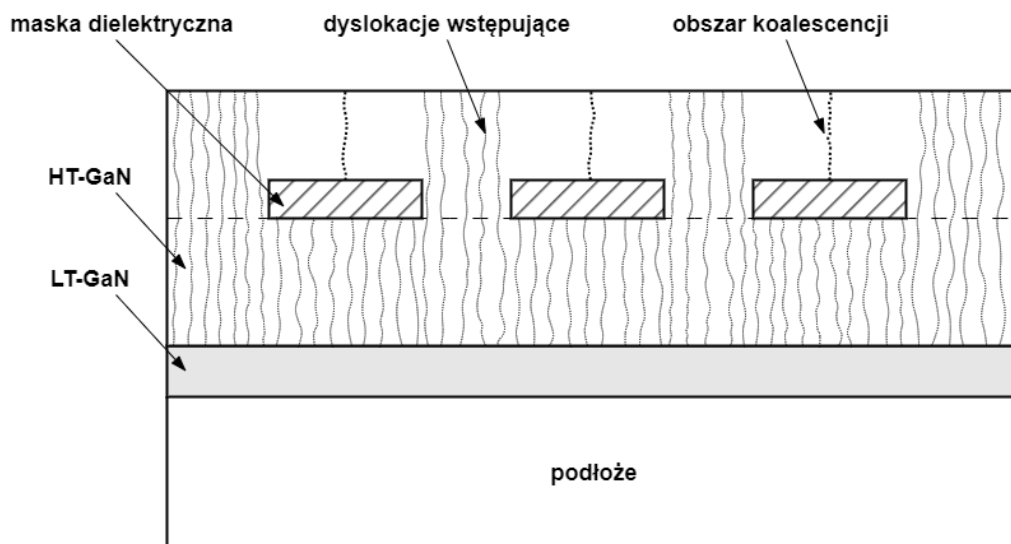
W rzeczywistości, w związku ze skończoną długością drogi dyfuzji reagentów w fazie gazowej, może zachodzić spontaniczna krystalizacja związków AIIIIN na materiale maski. Konsekwencją wzrostu polikryształów na powierzchni warstwy maskującej jest zmniejszenie selektywności i wydajności procesu epitaksji, jak również zmiana wartości współczynnika GRE i gradientu składu chemicznego osadzanych struktur przyrządowych [51]. W celu przeciwdziałania osadzaniu się materiału epitaksjalnego na masce należy obniżyć ciśnienie w komorze reaktora, zwiększyć temperaturę podłoża lub zastosować wodór jako gaz nośny. Energia aktywacji procesu trawienia warstwy GaN w wodorze wynosi około 2,2 eV. Szybkość trawienia w trakcie procesu MOVPE nie zależy od ciśnienia w komorze reaktora⁸, natomiast rośnie ze wzrostem ciśnienia parcjalego H_2 i maleje ze wzrostem ciśnienia parcjalego NH_3 [54, 63].

⁸ wykazano w zakresie ciśnienia od 200 hPa do 1000 hPa

2.4 WYBRANE ZASTOSOWANIA SELEKTYWNEJ EPITAKSJI

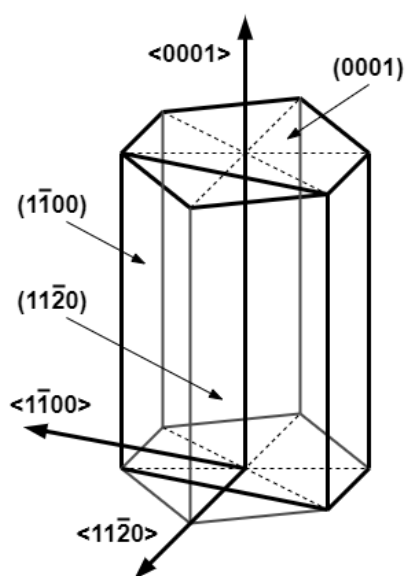
Osadzanie struktur epitaksjalnych na podłożach, których wartości stałych sieci krystalicznej znacznie różnią się od parametrów warstwy półprzewodnikowej może prowadzić do powstawania naprężeń, jak i dyslokacji w strukturze rosnącego kryształu. Duża gęstość dyslokacji wpływa negatywnie na jakość wytwarzanych przyrządów półprzewodnikowych. Z tego względu opracowywane są metody poprawy jakości struktury krystalicznej warstw epitaksjalnych. W wypadku epitaksji azotku galu na podłożu szafirowym stosuje się niskotemperaturowe warstwy buforowe (LT-AlN, LT-GaN) o grubości kilkudziesięciu nanometrów. Warstwa buforowa, rosnąca w trybie Volmera-Webera, tworzy na powierzchni podłoża wyspy amorficznego azotku galu (lub azotku glinu). Wraz ze wzrostem temperatury następuje stopniowa rekrytalizacja osadzonego materiału [92]. Rozrost wysp prowadzi do ich stopniowego łączenia się w ciągłą warstwę krystaliczną. Liczba aktywnych centrów nukleacji, stopień krystalizacji warstwy epitaksjalnej, wielkość oraz szybkość koalescencji wysp silnie zależą od temperatury podłoża, dlatego z punktu widzenia technologii przyrządów półprzewodnikowych istotny jest dobór odpowiedniej szybkości narostu temperatury podczas wygrzewania warstw LT-GaN i LT-AlN, przed osadzeniem wysokotemperaturowej warstwy azotku galu (HT-GaN, $>1000^{\circ}\text{C}$). Gęstość dyslokacji w warstwie HT-GaN wytworzonej na niskotemperaturowej warstwie buforowej jest rzędu 10^8 cm^{-2} – 10^{10} cm^{-2} w porównaniu do gęstości dyslokacji na poziomie 10^{15} cm^{-2} w warstwie HT-GaN osadzonej bezpośrednio na podłożu szafirowym. Zmniejszenie gęstości dyslokacji do poziomu 10^7 cm^{-2} jest możliwe przy zastosowaniu techniki lateralnego narostu epitaksjalnego [4, 93]. Technika ELO bazuje na technologii selektywnej epitaksji wykorzystującej warstwy maskujące (ang. *selective area epitaxy*, SAE), ograniczające obszar zarodkowania materiału półprzewodnikowego do okien o wymiarach planarnych zazwyczaj mniejszych niż $10\text{ }\mu\text{m}$ [4, 8, 25, 29, 93–95]. Na rysunku 2.12. schematycznie przedstawiono typowy układ materiałowy stosowany w procesie lateralnego narostu epitaksjalnego azotku galu. Na podłożu (np. szafirowym) wytwarzana jest dwuwarstwa LT-GaN/HT-GaN. Na jej powierzchni nanoszona jest maska dielektryczna z materiału blokującego nukleację azotku galu (np. z SiO_2 lub Si_3N_4). Warstwa maskująca jest selektywnie trawiona w celu miejscowego odsłonięcia powierzchni azotku galu. Po procesie trawienia przeprowadzana jest powtórna epitaksja HT-GaN. Osadzana warstwa rośnie wyłącznie w obszarze okien wytrawionych w materiale maski. Gdy warstwa epitaksjalna przekroczy wysokość maski dielektrycznej, następuje lateralny rozrost ścian kryształu. Dyslokacje wstępujące nie propagują się przez warstwę maskującą. Z czasem dochodzi do koalescencji warstw azotku galu, które przerosły nad powierzchnię maski, prowadząc do powstania ciągłej warstwy krystalicznej o zmniejszonej gęstości dyslokacji. Tak przygotowana wielowarstwa może być wykorzystana jako pseudoobjętościowe podłoże homoepitaksjalne do osadzania struktur przyrządowych [4]. Wytwarzanie pseudoobjętościowych podłoży epitaksjalnych stanowi podstawowe zastosowanie metody selektywnej epitaksji azotku galu [4, 96].

Kształt przekroju warstwy epitaksjalnej przerastającej nad powierzchnię maski dielektrycznej zależy od orientacji krystalograficznej okien względem podłoża. Na rysunku 2.13. schematycznie przedstawiono układ komórki elementarnej azotku galu. Zaznaczono na nim podstawowe kierunki krystalograficzne: oś a – $\langle 11\bar{2}0 \rangle$; oś c – $\langle 0001 \rangle$; oś m – $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ oraz prostopadłe do nich płaszczyzny krystalograficzne, odpowiednio $(11\bar{2}0)$, (0001) i $(1\bar{1}00)$. Na rysunku 2.14. przedstawiono schematyczny przekrój poprzeczny warstwy HT-GaN osadzonej selektywnie z wykorzystaniem techniki ELO. Dla okien w warstwie maskującej zorientowanych wzdłuż kierunku $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, rozrost ścian bocznych kryształu jest ograniczony przez rodzinę stabilnych termodynamicznie płaszczyzn $\{1\bar{1}01\}$ o najmniejszej szybkości wzrostu spośród wszystkich płaszczyzn krystalograficznych układu heksagonalnego (wurcytu). Oznacza to, że struktury zorientowane wzdłuż kierunku $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ będą miały trapezowy lub trójkątny przekrój poprzeczny; ograniczony

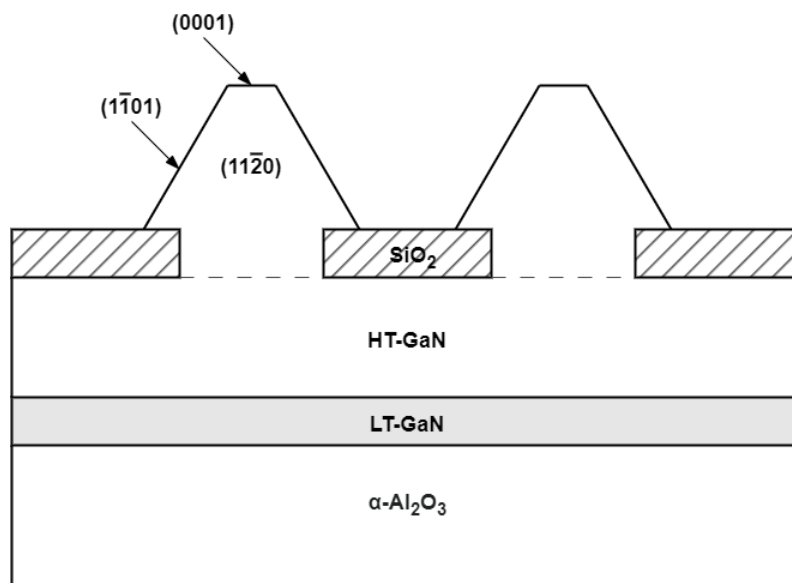


Rysunek 2.12. Typowy układ materiałowy stosowany w procesie lateralnego narostu epitaksjalnego azotku galu (schemat ideowy) [4]

odpowiednio górną płaszczyznę (0001) lub ścianami $\{1\bar{1}01\}$, w zależności od czasu osadzania warstwy HT-GaN [4, 20, 52, 96–99]. Tak zorientowane struktury charakteryzują się najmniejszym stosunkiem składowych szybkości wzrostu (równoległej i prostopadłej do podłoża). Wraz ze zmianą orientacji okna od kierunku $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ do $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ szybkość rozrostu ścian bocznych kryształu rośnie kosztem szybkości wertykalnego wzrostu struktury. Odległość kątowna między orientacjami krystalograficznymi azotku galu o maksymalnej i minimalnej szybkości wzrostu lateralnego wynosi 30° [96–99]. Kształt przekroju poprzecznego struktur GaN osadzonych wzdłuż kierunku $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ jest silnie zależny od parametrów procesu epitaksji, takich jak temperatura, prędkość przepływu czy stosunek molowy reagentów III i V grupy głównej układu okresowego pierwiastków [96, 98].



Rysunek 2.13. Komórka elementarna GaN (schemat ideowy). Zaznaczone podstawowe kierunki i płaszczyzny krystalograficzne

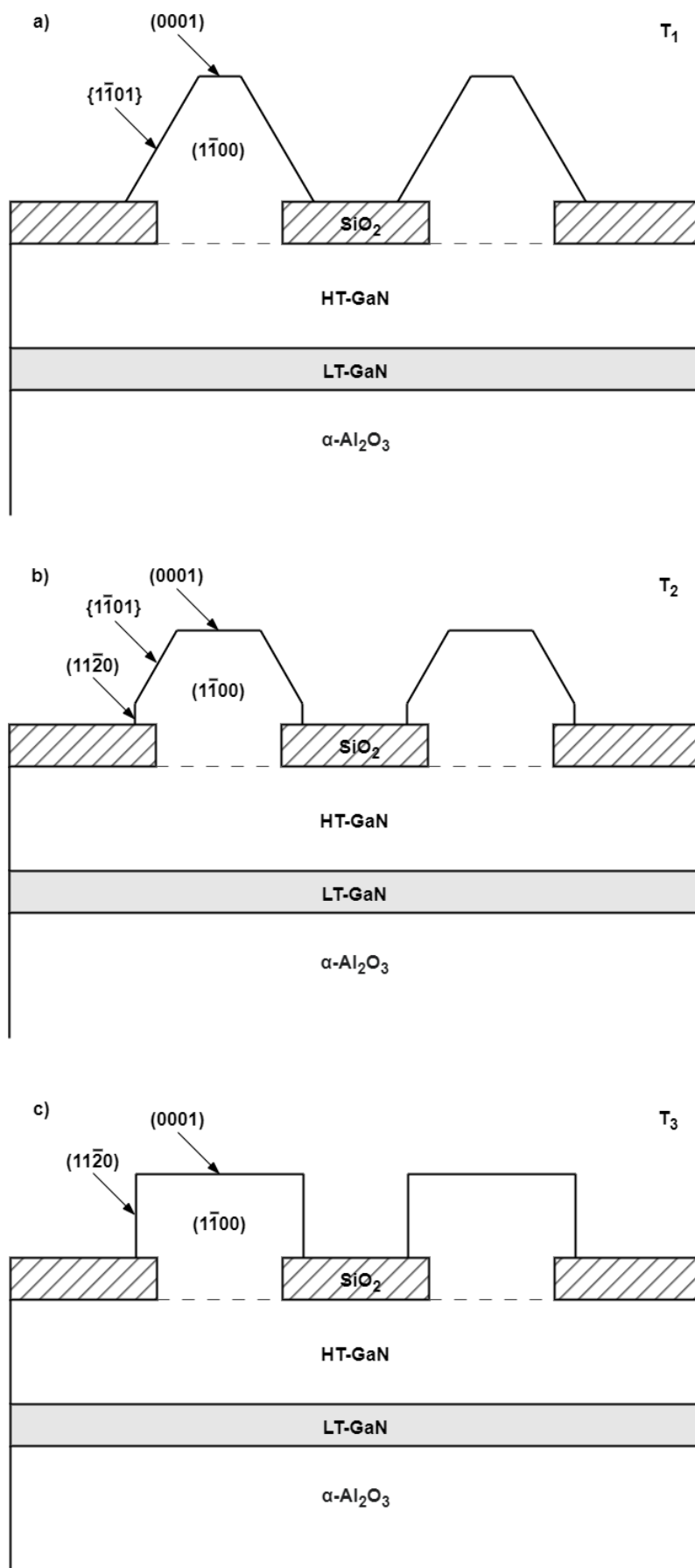


Rysunek 2.14. Przekrój poprzeczny warstwy HT-GaN osadzonej selektywnie z wykorzystaniem techniki ELO (schemat ideowy). Orientacja okien w warstwie maskującej wzdłuż kierunku krystalograficznego $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ [98]

Na rysunku 2.15. przedstawiono ewolucję przekroju poprzecznego warstwy HT-GaN zorientowanej wzdłuż kierunku $\langle 1\bar{1}00 \rangle$, osadzonej selektywnie z wykorzystaniem techniki ELO. Wraz ze wzrostem temperatury przekrój poprzeczny struktury zmienia się z trójkątnego (rys. 2.15a), przez trapezowy (rys. 2.15b), po prostokątny (rys. 2.15c), w wyniku przyspieszenia lateralnego wzrostu kryształu oraz ewolucji płaszczyzny $(11\bar{2}0)$. W takiej konfiguracji możliwe jest uzyskanie gładkiej powierzchni (0001) po koalescencji warstw azotku galu, które przerosły nad powierzchnię maski [4, 96, 99].

Dzięki zastosowaniu metody selektywnej epitaksji możliwe jest osadzanie związków AIIIBV na krzemie, mimo dużego niedopasowania stałych sieci podłoża i warstwy epitaksjalnej⁹ [29], czy minimalizacja naprężeń w strukturach osadzanych na elastycznych podłożach [20]. Maski dielektryczne SiO_x i SiN_x z powodzeniem są stosowane do wytwarzania struktur niskowymiarowych, takich jak nanodruki [29, 100, 101], matryce połowych emiterów elektronów [4, 95, 96] czy wielokrotne studnie kwantowe [4, 29, 31–33, 51, 96, 102, 103] na potrzeby emiterów promieniowania elektromagnetycznego. Inżynieria przerwy zabronionej realizowana przez zmianę efektywnej długości drogi dyfuzji reagentów w fazie gazowej umożliwia modulację grubości i składu pierwiastkowego warstw AIIIN. Dzięki temu możliwe jest wytwarzanie diod elektroluminescencyjnych czy laserów z heterostrukturą zagrzebaną, emitujących promieniowanie w zakresie od bliskiej podczerwieni do pasma C ultrafioletu [4, 13, 29, 31–33, 51, 96, 102, 103]. Technika SA-MOVPE znalazła zastosowanie w konstrukcji przyrządów optycznych zintegrowanych w ramach jednego podłoża półprzewodnikowego, takich jak lasery, falowody o małych stratach mocy optycznej, modulatory, multipleksery, sprzęgacze światłowodowe czy detektory [3, 8, 29, 34, 35, 95, 96].

⁹ zob. tabela 2.3



Rysunek 2.15. Przekrój poprzeczny warstwy HT-GaN osadzonej selektywnie z wykorzystaniem techniki ELO dla różnych wartości temperatury podłoża (schemat ideowy). Orientacja okien w warstwie maskującej wzdłuż kierunku krystalograficznego $\langle 1\bar{1}00 \rangle$; $T_3 > T_2 > T_1$ [98]

Zaawansowane przyrządy półprzewodnikowe wymagają integracji struktur przestrzennych, takich jak rowki, pryzmy, belki, membrany czy struktury typu mesa [6, 29]. Przestrzenne strukturyzowanie podłoża metodą trawienia fizykochemicznego może prowadzić do powstawania pasożytniczych kanałów przewodzących [1]. Technika SA-MOVPE stanowi konkurencyjną metodę względem trawienia fizykochemicznego, umożliwiającą uproszczenie procesu technologicznego oraz uzyskanie lepszych parametrów konstruowanych urządzeń półprzewodnikowych. Suche trawienie GaN cechuje się dużą chropowatością odsłoniętych płaszczyzn krystalograficznych. Zmniejszenie chropowatości powierzchni w celu poprawy sprawności przyrządów elektronicznych jest istotne w wypadku wytwarzania wnęk rezonansowych dla heksagonalnych laserów mikrościennych (ang. *hexagonal microfacet lasers*, HMF) [4, 95, 96], jak również w technologii światłowodów paskowych [4]. Struktury przestrzenne osadzone techniką SA-MOVPE wykorzystywane są również w konstrukcji przyrządów dużych mocy, np. heterozłączowych tranzystorów bipolarnych GaN/4H-SiC [4, 96].

Mimo dużej liczby zastosowań selektywnej epitaksji w konstrukcji urządzeń elektronicznych, projektowanie procesu technologicznego jest trudnym zadaniem, wymagającym uwzględnienia wielu czynników wpływających zarówno na profil, jak i skład chemiczny osadzanych warstw przyrządowych. Część zjawisk występujących w trakcie procesu SA-MOVPE zależy w głównej mierze od warunków panujących w komorze reaktora epitaksjalnego, takich jak ciśnienie, temperatura podłoża czy stosunek molowy reagentów III i V grupy głównej układu okresowego pierwiastków. Należy do nich zaliczyć efekt krawędziowy oraz efekt superpozycji maski. Inne zjawiska są uwarunkowane rodzajem materiału zastosowanego jako warstwa maskująca. W wypadku masek dielektrycznych SiO₂ oraz Si₃N₄ wzrost struktur AIIIN jest zaburzony przez formujące się pasożytnicze warstwy maskujące SiO_xN_y, natomiast maski wykonane z metali wysokotopliwych mogą katalizować rozkład bufora GaN. O aktualności tematu świadczą liczne artykuły naukowe opublikowane w ostatniej dekadzie [6, 13, 14, 16, 17, 20–23, 29, 41, 52, 54, 78, 94, 100, 102].

Zastosowanie selektywnej epitaksji na częściowo zamaskowanym podłożu do wytwarzania nowoczesnych przyrządów półprzewodnikowych wymaga dobrej znajomości wpływu zarówno parametrów procesu, jak i materiału oraz geometrii maski na wzrost warstw epitaksjalnych. Wyniki badań zaprezentowane w niniejszej rozprawie umożliwiają optymalizację profilu struktur AIIIN osadzanych techniką SA-MOVPE. Przedstawione opracowanie ma największe znaczenie dla konstrukcji przyrządów elektronicznych zawierających struktury niskowymiarowe lub struktury przestrzenne formowane metodą addytywną.

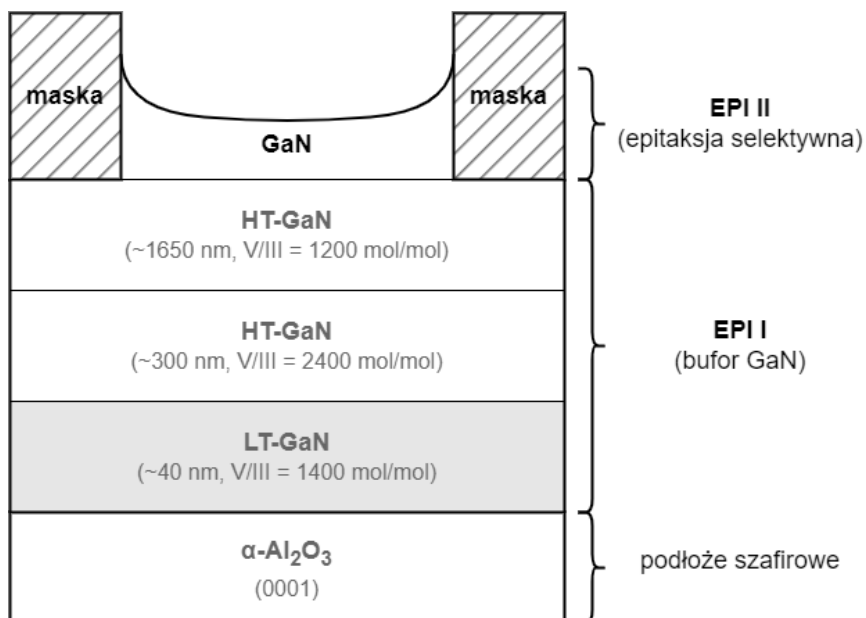
2.5 PROCES TECHNOLOGICZNY

W ramach badań nad selektywną epitaksją struktur AIIIN techniką SA-MOVPE osadzano warstwy azotku galu oraz azotku glinu na podłożach szafirowych (α -Al₂O₃) o orientacji (0001). Podłoża były wstępnie wygrzewane w atmosferze wodoru w temperaturze 1100°C przez 10 min, aby usunąć zanieczyszczenia gazowe zaadsorbowane z powietrza. W celu poprawy jakości krystalicznej wytwarzanych struktur, w oddzielnym procesie epitaksji (EPI I) osadzano na podłożach bufor GaN, składający się z niskotemperaturowej warstwy zarodkowej LT-GaN o grubości 40 nm oraz wysokotemperaturowej warstwy HT-GaN o całkowitej grubości 1950 nm. Przed naniesieniem warstwy maskującej podłoże z buforem GaN było myte kolejno w acetonie, izopropanolu i wodzie dejonizowanej. Stosowano maski dielektryczne (SiO₂, Si₃N₄) wytwarzane techniką PECVD oraz naparowywane maski z metali wysokotopliwych (W, V, Mo, Ti, Ru). Wzór geometryczny w masce był formowany z zastosowaniem standardowej techniki fotolitografii UV, przy użyciu maski chromowej i fotorezystu pozytywowego. Po naświetleniu i wywołaniu fotorezystu prowadzono mokre trawienie chemiczne w celu otwarcia okien w warstwie maskującej. Stosowane roztwory

trawiące zostały zebrane w tabeli 2.7. Proces trawienia był prowadzony do momentu odsłonięcia powierzchni bufora HT-GaN. Na kolejnym etapie zmywano pozostały fotorezyst i myto próbki w kwasie siarkowym i wodzie dejonizowanej. Struktury przestrzenne AlIn wytwarzano w drugim procesie epitaksji (EPI II). Po osadzeniu warstw półprzewodnikowych usuwano maskę ponownie stosując mokre trawienie chemiczne. Na rysunku 2.16. schematycznie przedstawiono układ warstw materiałowych stosowanych w selektywnej epitaksji struktur AlIn.

Tabela 2.7. Stosowane roztwory trawiące warstwę maskującą w selektywnej epitaksji GaN i AlN

Material	Roztwór trawiący
SiO ₂	BHF
Si ₃ N ₄	BHF
W	HNO ₃ :H ₂ O (1:1)
V	H ₂ O ₂
Mo	H ₃ PO ₄ :HNO ₃ :H ₃ COOH:H ₂ O (85:1:5:5)
Ti	HF:H ₂ O (1:9)
Ru	0,3 M roztwór (NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆ w HNO ₃ (6%)



Rysunek 2.16. Schemat warstwowy struktur stosowanych w selektywnej epitaksji azotku galu (schemat ideowy)

2.5.1 Opis stanowiska MOVPE do osadzania związków AIIIN

Struktury AIIIN osadzano techniką MOVPE przy użyciu systemu epitaksjalnego AIXTRON CCS 3x2". Reaktor wyposażony był w głowicę homogenizującą typu *showerhead* chłodzoną wodą; oddzielne linie doprowadzające amoniak i związki metaloorganiczne rozcieńczone w gazie nośnym; obrotową grafitową podstawę z trzema kieszeniami na dwucalowe podłoża, ogrzewaną trójstrefowym grzejnikiem oporowym; a także system monitorowania *in situ* wzrostu warstwy epitaksjalnej za pomocą reflektometrii laserowej. Stosowanym gazem nośnym był wodór, natomiast reagentami III grupy głównej układu okresowego pierwiastków były trimetylogal i trimetyloglin w wypadku epitaksji odpowiednio azotku galu i azotku glinu. W tabeli 2.8. zestawiono parametry systemu epitaksjalnego AIXTRON CCS 3x2" uwzględniane podczas projektowania procesu technologicznego oraz przeprowadzania symulacji numerycznych selektywnego wzrostu struktur AIIIN.

Tabela 2.8. Wybrane parametry systemu epitaksjalnego AIXTRON CCS 3x2"

Obszar	Parametr	Wartość
Głowica homogenizująca	Średnica wewnętrzna	12,9 cm
	Liczba otworów wylotowych	2057
	Średnica otworu wylotowego	0,6 mm
	Całkowite natężenie przepływu gazów	8 slm
	Odległość od podłoża	11 mm
	Temperatura wody chłodzącej	40°C
Reflektometr	Długość fali światła	635 nm
Podstawa grafitowa	Prędkość obrotowa	max. 5 obr.·s ⁻¹
	Temperatura grzania	max. 1200°C

2.5.2 Opis stanowiska do osadzania warstw maskujących

Dielektryczne warstwy maskujące SiO₂ i Si₃N₄ osadzano techniką PECVD przy użyciu systemu PlasmaLab 80 Plus firmy Oxford Instruments, wyposażonego w głowicę homogenizującą typu *showerhead* chłodzoną wodą. Plazma była sprzęgana pojemnościowo między dwiema płaskorównoległymi elektrodami. Górną elektrodę stanowiła powierzchnia głowicy homogenizującej, natomiast dolną był grzany aluminiowy stolik. Do górnej elektrody doprowadzony był sygnał z generatora częstotliwości 13,56 MHz. Prekursorem atomów krzemu był 2% silan (SiH₄) rozcieńczony w azocie (N₂), natomiast prekursorami atomów azotu oraz tlenu były odpowiednio amoniak (NH₃) i podtlenek azotu (N₂O). Przed wytworzeniem warstwy maskującej podłoża z naniesionym buforem GaN poddawano procesowi czyszczenia plazmowego: jednoetapowego w wypadku osadzania maski Si₃N₄ oraz dwuetapowego w wypadku osadzania maski SiO₂. Parametry procesów czyszczenia plazmowego i osadzania warstw dielektrycznych zebrano w tabelach 2.9–2.10.

Warstwy metaliczne wytwarzano techniką fizycznego osadzania z fazy gazowej (*physical vapour deposition*, PVD) przy użyciu systemu PVD 225 (K. J. Lesker). Ciśnienie resztkowe w komorze urządzenia było niższe niż 10⁻⁴ Pa. Metale wysokotopliwe (Mo, V, W, Ti, Ru), stosowane jako maski dla selektywnej epitaksji związków AIIIN, osadzano metodą parowania z użyciem wiązki

elektronowej, natomiast powłoki refleksyjne (Au) na potrzeby profilometrii optycznej osadzano metodą parowania oporowego.

Tabela 2.9. Parametry procesu plazmowego czyszczenia powierzchni podłoża epitaksjalnego przy użyciu systemu Oxford Instruments PlasmaLab 80 Plus

Proces Parametr	Etap	
	1	2
Czas [s]	240	240
Ciśnienie robocze [Pa]	133	133
Temperatura [°C]	350	350
Moc RF [W]	200	200
Natężenie przepływu N ₂ [sccm]	400	0
Natężenie przepływu N ₂ O [sccm]	0	710

Tabela 2.10. Parametry procesu osadzania warstw maskujących SiO₂ i Si₃N₄ techniką PECVD przy użyciu systemu Oxford Instruments PlasmaLab 80 Plus

Proces Parametr	Osadzanie	
	SiO ₂	Si ₃ N ₄
Szybkość osadzania [nm·min ⁻¹]	69	14
Ciśnienie robocze [Pa]	133	80
Temperatura [°C]	350	350
Moc RF [W]	20	20
Natężenie przepływu N ₂ O [sccm]	710	0
Natężenie przepływu NH ₃ [sccm]	0	20
Natężenie przepływu 2% SiH ₄ w N ₂ [sccm]	425	1000

2.5.3 Zastosowane techniki pomiarowe

Grubość osadzanych warstw epitaksjalnych była kontrolowana *in situ* techniką reflektometrii, wykorzystującej światło laserowe o długości 635 nm. Pomiar topografii powierzchni próbek przeprowadzono przy użyciu profilometru optycznego Taylor Hobson Talysurf CCI, skaningowego mikroskopu elektronowego (ang. *scanning electron microscope*, SEM) Hitachi SU6600 oraz mikroskopu sił atomowych (ang. *atomic force microscope*, AFM) Bruker Multimode. Obrazowanie AFM zostało przeprowadzone w trybie kontaktowym korzystając z ostrza krzemowego o średnicy

nie większej niż 20 nm. Maksymalna rozdzielczość pozioma profilometru optycznego wynosiła 0,6 μm , natomiast mikroskopu elektronowego 1,2 nm. W wypadku pomiarów profilometrycznych warstw zawierających różne materiały, całą próbkę pokrywano 30 nm warstwą złota w celu ograniczenia błędów pomiarowych, wynikających ze zmiennej wartości refleksyjności mierzonej powierzchni.

Skład atomowy próbek mierzono w temperaturze pokojowej techniką energodispersyjnej spektroskopii promieniowania rentgenowskiego (ang. *energy-dispersive X-ray spectroscopy*, EDS), przy pomocy mikroskopu elektronowego Hitachi SU6600 wyposażonego w moduł Thermo Scientific NORAN System 7, oraz za pomocą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (ang. *X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS), przy wykorzystaniu analizatora SPECS Phoibos. W wypadku pomiarów EDS odległość robocza stolika wynosiła 10 mm, a wiązka elektronowa skierowana była prostopadle do badanej powierzchni. Ciśnienie resztkowe w komorze próbki było niższe niż 10^{-4} Pa. Warunek konieczny detekcji promieniowania charakterystycznego pierwiastków zawartych w badanym materiale stanowi, że energia wzbudzenia wiązki elektronowej E_0 musi być nie mniejsza niż energia jonizacji E_c . W praktyce, w celu zapewnienia dostatecznego stopnia jonizacji materiału, ustala się energię wiązki jako półtorę wartości E_c [104]. W skład mierzonych próbek wchodziły pierwiastki: H, C, N, O, Al, Si, Ti, V, Ga, Mo, Ru oraz W, przy czym wodór nie jest wykrywalny przy pomiarach techniką EDS. Ponieważ głębokość wnikania wiązki elektronowej, związana z absorpcyjnością materiału, rośnie wraz z energią wzbudzenia, dostosowano energię wiązki do energii linii przejścia K_α w atomie galu (9,241 keV), ustalając napięcie przyspieszające na 15 kV. W konsekwencji w pomiarach nie zaobserwowano przejść K_α w atomach molibdenu (17,441 keV) i rutenu (19,233 keV). Na podstawie otrzymanych wyników obliczono procentową zawartość masową poszczególnych pierwiastków w badanej warstwie.

Pomiary XPS prowadzono w warunkach bardzo wysokiej próżni (ang. *ultra high vacuum*, UHV) przy ciśnieniu resztkowym 10^{-8} Pa. Spektrometr wyposażony w lampę rentgenowską z anodą Al, emitującą promieniowanie o ciągłym rozkładzie energii z pikiem charakterystycznym dla przejścia K_α (1486,6 eV), został skalibrowany względem linii widmowych Ag 3d czystego srebra. Powierzchnia próbki była zorientowana względem osi analizatora pod kątem prostym. Przed pomiarem próbki zostały umyte w kwasie siarkowym, acetonie, izopropanolu i wodzie dejonizowanej. Głębokość próbkowania XPS można oszacować jako trzykrotność średniej długości drogi swobodnej fotoelektronów rozproszonych niesprężysto (ang. *inelastic mean free path*, IMPF) [105], co w wypadku azotku galu odpowiada głębokości 7,5 nm [106]. Tło elektronów wtórnych zostało cyfrowo usunięte za pomocą algorytmu Shirleya [107], natomiast dopasowanie linii widmowych przeprowadzono korzystając ze splotu funkcji Gaussa i Lorentza (GL(30%)).

Charakteryzację elektryczną osadzonych warstw przeprowadzono przy pomocy mikroskopu sił atomowych Bruker Multimode ze sterownikiem Nanoscope V, wyposażonym w moduły skaningowej mikroskopii pojemnościowej (ang. *scanning capacitance microscopy*, SCM) oraz skaningowej mikroskopii rezystancji rozproszonej (ang. *scanning spreading resistance microscopy*, SSRM). Przy pomiarach SCM wykorzystano ostrze krzemowe o średnicy nie większej niż 40 nm pokryte warstwą Pt/Ir w celu zapewnienia kontaktu elektrycznego do badanego podłoża. W wypadku pomiarów SSRM zastosowano krzemowe ostrze pokryte przewodzącą polikrystaliczną warstwą diamentową o nominalnej średnicy 200 nm. Dla obu metod charakteryzacji szybkość przesuwu ostrza wynosiła 3 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, a siła nacisku ostrza na podłoże ~ 200 nN.

2.6 PODSUMOWANIE

Azotek galu, azotek glinu oraz azotek indu stanowią najważniejsze związki półprzewodnikowe AIIIIN, powszechnie stosowane w optoelektronice oraz konstrukcji przyrządów dużej mocy i wysokiej częstotliwości. Technika wytwarzania struktur AIIIIN na skalę przemysłową jest epitaksją z fazy gazowej z użyciem związków metaloorganicznych. Ze względu na ograniczoną dostępność podłoża dopasowanych strukturalnie i termicznie do warstwy epitaksjalnej, struktury osadza się w procesie heteroepitaksji. W popularnym rozwiązaniu konstrukcyjnym reaktorów epitaksjalnych reagenty gazowe rozrzedzone w gazie nośnym wprowadzane są do komory reaktora za pomocą głowicy homogenizującej typu *showerhead*. Typowo jako gaz nośny stosuje się azot lub wodór o czystości powyżej 99,999%. Transport reagentów na powierzchnię podłoża ma charakter konwekcyjny. Warstwa epitaksjalna krystalizuje w wyniku aktywowanych temperaturowo reakcji chemicznych między prekursorami V i III grupy głównej układu okresowego pierwiastków. W epitaksji azotku galu powszechnie stosuje się amoniak i trimetylogal o stosunku molowym często przekraczającym $1000 \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$. Proces MOVPE wytwarzania struktur półprzewodnikowych charakteryzuje się trzema zakresami temperaturowymi. Niskotemperaturowy wzrost warstwy epitaksjalnej jest ograniczony kinetyką heterogenicznych reakcji na powierzchni podłoża, ze względu na niepełny rozkład reagentów metaloorganicznych. Wysoka temperatura podłoża skutkuje natomiast gwałtowną dekompozycją warstwy epitaksjalnej oraz przyspieszoną desorpcją produktów rozpadu z jego powierzchni. Pomiędzy tymi zakresami temperatury szybkość krystalizacji materiału epitaksjalnego jest zdeterminowana szybkością transportu związków metaloorganicznych na powierzchnię podłoża. Wówczas grubość warstwy przyrządowej praktycznie nie zależy od temperatury i może być kontrolowana przez dobór dozy reagentów i czasu trwania procesu, co jest wykorzystywane w epitaksji związków AIIIIN. **W wypadku azotku galu proces osadzania prowadzony jest w przedziale temperatury między 950°C a 1110°C.**

Konstrukcja przyrządów elektronicznych często bazuje na półprzewodnikowych strukturach przestrzennych, które mogą być wytwarzane techniką subtraktywną (fizykochemiczne trawienie warstwy półprzewodnikowej) lub addytywną (selektywna epitaksja). Najpopularniejszą techniką selektywnej epitaksji jest epitaksja na częściowo zamaskowanym podłożu, wykorzystująca warstwy blokujące nukleację związku epitaksjalnego. Materiałami stosowanymi jako warstwy maskujące są najczęściej amorficzne związki dielektryczne lub metale wysokotopliwe. Najważniejszym parametrem charakteryzującym maskę jest selektywność. Mała selektywność może skutkować polikrystalicznym wzrostem związku epitaksjalnego na powierzchni maski, wpływając na wydajność procesu oraz na profil osadzanych struktur przyrządowych. Pasożytniczej krystalizacji materiału epitaksjalnego można przeciwdziałać stosując gaz nośny trawiący warstwę epitaksjalną, jak wodór w wypadku epitaksji azotku galu; zwiększając szybkość desorpcji molekuł z powierzchni podłoża przez wzrost temperatury; jak również spowalniając adsorpcję reagentów, zmniejszając ciśnienie w komorze reaktora.

Prekursory wzrostu epitaksjalnego w procesie SA-MOVPE są transportowane w obszar okien wytrawionych w warstwie maskującej w wyniku dyfuzji w fazie gazowej oraz dyfuzji po powierzchni maski. **Dyfuzja w fazie gazowej jest najważniejszym zjawiskiem determinującym rozkład koncentracji objętościowej prekursorów, a zatem i profil wytwarzanych struktur.** Uproszczony model transportu masy w reaktorach z przepływem stagnacyjnym zakłada istnienie warstwy granicznej, w obrębie której koncentracja objętościowa reagentów zmienia się proporcjonalnie do wysokości nad powierzchnią podłoża. Adsorpcję reagentów do podłoża można opisywać korzystając z kinetycznego modelu Langmuira-Hinshelwooda.

WPŁYW MATERIAŁU MASKI NA SELEKTYWNY WZROST STRUKTUR AIIIN

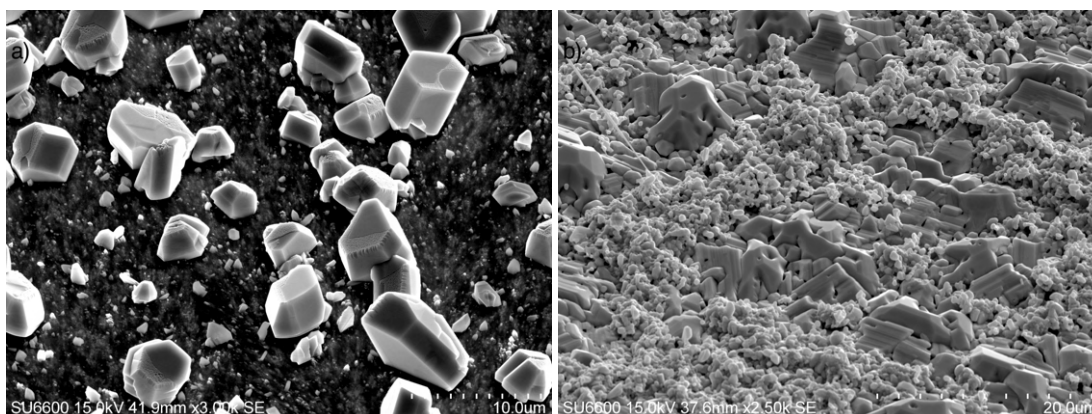
Jednym z pierwszych etapów projektowania procesu selektywnej epitaksji MOVPE na częściowo zamaskowanym podłożu jest dobór materiału warstwy maskującej do osadzanego związku półprzewodnikowego. Podstawowymi kryteriami decydującymi o użyteczności danego materiału są selektywność, możliwość trawienia przy użyciu odczynników chemicznych neutralnych względem warstwy epitaksjalnej, adhezja do podłoża oraz stabilność chemiczna i temperaturowa. Niewłaściwie dobrana warstwa maskująca może prowadzić nie tylko do zmniejszenia wydajności procesu, ale również do niekontrolowanych zmian profilu i składu materiałowego wytwarzanych struktur przyrządowych w wyniku pasożytniczej krystalizacji materiału epitaksjalnego na jej powierzchni czy katalizowania rozkładu warstwy epitaksjalnej. Selektywność maski zależy zarówno od parametrów procesu MOVPE, takich jak temperatura podłoża czy ciśnienie w komorze reaktora, ale również od związków chemicznych biorących udział w procesie osadzania struktury przyrządowej czy od wymiarów planarnych warstwy maskującej. Z tego powodu zrozumienie zjawisk zachodzących zarówno na powierzchni, jak i w objętości warstwy maskującej jest kluczowe dla poprawnego doboru układu materiałowego w selektywnej epitaksji z fazy gazowej z użyciem związków metaloorganicznych.

W procesie SA-MOVPE związków AIIIN powszechnie stosuje się maski dielektryczne wytwarzane techniką fizycznego bądź chemicznego osadzania z fazy gazowej. W wypadku epitaksji azotku galu i azotku indu są to najczęściej tlenki lub azotki krzemu, charakteryzujące się dużą selektywnością oraz relatywnie małym kosztem wytworzenia. Rzadziej stosowane są maski wykonane z metali wysokotopliwych, takich jak wolfram, tytan czy molibden, ze względu na mniejszą selektywność i stabilność chemiczną w procesie osadzania warstwy epitaksjalnej. Jednocześnie warstwy SiO_x i SiN_x nie wykazują selektywności podczas osadzania azotku glinu [8, 28, 53], co może stanowić istotny problem w procesie selektywnego wytwarzania heterostruktur przyrządowych AlGaIn/GaN.

W pracy określono wpływ wybranych materiałów maski na selektywny wzrost struktur AIIIN. Zbadano i porównano warstwy dielektryczne SiO_x oraz SiN_x , wytworzone techniką PECVD, oraz warstwy metaliczne Ti, V, Mo, Ru, W, osadzone metodą parowania z użyciem wiązki elektronowej. Ocenę warstw maskujących przeprowadzono na podstawie kryteriów selektywności, reaktywności chemicznej oraz stabilności temperaturowej i chemicznej, uwzględniając różne układy geometryczne maski oraz warunki panujące w komorze reaktora epitaksjalnego. Zastosowanymi metodami charakteryzacji wytworzonych warstw były skaningowa mikroskopia elektronowa, mikroskopia sił atomowych, profilometria optyczna, skaningowa mikroskopia pojemnościowa, skaningowa mikroskopia rezystancji rozproszonej, energodispersyjna spektroskopia promieniowania rentgenowskiego i rentgenowska spektroskopia fotoelektronów. Na końcu rozdziału zaproponowano możliwość wykorzystania potencjalnie niekorzystnych zjawisk, takich jak rozkład warstwy GaIn katalizowany przez maskę metaliczną, do wytwarzania półprzewodnikowych struktur przestrzennych.

3.1 SELEKTYWNOŚĆ

Najważniejszym parametrem charakteryzującym warstwy maskujące stosowane w technologii SA-MOVPE związków AIIIN jest selektywność. Mała selektywność, związana ze spontaniczną nukleacją materiału epitaksjalnego na powierzchni maski, nie tylko obniża wydajność procesu, ale również w niekontrolowany sposób zmniejsza strumień dyfuzji reagentów nad powierzchnią podłoża. W rezultacie zmienia się profil wytwarzanych struktur, a w wypadku epitaksji heterostruktur bazujących na stałych roztworach związków AIIIN również gradient składu pierwiastkowego osadzonej warstwy półprzewodnikowej. Jest to zjawisko niekorzystne, utrudniające wytworzenie struktur o zadanej geometrii i parametrach elektrycznych i optycznych. Selektywność warstw maskujących zależy zarówno od materiału maski, rodzaju związków chemicznych stosowanych jako prekursorzy wzrostu epitaksjalnego, jak i parametrów procesu MOVPE. Na rysunku 3.1. przedstawiono przykłady pasożytniczego wzrostu azotku galu na powierzchni maski z azotku krzemu (rys. 3.1a) oraz maski wykonanej z wanadu (rys. 3.1b). W wypadku maski metalicznej na całej powierzchni nastąpiła równoczesna kondensacja materiału epitaksjalnego w postaci dwóch stabilnych faz termodynamicznych.



Rysunek 3.1. Spontaniczny wzrost azotku galu na powierzchni warstwy maskującej ($p = 500$ hPa, $T = 1045^\circ\text{C}$, $\frac{n_{\text{V}}}{n_{\text{III}}} = 1000 \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$) (obraz SEM) [prace własne]:
 (a) maska dielektryczna z azotku krzemu (jedna faza termodynamiczna GaN);
 (b) maska metaliczna z wanadu (dwie fazy termodynamiczne GaN)

Pojęcie selektywności procesu chemicznego osadzania z fazy gazowej nie jest unormowane. Jedną z definicji, zaproponowaną przez Gladfeltera [108], określa selektywność S jako stosunek różnicy szybkości nukleacji materiału epitaksjalnego na odsłoniętych k_{nw} i zamaskowanych k_{nm} fragmentach podłoża do sumarycznej szybkości nukleacji na całej powierzchni podłoża, zgodnie z równaniem (3.1)

$$S = \frac{k_{nw} - k_{nm}}{k_{nw} + k_{nm}}; 0 \leq S \leq 1 \quad (3.1)$$

Szybkość nukleacji, zdefiniowana jako szybkość formowania się nowych cząstek materiału epitaksjalnego na powierzchni, nie jest stała w czasie. W dostatecznie krótkich procesach epitaksji, w których nie doszło do koalescencji materiału osadzonego na powierzchni maski, liczba polikryształów wyrosłych na masce jest proporcjonalna do liczby centrów nukleacji. Wówczas możliwe jest szacowanie selektywności procesu na podstawie stopnia pokrycia maski przez kryształy osadzanego związku [108]:

$$S = \frac{\theta_w - \theta_m}{\theta_w + \theta_m}, \quad (3.2)$$

gdzie θ_w i θ_m to odpowiednio stopień pokrycia powierzchni okna i maski przez wykrystalizowany materiał epitaksjalny. Stopień pokrycia podłoża można przewidywać bazując na kinetycznym modelu reakcji zachodzących na jego powierzchni¹. Wymiana reagentów między atmosferą w komorze reaktora a warstwą przypowierzchniową zachodzi w następstwie oddziaływań fizycznych na granicy faz (adsorpcja i desorpcja). Reakcje chemiczne w rosnącej warstwie stanowią mechanizm wymiany cząsteczkowej między warstwą adsorpcyjną a kryształem objętościowym. Model kinetyczny zakłada, że wbudowywanie zaadsorbowanych molekuł oraz dekompozycja i trawienie warstwy półprzewodnikowej zachodzą niezależnie od siebie [54], zatem w wypadku epitaksji GaN stopień pokrycia powierzchni podłoża adatomami galu i azotu zmienia się zgodnie z równaniem (3.3) [65].

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = AN_A J_a - k_d \theta - k_i \theta_{Ga} \theta_N + k_e (1 - \theta_N), \quad (3.3)$$

gdzie A – rozpatrywana powierzchnia; N_A – liczba Avogadra; J_a – gęstość strumienia adsorpcji prekursorów epitaksji; k_d – stała szybkości desorpcji adatomów z powierzchni podłoża; k_i – stała szybkości wbudowywania zaadsorbowanych adatomów w kryształ objętościowy; k_e – wypadkowa stała szybkości temperaturowej dekompozycji i trawienia warstwy epitaksjalnej w gazie nośnym. Z równania Hertza-Knudsen dla modelu adsorpcji Langmuira-Hinshelwooda wynika, że gęstość strumienia adsorpcji jest proporcjonalna do wartości współczynnika przyłgnięcia do podłoża oraz do ciśnienia parcjalego gazu, zgodnie z równaniem (3.4) [91].

$$J_a = \frac{\eta p}{\sqrt{2\pi MRT}}, \quad (3.4)$$

gdzie M – masa molowa prekursora epitaksji. Równanie (3.4) należy rozpatrywać oddzielnie dla prekursorów galu i azotu. Zakładając model wzrostu epitaksjalnego struktur AIIIIN opisany w rozdziale 2., za prekursorzy epitaksji należy przyjąć odpowiednio amoniak oraz tri- bądź dimetylogal. Współczynnik przyłgnięcia jest zależny od stopnia pokrycia powierzchni przez adatomy adsorbatu². Przy założeniu, że dysocjacja NH_3 następuje dopiero po adsorpcji molekuł na powierzchni podłoża, współczynnik przyłgnięcia wyrażony jest wzorem (3.5).

$$\eta = (1 - \theta) \frac{P(A)}{P(A) + P(D)} \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right), \quad (3.5)$$

gdzie E_A – energia aktywacji adsorpcji wynikająca z powierzchniowej bariery potencjału, zależna od rodzaju materiału. Ostatecznie otrzymuje się układ równań różniczkowych cząstkowych opisujących zmianę stopnia pokrycia podłoża adatomami galu i azotu przy założeniu, że prekursorami wzrostu epitaksjalnego są amoniak i trimetylogal:

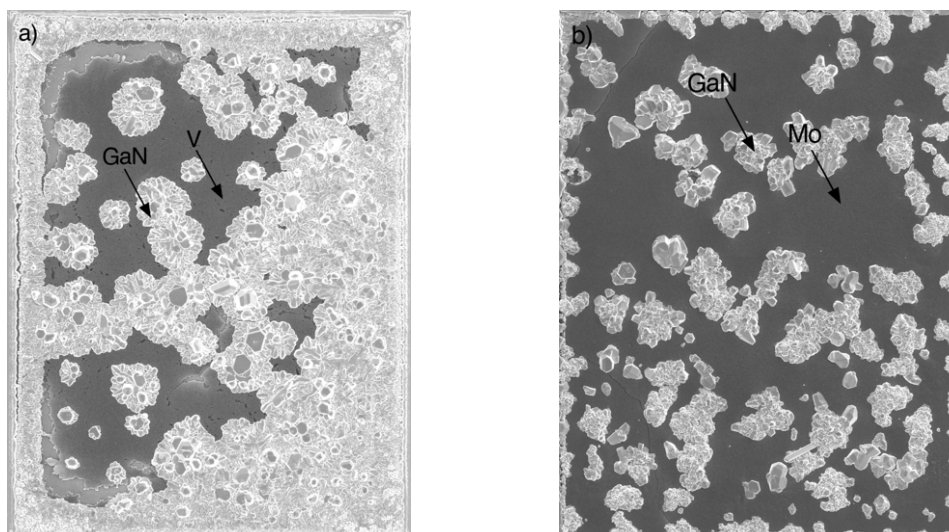
$$\begin{cases} \frac{\partial \theta_{Ga}}{\partial t} = \frac{\eta(\theta_{Ga}) p_{Ga(\text{CH}_3)_3} AN_A}{\sqrt{2\pi M_{Ga(\text{CH}_3)_3} RT}} - k_{d_{Ga}} \theta_{Ga} - k_i \theta_{Ga} \theta_N + k_e (1 - \theta_N) \\ \frac{\partial \theta_N}{\partial t} = \frac{\eta(\theta_N) p_{\text{NH}_3} AN_A}{\sqrt{2\pi M_{\text{NH}_3} RT}} - k_{d_N} \theta_N - k_i \theta_{Ga} \theta_N + k_e (1 - \theta_N) \end{cases} \quad (3.6)$$

W wypadku selektywnej epitaksji należy osobno rozpatrywać adsorpcję na odsłoniętych i zamaskowanych fragmentach podłoża. W związku z dużą liczbą trudnych do wyznaczenia parametrów materiałowych modelu (E_A , $P(A)$, $P(D)$, k_d , k_i , k_e), metoda analityczna szacowania stopnia pokrycia powierzchni maski i okna materiałem epitaksjalnym jest niepraktyczna. Alternatyw-

¹ zob. rys. 2.9

² zob. równanie (2.12)

nie, stopień pokrycia maski polikryształami można określić korzystając z technik obrazowania powierzchni, do których należy skaningowa mikroskopia elektronowa. Na rysunku 3.2a przedstawiono fragment powierzchni podłoża szafirowego z naniesioną warstwą buforową GaN, częściowo pokrytego maską wykonaną z wanadu. Wymiary planarne maski wynoszą $300 \mu\text{m} \times 400 \mu\text{m}$, a jej grubość 300 nm . Korzystając z równania (3.2), selektywność warstwy wanadu oszacowano na $0,13$, na podstawie pomiarów powierzchni zajętej przez polikryształy GaN wyrosłe na masce. Cały obszar okien został pokryty materiałem epitaksjalnym (niewidoczne na rysunku). Na rysunku 3.2b przedstawiono fragment powierzchni drugiej próbki, zawierającej identyczną maskę, pokrytą dodatkowo 20 nm warstwą molibdenu. Na obu próbkach przeprowadzono jednocześnie proces epitaksji azotku galu w temperaturze 1045°C , przy ciśnieniu 500 hPa i stosunku molowym reagentów V i III grupy głównej układu okresowego pierwiastków wynoszącym $1000 \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$. Selektywność maski wykonanej z dwuwarstwy wanad/molibden oszacowano na $0,40$. Ze względu na powierzchniowy charakter adsorpcji, na wartość współczynnika przyłgnięcia η ma wpływ wyłącznie wierzchnia warstwa molibdenu. Świadczy to o silnej zależności między zastosowanym materiałem maski a selektywnością wzrostu struktur AIIIN. W związku z obserwowalną koalescencją wysp GaN wyrosłych na masce, im większe pokrycie powierzchni materiałem epitaksjalnym, tym większy błąd oszacowania selektywności, wynikający z przybliżenia (3.2).

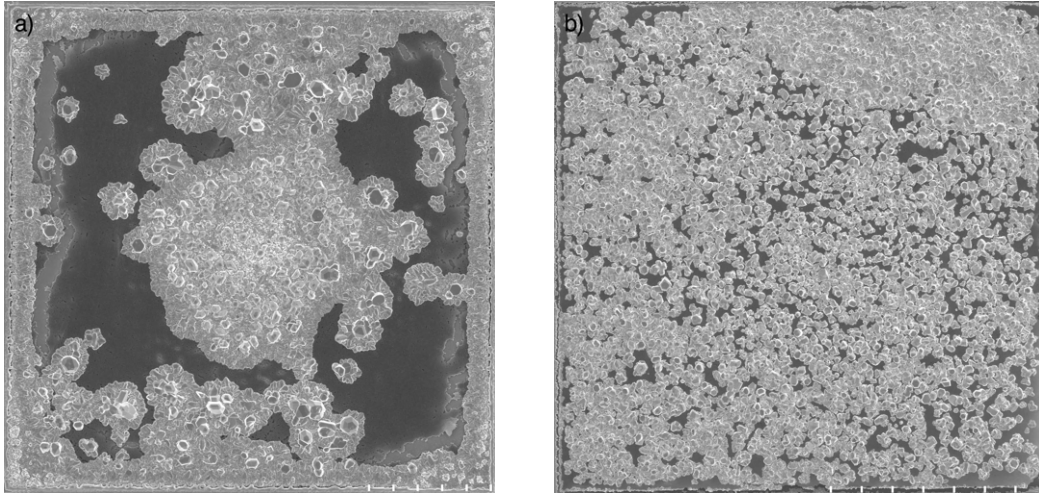


Rysunek 3.2. Selektywność metalicznych warstw maskujących ($300 \mu\text{m} \times 400 \mu\text{m}$, $p = 500 \text{ hPa}$, $T = 1045^\circ\text{C}$, $\frac{n_V}{n_{III}} = 1000 \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$) (obraz SEM) [prace własne]:

(a) maska z wanadu (grubość 300 nm , selektywność $S \approx 0,13$);

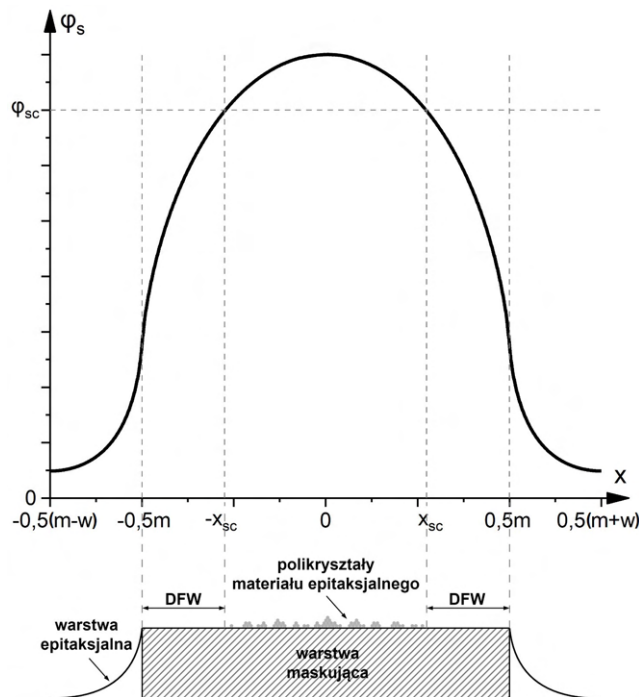
(b) maska z dwuwarstwy wanad/molibden (grubość $300 \text{ nm}/20 \text{ nm}$, selektywność $S \approx 0,40$)

Poza materiałem warstwy maskującej na selektywność mają wpływ również wymiary planarne. Selektywność maski z wanadu o wymiarach $400 \mu\text{m} \times 400 \mu\text{m}$ wyniosła $0,14$ (rys. 3.3a), podczas gdy selektywność maski wykonanej z dwuwarstwy wanad/molibden o wymiarach $800 \mu\text{m} \times 800 \mu\text{m}$ oszacowano na $0,08$ (rys. 3.3b). Yamaguchi [90, 109] powiązał pasożytniczą krystalizację materiału epitaksjalnego na masce z koncentracją prekursorów epitaksji. Heterogeniczna nukleacja występuje, gdy powierzchniowa koncentracja reagentów na masce przekroczy wartość krytyczną. Zaadsorbowane molekuly mogą dyfundować po powierzchni lub desorbować i poruszać się w fazie gazowej. W związku z ograniczoną drogą dyfuzji, typowo koncentracja reagentów na środku maski jest większa niż przy jej krawędzi. Wraz ze wzrostem wymiarów planarnych maski rośnie gradient koncentracji między zamaskowanymi i odsłoniętymi fragmentami podłoża, co skutkuje większą liczbą zajętych centrów nukleacji.



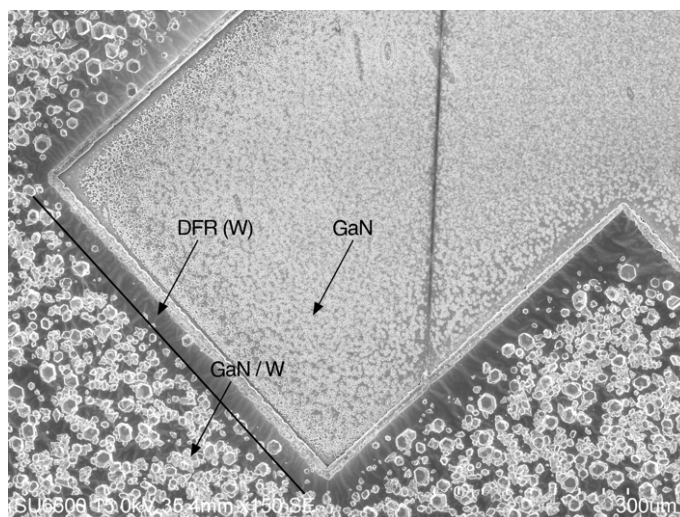
Rysunek 3.3. Wpływ powierzchni maski na selektywność wzrostu GaN ($p = 500 \text{ hPa}$, $T = 1045^\circ\text{C}$, $\frac{n_V}{n_{III}} = 1000 \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$) (obraz SEM) [prace własne]:
 (a) maska z wanadu ($400 \mu\text{m} \times 400 \mu\text{m}$, selektywność $S \approx 0,14$);
 (b) maska z dwuwarstwy wanad/molibden ($800 \mu\text{m} \times 800 \mu\text{m}$, selektywność $S \approx 0,08$)

Na rysunku 3.4. przedstawiono rozkład koncentracji reagentów III grupy głównej układu okresowego pierwiastków na powierzchni częściowo zamaskowanego podłoża. Szerokość maski wynosi m , natomiast szerokość okna wytrawionego w warstwie maskującej w . Na osi poziomej przedstawiono położenie względem środka maski (punkt zero). Profil koncentracji reagentów uzyskano za pomocą numerycznych symulacji selektywnego wzrostu azotku galu. W przedziale odległości $[-x_{sc}, x_{sc}]$ od środka maski koncentracja reagentów przekracza wartość krytyczną $\varphi_s > \varphi_{sc}$, skutkując osadzaniem polikrystalicznego materiału epitaksjalnego. Szerokość obszaru brzegowego, na którym nie występuje pasożytnicza krystalizacja oznaczono za Yamaguchim przez DFW (ang. *deposition-free width*).



Rysunek 3.4. Rozkład koncentracji φ_s reagentów III grupy głównej układu okresowego pierwiastków na powierzchni częściowo zamaskowanego podłoża [prace własne]

Na rysunku 3.5. przedstawiono podłoże z selektywnie osadzoną strukturą GaN przy wykorzystaniu maski wykonanej z wolframu. Epitaksja została przeprowadzona w temperaturze 1045°C, przy ciśnieniu 500 hPa i stosunku molowym reagentów V i III grupy głównej układu okresowego pierwiastków wynoszącym 1000 $\frac{\text{mol}}{\text{mol}}$. Na rysunku wyróżniono przykrawędziowy obszar maski, na którym nie doszło do wzrostu polikryształów – DFR (ang. *deposition-free region*). Jego średnia szerokość (DFW) została oszacowana na 35 μm . Pasożytniczy wzrost materiału epitaksyjnego na masce jest uwarunkowany przekroczeniem krytycznej wartości koncentracji objętościowej reagentów na jej powierzchni, zatem szerokość obszaru DFR zależy od parametrów procesu MOVPE³.

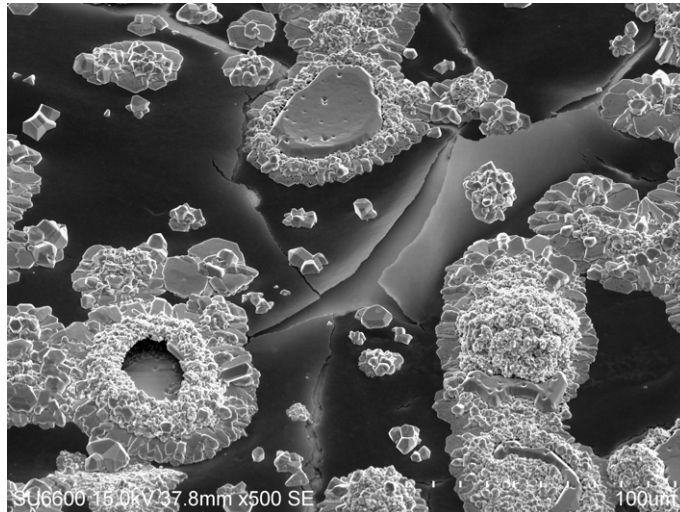


Rysunek 3.5. Selektowna epitaksja azotku galu z wykorzystaniem maski z wolframu. Zaznaczony przykrawędziowy obszar maski o szerokości 35 μm , w którym nie wystąpiła pasożytnicza krystalizacja materiału epitaksyjnego (DFR) ($p = 500 \text{ hPa}$, $T = 1045^\circ\text{C}$, $\frac{n_V}{n_{III}} = 1000 \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$) (obraz SEM) [prace własne]

Warunkiem zajścia heterogenicznej nukleacji związku półprzewodnikowego na masce jest przekroczenie energii bariery potencjału. Dalsze wbudowywanie się zaadsorbowanych molekuł w warstwę epitaksjalną wymaga mniejszej energii, czego konsekwencją jest gwałtowne przyspieszenie wzrostu polikryształów. Z czasem rozrost pobliskich polikryształów prowadzi do ich koalescencji. W rezultacie następuje utrata selektywności, przez co wzrost odbywa się na całej powierzchni podłoża, co skutkuje obniżeniem wydajności procesu oraz uniemożliwieniem kontroli grubości i składu chemicznego wzdłuż profilu osadzanych struktur przyrządowych. Znaczna chropowatość powierzchni, jak i uszkodzenia mechaniczne maski obniżają energię aktywacji adsorpcji, zwiększając liczbę potencjalnych centrów nukleacji materiału epitaksyjnego. Na rysunku 3.6. przedstawiono krystaliczne mikrostruktury przestrzenne GaN o rozwiniętej powierzchni (w literaturze anglojęzycznej znane jako *cauliflower-like microstructures*), wyrosłe na pęknięciach maski wykonanej z tytanu. Pokrycie znacznej powierzchni maski materiałem epitaksyjnym istotnie utrudnia jej późniejsze usunięcie w procesie trawienia chemicznego, co wynika z selektywności odczynników chemicznych stosowanych do trawienia materiału warstwy maskującej.

W ramach prowadzonych badań wykazano, że w wypadku epitaksji azotku galu maski dielektryczne z dwutlenku krzemu oraz azotku krzemu, osadzone techniką PECVD, cechowały się większą selektywnością niż maski metaliczne; osiągając w szerokim zakresie parametrów procesu MOVPE stuprocentową selektywność ($S = 1$). Obserwacje są zbieżne z wynikami opublikowa-

³ zob. równanie (2.29)

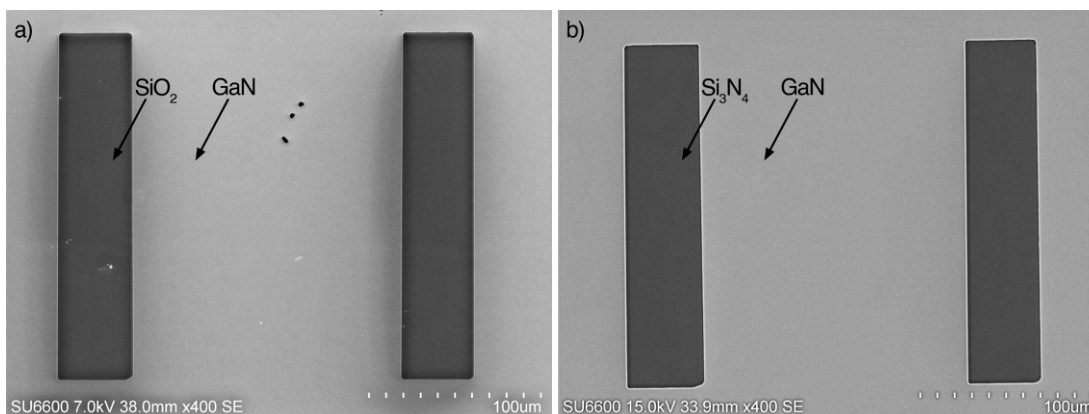


Rysunek 3.6. Krystaliczne mikrostruktury przestrzenne GaN o rozwiniętej powierzchni wyrosłe na defektach maski z tytanu ($p = 500$ hPa, $T = 1045^\circ\text{C}$, $\frac{n_V}{n_{III}} = 1000 \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$) (obraz SEM) [prace własne]

nymi przez innych autorów zajmujących się zagadnieniem selektywnej epitaksji na częściowo zamaskowanym podłożu [14, 20, 90, 109]. Na rysunku 3.7. przedstawiono fragment powierzchni podłoża szafirowego z naniesioną warstwą buforową GaN, częściowo pokrytego maską wykonaną z SiO_2 (rys. 3.7a) oraz maską z Si_3N_4 (rys. 3.7b). Wymiary planarne obu masek były jednakowe i wynosiły $40 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$. Selektywność maski SiO_2 oszacowano na 0,99 dla epitaksji prowadzonej w temperaturze 990°C i przy ciśnieniu 350 hPa (widoczne pojedyncze kryształy GaN na powierzchni maski), natomiast maska Si_3N_4 osiągnęła stuprocentową selektywność podczas osadzania struktur GaN w temperaturze 1045°C i przy ciśnieniu 50 hPa. Jednocześnie maski z dwutlenku krzemu i azotku krzemu nie wykazywały selektywności w procesie epitaksji azotku glinu. Wzrost polikryształów AlN i AlGaN na powierzchni maski dielektrycznej jest znany w literaturze przedmiotu [8, 28, 53]. Hiruma [110] wykazał, że wynika to ze zmiany energii swobodnej Gibbsa reakcji między adatomami III grupy głównej układu okresowego pierwiastków a warstwą maskującą. Energia swobodna reakcji między Al a SiO_2 maleje, wskazując na samorzutną reakcję między materiałami. W wypadku adatomów galu hipotetyczna zmiana energii swobodnej jest dodatnia, co tłumaczy brak reakcji między Ga a SiO_2 .

Pasożytniczą nukleację materiału epitaksjalnego można ograniczać prowadząc proces osadzania w wyższej temperaturze, przyspieszając tym samym desorpcję adatomów zaadsorbowanych na powierzchni maski. W wypadku maski z SiO_2 , powszechnie stosowanej w technologii SA-MOVPE, gwałtowny wzrost polikryształów azotku galu oraz azotku indu obserwowano przy temperaturze podłoża poniżej 650°C [9, 111]. Inną metodą poprawy selektywności maski jest wydłużenie drogi dyfuzji prekursorów. Można to osiągnąć obniżając ciśnienie w komorze reaktora [90]. Wzrost selektywności osiąga się również stosując gaz nośny trawiący warstwę epitaksjalną, np. wodór w wypadku osadzania struktur z azotku galu.

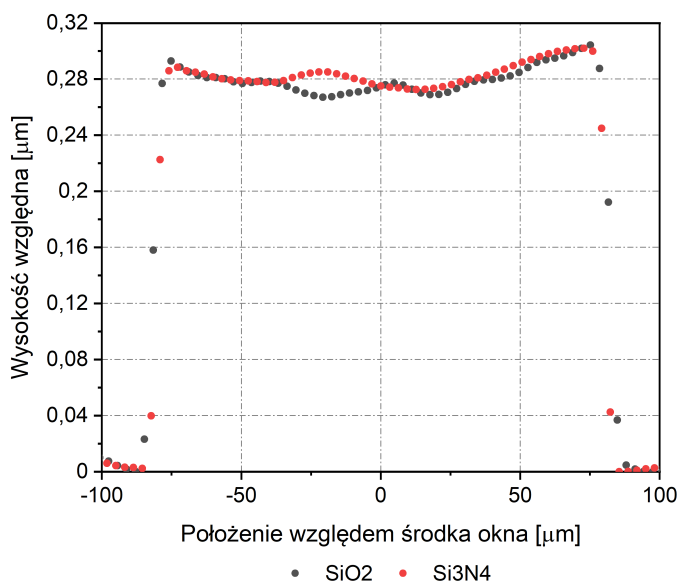
Jeżeli warstwy maskujące wykonane z różnych materiałów charakteryzują się porównywalną selektywnością, a rozkład materiału epitaksjalnego wyrosłego na powierzchni maski jest zbliżony, to możliwe jest szacowanie wielkości determinujących transport masy w komorze reaktora przez porównanie profili struktur osadzonych selektywnie. W tym celu przeprowadzono epitaksję azotku galu w temperaturze 1045°C , przy ciśnieniu 50 hPa, oraz stosunku molowym amoniaku do trimetylogalu wynoszącym $1000 \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$ na dwóch podłożach szafirowych z naniesioną warstwą buforową GaN tak, jak na rysunku 2.16. Jedno z podłoży było częściowo zamaskowane warstwą



Rysunek 3.7. Selektowność dielektrycznych warstw maskujących (40 µm x 200 µm) (obraz SEM) [prace własne]:

- (a) maska z dwutlenku krzemu ($p = 350$ hPa, $T = 990^{\circ}\text{C}$, $\frac{n_V}{n_{III}} = 1000 \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$, $S = 0,99$);
 (b) maska z azotku krzemu ($p = 50$ hPa, $T = 1045^{\circ}\text{C}$, $\frac{n_V}{n_{III}} = 1000 \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$, $S = 1,00$)

SiO₂, natomiast drugie warstwą Si₃N₄. Oba materiały cechowała stuprocentowa selektowność. Po osadzeniu warstwy epitaksjalnej strawiono warstwy maskujące i zmierzono profil otrzymanych struktur przestrzennych korzystając z profilometru optycznego. Na rysunku 3.8. przedstawiono fragment zmierzonego profilu struktur GaN osadzonych w oknach o szerokości 160 µm z wykorzystaniem maski paskowej SiO₂ oraz Si₃N₄ o szerokości 40 µm. W celu minimalizacji wpływu gradientu temperatury podłoża na interpretację wyników, porównano struktury znajdujące się w tych samych obszarach obu podłoży. Na osi poziomej przedstawiono położenie względem środka okna (punkt zero), natomiast na osi pionowej wysokość struktury względem odsłoniętego bufora GaN.



Rysunek 3.8. Porównanie profili struktur GaN osadzonych selektywnie z wykorzystaniem masek z SiO₂ oraz Si₃N₄, po usunięciu warstwy maskującej ($p = 50$ hPa, $T = 1045^{\circ}\text{C}$, $\frac{n_V}{n_{III}} = 1000 \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$, $S = 1$) [prace własne]

Porównanie profili osadzonych struktur wykazało lokalne różnice grubości warstwy epitaksjalnej na środku okna, wynikające prawdopodobnie z fluktuacji koncentracji objętościowej reagentów w fazie gazowej. Zgodnie z literaturą przedmiotu średnia długość drogi dyfuzji po-

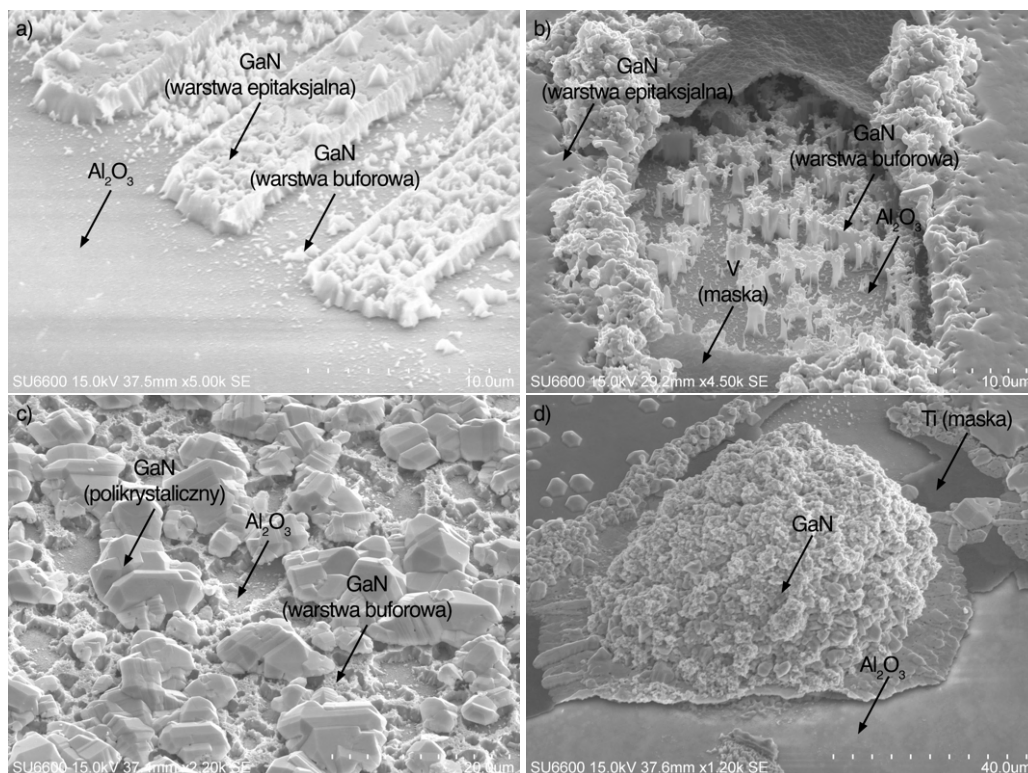
wierzchniowej jest rzędu pojedynczych mikrometrów [2]. Ponieważ niewielkie różnice grubości osadzonych struktur są zauważalne w odległości przekraczającej 40 μm od krawędzi okna, nie są one wynikiem różnic w dyfuzyjności reagentów zaadsorbowanych na powierzchni maski. Wysokość struktury przy krawędzi maski jest porównywalna dla obu badanych materiałów, stąd można wnioskować, że średnia długość drogi dyfuzji prekursorów epitaksji zaadsorbowanych na powierzchni tlenku i azotku krzemu jest zbliżona przy ciśnieniu 50 hPa i w temperaturze 1045°C.

3.2 KATALITYCZNY ROZKŁAD WARSTWY EPITAKSJALNEJ

W 2000 roku Haino i Miyake [24, 25] wykazali, że maski wykonane z wolframu katalizują rozkład GaN w atmosferze wodoru. Wiadomo, że wodór dysocjuje na powierzchni wolframu w temperaturze osadzania azotku galu (~1000°C) [112]. Uwolnione w tej reakcji rodniki H^\bullet mogą trawić warstwę epitaksjalną, prowadząc do powstawania luk (ang. *voids*) pod maską wolframową. W celu zbadania właściwości katalitycznych wybranych materiałów warstwy maskującej, na siedmiu podłożach szafirowych osadzono bufor GaN o grubości ~2 μm tak, jak na rysunku 2.16. Na tak przygotowane podłoża naniesiono maski z rutenu, wolframu, wanadu, tytanu, molibdenu oraz azotku krzemu i dwutlenku krzemu o grubości odpowiednio 30 nm (Ru), 110 nm (W), 120 nm (V), 170 nm (Ti), 220 nm (Mo), 300 nm (Si_3N_4) i 480 nm (SiO_2). Grubość osadzonych warstw zmierzono przy pomocy profilometru optycznego. Następnie, korzystając ze standardowej techniki fotolitografii UV, wytworzono w masce okna o zróżnicowanych kształtach i rozmiarach. Roztwory chemiczne wykorzystane w procesie trawienia masek zebrano w tabeli 2.7. Na wszystkich podłożach przeprowadzono selektywną epitaksję 200 nm azotku galu w temperaturze 1045°C, przy ciśnieniu 500 hPa i stosunku molowym reagentów V i III grupy głównej układu okresowego pierwiastków wynoszącym 1000 $\frac{\text{mol}}{\text{mol}}$. Grubość osadzanej warstwy GaN była kontrolowana *in situ* za pomocą reflektometrii laserowej. Po wytworzeniu warstwy epitaksjalnej, maski poddano ponownemu procesowi trawienia, wykorzystując te same roztwory chemiczne w celu ich całkowitego usunięcia. Procentową zawartość pierwiastków w próbkach oznaczono korzystając z techniki EDS na wybranych obszarach podłoża. Wykazano, że warstwy maskujące wykonane z wanadu, molibdenu oraz tytanu katalizują rozkład bufora GaN, podobnie jak w wypadku maski wolframowej (rys. 3.9). Efektu tego nie zauważono dla metalicznej maski rutenowej, jak również dla badanych warstw dielektrycznych (SiO_2 , Si_3N_4).

Na rysunku 3.10. przedstawiono widma EDS próbki, na której przeprowadzono proces selektywnej epitaksji GaN z wykorzystaniem maski wykonanej z tytanu. Szybkość trawienia warstwy maskującej uległa zmianie w wyniku azotowania w trakcie osadzania azotku galu. W konsekwencji część maski pozostała na podłożu po procesie trawienia. Pomiary zostały wykonane w temperaturze pokojowej w pięciu obszarach próbki: warstwy epitaksjalnej (1), mikrostruktury krystalicznej o rozwiniętej powierzchni wyrosłej na masce (2), odsłoniętego podłoża szafirowego (3), maski Ti (4) oraz polikryształu GaN wyrosłego na masce (5). W prawym górnym rogu rysunku zamieszczono zarejestrowany obraz SEM powierzchni próbki z zaznaczonymi punktami pomiarowymi. Pomiary EDS jednoznacznie dowodzą, że maska metaliczna wykonana z tytanu katalizuje rozkład bufora GaN; widmo zmierzone w punkcie (3) wskazuje na obecność stechiometrycznego tlenku glinu (Al_2O_3 , podłoże szafirowe) oraz śladowych ilości galu. Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że azotek galu może krystalizować na powierzchni maski w postaci dwóch stabilnych faz termodynamicznych. Tożsame zjawisko zaobserwowano podczas selektywnej epitaksji z wykorzystaniem maski z wanadu (rys. 3.1b).

W tabeli 3.1. zestawiono zawartość masową pierwiastków w próbkach w ujęciu procentowym, zmierzoną techniką EDS w wybranych punktach na masce wykonanej z molibdenu, wolframu, wanadu, i tytanu. Ze względu na dużą zmienność selektywności maski w funkcji położenia na po-

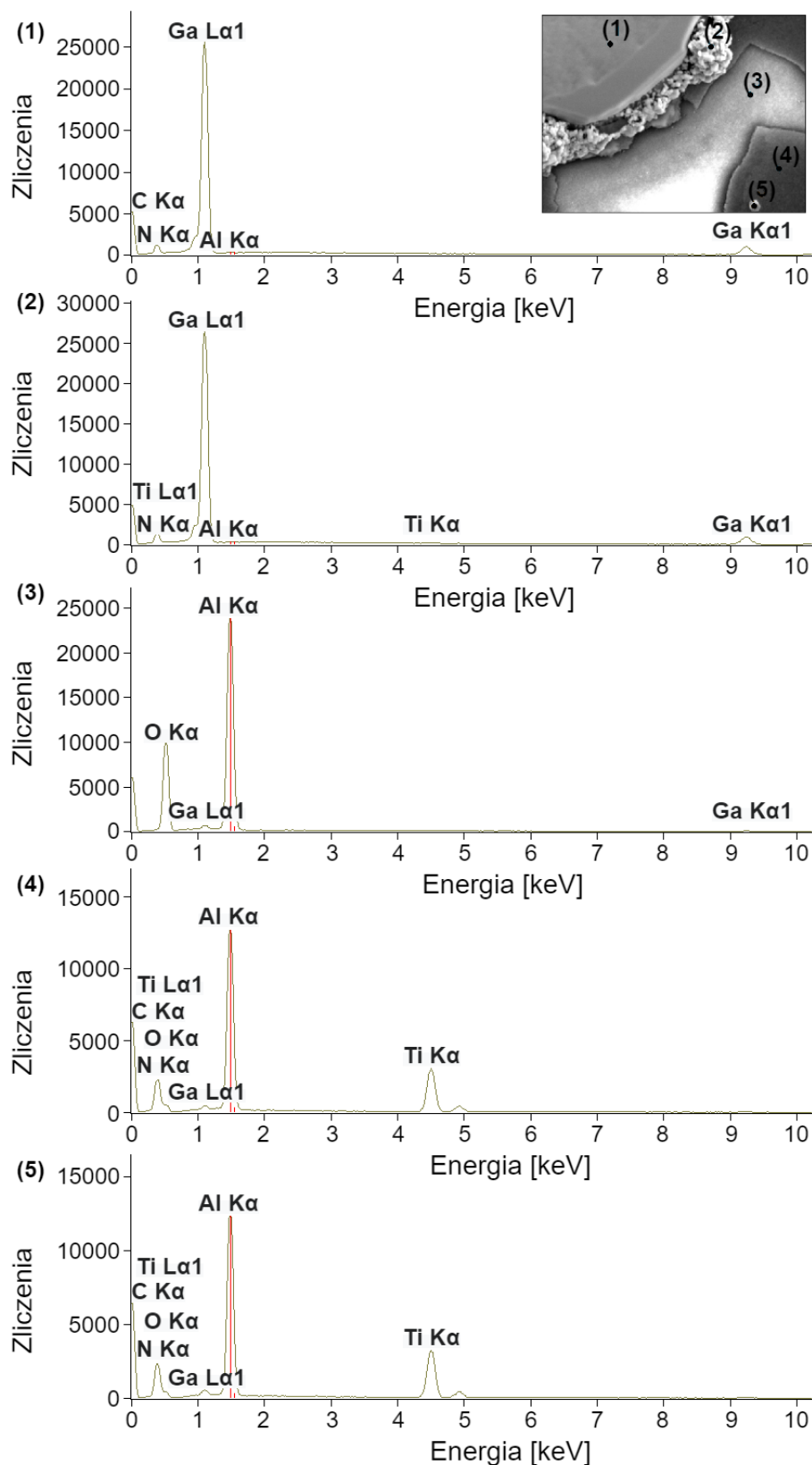


Rysunek 3.9. Rozkład bufora GaN w wodrze katalizowany przez warstwę metaliczną w trakcie selektywnej epitaksji GaN. Obrazowanie powierzchni po ponownym trawieniu maski ($p = 500$ hPa, $T = 1045^{\circ}\text{C}$, $\frac{n_{\text{V}}}{n_{\text{III}}} = 1000 \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$) (obraz SEM):

- (a) epitaksja z wykorzystaniem maski wolframowej;
- (b) epitaksja z wykorzystaniem maski wanadowej;
- (c) epitaksja z wykorzystaniem maski molibdenowej;
- (d) epitaksja z wykorzystaniem maski tytanowej

wierzchni podłoża, zestawienie ma charakter orientacyjny. Na podstawie otrzymanych wyników można wnioskować, że szybkość trawienia molibdenu nie zmieniła się po osadzeniu warstwy epitaksjalnej. Cała maska została usunięta w trakcie drugiego procesu trawienia. W wyniku dekompozycji bufora GaN został odsłonięty stechiometryczny tlenek glinu (podłoże szafirowe). W wypadku masek z wolframu, wanadu i tytanu stosunek masy azotu do galu świadczy o azotowaniu warstwy metalicznej przez amoniak. Różnica między zmierzoną a oczekiwaną zawartością azotu w próbkach, wynikająca ze wzrostu stechiometrycznej warstwy GaN, znacznie przekracza wartość błędu pomiarowego. Powstałe azotki wolframu, wanadu i tytanu trawiły się wolniej, przez co część podłoża pozostała zamaskowana. Po procesie epitaksji maski tytanowe i wolframowe w znacznej części samoistnie odspoily się od próbki. Zjawisku katalicznego rozkładu bufora GaN pod maską wykonaną z metali wysokotopliwych można przeciwdziałać stosując cienkie warstwy separujące, odporne na działanie rodników wodorowych H^{\bullet} , takie jak AlN czy AlGaN [24, 25].

Kataliczny rozkład GaN prowadzi do powstawania luk pod powierzchnią warstwy maskującej w wyniku reakcji bufora z rodnikami H^{\bullet} [24, 25]. Trawienie warstwy w atmosferze wodoru ma charakter anizotropowy. Na rysunku 3.11a przedstawiono fragment podłoża po selektywnej epitaksji azotku galu, z częściowo usuniętą maską z wanadu. Zauważalna jest niejednorodna dekompozycja warstwy buforowej w wyniku szybszego trawienia GaN w kierunku $\langle 0001 \rangle$ niż w kierunkach $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ i $\langle 11\bar{1}0 \rangle$.

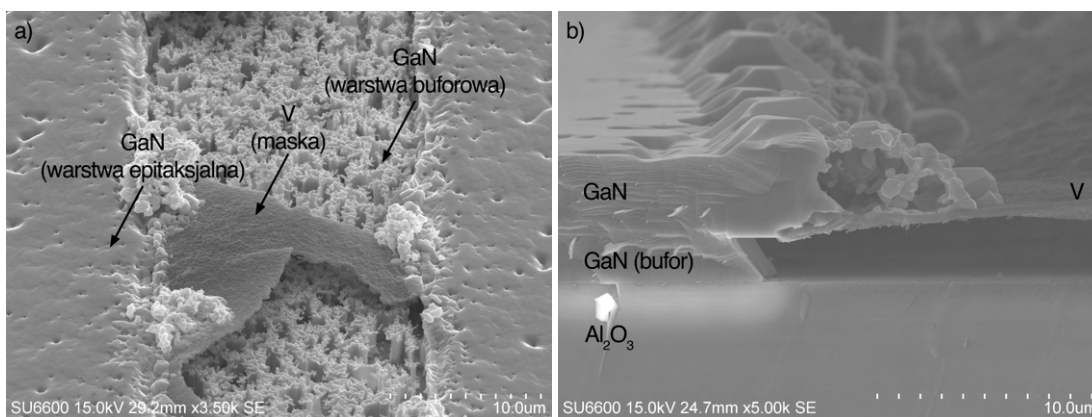


Rysunek 3.10. Widma EDS próbki po procesie selektywnej epitaksji GaN z wykorzystaniem maski Ti, zmierzone w temperaturze pokojowej z pięciu obszarów próbki: warstwy epitaksyjnej (1), mikrostruktury krystalicznej o rozwiniętej powierzchni (2), odsłoniętego podłoża szafrowego (3), maski (4), polikryształu GaN wyrosłego na masce (5). W prawym górnym rogu widoczna powierzchnia próbki z zaznaczonymi punktami pomiarowymi ($p = 500$ hPa, $T = 1045^{\circ}\text{C}$, $\frac{n_V}{n_{III}} = 1000 \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$) [prace własne]

Tabela 3.1. Procentowa zawartość masowa pierwiastków w próbkach po selektywnej epitaksji GaN, zmierzona techniką EDS w wybranych punktach na masce wykonanej z molibdenu, wolframu, wanadu, i tytanu [prace własne]

Material maski	N [%]	Ga [%]	Al [%]	O [%]	C [%]	W [%]	V [%]	Ti [%]
Molibden	3,8±0,4	25,1±0,2	36,5±0,2	32,9±0,3	1,7±0,2	0,0	0,0	0,0
Wolfram	16,4±0,3	69,6±0,3	1,4±0,1	2,3±0,2	3,2±0,2	7,0±0,2	0,0	0,0
Wanad	13,4±1,4	58,7±1,4	8,1±0,7	6,0±1,9	0,0	0,0	13,7±2,1	0,0
Tytan	18,9±0,5	2,1±0,1	38,7±0,2	4,3±0,4	1,2±0,2	0,0	0,0	35,0±0,3

Proces trawienia samoistnie zatrzymuje się na powierzchni podłoża szafirowego, co jest widoczne na przełomie przedstawionym na rysunku 3.11b. Bufor GaN o grubości $\sim 2 \mu\text{m}$, znajdujący się pod maską z wanadu, został całkowicie strawiony prowadząc do powstania luki między warstwą metaliczną a podłożem, natomiast bufor leżący pod warstwą epitaksjalną został częściowo podtrawiony. Kąt nachylenia odsłoniętej płaszczyzny do podłoża szafirowego wynosi 47° . Warstwa maskująca nie opadła na podłoże w konsekwencji lateralnego narostu materiału epitaksjalnego.

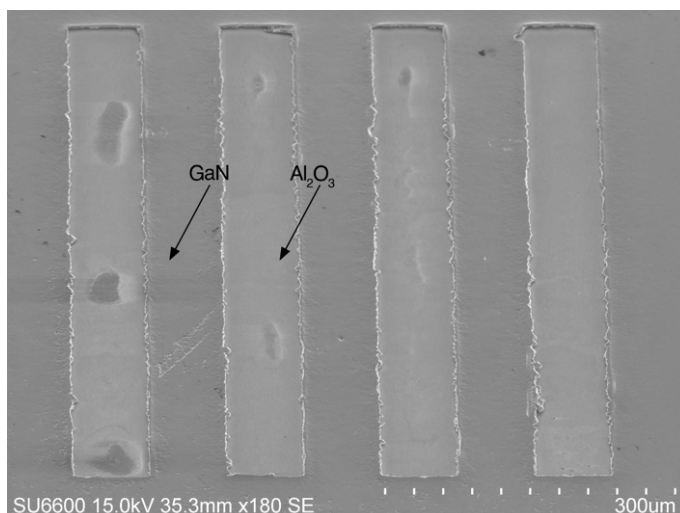


Rysunek 3.11. Trawienie bufora GaN przez rodniki wodorowe, katalizowane maską z wanadu ($p = 500 \text{ hPa}$, $T = 1045^\circ\text{C}$, $\frac{n_V}{n_{III}} = 1000 \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$) (obraz SEM) [prace własne]:

- (a) anizotropowy charakter trawienia;
 (b) samoistne zatrzymanie trawienia na powierzchni podłoża szafirowego (przełom)

W celu usunięcia warstwy maskującej po procesie selektywnej epitaksji azotku galu, podłoże umieszczono w zlewce wypełnionej wodą dejonizowaną w temperaturze pokojowej i wprowadzono w drgania o częstotliwości ultradźwiękowej. W rezultacie doszło do zerwania maski wanadowej wraz z narosłym materiałem epitaksjalnym i odsłonięcia podłoża szafirowego. Na rysunku 3.12. przedstawiono obraz SEM fragmentu powierzchni próbki po piętnastominutowym procesie ultradźwiękowego płukania w wodzie dejonizowanej.

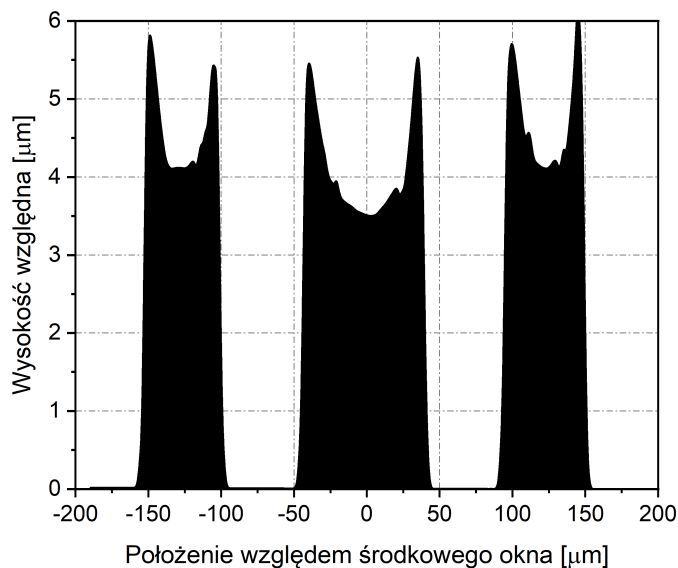
Profil otrzymanych struktur przestrzennych zmierzono po usunięciu maski, korzystając z profilometru optycznego. W celu ograniczenia błędów pomiarowych, wynikających z różnych wartości refleksyjności azotku galu i szafiru, całą powierzchnię pokryto 30 nm warstwą złota. Na rysunku 3.13. przedstawiono fragment zmierzonego profilu struktur GaN osadzonych w trzech sąsiednich oknach warstwy maskującej. Szerokość środkowego okna wynosiła $80 \mu\text{m}$, nato-



Rysunek 3.12. Powierzchnia próbki z selektywnie osadzoną warstwą GaN po piętnastominutowym płukaniu maski wanadowej wodą dejonizowaną w ultradźwiękach (obraz SEM) [prace własne]

miast szerokość skrajnych okien $50\ \mu\text{m}$. Na osi poziomej przedstawiono położenie względem środkowego okna (punkt zero), natomiast na osi pionowej wysokość struktury względem odsłoniętego podłoża szafirowego. Zmierzona struktura zawiera w sobie $2\ \mu\text{m}$ bufor oraz osadzoną selektywnie warstwę GaN. Zarówno pomiary profilometryczne, jak i obrazowanie SEM przekroju próbki (rys. 3.11b) wskazują, że osadzona została warstwa GaN o grubości $2\ \mu\text{m}$ – $4\ \mu\text{m}$. Zauważalne różnice w szybkości krystalizacji materiału epitaksjalnego przy krawędzi maski i na środku okna są konsekwencją efektu krawędziowego. Asymetria profilu skrajnych struktur GaN wynika ze zjawiska superpozycji maski. Pomiar wykonywano prostopadłe do powierzchni podłoża. Z tego względu podtrawienie widoczne na rysunku 3.11b nie jest obserwowalne na zmierzonych profilach struktur GaN po usunięciu maski. Grubość warstwy azotku galu osadzonego w procesie epitaksji nieselektywnej w tych samych warunkach ($\Delta t_{TMGa} = 10\ \text{min}$, $p = 500\ \text{hPa}$, $T = 1045^\circ\text{C}$, $\frac{n_V}{n_{III}} = 1000\ \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$) wynosi około $200\ \text{nm}$. Oznacza to nawet dwudziestokrotny wzrost szybkości selektywnego osadzania struktury epitaksjalnej przy jednoczesnym trawieniu bufora. Innowacyjność zaprezentowanej techniki polega na jednoczesnym formowaniu przestrzennym osadzanej struktury przyrządowej metodą addytywną, jak i strukturyzacji podłoża (bufora) techniką subtraktywną w ramach pojedynczego procesu epitaksji, umożliwiając szybkie wytwarzanie grubych warstw GaN do zastosowań w konstrukcji urządzeń elektronicznych.

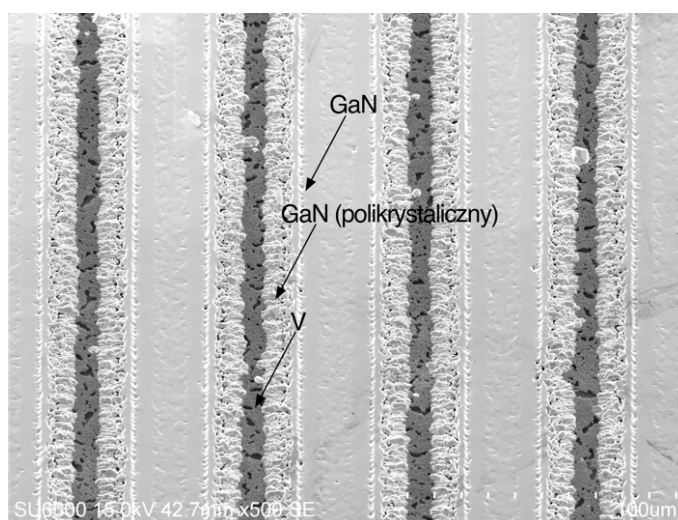
Prowadząc proces selektywnej epitaksji GaN z wykorzystaniem masek katalizujących rozkład warstwy buforowej, zaobserwowano zwiększoną gęstość powierzchniową polikryształów wyrosłych przy krawędzi maski (rys. 3.14). Zgodnie z teorią Yamaguchiego oznacza to, że koncentracja reagentów w tym obszarze przekroczyła wartość krytyczną i była większa niż na środku maski. Odwrócony rozkład koncentracji reagentów na powierzchni maski wskazuje na redepozycję strawionego bufora GaN. Zaproponowano hipotezę tłumaczącą obserwowane zjawisko, zgodnie z którą rodniki wodorowe, powstałe w wyniku dysocjacji H_2 na powierzchni maski z wanadu, zrywają wiązanie Ga-N i łączą się z azotem. Uwolniony gal desorbuje pod wpływem wysokiej temperatury (1045°C) i dyfunduje przez mikropory i pęknięcia w warstwie maskującej (widoczne na rysunku 3.14). Prowadzi to do zwiększenia gradientu koncentracji reagentów nad zamaskowanymi i odsłoniętymi obszarami podłoża. W warunkach podwyższonego ciśnienia ($500\ \text{hPa}$) następuje przyspieszona adsorpcja gazowego galu w oknach w warstwie maskującej. Przesycenie powierzchni podłoża amoniakiem ($\frac{n_V}{n_{III}} = 1000\ \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$), prowadzi do depozycji azotku galu, zgodnie z reakcją (2.11). Szybko krystalizująca warstwa epitaksjalna narasta na maskę, obniżając energię



Rysunek 3.13. Profil trzech sąsiednich struktur GaN osadzonych selektywnie z wykorzystaniem maski z wanadu, po usunięciu warstwy maskującej ($\Delta t_{TMGa} = 10$ min, $p = 500$ hPa, $T = 1045^\circ\text{C}$, $\frac{n_V}{n_{III}} = 1000 \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$) (profilometr optyczny) [prace własne]

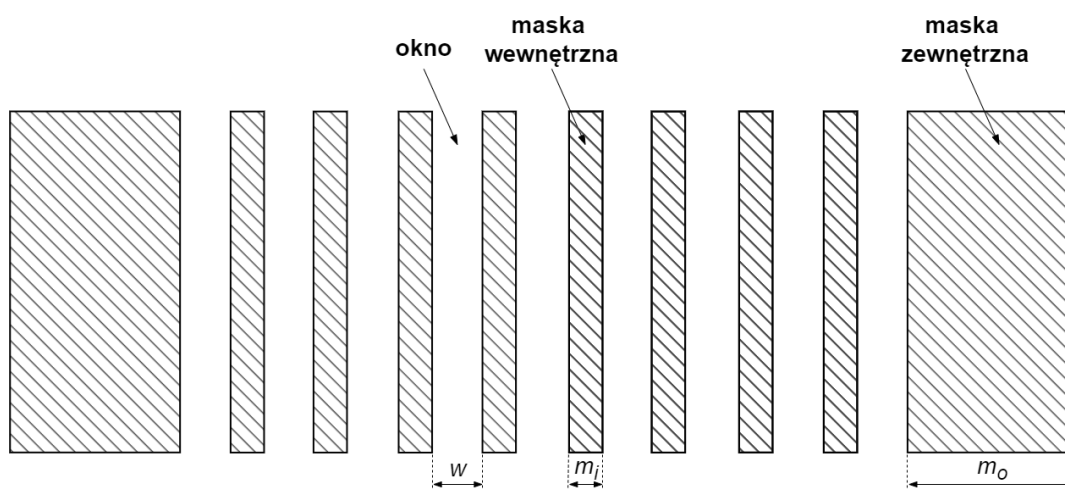
aktywacji adsorpcji reagentów w tym obszarze. W rezultacie przy krawędzi maski zachodzi pasożytniczy wzrost i koalescencja polikryształów GaN. Ponieważ powierzchnia podłoża pod warstwą maskującą nie jest wysycona amoniakiem, nie dochodzi do odbudowy bufora GaN.

Na powierzchni selektywnie osadzonej warstwy epitaksjalnej widoczne są liczne defekty powierzchniowe w postaci V-kształtnych mikrootworów (rys. 3.11), powstałe na skutek niepełnej koalescencji wysp GaN podczas początkowego wzrostu warstwy epitaksjalnej. Gęstość powierzchniowa mikrootworów jest proporcjonalna do liczby zajętych centrów nukleacji [13]. Przy krawędzi maski, katalizującej rozkład bufora GaN, koncentracja reagentów jest większa, co przekłada się na wzrost obsadzenia centrów nukleacji, a zatem zwiększenie gęstości powierzchniowej defektów w rosnącej warstwie.



Rysunek 3.14. Zwiększona gęstość powierzchniowa polikryształów wyrosłych przy krawędzi maski z wanadu. Lateralny narost epitaksjalny i redepozycja strawionego bufora GaN ($p = 500$ hPa, $T = 1045^\circ\text{C}$, $\frac{n_V}{n_{III}} = 1000 \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$) (obraz SEM) [prace własne]

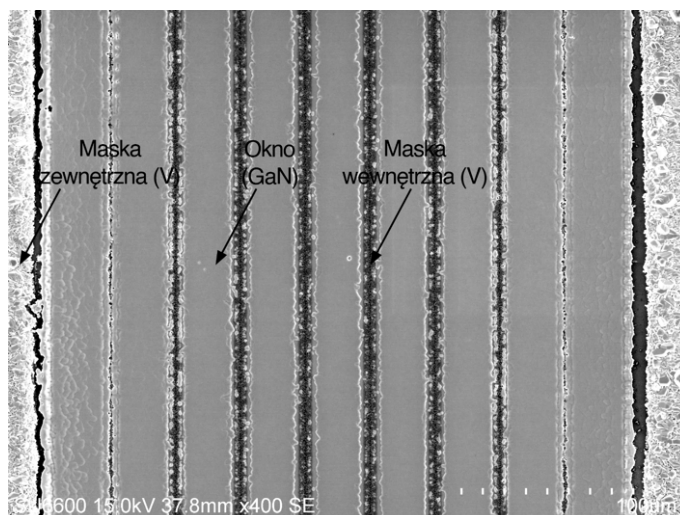
W celu zbadania postawionej hipotezy zaprojektowano układ masek metalicznych umożliwiający określenie wpływu dyfuzji reagentów w fazie gazowej na potencjalną redepozycję strawionego materiału epitaksjalnego (rys. 3.15). Układ stanowi dziesięć prostokątnych masek z wanadu, przy czym dwie skrajne (zewnętrzne) są szersze niż pozostałe. Długość każdej z masek wynosi $400\ \mu\text{m}$. Zewnętrzna maska o szerokości $m_o \in \{400\ \mu\text{m}, 300\ \mu\text{m}, 200\ \mu\text{m}, 100\ \mu\text{m}\}$ służy jako źródło dyfundujących reagentów gazowych, które osadzając się na wewnętrznej masce o szerokości $m_i \in \{10\ \mu\text{m}, 40\ \mu\text{m}\}$ prowadziłyby do pasożytniczego wzrostu polikryształów GaN. Odległość między poszczególnymi maskami regulowano zmieniając szerokość okien $w \in \{20\ \mu\text{m}, 80\ \mu\text{m}\}$. Selektywną epitaksję azotku galu przeprowadzono w temperaturze 1045°C , przy ciśnieniu $500\ \text{hPa}$ i stosunku molowym reagentów V i III grupy głównej układu okresowego pierwiastków wynoszącym $1000\ \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$.



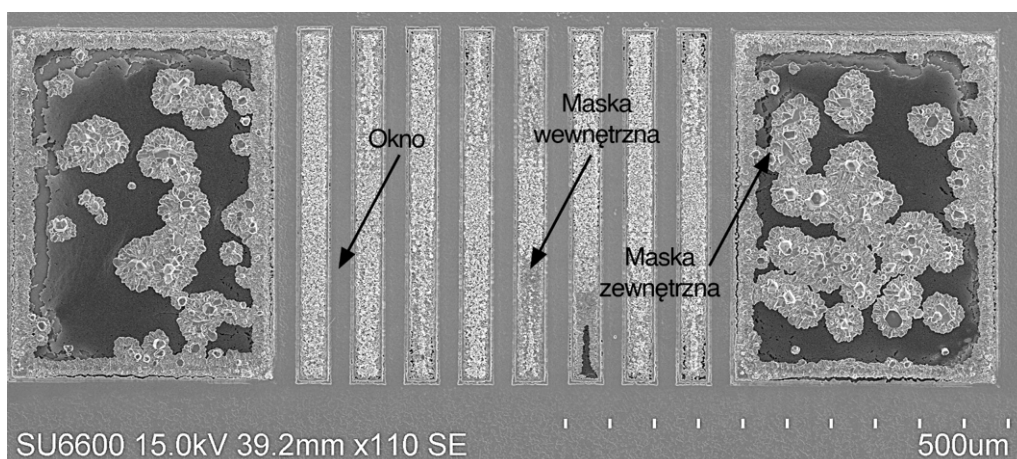
Rysunek 3.15. Układ masek metalicznych do badania wpływu dyfuzji reagentów w fazie gazowej na redepozycję materiału epitaksjalnego uwolnionego w procesie rozkładu bufora GaN, katalizowanego przez materiał maski (schemat ideowy, rzut z góry)

Na rysunku 3.16. przedstawiono obraz SEM powierzchni próbki po selektywnej epitaksji GaN z wykorzystaniem maski zewnętrznej o szerokości $400\ \mu\text{m}$ oraz $10\ \mu\text{m}$ maski wewnętrznej, rozdzielonych $20\ \mu\text{m}$ oknem. Stopień pokrycia powierzchni maski wewnętrznej polikryształami maleje w funkcji odległości od krawędzi maski zewnętrznej, natomiast rośnie ze wzrostem szerokości maski zewnętrznej. Dowodzi to, że głównym mechanizmem transportu materiału epitaksjalnego jest dyfuzja w fazie gazowej. Dla okien o szerokości $80\ \mu\text{m}$ niemal cały materiał, pochodzący z rozkładu warstwy buforowej pod maską zewnętrzną, osadził się na najbliższej masce wewnętrznej. Pozostałe maski charakteryzował zbliżony stopień pokrycia powierzchni polikryształami, co sugeruje znikomy wpływ strumienia dyfuzji reagentów znad maski zewnętrznej.

Dla maski wewnętrznej o szerokości $40\ \mu\text{m}$ pokrycie powierzchni polikryształami znacznie wzrosło (rys. 3.17), osiągając 100% ($S = 0$) dla masek leżących najbliższej maski zewnętrznej. Obserwacja ta wskazuje na silną zależność między wymiarami planarnymi zamaskowanego obszaru podłoża a stopniem rozkładu bufora GaN. Im większa powierzchnia warstwy metalicznej, tym szybsza dysocjacja wodoru, a zatem i szybsze trawienie warstwy buforowej. Przyspieszona pasożytnicza krystalizacja materiału epitaksjalnego na masce jest najprawdopodobniej wynikiem superpozycji strumieni dyfuzji reagentów znad maski zewnętrznej i sąsiednich masek wewnętrznych. Otrzymane wyniki pokazują, że kataliza rozkładu bufora GaN w znacznym stopniu obniża selektywność warstw maskujących wykonanych z metali wysokotopliwych.

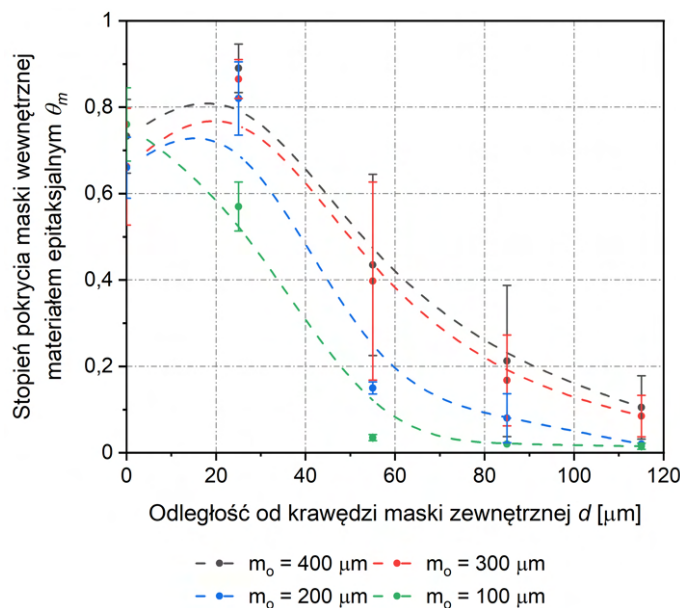


Rysunek 3.16. Wpływ odległości od szerokiej maski zewnętrznej z wanadu, katalizującej rozkład bufora GaN, na stopień pokrycia powierzchni maski wewnętrznej polikryształami ($m_o = 400 \mu\text{m}$, $m_i = 10 \mu\text{m}$, $w = 20 \mu\text{m}$, $p = 500 \text{ hPa}$, $T = 1045^\circ\text{C}$, $\frac{n_V}{n_{III}} = 1000 \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$) (obraz SEM) [prace własne]



Rysunek 3.17. Wpływ szerokości maski wewnętrznej z wanadu na stopień pokrycia powierzchni polikryształami ($m_o = 300 \mu\text{m}$, $m_i = 40 \mu\text{m}$, $w = 20 \mu\text{m}$, $p = 500 \text{ hPa}$, $T = 1045^\circ\text{C}$, $\frac{n_V}{n_{III}} = 1000 \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$) (obraz SEM) [prace własne]

Na rysunku 3.18. przedstawiono zależność między stopniem pokrycia powierzchni maski wewnętrznej polikryształicznym materiałem epitaksyjnym θ_m a odległością od krawędzi maski zewnętrznej d . Szerokość maski wewnętrznej wynosi $10 \mu\text{m}$, podczas gdy szerokość okna jest równa $20 \mu\text{m}$. Wartość $\theta_m(0)$ jest równa uśrednionemu pokryciu maski zewnętrznej polikryształami GaN. Z rysunku 3.16. widać, że maski wewnętrzne najbardziej oddalone od maski zewnętrznej charakteryzują się niewielkim stopniem pokrycia powierzchni materiałem epitaksyjnym. Ponieważ stopień katalizy rozkładu bufora GaN jest zależny od powierzchni zajmowanej przez maskę, można przyjąć, że maska wewnętrzna o szerokości $10 \mu\text{m}$ praktycznie nie wpływa na dekompozycję warstwy buforowej. Dla odizolowanej wąskiej maski wewnętrznej liczba polikryształów wyrosłych na masce jest bliska zero, zatem istnieje odległość od krawędzi maski zewnętrznej, dla której strumień dyfuzji reagentów znad powierzchni maski zewnętrznej nie wpływa na selektywność maski wewnętrznej, co wynika ze skończonej długości drogi dyfuzji reagentów w fazie gazowej. Potwierdzają to wyniki uzyskane dla okien o szerokości $80 \mu\text{m}$.



Rysunek 3.18. Zależność stopnia pokrycia powierzchni maski wewnętrznej polikrystalicznym materiałem epitaksjalnym w funkcji odległości od krawędzi maski zewnętrznej $\theta_m = f(d)$ ($m_i = 10 \mu\text{m}$, $w = 20 \mu\text{m}$). Zmienna szerokość maski zewnętrznej m_o . Przerywana linia stanowi wyłącznie poglądową linię trendu [prace własne]

3.3 STABILNOŚĆ TEMPERATUROWA

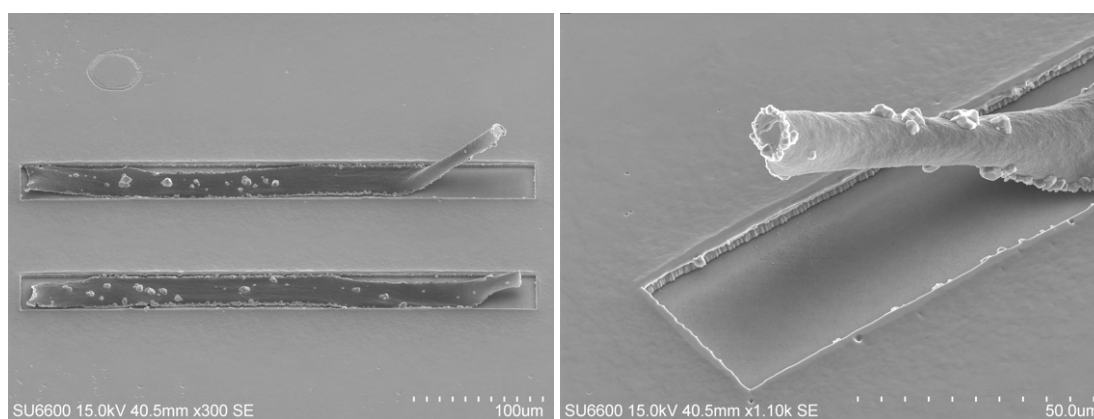
Warstwa maskująca nie powinna ulegać degradacji w warunkach procesu osadzania warstwy epitaksjalnej, co przekłada się zarówno na stabilność chemiczną, jak i zachowanie geometrii wytrawionego w masce wzoru. W tabeli 3.2. zestawiono podstawowe parametry charakteryzujące wybrane materiały stosowane na warstwy maskujące w technologii selektywnej epitaksji azotku galu: liniowy współczynnik rozszerzalności cieplnej α ; temperaturę topnienia T_m oraz temperaturę wrzenia T_b . Temperatura topnienia wszystkich badanych materiałów była znacznie większa niż temperatura osadzania azotku galu (990°C – 1100°C). W zakresie ciśnienia stosowanego w reaktorach MOVPE GaN nie topi się, ale rozkłada do galu i azotu powyżej temperatury 800°C . Energia aktywacji procesu desorpcji Ga z powierzchni GaN ($2,2 \text{ eV}$ – $2,76 \text{ eV}$) jest niższa niż energia aktywacji temperaturowego rozkładu warstwy epitaksjalnej ($3,1 \text{ eV}$) [65]. Można zatem wnioskować, że jednym z produktów katalitycznego rozkładu bufora GaN w procesie selektywnej epitaksji z użyciem masek metalicznych jest gazowy gal.

W ramach badań nad katalitycznym rozkładem warstwy epitaksjalnej wykazano, że maski stosowane w procesie selektywnej epitaksji mogą ulegać azotowaniu w wyniku reakcji z amoniakiem, stosowanym jako prekursor V grupy głównej układu okresowego. W konsekwencji zmianie ulegają parametry materiałowe warstwy maskującej, w tym liniowy współczynnik rozszerzalności cieplnej. W wypadku azotku wanadu wartość współczynnika α rośnie o 3,6 %, natomiast dla azotku tytanu wzrost wartości wynosi już 7,5% [113], co oznacza różnicę wartości liniowego współczynnika rozszerzalności cieplnej względem azotku galu na poziomie -55,4% dla VN oraz -67,0% dla TiN. Pod wpływem wysokiej temperatury podłoża warstwa maskująca odkształca się, co może prowadzić do powstawania pęknięć, stanowiących potencjalne centra nukleacji materiału epitaksjalnego (rys. 3.6).

Tabela 3.2. Porównanie podstawowych parametrów termicznych charakteryzujących wybrane materiały stosowane jako warstwy maskujące w technologii selektywnej epitaksji azotku galu [42, 114–117]

Material maski	Parametr α [K ⁻¹] 300 K	T _m [K]	T _b [K]
GaN ⁴	$5,6 \cdot 10^{-6}$	2791	2791
W	$4,5 \cdot 10^{-6}$	3687	5828
V	$8,4 \cdot 10^{-6}$	2183	3680
Mo	$4,8 \cdot 10^{-6}$	2895	4912
Ti	$8,6 \cdot 10^{-6}$	1943	3560
Ru	$6,4 \cdot 10^{-6}$	2606	4420
SiO ₂	$8,6 \cdot 10^{-6}$	1995	4420
Si ₃ N ₄	$2,9 \cdot 10^{-6}$	2173	brak danych

Dobór materiałów o zbliżonej wartości współczynnika rozszerzalności cieplnej jest istotny również przy konstrukcji masek składających się z dwuwarstw metalicznych, jak maska wanad/molibden, zastosowana w badaniach nad selektywnością wzrostu azotku galu. Zaobserwowano, że maski V/Mo o szerokości poniżej 40 μm zachowują się jak termobimetal. Wanad charakteryzuje się większym współczynnikiem rozszerzalności temperaturowej niż molibden, co skutkuje odspojeniem się dwuwarstwy od podłoża. Ponieważ jednocześnie oba materiały katalizują rozkład leżącego pod nimi bufora GaN, zanikają siły adhezji przeciwdziałające temperaturowemu odkształceniu maski. Przykład przedstawiono na rysunku 3.19. Zjawiska nie zaobserwowano dla masek V/Mo o szerokości przekraczającej 40 μm, jak również w wypadku lateralnego narostu materiału epitaksjalnego na maskę.



Rysunek 3.19. Temperaturowe odkształcenie dwuwarstwy maskującej wanad/molibden (obraz SEM) [prace własne]

Chropowatość powierzchni wpływa na wartość współczynnika przylgnięcia η . Im bardziej niejednorodna powierzchnia maski, tym większe prawdopodobieństwo pasożytniczej krystalizacji materiału epitaksjalnego. Badane maski dielektryczne nie katalizowały rozkładu bufora GaN,

⁴ liniowy współczynnik rozszerzalności cieplnej w kierunku osi a

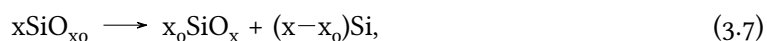
w związku z czym charakteryzowały się większą selektywnością. W celu określenia wpływu wygrzewania na morfologię powierzchni warstwy maskującej, przeprowadzono selektywną epitaksję GaN przy ciśnieniu 250 hPa i w temperaturze 1045°C, z wykorzystaniem maski SiO₂ osadzonej techniką PECVD. Analizę powierzchni maski przed i po wygrzewaniu w trakcie procesu epitaksji wykonano przy zastosowaniu mikroskopii sił atomowych. Wielkości statystyczne opisujące topografię maski zebrano w tabeli 3.3. Średnią wysokość maski (\bar{h}) uzyskano przez aproksymację danych pomiarowych korzystając z rozkładu Gaussa. Parametry chropowatości (S_a , S_q), skośność rozkładu wysokości (γ_1) oraz kurtozę (γ_2) obliczono na podstawie momentów centralnych zbioru danych pomiarowych.

Tabela 3.3. Porównanie wielkości statystycznych opisujących topografię maski: średniej wysokości (\bar{h}); średniego arytmetycznego odchylenia wysokości nierówności powierzchni od płaszczyzny odniesienia (S_a); średniego kwadratowego odchylenia wysokości nierówności powierzchni od płaszczyzny odniesienia (S_q); skośności (γ_1) i kurtozy (γ_2). Dane pomiarowe uzyskane przy zastosowaniu mikroskopii sił atomowych [22]

Etap	Mierzony obszar [μm^2]	\bar{h} [nm]	S_a [nm]	S_q [nm]	γ_1	γ_2
Po procesie PECVD ⁵	352,7	542,6	8,8	10,5	0,30	2,42
Po procesie MOVPE ⁶	17,00	523,2	7,2	8,5	0,29	2,28

Rysunek 3.20. przedstawia rozkład wysokości maski SiO₂ po osadzeniu techniką PECVD oraz po azotowaniu w trakcie epitaksji azotku galu. Wyznaczony rozkład jest platykurtyczny, co oznacza, że chropowatość maski wynika głównie z pików znajdujących się na powierzchni, a nie z porowatości tlenku. Azotowanie maski nie wpływa na skośność rozkładu wysokości, jednakże skutkuje zmniejszeniem zarówno chropowatości powierzchni jak i średniej wysokości maski. Otrzymane wyniki można wyjaśnić na podstawie procesu rekrytalizacji SiO₂, zachodzącego w trakcie azotowania w amoniaku, które skutkuje zmniejszeniem porowatości materiału [118, 119]. Zaobserwowane zmiany morfologii powierzchni nie wpływają niekorzystnie na selektywność warstw maskujących SiO₂.

Tlenek krzemu osadzany techniką PECVD jest niestechiometryczny, a w jego sieć wbudowana jest znaczna ilość wodoru pochodzącego z silanu. W trakcie wygrzewania warstwy dochodzi do zerwania wiązań Si-H oraz Si-O-H, co skutkuje zmniejszeniem zawartości wodoru w objętości maski [120]. Wiadomo również, że w wyniku wygrzewania warstwy tlenkowej dochodzi do segregacji faz, zgodnie z równaniem (3.7) [121].



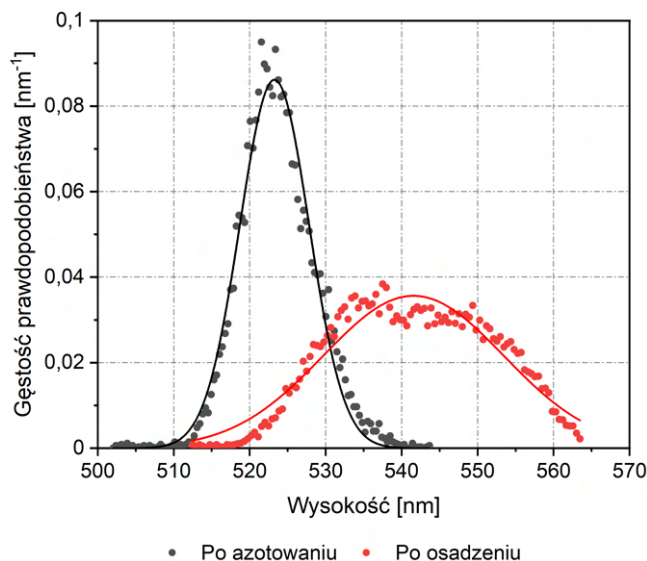
gdzie x_0 i x to indeksy stechiometryczne fazy tlenku krzemu przed i po wygrzewaniu:

$$0 < x_0 < x < 2 \quad (3.8)$$

Proces segregacji faz rozpoczyna się w temperaturze 300°C–600°C i prowadzi do separacji nanoklastrów Si oraz wzrostu zawartości tlenu w osnowie SiO_x, a zatem i wzrostu wartości współczynnika stechiometrycznego x . Dyfuzyjność Si w SiO₂ jest zbyt mała, aby tłumaczyć segregację faz w wyniku dyfuzji i aglomeracji krzemu do postaci nanoklastrów. Mechanizm segregacji potwierdzony symulacjami numerycznymi zakłada dyfuzyjny transfer tlenu od słabo utlenionych grup Si–OSi₃

⁵ 184 punkty pomiarowe

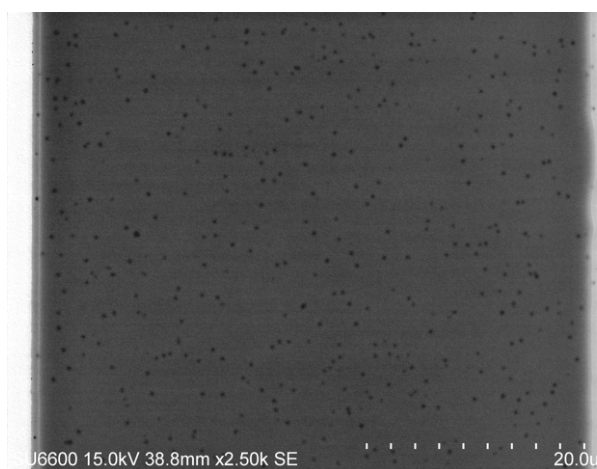
⁶ 124 punkty pomiarowe



Rysunek 3.20. Rozkład wysokości maski SiO_2 po osadzeniu techniką PECVD oraz po azotowaniu w trakcie epitaksji azotku galu. Aproksymacja danych pomiarowych przy pomocy rozkładu Gaussa [22]

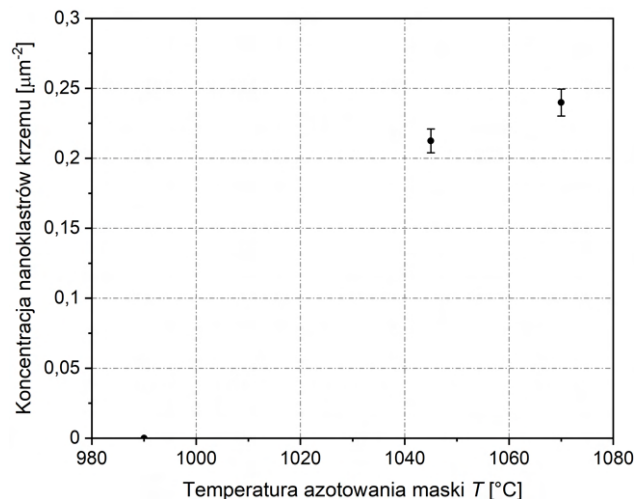
do silnie utlenionych grup $\text{Si}-\text{O}_3\text{Si}$. W efekcie amorficzny krzem formuje się w postaci nanoklastrów $\text{Si}-\text{Si}_4$. W temperaturze wygrzewania powyżej 800°C rozpoczyna się rekrystalizacja krzemu. Wraz ze wzrostem temperatury rośnie stopień segregacji faz, a zatem i rozmiar nanoklastrów Si, w związku ze wzrostem dyfuzyjności tlenu. Całkowita krystalizacja nanoklastrów zachodzi w temperaturze 1150°C [121], co wykracza poza typowy zakres temperaturowy osadzania azotku galu, ograniczonego szybkością transportu reagentów metaloorganicznych na powierzchnię podłoża.

Segregacja faz była obserwowana po procesie selektywnej epitaksji GaN za pomocą obrazowania SEM przy napięciu przyspieszającym 15 kV. Nanoklastry Si nie były widoczne po obniżeniu napięcia przyspieszającego do 7 kV, co sugeruje, że formowanie się nanoklastrów nie zachodzi w warstwie przypowierzchniowej maski. Na rysunku 3.21. przedstawiono przykład maski SiO_2 z widoczną segregacją faz w postaci nanoklastrów Si w trakcie selektywnej epitaksji GaN w temperaturze 1070°C , przy ciśnieniu 350 hPa i stosunku molowym reagentów V i III grupy głównej układu okresowego pierwiastków wynoszącym $1000 \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$.



Rysunek 3.21. Nanoklastry Si w objętości maski SiO_2 powstałe w wyniku temperaturowej segregacji faz w trakcie selektywnej epitaksji GaN ($p = 350 \text{ hPa}$, $T = 1070^\circ\text{C}$, $\frac{n_V}{n_{III}} = 1000 \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$) (obraz SEM) [prace własne]

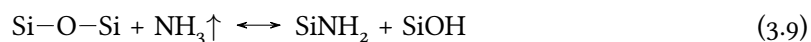
Na rysunku 3.22. przedstawiono zmiany koncentracji nanoklastrów Si w objętości maski SiO₂ w funkcji temperatury. Widoczne wysycenie koncentracji nanoklastrów wraz ze wzrostem temperatury wskazuje na końcowy etap procesu segregacji faz w tlenku krzemu. Nanoklastry Si w osnowie SiO₂ znajdują zastosowanie w konstrukcji emiterów promieniowania, fotodiod czy ogniw słonecznych [121].



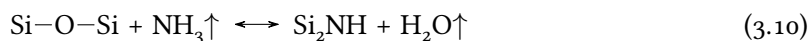
Rysunek 3.22. Obserwowane zmiany koncentracji nanoklastrów Si w objętości maski SiO₂ w funkcji temperatury ($p = 350$ hPa, $\frac{n_V}{n_{III}} = 1000 \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$) [prace własne]

3.4 STABILNOŚĆ CHEMICZNA

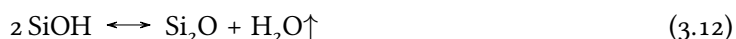
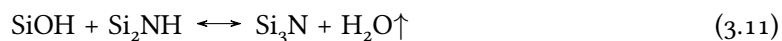
Nie tylko warstwy metaliczne ulegają azotowaniu w trakcie procesu selektywnej epitaksji azotku galu. Zgodnie z obecnym stanem wiedzy w wyniku reakcji tlenku krzemu z amoniakiem powstaje warstwa niestechiometrycznego tlenoazotku krzemu (SiO_xN_y) [119, 122–125]. W konsekwencji zmienia się szybkość trawienia maski w stosowanym odczynniku chemicznym (BHF). Reakcja zachodzi głównie w warstwie przypowierzchniowej ze względu na liczne defekty sprzyjające adsorpcji i dyfuzji międzywęzłowej amoniaku w głąb maski SiO₂ [124]. Chemisorpcja zachodzi w temperaturze powyżej 650°C, zgodnie z równaniem (3.9) [125].



Wbudowywanie się azotu w sieć tlenku krzemu zachodzi na drodze wieloetapowej wymiany atomowej N-O. W reakcji pośredniczy wodór wbudowany w cząsteczkę amoniaku, zgodnie z równaniem (3.10). Badania pokazały, że stopień azotowania tlenku krzemu jest znikomy, jeśli proces prowadzony jest w atmosferze N₂ lub N₂/H₂ [119, 122–125].



Produkty azotowania SiO₂ reagują ze sobą [124, 125], a produktem reakcji jest para wodna, która dyfunduje w kierunku powierzchni maski i desorbuje przez mikropory:



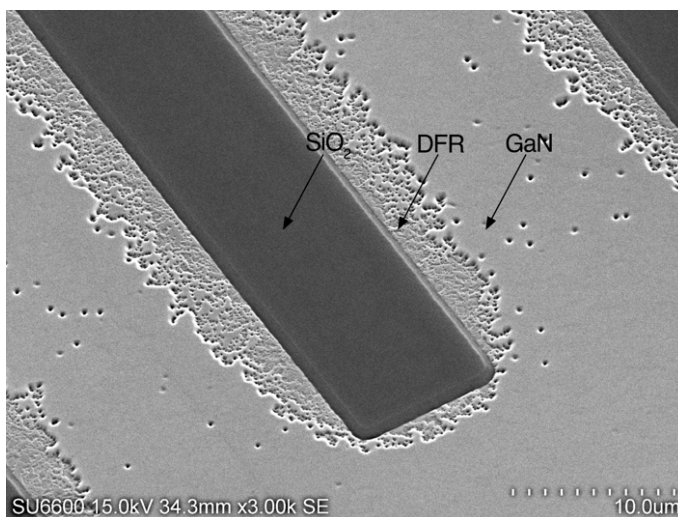
W wypadku azotowania cienkich warstw SiO_2 w atmosferze amoniaku, w wytworzonej warstwie tlenoazotku krzemu wykryto znaczny udział związków SiN_xH_y oraz $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$. Wbudowywanie się azotu w obszarze przypowierzchniowym jest również związane z powstawaniem bariery potencjału dla dyfuzji zaadsorbowanych cząsteczek amoniaku. Bariera dyfuzyjna, w skład której wchodzi głównie związki SiO_xN_y oraz Si_3N_4 , skutkuje samoograniczeniem się procesu azotowania maski SiO_2 [124, 125].

Wiadomo, że termiczny tlenek krzemu ulega dekompozycji w atmosferze beztlenowej powyżej 700°C [126–128]. Co więcej, SiO_2 może ulegać reakcji redukcji w atmosferze wodoru [129]:



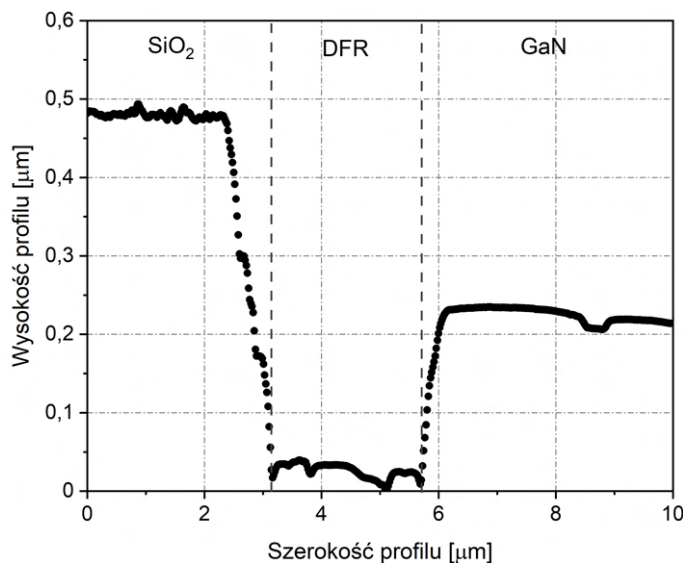
Powyżej 800°C SiO desorbuje ze zdegradowanej warstwy SiO_2 ze względu na duże ciśnienie pary nasyconej [126, 128, 130]. Szybkość rozkładu maski jest większa dla cienkich warstw tlenku krzemu [131, 132]. Można zakładać, że tlenek krzemu osadzony techniką PECVD będzie dekomponował w warunkach zwiększonej temperatury w atmosferze wodoru w podobny sposób.

Istnieją doniesienia literaturowe o nieintencjonalnym domieszkowaniu warstwy GaN atomami krzemu podczas selektywnej epitaksji przy użyciu masek SiO_x oraz SiN_x osadzonych techniką PECVD [13, 14]. Poziom pasożytniczego domieszkowania rośnie wraz ze wzrostem temperatury podłoża, co wskazuje na temperaturowy rozkład maski oraz wzrost dyfuzyjności Si w GaN. W ramach prowadzonych badań wykazano, że rozkład maski PECVD skutkuje powstawaniem pasożytniczych warstw maskujących na powierzchni podłoża, blokujących nukleację azotku galu. Zjawisko pasożytniczego maskowania zachodzi w warunkach zwiększonego ciśnienia ($p > 150$ hPa). Na rysunku 3.23. przedstawiono eliptyczny obszar pasożytniczego maskowania, w którym nie zaszła nukleacja azotku galu (ang. *deposition-free region*, DFR), uformowany wokół maski SiO_2 w procesie selektywnej epitaksji przy ciśnieniu 800 hPa.



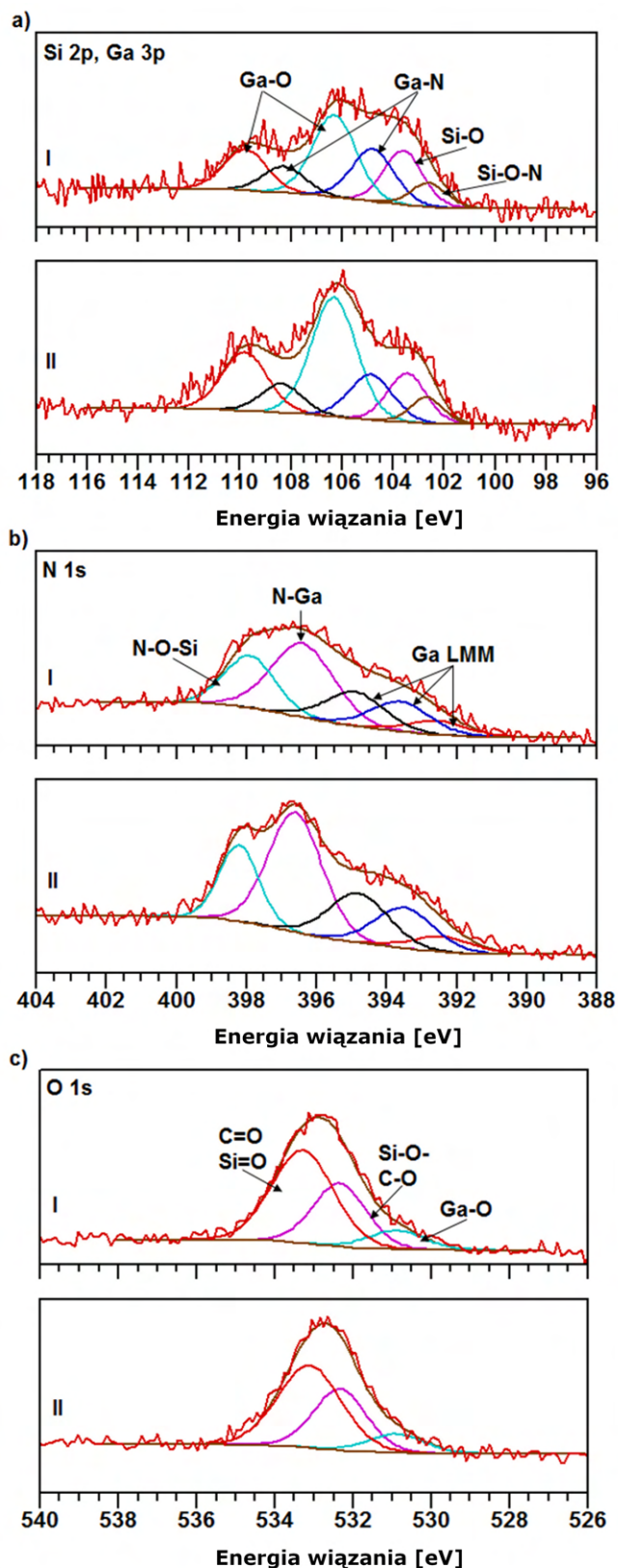
Rysunek 3.23. Obszar pasożytniczego maskowania (DFR), w którym nie zachodzi nukleacja azotku galu, uformowany wokół maski SiO_2 w procesie selektywnej epitaksji przy ciśnieniu 800 hPa (obraz SEM) [22]

Na rysunku 3.24. przedstawiono fragment profilu próbki z selektywnie osadzoną warstwą GaN przy użyciu maski SiO_2 w temperaturze 1045°C , przy ciśnieniu 250 hPa i stosunku molowym reagentów V i III grupy głównej układu okresowego pierwiastków wynoszącym $1000 \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$. Wyróżniono obszar pasożytniczego maskowania o szerokości $2,5 \mu\text{m}$, w którym nie doszło do nukleacji azotku galu (DFR).



Rysunek 3.24. Fragment profilu próbki z selektywnie osadzoną warstwą GaN przy użyciu maski SiO₂. Widoczny obszar pasożytniczego maskowania (DFR) (obraz AFM) [21]

W celu zbadania składu chemicznego pasożytniczej warstwy maskującej uformowanej wokół maski SiO₂ przeprowadzono pomiary techniką rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów. Powierzchnia azotku galu z dala od maski SiO₂ została przykryta folią molibdenową. Pomiary przeprowadzono wzdłuż pasków tlenkowych w trybie wielkopowierzchniowym (ang. *large area mode*) z krokiem pomiarowym równym 1 mm. Na rysunku 3.25. przedstawiono wysokorozdzielcze widma XPS regionów Si 2p, Ga 3p (3.25a), N 1s (3.25b) i O 1s (3.25c) zmierzone w temperaturze pokojowej z dwóch obszarów próbki zawierających maskę o szerokości odpowiednio 10 μm (widmo I) i 40 μm (widmo II). Paski SiO₂ były od siebie oddalone o odpowiednio 80 μm i 160 μm. Rysunek 3.25a przedstawia dekonwolucję pików Si 2p oraz Ga 3p dla maski o szerokości 10 μm. Wyróżniono sześć składowych, z czego komponenty o energii wiązania 105,0 eV oraz 108,5 eV odpowiadają rozczepieniu spin-orbita dubletu Ga 3p_{3/2} i Ga 3p_{1/2} wiązania Ga-N; piki o dużej intensywności o energii 106,3 eV i 109,8 eV wskazują na występowanie wiązania Ga-O [133]; pik o energii 103,6 eV odpowiada wiązaniu Si-O w tlenku krzemu [134]; składowa o najmniejszej energii (102,6 eV) odpowiada wiązaniu Si-O-N dla niestechiometrycznego tlenoazotku krzemu (SiO_xN_y). Zgodnie z literaturą przedmiotu piki związane z tlenoazotkiem krzemu mogą różnić się wartością energii wiązania w zakresie od wartości odpowiadających stechiometrycznemu Si₃N₄ do stechiometrycznego SiO₂, w zależności od zawartości azotu w związku [135]. Obecność tlenoazotku krzemu jest uzasadniona również w widmie N 1s (3.25b). Stosunek intensywności składowej Ga-O do Ga-N (I_{Ga-O}/I_{Ga-N}) zmieniał się z szerokością maski od 1,50 w wypadku maski o szerokości 10 μm do 2,39 w wypadku maski o szerokości 40 μm, sugerując wzrost ilości tlenku galu na powierzchni próbki. Energie odpowiadające wiązaniom Ga-O i Ga-N nie różnią się między widmem I a widmem II. Stosunek intensywności składowej Si-O-N do Si-O (I_{Si-O-N}/I_{Si-O}) oszacowano na 0,41 dla maski 10 μm. Wraz ze wzrostem szerokości maski energia wiązania odpowiadająca składowym Si-O oraz Si-O-N zmieniła się odpowiednio na 103,5 eV oraz 102,7 eV, a stosunek intensywności wyniósł 0,46. Wzrost szerokości maski nie powinien wpływać na głębokość azotowania SiO₂, jednakże istotnie zwiększa rozmiar pasożytniczego obszaru maskowania. Wzrost stosunku I_{Si-O-N}/I_{Si-O} przy jednoczesnym wzroście DFW wskazuje na obecność niestechiometrycznego tlenoazotku krzemu w obszarze pasożytniczego maskowania wokół paska tlenkowego.



Rysunek 3.25. Wysokorozdzielcze widma XPS regionów Si 2p, Ga 3p (a), N 1s (b) i O 1s (c) zmierzone w temperaturze pokojowej z dwóch obszarów próbki zawierających maskę SiO₂ o szerokości odpowiednio 10 μm (widmo I) i 40 μm (widmo II) [22]

Na rysunku 3.25b przedstawiono dekonwolucję widma N 1s na pięć składowych. Trzy piki o energiach wiązania równych 394,9 eV, 393,6 eV oraz 392,4 eV odpowiadają przejściom bezpromienistym LLM w atomie galu [136]. Główny pik o energii 396,4 eV odpowiada wiązaniu Ga-N. Składowa o energii wiązania 397,9 eV może być wyjaśniona przez formowanie się niestechiometrycznego tlenoazotku krzemu [137]. Dla maski 40 μm składowe odpowiadające wiązaniom Ga-N i Si-O-N są przesunięte o odpowiednio +0,2 eV i +0,3 eV, wskazując na zmianę w strukturze wiązań Ga-O, Si-O i N-O, jak również w otoczeniu chemicznym tych pierwiastków [135].

Na rysunku 3.25c przedstawiono dekonwolucję widma O 1s na trzy składowe odpowiadające wiązaniu Ga-O (530,9 eV), fazie tlenku krzemu w SiO_xN_y i zanieczyszczeniu CO_2 (523,3 eV) oraz stechiometrycznemu SiO_2 i zanieczyszczeniu CO (533,1 eV–533,3 eV) [138]. Próbkę nie została wygrzana przed pomiarami w celu usunięcia zaadsorbowanych zanieczyszczeń gazowych, stąd związki węgla (CO , CO_2) mogą być widoczne w widmach XPS.

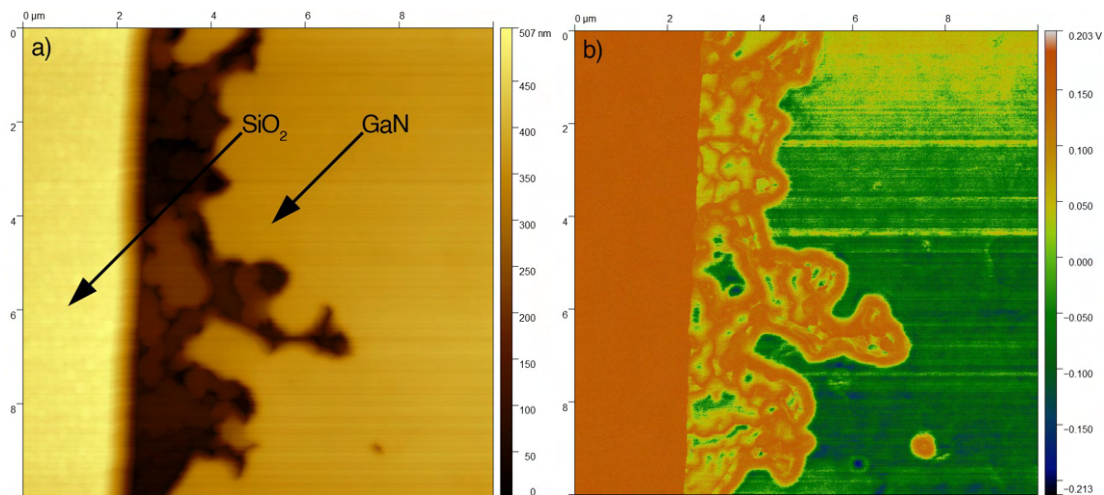
Otrzymane wyniki są zgodne z modelem azotowania maski SiO_2 osadzonej techniką PECVD, wskazując że związkiem odpowiedzialnym za pasożytnicze maskowanie podłoża w selektywnej epitaksji azotku galu jest niestechiometryczny tlenoazotek krzemu o znacznej zawartości azotu [135, 139, 140]. Cienka warstwa Ga_2O_3 na powierzchni podłoża mogła powstać w wyniku reakcji między SiO_xN_y a buforem GaN lub w procesie utleniania warstwy buforowej na etapie czyszczenia plazmowego, przed osadzeniem maski techniką PECVD⁷. Biorąc pod uwagę głębokość wnikania wiązki w warstwę GaN w trakcie pomiarów XPS (7,5 nm), różnica w stosunku intensywności $I_{\text{Ga-O}/\text{Ga-N}}$ może wynikać ze zmiany szerokości maski. Szersza maska jest potencjalnie bardziej wydajnym źródłem dyfundujących związków tlenu, przy stałej koncentracji azotu z amoniaku. Hipoteza ta znajduje uzasadnienie w przesunięciu energii wiązania Si-O-N w widmie N 1s. Zgodnie z literaturą im wyższa energia wiązania Si-O-N, tym więcej tlenu jest wbudowane w warstwę SiO_xN_y [140]. To z kolei może skutkować zwiększoną szybkością utleniania bufora GaN w obrębie obszaru pasożytniczego maskowania.

W celu przeprowadzenia charakteryzacji elektrycznej obszaru pasożytniczego maskowania posłużono się metodami SCM i SSRM. Na rysunku 3.26. przedstawiono obraz topografii AFM powierzchni próbki po selektywnej epitaksji GaN w temperaturze 1045°C, przy ciśnieniu 250 hPa i stosunku molowym amoniaku do trimetylogalu wynoszącym 1000 $\frac{\text{mol}}{\text{mol}}$ (rys. 3.26a) oraz skorelowaną mapę sygnału SCM powierzchni (rys. 3.26b). Pomiaru SCM wykazały, że pasożytnicza warstwa maskująca jest nieciągła. Poziom sygnału SCM dla obszarów maski tlenkowej oraz DFR jest zbliżony, co wskazuje na dielektryczny charakter pasożytniczej warstwy maskującej. Miejscowe zaniżanie sygnału SCM jest związane z przerostem azotku galu przez nieciągłości w pasożytniczej warstwie maskującej, widocznym również na obrazach SEM (rys. 3.27).

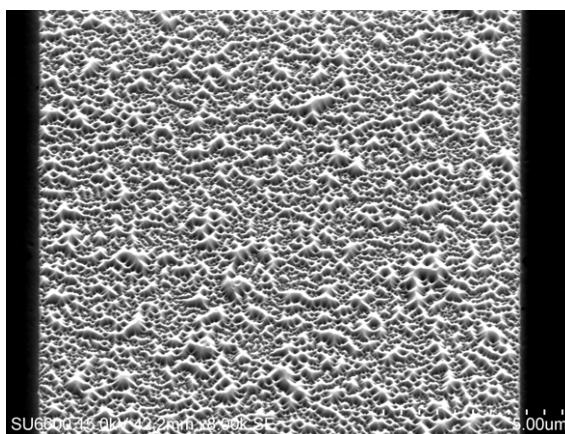
Na rysunku 3.28. przedstawiono charakterystyki $\frac{dC}{dU} = f(U_{DC})$ (rys. 3.28a) oraz $I = f(U_{DC})$ (rys. 3.28b), zmierzone dla dwóch arbitralnie wybranych punktów na powierzchni próbki: jednego na osadzonej warstwie epitaksyjnej GaN, drugiego na obszarze pasożytniczego maskowania wokół paska SiO_2 . Przesunięcie piku napięcia progowego⁸ o +0,3 V widoczne na rysunku 3.28a wskazuje na obecność dodatniego ładunku elektrycznego w obszarze pasożytniczego maskowania, najprawdopodobniej zakumulowanego na defektach warstwy SiO_xN_y . Wiadomo, że skutkiem azotowania SiO_2 są liczne elektronowe stany pułapkowe w materiale maski [119]. Takie defekty mogą powodować zwiększony przepływ prądu przez kontakt między powierzchnią i przewodzącym ostrzem skanującym, widoczny na charakterystyce $I = f(U_{DC})$. Źródłem stanów pułpkowych może być również wodór wbudowywany w warstwę maskującą w trakcie azotowania w amoniaku [123].

⁷ zob. tabela 2.10

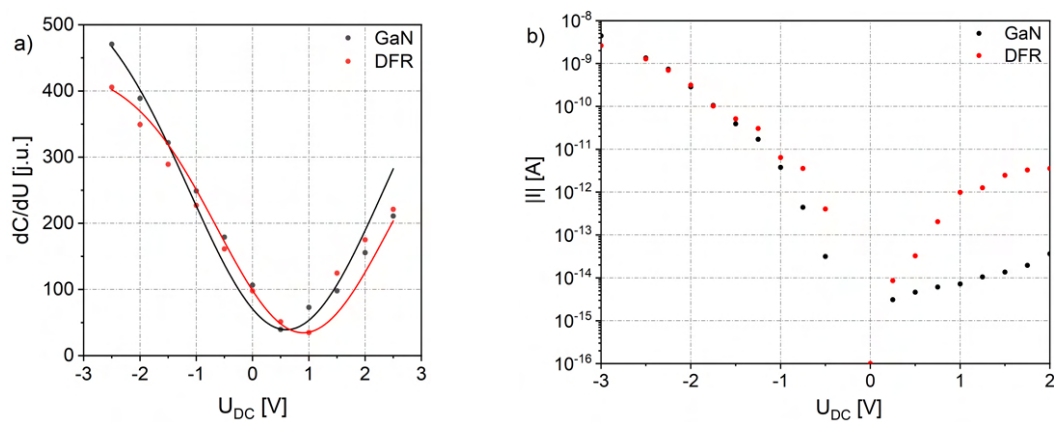
⁸ pozycja pików napięciowych została wyliczona na podstawie aproksymacji danych eksperymentalnych rozkładem Gaussa



Rysunek 3.26. Powierzchnia próbki po selektywnej epitaksji GaN z wykorzystaniem maski SiO_2 . Widoczne formowanie się pasożytniczej warstwy maskującej SiO_xN_y przy krawędzi paska SiO_2 ($p = 250 \text{ hPa}$, $T = 1045^\circ\text{C}$, $\frac{n_V}{n_{III}} = 1000 \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$) [22]:
(a) obraz topografii AFM; (b) mapa sygnału SCM powierzchni

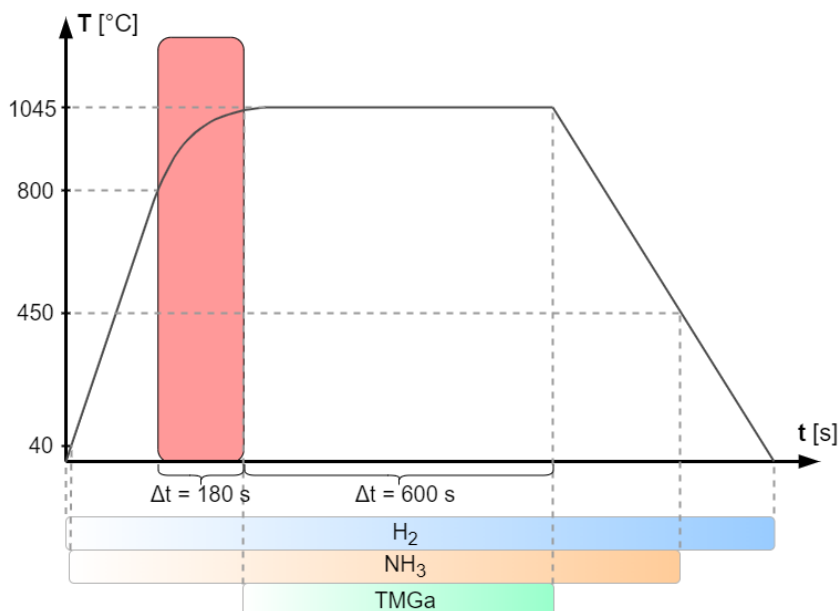


Rysunek 3.27. Przerost warstwy epitaksjalnej GaN przez nieciągłości w pasożytniczej warstwie SiO_xN_y ($p = 1000 \text{ hPa}$, $T = 1045^\circ\text{C}$, $\frac{n_V}{n_{III}} = 1000 \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$) (obraz SEM)



Rysunek 3.28. Charakterystyki elektryczne powierzchni próbki po selektywnej epitaksji GaN z wykorzystaniem maski SiO_2 ($p = 250 \text{ hPa}$, $T = 1045^\circ\text{C}$, $\frac{n_V}{n_{III}} = 1000 \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$) [22]:
(a) $\frac{dC}{dU} = f(U_{DC})$; (b) $I = f(U_{DC})$

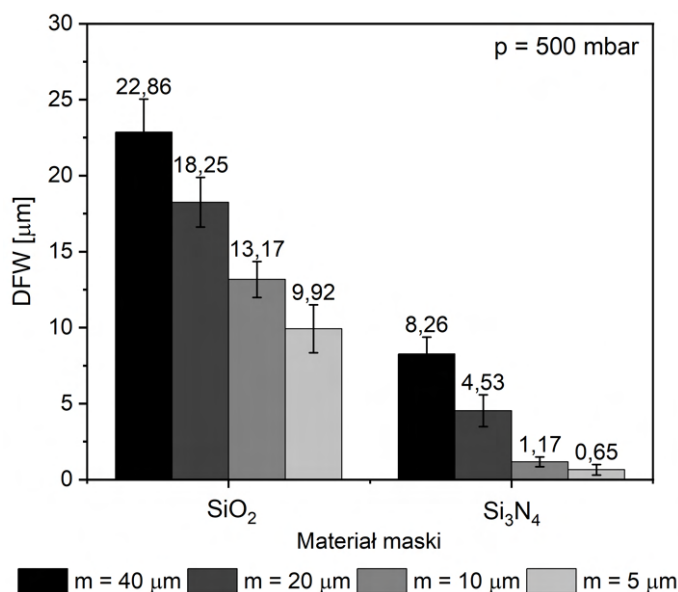
Na rysunku 3.29. przedstawiono przykładowy profil temperaturowy procesu selektywnej epitaksji GaN na częściowo zamaskowanym podłożu. Wynika z niego, że istnieje przedział czasu, w którym temperatura podłoża jest w zakresie 800°C – 1045°C i jednocześnie TMGa nie został wprowadzony do komory reaktora. Jest to czas, w którym zachodzi dekompozycja i azotowanie maski SiO_2 i zgodnie z przyjętym modelem formowanie się pasożytniczej warstwy maskującej.



Rysunek 3.29. Przykładowy profil temperaturowy procesu selektywnej epitaksji GaN na częściowo zamaskowanym podłożu. Zaznaczony przedział czasu, w którym, zgodnie z przyjętym modelem, zachodzi formowanie się pasożytniczej warstwy maskującej

W celu porównania stabilności chemicznej masek wykonanych z tlenku i azotku krzemu przeprowadzono proces selektywnej epitaksji GaN w temperaturze 1045°C , przy ciśnieniu 500 hPa i stosunku molowym amoniaku do trimetylogalu równym $1000 \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$. Wymiary badanych warstw maskujących były jednakowe. W obu wypadkach zaobserwowano formowanie się pasożytniczej warstwy maskującej na powierzchni podłoża. Na rysunku 3.30. porównano szerokość obszaru pasożytniczego maskowania dla masek SiO_2 i Si_3N_4 osadzonych techniką PECVD. Azotek krzemu jest znany z większej stabilności temperaturowej w atmosferze wodoru niż tlenek krzemu [131], co może wyjaśniać znacznie mniejszy rozmiar DFR w wypadku stosowania maski z Si_3N_4 . Analiza zjawisk prowadzących do powstania pasożytniczej warstwy maskującej wokół maski z azotku krzemu jest przedmiotem planowanych dalszych badań autora.

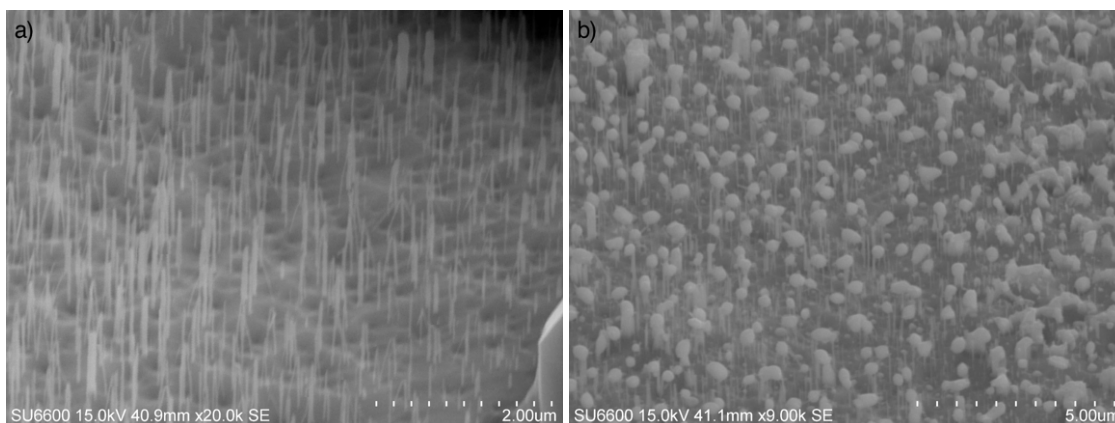
Zjawisko pasożytniczego maskowania w selektywnej epitaksji techniką MOVPE stanowi istotne ograniczenie dla wytwarzania cienkich warstw azotku galu w warunkach zwiększonego ciśnienia (powyżej 150 hPa). Formowanie się warstwy tlenoazotku krzemu na powierzchni podłoża, blokującej zarodkowanie materiału epitaksjalnego, zmienia geometrię wzoru warstwy maskującej, a zatem i profil wytwarzanych struktur przyrządowych. Jest to zjawisko niekorzystne, mające istotny wpływ na parametry konstruowanych przyrządów półprzewodnikowych. W wypadku lateralnego narostu warstwy epitaksjalnej na warstwę pasożytniczą, możliwe jest nieintencjonalne domieszkowanie azotku galu atomami krzemu, szczególnie dla procesów MOVPE prowadzonych w warunkach zwiększonej temperatury.



Rysunek 3.30. Porównanie szerokości obszaru pasożytniczego maskowania dla masek z SiO₂ i Si₃N₄ osadzonych techniką PECVD. Zmienna szerokość maski m ($p = 500$ hPa, $T = 1045$ °C, $\frac{n_V}{n_{III}} = 1000 \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$) [21]

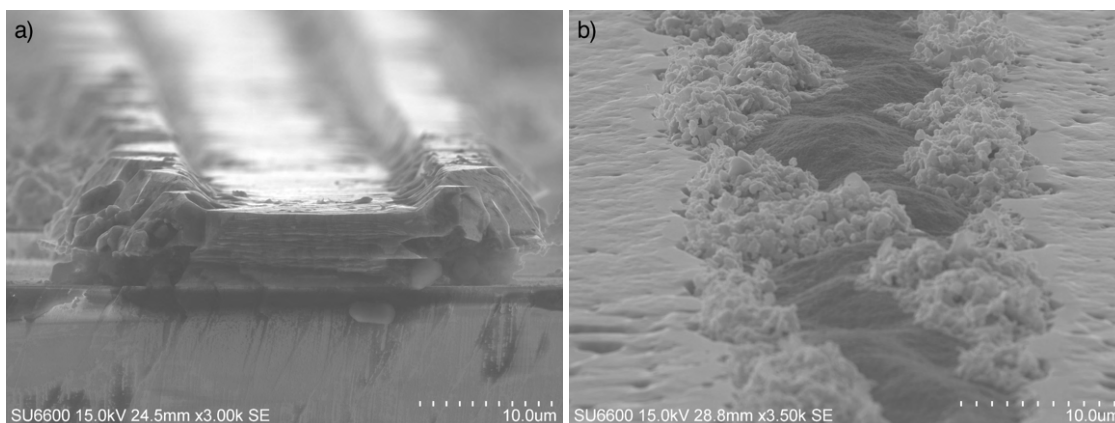
3.5 WZROST PRZESTRZENNYCH STRUKTUR AIIIN

Wzrost przestrzennych struktur AIIIN jest aktualnym tematem badawczym wielu zespołów naukowców zajmujących się technologią MOVPE, ze względu na możliwość ich zastosowania w mikrosystemach optoelektromechanicznych (MOEMS) czy w konstrukcji czujników gazów [101]. Przykład stanowią nanodrutki półprzewodnikowe, których popularna metoda wytwarzania bazuje na technice MOVPE z zastosowaniem metalicznego katalizatora wzrostu, np. w postaci nanocząstek złota [101, 141, 142]. Koester [143] pokazał, że wytwarzanie samoorganizujących się nanodrutów GaN techniką MOVPE jest możliwe bez stosowania katalizatora, jeżeli proces prowadzony jest na podłożu szafirowym o orientacji krystalograficznej (0001), pokrytym maską SiN_x o grubości 2 nm. W trakcie badań prowadzonych w ramach rozprawy doktorskiej wytworzono nanodrutki GaN przy użyciu maski z rutenu o grubości 30 nm, osadzonej na podłożu szafirowym z naniesioną warstwą buforową GaN tak, jak na rysunku 2.16. Na rysunku 3.31. przedstawiono obrazy SEM fragmentów powierzchni maski Ru z wyrosłymi nanodrutami GaN. Mechanizm wzrostu nanodrutów nie jest jednoznacznie określony. Hipotetycznie w trakcie wygrzewania cienkiej maski Ru mogą powstawać mikropory wskutek rekrytalizacji i rozszerzalności cieplnej materiału. W efekcie odsłonięty zostaje miejscowo bufor GaN. W ramach przeprowadzonych pomiarów EDS nie zaobserwowano zjawiska katalitycznego rozkładu azotku galu. Epitaksję prowadzono w temperaturze 1045°C, przy ciśnieniu 500 hPa oraz stosunku molowym reagentów V i III grupy głównej układu okresowego pierwiastków wynoszącym $1000 \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$. Wraz z postępującym procesem MOVPE, na górnej powierzchni nanodrutów osadzał się materiał epitaksjalny, którego lateralny rozrost prowadził do koalescencji warstwy rozpiętej na nanodrutach GaN (rys. 3.31b). Przyspieszony wzrost lateralny jest wynikiem dużej koncentracji objętościowej amoniaku nad powierzchnią maski [143]. Określenie mechanizmu wzrostu nanodrutów GaN na masce Ru jest przedmiotem planowanych dalszych badań autora.



Rysunek 3.31. Powierzchnia maski z rutenu po selektywnej epitaksji azotku galu ($p = 500$ hPa, $T = 1045$ °C, $\frac{n_V}{n_{III}} = 1000 \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$) (obraz SEM) [prace własne]:
 (a) nanodruły GaN wyrosłe na powierzchni maski;
 (b) koalescencja materiału epitaksjalnego osadzonego na górnej powierzchni nanodrutów GaN

W ramach badań nad katalitycznym rozkładem bufora GaN wykazano, że niektóre metale wysokotopliwe, zastosowane jako warstwy maskujące, mogą w szczególny sposób umożliwiać wytwarzanie struktur przestrzennych GaN. Równoczesna selektywna krystalizacja materiału epitaksjalnego w oknach i trawienie bufora GaN leżącego pod maską umożliwiają szybkie wytwarzanie struktur przestrzennych o grubości rzędu pojedynczych mikrometrów (rys. 3.32a). Profil osadzonych struktur przyjmuje kształt litery Y w wyniku zwiększonego gromadzenia się materiału epitaksjalnego przy krawędzi maski. Jednocześnie warstwy z tytanu i wanadu sprzyjają krystalizacji azotku galu na powierzchni maski w formie mikrostruktur przestrzennych o rozwiniętej powierzchni (rys. 3.32b).



Rysunek 3.32. Zastosowanie katalitycznego rozkładu bufora GaN do osadzania struktur przestrzennych ($p = 500$ hPa, $T = 1045$ °C, $\frac{n_V}{n_{III}} = 1000 \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$) (obraz SEM) [prace własne]:
 (a) mikrostruktury przestrzenne o przekroju Y-kształtnym;
 (b) mikrostruktury krystaliczne o rozwiniętej powierzchni wyrosłe na powierzchni maski z wanadu

3.6 PODSUMOWANIE

Selektywność procesu MOVPE określa proporcję ilości materiału epitaksjalnego osadzonego na zamaskowanych i odsłoniętych fragmentach podłoża. Stuprocentowa selektywność oznacza, że krystalizacja związku półprzewodnikowego zaszła wyłącznie w oknach wytrawionych w warstwie maskującej. Różne materiały charakteryzują się różnym stopniem selektywności, który dodatkowo zależy od jakości powierzchni oraz wymiarów planarnych warstw maskujących. Praktyczna metoda szacowania selektywności bazuje na pomiarze stopnia pokrycia maski materiałem epitaksjalnym przy wykorzystaniu technik obrazowania powierzchni. Należy zauważyć, że wraz z postępującym procesem MOVPE zachodzi koalescencja polikryształów wyrosłych na masce, przez co wartości selektywności zmierzone na kolejnych etapach wzrostu mogą się różnić. Pasożytnicze osadzanie się materiału epitaksjalnego na powierzchni maski, wynikające z małej selektywności, zaburza rozkład koncentracji objętościowej reagentów, co w niekontrolowany sposób wpływa na profil wytwarzanych struktur przyrządowych. **W wypadku epitaksji azotku galu niemal stuprocentową selektywnością, w szerokim zakresie parametrów procesu MOVPE, cechują się maski z tlenku krzemu i azotku krzemu.** Selektowność można zwiększyć prowadząc proces epitaksji przy obniżonym ciśnieniu, stosując gaz nośny sprzyjający dekompozycji warstwy epitaksjalnej, zmniejszając wymiary planarne warstwy maskującej czy osadzając struktury półprzewodnikowe w wyższej temperaturze. Analiza profili struktur wytworzonych przy użyciu warstw maskujących o zbliżonym stopniu selektywności pozwala na uzyskanie informacji o mechanizmach transportu masy w procesie epitaksji na częściowo zamaskowanym podłożu. Nie zaobserwowano istotnych różnic między profilami warstw epitaksjalnych osadzonych z wykorzystaniem masek SiO_2 i Si_3N_4 .

Niektóre z metali wysokotopliwych (Mo, Ti, V, W), stanowiących potencjalne materiały w konstrukcji warstw maskujących w selektywnej epitaksji związków AIIIN, katalizują rozkład warstwy epitaksjalnej w atmosferze wodoru. Zdekomponowany materiał epitaksjalny desorbuje z powierzchni podłoża i dyfunduje w fazie gazowej. Zwiększone ciśnienie w komorze reaktora skutkuje przyspieszoną adsorpcją molekuł gazowych, czego rezultatem jest wzrost stopnia pokrycia powierzchni masek materiałem epitaksjalnym, prowadząc do zmniejszenia ich selektywności. Zjawiska tego nie zaobserwowano dla masek SiO_2 oraz Si_3N_4 , osadzanych techniką PECVD, oraz maski z rutenu, parowanej z użyciem wiązki elektronowej. Z tego względu wymienione materiały charakteryzowały się większą selektywnością. Katalityczny rozkład warstwy epitaksjalnej może zostać wykorzystany do szybkiego osadzania struktur przestrzennych AIIIN o przekroju w kształcie litery Y i grubości rzędu pojedynczych mikrometrów. Inny rodzaj struktur przestrzennych o rozwiniętej powierzchni krystalizuje na powierzchni masek wykonanych z tytanu i wanadu. Tego typu struktury są przedmiotem zainteresowania technologów zajmujących się wytwarzaniem półprzewodnikowych czujników gazów. Dodatkowe osiągnięcie autora stanowi przeprowadzenie wzrostu nanodrutów GaN na cienkiej masce z rutenu, bez obecności metalicznego katalizatora.

Zarówno maski dielektryczne (SiO_x), jak i metaliczne (Ti, V, W) mogą ulegać azotowaniu w amoniaku w trakcie selektywnej epitaksji związków AIIIN. W rezultacie zmienia się szybkość trawienia maski w stosowanych roztworach chemicznych. W wypadku masek SiO_x wytwarzanych techniką PECVD, prowadzenie procesu MOVPE w podwyższonej temperaturze prowadzi do rekrytalizacji materiału i związanego z nim zmniejszenia chropowatości powierzchni oraz segregacji faz w sieci tlenku. Ponadto zjawisko rozszerzalności cieplnej może prowadzić do powstawania uszkodzeń mechanicznych w warstwie maskującej, stanowiących potencjalne centra nukleacji materiału epitaksjalnego, a w konsekwencji do zmniejszenia jej selektywności.

W ramach przeprowadzonych badań wykazano, że temperaturowy rozkład i azotowanie masek SiO_x oraz SiN_x może prowadzić do powstawania pasożytniczych warstw

maskujących, blokujących nukleację GaN na powierzchni podłoża. W rezultacie zmiana ulega geometria wzoru wytrawionego w masce, a zatem i profil wytwarzanych struktur przyrządowych. Związkiem odpowiedzialnym za zjawisko pasożytniczego maskowania w selektywnej epitaksji azotku galu techniką MOVPE, przy użyciu maski SiO_x , jest niestechiometryczny tlenoazotek krzemu.

W tabeli 3.4. podsumowano właściwości badanych warstw maskujących (Ti, V, Mo, Ru, W, SiO_2 , Si_3N_4), mające znaczenie w selektywnej epitaksji MOVPE struktur AIIIIN.

Tabela 3.4. Podsumowanie właściwości materiałów zastosowanych jako warstwy maskujące w selektywnej epitaksji azotku galu techniką MOVPE [prace własne]

Materiał	Selektywność	Kataliza rozkładu GaN	Pasożytnicze maskowanie	Wzrost mikrostruktur krystalicznych o rozwiniętej powierzchni
V	bardzo mała	Tak	Nie	Tak
Ti	mała	Tak	Nie	Tak
W	mała	Tak	Nie	Nie
Mo	średnia	Tak	Nie	Nie
Ru	duża	Nie	Nie	Nie
SiO_2	bardzo duża	Nie	Tak	Nie
Si_3N_4	bardzo duża	Nie	Tak	Nie

Maski z tlenku krzemu i azotku krzemu, wytwarzane techniką PECVD, charakteryzowały się dużą selektywnością w szerokim zakresie parametrów procesu MOVPE. Ponieważ nie odnotowano istotnych różnic w profilu struktur przestrzennych osadzonych z wykorzystaniem masek dielektrycznych, **do dalszych badań jako materiał maski wybrano SiO_2** ze względu szybsze trawienie w roztworze BHF w porównaniu z warstwami maskującymi Si_3N_4 .

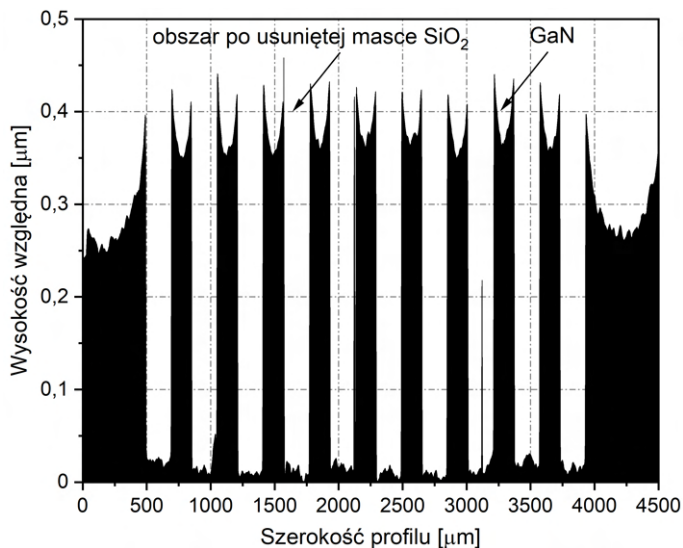
WPLYW GEOMETRII WARSTWY MASKUJĄCEJ NA SELEKTYWNY WZROST STRUKTUR AIIIN

Wytwarzanie przestrzennych struktur AIIIN techniką SA-MOVPE wiąże się z koniecznością zaprojektowania maski fotolitograficznej, definiującej wzór geometryczny, który zostanie odtworzony w warstwie maskującej na powierzchni podłoża. Zarówno kształt okien w masce, jak i współczynnik wypełnienia mają wpływ na rozkład koncentracji objętościowej reagentów gazowych nad powierzchnią podłoża. Jeżeli materiał maski wykazuje dużą selektywność, to prekursorzy wzrostu epitaksjalnego nie krystalizują na jej powierzchni, ale dyfundują w kierunku odsłoniętych fragmentów podłoża. W rezultacie powstaje równoległy do podłoża gradient koncentracji objętościowej reagentów. Z reguły rozkład masy materiału epitaksjalnego w oknie nie jest jednorodny. Obserwowana jest przyspieszona krystalizacja struktury AIIIN przy krawędzi maski. Zjawisko to nosi nazwę efektu krawędziowego.

Podstawowym parametrem materiałowym, determinującym profil osadzanych struktur przyrzadowych, jest tak zwana efektywna długość drogi dyfuzji reagentów gazowych, określona zgodnie z równaniem (1.1) jako stosunek dyfuzyjności reagentów metaloorganicznych do stałej szybkości heterogenicznych reakcji powierzchniowych zachodzących w rosnącej warstwie. Materiał epitaksjalny jest wbudowywany w warstwę krystaliczną ze zbliżonym prawdopodobieństwem na całej powierzchni odsłoniętego fragmentu podłoża, jeżeli efektywna długość drogi dyfuzji znacznie przekracza wymiary planarne okna w warstwie maskującej. W przeciwnym razie obserwowane jest spowolnienie wzrostu warstwy epitaksjalnej wraz ze zwiększaniem odległości od krawędzi maski. W związku z problematycznym szacowaniem szybkości reakcji powierzchniowych metodą analityczną, efektywna długość drogi dyfuzji jest wyznaczana najczęściej na podstawie dopasowania wyników symulacji numerycznej do zmierzonego profilu struktury.

W celu określenia zależności między geometrią warstwy maskującej a profilem struktur AIIIN osadzonych selektywnie, na podłożu szafirowym naniesiono bufor GaN o grubości $\sim 2 \mu\text{m}$ tak, jak na rysunku 2.16. Na tak przygotowanym podłożu osadzono warstwę SiO_2 o grubości 500 nm, wykorzystując technikę PECVD. Następnie, korzystając ze standardowej techniki fotolitografii UV, otwarto w masce okna o zróżnicowanych kształtach i rozmiarach. Na odsłoniętych fragmentach podłoża osadzono azotek galu. Warunki panujące w komorze reaktora dobrano tak, aby uzyskać stu procentową selektywność maski oraz aby wzrost warstwy epitaksjalnej był ograniczony szybkością transportu masy w obszar okien. Nominalna grubość warstwy GaN osadzanej nieselektywnie w takich samych warunkach procesu MOVPE wyniosła 200 nm. Nie zaobserwowano lateralnego narostu warstwy epitaksjalnej na maskę. Po usunięciu maski w roztworze BHF, wytworzone struktury zmierzono za pomocą profilometru optycznego. Na rysunku 4.1. przedstawiono fragment zmierzonego profilu struktur GaN osadzonych przy wykorzystaniu maski paskowej o szerokości $200 \mu\text{m}$. Na osi poziomej oznaczono szerokość profilu, natomiast na osi pionowej wysokość struktury względem powierzchni odsłoniętego bufora GaN. W związku z dużą liczbą struktur wytworzonych w obrębie pojedynczego podłoża półprzewodnikowego, całościowy profil był składany z niezależnie zmierzonych obszarów. Dla każdego fragmentu profilu została

przeprowadzona oddzielna kalibracja punktu odniesienia wysokości struktury, czego rezultatem były obserwowane niejednorodności powierzchni bufora GaN. Efekt został dodatkowo wzmocniony przez odkształcenie podłoża w wyniku naprężeń skumulowanych w osadzonej warstwie epitaksjalnej.



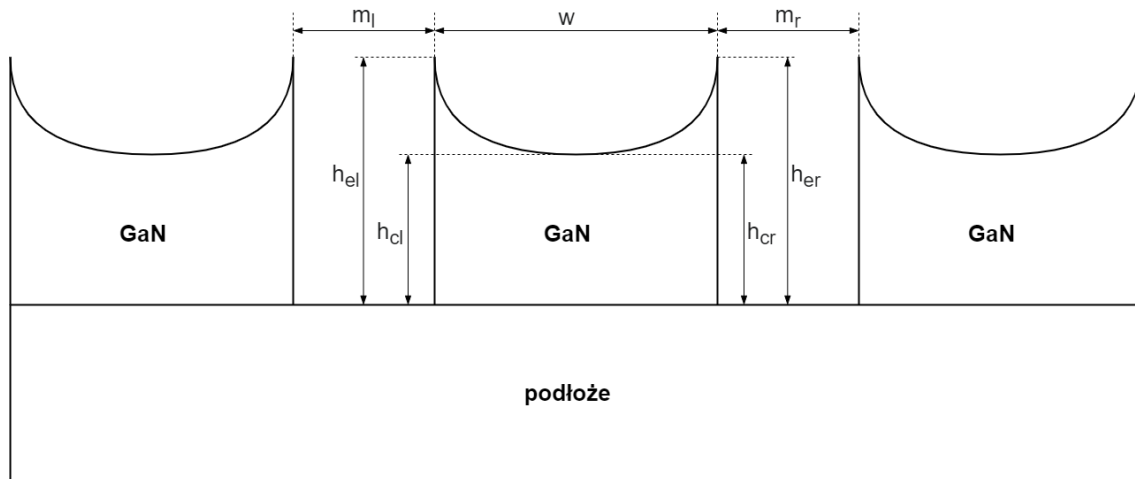
Rysunek 4.1. Fragment profilu struktur GaN osadzonych z wykorzystaniem maski paskowej SiO₂ o szerokości 200 μm ($T = 1045^{\circ}\text{C}$, $p = 50 \text{ hPa}$, $\frac{n_V}{n_{III}} = 1000 \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$, $S = 1$) [prace własne]

W celu eliminacji błędów pomiarowych, wynikających ze zmiennej wartości punktu odniesienia wysokości, parametry geometryczne każdej z osadzonych struktur zostały obliczone oddzielnie względem powierzchni warstwy buforowej przy krawędzi danej struktury epitaksjalnej. Na rysunku 4.2. schematycznie przedstawiono osadzoną selektywnie warstwę GaN z zaznaczonymi wielkościami geometrycznymi, obliczonymi na podstawie pomiarów profilometrycznych. Na ich podstawie określono:

- szerokość okna w ;
- średnią szerokość maski m jako średnią arytmetyczną szerokości obszaru odsłoniętego podłoża po lewej (m_l) i prawej (m_r) stronie osadzonej selektywnie struktury epitaksjalnej;
- średnią wysokość struktury przy krawędzi maski h_e jako średnią arytmetyczną wysokości struktury względem odsłoniętego fragmentu podłoża (bufora GaN) po lewej (h_{el}) i prawej (h_{er}) stronie;
- średnią wysokość struktury na środku okna h_c jako średnią arytmetyczną wysokości struktury względem odsłoniętego fragmentu podłoża (bufora GaN) po lewej (h_{cl}) i prawej (h_{cr}) stronie.

W celu przeprowadzenia analizy zmian profilu wytworzonych struktur, wprowadzono pojęcie współczynnika wzrostu krawędziowego (ang. *edge growth factor*, EGF), zdefiniowanego jako względna różnica wysokości struktury przy krawędzi maski i na środku okna, zgodnie z równaniem (4.1) [6]. Jeżeli współczynnik EGF jest równy zero, to front krystalizacji warstwy epitaksjalnej na całej powierzchni odsłoniętego podłoża jest jednorodny. Im większa wartość współczynnika wzrostu krawędziowego, tym większa różnica między wysokością struktury przy krawędzi maski i na środku okna.

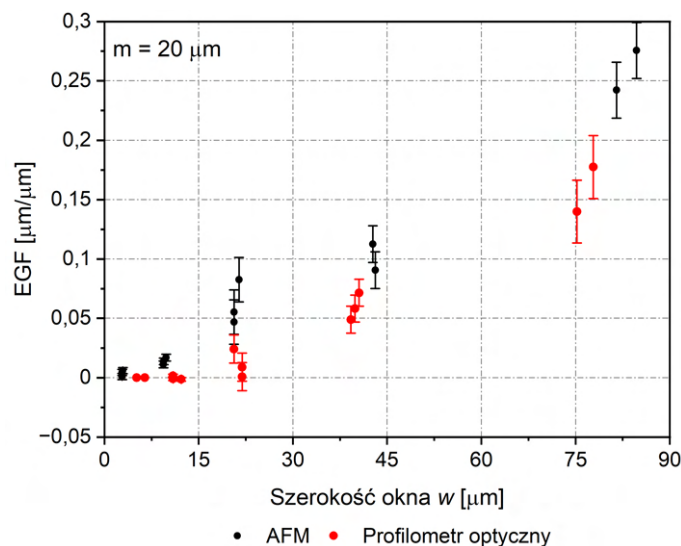
$$EGF = \frac{h_e}{h_c} - 1 = \frac{GRE_e}{GRE_c} - 1, \quad (4.1)$$



Rysunek 4.2. Parametry geometryczne charakteryzujące selektywnie osadzone struktury GaN (schemat idealowy)

gdzie GRE_e i GRE_c to współczynnik przyspieszenia wzrostu wyznaczony odpowiednio przy krawędzi i na środku struktury epitaksjalnej.

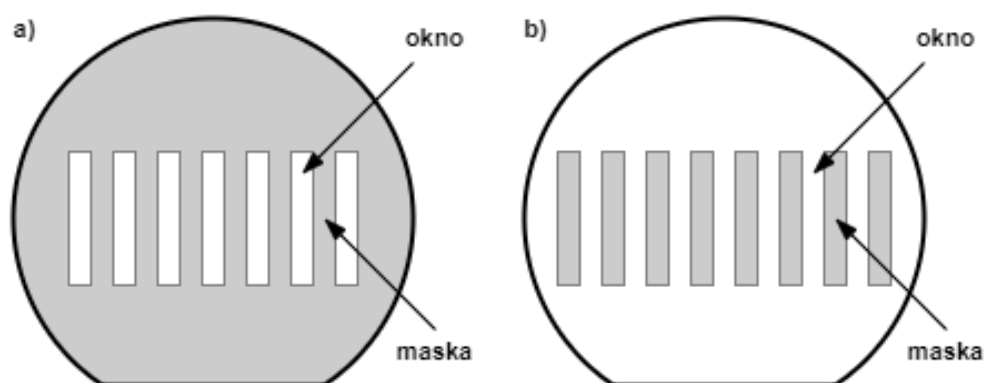
Wyniki pomiarów struktur epitaksjalnych metodą profilometrii optycznej porównano z wynikami uzyskanymi z pomiarów metodą mikroskopii sił atomowych. Na rysunku 4.3. przedstawiono zależność współczynnika wzrostu krawędziowego w funkcji szerokości otworu, przy stałej szerokości maski paskowej SiO_2 równej $20\ \mu m$. Dla okien o szerokości mniejszej niż $80\ \mu m$ wyniki otrzymane obiema metodami są zbliżone. Rozbieżności są zauważalne dla dużych odległości między paskami SiO_2 , gdzie wpływ efektów krawędziowych na profil struktur jest znaczny. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że dokładność pomiarów metodą profilometrii optycznej jest zadowalająca, w związku z czym metoda ta może posłużyć do charakteryzacji badanych struktur przyrządowych.



Rysunek 4.3. Współczynnik wzrostu krawędziowego w funkcji szerokości otworu $EGF = f(w)$ ($m = 20\ \mu m$, $T = 1045^\circ C$, $p = 100\ hPa$, $\frac{n_V}{n_{III}} = 1000\ \frac{mol}{mol}$, $S = 1$). Porównanie wyników pomiarów struktur epitaksjalnych metodą profilometrii optycznej i metodą mikroskopii sił atomowych (AFM) [6]

4.1 MASKI MNIEJSZOŚCIOWE I WIĘKSZOŚCIOWE

W procesie selektywnej epitaksji można wyróżnić dwa sposoby maskowania podłoża. W pierwszym cała powierzchnia podłoża pokrywana jest warstwą maskującą, blokującą nukleację osadzanego materiału epitaksjalnego. Następnie na ściśle określonych obszarach, na których mają zostać wytworzone struktury przyrządowe, otwierane są okna przy zastosowaniu metod fotolitograficznych; natomiast przeważająca część podłoża pozostaje zamaskowana. Taka maska będzie nazywać się większościową (ang. *dark-field pattern* [10]). Drugie podejście zakłada selektywne trawienie maski w taki sposób, aby stanowiła ona wyłącznie warstwę separującą poszczególne struktury przyrządowe. Taka geometria maski, dla której większa część powierzchni podłoża pozostaje niezamaskowana będzie nazywać się maską mniejszościową (ang. *light-field pattern* [10]). Na rysunku 4.4 w schematyczny sposób przedstawiono ideę masek mniejszościowych i większościowych.



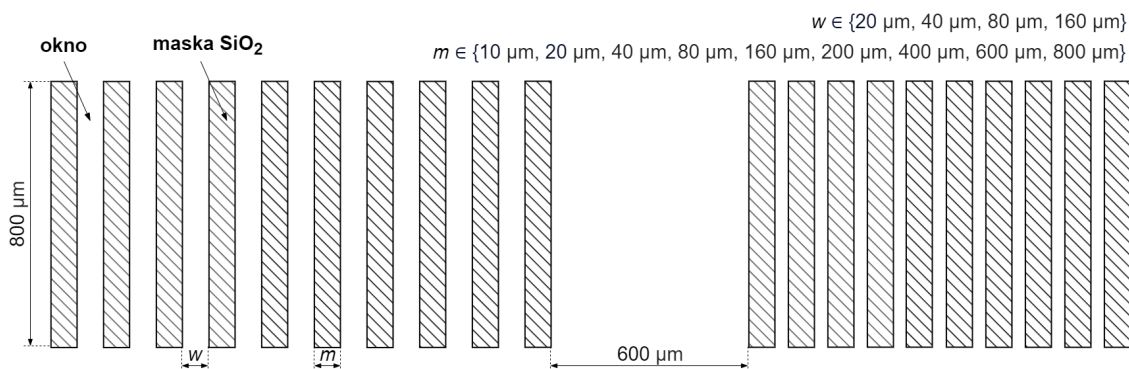
Rysunek 4.4. Klasyfikacja geometrii warstw maskujących stosowanych w procesie selektywnej epitaksji ze względu na stopień zamaskowania podłoża (schemat ideowy):

- (a) maska większościowa (ang. *dark-field pattern*) – podłoże odsłonięte wyłącznie w obszarach osadzania struktur przyrządowych;
- (b) maska mniejszościowa (ang. *light-field pattern*) – podłoże zamaskowane wyłącznie w obszarach separujących poszczególne struktury przyrządowe

W praktyce maski większościowe stosowane są rzadziej ze względu na znaczny gradient koncentracji objętościowej reagentów gazowych między zamaskowanymi a odsłoniętymi fragmentami podłoża. Wraz z oddalaniem się od okna koncentracja reagentów rośnie, co w wypadku przekroczenia wartości krytycznej może prowadzić do lokalnego obniżenia selektywności i pasożytnej nukleacji materiału epitaksjalnego na powierzchni maski¹. Duża koncentracja objętościowa związków metaloorganicznych nad oknem skutkuje znacznym przyspieszeniem krystalizacji osadzonej warstwy. Forbes [144], Gibbon [7], Décobert [145] i Shioda [9] badali zależność między szerokością maski a współczynnikiem przyspieszenia wzrostu struktur epitaksjalnych w zakresie szerokości maski odpowiednio do 25 μm , 30 μm , 160 μm i 240 μm . Autorzy stawiają tezę, że współczynnik przyspieszenia wzrostu jest liniową funkcją szerokości maski. Konsekwencją takiej zależności byłaby możliwość praktycznie nieograniczonego zwiększania szybkości wzrostu warstwy epitaksjalnej przez zwiększanie powierzchni podłoża pokrytego maską tak długo, jak szybkość krystalizacji ograniczona byłaby szybkością transportu masy w obszar okien. W celu weryfikacji tezy postawionej przez autorów, przeprowadzono selektywną epitaksję azotku galu w oknach o szerokości od 20 μm do 160 μm , odseparowanych mniejszościową maską paskową SiO_2 o długości 800 μm i szerokości odpowiednio 10 μm , 20 μm , 40 μm , 80 μm , 160 μm , 200 μm ,

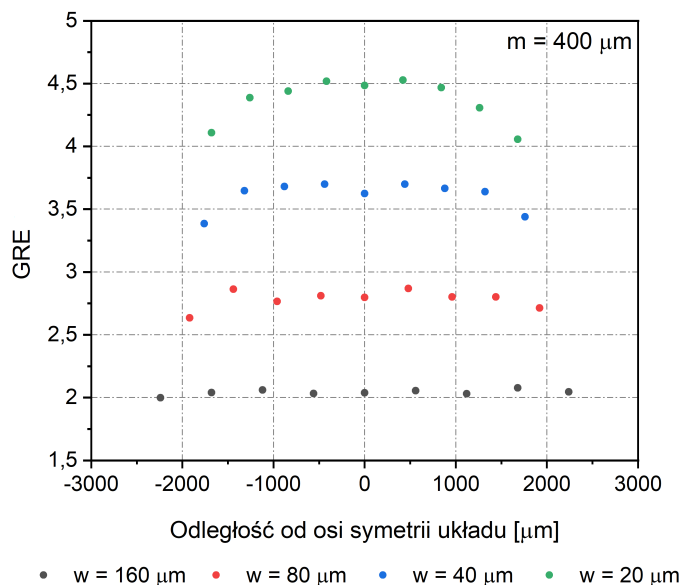
¹ zob. rys. 3.4

400 μm , 600 μm i 800 μm . Każde okno zostało powielone dziewięciokrotnie, a w celu minimalizacji oddziaływania między poszczególnymi matrycami okien zostały one dodatkowo odseparowane niezamaskowanym obszarem o szerokości 600 μm (rys. 4.5). Zmierzony profil matrycy okien o szerokości 160 μm , odseparowanych maską o szerokości 200 μm , przedstawiono na rysunku 4.1., natomiast na rysunku 4.6. zobrazowano zależność między odległością od środka struktury epitaksjalnej do osi symetrii układu a współczynnikiem przyspieszenia wzrostu wyznaczonym na środku struktury dla szerokości maski równej 400 μm . Zauważalna jest różnica między wartością współczynnika GRE dla środkowej i skrajnej struktury w matrycy. Różnica ta wynika ze zjawiska superpozycji maski i jest tym większa, im węższe jest okno w warstwie maskującej. Rozkład koncentracji objętościowej reagentów w fazie gazowej nad odsłoniętymi obszarami podłoża jest zdeterminowany nie tylko przez otaczającą maskę, ale również przez sąsiednie warstwy maskujące, oddzielające kolejne struktury epitaksjalne. W konsekwencji współczynnik przyspieszenia wzrostu maleje ze wzrostem odległości od osi symetrii układu, a osadzone struktury nie mogą być traktowane jako struktury izolowane. W celu określenia trendu zmian wartości współczynników GRE i EGF w funkcji parametrów geometrycznych warstwy maskującej odrzucono odstające wyniki pomiarów profilometrycznych skrajnych struktur – po jednej strukturze dla układów zawierających maskę o szerokości większej niż 160 μm i po dwie struktury dla pozostałych układów. Wyniki pomiarów dla pozostałych struktur w obrębie układu zostały uśrednione.

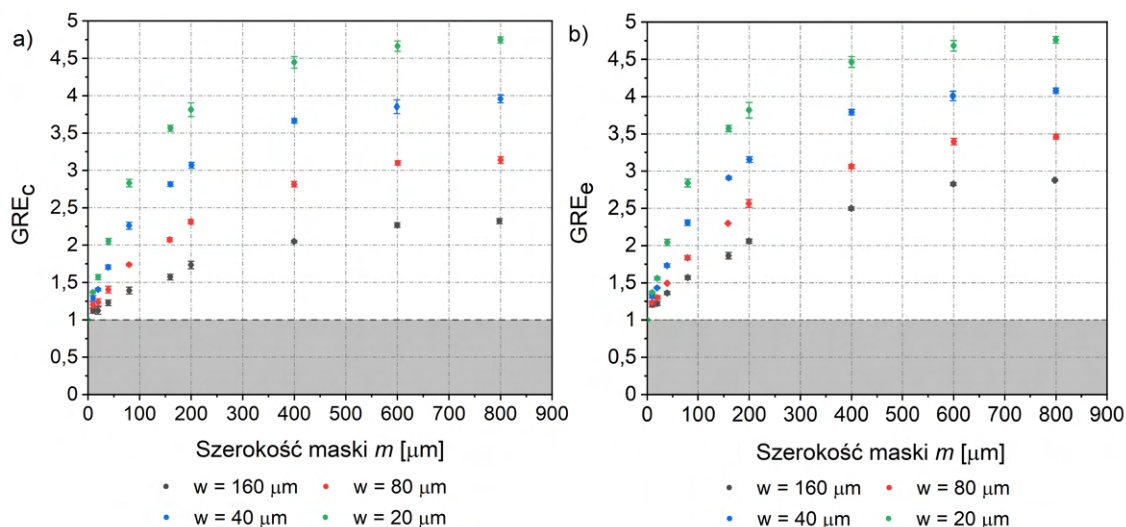


Rysunek 4.5. Układ mniejszościowych masek paskowych do badania wpływu geometrii warstwy maskującej na współczynnik przyspieszenia wzrostu struktur epitaksjalnych (schemat ideowy, rzut z góry)

Na rysunku 4.7. przedstawiono współczynnik przyspieszenia wzrostu struktury epitaksjalnej w funkcji szerokości maski $GRE = f(m)$, wyznaczony na środku (4.7a) i przy krawędzi struktury epitaksjalnej (4.7b). Z otrzymanej zależności wynika, że GRE rośnie nieliniowo wraz ze wzrostem szerokości maski. Dla masek szerszych niż 600 μm współczynnik przyspieszenia wzrostu zmienia się nieznacznie. Tożsamy efekt został zaobserwowany przez Tanakę [94] (dla masek o szerokości do 450 μm), który tłumaczył, że ograniczona szybkość wzrostu przy krawędzi maski wynika z przekroczenia długości drogi dyfuzji powierzchniowej reagentów przez wysokość struktury. Typowo zasięg molekuł prekursorów dyfundujących po powierzchni podłoża sięga kilkunastu mikrometrów [8, 52, 87, 88, 91], zatem spowolnienie dynamiki wzrostu warstwy epitaksjalnej wraz ze zwiększaniem szerokości maski nie powinno być obserwowane na środku struktury w wypadku szerokich okien. Jeżeli dyfuzja powierzchniowa stanowiłaby mechanizm decydujący o kształcie profili struktur epitaksjalnych, to szybkość wzrostu struktury w odległości od krawędzi maski znacznie przekraczającej długość drogi dyfuzji powierzchniowej reagentów powinna być stała, niezależnie od szerokości maski.



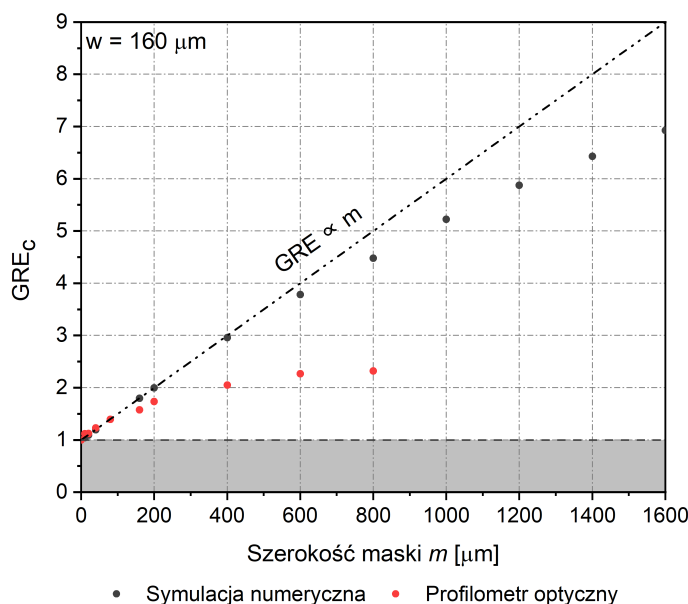
Rysunek 4.6. Zależność między odległością od środka struktury epitaksjalnej do osi symetrii układu masek a współczynnikiem przyspieszenia wzrostu wyznaczonym na środku struktury. Zmienna szerokość okna w ($m = 400 \mu\text{m}$, $T = 1045^\circ\text{C}$, $p = 50 \text{ hPa}$, $\frac{n_V}{n_{III}} = 1000 \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$, $S = 1$). Widoczny wpływ zjawiska superpozycji masek na wysokość osadzanych struktur [prace własne]



Rysunek 4.7. Współczynnik przyspieszenia wzrostu struktury epitaksjalnej w funkcji szerokości maski $GRE = f(m)$. Zmienna szerokość okna w ($T = 1045^\circ\text{C}$, $p = 50 \text{ hPa}$, $\frac{n_V}{n_{III}} = 1000 \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$, $S = 1$) [prace własne]:
 (a) na środku struktury epitaksjalnej;
 (b) przy krawędzi struktury epitaksjalnej

Alternatywne wyjaśnienie ograniczenia szybkości wzrostu struktur epitaksjalnych bazuje na założeniu, że dominującym mechanizmem transportu masy w obszar okien jest dyfuzja reagentów w fazie gazowej. Kim [146] wykazał, że dla selektywnej epitaksji InGaAs i InP prowadzonej przy ciśnieniu $5 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}$ obserwowana jest stała szybkość wzrostu struktur epitaksjalnych, niezależnie od zastosowanej geometrii (współczynnika wypełnienia) maski, co może wskazywać, że efektywna długość drogi dyfuzji reagentów znacznie przekraczała wymiary osadzanych struktur. Efektywna długość drogi dyfuzji stanowi hipotetyczną odległość jaką mogą przebyć molekuły re-

agentów, zanim zostaną zaadsorbowane i wbudowane w rosnącą warstwę krystaliczną. Ponieważ odległość ta jest skończona, to po przekroczeniu pewnej granicznej szerokości maski prawdopodobieństwo dotarcia molekuł znad środka maski w obszar okna zacznie maleć. Dowodem na poparcie postawionej tezy mogą być wyniki symulacji numerycznych selektywnego wzrostu azotku galu, przeprowadzonych z wykorzystaniem matematycznego modelu dyfuzji reagentów w fazie gazowej². Model zakłada zerowy współczynnik przyłgnięcia reagentów do powierzchni maski, czego konsekwencją jest pominięcie udziału dyfuzji powierzchniowej w transporcie masy w obszar okien. Na rysunku 4.8. porównano wartości współczynnika przyspieszenia wzrostu wyznaczone na podstawie pomiarów profilometrycznych z wynikami symulacyjnymi. Linia przerywaną zaznaczono hipotetyczną linię trendu, dla którego współczynnik przyspieszenia wzrostu rośnie wprost proporcjonalnie do szerokości maski. Dla dostatecznie wąskiej maski (80 μm w wypadku pomiarów profilometrycznych, 400 μm w wypadku symulacji numerycznej) możliwa jest liniowa aproksymacja funkcji $GRE = f(m)$. Dla szerszych masek obserwowane jest spowolnienie wzrostu na środku struktury epitaksjalnej. Z przedstawionego porównania wynika również, że przyjęty model matematyczny umożliwia predykcję selektywnego wzrostu azotku galu z dużą dokładnością dla okien nieprzekraczających 80 μm . Im szersze okno, tym większa rozbieżność między wynikami pomiarowymi a symulacją numeryczną.



Rysunek 4.8. Porównanie zmian współczynnika przyspieszenia wzrostu na środku struktury epitaksjalnej w funkcji szerokości maski $GRE_c = f(m)$, zmierzonego przy pomocy profilometru optycznego, z wynikami symulacji numerycznych selektywnego wzrostu azotku galu z wykorzystaniem matematycznego modelu dyfuzji reagentów w fazie gazowej ($w = 160 \mu\text{m}$, $T = 1045^\circ\text{C}$, $p = 50 \text{ hPa}$, $\frac{n_V}{n_{III}} = 1000 \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$, $S = 1$) [prace własne]

Jedną z przyczyn przeszacowania szybkości wzrostu epitaksjalnego przez przyjęty model matematyczny jest założenie stuprocentowej wydajności procesu MOVPE, co oznacza, że cały materiał, który dotrze w obszar okien, zostanie wbudowany w rosnącą warstwę krystaliczną. Zgodnie z równaniem (1.4) wydajność procesu selektywnej epitaksji jest zdefiniowana jako stosunek ilości materiału osadzonego selektywnie na odsłoniętych obszarach podłoża do ilości materiału osadzonego nieselektywnie na całej powierzchni podłoża, w takim samym czasie i w jednakowych warunkach procesu. Jednocześnie szybkość wzrostu warstwy epitaksjalnej można zdefiniować

² więcej o metodach modelowania numerycznego procesu SA-MOVPE w rozdziale 6.

jako stosunek ilości osadzonego materiału n do iloczynu odsłoniętej powierzchni podłoża A i czasu osadzania t , zgodnie z równaniem (4.2).

$$GR = \frac{n}{At} \quad (4.2)$$

Podstawiając równanie (4.2) do (1.4) otrzymuje się zależność między wydajnością procesu SA-MOVPE a szybkością wzrostu warstwy epitaksjalnej:

$$\varepsilon = \frac{\overline{GR}}{GR_{planar}}, \quad (4.3)$$

gdzie \overline{GR} – średnia szybkość wzrostu warstwy osadzonej selektywnie; GR_{planar} – szybkość wzrostu warstwy osadzonej nieselektywnie. Równanie (4.3) jest podobne do równania (1.2) z tą różnicą, że w wypadku wydajności procesu średnia szybkość wzrostu warstwy odnosi się do uśrednionej szybkości wzrostu na całej odsłoniętej powierzchni podłoża:

$$\overline{GR} = \frac{1}{A_w} \iint_{A_w} GR(x, y) dx dy \quad (4.4)$$

Zahamowanie wzrostu warstwy epitaksjalnej na zamaskowanych obszarach podłoża jest odzwierciedlone w zastępczej stałej szybkości reakcji powierzchniowych³. Jeżeli za średnią szybkość wzrostu warstwy osadzonej selektywnie podstawią się równanie (2.38), natomiast za szybkość wzrostu warstwy osadzonej nieselektywnie podstawią się równanie (2.23), to otrzyma się zależność (4.5), wiążącą wydajność procesu z drugą liczbą Damköhlera Da i współczynnikiem wypełnienia maski θ .

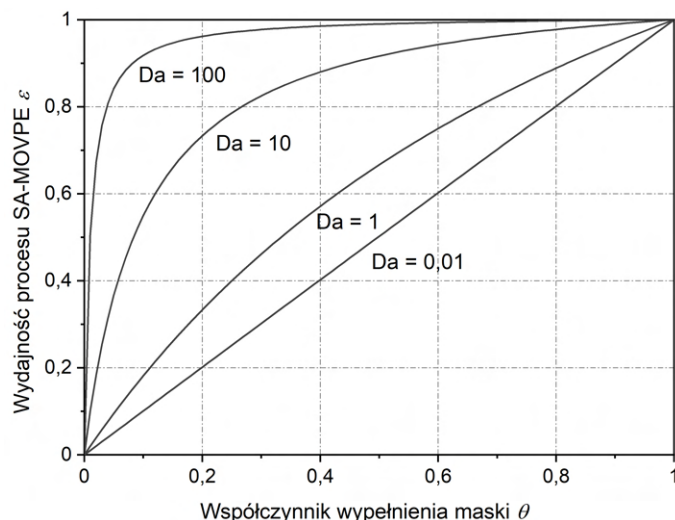
$$\varepsilon = \frac{\theta(1 + Da)}{1 + \theta Da} \quad (4.5)$$

Na rysunku 4.9. przedstawiono teoretyczne charakterystyki wydajności procesu SA-MOVPE w funkcji współczynnika wypełnienia maski $\varepsilon = f(\theta) \Big|_{Da=const}$ dla różnych wartości drugiej liczby Damköhlera, wykreślone na podstawie równania (4.5). Z wykresu wynika, że wydajność procesu rośnie nieliniowo ze wzrostem współczynnika wypełnienia maski. Stuprocentowa wydajność osiągnięta jest dla epitaksji nieselektywnej ($\theta = 1$). Im mniejsza wartość drugiej liczby Damköhlera, tym bardziej wzrost warstwy epitaksjalnej jest uwarunkowany kinetyką heterogenicznych reakcji chemicznych zachodzących na powierzchni podłoża, co skutkuje zmniejszeniem wydajności procesu w wyniku niezwiązania wszystkich cząsteczek reagentów metaloorganicznych w rosnącej warstwie krystalicznej. Dla $Da \ll 1$ równanie (4.5) upraszcza się do postaci (4.6) tak, że wydajność procesu SA-MOVPE jest równa współczynnikowi wypełnienia maski.

$$\varepsilon = \theta \quad (4.6)$$

Korzystając z równania (2.22) i przyjmując, że prekursorem wzrostu warstwy epitaksjalnej GaN jest TMGa, oszacowano, że druga liczba Damköhlera dla przeprowadzonego procesu wyniosła 44 ± 5 . Grubość warstwy granicznej obliczono na podstawie równania (2.14), natomiast efektywną długość drogi dyfuzji wyznaczono przez dopasowanie wyników symulacji numerycznych selektywnego wzrostu do zmierzonych profili wytworzonych struktur epitaksjalnych. Zgodnie z równaniem (2.37) iloczyn drugiej liczby Damköhlera i współczynnika wypełnienia

³ zob. równania (2.36)–(2.38)



Rysunek 4.9. Teoretyczne charakterystyki wydajności procesu SA-MOVPE w funkcji współczynnika wypełnienia maski $\varepsilon = f(\theta)$ dla różnych wartości drugiej liczby Damköhlera [11]

$$\varepsilon = f(\theta) \Big|_{Da=const} \quad \text{dla różnych wartości drugiej liczby Damköhlera [11]}$$

maski pozwala oszacować tryb wzrostu warstwy epitaksjalnej. Jeżeli $\theta Da \ll 1$, to wzrost uwarunkowany jest szybkością heterogenicznych reakcji powierzchniowych, natomiast gdy $\theta Da \gg 1$, to szybkość krystalizacji przewyższa szybkość transportu reagentów na powierzchnię podłoża [10, 11]. Wynika z tego, że dla wąskich okien spadek wydajności procesu SA-MOVPE może być spowodowany zmianą trybu wzrostu warstwy epitaksjalnej. Graniczną wartością współczynnika wypełnienia maski θ_{cr} , dla której iloczyn θDa jest równy 1, można wyznaczyć z równania (4.7). Dla $Da = 44$ graniczna wartość współczynnika wypełnienia maski wynosi 0,023.

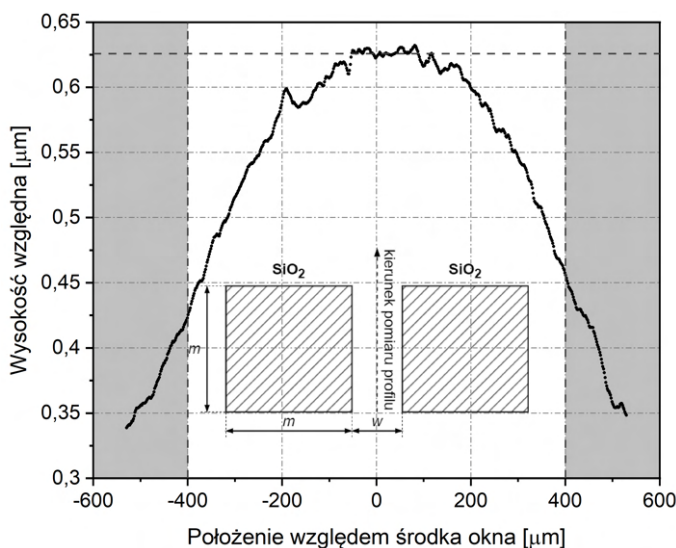
$$\theta_{cr} = Da^{-1} \quad (4.7)$$

W literaturze przedmiotu można spotkać dwie formuły pozwalające na obliczenie współczynnika wypełnienia maski – w postaci dwuwymiarowej, zgodnie z równaniem (2.34), oraz w postaci uproszczonej, jednowymiarowej, zgodnie z równaniem (2.35). Wzór uproszczony można stosować, gdy długość maski paskowej znacznie przekracza jej szerokość, a co za tym idzie można zaniedbać wpływ otoczenia maski na kształt profilu osadzonej struktury [2, 10, 11]. Na rysunku 4.10. przedstawiono profil selektywnie osadzonej struktury GaN o szerokości 80 μm , zmierzony wzdłuż krawędzi kwadratowej maski SiO_2 o boku 800 μm . Kolorem szarym wyróżniono fragmenty profilu leżącego poza obszarem okna. U dołu rysunku w sposób schematyczny zobrazowano kierunek pomiaru profilu. Zmierzona wysokość struktury epitaksjalnej jest silnie zależna od położenia względem środka okna. W bezpośrednim otoczeniu środka okna ($0 \pm 70 \mu\text{m}$ w kierunku pomiaru profilu) wysokość osadzonej struktury jest w przybliżeniu stała i wynosi $\sim 630 \text{ nm}$. Oznacza to, że dla profilu poprzecznego zmierzonego w odległości nie mniejszej niż 730 μm od krawędzi maski (mierzonej wzdłuż dłuższego boku okna) możliwe jest zastosowanie współczynnika wypełnienia maski w uproszczonej formie (2.35). Wówczas średnia szybkość wzrostu warstwy może zostać wyznaczona na podstawie równania (4.8).

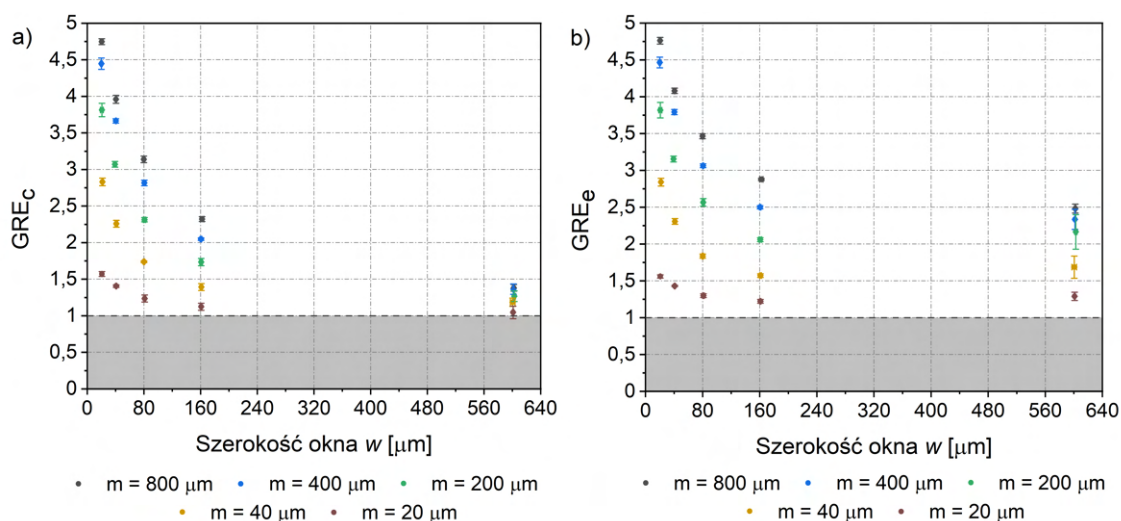
$$\overline{GR} = \frac{1}{w} \int_0^w GR(x) dx \quad (4.8)$$

Na rysunku 4.11. przedstawiono współczynnik przyspieszenia wzrostu struktury epitaksjalnej w funkcji szerokości okna $GRE = f(w)$, wyznaczony na środku (4.11a) i przy krawędzi struktury epitaksjalnej (4.11b). Z otrzymanej zależności wynika, że GRE maleje wykładniczo wraz ze wzrostem odległości od krawędzi maski, co podobnie jak w wypadku zależności $GRE = f(m)$,

można powiązać ze skończoną długością drogi dyfuzji prekursorów epitaksji w fazie gazowej. W konsekwencji zauważalny jest szybszy wzrost struktury epitaksjalnej przy krawędzi maski.



Rysunek 4.10. Profil selektywnie osadzonej struktury GaN zmierzony wzdłuż krawędzi kwadratowej maski SiO_2 o boku $800 \mu\text{m}$ ($w = 80 \mu\text{m}$, $T = 1045^\circ\text{C}$, $p = 50 \text{ hPa}$, $\frac{n_V}{n_{III}} = 1000 \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$, $S = 1$). Wyróżnione fragmenty profilu leżącego poza obszarem okna [prace własne]



Rysunek 4.11. Współczynnik przyspieszenia wzrostu struktury epitaksjalnej w funkcji szerokości okna $GRE = f(w)$. Zmienna szerokość maski m ($T = 1045^\circ\text{C}$, $p = 50 \text{ hPa}$, $\frac{n_V}{n_{III}} = 1000 \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$, $S = 1$) [prace własne]:

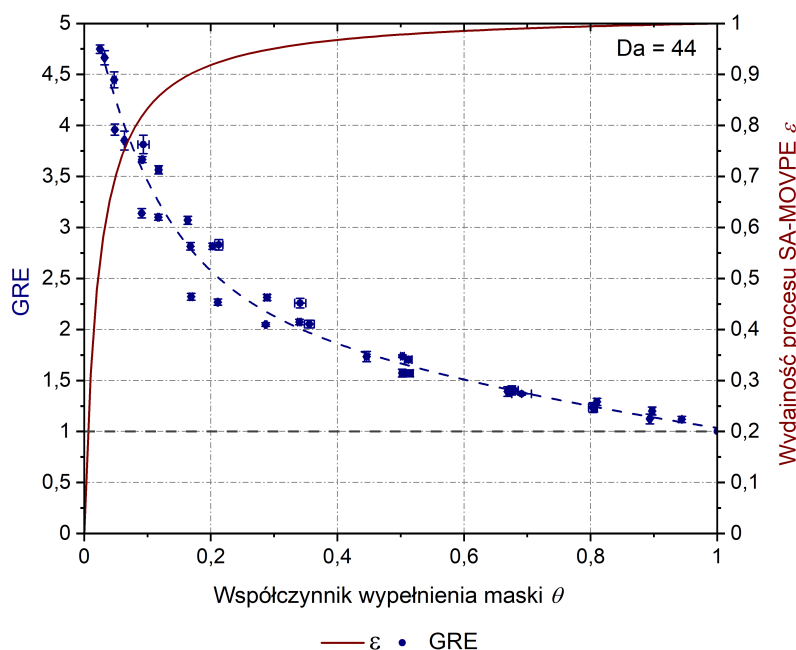
- (a) na środku struktury epitaksjalnej;
 (b) przy krawędzi struktury epitaksjalnej

Tożsame obserwacje można znaleźć w licznych publikacjach dotyczących selektywnego wzrostu struktur epitaksjalnych [6, 7, 94, 110, 147, 148]. Ze zmian współczynnika przyspieszenia wzrostu na środku struktury epitaksjalnej wynika, że wraz ze zwiększaniem szerokości okna wartość GRE zbiega do jedności. Oznacza to, że dla okien, których szerokość znacznie przekracza efektywną długość drogi dyfuzji w fazie gazowej wpływ strumienia dyfuzji reagentów z nad powierzchni maski na szybkość wzrostu struktury na środku okna jest pomijalny. Wniosek ten jest zgodny

z przyjętym modelem teoretycznym⁴. W praktyce oznacza to, że nominalna grubość warstwy, jaka zostałaby osadzona nieselektywnie dla identycznych warunków procesu MOVPE, jest równa grubości warstwy na środku okna:

$$GRE\left(\frac{w}{2}\right) = 1 \implies h\left(\frac{w}{2}\right) = h_{planar} \quad (4.9)$$

Na rysunku 4.12. przedstawiono zależność między współczynnikiem przyspieszenia wzrostu na środku struktury epitaksjalnej a współczynnikiem wypełnienia maski dla selektywnej epitaksji azotku galu w temperaturze 1045°C, przy ciśnieniu 50 hPa i stosunku molowym amoniaku do trimetylogalu równym 1000 $\frac{\text{mol}}{\text{mol}}$, wyznaczoną na podstawie wyników zebranych na rysunku 4.7. oraz na rysunku 4.11. Współczynnik GRE maleje wykładniczo ze wzrostem współczynnika wypełnienia maski. Przerywana linia stanowi poglądową linię trendu. Na wykres $GRE = f(\theta)$ nałożono charakterystykę wydajności procesu SA-MOVPE w funkcji współczynnika wypełnienia maski $\varepsilon = f(\theta)$. Dla współczynnika wypełnienia maski równego jedności (brak warstwy maskującej) współczynnik przyspieszenia wzrostu osiąga wartość minimalną równą jedności (wzrost nieselektywny), natomiast wydajność procesu jest maksymalna. Wraz ze zmniejszaniem współczynnika wypełnienia maski (węższe okno przy stałej szerokości maski) współczynnik GRE rośnie przy jednoczesnym spadku wydajności procesu, ponieważ ta sama ilość materiału epitaksjalnego jest osadzana na mniejszej powierzchni niezamaskowanego podłoża. W konsekwencji szybkość heterogenicznych reakcji powierzchniowych zaczyna mieć coraz większy wpływ na szybkość wzrostu struktur GaN.

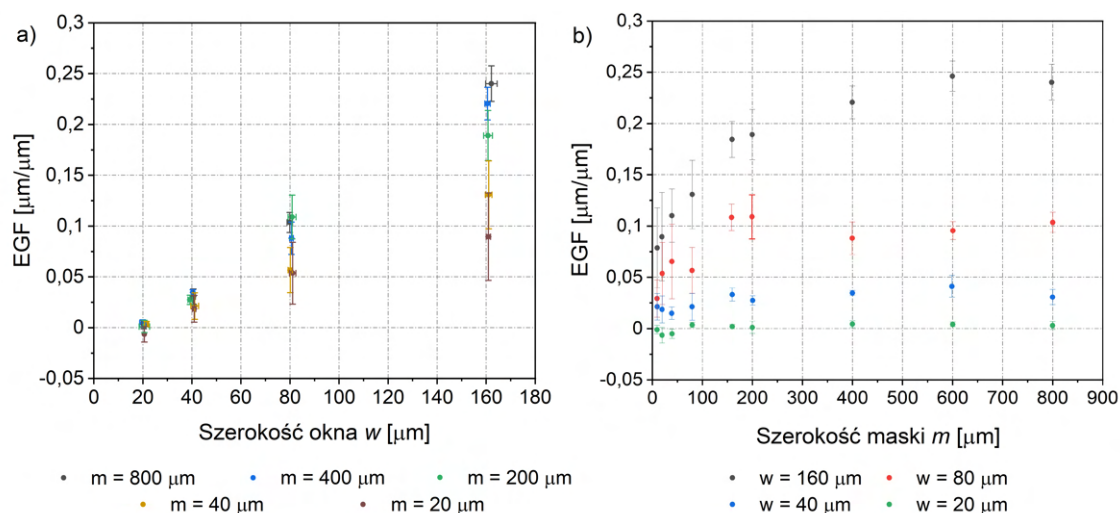


Rysunek 4.12. Współczynnik przyspieszenia wzrostu struktury epitaksjalnej w funkcji współczynnika wypełnienia maski $GRE = f(\theta)$ a wydajność procesu SA-MOVPE azotku galu w funkcji współczynnika wypełnienia maski $\varepsilon = f(\theta)$ ($Da = 44$, $T = 1045^\circ\text{C}$, $p = 50$ hPa, $\frac{n_V}{n_{III}} = 1000 \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$, $S = 1$). Przerywana linia stanowi wyłącznie poglądową linię trendu [prace własne]

W celu określenia wpływu geometrii maski na kształt profilu wytworzonych struktur wyznaczono charakterystyki współczynnika wzrostu krawędziowego w funkcji szerokości okna

⁴ zob. równanie (1.3)

$EGF = f(w)$ (4.13a) oraz w funkcji szerokości maski $EGF = f(m)$ (4.13b). Dla wąskich okien ($w \leq 40 \mu\text{m}$) wartość współczynnika wzrostu krawędziowego jest bliska zeru ($EGF < 0,05$), co oznacza jednorodny front krystalizacji warstwy epitaksjalnej na całej powierzchni okna. Szacowana na podstawie symulacji numerycznych efektywna długość drogi dyfuzji reagentów metaloorganicznych w fazie gazowej wynosi $107 \mu\text{m}$, przekraczając przeszło dwukrotnie szerokość okna. Jednocześnie można zauważyć, że dla tych samych szerokości okien wartość współczynnika przyspieszenia wzrostu jest największa (rys. 4.11a). Wynika z tego, że dla wąskich okien efekt zwiększonej akumulacji materiału epitaksjalnego przy krawędzi maski (tzw. efekt krawędziowy) może nie być obserwowany, natomiast widoczny będzie przyspieszony wzrost warstwy w całym obszarze okna. Wzrost ten będzie tym szybszy im mniejsza powierzchnia okna a większa powierzchnia maski. Wraz ze zwiększaniem szerokości okna rośnie wartość współczynnika EGF, co oznacza szybszą krystalizację warstwy przy krawędzi maski niż na środku okna. Z otrzymanej zależności $EGF = f(m)$ wynika, że dla masek szerszych niż $400 \mu\text{m}$ wartość współczynnika wzrostu krawędziowego praktycznie nie ulega zmianie z dalszym wzrostem szerokości maski. Zmiany wysokości struktury przy krawędzi maski i na środku okna są proporcjonalne, czego konsekwencją jest zachowanie stałego kształtu profilu. Wynika to z ograniczenia szybkości wzrostu warstwy epitaksjalnej, widocznego na rysunku 4.7. Dla okna o szerokości $160 \mu\text{m}$ współczynnik wzrostu krawędziowego osiąga maksymalną wartość $\sim 0,25$, co oznacza, że osadzona struktura przyrządowa będzie o 25% wyższa przy krawędzi maski niż na środku okna.

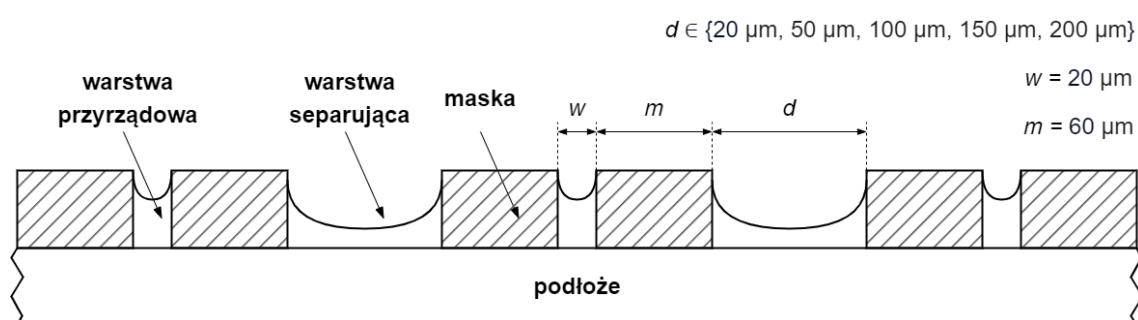


Rysunek 4.13. Charakterystyki współczynnika wzrostu krawędziowego w selektywnej epitaksji azotku galu ($T = 1045^\circ\text{C}$, $p = 50 \text{ hPa}$, $\frac{n_V}{n_{III}} = 1000 \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$, $S = 1$) [prace własne]:
 (a) w funkcji szerokości okna $EGF = f(w)$. Zmienna szerokość maski m ;
 (b) w funkcji szerokości maski $EGF = f(m)$. Zmienna szerokość okna w

Uzyskane wyniki pozwalają stwierdzić, że maski większościowe nie umożliwiają osiągnięcia większych szybkości wzrostu struktur epitaksjalnych niż maski mniejszościowe w związku ze skończoną długością drogi dyfuzji związków metaloorganicznych w fazie gazowej. Duży gradient koncentracji objętościowej reagentów nad zamaskowanymi i odsłoniętymi obszarami podłoża może prowadzić natomiast do spontanicznej krystalizacji materiału epitaksjalnego na powierzchni maski w wyniku przekroczenia koncentracji krytycznej. W konsekwencji obserwowane będzie zmniejszenie selektywności warstwy maskującej i wydajności procesu SA-MOVPE. Z tego względu badania opisane w kolejnych rozdziałach niniejszej pracy będą odnosić się wyłącznie do selektywnej epitaksji prowadzonej przy użyciu maski mniejszościowej.

4.2 ZJAWISKO SUPERPOZYCJI MASKI

Zjawisko superpozycji maski polega na zmianie profilu i szybkości wzrostu warstw epitaksjalnych osadzanych selektywnie wraz ze zmianą zagęszczenia struktur na powierzchni podłoża. Oznacza to, że wzrost matryc struktur przyrządowych różni się od wzrostu struktur izolowanych. W celu oszacowania odległości, w jakiej należy osadzać warstwy przyrządowe, aby można było traktować je jako struktury izolowane, przeprowadzono selektywną epitaksję azotku galu w piętnastu oknach o szerokości $20\ \mu\text{m}$ z wykorzystaniem mniejszościowej maski paskowej SiO_2 o długości $800\ \mu\text{m}$ i szerokości $60\ \mu\text{m}$. Sąsiednie warstwy maskujące rozdzielono niezamaskowanym obszarem, którego szerokość d wynosiła odpowiednio $20\ \mu\text{m}$, $50\ \mu\text{m}$, $100\ \mu\text{m}$, $150\ \mu\text{m}$ lub $200\ \mu\text{m}$, jak na rysunku 4.14. W celu minimalizacji oddziaływania między poszczególnymi matrycami okien zostały one dodatkowo odseparowane niezamaskowanym obszarem o szerokości $200\ \mu\text{m}$.

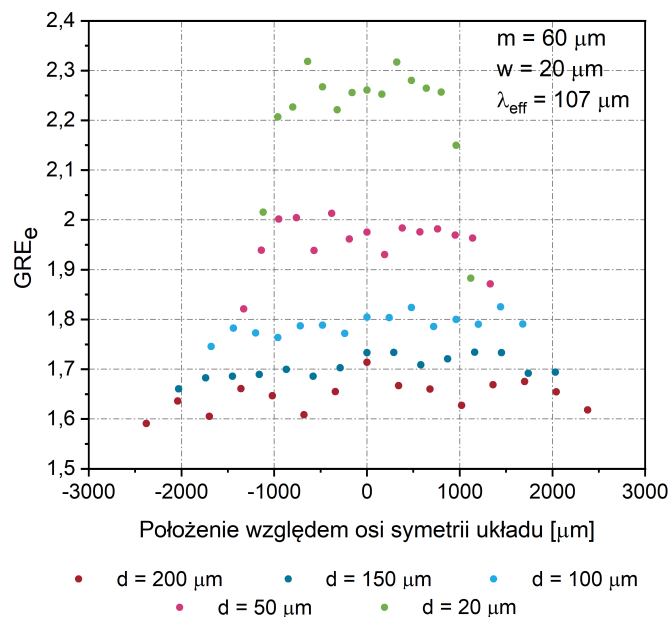


Rysunek 4.14. Fragment układu masek paskowych do badania wpływu zjawiska superpozycji maski na profil struktur GaN osadzanych selektywnie (schemat ideowy)

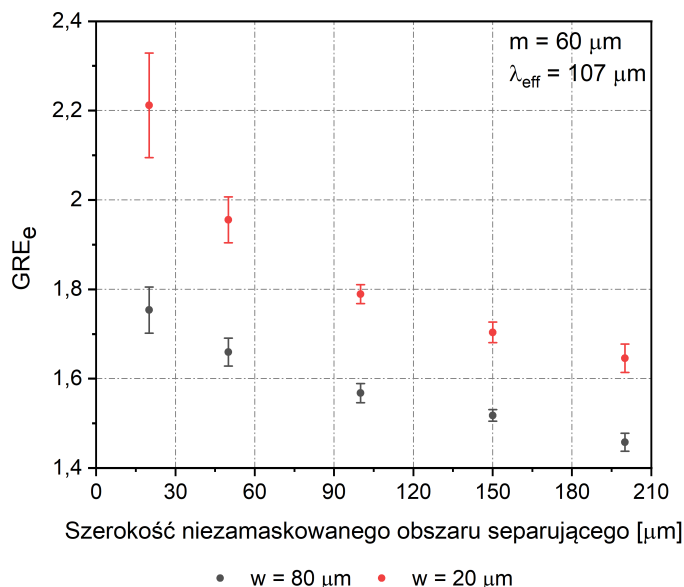
Na rysunku 4.15. przedstawiono zależność między odległością od środka zadanej struktury epitaksjalnej do osi symetrii układu a współczynnikiem przyspieszenia wzrostu wyznaczonym przy krawędzi maski. Dla struktur odseparowanych niezamaskowanym obszarem o szerokości mniejszej niż $100\ \mu\text{m}$ obserwowana jest znaczna różnica wartości współczynnika przyspieszenia wzrostu przy krawędzi środkowej i skrajnej struktury ($\sim 13\%$ różnicy wysokości między środkową i skrajną strukturą dla niezamaskowanego obszaru o szerokości $50\ \mu\text{m}$ i $\sim 30\%$ różnicy dla obszaru o szerokości $20\ \mu\text{m}$). Zjawisko superpozycji maski ma miejsce, gdy odległości między osadzonymi strukturami przyrządowymi są mniejsze niż efektywna długość drogi dyfuzji reagentów metaloorganicznych w fazie gazowej. Wówczas koncentracja objętościowa prekursorów wzrostu epitaksjalnego nad powierzchnią okna stanowi wypadkową strumieni dyfuzji prekursorów z sąsiednich masek leżących w zasięgu drogi dyfuzji reagentów w fazie gazowej. Jeżeli kolejne warstwy maskujące będą miały różną powierzchnię, to sąsiednie struktury epitaksjalne będą różnić się nie tylko wysokością, ale i kształtem profilu. Obserwowany będzie asymetryczny rozkład masy względem osi symetrii okna⁵.

Na rysunku 4.16. przedstawiono współczynnik przyspieszenia wzrostu przy krawędzi struktury w funkcji szerokości niezamaskowanego obszaru oddzielającego sąsiednie warstwy maskujące $GRE_e = f(d)$ dla dwóch szerokości okna, odpowiednio $20\ \mu\text{m}$ i $80\ \mu\text{m}$. Wartości GRE zostały uśrednione dla wszystkich piętnastu struktur w grupie. Wraz ze zwiększaniem szerokości d warstwy separującej współczynnik przyspieszenia wzrostu zbiega wykładniczo do wartości odpowiadającej selektywnemu osadzaniu struktur izolowanych. Widoczne jest również zmniejszanie się wartości odchylenia standardowego, co wskazuje na niwelację różnic wysokości poszczególnych struktur w matrycy.

5 zob. rys. 1.5



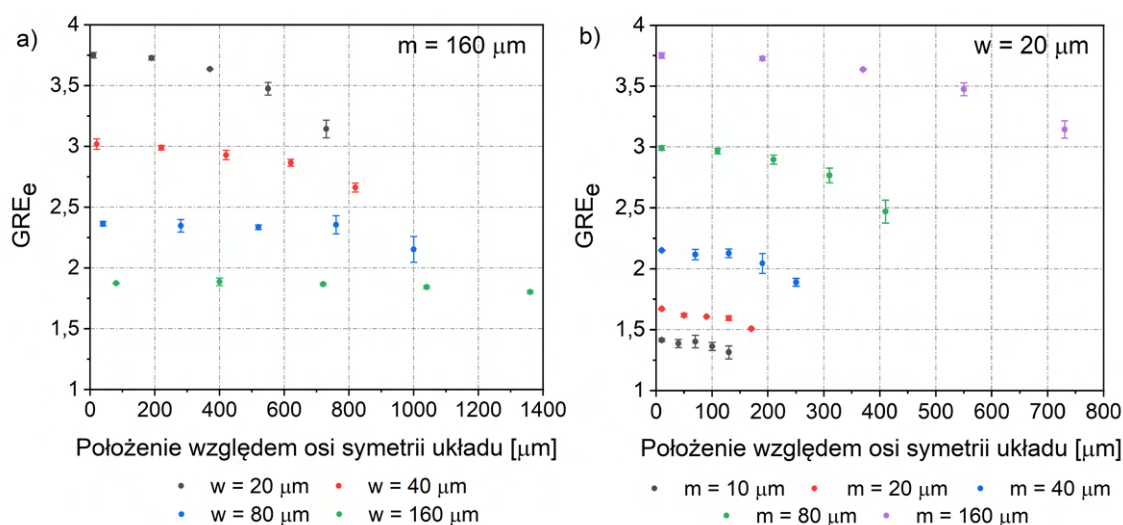
Rysunek 4.15. Zależność między odległością od środka struktury epitaksjalnej do osi symetrii układu masek a współczynnikiem przyspieszenia wzrostu wyznaczonym przy krawędzi struktury. Zmienna szerokość niezamaskowanego obszaru oddzielającego sąsiednie warstwy maskujące d ($m = 60 \mu\text{m}$, $w = 20 \mu\text{m}$, $T = 1045^\circ\text{C}$, $p = 50 \text{ hPa}$, $\frac{n_V}{n_{III}} = 1000 \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$, $S = 1$) [prace własne]



Rysunek 4.16. Uśredniony współczynnik przyspieszenia wzrostu przy krawędzi struktury w funkcji szerokości niezamaskowanego obszaru oddzielającego sąsiednie warstwy maskujące $GRE_e = f(d)$. Zmienna szerokość okna w ($m = 60 \mu\text{m}$, $T = 1045^\circ\text{C}$, $p = 50 \text{ hPa}$, $\frac{n_V}{n_{III}} = 1000 \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$, $S = 1$) [prace własne]

W celu określenia wpływu geometrii warstwy maskującej na zjawisko superpozycji maski przeprowadzono selektywną epitaksję azotku galu w dziewięciu oknach o szerokości 20 μm, 40 μm, 80 μm oraz 160 μm, rozdzielonych maską o szerokości 10 μm, 20 μm, 40 μm, 80 μm lub 160 μm, bez dodatkowych warstw separujących. Aby ograniczyć oddziaływania między poszczególnymi matrycami okien zostały one odseparowane niezamaskowanym obszarem o szerokości

400 μm . Na rysunku 4.17. przedstawiono zależność między współczynnikiem przyspieszenia wzrostu wyznaczonym przy zewnętrznej krawędzi struktury a odległością od krawędzi struktury do osi symetrii układu. Wartości współczynnika GRE struktur równoodległych od osi symetrii matrycy zostały uśrednione. Im szersze okno przy stałej szerokości maski (rys. 4.17a), a zatem większa wartość współczynnika wypełnienia maski, tym mniejsza różnica wysokości między kolejnymi strukturami w matrycy. Dla okien o szerokości 160 μm wartość współczynnika GRE dla środkowego i skrajnego okna różni się o 0,07, co dla nominalnej grubości warstwy epitaksjalnej równej 200 nm oznacza różnicę wysokości przy zewnętrznej krawędzi struktury wynoszącą 14 nm. Zwiększanie powierzchni warstwy maskującej przy stałych wymiarach okna (rys. 4.17b) prowadzi natomiast do zmian szybkości wzrostu struktur epitaksjalnych w wyniku zwiększenia się gradientu koncentracji objętościowej reagentów metaloorganicznych nad zamaskowanymi i odsłoniętymi obszarami podłoża.



Rysunek 4.17. Wpływ geometrii warstwy maskującej na zjawisko superpozycji maski w selektywnej epitaksji azotku galu. Zależność między współczynnikiem przyspieszenia wzrostu wyznaczonym przy zewnętrznej krawędzi struktury a odległością od krawędzi struktury do osi symetrii układu masek ($T = 1045^\circ\text{C}$, $p = 50 \text{ hPa}$, $\frac{n_V}{n_{III}} = 1000 \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$, $S = 1$) [prace własne]:

(a) stała szerokość maski $m = 160 \mu\text{m}$. Zmienna szerokość okna w ;

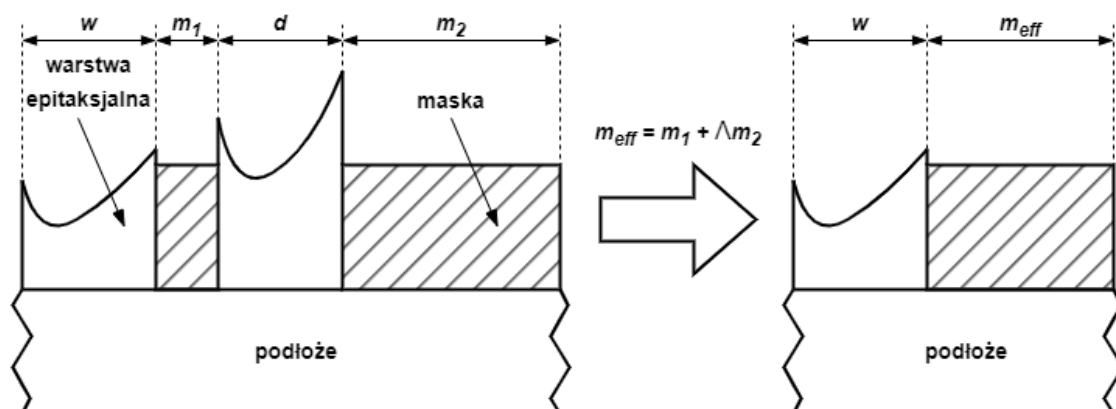
(b) stała szerokość okna $w = 20 \mu\text{m}$. Zmienna szerokość maski m

Z punktu widzenia technologii selektywnej epitaksji istotna jest możliwość przewidywania wysokości struktury dla określonego położenia w matrycy. Dla struktur odizolowanych wpływ efektu superpozycji maski na szybkość wzrostu warstwy epitaksjalnej może być zaniedbany. Wówczas szybkość wzrostu warstwy epitaksjalnej o szerokości w otoczonej maską o szerokości m może być oszacowana na podstawie zależności $GRE = f(m) \Big|_{w=\text{const}}$. Jeżeli strumień dyfuzji reagentów docierający w obszar okna jest wypadkową strumieni z nad powierzchni kilku masek, wówczas przewidywana szybkość wzrostu struktury epitaksjalnej będzie zaniżona. Sudo [34, 35] rozpatrywał problem, w którym na wzrost struktury epitaksjalnej wpływ mają dwie kolejne maski o szerokości odpowiednio m_1 i m_2 , odseparowane niezamaskowanym obszarem o szerokości d (rys. 4.18). Zaproponował przybliżenie, w którym układ dwóch masek można zastąpić jedną maską o efektywnej (zastępczej) szerokości m_{eff} , wyrażonej równaniem (4.10).

$$m_{eff} = m_1 + \Lambda m_2; 0 \leq \Lambda \leq 1, \quad (4.10)$$

gdzie Λ – współczynnik sprzężenia maski wynikający ze zjawiska superpozycji. Wówczas struktura epitaksjalna mogłaby być traktowana jako odizolowana, a jej wysokość można byłoby oszacować przez podstawienie:

$$h = GRE(m_{eff}) \cdot h_{planar} \quad (4.11)$$



Rysunek 4.18. Przybliżenie układu maski podwójnej pojedynczą maską o efektywnej szerokości m_{eff} (schemat ideowy)

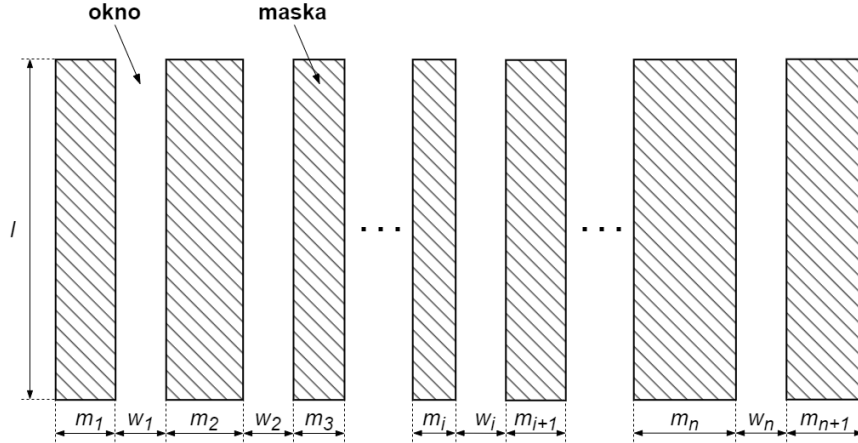
Współczynnik sprzężenia przyjmuje wartość zero, gdy wpływ zjawiska superpozycji maski na wzrost struktury może być zaniedbany (struktury odizolowane), natomiast osiąga wartość maksymalną równą jeden, gdy odstęp między maskami maleje do zera. Z własności tej wynika, że współczynnik sprzężenia jest zależny od szerokości d niezamaskowanego obszaru podłoża, rozdzielającego układ maski podwójnej. Ponieważ zasięg oddziaływania danej maski jest zdeterminowany efektywną długością drogi dyfuzji reagentów w fazie gazowej, współczynnik sprzężenia musi być również zależny od parametrów procesu MOVPE, mających wpływ na długość drogi dyfuzji, jak ciśnienie czy temperatura.

Na rysunku 4.19. schematycznie przedstawiono układ maski paskowej składającej się z $n + 1$ prostokątnych masek o długości l każda i zmiennej szerokości $m \ll l$. Maski odseparowane są oknami oznaczonymi kolejno jako $w_1, w_2, w_3, \dots, w_n$, bez dodatkowych warstw separujących. Niech w_i oznacza dowolne okno w macierzy takiej, że $i = 1, 2, 3, \dots, n$. Okno w_i ograniczone jest lewostronnie maską m_i i prawostronnie maską m_{i+1} . Przyjmując założenie, że wszystkie okna mają tę samą szerokość w , tj. $w_1 = w_2 = w_3 = \dots = w_n = w$, można skorzystać z zależności (4.10), aby wyznaczyć efektywną szerokość masek m_i i m_{i+1} (4.12).

$$\begin{cases} m_{eff_i} = m_i + \Lambda m_{eff_{i-1}} \\ m_{eff_{i+1}} = m_{i+1} + \Lambda m_{eff_{i+2}} \end{cases} \quad (4.12)$$

Analogicznie, wyznaczając efektywną szerokość kolejnych masek po lewej stronie ($m_{eff_{i-1}}, m_{eff_{i-2}}, m_{eff_{i-3}}, \dots$) i prawej stronie okna w_i ($m_{eff_{i+2}}, m_{eff_{i+3}}, m_{eff_{i+4}}, \dots$) otrzymuje się rozwinięcie (4.13).

$$\begin{cases} m_{eff_i} = m_i + \Lambda m_{i-1} + \Lambda^2 m_{i-2} + \Lambda^3 m_{i-3} + \dots \\ m_{eff_{i+1}} = m_{i+1} + \Lambda m_{i+2} + \Lambda^2 m_{i+3} + \Lambda^3 m_{i+4} + \dots \end{cases} \quad (4.13)$$



Rysunek 4.19. Układ maski paskowej składającej się z $n + 1$ prostokątnych masek o długości l każda i zmiennej szerokości $m \ll l$. Maski odseparowane oknami $w_1, w_2, w_3, \dots, w_n$ o stałej szerokości w (schemat ideowy, rzut z góry)

Układ równań (4.13) można zapisać w postaci (4.14).

$$\begin{cases} m_{eff_i} = \sum_{k=1}^i m_k \Lambda^{i-k} \\ m_{eff_{i+1}} = \sum_{k=i+1}^{n+1} m_k \Lambda^{k-(i+1)} \end{cases} \quad (4.14)$$

Jeżeli maczyca zawiera nieparzystą liczbę struktur (nieparzyste n) i jest symetryczna względem osi środkowego okna, to dla środkowego okna efektywna szerokość maski po lewej i prawej stronie będzie jednakowa (m_{eff}):

$$m_{eff} = \sum_{k=1}^{0,5(n+1)} m_k \Lambda^{0,5(n+1)-k} \quad (4.15)$$

Jeżeli wszystkie maski mają tę samą szerokość m , tj. $m_1 = m_2 = m_3 = \dots = m_n = m$, to równanie (4.15) upraszcza się do postaci (4.16).

$$m_{eff} = m \sum_{k=1}^{0,5(n+1)} \Lambda^{0,5(n+1)-k} \quad (4.16)$$

Wówczas wartość współczynnika sprzężenia Λ można wyznaczyć rozwiązując równanie (4.17) względem środkowego okna.

$$\sum_{k=1}^{0,5(n+1)} \Lambda^{0,5(n+1)-k} - \frac{m_{eff}}{m} = 0 \quad (4.17)$$

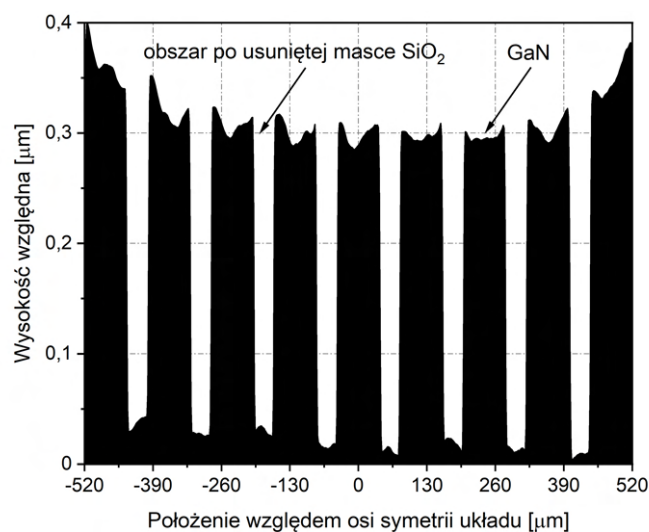
Efektywną szerokość maski można wyznaczyć eksperymentalnie określając wartość współczynnika przyspieszenia wzrostu środkowej struktury w maczyzy, a następnie korzystając z charakterystyki $GRE = f(m)$ dla struktur izolowanych odczytać szerokość maski odpowiadającą zadanej wartości współczynnika GRE:

$$m_{eff} = f^{-1}(GRE) \quad (4.18)$$

Sudo [34, 35] prowadził selektywną epitaksję w oknach o szerokości nie większej niż $2 \mu\text{m}$, w których rozkład materiału epitaksjalnego był jednorodny. Oznacza to, że wysokość struktury

przy krawędzi maski była równa wysokości struktury na środku okna ($EGF = 0$). Dla szerszych struktur, na profil których wpływ ma zjawisko krawędziowe, wartość współczynnika GRE odpowiadająca efektywnej długości maski powinna zostać zmierzona przy krawędzi okna. Określenie zależności między współczynnikiem sprzężenia maski Λ a szerokością okna i parametrami procesu MOVPE wymaga wyznaczenia charakterystyk $GRE = f(m) \Big|_{w=\text{const}}$ dla struktur izolowanych, co stanowi przedmiot dalszych badań prowadzonych przez autora.

Zjawisko superpozycji maski może zostać wykorzystane do wytworzenia matryc struktur przyrzadowych o gradientowej zmianie składu pierwiastkowego lub grubości warstwy półprzewodnikowej, takich jak falowody planarne z wielokrotnymi studniami kwantowymi. W tym celu ostatnią (zewnątrzną) maskę projektuje się znacznie szerszą niż maski wewnętrzne⁶. Na rysunku 4.20. przedstawiono fragment zmierzonego profilu struktur GaN osadzonych przy wykorzystaniu paskowej maski SiO₂ złożonej z zewnętrznej maski o szerokości 400 μm , która otaczała układ dziewięciu okien o szerokości 80 μm , rozdzielonych maską wewnętrzną o szerokości 40 μm . Na osi poziomej oznaczono szerokość profilu, natomiast na osi pionowej wysokość struktur względem odsłoniętego bufora GaN. Zauważalny jest wpływ zjawiska superpozycji maski zarówno na wysokość, jak i profil sąsiednich struktur epitaksjalnych. W związku z asymetrią rozkładu masy w oknach w warstwie maskującej, współczynnik wzrostu krawędziowego nie znajduje zastosowania do opisu zmian kształtu profilu osadzonych struktur epitaksjalnych. Szeroka zewnętrzna maska działa jako źródło strumienia dyfuzji molekuł reagentów dyfundujących w fazie gazowej, czego konsekwencją jest zwiększanie się współczynnika przyspieszenia wzrostu struktur epitaksjalnych wraz z oddalaniem się od osi symetrii układu, a przybliżaniem do krawędzi zewnętrznej maski.

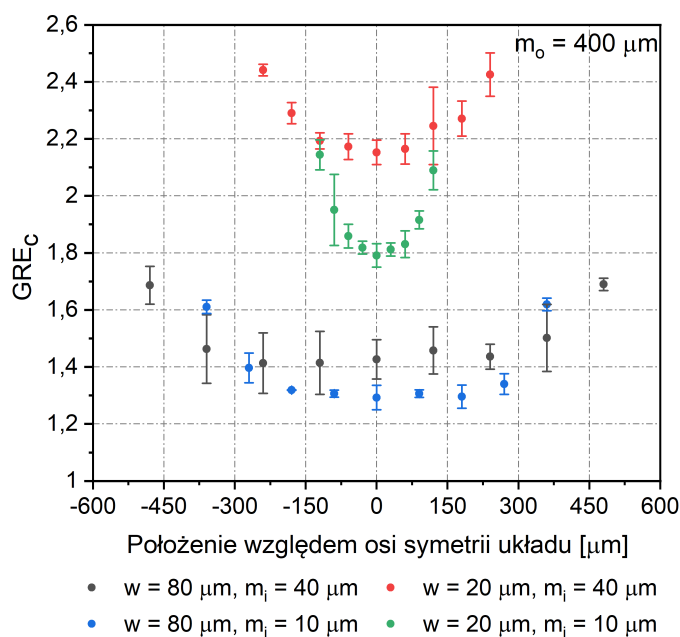


Rysunek 4.20. Fragment profilu struktur GaN osadzonych z wykorzystaniem maski paskowej SiO₂ o zróżnicowanej szerokości. Widoczny efekt superpozycji maski ($m_o = 400 \mu\text{m}$, $m_i = 40 \mu\text{m}$, $w = 80 \mu\text{m}$, $T = 1045^\circ\text{C}$, $p = 50 \text{ hPa}$, $\frac{n_V}{n_{III}} = 1000 \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$, $S = 1$) [prace własne]

Na rysunku 4.21. przedstawiono zależność między odległością od środka struktury epitaksjalnej do osi symetrii układu zawierającego maskę zewnętrzną o szerokości $m_z = 400 \mu\text{m}$ a współczynnikiem przyspieszenia wzrostu wyznaczonym na środku struktury dla różnych szerokości okna w i maski wewnętrznej m_i . Wraz ze zmniejszaniem się wymiarów planarnych układu rośnie różnica wartości współczynnika przyspieszenia wzrostu między środkową a skrajną strukturą,

6 zob. rys. 1.5

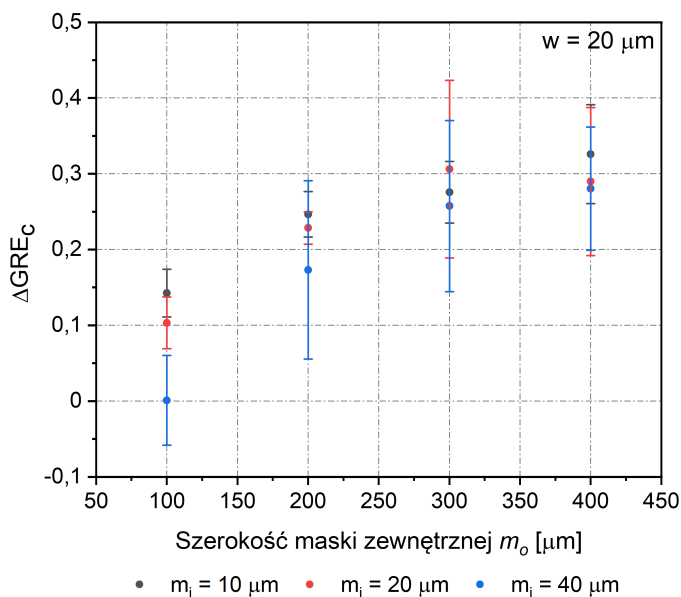
co wynika ze skończonej długości drogi dyfuzji związków metaloorganicznych w fazie gazowej. Strumień dyfuzji reagentów znad powierzchni maski zewnętrznej ma tym większy udział w transporcie masy w obszar okna, im mniejsza jest odległość między oknem a maską. Z tego powodu skrajne struktury rosną najszybciej. Jest to zjawisko odwrotne do obserwowanego w układach zawierających warstwy maskujące o stałej szerokości (rys. 4.17). Zwiększenie szerokości maski wewnętrznej skutkuje zmniejszeniem względnej różnicy szybkości wzrostu między poszczególnymi strukturami w matrycy. Istnieje zatem pewna graniczna szerokość maski wewnętrznej, dla której jej wpływ na rozkład masy w sąsiadującym oknie staje się dominujący.



Rysunek 4.21. Zależność między odległością od środka struktury epitaksjalnej do osi symetrii układu masek paskowych o zróżnicowanej szerokości a współczynnikiem przyspieszenia wzrostu wyznaczonym na środku struktury. Zmienna szerokość okna w i maski wewnętrznej m_i ($m_o = 400 \mu\text{m}$, $T = 1045^\circ\text{C}$, $p = 50 \text{ hPa}$, $\frac{n_V}{n_{III}} = 1000 \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$, $S = 1$) [prace własne]

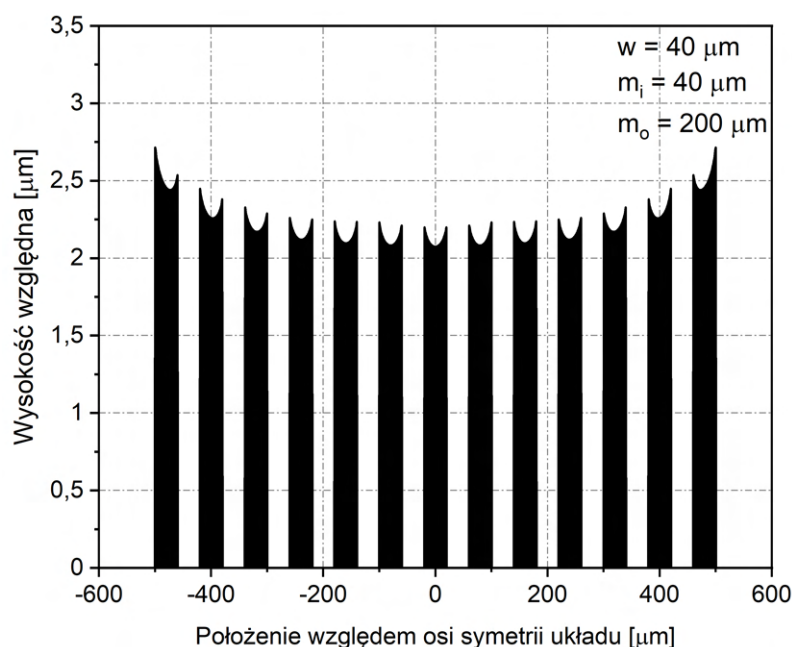
Różnica współczynnika przyspieszenia wzrostu, wyznaczonego na środku struktury, między skrajną i środkową strukturą w funkcji szerokości maski zewnętrznej $\Delta GRE_c = f(m_o)$ została przedstawiona na rysunku 4.22. Wraz ze wzrostem szerokości maski zewnętrznej w zakresie od $100 \mu\text{m}$ do $300 \mu\text{m}$ zwiększa się różnica wysokości między skrajną a środkową strukturą w matrycy. Nie zaobserwowano znaczących różnic wartości współczynnika przyspieszenia wzrostu struktur epitaksjalnych między układami zawierającymi maskę zewnętrzną o szerokości $300 \mu\text{m}$ i szerokości $400 \mu\text{m}$. Jest to efekt podobny do ograniczenia szybkości wzrostu warstwy epitaksjalnej ze wzrostem szerokości maski wewnętrznej m (rys. 4.7), wynikającego ze skończonej długości drogi dyfuzji reagentów w fazie gazowej. Ujemna wartość ΔGRE_c , widoczna dla układu zawierającego wewnętrzną maskę o szerokości $40 \mu\text{m}$ i zewnętrzną maskę o szerokości $100 \mu\text{m}$, oznacza, że środkowa struktura była wyższa niż struktura skrajna.

Ze skończonej długości drogi dyfuzji reagentów w fazie gazowej wynika również, że istnieje odległość od krawędzi maski zewnętrznej, po przekroczeniu której wpływ strumienia dyfuzji reagentów znad powierzchni maski wewnętrznej na wzrost warstwy epitaksjalnej jest znikomy. Innymi słowy, dla zadanej geometrii maski i parametrów procesu MOVPE istnieje maksymalny rozmiar (liczba okien) matrycy struktur epitaksjalnych, których grubość (i skład pierwiastkowy) zmienia się w sposób ściśle monotoniczny. Na rys. 4.23. przedstawiono profil struktur epitaksjalnych uzyskany w wyniku modelowania numerycznego selektywnego wzrostu azotku galu



Rysunek 4.22. Różnica współczynnika przyspieszenia wzrostu, wyznaczonego na środku struktury, między skrajną i środkową strukturą w funkcji szerokości maski zewnętrznej $\Delta GRE_c = f(m_o)$. Zmienna szerokość maski wewnętrznej m_i ($w = 20 \mu\text{m}$, $T = 1045^\circ\text{C}$, $p = 50 \text{ hPa}$, $\frac{n_V}{n_{III}} = 1000 \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$, $S = 1$) [prace własne]

w matrycy okien o szerokości $40 \mu\text{m}$, otoczonych wewnętrzną maską o szerokości $40 \mu\text{m}$ i zewnętrzną maską o szerokości $200 \mu\text{m}$. Na osi poziomej oznaczono szerokość profilu, natomiast na osi pionowej wysokość struktur względem podłoża.

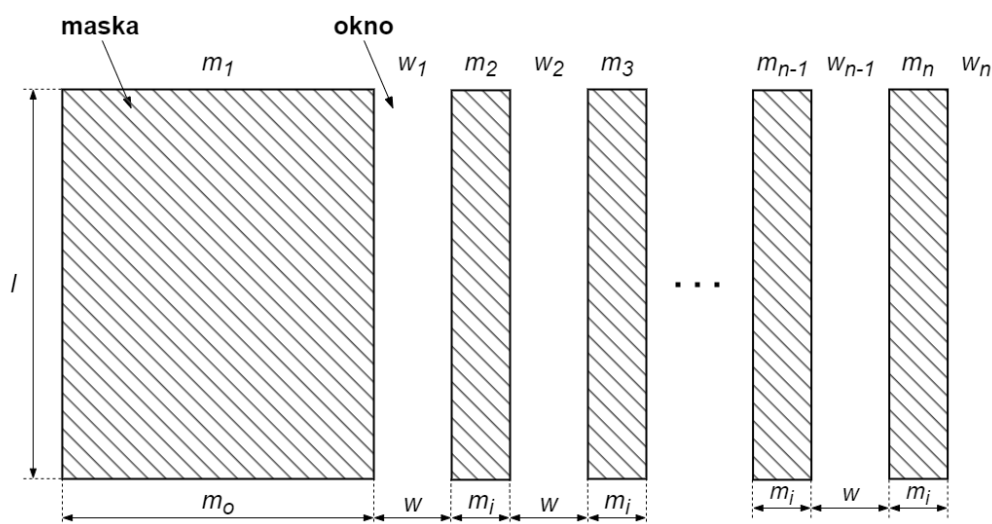


Rysunek 4.23. Profil struktur epitaksjalnych uzyskany w wyniku modelowania numerycznego selektywnego wzrostu azotku galu w układzie masek paskowych o zróżnicowanej szerokości. Zauważalne zmniejszanie się różnic między profilami kolejnych struktur epitaksjalnych wraz z oddalaniem się od krawędzi maski zewnętrznej ($m_o = 200 \mu\text{m}$, $m_i = 40 \mu\text{m}$, $w = 40 \mu\text{m}$, $\lambda_{eff} = 107 \mu\text{m}$) [prace własne]

Symulacje przeprowadzono wykorzystując model dyfuzji reagentów w fazie gazowej dla efektywnej długości drogi dyfuzji równej $107 \mu\text{m}$, co odpowiada epitaksji prowadzonej w temperaturze 1045°C , przy ciśnieniu 50 hPa i stosunku molowym amoniaku do trimetylogalu równym $1000 \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$. Zauważalne zmniejszanie się różnic między profilami kolejnych struktur epitaksjalnych wraz z oddalaniem się od krawędzi maski zewnętrznej odzwierciedla malejący udział strumienia dyfuzji reagentów znad powierzchni maski zewnętrznej w transporcie masy w obszar kolejnych okien w matrycy.

Niech w_n oznacza n -te okno liczone od krawędzi zewnętrznej maski m_1 o długości l i szerokości m_o (rys. 4.24). Wówczas okno w_1 ograniczone będzie lewostronnie maską zewnętrzną m_1 i prawostronnie maską wewnętrzną m_2 , natomiast kolejne okna w_k ($k = 2, 3, 4, \dots, n$) ograniczone będą maską wewnętrzną m_k po lewej i m_{k+1} po prawej stronie. Dodatkowo niech szerokość maski wewnętrznej i okien będzie stała, tj. $m_2 = m_3 = \dots = m_{n-1} = m_n = m_i \ll l$ oraz $w_1 = w_2 = \dots = w_{n-1} = w_n = w$. Z równania (4.14) efektywną szerokość maski ograniczającej lewostronnie okno w_n można zapisać w postaci (4.19).

$$m_{eff} = \sum_{k=1}^n m_k \Lambda^{n-k} \quad (4.19)$$



Rysunek 4.24. Układ maski paskowej składającej się z n masek o długości l każda i zmiennej szerokości: maski zewnętrznej m_1 o szerokości m_o i $n - 1$ masek wewnętrznych o szerokości $m_i \ll l$. Maski odseparowane oknami $w_1, w_2, w_3, \dots, w_n$ o stałej szerokości w (schemat ideowy, rzut z góry)

Uwzględniając różne szerokości maski zewnętrznej i wewnętrznej otrzymuje się równanie (4.20).

$$m_{eff} = m_{eff_o} + m_{eff_i} = m_o \Lambda^{n-1} + m_i \sum_{k=2}^n \Lambda^{n-k} \quad (4.20)$$

Zależność $GRE = f(m)$ jest monotoniczna, a na przedziale $m \in [0; m_{cr}]$ ściśle rosnąca, gdzie m_{cr} oznacza szerokość maski, powyżej której współczynnik przyspieszenia wzrostu przyjmuje wartość stałą:

$$GRE(m > m_{cr}) = \text{const} \quad (4.21)$$

Zatem zależność $GRE = f(m)$ jest również różnowartościowa na przedziale $m \in [0; m_{cr}]$. Wynika stąd, że jeśli sumaryczna efektywna szerokość masek wewnętrznych m_{eff_i} jest większa

niż efektywna szerokość maski zewnętrznej m_{eff_o} , to decydujący wpływ na profil struktury epitaksjalnej osadzonej w oknie w_n ma maska wewnętrzna. Graniczną liczbę okien, a więc odległość od krawędzi maski zewnętrznej, po przekroczeniu której współczynnik przyspieszenia wzrostu kolejnych struktur epitaksjalnych przestanie maleć można wyznaczyć przez porównanie (4.22).

$$m_{eff_o} = m_{eff_i} \implies m_o \Lambda^{n-1} = m_i \sum_{k=2}^n \Lambda^{n-k} \quad (4.22)$$

Ponieważ nie można traktować osadzanych struktur jako izolowanych, to współczynnik sprzężenia maski przyjmuje wartości z przedziału $0 < \Lambda < 1$. Można zatem, dzieląc obustronnie równanie (4.22) przez $m_i \Lambda^{n-1}$, przekształcić je do postaci (4.23).

$$\sum_{k=2}^n \Lambda^{1-k} = \frac{m_o}{m_i} \quad (4.23)$$

Lewa strona równania (4.23) stanowi szereg geometryczny, którego wyraz początkowy jest równy ilorazowi szeregu wynoszącemu Λ^{-1} :

$$\Lambda^{-1} + \Lambda^{-2} + \Lambda^{-3} + \dots + \Lambda^{1-n} = \frac{m_o}{m_i} \quad (4.24)$$

Ponieważ $\Lambda^{-1} > 1$, sumę n wyrazów szeregu można zapisać w postaci (4.25).

$$\Lambda^{-1} \frac{1 - \Lambda^{-n}}{1 - \Lambda^{-1}} = \frac{m_o}{m_i} \quad (4.25)$$

Przekształcając równanie (4.25) ze względu na n otrzymuje się wyrażenie (4.26).

$$n = \log_{\frac{1}{\Lambda}} \left(1 - \frac{m_o}{m_i} (\Lambda - 1) \right) \quad (4.26)$$

Ponieważ $n \in \mathbb{N}$, maksymalna liczba okien n_{max} matrycy struktur epitaksjalnych, których grubość zmienia się w sposób ściśle monotoniczny ze wzrostem odległości od krawędzi maski zewnętrznej wyraża się równaniem (4.27).

$$n_{max} = \left\lfloor \log_{\frac{1}{\Lambda}} \left(1 - \frac{m_o}{m_i} (\Lambda - 1) \right) \right\rfloor \quad (4.27)$$

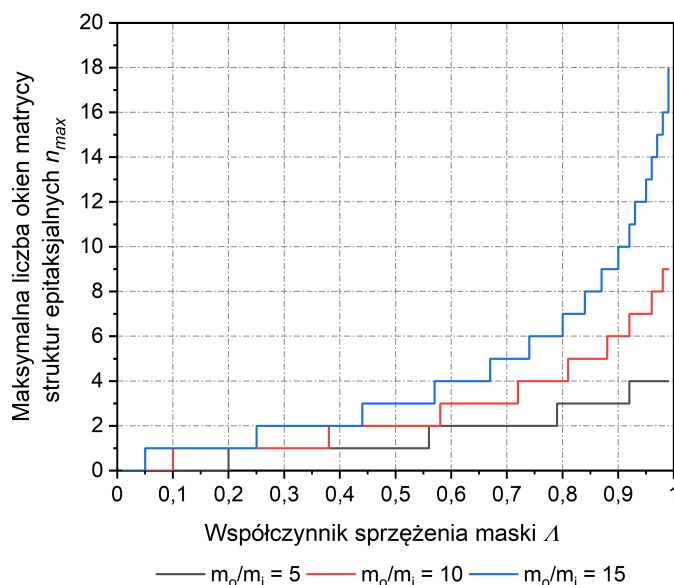
Na rysunku 4.25. przedstawiono teoretyczne charakterystyki liczby okien n_{max} w funkcji współczynnika sprzężenia maski $n_{max} = f(\Lambda)$ na przedziale $0 < \Lambda < 1$ dla różnych wartości stosunku szerokości maski zewnętrznej do szerokości maski wewnętrznej $\frac{m_o}{m_i}$. Z wykresu wynika, że im większa wartość współczynnika sprzężenia, a zatem większe oddziaływanie między sąsiednimi warstwami maskującymi, tym profil większej liczby struktur epitaksjalnych jest zeterminowany przez strumień dyfuzji reagentów z nad maski zewnętrznej. Tożsamy efekt uzyskuje się zwiększając stosunek szerokości maski zewnętrznej do szerokości maski wewnętrznej przy stałej wartości współczynnika sprzężenia. Należy mieć na uwadze, że zakres stosowalności wyrażenia (4.27) jest ograniczony do szerokości masek, dla których zależność $GRE = f(m)$ jest ściśle rosnąca, tj. $m_o < m_{cr}$ i $m_i < m_{cr}$. Liczbę n_{max} można wyznaczyć eksperymentalnie obliczając różnice współczynnika przyspieszenia wzrostu ΔGRE_c przy krawędziach kolejnych struktur epitaksjalnych począwszy od struktury leżącej najbliżej maski zewnętrznej. Różnica współczyn-

nika GRE między strukturą wyrosłą w oknie w_k a strukturą wyrosłą w oknie w_{k+1} wyraża się wzorem (4.28).

$$\Delta GRE_e(k) = GRE_e(k) - GRE_e(k+1) = GRE_e \Big|_{w_k} - GRE_e \Big|_{w_{k+1}} \quad (4.28)$$

Wówczas maksymalną liczbę okien n_{max} matrycy struktur epitaksjalnych, których grubość zmienia się w sposób ściśle monotoniczny ze wzrostem odległości od krawędzi maski zewnętrznej można zdefiniować zgodnie z równaniem (4.29).

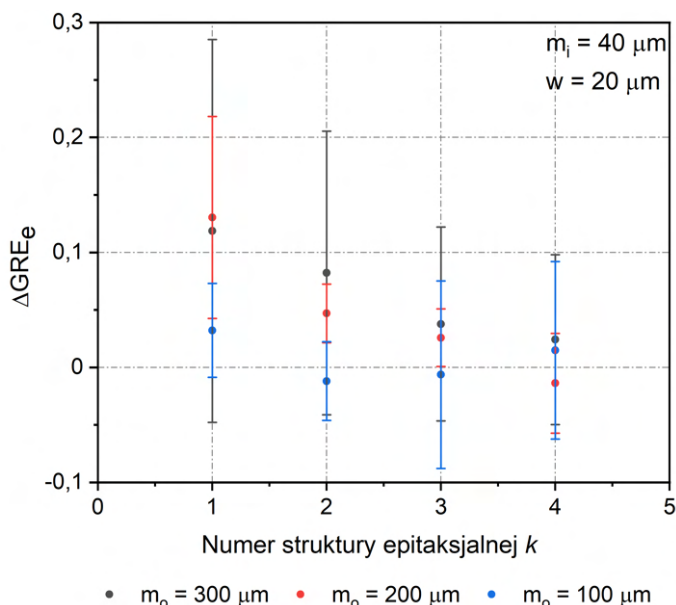
$$\exists n_{max} \forall k \geq n_{max} \Delta GRE_e(k) \leq 0 \quad (4.29)$$



Rysunek 4.25. Teoretyczne charakterystyki maksymalnej liczby okien matrycy struktur epitaksjalnych, których grubość zmienia się w sposób ściśle monotoniczny ze wzrostem odległości od krawędzi maski zewnętrznej, w funkcji współczynnika sprzężenia maski $n_{max} = f(\Lambda)$. Zmienny stosunek szerokości maski zewnętrznej do szerokości maski wewnętrznej $\frac{m_o}{m_i}$ [prace własne]

Wartości różnic współczynnika przyspieszenia wzrostu ΔGRE_e przy krawędzi kolejnych struktur epitaksjalnych w matrycy dziewięciu okien o szerokości 20 μm , rozdzielonych wewnętrzną maską o szerokości 40 μm , przedstawiono na rysunku 4.26. Szerokość maski zewnętrznej zmieniano w zakresie od 100 μm do 300 μm , dla którego zależność $\Delta GRE_c = f(m_o)$ jest rosnąca (rys. 4.22). Ponieważ układ jest symetryczny względem środkowego okna ($k = 5$), wykres $\Delta GRE_e = (k)$ ograniczono do pierwszych czterech okien. Z otrzymanej charakterystyki wynika, że dla stosunku szerokości maski zewnętrznej do szerokości maski wewnętrznej równego 2,5 maksymalna liczba okien matrycy, dla której grubość struktur epitaksjalnych maleje ze wzrostem odległości od krawędzi maski zewnętrznej wynosi 2, natomiast dla stosunku szerokości masek równego 5 liczba n_{max} wynosi 4. Dla stosunku szerokości masek równego 7,5 różnica wartości współczynnika GRE między kolejnymi strukturami epitaksjalnymi jest dodatnia w całej matrycy, co oznacza, że $n_{max} > 5$. Znając liczbę n_{max} można oszacować przedział wartości współczynnika sprzężenia maski $[\Lambda_{mini}; \Lambda_{max})$, przekształcając równanie (4.27) do nierówności (4.30).

$$\log_{\frac{1}{\Lambda}} \left(1 - \frac{m_o}{m_i} (\Lambda - 1) \right) - 1 < n_{max} \leq \log_{\frac{1}{\Lambda}} \left(1 - \frac{m_o}{m_i} (\Lambda - 1) \right) \quad (4.30)$$



Rysunek 4.26. Różnica współczynnika przyspieszenia wzrostu wyznaczonego przy krawędziach kolejnych struktur epitaksjalnych w matrycy $\Delta GRE_e = f(k)$. Zmienna szerokość maski zewnętrznej m_o ($m_i = 40 \mu\text{m}$, $w = 20 \mu\text{m}$, $T = 1045^\circ\text{C}$, $p = 50 \text{ hPa}$, $\frac{n_{\text{V}}}{n_{\text{III}}} = 1000 \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$, $S = 1$) [prace własne]

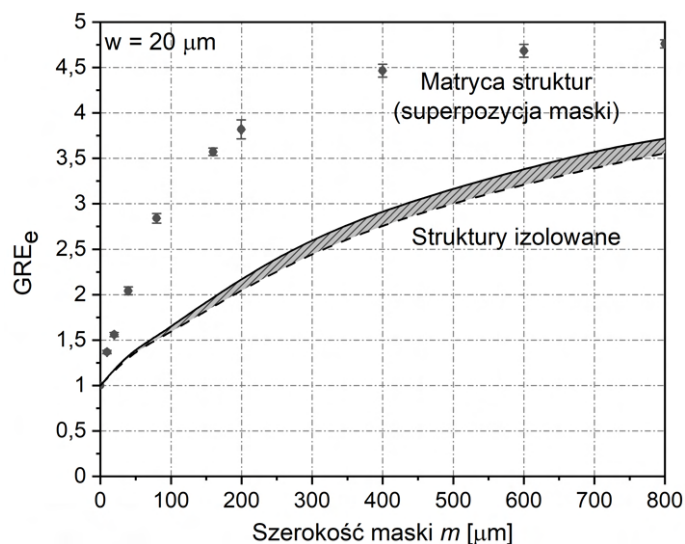
W rezultacie otrzymuje się układ nierówności logarytmicznych (4.31).

$$\begin{cases} \log_{\frac{1}{\Lambda}} \left(1 - \frac{m_o}{m_i} (\Lambda - 1) \right) < n_{max} + 1 \\ \log_{\frac{1}{\Lambda}} \left(1 - \frac{m_o}{m_i} (\Lambda - 1) \right) \geq n_{max} \end{cases} \quad (4.31)$$

Układ (4.31) można sprowadzić do równoważnego układu nierówności nieliniowych (4.32), którego rozwiązanie dla $0 < \Lambda < 1$ stanowi poszukiwany przedział $[\Lambda_{min}; \Lambda_{max}]$.

$$\begin{cases} \frac{m_o}{m_i} \Lambda^{n+2} - \left(1 + \frac{m_o}{m_i} \right) \Lambda^{n+1} + 1 > 0 \\ \frac{m_o}{m_i} \Lambda^{n+1} - \left(1 + \frac{m_o}{m_i} \right) \Lambda^n + 1 \leq 0 \end{cases} \quad (4.32)$$

Na podstawie liczby n_{max} wyznaczonej z rysunku 4.26. oszacowano, że $\Lambda \in [0,86; 1,00)$ dla $\frac{m_o}{m_i} = 2,5$ ($n_{max} = 2$) oraz że $\Lambda \in [0,92; 1,00)$ dla $\frac{m_o}{m_i} = 5$ ($n_{max} = 4$). Ponieważ z definicji współczynnik sprzężenia nie zależy od szerokości maski, ostateczny wynik można zawęzić do iloczynu obu przedziałów, tj. $\Lambda \in [0,92; 1,00)$. Podstawiając otrzymane wartości współczynnika sprzężenia maski do układu równań (4.14) można oszacować przebieg funkcji $GRE = f(m) \Big|_{w=20 \mu\text{m}}$ dla selektywnego wzrostu struktur izolowanych, na podstawie charakterystyki wyznaczonej dla matrycy struktur, na wzrost których wpływ miało zjawisko superpozycji maski. Na rysunku 4.27. porównano wartości współczynnika przyspieszenia wzrostu przy krawędzi struktur epitaksjalnych o szerokości $20 \mu\text{m}$, osadzanych w matrycy (z rys. 4.7b), z szacunkowymi wartościami współczynnika dla struktur izolowanych, dla zmiennej szerokości maski. Zaznaczono obszar ograniczony wykresami funkcji $GRE = f(m_{eff})$ dla $\Lambda_{min} = 0,92$ (linia ciągła) i dla $\Lambda_{max} = 1$ (linia przerywana).



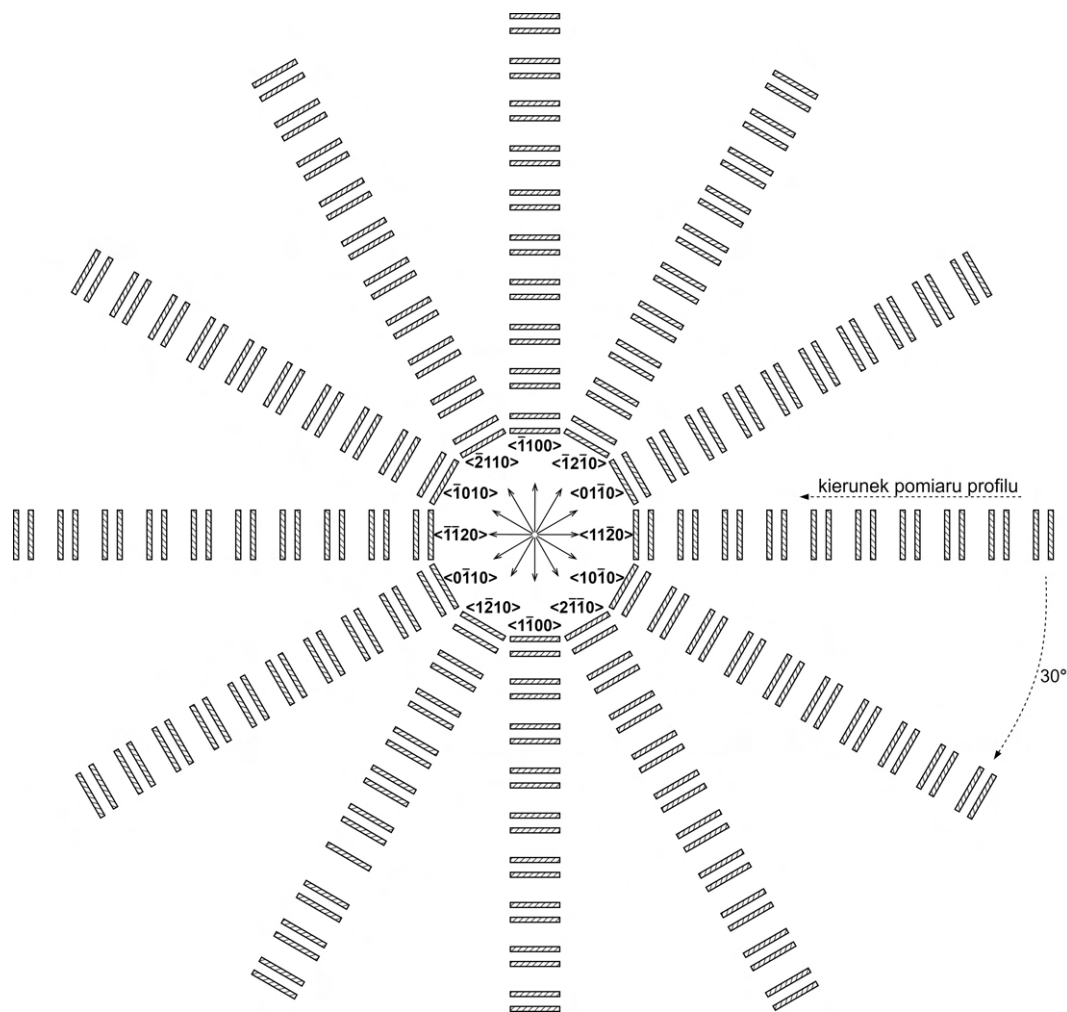
Rysunek 4.27. Porównanie wartości współczynnika przyspieszenia wzrostu przy krawędzi struktur epitaksjalnych osadzanych w matrycy z szacunkowymi wartościami współczynnika dla struktur izolowanych. Zaznaczono obszar ograniczony wykresami funkcji $GRE = f(m_{eff})$ dla $\Lambda_{min} = 0,92$ (linia ciągła) i dla $\Lambda_{max} = 1$ (linia przerywana) ($w = 20 \mu\text{m}$, $T = 1045^\circ\text{C}$, $p = 50 \text{ hPa}$, $\frac{n_V}{n_{III}} = 1000 \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$, $S = 1$) [prace własne]

4.3 WPŁYW ORIENTACJI KRystalograficznej OKIEN W WARSTWIE MASKUJĄCEJ NA SELEKTYWNY WZROST STRUKTUR AIIIIN

Orientacja krystalograficzna okien w warstwie maskującej względem podłoża ma istotne znaczenie w wypadku selektywnego wytwarzania struktur przyrządowych techniką ELO⁷. Liczne badania wskazują, że wraz ze zmianą kierunku krystalograficznego, wzdłuż którego osadzana jest warstwa epitaksjalna, zmienia się również szybkość wzrostu kryształu w kierunku prostopadłym i równoległym do podłoża [96–99]. Możliwe jest zatem projektowanie struktur o określonych kształtach i wymiarach przez dobór odpowiedniej orientacji krystalograficznej okna względem podłoża. Efekt zmiany szybkości wzrostu struktury epitaksjalnej wraz ze zmianą orientacji krystalograficznej okna nie wynika bezpośrednio z obecności warstwy maskującej na powierzchni podłoża. Gradient koncentracji objętościowej reagentów gazowych nad zamaskowanymi i odsłoniętymi fragmentami podłoża, wynikający z dużej selektywności warstwy maskującej, nie zależy od orientacji krystalograficznej maski paskowej względem podłoża [7]. Co więcej, amorficzna maska SiO_2 nie wykazuje anizotropii długości drogi dyfuzji powierzchniowej prekursorów epitaksji w wypadku niecałkowitej selektywności [147]. Anizotropię szybkości wzrostu płaszczyzn krystalograficznych tłumaczy się różną szybkością heterogenicznych reakcji chemicznych zachodzących na ich powierzchni, wynikającą z różnic wartości współczynnika przyłgnięcia reagentów gazowych [4, 10, 87]. Azotek galu, krystalizujący w układzie heksagonalnym (wurcytu), może zostać opisany dwiema rodzinami równoważnych kierunków krystalograficznych przesuniętych o kąt 30° , dla których składowe szybkości wzrostu warstwy w kierunku prostopadłym i równoległym do podłoża osiągają wartości ekstremalne. Maksymalną szybkość wzrostu w kierunku prostopadłym, a zarazem minimalną szybkość wzrostu w kierunku równoległym do podłoża, osiągają struktury GaN osadzone wzdłuż kierunku krystalograficznego $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ (oś a). Odwrotna sytuacja ma miejsce w wypadku selektywnej epitaksji prowadzonej w kierunku $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ (oś m) [4, 96, 99]. Dla warstw przyrządowych, których grubość jest mniejsza niż grubość otaczającej maski,

7 zob. rys. 2.14

lateralny rozrost kryształu jest ograniczony. Większa szybkość wzrostu w kierunku równoległym do podłoża mogłaby hipotetycznie prowadzić do wyrównania profilu struktury, co byłoby odzwierciedlone w zmniejszeniu wartości współczynnika wzrostu krawędziowego. W celu określenia wpływu orientacji krystalograficznej okien w warstwie maskującej względem podłoża na profil osadzanych struktur przeprowadzono selektywną epitaksję GaN o nominalnej grubości 200 nm z wykorzystaniem mniejszościowej maski paskowej SiO₂ o szerokości 40 μm, długości 400 μm i grubości 500 μm, rozdzielonej naprzemiennie dziesięcioma oknami o szerokości 80 μm i dziewięcioma oknami o szerokości 200 μm. Maska została wytworzona w układzie gwiazdy, w którym kolejne grupy pasków SiO₂ przesunięte były o kąt 30° (rys. 4.28).

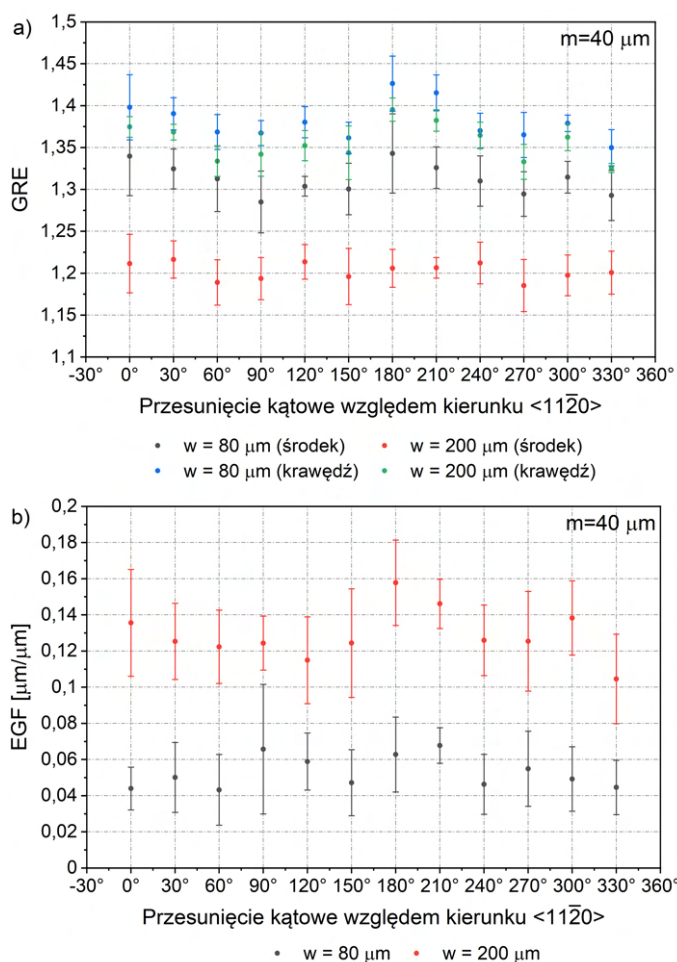


Rysunek 4.28. Układ masek paskowych do badania wpływu orientacji krystalograficznej okien w warstwie maskującej względem podłoża na profil struktur GaN osadzanych selektywnie. Maska o szerokości 40 μm i długości 400 μm rozdzielona naprzemiennie dziesięcioma oknami o szerokości 80 μm i dziewięcioma oknami o szerokości 200 μm (schemat ideowy, rzut z góry)

Temperatura osadzania azotku galu wynosiła 1045°C. Ciśnienie w komorze reaktora epitaksjalnego ustalono na 50 hPa, natomiast stosunek molowy amoniaku do trimetylogalu na 1000 $\frac{\text{mol}}{\text{mol}}$. Po usunięciu maski w roztworze BHF, wytworzone struktury zmierzono za pomocą profilometru optycznego. Nie zaobserwowano efektu superpozycji maski ani lateralnego narostu warstwy epitaksjalnej na maskę. Profil mierzony był w kierunku prostopadłym do kierunku orientacji okien. Pomiaru rozpoczęto od ramienia gwiazdy równoległego do ścienia bazowego podłoża

szafirowego (kierunek krystalograficzny $\langle 11\bar{2}0 \rangle$). Ponieważ oś a szafiru jest obrócona względem osi a azotku galu o kąt 30° [47], a wzrost struktur epitaksjalnych zachodził w kierunku prostym do kierunku pomiaru profilu, to warstwy epitaksjalne w ramieniu gwiazdy równoległym do ścienia bazowego podłoża rosły w kierunku $\langle 1\bar{2}10 \rangle$. Z symetrii komórki elementarnej GaN wynika, że kierunki $\langle 1\bar{2}10 \rangle$ i $\langle 1\bar{1}20 \rangle$ są sobie równoważne.

Na rysunku 4.29a przedstawiono współczynnik przyspieszenia wzrostu struktury epitaksjalnej w funkcji przesunięcia kąowego względem kierunku $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, wyznaczony na środku i przy krawędzi struktury dla dwóch szerokości okna, wynoszących odpowiednio $80 \mu\text{m}$ i $200 \mu\text{m}$. Przesunięcie równe 0° oznacza, że struktura epitaksjalna została osadzona w kierunku $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, a zatem profil zmierzono w kierunku $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ w układzie krystalograficznym azotku galu. Analogicznie, przesunięcie o kąt 30° odpowiada strukturze osadzonej w kierunku $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ i profilowi poprzecznemu zmierzonemu w kierunku $\langle 1\bar{2}10 \rangle$. Zauważalne są cykliczne zmiany wartości współczynnika GRE wraz ze zmianą kierunku krystalograficznego. Maksymalna wartość współczynnika przyspieszenia wzrostu nie przekroczyła 1,5 zarówno na środku, jak i przy krawędzi okna, co oznacza, że osadzone struktury GaN nie przerosły nad maskę SiO_2 .



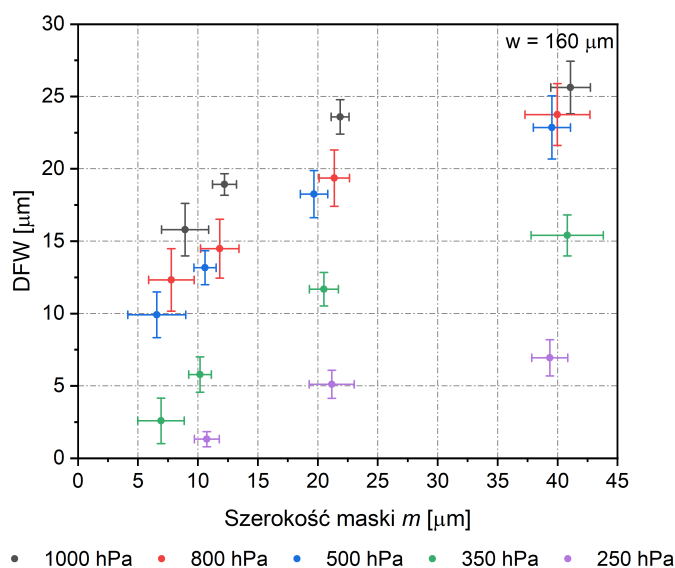
Rysunek 4.29. Wpływ orientacji krystalograficznej okien w warstwie maskującej na profil osadzanych struktur epitaksjalnych. Stała szerokość maski $m = 40 \mu\text{m}$, zmienna szerokość okna w ($T = 1045^\circ\text{C}$, $p = 50 \text{ hPa}$, $\frac{n_V}{n_{III}} = 1000 \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$, $S = 1$) [prace własne]:

- (a) współczynnik przyspieszenia wzrostu struktury epitaksjalnej GRE w funkcji przesunięcia kąowego względem kierunku $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, wyznaczony na środku i przy krawędzi struktury;
 (b) współczynnik wzrostu krawędziowego EGF w funkcji przesunięcia kąowego względem kierunku $\langle 11\bar{2}0 \rangle$

Różnica średnich wartości współczynnika GRE między kierunkami krystalograficznymi przesuniętymi o kąt 30° jest nie większa niż 0,04, co oznacza czteroprocentową względną różnicę wysokości mierzonych struktur. Dla nominalnej grubości azotku galu równej 200 nm odpowiada to różnicy wysokości wynoszącej 8 nm. Różnice wysokości mieszczą się w zakresie błędu statystycznego, dlatego wpływ orientacji krystalograficznej okna względem podłoża na selektywny wzrost struktur GaN o wysokości nieprzekraczającej grubości maski może zostać pominięty w dalszych rozważaniach. Nie zaobserwowano zależności między współczynnikiem wzrostu krawędziowego, a więc kształtem profilu wytworzonych struktur, a kierunkiem krystalograficznym wzrostu warstwy epitaksjalnej (rys. 4.29b).

4.4 GEOMETRIA MASKI A ZJAWISKO PASOŻYTNICZEGO MASKOWANIA

W celu określenia wpływu geometrii maski na rozwój pasożytniczej warstwy maskującej SiO_xN_y przeprowadzono selektywną epitaksję GaN z wykorzystaniem mniejszościowej maski paskowej SiO_2 o szerokości 5 μm , 10 μm , 20 μm i 40 μm rozdzielonej oknami o szerokości zmieniającej się w zakresie od 5 μm do 160 μm . Ciśnienie w komorze reaktora epitaksjalnego zmieniano w zakresie od 250 hPa do 1000 hPa. Na rysunku 4.30. przedstawiono nieliniową zależność między szerokością obszaru pasożytniczego maskowania a szerokością maski SiO_2 $DFW = f(m)$. Maska o większej objętości może być traktowana jako wydajniejsze źródło dyfundujących molekuł odpowiedzialnych za formowanie się pasożytniczej warstwy SiO_xN_y . Jednakże, wraz z rosnącą szerokością paska SiO_2 , odległość od środka do krawędzi maski może przekraczać długość drogi dyfuzji produktów rozpadu maski, które w rezultacie zostaną ponownie wbudowane w strukturę tlenku krzemu lub usunięte z komory reaktora epitaksjalnego. Jeżeli tymi związkami są dyfundujące w fazie gazowej cząsteczki SiO , to po ich adsorpcji na powierzchni maski SiO_2 mogłoby nastąpić ponowne utlenienie w parze wodnej wydostającej się przez mikropory w warstwie tlenkowej⁸:

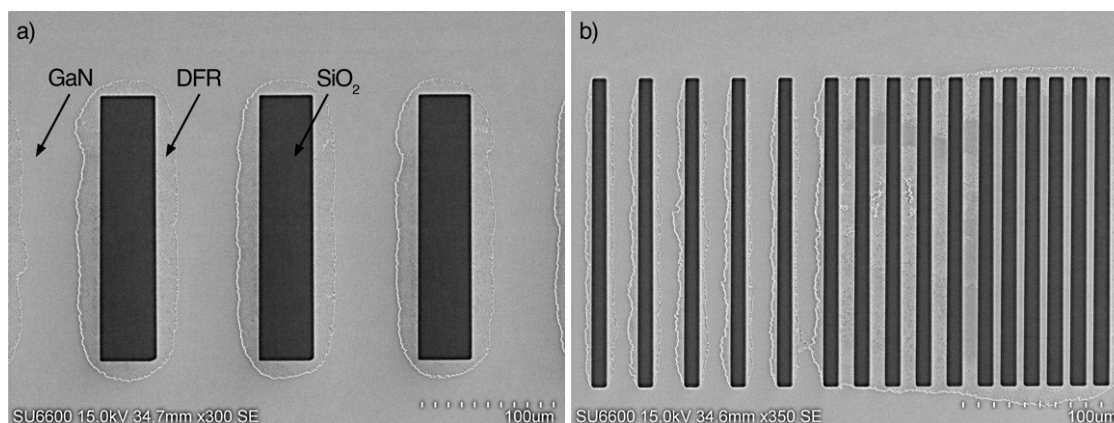


Rysunek 4.30. Szerokość obszaru pasożytniczego maskowania w funkcji szerokości maski $DFW = f(m)$. Zmienne ciśnienie w komorze reaktora p ($w = 160 \mu\text{m}$, $T = 1045^\circ\text{C}$, $\frac{n_V}{n_{III}} = 1000 \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$) [21]

8 zob. równania (3.10)–(3.12)

W rezultacie obserwowane jest ograniczenie rozwoju pasożytniczej warstwy maskującej ze wzrostem szerokości maski paskowej SiO_2 . Efekt ten nie zależy od ciśnienia w komorze reaktora epitaksjalnego. Widoczne jest natomiast zwiększanie się powierzchni warstwy pasożytniczej ze wzrostem ciśnienia, co może wynikać z przyspieszonej adsorpcji dyfundujących cząsteczek SiO w obszarze okna⁹.

Na rysunku 4.31. przedstawiono obraz SEM fragmentu powierzchni próbki zawierającej warstwę GaN o nominalnej grubości 200 nm, osadzoną selektywnie z wykorzystaniem maski SiO_2 w temperaturze 1045°C , przy ciśnieniu 350 hPa i stosunku molowym amoniaku do trimetylogalu wynoszącym $1000 \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$. Widoczny jest obszar pasożytniczego maskowania uformowany wokół pasków SiO_2 . Na rysunku 4.31a maska ma szerokość $40 \mu\text{m}$, a poszczególne paski SiO_2 oddalone są od siebie o $80 \mu\text{m}$. W tym wypadku średnia szerokość obszaru pasożytniczego maskowania wynosi $16 \mu\text{m}$. Na rysunku 4.31b maska ma szerokość $10 \mu\text{m}$ i jest rozdzielona oknami o szerokości odpowiednio $20 \mu\text{m}$, $10 \mu\text{m}$ oraz $5 \mu\text{m}$, natomiast średnia szerokość obszaru pasożytniczego maskowania wynosi $6 \mu\text{m}$. Dla współczynnika wypełnienia maski $\theta \leq 0,5$ zachodzi koalescencja sąsiadujących pasożytniczych warstw SiO_xN_y (rys. 4.31b), co skutkuje zatrzymaniem wzrostu GaN na całej powierzchni okna.

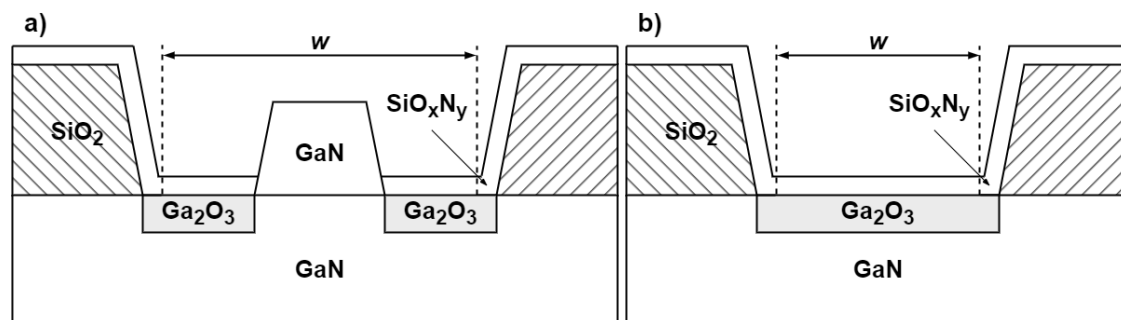


Rysunek 4.31. Obszar pasożytniczego maskowania (DFR) uformowany w trakcie procesu selektywnej epitaksji GaN ($T = 1045^\circ\text{C}$, $p = 350 \text{ hPa}$, $\frac{n_{\text{V}}}{n_{\text{III}}} = 1000 \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$) (obraz SEM) [22]:

- (a) maska SiO_2 o szerokości $40 \mu\text{m}$, rozdzielona oknem o szerokości $80 \mu\text{m}$;
- (b) maska SiO_2 o szerokości $10 \mu\text{m}$, rozdzielona oknami o szerokości $20 \mu\text{m}$, $10 \mu\text{m}$ i $5 \mu\text{m}$

Na rysunku 4.32. przedstawiono schemat warstwowy struktur wytworzonych w trakcie selektywnej epitaksji GaN z wykorzystaniem maski SiO_2 , wokół której powstała pasożytnicza warstwa maskująca. Dla dostatecznie gęstych wzorów maski (mała wartość współczynnika wypełnienia) zachodzi koalescencja sąsiadujących pasożytniczych warstw maskujących SiO_xN_y , ponieważ szerokość obszaru pasożytniczego maskowania przekracza odległość od krawędzi maski do środka okna. W przeciwnym razie wyspa GaN jest selektywnie osadzana między sąsiednimi paskami maski SiO_2 .

⁹ szczegółowy model rozwoju warstwy pasożytniczej w funkcji parametrów procesu SA-MOVPE przedstawiono w rozdziale 5.



Rysunek 4.32. Schemat warstwowy struktur wytworzonych w trakcie selektywnej epitaksji GaN z wykorzystaniem maski SiO₂, wokół której uformowała się pasożytnicza warstwa maskująca (schemat ideowy) [22]:

(a) duży współczynnik wypełnienia maski skutkujący wzrostem wyspy GaN między sąsiadującymi paskami SiO₂ ($DFW < 0,5w$);

(b) mały współczynnik wypełnienia maski skutkujący koalescencją sąsiadujących warstw SiO_xN_y ($DFW > 0,5w$)

4.5 PODSUMOWANIE

Profil epitaksjalnych struktur AIIIN, wytwarzanych techniką SA-MOVPE, zależy od relacji między efektywną długością drogi dyfuzji reagentów metaloorganicznych a szerokością okna w warstwie maskującej. Jeżeli efektywna długość drogi dyfuzji reagentów jest mniejsza niż planarne wymiary okna, to obserwowane jest zwiększone nagromadzenie materiału epitaksjalnego przy krawędzi maski. Zjawisko to nosi nazwę efektu krawędziowego, a jego wpływ na profil wytwarzanych struktur można w ograniczonym zakresie minimalizować zmniejszając powierzchnię warstwy maskującej. **Otrzymanie jednorodnego frontu krystalizacji dla ustalonej szerokości okna jest jednakże możliwe wyłącznie przez zmianę długości drogi dyfuzji reagentów w fazie gazowej**, czego nie można osiągnąć przez modyfikację geometrii warstwy maskującej. Wykazano, że orientacja krystalograficzna okien w warstwie maskującej względem podłoża nie ma istotnego wpływu na szybkość wzrostu i profil warstw epitaksjalnych o grubości mniejszej niż grubość otaczającej maski.

W zależności od stopnia pokrycia powierzchni podłoża warstwą maskującą wyróżnia się maski mniejszościowe i większościowe. W związku ze skończoną długością drogi dyfuzji reagentów gazowych, maski większościowe nie umożliwiają osiągnięcia większych szybkości wzrostu struktur epitaksjalnych niż maski mniejszościowe. Ich stosowanie wiąże się natomiast ze zwiększonym prawdopodobieństwem spontanicznej krystalizacji materiału epitaksjalnego na powierzchni warstwy maskującej, prowadzącej do obniżenia wydajności procesu SA-MOVPE. Obniżenie wydajności procesu obserwowane jest również podczas zmniejszania współczynnika wypełnienia maski. Wraz ze wzrostem koncentracji objętościowej reagentów gazowych nad odsłoniętymi obszarami podłoża szybkość heterogenicznych reakcji powierzchniowych zaczyna mieć coraz większy wpływ na dynamikę wzrostu struktur AIIIN, co w skrajnym wypadku może prowadzić do zmiany trybu wzrostu warstwy epitaksjalnej.

Poza efektem krawędziowym geometria warstwy maskującej ma wpływ na zmianę szybkości wzrostu struktur epitaksjalnych. Współczynnik przyspieszenia wzrostu, stanowiący stosunek szybkości selektywnego osadzania warstwy epitaksjalnej do szybkości osadzania nieselektywnego, rośnie nieliniowo w funkcji szerokości maski, co wynika ze skończonej długości drogi dyfuzji związków metaloorganicznych w fazie gazowej. Dla szerokich okien natomiast, których wymiary planarne przekraczają długość drogi dyfuzji, współczynnik przyspieszenia wzrostu na środku struktury jest bliski jedności. Z dyfuzyjnego charakteru transportu masy w obszar okien wynika

również tzw. zjawisko superpozycji maski, którego skutkiem jest zależność wysokości wytwarzanych struktur przyrzędowych od położenia w matrycach o relatywnie małym współczynniku wypełnienia maski. Im większe zagęszczenie struktur na powierzchni podłoża, tym większe różnice wysokości w stosunku do struktur izolowanych. **Możliwe jest zatem modulowanie grubości, a w wypadku materiałów wieloskładnikowych również składu pierwiastkowego, warstw epitaksjalnych leżących w zasięgu drogi dyfuzji reagentów gazowych, zmieniając geometrię układu warstw maskujących.** Szacowanie wysokości struktur, na które wpływ ma efekt superpozycji maski na podstawie wysokości struktur izolowanych, osadzonych w jednakowych warunkach procesu MOVPE, jest możliwe przez zastosowanie liniowego modelu zastępczego dla układu wielokrotnych warstw maskujących.

Geometria warstwy maskującej ma wpływ na rozmiar obszaru pasożytniczego maskowania. Większa maska jest wydajniejszym źródłem molekuł odpowiedzialnych za formowanie się pasożytniczej warstwy SiO_xN_y , natomiast rozmiar okna determinuje koalescencję sąsiadujących masek pasożytniczych.

WPLYW WYBRANYCH PARAMETRÓW PROCESU MOVPE NA SELEKTYWNY WZROST STRUKTUR AIIIN

Kolejnym korkiem w projektowaniu procesu selektywnej epitaksji związków AIIIN na częściowo zamaskowanym podłożu, po doborze materiału i geometrii warstwy maskującej, jest określenie warunków panujących w komorze reaktora epitaksjalnego. Do najważniejszych parametrów MOVPE, determinujących wzrost struktur przyrzadowych, należy zaliczyć natężenie przepływu reagentów i gazu nośnego, stosunek molowy reagentów, temperaturę podłoża oraz ciśnienie. Wartości graniczne poszczególnych parametrów wynikają zarówno z możliwości aparatury technologicznej (pompy, grzejnika oporowego, regulatorów przepływu masowego), jak i zjawisk zachodzących w komorze reaktora, wśród których należy wyróżnić pirolizę reagentów gazowych i reakcje rodnikowe, formowanie się adduktów kwasowo-zasadowych Lewisa, zardziowanie materiału epitaksjalnego na powierzchni maski, termiczną dekompozycję i azotowanie materiału maski, dyfuzję reagentów w fazie gazowej i po powierzchni podłoża czy dysocjację gazu nośnego. Wodór, stosowany jako gaz nośny w epitaksji azotku galu, trawi osadzoną warstwę epitaksjalną. Skutkuje to spowolnieniem wzrostu struktur przyrzadowych. Jednakże w procesie selektywnej epitaksji na częściowo zamaskowanym podłożu zwiększenie natężenia przepływu H_2 umożliwia poprawę selektywności wzrostu struktur AIIIN w wyniku trawienia polikrystalicznego materiału epitaksjalnego osadzonego na masce. Konsekwencją jest zwiększenie gradientu prekursorów gazowych nad zamaskowanymi i odsłoniętymi obszarami podłoża, co przekłada się na wzrost współczynnika GRE [51, 52] i na zmianę profilu osadzonej struktury przyrzadowej.

W rozwiązaniach hybrydowych można łączyć różne techniki selektywnej epitaksji, jeżeli nie jest możliwe osiągnięcie optymalnych warunków wzrostu warstwy przez zmianę parametrów procesu MOVPE, takich jak temperatura podłoża czy ciśnienie w komorze reaktora. Oświetlenie podłoża wiązką laserową w trakcie procesu selektywnej epitaksji na częściowo zamaskowanym podłożu może prowadzić do aktywacji procesu rozpadu reagentów w fazie gazowej lub reagentów zaadsorbowanych na jego powierzchni. Przyspieszona piroliza skutkuje wzrostem szybkości osadzania warstwy epitaksjalnej, jeżeli proces prowadzony jest w trybie wzrostu ograniczonego kinetyką heterogenicznych reakcji powierzchniowych, co może doprowadzić do zmiany trybu wzrostu na ograniczony szybkością transportu masy w obszar okien w warstwie maskującej. W wypadku fotodysocjacji prekursorów epitaksji w fazie gazowej, zmianie ulega efektywna długość drogi dyfuzji prekursorów, co przekłada się na zmianę profilu osadzanych struktur. Wraz z postępującą pirolizą związków metaloorganicznych uwalniane są rodniki metylowe, zmniejszając masę molową reagentów. Zgodnie z teorią Chapmanna-Enskoga dyfuzyjność jest odwrotnie proporcjonalna do pierwiastka z masy molowej związku [110, 149]. Oznacza to, że wraz z dekompozycją związków metaloorganicznych rośnie ich dyfuzyjność w wodorze¹, a co za tym idzie zwiększa się efektywna długość drogi dyfuzji, prowadząc do bardziej równomiernego wzrostu warstwy epitaksjalnej na niezamaskowanych obszarach podłoża. Aktywacja opisanych zjawisk jest uwarunkowana długością fali promieniowania laserowego [76].

¹ zob. tabela B.1

W ramach pracy określono wpływ wybranych parametrów procesu MOVPE na selektywny wzrost azotku galu. Zbadano zależność między temperaturą, ciśnieniem i stosunkiem molowym reagentów a profilem osadzanych struktur epitaksjalnych oraz stabilnością warstwy maskującej SiO_2 wytworzonej techniką PECVD. Korzystając z metod modelowania numerycznego oszacowano efektywną długość drogi dyfuzji reagentów metaloorganicznych w funkcji temperatury, ciśnienia i stosunku molowego reagentów. W tym celu na podłożu szafirowym naniesiono bufor GaN o grubości $\sim 2 \mu\text{m}$ tak, jak na rysunku 2.16. Na tak przygotowanym podłożu techniką PECVD osadzono mniejszościową maskę paskową SiO_2 o długości $200 \mu\text{m}$ i grubości 500 nm . Szerokość poszczególnych pasków zmieniano w zakresie od $5 \mu\text{m}$ do $40 \mu\text{m}$, podczas gdy odległość między nimi wynosiła od $20 \mu\text{m}$ do $160 \mu\text{m}$. Następnie przeprowadzono selektywną epitaksję warstwy GaN o nominalnej grubości 200 nm . Temperaturę podłoża zmieniano w zakresie od 990°C do 1100°C ; ciśnienie w komorze reaktora w zakresie od 50 hPa do 1000 hPa ; natomiast stosunek molowy amoniaku do trimetylogalu w zakresie od $1000 \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$ do $5100 \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$, zmieniając natężenie przepływu reagentów przez głowicę homogenizującą. Warstwa maskująca wykazała stuprocentową selektywność niezależnie od parametrów procesu, co można tłumaczyć względnie małą powierzchnią zamaskowanego podłoża. Nie zaobserwowano lateralnego narostu warstwy epitaksjalnej na maskę. Po usunięciu maski w roztworze BHF, zmierzono poprzeczny profil wytworzonych struktur techniką profilometrii optycznej.

W celu przeprowadzenia ilościowej analizy wpływu poszczególnych parametrów procesu MOVPE na profil wytworzonych struktur, wprowadzono pojęcie czułości współczynnika wzrostu krawędziowego, zdefiniowanego jako pochodna cząstkowa współczynnika EGF po parametrze X dla stałej szerokości okna w i maski m , zgodnie z równaniem (5.1).

$$s = \left. \frac{\partial EGF}{\partial X} \right|_{w, m = \text{const}} \quad (5.1)$$

W szczególności wyróżniono czułość termiczną s_T , określoną równaniem (5.2) oraz czułość baryczną s_p , określoną równaniem (5.3).

$$s_T = \left. \frac{\partial EGF}{\partial T} \right|_{w, m = \text{const}} \quad (5.2)$$

$$s_p = \left. \frac{\partial EGF}{\partial p} \right|_{w, m = \text{const}} \quad (5.3)$$

W związku ze skończoną liczbą przeprowadzonych pomiarów, wartość pochodnej została przybliżona metodą centralnych różnic skończonych, bazujących na rozwinięciu funkcji $EGF = f(X)$ w szereg Taylora:

$$\frac{\partial EGF}{\partial X} = \begin{cases} \frac{-EGF(x_{i+2}) + 8EGF(x_{i+1}) - 8EGF(x_{i-1}) + EGF(x_{i-2}))}{12\Delta x} + O(\Delta x^4), & \text{gdy } \text{card}(X) = 5 \\ \frac{EGF(x_{i+1}) - EGF(x_{i-1}))}{2\Delta x} + O(\Delta x^2), & \text{gdy } \text{card}(X) = 3, \end{cases}$$

gdzie $O(\Delta x^n)$ stanowi błąd obcięcia rzędu n .

5.1 WPLYW TEMPERATURY NA SELEKTYWNY WZROST STRUKTUR AIIIN

Większość zjawisk zachodzących zarówno w fazie gazowej, jak i w rosnącej warstwie epitaksjalnej jest aktywowana temperaturowo. Rozkład temperatury w komorze reaktora epitaksjalnego przede wszystkim determinuje stopień pirolizy związków metaloorganicznych, w tym adduktów kwasowo-zasadowych Lewisa, powstałych w wyniku pasożytniczych reakcji między reagentami V i III grupy głównej układu okresowego pierwiastków. Homogeniczne reakcje w fazie gazowej mogą prowadzić do powstawania oligomerów $[(CH_3)_2M:NH_2]_n$ ($M=Ga, Al, In$) o dużej masie cząsteczkowej [50, 54, 58, 60]. Gradient temperatury między powierzchnią głowicy homogenizującej a podłożem, występujący w reaktorach z przepływem stagnacyjnym, jest przyczyną termodyfuzji i osadzania się oligomerów na chłodzonych powierzchniach komory reaktora. Prowadzi to do zmiany rozkładu koncentracji reagentów gazowych i szybkości wzrostu struktury przyrządowej [45, 58, 61, 66, 86].

Prekursory zaadsorbowane na podłożu mogą dyfundować po powierzchni, desorbować i poruszać się w fazie gazowej lub zostać wbudowane w rosnącą warstwę krystaliczną. Szybkość reakcji powierzchniowych jest silnie zależna od temperatury², czego konsekwencją jest wyodrębnienie trzech trybów wzrostu struktur AIIIN w technologii MOVPE. W niskich temperaturach krystalizacja ograniczona jest kinetyką heterogenicznych reakcji na powierzchni podłoża, zależnych od stopnia rozkładu reagentów gazowych. Wysokotemperaturowy proces epitaksji jest uwarunkowany zjawiskami termodynamicznymi, takimi jak termiczny rozkład czy trawienie warstwy epitaksjalnej w gazie nośnym. Osadzanie struktur przyrządowych w warunkach zwiększonej temperatury poprawia ich jakość krystaliczną w związku z dwuwymiarowym wzrostem warstwy epitaksjalnej, spowodowanym przyspieszoną koalescencją [13]. W zakresie temperatury między 950°C a 1110°C szybkość krystalizacji materiału epitaksjalnego zmienia się nieznacznie [54, 58, 70]. Jest to zakres temperatury, w którym wzrost struktur epitaksjalnych jest ograniczony szybkością transportu reagentów gazowych na powierzchnię podłoża.

W procesie epitaksji struktur AIIIN na częściowo zamaskowanym podłożu temperatura ma wpływ na selektywność warstwy maskującej. Zmiany morfologii powierzchni, jak również odkształcenia i defekty mechaniczne powstałe w wyniku różnic współczynników rozszerzalności cieplnej osadzanego materiału i podłoża, wpływają na wartość współczynnika przylgnięcia η . Z reguły konsekwencją tych zjawisk jest zwiększona szybkość adsorpcji reagentów i zmniejszenie selektywności maski. Z drugiej strony, pasożytniczej krystalizacji materiału epitaksjalnego na powierzchni maski można przeciwdziałać zwiększając szybkość desorpcji zaadsorbowanych reagentów gazowych. Stała szybkości desorpcji k_d wyrażona jest wzorem (5.4) [38].

$$k_d = \tau^{-1}, \quad (5.4)$$

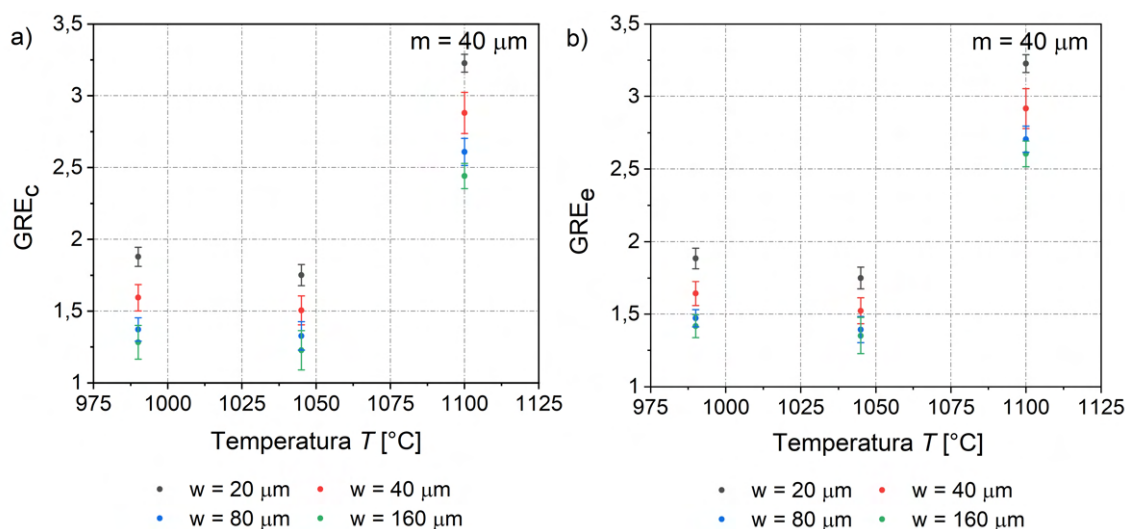
gdzie τ – średni czas przebywania zaadsorbowanych molekuł na powierzchni podłoża. Z zależności (5.4) wynika, że stała szybkości desorpcji gwałtownie rośnie z temperaturą podłoża T :

$$k_d \propto \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right),$$

gdzie E_A – energia aktywacji procesu desorpcji; R – uniwersalna stała gazowa. Stopień pokrycia powierzchni maski molekułami adsorbentu zależy od bilansu strumieni adsorpcji i desorpcji reagentów gazowych w określonych warunkach procesu MOVPE. W wysokotemperaturowym procesie epitaksji nadrzędne znaczenie ma desorpcja, w wyniku czego wraz ze wzrostem temperatury podłoża maleje liczba obsadzonych centrów nukleacji na powierzchni maski.

² zob. równanie (2.30)

Na rysunku 5.1. przedstawiono zależność współczynnika przyspieszenia wzrostu od temperatury podłoża $GRE = f(T)$, wyznaczonego na środku (rys. 5.1a) i przy krawędzi struktury epitaksjalnej (rys. 5.1b). Współczynnik GRE nieznacznie maleje w przedziale temperatury 990°C–1045°C. Debald [13] również zaobserwował spowolnienie wzrostu GaN w tym przedziale temperatury, co tłumaczył wzrostem szybkości trawienia warstwy epitaksjalnej w wodorze. Dalszy wzrost temperatury osadzania warstwy epitaksjalnej skutkuje gwałtownym wzrostem GRE zarówno na środku, jak i przy krawędzi maski, co sugeruje wzrost koncentracji objętościowej związków metaloorganicznych nad powierzchnią okna w warstwie maskującej.

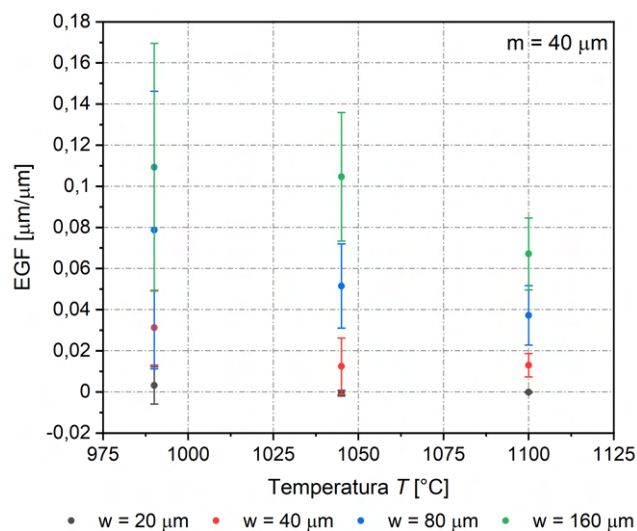


Rysunek 5.1. Współczynnik przyspieszenia wzrostu struktury epitaksjalnej w funkcji temperatury podłoża $GRE = f(T)$. Zmienna szerokość okna w ($m = 40 \mu\text{m}$, $p = 50 \text{ hPa}$, $\frac{n_V}{n_{III}} = 1000 \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$, $S = 1$) [prace własne]:
 (a) na środku struktury epitaksjalnej;
 (b) przy krawędzi struktury epitaksjalnej

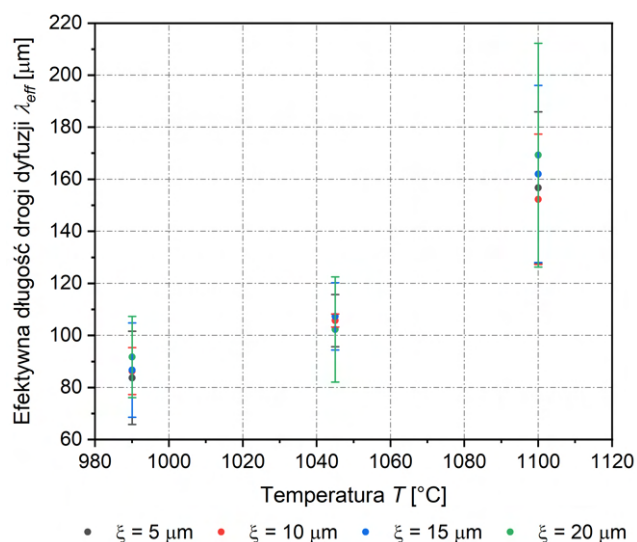
Na rysunku 5.2. przedstawiono zależność współczynnika wzrostu krawędziowego od temperatury podłoża $EGF = f(T)$. Z otrzymanej charakterystyki wynika, że ze wzrostem temperatury maleje wpływ efektów krawędziowych na profil wytworzonych struktur. Dla okna o szerokości 160 μm zwiększenie temperatury o 110°C poskutkowało zmniejszeniem się względnej różnicy wysokości struktury przy krawędzi i na środku okna o 50% po uśrednieniu, natomiast czułość termiczna współczynnika wzrostu krawędziowego wyniosła $-6,07 \cdot 10^{-4} \frac{\mu\text{m}}{\mu\text{m} \cdot \text{C}}$. Oznacza to, że wzrost temperatury podłoża o 1°C skutkował zmniejszeniem względnej różnicy wysokości struktury przy krawędzi i na środku okna o $6,07 \cdot 10^{-4} \frac{\mu\text{m}}{\mu\text{m}}$. W celu analizy zjawisk mających wpływ na zmianę profilu struktur GaN przeprowadzono symulacje numeryczne selektywnego wzrostu z wykorzystaniem modelu dyfuzji w fazie gazowej jako dominującego mechanizmu transportu masy w obszar okien w warstwie maskującej³. Dopasowanie wyników symulacji do zmierzonych profili umożliwiło oszacowanie efektywnej długości drogi dyfuzji reagentów metaloorganicznych w funkcji temperatury podłoża $\lambda_{eff} = f(T)$ (rys. 5.3). Efektywna długość drogi dyfuzji reagentów rośnie nieliniowo wraz ze wzrostem temperatury podłoża. W konsekwencji obserwowany jest bardziej jednorodny rozkład materiału epitaksjalnego w oknach w warstwie maskującej, co znajduje potwierdzenie na charakterystyce 5.2. Dłuższa droga dyfuzji reagentów w fazie gazowej odpowiada mniejszej różnicy wysokości między krawędzią a środkiem osadzanych struktur przyrządowych, jak i większej koncentracji objętościowej związków metaloorganicznych dyfundujących z zamaskowanych fragmentów podłoża w obszar okien. Analogiczny trend zmian efektywnej

³ więcej o metodach modelowania numerycznego procesu SA-MOVPE w rozdziale 6.

długości drogi dyfuzji związków metaloorganicznych w przedziale temperatury 1000°C–1100°C uzyskał Shioda prowadząc selektywną epitaksję GaN przy ciśnieniu 100 hPa [8]. Ponieważ błąd metody wynikający z pominięcia udziału dyfuzji powierzchniowej w transporcie masy jest trudny do oszacowania, dopasowanie wyników symulacji do zmierzonych profili powtórzono kilkakrotnie, każdorazowo wykluczając przykrawędziowy obszar struktury o innej szerokości (ξ). Zgodnie z literaturą przedmiotu dyfuzja powierzchniowa może mieć wpływ na profil struktur epitaksjalnych w odległości kilkunastu mikrometrów od krawędzi maski [8, 52, 87, 88, 91]. Mając to na uwadze zmieniano szerokość wykluczonego obszaru przykrawędziowego w zakresie $5 \mu\text{m} \leq \xi \leq 20 \mu\text{m}$. Oszacowane tą metodą długości drogi dyfuzji reagentów różnią się o nie więcej niż 8% i wykazują zbieżny trend zmian w funkcji temperatury osadzania azotku galu.



Rysunek 5.2. Współczynnik wzrostu krawędziowego w funkcji temperatury podłoża $EGF = f(T)$. Zmienna szerokość okna w ($m = 40 \mu\text{m}$, $p = 50 \text{ hPa}$, $\frac{n_V}{n_{III}} = 1000 \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$, $S = 1$) [prace własne]



Rysunek 5.3. Efektywna długość drogi dyfuzji reagentów metaloorganicznych w fazie gazowej w funkcji temperatury podłoża $\lambda_{eff} = f(T)$. Wartości oszacowane przez dopasowanie wyników symulacji numerycznej do profili struktur GaN osadzonych selektywnie. Zmienna szerokość wykluczonego obszaru przykrawędziowego ξ ($w = 160 \mu\text{m}$, $m = 40 \mu\text{m}$, $p = 50 \text{ hPa}$, $\frac{n_V}{n_{III}} = 1000 \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$, $S = 1$) [prace własne]

Jak wykazano w trakcie badań nad wpływem materiału maski na selektywny wzrost struktur AIIIN, temperatura warunkuje również strukturę wewnętrzną i skład chemiczny warstw maskujących, co jest szczególnie istotne w wypadku masek dielektrycznych osadzanych techniką PECVD. Zaobserwowano rekrytalizację tlenku krzemu, prowadzącą do zmiany porowatości, chropowatości powierzchni, jak i segregacji faz z wydzieleniem nanoklastrów krzemu. Ponadto maski SiO_x i SiN_x ulegają termicznemu rozkładowi, a powstałe związki mogą desorbować z powierzchni maski. Maski SiO_2 reaguje również z gazami procesowymi. Wodór, stosowany jako gaz nośny, trawi zarówno maskę, jak i warstwę epitaksjalną, natomiast amoniak prowadzi do wbudowywania się azotu w sieć SiO_2 . Wymienione zjawiska są aktywowane temperaturowo. Średnia energia aktywacji międzywęzłowej dyfuzji amoniaku w sieć SiO_2 została oszacowana na 0,5 eV, podczas gdy energia aktywacji reakcji chemicznej między cząsteczkami SiO_2 i NH_3 wyniosła 0,8 eV [122]. Stała szybkości azotowania k_{cn} sieci SiO_2 jest silniej zależna od temperatury niż dyfuzyjność amoniaku D_{NH_3} . Wzrost temperatury skutkuje zmniejszeniem drogi wymiany atomowej N-O, opisanej równaniem (5.5), przy jednoczesnym wzroście szybkości azotowania powierzchni maski.

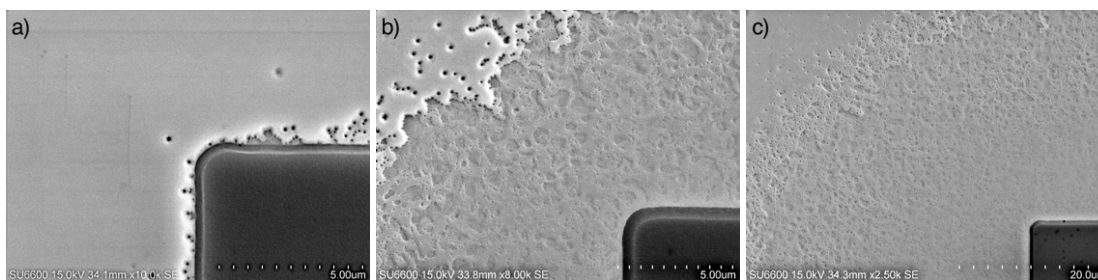
$$x_0 = \sqrt{D_{\text{NH}_3} k_{cn}^{-1}} \quad (5.5)$$

Poniżej temperatury 800°C długość drogi wymiany atomowej jest praktycznie stała w trakcie azotowania tlenku, w wyniku czego koncentracja azotu wbudowanego w sieć SiO_2 jest proporcjonalna do czasu azotowania [122]. Oznacza to, że dla dostatecznie krótkich czasów azotowania przemiana tlenku krzemu w tlenoazotek krzemu może być zaniedbana. W temperaturze 1100°C proces azotowania jest na tyle gwałtowny, aby doszło do wysycenia powierzchni maski azotem w wyniku rozwoju bariery dyfuzyjnej, zmniejszenia reaktywności materiału oraz wzrostu szybkości odtwarzania cząsteczek amoniaku [122]. Zgodnie z literaturą przedmiotu, zmiana temperatury w zakresie od 700°C do 1100°C przy ciśnieniu atmosferycznym odpowiada zmniejszeniu się drogi wymiany atomowej N-O z 148 nm do 39 nm dla czasu azotowania wynoszącego 300 s [122]. Należy zauważyć, że właściwa głębokość azotowania maski SiO_2 jest przynajmniej kilkukrotnie większa od długości drogi wymiany atomowej N-O, co zostało potwierdzone przez symulacje numeryczne⁴, opisane szczegółowo w rozdziale 6.

Na rysunku 5.4. przedstawiono obrazy SEM fragmentów powierzchni obszaru pasożytniczego maskowania uformowanego wokół maski SiO_2 o szerokości 20 μm przy ciśnieniu 800 hPa, stosunku molowym amoniaku do trimetylogalu równym 1000 $\frac{\text{mol}}{\text{mol}}$ i zmiennej temperaturze podłoża: 990°C (5.4a), 1045°C (5.4b), 1070°C (5.4c). Średnia szerokość obszaru pasożytniczego maskowania w temperaturze 990°C wynosi 0,97 μm . Widoczna jest wyraźna granica między osadzoną warstwą GaN a pasożytniczą warstwą SiO_xN_y . Wraz ze wzrostem temperatury szerokość obszaru pasożytniczego maskowania powiększa się do 14 μm w 1045°C i 40 μm w 1070°C. Front krystalizacji GaN przybiera profil schodkowy a warstwa SiO_xN_y przechodzi stopniowo w warstwę epitaksjalną. Może to świadczyć o dyfuzyjnym charakterze zjawiska pasożytniczego maskowania.

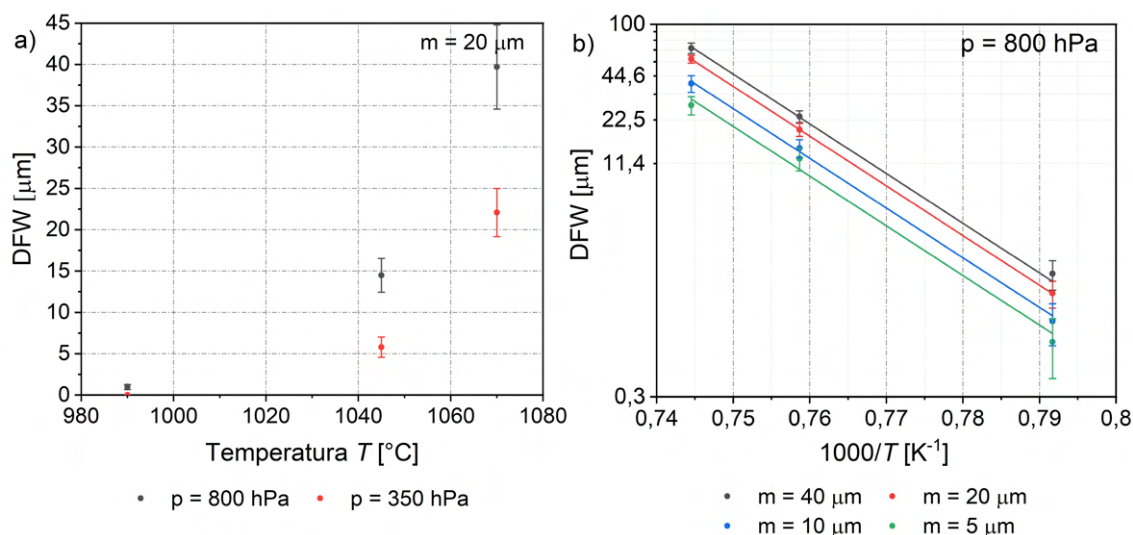
Zależność między szerokością obszaru pasożytniczego maskowania a temperaturą osadzania GaN dla dwóch różnych wartości ciśnienia w komorze reaktora (350 hPa i 800 hPa) została przedstawiona na rysunku 5.5a. Efekt pasożytniczego maskowania nie został zaobserwowany podczas epitaksji przy ciśnieniu 350 hPa i temperaturze 990°C, co wskazuje, że zjawisko jest aktywowane temperaturowo. Powierzchnia warstwy SiO_xN_y powiększa się wraz ze wzrostem temperatury, niezależnie od ciśnienia panującego w komorze reaktora. Ta obserwacja wskazuje, że formowanie się pasożytniczej warstwy maskującej jest zależne od koncentracji azotu zgromadzonego w przypowierzchniowej warstwie maski SiO_2 . Rozwój obszaru pasożytniczego maskowania można wyjaśnić na podstawie dyfuzji powierzchniowej produktów rozkładu tlenku krzemu po azotowa-

⁴ zob. rys 6.15



Rysunek 5.4. Obszar pasożytniczego maskowania uformowany wokół maski SiO_2 podczas selektywnej epitaksji GaN ($m = 40 \mu\text{m}$, $p = 800 \text{ hPa}$, $\frac{n_V}{n_{III}} = 1000 \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$) (obraz SEM) [23]:
(a) $T = 990^\circ\text{C}$; (b) $T = 1045^\circ\text{C}$; (c) $T = 1070^\circ\text{C}$

niu w amoniaku. Wzrost temperatury przyspiesza wbudowywanie się azotu w sieć tlenku krzemu, ale również zwiększa dyfuzyjność molekuł tworzących pasożytniczą warstwę maskującą [150], prowadząc do poszerzenia warstwy SiO_xN_y . Na rysunku 5.5b przedstawiono szerokość obszaru pasożytniczego maskowania w funkcji odwrotności temperatury (zależność Arrheniusa) dla czterech różnych szerokości maski SiO_2 ($5 \mu\text{m}$, $10 \mu\text{m}$, $20 \mu\text{m}$, $40 \mu\text{m}$) i stałego ciśnienia 800 hPa . Na podstawie otrzymanej charakterystyki wyznaczono energię aktywacji formowania obszaru pasożytniczego maskowania na $6,7 \text{ eV}$.



Rysunek 5.5. Zależność szerokości obszaru pasożytniczego maskowania, uformowanego wokół maski SiO_2 podczas selektywnej epitaksji GaN, od temperatury ($\frac{n_V}{n_{III}} = 1000 \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$) [23]:
(a) $DFW = f(T)$; stała szerokość maski $m = 20 \mu\text{m}$; zmienne ciśnienie w komorze reaktora p ;
(b) $\ln(DFW) = f(T^{-1})$; stałe ciśnienie w komorze reaktora $p = 800 \text{ hPa}$; zmienna szerokość maski m

5.2 WPLYW CIŚNIENIA NA SELEKTYWNY WZROST STRUKTUR AIIIN

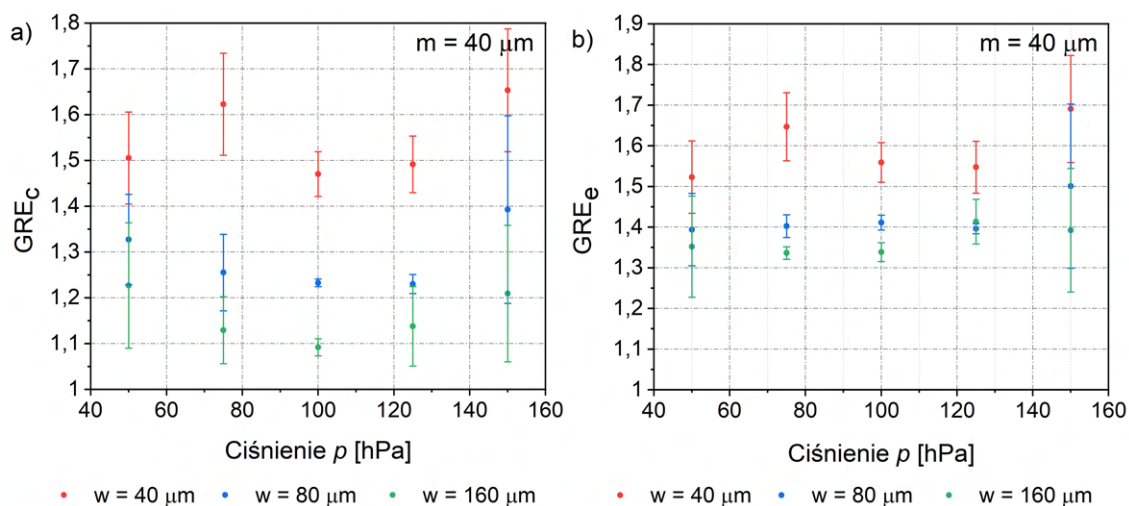
Dyfuzyjność reagentów gazowych jest odwrotnie proporcjonalna do ciśnienia. Wynika z tego, że przy stałym natężeniu przepływu reagentów przez głowicę homogenizującą wzrost ciśnienia w komorze reaktora spowoduje proporcjonalne zmniejszenie grubości warstwy granicznej⁵. Ponieważ wzrośnie również koncentracja objętościowa reagentów metaloorganicznych nad warstwą graniczną⁶, obserwowana będzie przyspieszona krystalizacja osadzanego związku. Wzrost ciśnienia i towarzyszące mu zmniejszenie dyfuzyjności reagentów wiążą się ze zwiększeniem częstotliwości zderzeń międzycząsteczkowych w komorze reaktora. W wypadku stosowania wodoru jako gazu nośnego skutkuje to przyspieszeniem rozkładu związków metaloorganicznych na drodze łańcuchowej reakcji substytucji rodnikowej. Z drugiej strony sprzyja to syntezie adduktów kwasowo-zasadowych Lewisa w wyniku pasożytniczych reakcji między reagentami III i V grupy głównej układu okresowego pierwiastków. W celu ograniczenia wpływu pasożytniczych reakcji między reagentami w fazie gazowej na wzrost struktury epitaksjalnej, proces MOVPE związków AIIIN prowadzony jest najczęściej w warunkach obniżonego ciśnienia (< 100 hPa). Niskie ciśnienie skutkuje także spowolnieniem procesu adsorpcji reagentów, co w wypadku selektywnej epitaksji przeciwdziała spontanicznej krystalizacji materiału epitaksjalnego na powierzchni maski.

Na rysunku 5.6. przedstawiono zależność współczynnika przyspieszenia wzrostu od ciśnienia w komorze reaktora $GRE = f(p)$, wyznaczonego na środku (rys. 5.6a) i przy krawędzi struktury epitaksjalnej (rys. 5.6b). Z otrzymanych charakterystyk wynika, że w zakresie ciśnienia od 50 hPa do 125 hPa obserwowane jest spowolnienie wzrostu na środku struktury epitaksjalnej, podczas gdy wysokość struktury mierzona przy krawędzi maski nie zmienia się w sposób istotny. Wzrost ciśnienia skutkuje zmniejszeniem dyfuzyjności reagentów, a co za tym idzie zmniejszeniem efektywnej długości drogi dyfuzji w fazie gazowej. To z kolei przekłada się na mniejszą koncentrację objętościową związków metaloorganicznych na środku struktury. Spowolnienie wzrostu jest tym większe im szersze jest okno w warstwie maskującej. Wartości współczynnika przyspieszenia wzrostu wyznaczone z profili struktur osadzonych przy ciśnieniu 150 hPa obarczone są dużym błędem statystycznym, który może wynikać z przyspieszenia pasożytniczych reakcji w fazie gazowej, prowadzących do formowania się adduktów kwasowo-zasadowych Lewisa. Zmiany współczynnika przyspieszenia wzrostu w funkcji ciśnienia są odzwierciedlone w wartościach współczynnika wzrostu krawędziowego (rys. 5.7). Wraz ze wzrostem ciśnienia rośnie wpływ efektów krawędziowych na profil wytworzonych struktur. Dla okna o szerokości 160 μm zwiększenie ciśnienia o 100 hPa poskutkowało zwiększeniem się względnej różnicy wysokości struktury przy krawędzi i na środku okna o 113% po uśrednieniu, natomiast czułość baryczna współczynnika wzrostu krawędziowego wyniosła $8,75 \cdot 10^{-5} \frac{\mu\text{m}}{\mu\text{m} \cdot \text{Pa}}$. Oznacza to, że wzrost ciśnienia w komorze reaktora o 1 Pa skutkowało zwiększeniem względnej różnicy wysokości struktury przy krawędzi i na środku okna o $8,75 \cdot 10^{-5} \frac{\mu\text{m}}{\mu\text{m}}$.

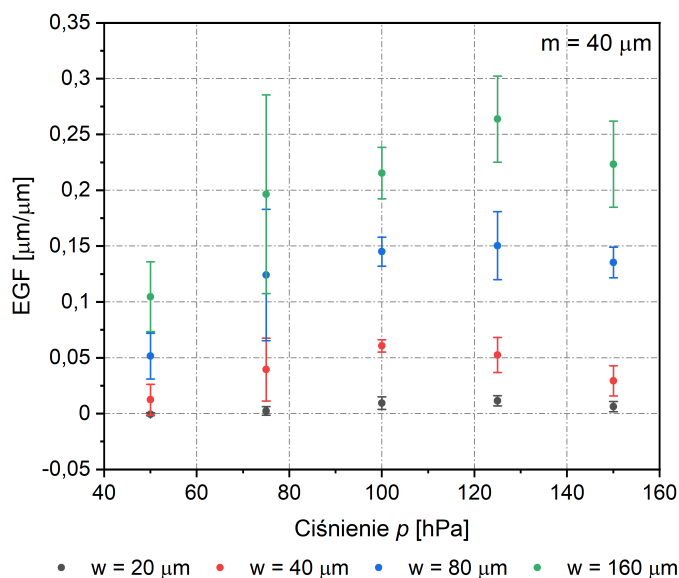
Na rysunku 5.8. przedstawiono zależność efektywnej długości drogi dyfuzji reagentów metaloorganicznych od ciśnienia w komorze reaktora $\lambda_{eff} = f(p)$. Podobnie jak w wypadku analizy wpływu temperatury, dopasowanie wyników symulacji do zmierzonych profili przeprowadzono wykluczając przykrawędziowy obszar struktur epitaksjalnych o szerokości w zakresie $5 \mu\text{m} \leq \xi \leq 20 \mu\text{m}$. W przedziale ciśnienia 50 hPa–100 hPa efektywna długość drogi dyfuzji maleje o około 70%. Skracanie się drogi dyfuzji reagentów gazowych w funkcji ciśnienia jest spójne z założeniami modelu i zostało zaobserwowane przez innych autorów [8, 88].

5 zob. równanie (2.14)

6 zob. równanie (2.29)



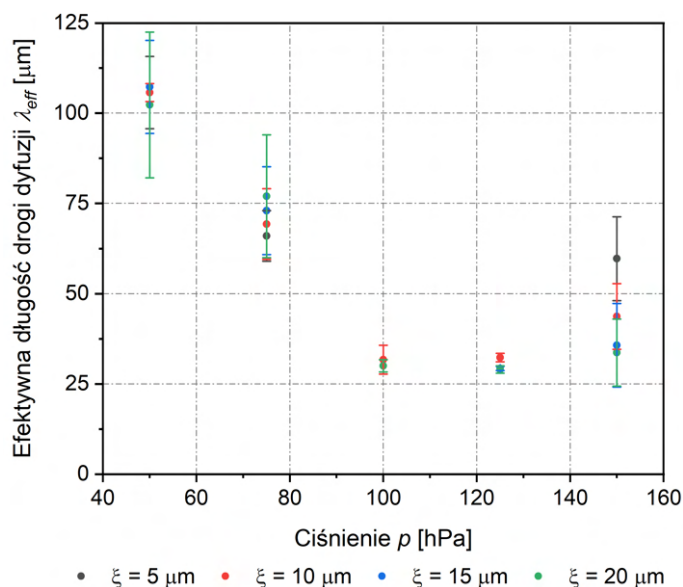
Rysunek 5.6. Współczynnik przyspieszenia wzrostu struktury epitaksjalnej w funkcji ciśnienia w komorze reaktora $GRE = f(p)$. Zmienna szerokość okna w ($m = 40 \mu\text{m}$, $T = 1045 \text{ }^\circ\text{C}$, $\frac{n_V}{n_{III}} = 1000 \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$, $S = 1$) [prace własne]:
 (a) na środku struktury epitaksjalnej;
 (b) przy krawędzi struktury epitaksjalnej



Rysunek 5.7. Współczynnik wzrostu krawędziowego w funkcji ciśnienia w komorze reaktora $EGF = f(p)$. Zmienna szerokość okna w ($m = 40 \mu\text{m}$, $T = 1045 \text{ }^\circ\text{C}$, $\frac{n_V}{n_{III}} = 1000 \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$, $S = 1$) [prace własne]

Wzrost ciśnienia skutkuje proporcjonalnym obniżeniem dyfuzyjności reagentów gazowych. W konsekwencji wpływ efektów krawędziowych na profil wytwarzanych struktur jest większy. Znajduje to potwierdzenie na wykresie 5.7. Krótsza droga dyfuzji reagentów w fazie gazowej odpowiada większej różnicy wysokości między krawędzią a środkiem osadzanych struktur przyrzędowych. Dalszy wzrost ciśnienia w komorze reaktora nie wpływa istotnie na oszacowaną długość drogi dyfuzji, gdy szerokość obszaru przykrawędziowego wykluczonego z dopasowania wyników symulacji numerycznych do profili struktur epitaksjalnych jest większa niż $10 \mu\text{m}$. W przeciwnym wypadku wyznaczona długość drogi dyfuzji rośnie wraz ze wzrostem ciśnienia. Efekt ten można wytłumaczyć skróceniem drogi dyfuzji powierzchniowej poniżej $15 \mu\text{m}$.

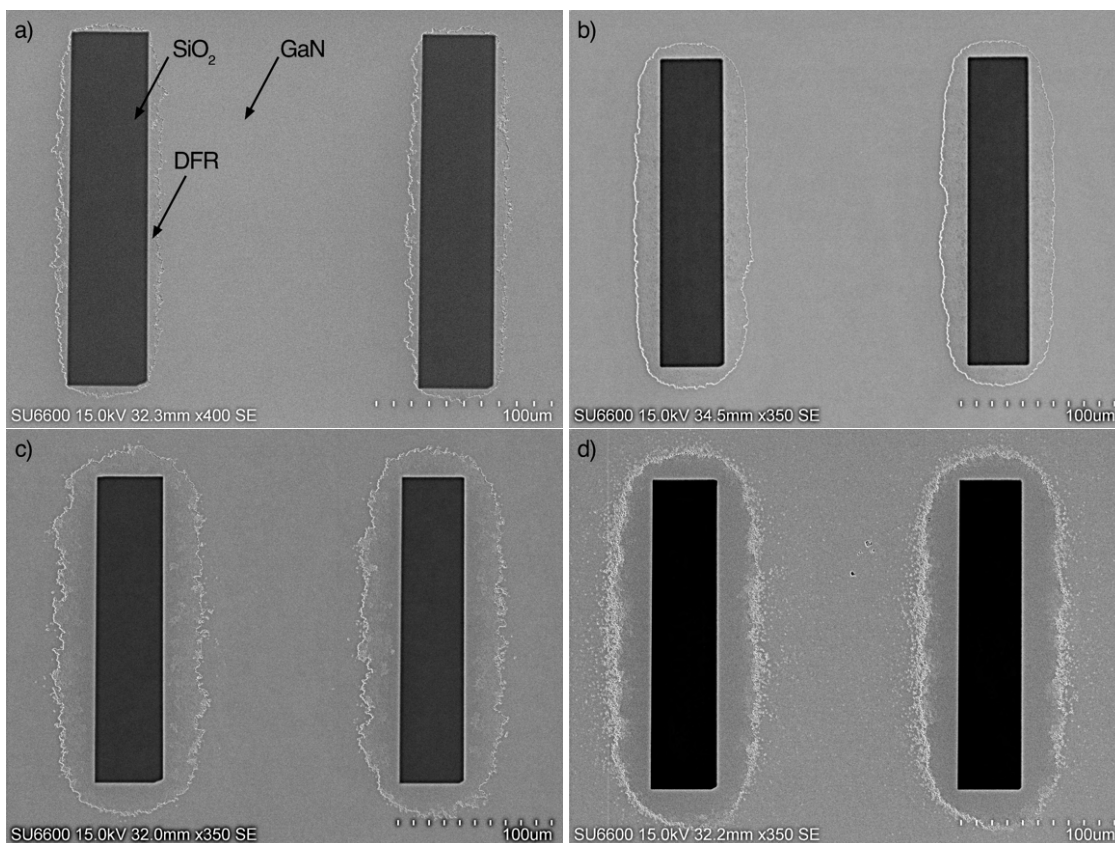
Superpozycja strumieni dyfuzji w fazie gazowej i dyfuzji powierzchniowej skutkuje szybszym wzrostem struktury przy krawędzi maski [147]. Jeżeli droga dyfuzji powierzchniowej jest krótsza niż odległość od środka do krawędzi maski, to część zaadsorbowanych na jej powierzchni molekuł reagentów nie dotrze w obszar okna, czego konsekwencją jest zmniejszenie współczynnika wzrostu krawędziowego widoczne na rysunku 5.7.



Rysunek 5.8. Efektywna długość drogi dyfuzji reagentów metaloorganicznych w fazie gazowej w funkcji ciśnienia w komorze reaktora epitaksyjnego $\lambda_{eff} = f(p)$. Wartości oszacowane przez dopasowanie wyników symulacji numerycznej do profili struktur GaN osadzonych selektywnie. Zmienna szerokość wykluczonego obszaru przykrawędziowego ξ ($w = 160 \mu\text{m}$, $m = 40 \mu\text{m}$, $T = 1045 \text{ }^\circ\text{C}$, $\frac{n_V}{n_{III}} = 1000 \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$, $S = 1$) [prace własne]

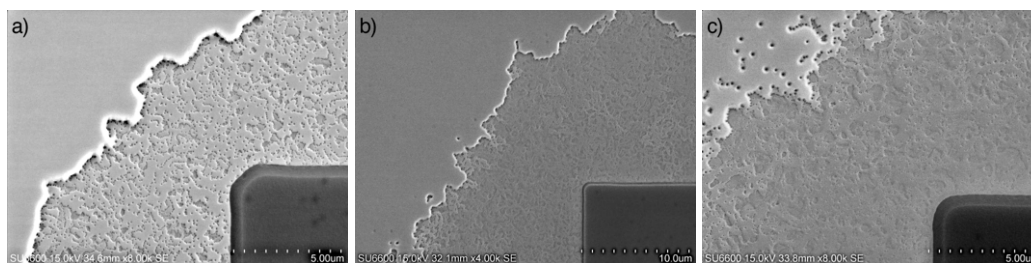
Prowadzenie selektywnej epitaksji GaN przy ciśnieniu powyżej 150 hPa z wykorzystaniem masek SiO_2 osadzonych techniką PECVD wiąże się z formowaniem pasożytniczej warstwy maskującej SiO_xN_y na powierzchni podłoża. Na rysunku 5.9. przedstawiono ewolucję obszaru pasożytniczego maskowania ze wzrostem ciśnienia w komorze reaktora. Im większe ciśnienie, tym szerszy obszar pasożytniczego maskowania wokół pasków SiO_2 . Przyjmując, że czas przebywania zaadsorbowanych molekuł na powierzchni bufora GaN nie zależy od ciśnienia, zjawisko można wytłumaczyć na podstawie zmian szybkości adsorpcji. Maska SiO_2 dekomponuje w atmosferach beztlenowych, a produkty rozkładu desorbują z powierzchni tlenku w temperaturze powyżej $800 \text{ }^\circ\text{C}$ [126, 128]. Wzrost ciśnienia w komorze reaktora skutkuje wzrostem koncentracji produktów rozkładu SiO_2 w otoczeniu maski. Wynika to ze skrócenia drogi dyfuzji molekuł w fazie gazowej. Zakładając, że szybkość adsorpcji jest wprost proporcjonalna do ciśnienia parcjalego adsorbentu (model adsorpcji Langmuira) oraz, że szybkość desorpcji jest niezależna od ciśnienia w komorze reaktora, obszar pasożytniczego maskowania poszerzy się ze wzrostem ciśnienia ze względu na zwiększenie stopnia pokrycia powierzchni bufora GaN wokół maski tlenkowej atomami adsorbentu. Jeżeli dyfuzja powierzchniowa zaadsorbowanych związków jest dużo większa niż szybkość adsorpcji, to formowanie się pasożytniczej warstwy maskującej SiO_xN_y będzie ograniczone adsorpcją. Wprowadzenie trimetylogalu do komory reaktora spowoduje gwałtowną nukleację GaN na podłożu, przerywając dalszy rozrost obszaru pasożytniczego maskowania.

Na rysunku 5.10. przedstawiono morfologię obszaru pasożytniczego maskowania uformowanego wokół maski SiO_2 w temperaturze $1045 \text{ }^\circ\text{C}$, przy stosunku molowym amoniaku do trimetylogalu równym $1000 \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$ i zmiennym ciśnieniu: 350 hPa (5.10a), 500 hPa (5.10b), 800 hPa (5.10c). Przy



Rysunek 5.9. Rozwój obszaru pasożytniczego maskowania wokół maski SiO_2 ze wzrostem ciśnienia w komorze reaktora. Epitaksja GaN przeprowadzona w temperaturze 1045°C , przy stosunku molowym amoniaku do trimetylogalu wynoszącym $1000 \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$ i zmiennym ciśnieniu (obraz SEM) [21]:
(a) 250 hPa; (b) 350 hPa; (c) 500 hPa; (d) 800 hPa

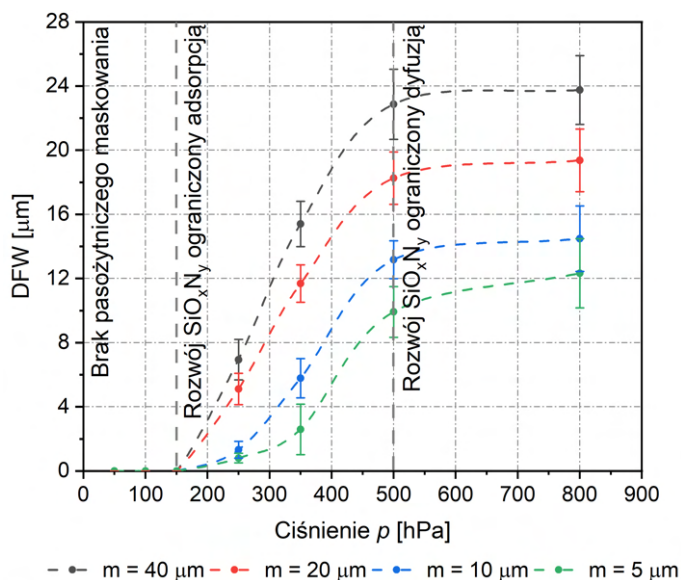
ciśnieniu 350 hPa rozkład nieciągłości warstwy maskującej jest w przybliżeniu stały. Ze wzrostem ciśnienia warstwa SiO_xN_y staje się gęstsza przy krawędzi maski tlenkowej. Przy ciśnieniu 800 hPa front krystalizacji GaN staje się schodkowy, co wskazuje na gradientowy rozkład koncentracji pasożytniczego materiału maskującego i może oznaczać dyfuzyjny charakter zjawiska. Obserwowalne różnice w morfologii powierzchni wskazują na stopniowy wzrost szybkości adsorpcji oraz spadek dyfuzyjności molekuł adsorbentu wraz ze wzrostem ciśnienia w komorze reaktora.



Rysunek 5.10. Obszar pasożytniczego maskowania uformowany wokół maski SiO_2 podczas selektywnej epitaksji GaN ($T = 1045^\circ\text{C}$, $\frac{n_{\text{V}}}{n_{\text{III}}} = 1000 \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$) (obraz SEM) [21]:
(a) $p = 350$ hPa; (b) $p = 500$ hPa; (c) $p = 800$ hPa

Zależność między szerokością obszaru pasożytniczego maskowania a ciśnieniem w komorze reaktora, dla epitaksji prowadzonej w temperaturze 1045°C i przy stosunku molowym amoniaku do trimetylogalu równym $1000 \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$, przedstawiono na rysunku 5.11. Pasożytnicza warstwa ma-

skująca nie powstaje przy ciśnieniu poniżej 150 hPa. W zakresie ciśnienia od 150 hPa do 500 hPa zależność może być aproksymowana liniowo. Przy ciśnieniu powyżej 500 hPa widoczny jest efekt nasycenia. Obszar pasożytniczego maskowania nie zwiększa się dalej ze wzrostem ciśnienia w komorze reaktora. Może to oznaczać, że przy krytycznej wartości ciśnienia szybkość adsorpcji przekracza szybkość dyfuzji. Molekuły zaadsorbowane w sąsiedztwie maski zajmują wszystkie dostępne centra adsorpcji w obszarze wyznaczonym przez front dyfuzji.



Rysunek 5.11. Szerokość obszaru pasożytniczego maskowania w funkcji ciśnienia w komorze reaktora $DFW = f(p)$. Zmienna szerokość maski m ($T = 1045^\circ\text{C}$, $\frac{n_V}{n_{III}} = 1000 \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$). Przerywana linia stanowi wyłącznie poglądową linię trendu [21]

5.3 WPLYW STOSUNKU MOLOWEGO REAGENTÓW NA SELEKTYWNY WZROST STRUKTUR AIIIN

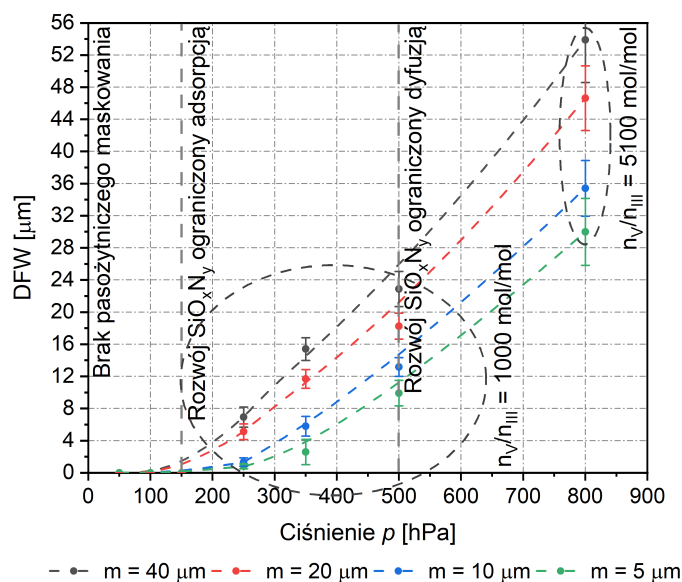
Proces MOVPE azotku galu prowadzony jest typowo dla stosunku molowego amoniaku do trimetylogalu rzędu $1000 \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$. Wynika to z gwałtownej desorpcji azotu z powierzchni podłoża w zakresie temperatury charakterystycznym dla trybu wzrostu ograniczonego szybkością transportu masy. Dzięki temu uzyskuje się stechiometryczną warstwę GaN oraz związuje się gazowy gal powstały w wyniku termicznego rozkładu warstwy epitaksjalnej. Szybkość wzrostu struktur przyrządowych osadzanych w trybie wzrostu ograniczonego szybkością transportu masy jest wprost proporcjonalna do koncentracji objętościowej związków metaloorganicznych nad powierzchnią podłoża. W praktyce o grubości wytworzonej warstwy przyrządowej decyduje wówczas czas trwania procesu oraz natężenie przepływu reagentów III grupy głównej układu okresowego pierwiastków przez głowicę reaktora. Natężenie przepływu amoniaku determinuje natomiast szybkość rozrostu lateralnego, co ma szczególne znaczenie w technice ELO [97].

W celu zbadania wpływu stosunku molowego reagentów na formowanie się pasożytniczej warstwy maskującej wokół maski SiO_2 , przeprowadzono selektywną epitaksję azotku galu przy ciśnieniu 800 hPa i w temperaturze 1045°C . Stosunek molowy amoniaku do trimetylogalu zmieniano w zakresie od $1000 \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$ do $5100 \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$, zmieniając natężenie przepływu jednego z reagentów. Ponieważ szybkość wzrostu GaN silnie zależy od natężenia przepływu TMGa, czas osadzania warstwy epitaksjalnej został dostosowany dla każdej próbki indywidualnie, aby otrzymać warstwy GaN o grubości 200 nm. Grubość osadzanej warstwy była kontrolowana *in situ* za pomocą reflektometrii laserowej. Zmierzone szerokości obszaru pasożytniczego maskowania zostały zebrane w tabeli 5.1.

Wynika z nich, że natężenie przepływu TMGa nie ma wpływu na powierzchnię pasożytniczej maski SiO_xN_y , podczas gdy dwukrotny wzrost natężenia przepływu NH_3 spowodował poszerzenie się obszaru pasożytniczego maskowania 2,27 raza. Otrzymane wyniki są zgodne z oczekiwaniami. Zjawisko pasożytniczego maskowania zachodzi przed nukleacją azotku galu, na etapie narostu temperatury podłoża, zatem natężenie przepływu TMGa nie powinno wpływać na formowanie się warstwy SiO_xN_y . Wzrost natężenia przepływu NH_3 skutkuje wzrostem ciśnienia parcjalnego NH_3 , co zwiększa koncentrację molekuł amoniaku dyfundujących przez barierę na powierzchni maski SiO_2 [124]. Wzrost szybkości azotowania sprawia, że maska tlenkowa staje się wydajniejszym źródłem związków przeciwdziałających nukleacji GaN, dyfundujących po powierzchni podłoża. Wynika z tego, że rozmiar obszaru pasożytniczego maskowania można ograniczać przez zmniejszenie natężenia przepływu amoniaku przez głowicę reaktora. Po uwzględnieniu procesu epitaksji prowadzonego w warunkach zwiększonego natężenia przepływu amoniaku nie zaobserwowano efektu nasycenia na charakterystyce $DFW = f(p)$ (rys. 5.12).

Tabela 5.1. Wpływ natężenia przepływu reagentów (Q_{TMGa} i Q_{NH_3}) na szerokość obszaru pasożytniczego maskowania (DFW) wokół paskowej maski SiO_2 o szerokości 40 μm . Selektowna epitaksja GaN przeprowadzona przy ciśnieniu 800 hPa i w temperaturze 1045°C. Dla każdego procesu uwzględniono czas osadzania warstwy epitaksyjnej (Δt_{TMGa}) [23]

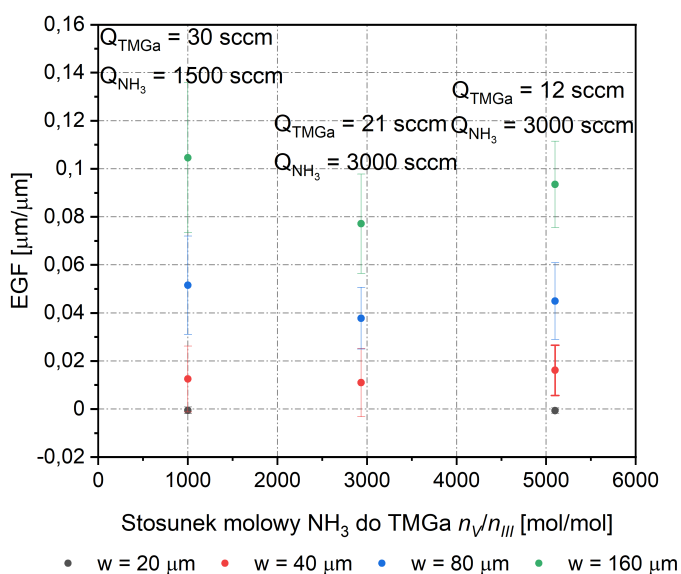
Q_{TMGa} [sccm]	Q_{NH_3} [sccm]	$\frac{n_V}{n_{III}}$ [$\frac{\text{mol}}{\text{mol}}$]	Δt_{TMGa} [s]	DFW [μm]
30	1500	1000	605	$23,75 \pm 2,14$
12	1500	2566	2601	$25,31 \pm 3,28$
12	3000	5100	2618	$53,90 \pm 5,33$



Rysunek 5.12. Szerokość obszaru pasożytniczego maskowania w funkcji ciśnienia i stosunku molowego reagentów $DFW = f(p, \frac{n_V}{n_{III}})$. Zmienna szerokość maski m ($T = 1045^\circ\text{C}$). Przerywana linia stanowi wyłącznie poglądową linię trendu [21]

W celu określenia wpływu stosunku molowego reagentów V i III grupy głównej układu okresowego pierwiastków na kształt profilu selektywnie osadzanych struktur GaN prowadzono proces SA-MOVPE w temperaturze 1045°C i przy ciśnieniu 50 hPa, zmieniając natężenie przepływu

TMGa i NH_3 przez głowicę homogenizującą. Na rysunku 5.13. przedstawiono zależność współczynnika wzrostu krawędziowego w funkcji stosunku molowego amoniaku do trimetylogalu $EGF = f\left(\frac{n_V}{n_{III}}\right)$, wyznaczoną na podstawie pomiarów profilometrycznych struktur GaN po usunięciu maski SiO_2 . Z otrzymanej charakterystyki wynika, że stosunek molowy reagentów V i III grupy głównej układu okresowego pierwiastków nie wpływa na różnicę wysokości między krawędzią a środkiem osadzanych struktur. Różnice wartości współczynnika EGF leżą w granicy błędu statystycznego. Można przypuszczać, że stosunek molowy reagentów nie wpływa na efektywną długość drogi dyfuzji związków metaloorganicznych w fazie gazowej. Przyjęty model numeryczny zakłada całkowite wysycenie powierzchni podłoża amoniakiem, co umożliwia uproszczenie problemu transportu masy do dyfuzji związków metaloorganicznych. W związku z tym nie jest możliwe wiarygodne odzwierciedlenie potencjalnych zmian długości drogi dyfuzji reagentów w fazie gazowej przez dopasowanie wyników symulacji numerycznej do zmierzonych profili struktur epitaksjalnych.



Rysunek 5.13. Współczynnik wzrostu krawędziowego w funkcji stosunku molowego amoniaku do trimetylogalu $EGF = f\left(\frac{n_V}{n_{III}}\right)$. Zmienna szerokość okna w ($m = 40 \mu\text{m}$, $p = 50 \text{ hPa}$, $T = 1045 \text{ }^\circ\text{C}$, $S = 1$) [prace własne]

5.4 PODSUMOWANIE

Do najważniejszych parametrów procesu MOVPE, determinujących selektywny wzrost struktur AIIIIN, należy zaliczyć temperaturę, ciśnienie, natężenie przepływu i stosunek molowy reagentów V i III grupy głównej układu okresowego pierwiastków.

Większość zjawisk fizycznych zachodzących w komorze reaktora epitaksjalnego jest aktywowana temperaturowo, z czego najważniejszym jest piroliza reagentów gazowych. Temperatura podłoża określa tryb wzrostu struktur przyrzadowych od niskotemperaturowego wzrostu ograniczonego kinetyką heterogenicznych reakcji powierzchniowych, przez tryb wzrostu ograniczony szybkością transportu masy, po wysokotemperaturowe osadzanie warstw epitaksjalnych zdeterminowane termodynamiką procesu MOVPE. W wypadku selektywnej epitaksji na częściowo zamaskowanym podłożu wzrost temperatury poprawia selektywność warstw maskujących przez przyspieszenie desorpcji reagentów zaadsorbowanych na ich powierzchni, jednakże jednocześnie powoduje degradację struktury maski. Warstwy SiO_x osadzone techniką PECVD dekomponują i ulegają azotowaniu w temperaturze procesu MOVPE azotku galu. W konsekwencji wokół maski formuje się pasożytnicza warstwa SiO_xN_y blokująca nukleację materiału epitaksjalnego. Energia aktywacji procesu pasożytniczego maskowania przy ciśnieniu 800 hPa została oszacowana na 6,7 eV. Temperatura ma też istotny wpływ na kształt profilu wytwarzanych struktur. Dla epitaksji azotku galu prowadzonej przy użyciu trimetylogalu i amoniaku jako reagentów gazowych, **wraz ze wzrostem temperatury osadzania GaN rośnie efektywna długość drogi dyfuzji związków metaloorganicznych w fazie gazowej, czego konsekwencją jest bardziej jednorodny wzrost warstwy epitaksjalnej na odsłoniętych powierzchniach podłoża.** Czułość termiczna współczynnika wzrostu krawędziowego dla okna o szerokości 160 μm , ograniczonego maską paskową o szerokości 40 μm , wyniosła $-6,07 \cdot 10^{-4} \frac{\mu\text{m}}{\mu\text{m} \cdot ^\circ\text{C}}$.

Ciśnienie ma wpływ przede wszystkim na długość drogi dyfuzji w reagentów w fazie gazowej. **Wraz ze wzrostem ciśnienia w komorze reaktora rośnie szybkość osadzania warstw epitaksjalnych, przy jednoczesnym wzroście względnej różnicy wysokości struktury przy krawędzi maski i na środku okna,** co wynika ze skrócenia efektywnej długości drogi dyfuzji reagentów. Czułość baryczna współczynnika wzrostu krawędziowego dla okna o szerokości 160 μm , ograniczonego maską paskową o szerokości 40 μm , wyniosła $8,75 \cdot 10^{-4} \frac{\mu\text{m}}{\mu\text{m} \cdot \text{Pa}}$. Prowadzenie epitaksji w warunkach zwiększonego ciśnienia jest związane z zachodzeniem niekorzystnych zjawisk zarówno w fazie gazowej, jak i na powierzchni podłoża. Są to reakcje prowadzące do formowania się adduktów kwasowo-zasadowych Lewisa, spontaniczna krystalizacja materiału epitaksjalnego na powierzchni maski oraz rozwój pasożytniczych warstw maskujących SiO_xN_y w wypadku prowadzenia selektywnej epitaksji przy użyciu masek SiO_2 , wytworzonych techniką PECVD. Rozwój warstwy pasożytniczej SiO_xN_y jest zjawiskiem dynamicznym, uzależnionym od bilansu między adsorpcją a dyfuzją produktów rozkładu maski tlenkowej po powierzchni podłoża. W zakresie ciśnienia 150 hPa–500 hPa szybkość dyfuzji przewyższa szybkość adsorpcji, a zależność między szerokością warstwy pasożytniczej a ciśnieniem w komorze reaktora jest w przybliżeniu liniowa. Przy wyższym ciśnieniu obserwowane jest zahamowanie dalszego rozrostu warstwy SiO_xN_y .

Stosunek molowy reagentów gazowych określa relację między składowymi szybkości wzrostu warstw AIIIIN w kierunku prostopadłym i równoległym do podłoża. Badania pokazały, że **relacja między koncentracją amoniaku i trimetylogalu nie wpływa w sposób istotny na profil struktur przyrzadowych GaN o wysokości mniejszej od grubości warstwy maskującej.** Natężenie przepływu amoniaku przez głowicę homogenizującą determinuje rozwój pasożytniczych warstw maskujących SiO_xN_y przez zmianę szybkości azotowania maski SiO_2 .

Część II

MODELOWANIE NUMERYCZNE SELEKTYWNEJ EPITAKSJI Z FAZY GAZOWEJ Z UŻYCIEM ZWIĄZKÓW METALOORGANICZNYCH

MODELOWANIE NUMERYCZNE SELEKTYWNEGO WZROSTU ZWIĄZKÓW AIIIN TECHNIKĄ MOVPE

W przemyśle stosuje się różne konstrukcje reaktorów epitaksjalnych, optymalizowane ze względu na szybkość i jednorodność osadzania warstwy przyrządowej. W zależności od charakterystyki termicznej i hydrodynamicznej reaktora, wytwarzane struktury mogą mieć różne właściwości fizykochemiczne. Optymalne parametry procesu MOVPE dla zadanej konstrukcji reaktora są zazwyczaj dobierane eksperymentalnie [29, 66, 144], uwzględniając natężenie przepływu reagentów, temperaturę osadzania warstwy epitaksjalnej czy ciśnienie w komorze reaktora. W wypadku epitaksji związków AIIIN proces prowadzony jest najczęściej w trybie wzrostu ograniczonego szybkością transportu masy na powierzchnię podłoża.

Procedura doboru odpowiednich parametrów procesu MOVPE może być wspomagana metodami numerycznymi. Sześć kategorii zjawisk fizycznych i procesów chemicznych powinno zostać uwzględnione w trakcie modelowania wzrostu epitaksjalnego [84]:

- przepływ masy i ciepła w komorze reaktora (w makroskali);
- ruch cząsteczek gazu po powierzchni podłoża (w mikroskali);
- homogeniczne reakcje chemiczne w fazie gazowej;
- heterogeniczne reakcje chemiczne na powierzchni podłoża;
- właściwości fizyczne mieszanin gazów;
- promieniowanie termiczne elementów komory reaktora.

W procesach CVD zjawiska zachodzące na powierzchni podłoża, wśród których należy wymienić adsorpcję i desorpcję molekuł reagentów; ich nukleację; dyfuzję powierzchniową czy wzrost wysp warstwy epitaksjalnej, są modelowane w mikroskali. Kinetyczna metoda Monte Carlo (KMC) jest przykładem metody, która z powodzeniem została zastosowana do szacowania selektywnego wzrostu struktur Si, GaAs czy InP [151, 152]. Transport masy w objętości komory reaktora może być z kolei rozpatrywany w makroskali [72]. Przepływ reagentów rozrzedzonych w gazie nośnym w reaktorach epitaksjalnych MOVPE jest opisywany przy pomocy równań różniczkowych Naviera-Stokesa, które dla ściśle zdefiniowanych warunków brzegowych mogą być rozwiązane z wykorzystaniem metod numerycznych [56, 153]. W 1993 roku Gibbon [7] zaproponował uproszczony model matematyczny selektywnej epitaksji MOVPE w reaktorach z przepływem stagnacyjnym, bazujący na dyfuzji reagentów gazowych w obrębie warstwy granicznej. Obecnie jest to najczęściej wykorzystywany model, służący do przewidywania profili struktur AIIIN osadzanych selektywnie, ze względu na bardzo dobrą zgodność z wynikami eksperymentalnymi. Również w niniejszej pracy stanowi on punkt wyjścia dla rozważań na temat modelowania numerycznego selektywnej epitaksji z fazy gazowej z użyciem związków metaloorganicznych.

6.1 MODEL WARSTWY GRANICZNEJ W REAKTORACH Z PRZEPLYWEM STAGNACYJNYM

Przeprowadzone modelowanie zostało ograniczone do przypadku wertykalnego reaktora epitaksjalnego wyposażonego w głowicę homogenizującą (ang. *vertical close-coupled showerhead reactor*), której zastosowanie umożliwia uzyskanie jednorodnego rozkładu prędkości wylotowej gazów procesowych, wprowadzanych do komory reaktora za pośrednictwem gazu nośnego. Warstwa epitaksjalna powstaje na drodze heterogenicznych reakcji chemicznych pierwszego rzędu między prekursorami wzrostu na powierzchni grzanego podłoża [72].

Trudność uzyskania przepływu stagnacyjnego w reaktorach wertykalnych wynika z dużego gradientu temperatury między podłożem a głowicą homogenizującą [153]. Różnica temperatur powoduje różnicę gęstości gazu, czego konsekwencją jest ruch ogrzanego gazu w stronę głowicy homogenizującej pod wpływem sił wyporu, przeciwdziałający przepływowi reagentów w kierunku podłoża. Bezwymiarowa liczba Grashofa Gr , opisana równaniem (6.1), wyraża udział naturalnej konwekcji w przepływie gazu w komorze reaktora [153]. Im większa wartość Gr , tym większy stosunek siły wyporu działającej na gaz do sił oporu, wynikających z jego lepkości.

$$Gr = \frac{\rho_0^2 g L^3 \beta (T_s - T_0)}{T_0 \mu_0^2}, \quad (6.1)$$

gdzie ρ_0 – gęstość gazu w temperaturze T_0 ; g – przyspieszenie grawitacyjne; L – wymiar charakterystyczny (w tym wypadku odległość między powierzchnią głowicy homogenizującej a podłożem epitaksjalnym); β – objętościowy współczynnik rozszerzalności cieplnej gazu; T_s – temperatura podłoża; T_0 – temperatura chłodzenia głowicy homogenizującej; μ_0 – lepkość dynamiczna gazu w temperaturze T_0 . Ponieważ gęstość gazu jest wprost proporcjonalna do ciśnienia w komorze reaktora, to liczba Grashofa skaluje się z kwadratem ciśnienia: $Gr \propto p^2$. W konsekwencji wzrost ciśnienia skutkuje silnymi recyrkulacjami gazu, które można ograniczyć przez zwiększenie udziału wymuszonej konwekcji w przepływie gazu [153]. Zastosowanie wodoru jako gazu nośnego, prowadzenie procesu epitaksji w warunkach obniżonego ciśnienia, jak również stosunkowo mała odległość między głowicą homogenizującą a podłożem epitaksjalnym sprzyjają minimalizacji udziału naturalnej konwekcji w transporcie masy w procesie MOVPE związków AIIIN [54].

Bezwymiarowa liczba Reynoldsa Re , opisana równaniem (6.2), określa udział wymuszonej konwekcji w przepływie gazu w komorze reaktora [153]. Określa ona stosunek bezwładności przepływu do lepkości gazu i może służyć do szacowania granicznych parametrów procesu, dla których przepływ laminarny zmienia się w turbulentny [54]. W reaktorach CVD z reguły liczba Reynoldsa utrzymywana jest poniżej 100 w celu uzyskania przepływu laminarnego [54, 72].

$$Re = \frac{\rho_0 v_0 L}{\mu_0}, \quad (6.2)$$

gdzie v_0 – prędkość wylotowa gazów z głowicy homogenizującej. Atmosfera w komorze reaktora składa się głównie z gazu nośnego, dlatego właściwości transportowe mieszaniny gazów mogą zostać przybliżone właściwościami gazu nośnego. Lepkość kinematyczna ν gazu nośnego zmienia się w funkcji ciśnienia i temperatury zgodnie równaniem (6.3).

$$\nu = \nu_0 \left(\frac{p_0}{p} \right) \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1,7}, \quad (6.3)$$

gdzie ν_0 – lepkość kinematyczna gazu nośnego przy ciśnieniu p_0 i temperaturze T_0 . W wypadku wodoru $\nu_0 = 1,09 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ dla $p = 1013 \text{ hPa}$ i $T = 300 \text{ K}$ [67]. Zależność między lepkością kinematyczną a dynamiczną gazu wyrażona jest równaniem (6.4).

$$\mu = \nu \cdot \rho, \quad (6.4)$$

gdzie ρ – gęstość gazu. Liczba Reynoldsa jest proporcjonalna do całkowitego natężenia przepływu gazów przez reaktor: $Re \propto Q$ i dla stałego natężenia przepływu nie zależy od ciśnienia w komorze reaktora. Jeżeli dominuje konwekcja wymuszona, to przepływ reagentów w pobliżu podłoża jest stagnacyjny [153]. Reaktory wertykalne typu *close-coupled showerhead* osiągają przepływ stagnacyjny dla małych prędkości obrotowych podstawy reaktora poniżej $120 \text{ obr} \cdot \text{min}^{-1}$ [153].

W celu uproszczenia opisu ruchu gazu w reaktorach wertykalnych z przepływem stagnacyjnym zaproponowano model, w którym nad powierzchnią podłoża epitaksjalnego formuje się tzw. warstwa graniczna koncentracji reagentów (ang. *boundary layer, stagnant layer*). Model ten bazuje na następujących założeniach [72, 85]:

- (I) przepływ gazu w warstwie granicznej jest laminarny, ustalony i osiowo-symetryczny;
- (II) wpływ siły grawitacji na gaz może być zaniedbany;
- (III) wymiary komory reaktora są na tyle duże, że można zaniedbać oddziaływanie gazu na ściany komory;
- (IV) stopień rozrzedzenia reagentów w gazie nośnym jest wystarczająco duży, aby zaniedbać ich wpływ na ruch całego płynu;
- (V) nie występują homogeniczne reakcje pasożytnicze między reagentami gazowymi;
- (VI) wpływ termodyfuzji na przepływ gazu może być zaniedbany.

Zgodnie z przyjętym modelem, koncentracja objętościowa reagentów nad warstwą graniczną jest stała, natomiast w obrębie warstwy granicznej maleje liniowo. Prędkość osiowa gazu gwałtownie maleje w obrębie warstwy granicznej, a na powierzchni podłoża jest równa zero. Przybliżoną grubość warstwy granicznej δ można oszacować korzystając z równania (2.14). W rzeczywistości grubość warstwy granicznej rośnie w funkcji odległości od ściany komory reaktora, co wynika z niezerowej prędkości obrotowej podstawy reaktora, wprawiającej gaz wypełniający komorę reaktora w ruch wirowy [154].

Model warstwy granicznej nie może być uzasadniony na gruncie praw mechaniki płynów, jednakże stanowi dobre przybliżenie pozwalające na szacowanie dynamiki wzrostu epitaksjalnego w reaktorach wertykalnych z przepływem stagnacyjnym [61]. W wypadku osadzania związków AIIIN techniką MOVPE rozbieżności między modelem numerycznym a rzeczywistym procesem epitaksji wynikają z dwóch głównych czynników: homogenicznych reakcji pasożytniczych w fazie gazowej oraz termodyfuzji związków metaloorganicznych. Jeżeli formowanie się pasożytniczych adduktów kwasowo-zasadowych Lewisa nie może być pominięte w procesie modelowania, fluktuacje grubości warstwy granicznej i temperatury podłoża będą prowadzić do zmian w koncentracji adduktów, a w konsekwencji do niejednorodnego frontu krystalizacji warstwy epitaksjalnej [72]. Temperatura gazu gwałtownie rośnie w obrębie warstwy granicznej [85]. Duża masa cząstek adduktów Lewisa i znaczny gradient temperatury prowadzą do powstawania strumienia termodyfuzji adduktów. Zjawisko to nosi również nazwę efektu Soreta i skutkuje rozdziałem homogenicznej mieszaniny gazów ze względu na masę cząstek. Cięższe molekuly gromadzą się w chłodniejszych obszarach komory reaktora (ściany, powierzchnia głowicy homogenizującej) [54, 155], zmniejszając koncentrację związków metaloorganicznych przy powierzchni podłoża i spowalniając wzrost warstwy epitaksjalnej.

6.2 MODEL DYFUZJI PREKURSORÓW EPITAKSJI W FAZIE GAZOWEJ

W wypadku selektywnej epitaksji na częściowo zamaskowanym podłożu, obecność maski blokującej zarodkowanie materiału epitaksjalnego skutkuje powstaniem gradientu koncentracji objętościowej prekursorów przy powierzchni podłoża, nie wpływając jednocześnie na rozkład koncentracji reagentów w skali komory reaktora [88]. Obszar, w którym zachodzi to zjawisko, nazywany jest warstwą graniczną koncentracji objętościowej reagentów w selektywnej epitaksji (ang. *concentration boundary layer in selective area epitaxy*) [88, 90]. Na rysunku 6.1. umieszczono przekrój przez fragment komory wertykalnego reaktora z przepływem stagnacyjnym, na którym schematycznie przedstawiono mechanizm transportu reagentów gazowych z głowicy homogenizującej na powierzchnię podłoża. Na schemacie wyróżniono trzy charakterystyczne obszary zmian koncentracji objętościowej reagentów φ :

- w obszarze między powierzchnią głowicy homogenizującej a warstwą graniczną koncentracja objętościowa reagentów jest stała:

$$\varphi(x, z) = \text{const}, \text{ gdy } z \geq \delta$$

- w warstwie granicznej koncentracja objętościowa reagentów zmienia się proporcjonalnie do wysokości nad podłożem, natomiast jest stała w kierunku równoległym do podłoża:

$$\begin{cases} \varphi(x) = \text{const} \\ \varphi(z) \propto z, \text{ gdy } \delta' \leq z < \delta \end{cases}$$

- przy powierzchni podłoża koncentracja objętościowa reagentów jest funkcją położenia zarówno w kierunku prostopadłym, jak i równoległym do podłoża:

$$\varphi(x, z) = f(x, z), \text{ gdy } z < \delta'$$

Przez δ i δ' oznaczono odpowiednio grubość warstwy granicznej i warstwy granicznej w epitaksji selektywnej.

Dominującym mechanizmem transportu reagentów w warstwie granicznej jest dyfuzja [54, 72]. Niech $\Omega \in \mathbb{R}^3$ będzie dowolnym obszarem o regularnym brzegu $\partial\Omega$, we wnętrzu którego reagenty metaloorganiczne nie są syntetyzowane ani nie dekomponują. Wówczas dla strumienia dyfuzji reagentów w fazie gazowej o gęstości \mathbf{J} zachodzi równość (6.5)¹.

$$\iint_{\partial\Omega} (\mathbf{J} \cdot \mathbf{n}) \, dA = 0, \quad (6.5)$$

gdzie \mathbf{n} stanowi wektor normalny skierowany na zewnątrz powierzchni $\partial\Omega$. Korzystając z twierdzenia Ostrogradskiego-Gaussa można zapisać równanie (6.5) w postaci (6.6).

$$\iiint_{\Omega} (\nabla \cdot \mathbf{J}) \, dV = 0 \quad (6.6)$$

W wypadku reagentów o znacznym stopniu rozrzedzenia w gazie nośnym, dyfuzja może być opisana za pomocą praw Ficka [72], przy czym gęstość strumienia dyfuzji reagentów jest opisana prawem pierwszym:

$$\mathbf{J} = -D\nabla\varphi, \quad (6.7)$$

¹ przyjęto konwencję zapisu wielkości wektorowych **czcionką pogrubioną**

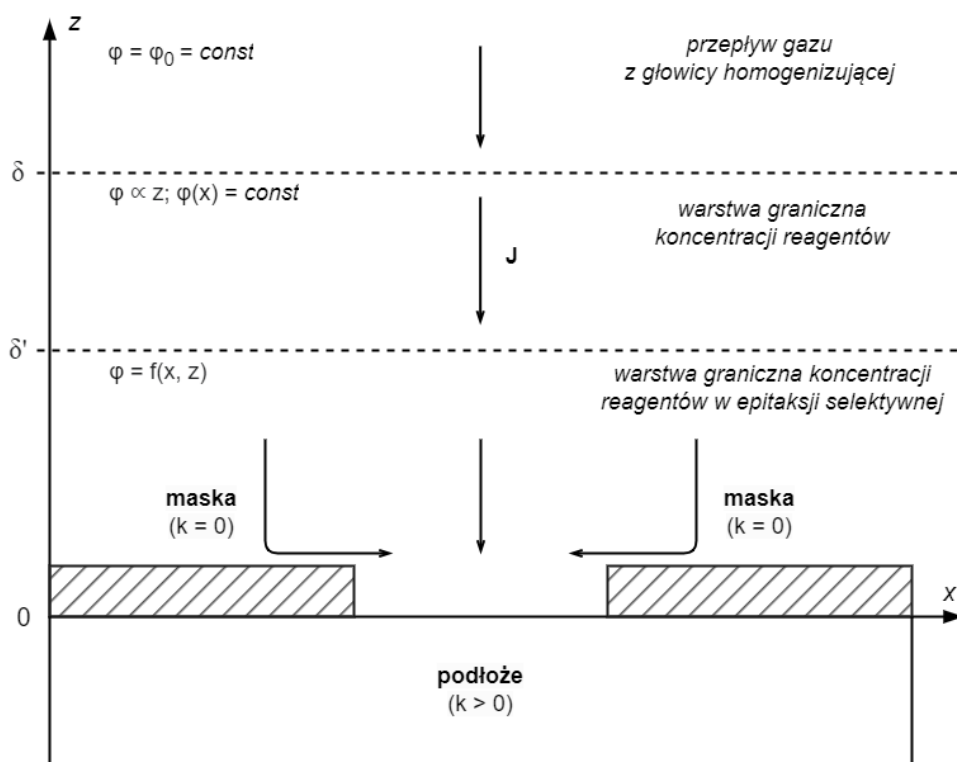
gdzie D oznacza dyfuzyjność związków metaloorganicznych. Wówczas zachodzi równość (6.8).

$$-D \iiint_{\Omega} (\nabla \cdot \nabla \varphi) dV = 0 \quad (6.8)$$

Ponieważ obszar Ω jest dowolny, otrzymuje się równanie Laplace'a, opisujące dyfuzję w stanie ustalonym:

$$-D \nabla \cdot \nabla \varphi = 0 \quad (6.9)$$

$$\nabla^2 \varphi = 0 \quad (6.10)$$



Rysunek 6.1. Transport masy w wertykalnym reaktorze epitaksyjnym z przepływem stagnacyjnym (schemat idealny, przekrój przez fragment komory reaktora epitaksyjnego)

Wyznaczenie rozkładu koncentracji objętościowej reagentów metaloorganicznych polega na rozwiązaniu zagadnienia brzegowego, spełniającego warunki Dirichleta (6.11) lub Neumanna (6.12) na brzegu $\partial\Omega$.

$$\varphi(x, z) = f(x, z) \quad (6.11)$$

$$\nabla \varphi(x, z) \cdot \mathbf{n} = g(x, z) \quad (6.12)$$

Niech φ_1 i φ_2 będą rozwiązaniami zagadnienia brzegowego oraz niech $\phi = \varphi_1 - \varphi_2$. Wówczas zachodzą równości (6.13) i (6.14) dla warunku Dirichleta lub (6.13) i (6.15) dla warunku Neumanna.

$$\nabla^2 \phi = \nabla^2 \varphi_1 - \nabla^2 \varphi_2 = 0 \quad (6.13)$$

$$\phi = 0 \quad (6.14)$$

$$\nabla \phi \cdot \mathbf{n} = 0 \quad (6.15)$$

Z twierdzenia Ostrogradskiego-Gaussa wynika tożsamość (6.16).

$$\iiint_{\Omega} \nabla \cdot (\phi \nabla \phi) dV = \iint_{\partial\Omega} \phi (\nabla \phi \cdot \mathbf{n}) dA \quad (6.16)$$

Jednocześnie z równości (6.13) można wykazać równość (6.17).

$$\iiint_{\Omega} \nabla \cdot (\phi \nabla \phi) dV = \iiint_{\Omega} (\nabla \phi \cdot \nabla \phi + \phi \nabla^2 \phi) dV = \iiint_{\Omega} |\nabla \phi|^2 dV \quad (6.17)$$

Ponieważ z warunków brzegowych wynika przynajmniej jedna z równości (6.14) lub (6.15), to całka (6.16) na obszarze Ω jest równa zero:

$$\iiint_{\Omega} \nabla \cdot (\phi \nabla \phi) dV = 0 \quad (6.18)$$

Ponadto dla każdego ϕ spełniona jest nierówność (6.19).

$$|\nabla \phi|^2 \geq 0 \quad (6.19)$$

Zatem całka (6.17) jest równa zero wtedy i tylko wtedy, gdy $\nabla \phi = 0$ w całym obszarze Ω , z czego wynika, że $\phi = \text{const}$. Jeżeli choć jeden z warunków brzegowych stanowi warunek Dirichleta, to $\phi = 0$, a co za tym idzie $\varphi_1 = \varphi_2$. Dowodzi to o jednoznaczności rozwiązania równania Laplace'a. Jeżeli zagadnienie brzegowe składa się wyłącznie z warunków Neumanna, to wyznaczone rozwiązanie jest jedynym rozwiązaniem równania Laplace'a z dokładnością do stałej addytywnej.

Na rysunku 6.2. schematycznie przedstawiono periodyczny układ maski paskowej. Zakładając, że grubość warstwy granicznej nad podłożem jest stała i zaniedbując fluktuacje temperatury grzejnika, można przyjąć, że żadne z okien w układzie nie jest wyróżnione. Oznacza to, że profil struktur wyrosłych w każdym z okien jest jednakowy. Korzystając z symetrii układu, zredukowano rozmiar elementarnej komórki obliczeniowej Ω do pojedynczego okna o szerokości w i długości l , ograniczonego obustronnie maską o szerokości $0,5m$. Wysokość elementarnej komórki obliczeniowej jest równa grubości warstwy granicznej δ .

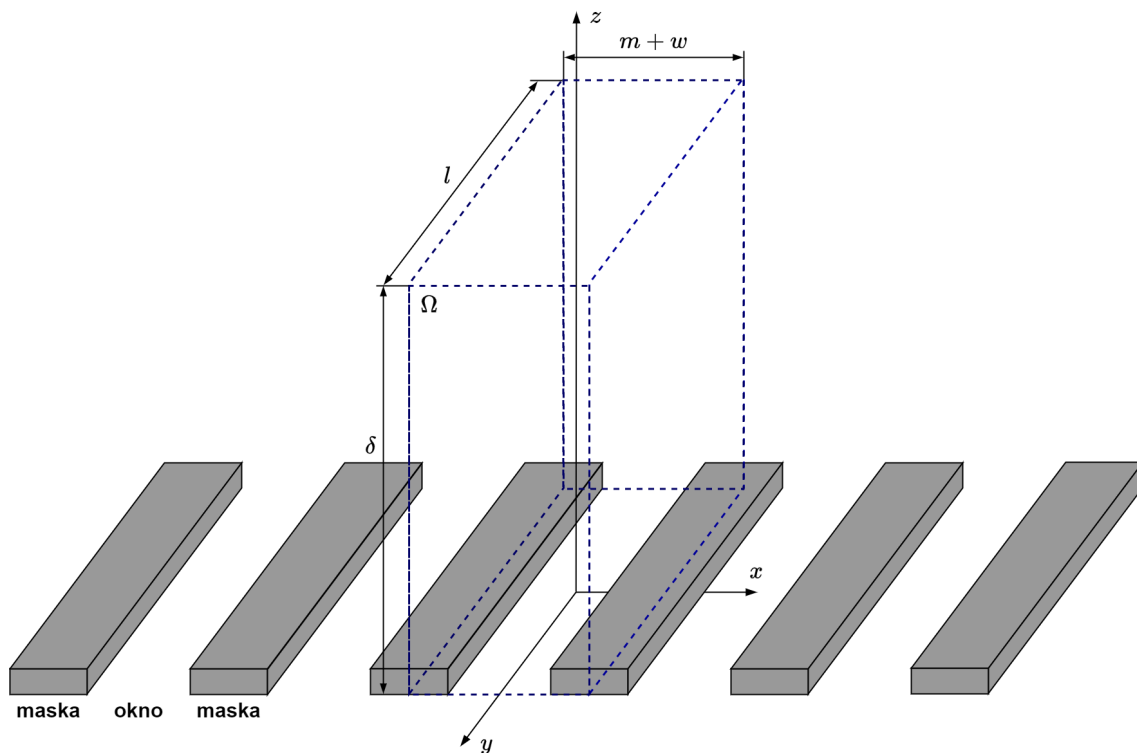
Elementarna komórka obliczeniowa posłużyła do zdefiniowania zagadnienia brzegowego, przedstawionego schematycznie na rysunku 6.3. W wypadku gdy jeden z wymiarów planarnych maski jest znacznie większy od drugiego ($l \gg m$), obliczenia można uprościć, rozpatrując przypadek dyfuzji reagentów w dwóch wymiarach:

$$J = -D \frac{\partial \varphi(x, z)}{\partial z} \quad (6.20)$$

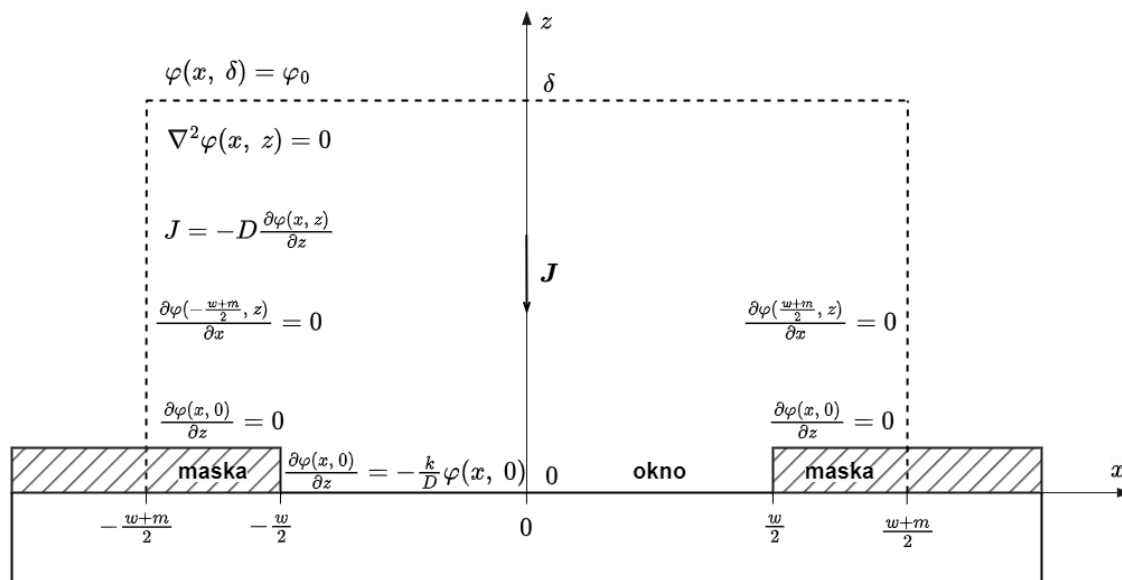
Koncentracja objętościowa reagentów na górnej płaszczyźnie komórki elementarnej ($z = \delta$) jest stała i co do wartości równa koncentracji reagentów φ_0 przy powierzchni głowicy homogenizującej². Z symetrii układu wynika warunek brzegowy dla bocznych płaszczyzn komórki elementarnej:

$$\left. \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right|_{x = -0,5(m+w)} = \left. \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right|_{x = 0,5(m+w)} = 0$$

² zob. równanie 2.29



Rysunek 6.2. Elementarna komórka obliczeniowa Ω w periodycznym układzie maski paskowej (schemat ideowy)



Rysunek 6.3. Zagadnienie brzegowe w elementarnej komórce obliczeniowej Ω

Przyjmując model adsorpcji Langmuira-Hinshelwoda, szybkość wzrostu struktury epitaksjalnej jest proporcjonalna do koncentracji objętościowej reagentów nad powierzchnią podłoża, a współczynnikiem proporcjonalności jest stała szybkości heterogenicznych reakcji chemicznych k :

$$GR = k\varphi \tag{6.21}$$

W stanie ustalonym gęstość strumienia dyfuzji prekursorów jest równa szybkości wzrostu warstwy epitaksjalnej. Przyrównując równania (6.20) i (6.21) otrzymuje się warunek brzegowy na powierzchni podłoża:

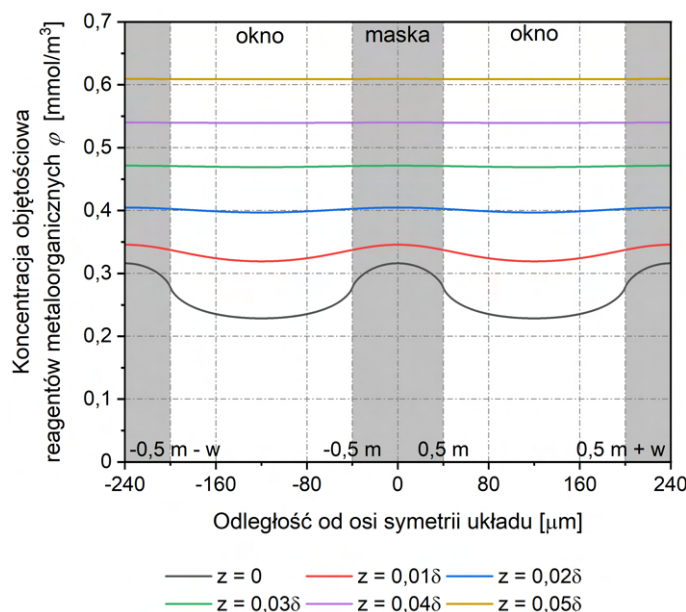
$$\left. \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right|_{z=0} = -\frac{k}{D} \varphi \quad (6.22)$$

Zakładając, że warstwy maskujące charakteryzują się stuprocentową selektywnością można przyjąć $k = 0$ na zamaskowanych oraz $k > 0$ na odsłoniętych fragmentach podłoża. Wówczas, dla znanej grubości warstwy granicznej δ , współczynnik kD^{-1} , równy odwrotności efektywnej długości drogi dyfuzji reagentów w fazie gazowej³, jest jedynym parametrem determinującym profil struktur AIIIN osadzanych selektywnie, zgodnie z przyjętym modelem numerycznym. Przedstawione zagadnienie można rozwiązać stosując metodę różnic skończonych, metodę elementów skończonych lub szybką transformację Fouriera (FFT), przy założeniu periodyczności układu maski. Wszystkie metody numeryczne prowadzą do tożsamego rozwiązania [32]. W niniejszej pracy zastosowano metodę elementów skończonych. W wypadku bardziej złożonych układów o zróżnicowanych wymiarach okien i masek, elementarna komórka obliczeniowa powinna obejmować najmniejszy, periodycznie powtarzający się fragment układu. Jeżeli fragment taki nie może zostać wydzielony, wówczas komórkę elementarną stanowić będzie cała matryca struktur.

W celu określenia teoretycznych zmian koncentracji objętościowej reagentów w funkcji położenia w komorze reaktora epitaksjalnego, przeprowadzono symulacje numeryczne wykorzystując model dyfuzji prekursorów w fazie gazowej. Rozpatrzono przypadek dyfuzji w dwóch wymiarach, w którym elementarna komórka obliczeniowa składała się z dwóch okien o szerokości 160 μm , otoczonych maską o szerokości 80 μm . Przyjęto efektywną długość drogi dyfuzji reagentów metaloorganicznych (TMGa) wynoszącą 107 μm , co odpowiada ciśnieniu w komorze reaktora równemu 50 hPa i temperaturze podłoża 1045°C. Na rysunku 6.4. przedstawiono koncentrację objętościową reagentów metaloorganicznych w funkcji odległości od osi symetrii komórki dla sześciu różnych wysokości nad powierzchnią podłoża $z = 0, 01 \cdot i \cdot \delta$, gdzie $i = 0, 1, \dots, 5$. Koncentracja objętościowa reagentów przy powierzchni podłoża jest dużo większa nad obszarami zamaskowanymi niż w oknach, co wynika z przyjętej zerowej stałej szybkości heterogenicznych reakcji chemicznych na powierzchni warstwy maskującej. Wraz ze wzrostem wysokości nad powierzchnią podłoża profil koncentracji staje się bardziej jednorodny przy jednoczesnym wzroście średniej wartości koncentracji reagentów. Dowodzi to, że obecność warstwy maskującej na powierzchni podłoża nie wpływa na rozkład koncentracji objętościowej reagentów w skali komory reaktora epitaksjalnego (w makroskali). W praktyce obserwacja ta może zostać wykorzystana do optymalizacji czasu wykonania obliczeń numerycznych przez zmniejszenie wysokości elementarnej komórki obliczeniowej. Przyjęta wysokość komórki elementarnej musi być dostatecznie duża, aby stała wartość koncentracji φ'_0 na górnej płaszczyźnie komórki nie wpływała na rozkład koncentracji objętościowej prekursorów nad maską. Innymi słowy zmiana wysokości obszaru obliczeniowego nie może wpływać na rozwiązanie równania Laplace'a. Z przeprowadzonych symulacji wynika, że najmniejsza wysokość nad powierzchnią podłoża, dla której profil koncentracji objętościowej reagentów jest jednorodny (niewidoczne na rysunku), jest równa $\delta' = 0,11\delta$, co dla przyjętych parametrów procesu MOVPE odpowiada wysokości 511 μm . Wysokość ta jest równa grubości warstwy granicznej w selektywnej epitaksji (rys. 6.1).

Poza geometrią warstwy maskującej, rozkład koncentracji objętościowej reagentów jest uwarunkowany parametrami procesu MOVPE. Na rysunku 6.5a przedstawiono koncentrację objętościową reagentów metaloorganicznych przy powierzchni podłoża w funkcji odległości od osi symetrii komórki elementarnej dla trzech różnych efektywnych długości drogi dyfuzji reagentów w fazie gazowej: 30 μm (100 hPa, 1045°C), 107 μm (50 hPa, 1045°C) i 162 μm (50 hPa, 1100°C).

3 zob. równanie 1.1



Rysunek 6.4. Koncentracja objętościowa reagentów metaloorganicznych w funkcji odległości od osi symetrii układu maski $\varphi = f(x)$ (modelowanie numeryczne). Zmienna wysokość nad podłożem z ($m = 80 \mu\text{m}$, $w = 160 \mu\text{m}$, $\lambda_{eff} = 107 \mu\text{m}$, $T = 1045 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 50 \text{ hPa}$, $\frac{n_V}{n_{III}} = 1000 \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$) [prace własne]

Obserwowane są zarówno zmiany względnej różnicy koncentracji reagentów między zamaskowanymi a odsłoniętymi fragmentami podłoża, jak i średniej wartości koncentracji objętościowej reagentów dla całego profilu, co wynika ze zmian długości drogi dyfuzji oraz ze zmian grubości warstwy granicznej i koncentracji objętościowej reagentów przy powierzchni głowicy homogenizującej. Znając rozkład koncentracji objętościowej prekursorów możliwe jest wyznaczenie współczynnika przyspieszenia wzrostu (GRE), korzystając z równania (1.2). Ponieważ stała szybkości heterogenicznych reakcji na odsłoniętych fragmentach podłoża jest równa stałej szybkości reakcji w wypadku epitaksji nieselektywnej, to współczynnik GRE w danym położeniu (x , y) na powierzchni podłoża wyraża się wzorem (6.23).

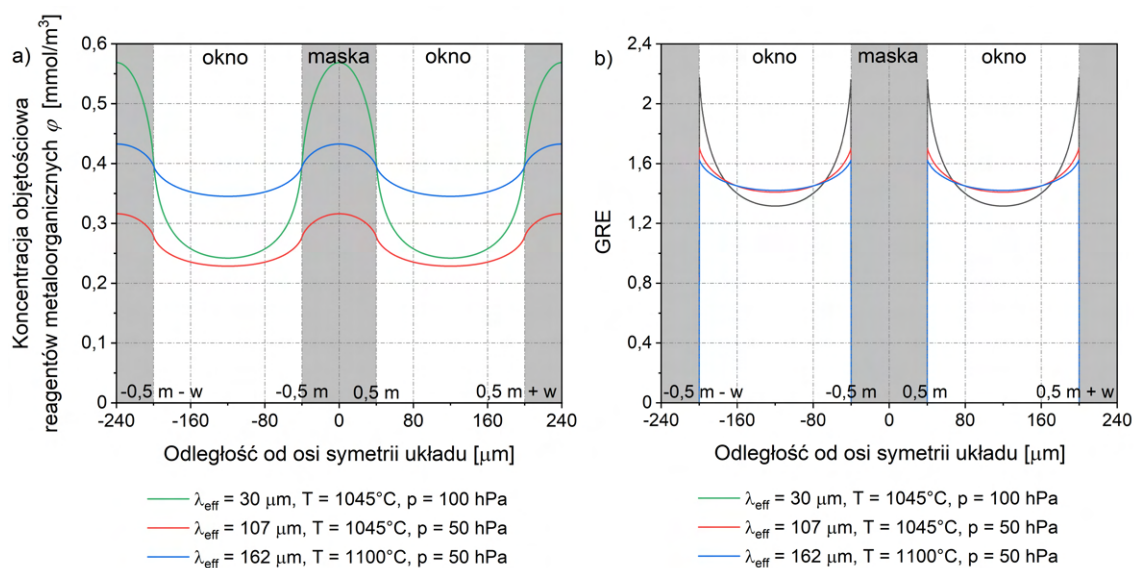
$$GRE(x, y) = \frac{\varphi(x, y)}{\varphi_{planar}}, \quad (6.23)$$

gdzie $\varphi(x, y)$ – koncentracja objętościowa reagentów metaloorganicznych w danym położeniu (x , y) przy powierzchni podłoża w epitaksji selektywnej; φ_{planar} – koncentracja objętościowa reagentów metaloorganicznych przy powierzchni podłoża w epitaksji nieselektywnej. Podstawiając za koncentrację reagentów przy powierzchni podłoża w epitaksji nieselektywnej równanie (2.20), otrzyma się zależność (6.24).

$$GRE(x, y) = \frac{\varphi(x, y)}{\varphi_0} \left(1 + \delta \lambda_{eff}^{-1} \right), \quad (6.24)$$

gdzie φ_0 – koncentracja objętościowa reagentów metaloorganicznych nad warstwą graniczną. Na rysunku 6.5b przedstawiono współczynnik przyspieszenia wzrostu odpowiadający profilom koncentracji objętościowej reagentów z rysunku 6.5a. Im dłuższa droga dyfuzji, tym profil osadzanych struktur jest bardziej jednorodny, co przekłada się na mniejszą różnicę wysokości struktur przy krawędzi i na środku okna. W przyjętym modelu grubość warstwy maskującej została zaniedbana, przyjmując $k = 0$ na powierzchni podłoża w przedziale $x \in [-m - w; -0,5m - w] \cup [-0,5m; 0,5m] \cup [0,5m + w; m + w]$. Uproszczenie to jest uza-

sadnione dla warstw epitaksjalnych cieńszych niż warstwa maskująca [91]. Przeprowadzono również symulacje dla elementarnej komórki obliczeniowej uwzględniającej grubość maski równą 500 nm, otrzymując tożsamy profil struktur epitaksjalnych GaN.



Rysunek 6.5. Modelowanie numeryczne selektywnego wzrostu azotku galu. Zmienne parametry procesu MOVPE ($m = 80 \mu\text{m}$, $w = 160 \mu\text{m}$) [prace własne]:

- (a) koncentracja objętościowa reagentów metaloorganicznych przy powierzchni podłoża w funkcji odległości od osi symetrii układu maski $\varphi = f(x)$;
 (b) współczynnik przyspieszenia wzrostu struktur epitaksjalnych w funkcji odległości od osi symetrii układu maski $GRE = f(x)$

Wykorzystanie metod modelowania numerycznego do prognozowania szybkości wzrostu struktur o zadanej geometrii wymaga znajomości efektywnej długości drogi dyfuzji reagentów w fazie gazowej. Brak baz danych materiałowych o otwartym dostępie, zawierających wyznaczone długości drogi dyfuzji reagentów dla różnych parametrów procesu MOVPE, jest głównym powodem, dla którego technolodzy zajmujący się selektywną epitaksją struktur AIIIN wykorzystują modelowanie numeryczne do szacowania efektywnej długości drogi dyfuzji reagentów gazowych. Realizowane jest to przez dopasowanie wyników symulacji do danych uzyskanych z pomiarów profilometrycznych wytworzonych uprzednio struktur epitaksjalnych. Tworzona w ten sposób baza danych może zostać wykorzystana do przewidywania profili warstw przyrządowych osadzanych w kolejnych procesach technologicznych.

Niech $x \in [-0,5w; 0,5w]$ oznacza położenie wzdłuż profilu struktury epitaksjalnej osadzonej selektywnie w oknie o szerokości w oraz niech $|GRE(x) - \widehat{GRE}(x, \lambda_{eff})|$ oznacza miarę odchylenia bezwzględnego między współczynnikiem przyspieszenia wzrostu wyznaczonym na podstawie pomiarów profilometrycznych $GRE(x)$ a współczynnikiem oszacowanym na podstawie symulacji numerycznych z wykorzystaniem modelu dyfuzji prekursorów epitaksji w fazie gazowej $\widehat{GRE}(x, \lambda_{eff})$. Dopasowanie wyników symulacji numerycznych do zmierzonego profilu struktury przeprowadzono minimalizując funkcjonal $\mathcal{F}(\lambda_{eff}, \xi)$, stanowiący sumę kwadratów odchylenia bezwzględnego między współczynnikiem GRE wyznaczonym eksperymentalnie a współczynnikiem GRE wyznaczonym teoretycznie dla każdego punktu zmierzonego profilu struktury epitaksjalnej w zadanym przedziale, zgodnie z równaniem (6.25).

$$\mathcal{F}(\lambda_{eff}, \xi) = \sum_{-0,5w + \xi \leq x \leq 0,5w - \xi} |GRE(x) - \widehat{GRE}(x, \lambda_{eff})|^2, \quad (6.25)$$

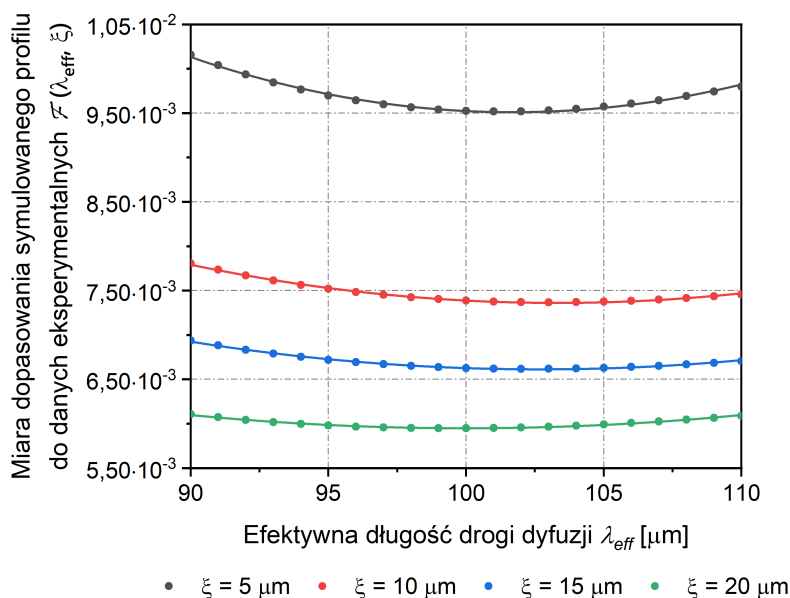
gdzie ξ oznacza szerokość, nieuwzględnionego w dopasowaniu profilu, przykrawędziowego obszaru osadzonych struktur, przypuszczalnie znajdującego się w zasięgu dyfuzji powierzchniowej prekursorów epitaksji zaadsorbowanych na masce. Ponieważ współczynnik przyspieszenia wzrostu wynikający z modelu numerycznego jest przeszacowany⁴, przed dopasowaniem wyników symulacji do danych eksperymentalnych, zmierzone profile zostały poddane przekształceniu (6.26) (translacji o wektor) tak, że wierzchołek profilu rzeczywistego pokrywał się z wierzchołkiem profilu stanowiącego wynik symulacji numerycznych.

$$T^{[0; \widehat{GRE}(0, \lambda_{eff}) - GRE(0)]} GRE(x) = GRE(x) + \widehat{GRE}(0, \lambda_{eff}) - GRE(0) \quad (6.26)$$

Innymi słowy po przekształceniu zmierzonego profilu odchylenie bezwzględne współczynnika przyspieszenia wzrostu na środku okna było równe zero:

$$|GRE(0) - \widehat{GRE}(0, \lambda_{eff})| = 0$$

Na rysunku 6.6. przedstawiono zależność między wartością funkcjonału $\mathcal{F}(\lambda_{eff}, \xi)$ a efektywną długością drogi dyfuzji reagentów λ_{eff} dla czterech różnych szerokości przykrawędziowego obszaru wykluczonego ξ . Symulacje numeryczne przeprowadzono każdorazowo zwiększając efektywną długość drogi dyfuzji o 1 μm . Otrzymane dane aproksymowano funkcją kwadratową⁵. Im większa szerokość wykluczonego obszaru przykrawędziowego, tym mniejsza wartość funkcjonału $\mathcal{F}(\lambda_{eff}, \xi)$ przy stałej długości drogi dyfuzji reagentów gazowych, co przekłada się na lepsze dopasowanie wyników symulacji numerycznej do zmierzonego profilu. Wierzchołek dopasowanej paraboli $\mathcal{F}(\lambda_{eff}) \Big|_{\xi=\text{const}}$ zmienia położenie w zakresie od 99 μm do 103 μm dla $5 \mu\text{m} \leq \xi \leq 20 \mu\text{m}$.

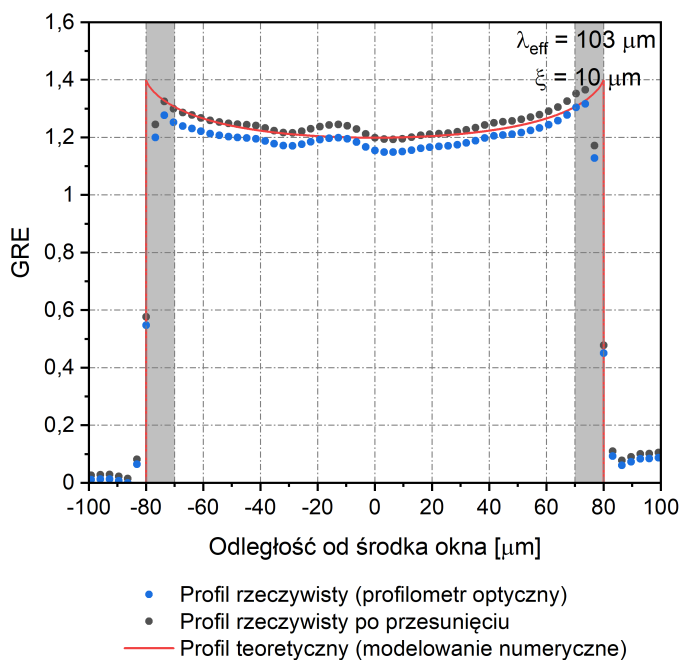


Rysunek 6.6. Zależność między wartością funkcjonału $\mathcal{F}(\lambda_{eff}, \xi)$, stanowiącego miarę dopasowania symulowanego profilu struktury epitaksjalnej do danych eksperymentalnych, a efektywną długością drogi dyfuzji reagentów metaloorganicznych λ_{eff} . Zmienna szerokość wykluczonego obszaru przykrawędziowego ξ ($m = 40 \mu\text{m}$, $w = 160 \mu\text{m}$, $T = 1045 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 50 \text{ hPa}$, $\frac{n_V}{n_{III}} = 1000 \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$, $S = 1$) [prace własne]

4 zob. rys. 4.8

5 współczynnik determinacji dopasowania modelu $R^2 > 0,98$

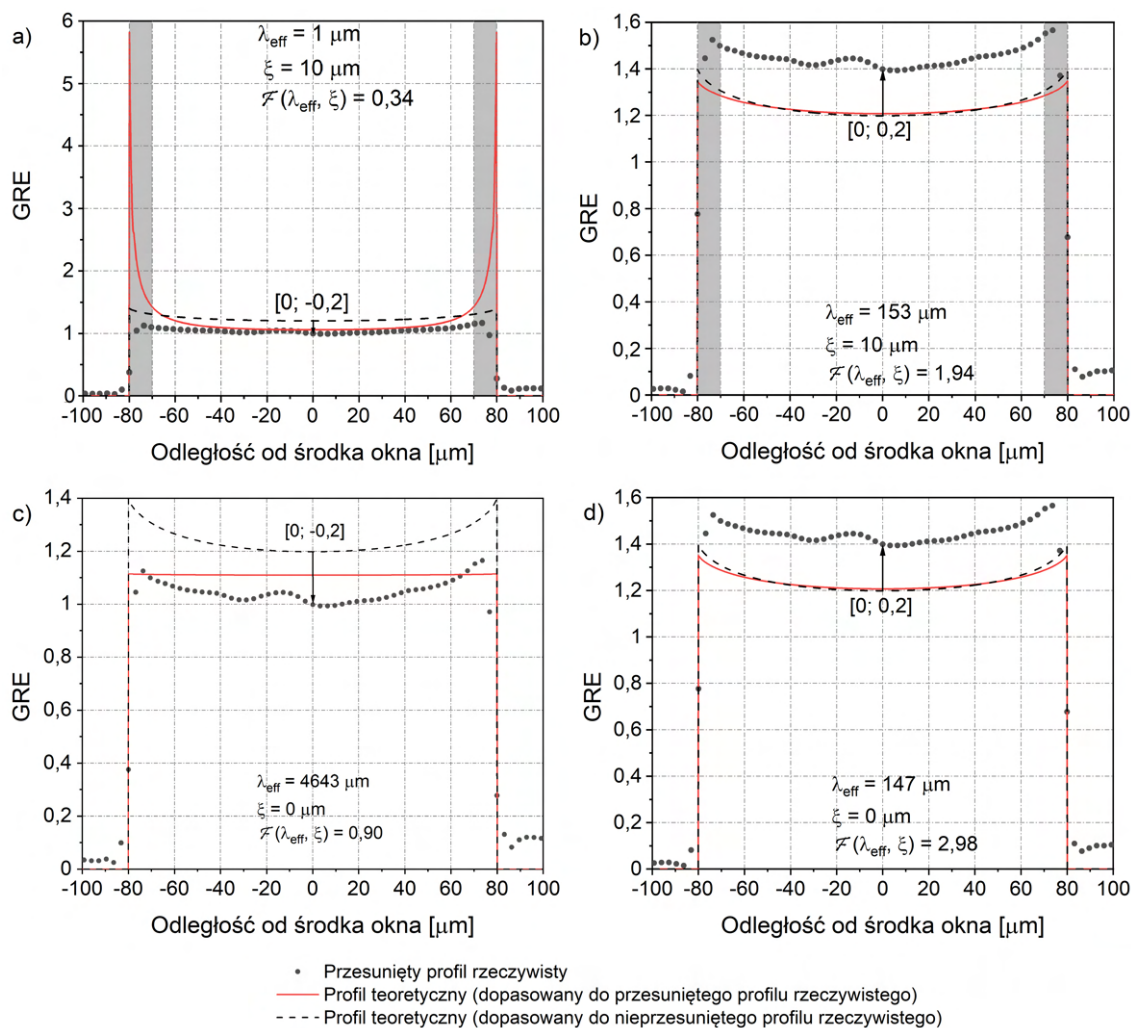
Na rysunku 6.7. przedstawiono profil struktury GaN, zmierzony przy pomocy profilometru optycznego i odniesiony do grubości warstwy osadzonej nioselektywnie w jednakowych warunkach procesu MOVPE, przed i po uwzględnieniu przekształcenia (6.26); z nałożonym profilem uzyskanym w wyniku symulacji numerycznej selektywnego wzrostu z wykorzystaniem modelu dyfuzji reagentów w fazie gazowej. Wektor przesunięcia profilu rzeczywistego wyniósł $[0; 0, 04]$. Profil teoretyczny stanowi najlepsze dopasowanie danych eksperymentalnych ze względu na kryterium minimalizacji wartości funkcjonału $\mathcal{F}(\lambda_{eff}, \zeta)$. Oszacowana efektywna długość drogi dyfuzji reagentów w fazie gazowej wyniosła $103 \mu\text{m}$ dla epitaksji prowadzonej przy ciśnieniu 50 hPa i w temperaturze 1045°C . Kolorem szarym wyróżniono fragmenty profilu znajdujące się w obrębie obszaru przykrawędziowego o szerokości $10 \mu\text{m}$, wykluczonego z kalkulacji funkcjonału.



Rysunek 6.7. Profil struktury GaN, zmierzony przy pomocy profilometru optycznego, z nałożonym profilem uzyskanym w wyniku symulacji numerycznej selektywnego wzrostu z wykorzystaniem modelu dyfuzji reagentów w fazie gazowej. Kolorem szarym wyróżniono fragmenty profilu znajdujące się w obrębie obszaru przykrawędziowego wykluczonego z kalkulacji funkcjonału ($m = 40 \mu\text{m}$, $w = 160 \mu\text{m}$, $\lambda_{eff} = 103 \mu\text{m}$, $\zeta = 10 \mu\text{m}$, $T = 1045^\circ\text{C}$, $p = 50 \text{ hPa}$, $\frac{n_V}{n_{III}} = 1000 \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$, $S = 1$) [prace własne]

Dla cienkich warstw epitaksjalnych, dla których nie występuje lateralny narost na maskę, grubość warstwy nie wpływa na kształt profilu osadzanych struktur [6, 156]. Natomiast z definicji (6.25) funkcjonału $\mathcal{F}(\lambda_{eff}, \zeta)$ wynika, że jest on podatny na przesunięcie rzeczywistego profilu względem profilu uzyskanego z symulacji numerycznej, zarówno wzdłuż osi odciętych, jak i osi rzędnych. Na rysunku 6.8 przedstawiono profil struktury epitaksjalnej z rysunku 6.7., przesunięty dodatkowo o wektor $[0; -0, 2]$ (rys. 6.8a i rys. 6.8c) oraz o wektor $[0; 0, 2]$ (rys. 6.8b i rys. 6.8d), wraz z nałożonymi profilami uzyskanymi w wyniku przeprowadzonych symulacji numerycznych. Linia przerywaną zaznaczono teoretyczny profil z rysunku 6.7., natomiast linią ciągłą profil dopasowany do przesuniętego profilu rzeczywistego. W sytuacji, gdy teoretyczna (modelowa) wartość współczynnika przyspieszenia wzrostu selektywnie osadzanych struktur epitaksjalnych jest przeszacowana (rys. 6.8a i rys. 6.8c), profile symulacyjne dopasowane przez minimalizację funkcjonału $\mathcal{F}(\lambda_{eff}, \zeta)$ znacznie różnią się od profilu uzyskanego z uwzględnieniem przekształcenia (6.26). Jeżeli podczas dopasowywania profilu symulacyjnego do danych eksperymentalnych wykluczono przykrawędziowy obszar struktury o szerokości $10 \mu\text{m}$ ($\zeta = 10 \mu\text{m}$,

rys. 6.8a), w obrębie którego obserwowana była zwiększona akumulacja materiału epitaksjalnego (efekt krawędziowy), to oszacowana długość drogi dyfuzji reagentów gazowych wyniosła $1 \mu\text{m}$, co stanowi dolną granicę rozpatrywanych wartości λ_{eff} . Dla tak krótkiej drogi dyfuzji reagentów wartość współczynnika przyspieszenia wzrostu jest bliska jedności na przeważającej powierzchni okna, co wynika zarówno z ograniczenia zasięgu migracji reagentów znad maski, jak również ze spowolnienia transportu masy na powierzchnię podłoża⁶. Większość materiału epitaksjalnego zostaje wówczas wbudowana w przykrawędziowym obszarze struktury, nieuwzględnionym przy obliczeniu wartości funkcjonału $\mathcal{F}(\lambda_{eff}, \xi)$.



Rysunek 6.8. Wpływ przesunięcia rzeczywistego profilu struktury epitaksjalnej na profil symulacyjny uzyskany w wyniku minimalizacji funkcjonału $\mathcal{F}(\lambda_{eff}, \xi)$ ($m = 40 \mu\text{m}$, $w = 160 \mu\text{m}$, $T = 1045 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 50 \text{ hPa}$, $\frac{n_V}{n_{III}} = 1000 \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$, $S = 1$) [prace własne]:

- (a) wektor przesunięcia profilu rzeczywistego $[0; 0,04] + [0; -0,2]$; $\xi = 10 \mu\text{m}$;
- (b) wektor przesunięcia profilu rzeczywistego $[0; 0,04] + [0; 0,2]$; $\xi = 10 \mu\text{m}$;
- (c) wektor przesunięcia profilu rzeczywistego $[0; 0,04] + [0; -0,2]$; $\xi = 0 \mu\text{m}$;
- (d) wektor przesunięcia profilu rzeczywistego $[0; 0,04] + [0; 0,2]$; $\xi = 0 \mu\text{m}$

Gdy dopasowanie profilu teoretycznego do przesuniętego profilu rzeczywistego przeprowadzono dla całego okna ($\xi = 0 \mu\text{m}$, rys. 6.8c), oszacowana długość drogi dyfuzji reagentów wyniosła $4643 \mu\text{m}$, co stanowi górną granicę rozpatrywanych wartości λ_{eff} , równą grubości

⁶ zob. równanie (2.22)

warstwy granicznej δ . Zgodnie z definicją drugiej liczby Damköhlera, jeżeli efektywna długość drogi dyfuzji reagentów przekracza grubość warstwy granicznej, to wzrost warstwy epitaksjalnej jest uwarunkowany kinetyką reakcji na powierzchni podłoża. Uzyskany profil teoretyczny miał prostokątny kształt, co świadczy o jednorodnym rozkładzie materiału epitaksjalnego na całej powierzchni okna. Jednakże nie odzwierciedla on rzeczywistego kształtu profilu badanej struktury, ale wynika z minimalizacji sumy kwadratów odchyień bezwzględnych między współczynnikiem GRE wyznaczonym eksperymentalnie a współczynnikiem GRE wyznaczonym teoretycznie.

Jeżeli teoretyczna wartość współczynnika przyspieszenia wzrostu selektywnie osadzanych struktur epitaksjalnych jest niedoszacowana (rys. 6.8b i rys. 6.8d), to wyznaczone długości drogi dyfuzji reagentów gazowych są zbliżone, zarówno gdy w obliczeniach wartości funkcjonału $\mathcal{F}(\lambda_{eff}, \xi)$ uwzględniana jest cała struktura ($\xi = 0 \mu\text{m}$, $\lambda_{eff} = 147 \mu\text{m}$, rys. 6.8d), jak i gdy z obliczeń wykluczony zostaje przykrawędziowy obszar o szerokości $10 \mu\text{m}$ ($\xi = 10 \mu\text{m}$, $\lambda_{eff} = 153 \mu\text{m}$, rys. 6.8b). Również względny błąd dopasowania profili $\delta_{\lambda_{eff}}$, wynikający z nieuwzględnienia przesunięcia profilu rzeczywistego w kalkulacji funkcjonału $\mathcal{F}(\lambda_{eff}, \xi)$, jest mniejszy w porównaniu z sytuacją, w której wartość współczynnika przyspieszenia wzrostu selektywnie osadzanych struktur epitaksjalnych jest przeszacowana. Odpowiada to lepszemu odzwierciedleniu kształtu rzeczywistego profilu badanej struktury przez profil symulacyjny.

Przedstawiona analiza dowodzi, że uwzględnienie przekształcenia (6.26) przed dopasowaniem wyników symulacji do danych eksperymentalnych jest kluczowe dla uzyskania zbliżonych długości drogi dyfuzji w wypadku badania różnych struktur epitaksjalnych osadzanych selektywnie w jednakowych warunkach procesu MOVPE. Jest to szczególnie istotne, gdy wydajność procesu SA-MOVPE jest dużo mniejsza od jedności, co przekłada się na większe przeszacowanie współczynnika przyspieszenia wzrostu przez symulację numeryczną. Oszacowane efektywne długości drogi dyfuzji reagentów gazowych wraz z wartościami względnego błędu dopasowania profili dla symulacji z rysunków 6.7. i 6.8. zebrano w tabeli 6.1. Aby uniknąć konieczności każdorazowego przekształcania danych eksperymentalnych przy zmianie kroku symulacyjnego (wartości λ_{eff}), przekształcenie (6.26) może zostać uwzględnione w definicji funkcjonału $\mathcal{F}(\lambda_{eff}, \xi)$, zgodnie z równaniem (6.27).

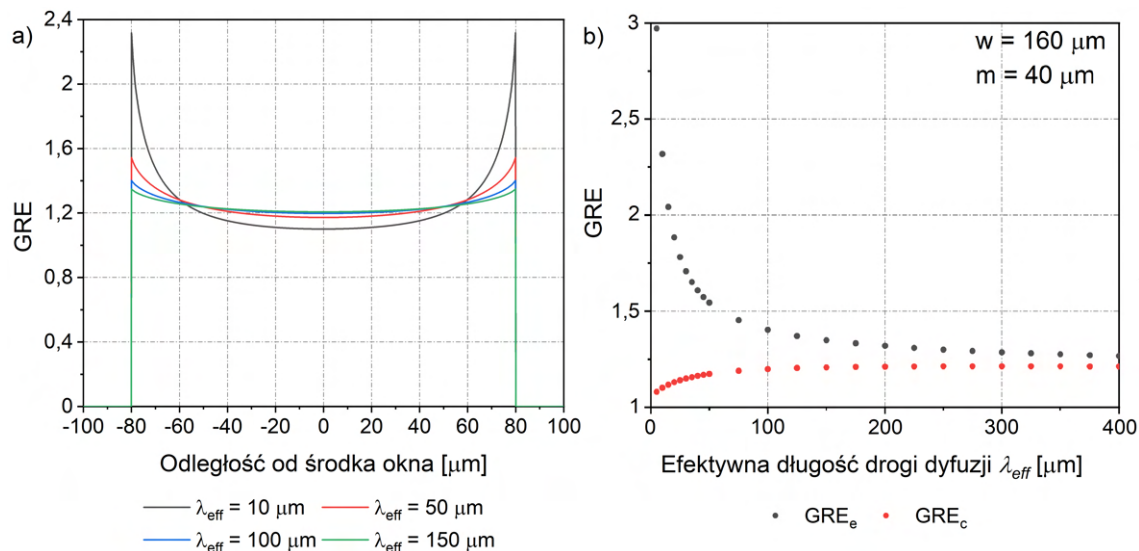
$$\mathcal{F}(\lambda_{eff}, \xi) = \sum_{-0,5w + \xi \leq x \leq 0,5w - \xi} |GRE(x) - \widehat{GRE}(x, \lambda_{eff}) + \widehat{GRE}(0, \lambda_{eff}) - GRE(0)|^2 \quad (6.27)$$

Tabela 6.1. Porównanie efektywnych długości drogi dyfuzji uzyskanych przez dopasowanie wyników symulacji numerycznych do danych eksperymentalnych dla różnych wektorów przesunięcia rzeczywistego profilu struktury epitaksjalnej [prace własne]

Wektor przesunięcia profilu rzeczywistego	ξ [μm]	λ_{eff} [μm]	$\delta_{\lambda_{eff}}$ [%]	$\mathcal{F}(\lambda_{eff}, \xi)$
[0; 0,04]	10	103	0	$7,35 \cdot 10^{-3}$
[0; 0,04] + [0; -0,2]	0	4643	4408	0,90
	10	1	-99	0,34
[0; 0,04] + [0; 0,2]	0	147	43	2,98
	10	153	49	1,94

Im dłuższa droga dyfuzji związków metaloorganicznych, tym bardziej jednorodny profil osadzanych struktur epitaksjalnych (rys. 6.9a). Molekuły reagentów, które nie zaadsorbowały na powierzchni warstwy maskującej mogą przemieszczać się na większe odległości w głąb okna, zanim

zostaną wbudowane w rosnącą warstwę krystaliczną. W rezultacie wraz ze wzrostem efektywnej długości drogi dyfuzji obserwowane jest zmniejszanie się współczynnika przyspieszenia wzrostu przy krawędzi struktury epitaksjalnej oraz wzrost wartości współczynnika na środku okna (rys. 6.9b). Jeżeli wartość współczynnika GRE na całej powierzchni okna będzie jednakowa, to osadzana struktura będzie miała profil prostokątny.



Rysunek 6.9. Współczynnik przyspieszenia wzrostu struktur epitaksjalnych (modelowanie numeryczne) ($m = 40$ μm , $w = 160$ μm , $\delta = 4643$ μm) [prace własne]:

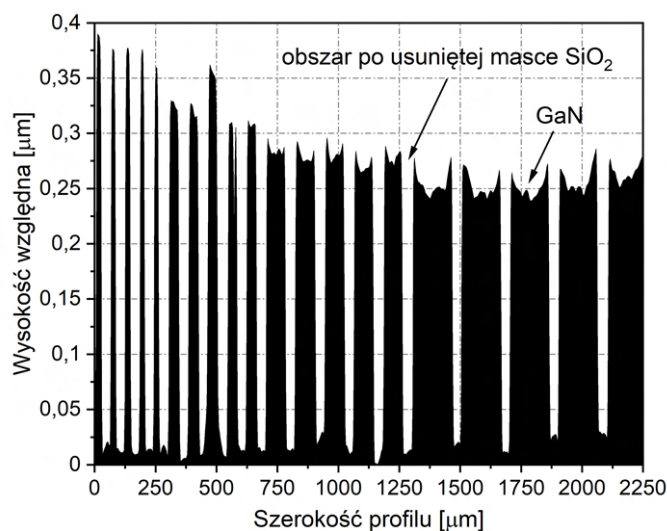
- (a) teoretyczny profil struktury GaN. Zmienna efektywna długość drogi dyfuzji reagentów w fazie gazowej λ_{eff} ;
 (b) zależność między współczynnikiem przyspieszenia wzrostu przy krawędzi (GRE_e) i na środku (GRE_c) struktury GaN a efektywną długością drogi dyfuzji reagentów w fazie gazowej λ_{eff}

Istotne znaczenie dla szacowania efektywnej długości drogi dyfuzji reagentów ma również dobór miejsca pomiaru profilometrycznego wytworzonej struktury. Ograniczenie postaci funkcjonału $\mathcal{F}(\lambda_{\text{eff}}, \xi)$ do jednego wymiaru jest uproszczeniem bazującym na założeniu, że wpływ otoczenia maski na profil osadzanych struktur może być pominięty. Założenie to jest prawdziwe, gdy długość warstwy maskującej znacznie przekracza jej szerokość⁷. Z tego względu profil wytworzonej struktury powinien zostać zmierzony w równej odległości od końców maski. Lokalne fluktuacje koncentracji objętościowej reagentów lub temperatury podłoża, mające wpływ na szybkość krystalizacji warstwy (widoczne na rysunku 6.7), skutkują zwiększeniem wartości funkcjonału. Rozbieżności między teoretycznym a rzeczywistym kształtem profilu będą szczególnie widoczne przy krawędzi struktury, co można kompensować zwiększając szerokość wykluczonego obszaru przykrawędziowego ξ . Przyjęty model matematyczny nie uwzględnia również zjawiska termodyfuzji prekursorów wzrostu epitaksjalnego, które może mieć istotny wpływ na profil wytwarzanych struktur przyrządowych w warunkach zwiększonego ciśnienia, ze względu na szybsze formowanie się adduktów kwasowo-zasadowych Lewisa w następstwie pasożytniczych reakcji między reagentami gazowymi. Omówione czynniki mogą być przyczyną rozbieżności między oszacowanymi długościami drogi dyfuzji reagentów gazowych rzędu kilkudziesięciu procent.

Model dyfuzji reagentów w fazie gazowej został z powodzeniem zastosowany w symulacjach selektywnego wzrostu nie tylko azotku galu [8, 9, 11], ale również heterostruktur InGaAs/GaAs [33],

⁷ zob. rys. 4.10

heterostruktur AlGaIn/GaN [6], struktur InGaIn o zróżnicowanej zawartości molowej pierwiastków III grupy głównej układu okresowego [9], struktur InP [7, 11, 30, 31], InGaP [30] oraz InGaAsP [7, 27, 31], struktur GaAs [10, 30, 31, 87, 88, 102], AlGaInAs [32] i InGaAs [7, 11]. W tabeli A.1. zestawiono efektywne długości drogi dyfuzji związków metaloorganicznych dla różnych parametrów procesu MOVPE: zastosowanych reagentów chemicznych i gazu nośnego; materiału maski i podłoża epitaksjalnego; selektywności warstwy maskującej; ciśnienia w komorze reaktora oraz temperatury osadzania warstwy epitaksjalnej. Dane pochodzą zarówno z badań przeprowadzonych przez autora, jak i z literatury przedmiotu. W celu ograniczenia wpływu fluktuacji temperatury podłoża na oszacowaną efektywną długość drogi dyfuzji reagentów, każda długość drogi dyfuzji reagentów określona przez autora stanowi średnią wartość długości dróg dyfuzji wyznaczonych na podstawie wyników pomiarów profilometrycznych trzech struktur GaN o jednakowych wymiarach, osadzonych w różnych obszarach na powierzchni tego samego podłoża epitaksjalnego. Ponieważ na wzrost struktur GaN mogło mieć wpływ zjawisko superpozycji maski (rys. 6.10), dopasowanie profilu symulacyjnego do rzeczywistego profilu osadzonej struktury przeprowadzono dla środkowego okna w matrycy struktur o stałej szerokości, aby zapewnić możliwie najbardziej równomierny rozkład masy w oknie⁸. Do określenia efektywnej długości drogi dyfuzji reagentów gazowych wybierano te struktury, których szerokość była największa. Dzięki temu maksymalizowano wartość współczynnika EGF⁹, zwiększając zakres wartości λ_{eff} rozpatrywanych przy dopasowywaniu profilu symulacyjnego do profilu rzeczywistego; jak również zwiększając liczbę punktów pomiarowych uwzględnionych w kalkulacji funkcjonału $\mathcal{F}(\lambda_{eff}, \xi)$.



Rysunek 6.10. Fragment profilu struktur GaN osadzonych z wykorzystaniem maski paskowej SiO₂ o szerokości 40 μm z uwidocznionym zjawiskiem superpozycji maski ($T = 1045^{\circ}\text{C}$, $p = 50 \text{ hPa}$, $\frac{n_V}{n_{III}} = 1000 \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$, $S = 1$) [prace własne]

Jak opisano w rozdziale 2. wzrost azotku galu jest ograniczony szybkością transportu reagentów metaloorganicznych na powierzchnię podłoża w zakresie temperatury od 950°C do 1110°C. Dla procesu MOVPE prowadzonego w takich warunkach szybkość wzrostu struktury epitaksjalnej jest praktycznie niezależna od kinetyki heterogenicznych reakcji chemicznych na powierzchni

⁸ zob. rys. 4.20

⁹ zob. rys. 4.13

podłoża¹⁰. Możliwe jest natomiast wyznaczenie stałej szybkości reakcji powierzchniowych na podstawie efektywnej długości drogi dyfuzji prekursorów gazowych, zgodnie z równaniem (6.28).

$$k = D\lambda_{eff}^{-1} \quad (6.28)$$

Dyfuzyjność dwuskładnikowej mieszaniny niepolarnych gazów może być oszacowana korzystając z teorii Chapmana-Enskoga, bazującej na kinetycznym równaniu Boltzmanna [2, 7, 8, 29, 102, 149]. Model Chapmana-Enskoga przyjmuje następujące założenia:

- (I) gaz jest dostatecznie rozrzedzony, aby rozpatrywać wyłącznie zderzenia między dwiema cząsteczkami;
- (II) zderzenia cząsteczek gazu są doskonale sprężyste;
- (III) ruch cząsteczek podczas zderzeń może być opisany równaniami mechaniki klasycznej;
- (IV) potencjał oddziaływań międzycząsteczkowych jest sferycznie symetryczny.

Energia potencjalna oddziaływań międzycząsteczkowych w funkcji odległości między dwiema niepolarnymi cząsteczkami $\psi = f(r)$ może zostać opisana za pomocą potencjału Lennarda-Jonesa:

$$\psi(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (6.29)$$

gdzie ε – głębokość studni potencjału (minimalna energia układu cząsteczek); σ – odległość między cząsteczkami, dla której energia potencjalna wynosi zero. Człon $\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12}$ opisuje oddziaływanie odpychające, natomiast człon $\left(\frac{\sigma}{r}\right)^6$ oddziaływanie przyciągające. Na rysunku 6.11. przedstawiono energię potencjalną oddziaływań międzycząsteczkowych ψ odniesioną do głębokości studni potencjału ε w funkcji wielokrotności odległości między oddziałującymi cząsteczkami $\frac{r}{\sigma}$. Z równania potencjału Lennarda-Jonesa (6.29) wynika, że funkcja osiąga minimum dla $r = 2^{\frac{1}{6}}\sigma$. Jest to odległość, w której cząsteczki pozostają w stanie równowagi. Dla mniejszych odległości dominują siły odpychania, a dla większych odległości siły przyciągania:

$$\psi(2^{\frac{1}{6}}\sigma) = -\varepsilon \implies F = 0.$$

Dla mieszanin gazów, których oddziaływania międzycząsteczkowe można opisać przy pomocy potencjału Lennarda-Jonesa, wprowadza się wypadkowe wartości parametrów ε i σ , wyrażone odpowiednio równaniami (6.30) i (6.31) [8, 149, 155].

$$\varepsilon_{AB} = \sqrt{\varepsilon_A \varepsilon_B} \quad (6.30)$$

$$\sigma_{AB} = \frac{1}{2}(\sigma_A + \sigma_B) \quad (6.31)$$

W wypadku związków metaloorganicznych III grupy głównej układu okresowego pierwiastków, wartości parametrów ε (w eV) i σ (w Å) można szacować korzystając z relacji (6.32) i (6.33) [155].

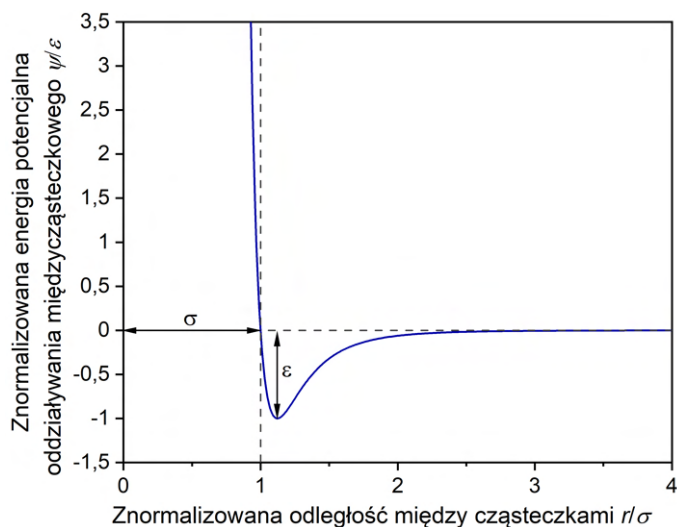
$$\varepsilon = 1,21k_B T_b, \quad (6.32)$$

gdzie T_b oznacza temperaturę wrzenia związku przy ciśnieniu normalnym.

$$\sigma = 1,18V_b^{\frac{1}{3}}, \quad (6.33)$$

¹⁰ zob. równanie (2.28)

gdzie V_b oznacza objętość molową związku (w $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) w temperaturze wrzenia T_b . W tabeli 6.2. zestawiono wartości charakterystycznych parametrów opisujących potencjał Lennarda-Jonesa dla wybranych związków chemicznych występujących w komorze reaktora epitaksjalnego MOVPE.



Rysunek 6.11. Energia potencjalna oddziaływań między dwiema niepolarnymi cząsteczkami wg modelu Lennarda-Jonesa

Tabela 6.2. Parametry charakterystyczne opisujące potencjał Lennarda-Jonesa dla wybranych związków chemicznych występujących w komorze reaktora epitaksjalnego MOVPE [58, 59, 102, 149, 155]

Związek chemiczny	ϵ/k_B [K]	σ [Å]
$\text{Al}(\text{CH}_3)_3$	483,0	5,820
$\text{In}(\text{CH}_3)_3$	494,0	5,760
$\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$	378,2	5,470
$\text{Ga}(\text{CH}_3)_2$	373,9	4,950
GaCH_3	389,6	4,290
Ga	519,5	3,310
$(\text{CH}_3)_3\text{Ga}:\text{NH}_3$	228,9	5,89
$(\text{CH}_3)_2\text{Ga}:\text{NH}_2$	209,9	5,387
$[(\text{CH}_3)_2\text{Ga}:\text{NH}_2]_3$	273,2	7,631
$\text{CH}_3\text{Ga}:\text{NH}$	450,2	4,670
NH_3	558,3	2,827
H_2	59,7	2,827

Zgodnie z teorią Chapmana-Enskoga, dyfuzyjność dwuskładnikowej mieszaniny niepolarnych gazów opisana jest równaniem (6.34).

$$D_{AB} = \frac{3}{8\sqrt{\pi}} \cdot \frac{f_D}{\sigma_{AB}^2 \Omega_D} \cdot \frac{(k_B T)^{\frac{3}{2}}}{p \sqrt{m_{AB}}}, \quad (6.34)$$

gdzie f_D – bezwymiarowy współczynnik korekcyjny; Ω_D – całka zderzeniowa; T – temperatura; p – ciśnienie; k_B – stała Boltzmanna; m_{AB} – zredukowana masa cząsteczkowa gazów o masach cząsteczkowych m_A i m_B , wyrażona równaniem (6.35).

$$m_{AB} = 2 \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad (6.35)$$

Współczynnik korekcyjny przyjmuje najczęściej wartości z zakresu $1,0 \leq f_D \leq 1,1$ [2, 29, 149]. Im większa różnica mas gazów tworzących mieszaninę, tym większa wartość współczynnika korekcyjnego:

$$m_A \approx m_B \implies f_D = 1,0.$$

Całka zderzeniowa Ω_D może zostać oszacowana wykorzystując przybliżenie (6.36) zaproponowane przez Neufelda [157].

$$\Omega_D = \frac{1,06036}{T^{*0,1561}} + \frac{0,193}{\exp(0,47635T^*)} + \frac{1,03587}{\exp(1,52996T^*)} + \frac{1,76474}{\exp(1,76474T^*)}, \quad (6.36)$$

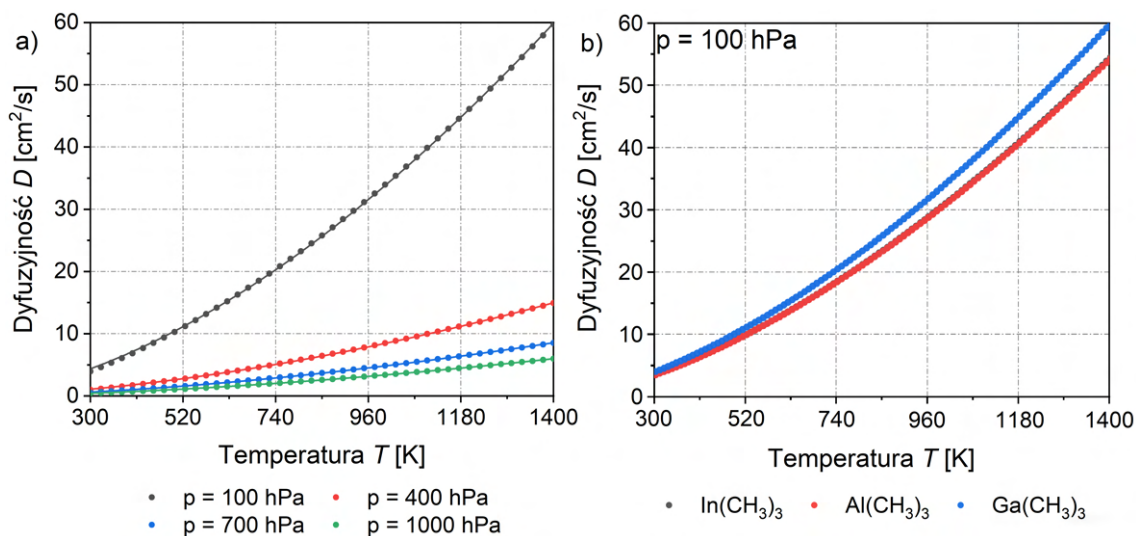
gdzie T^* oznacza temperaturę bezwymiarową opisaną równaniem (6.37).

$$T^* = \frac{k_B T}{\varepsilon_{AB}} \quad (6.37)$$

Dokładność modelu Chapmana-Enskoga maleje ze wzrostem ciśnienia, wiążącym się ze wzrostem liczby zderzeń między cząsteczkami gazu wypełniającego komorę reaktora epitaksjalnego.

Na rysunku 6.12a przedstawiono dyfuzyjność trimetylogalu w wodorze w funkcji temperatury $D = f(T)$ dla czterech wartości ciśnienia w komorze reaktora epitaksjalnego. Wartości dyfuzyjności zostały wyznaczone na podstawie kinetycznej teorii gazów Chapmana-Enskoga. Ponieważ masa cząsteczkowa TMGa (114,828 u) jest dużo większa niż masa cząsteczkowa H_2 (2,016 u), przyjęto współczynnik korekcyjny $f_D = 1,1$. Oszacowana wartość dyfuzyjności TMGa w temperaturze 300 K i przy ciśnieniu atmosferycznym (1013,25 hPa), równa $0,39 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$, jest zgodna z wartością referencyjną, podawaną w literaturze przedmiotu [61, 67]. Dyfuzyjność trimetylogalu rośnie ze wzrostem temperatury i maleje ze wzrostem ciśnienia w komorze reaktora epitaksjalnego. Analogiczne charakterystyki dla ciśnienia równego 100 hPa wyznaczono dla trimetyloinduu oraz trimetyloglinu (rys. 6.12b), stosowanych jako reagenty w epitaksji odpowiednio azotku indu i azotku glinu techniką MOVPE. Dyfuzyjność $\text{In}(\text{CH}_3)_3$ i $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ w wodorze jest porównywalna w szerokim zakresie temperatury. Dane aproksymowano funkcją $D(T) = D_0 \left(\frac{T}{T_0}\right)^\gamma$ w celu obliczenia temperaturowego współczynnika dyfuzyjności γ , który w wypadku trimetylogalu wyniósł 1,70, natomiast w wypadku trimetyloinduu oraz trimetyloglinu był równy 1,71. Oszacowane na bazie modelu Chapmana-Enskoga wartości dyfuzyjności wybranych związków metaloorganicznych galu w wodorze, mogących stanowić potencjalne prekursorzy wzrostu epitaksjalnego azotku galu, zestawiono w tabeli B.1. Obliczenia przeprowadzono dla zakresu temperatury od 950°C do 1110°C, dla którego epitaksja azotku galu prowadzona jest w trybie wzrostu ograniczonego szybkością transportu reagentów metaloorganicznych na powierzchnię podłoża. Ponieważ mo-

del Chapmana-Enskog umożliwia szacowanie dyfuzyjności mieszanin gazów rozrzedzonych, obliczenia ograniczono do zakresu ciśnienia od 50 hPa do 250 hPa.



Rysunek 6.12. Dyfuzyjność wybranych związków metaloorganicznych III grupy głównej układu okresowego pierwiastków w wodrze w funkcji temperatury $D = f(T)$, wyznaczona na podstawie kinetycznej teorii gazów Chapmana-Enskog [prace własne]:

- (a) dyfuzyjność trimetylogalu ($\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$) dla zmiennego ciśnienia p . Linia ciągła stanowi aproksymację danych funkcją $D(T) = D_0 \left(\frac{T}{T_0}\right)^{1,7}$;
 (b) dyfuzyjność trimetylogalu ($\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$), trimetyloindu ($\text{In}(\text{CH}_3)_3$) i trimetyloglinu ($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$) przy ciśnieniu 100 hPa

Zakładając, że trimetylogal oraz trimetyloind są podstawowymi prekursorami wzrostu w epitaksji GaN oraz InN techniką MOVPE, porównano zmiany dyfuzyjności obu związków w funkcji temperatury¹¹:

$$\frac{D_{TMIn}}{D_{TMGa}} = \frac{D_{TMIn_0}}{D_{TMGa_0}} \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\gamma_{TMIn} - \gamma_{TMGa}} = 0,88 \left(\frac{T}{T_0}\right)^{0,01} \approx 0,88 \quad (6.38)$$

Z równości (6.38) wynika, że różnice efektywnej długości drogi dyfuzji prekursorów wzrostu warstw epitaksjalnych InN i GaN, przekładające się na gradient koncentracji galu oraz indu wzdłuż profilu selektywnie osadzanych struktur InGaN, wynikają przede wszystkim z różnych szybkości reakcji powierzchniowych z udziałem poszczególnych związków metaloorganicznych:

$$\frac{\lambda_{TMIn}}{\lambda_{TMGa}} = \frac{D_{TMIn}}{D_{TMGa}} \cdot \frac{k_{TMGa}}{k_{TMIn}} \approx 0,88 \frac{k_{TMGa}}{k_{TMIn}}$$

Znając stałą szybkości heterogenicznych reakcji powierzchniowych z udziałem trimetylogalu, można oszacować stałą szybkości reakcji z udziałem trimetyloindu:

$$k_{TMIn} = 0,88 k_{TMGa} \frac{\lambda_{TMGa}}{\lambda_{TMIn}} \quad (6.39)$$

Należy mieć na uwadze, że stała szybkości heterogenicznych reakcji powierzchniowych, a więc i współczynnik przyłgnięcia prekursorów do podłoża, są zależne od rodzaju prekursora grupy V układu okresowego pierwiastków, biorącego udział we wzroście warstwy epitaksjalnej [30, 158]. Z tego

¹¹ w wypadku epitaksji AlN prekursorami wzrostu epitaksjalnego są najprawdopodobniej addukty kwasowo-zasadowe Lewisa, powstałe w wyniku pasożytniczych reakcji chemicznych między trimetyloglinem i amoniakiem

powodu przybliżenie (6.39) jest uzasadnione tylko w wypadku zastosowania w procesie MOVPE amoniaku jako reagenta grupy V układu okresowego pierwiastków.

Zależność między stałą szybkości heterogenicznych reakcji powierzchniowych a współczynnikiem przyłgnięcia prekursorów wzrostu epitaksjalnego do podłoża określa równanie (6.40) [2, 8, 30, 87].

$$k = 0,25 \left(\frac{\eta}{1 - 0,5\eta} \right) v_t, \quad (6.40)$$

gdzie v_t oznacza szybkość ruchów termicznych gazu, opisaną równaniem (6.41).

$$v_t = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (6.41)$$

Znając zatem stałą szybkości heterogenicznych reakcji powierzchniowych można wyznaczyć współczynnik przyłgnięcia, korzystając z równania (6.42).

$$\eta = 2 \left(1 + \frac{1}{k} \sqrt{\frac{2RT}{\pi M}} \right)^{-1} \quad (6.42)$$

W tabeli 6.3 zestawiono parametry materiałowe charakteryzujące wybrane związki metaloorganiczne galu, mogących stanowić potencjalne prekursory wzrostu epitaksjalnego azotku galu: trimetylogalu, dimetylogalu, metylogalu oraz ich adduktów Lewisa, dla różnych wartości temperatury podłoża T i ciśnienia p w komorze reaktora epitaksjalnego MOVPE. Efektywna długość drogi dyfuzji λ_{eff} została oszacowana przez dopasowanie wyników symulacji numerycznej do danych uzyskanych z pomiarów profilometrycznych wytworzonych uprzednio struktur epitaksjalnych. W tym celu wykorzystano model dyfuzji reagentów w fazie gazowej jako wyłącznego mechanizmu transportu masy na powierzchnię podłoża. Dopasowanie przeprowadzono dla okien o szerokości 160 μm otoczonych maską o szerokości 40 μm , wykluczając przykrawędziowy obszar struktur o szerokości 15 μm . Za kryterium najlepszego dopasowania profilu symulacyjnego do danych pomiarowych przyjęto minimalizację wartości funkcjonau $\mathcal{F}(\lambda_{eff}, \xi)$, opisanego równaniem (6.27). Wartości dyfuzyjności D oszacowano na podstawie kinetycznej teorii gazów Chapmana-Enskoga, korzystając z równania (6.34). Stałą szybkości heterogenicznych reakcji powierzchniowych k wyznaczono dzieląc dyfuzyjność związku przez odpowiadającą efektywną długość drogi dyfuzji. Wartość współczynnika przyłgnięcia obliczono korzystając z równania (6.42), natomiast drugą liczbę Damköhlera wyznaczono przy pomocy równania (2.22), przy czym grubość warstwy granicznej oszacowano korzystając z równania (2.14).

Dla selektywnej epitaksji GaN prowadzonej przy ciśnieniu 50 hPa wzrost temperatury podłoża od 990°C do 1100°C skutkował wzrostem efektywnej długości drogi dyfuzji reagentów w fazie gazowej o 87%. Dyfuzyjność potencjalnych prekursorów wzrostu warstwy epitaksjalnej ($\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$, $\text{Ga}(\text{CH}_3)_2$, GaCH_3 , $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}:\text{NH}_3$, $(\text{CH}_3)_2\text{Ga}:\text{NH}_2$, $\text{CH}_3\text{Ga}:\text{NH}$) rośnie w tym przedziale o 15%. Wydłużenie drogi dyfuzji nie może być zatem wyjaśnione przez wzrost dyfuzyjności reagentów. Zgodnie z równaniem (1.1) wzrost długości drogi dyfuzji reagentów musi odpowiadać zmniejszeniu stałej szybkości heterogenicznych reakcji chemicznych na powierzchni podłoża. Jednakże zgodnie z równaniem Arrheniusa (2.30), szybkość reakcji chemicznych rośnie wykładniczo w funkcji temperatury. Zatem efektywna długość drogi dyfuzji powinna maleć ze wzrostem temperatury. Oczekiwany trend zmian efektywnej długości drogi dyfuzji reagentów gazowych ze wzrostem temperatury był obserwowany w wypadku selektywnej epitaksji GaAs metodą MOVPE z wykorzystaniem $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ i $(\text{CH}_3)_3\text{CAsH}_2$ jako reagentów oraz H_2 jako gazu nośnego¹² [88]. Zwiększenie efektywnej długości drogi dyfuzji reagentów ze wzrostem temperatury w wypadku epitaksji

¹² zob. tabela A.1

azotku galu wskazuje na zmianę związku metaloorganicznego odpowiedzialnego za wzrost warstwy krystalicznej w wyniku rozpadu cząsteczki prekursora [8]. Wraz z postępującą pirolizą związków metaloorganicznych rośnie dyfuzyjność molekuł reagentów w wodorze, np. różnica między dyfuzyjnością $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ w 990°C a dyfuzyjnością GaCH_3 w 1100°C wynosi 56%, natomiast różnica między dyfuzyjnością $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}:\text{NH}_3$ w 990°C a dyfuzyjnością GaCH_3 w 1100°C wynosi 66%. Sengupta [159] dowodzi, wykorzystując metody *ab initio*, że w wypadku epitaksji azotku galu przy użyciu trimetylogalu i amoniaku, prowadzonej w obniżonej temperaturze, najliczniejszymi związkami metaloorganicznymi w komorze reaktora są $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ oraz $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}:\text{NH}_3$; natomiast dla wysokotemperaturowego procesu MOVPE dominującymi związkami są GaCH_3 i $\text{CH}_3\text{Ga}:\text{NH}_3$. Po przekroczeniu energii aktywacji procesu pirolizy trimetylogalu następuje jego gwałtowny rozpad do postaci metylogalu ze względu na nietrwałość cząsteczki dimetylogalu¹³. Szybkość formowania się adduktów kwasowo-zasadowych Lewisa w wyniku reakcji $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$, $\text{Ga}(\text{CH}_3)_2$ i GaCH_3 z NH_3 rośnie ze wzrostem ciśnienia w komorze reaktora epitaksjalnego [159], przy czym jednocześnie rośnie udział reakcji substytucji rodnikowej w procesie dekompozycji reagentów metaloorganicznych. Jednakże istnieją publikacje sugerujące, że potencjalnymi prekursorami wzrostu GaN w selektywnej epitaksji MOVPE z użyciem $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$, NH_3 i H_2 mogą być również $\text{CH}_3\text{Ga}:\text{NH}$ [160] czy GaNH_2 [161]. Rozstrzygnięcie tej kwestii wydaje się niewykonalne bez możliwości pomiaru składu atmosfery w komorze reaktora w trakcie procesu SA-MOVPE.

Z przeprowadzonych obliczeń wynika również, że współczynnik przyłgnięcia η prekursorów wzrostu epitaksjalnego maleje ze wzrostem ciśnienia w komorze reaktora powyżej 100 hPa (tabela 6.3). Może to być spowodowane stopniowym wysycaniem powierzchni bufora GaN związkami metaloorganicznymi¹⁴ w następstwie przyspieszonej adsorpcji reagentów gazowych na odsłoniętych fragmentach podłoża.

Na rysunku 6.13. przedstawiono współczynnik wzrostu krawędziowego struktur epitaksjalnych w funkcji szerokości okna $EGF = f(w)$, przy stałej szerokości maski $m = 40 \mu\text{m}$, dla maski wykonanej z Si_3N_4 oraz z SiO_2 . W obu przypadkach proces MOVPE prowadzono w jednakowej temperaturze równej 1045°C , przy ciśnieniu 50 hPa i stosunku molowym amoniaku do trimetylogalu wynoszącym $1000 \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$. Różnice między wartościami współczynnika EGF dla obu materiałów mieszczą się w granicach błędów statystycznego. Można zatem wnioskować, że efektywna długość drogi dyfuzji prekursorów wzrostu GaN dla obu materiałów maski jest zbliżona. Ponieważ nie zaobserwowano istotnych różnic w kształcie profilu struktur przy krawędzi maski¹⁵, to również wartości współczynnika przyłgnięcia reagentów do powierzchni masek wykonanych z obu materiałów są zbliżone.

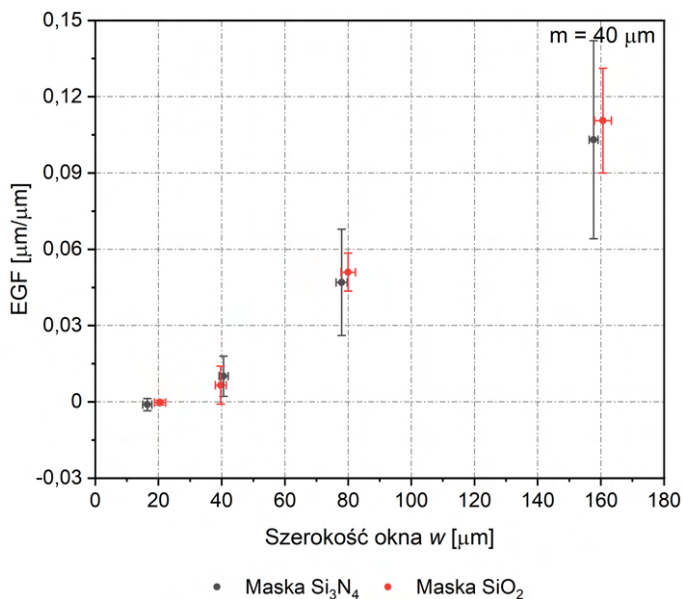
¹³ por. energie aktywacji kolejnych etapów pirolizy TMGa (tabela 2.4)

¹⁴ zob. równanie (2.12)

¹⁵ zob. rys. 3.8

Tabela 6.3. Porównanie parametrów materiałowych charakteryzujących wybrane związki metaloorganiczne galu dla różnych wartości temperatury podłoża i ciśnienia w komorze reaktora epitaksyjnego MOVPE [prace własne]

Reagent	Parametr	p [hPa]	T [°C]	λ_{eff} [μm]	D [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]	k [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]	η	Da
Ga(CH ₃) ₃		50	990	86,7±18,1	100,50	121,2±25,3	0,66±0,09	57±12
		50	1045	107,3±12,9	107,93	102,1±12,3	0,58±0,05	44±5
		50	1100	162,0±34,0	115,56	74,6±15,7	0,45±0,07	30±6
		75	1045	73,0±12,2	71,95	101,4±16,9	0,58±0,07	44±7
		100	1045	30,0±1,7	53,96	180,4±10,2	0,84±0,03	78±4
		125	1045	29,3±0,6	43,17	147,4±3,0	0,75±0,01	64±1
		150	1045	35,7±11,6	35,98	112,7±36,6	0,61±0,14	49±16
Ga(CH ₃) ₂		50	990	86,7±18,1	114,65	138,3±28,8	0,69±0,10	65±13
		50	1045	107,3±12,9	123,12	116,4±14,0	0,61±0,05	51±6
		50	1100	162,0±34,0	131,83	85,1±17,9	0,48±0,08	35±7
		75	1045	73,0±12,2	82,08	115,7±19,3	0,61±0,07	50±8
		100	1045	30,0±1,7	61,56	205,9±11,7	0,87±0,03	90±5
		125	1045	29,3±0,6	49,25	168,2±3,4	0,78±0,01	73±1
		150	1045	35,7±11,6	41,04	128,5±41,8	0,64±0,14	56±18
GaCH ₃		50	990	86,7±18,1	136,65	164,8±34,4	0,73±0,10	77±16
		50	1045	107,3±12,9	146,76	138,8±16,7	0,65±0,05	60±7
		50	1100	162,0±34,0	157,13	101,5±21,3	0,51±0,08	41±9
		75	1045	73,0±12,2	97,84	137,9±23,0	0,65±0,07	60±10
		100	1045	30,0±1,7	73,38	245,4±13,9	0,92±0,03	106±6
		125	1045	29,3±0,6	58,70	200,4±4,1	0,82±0,01	87±2
		150	1045	35,7±11,6	48,92	153,2±49,8	0,68±0,15	66±22
(CH ₃) ₃ Ga:NH ₃		50	990	86,7±18,1	94,88	114,4±23,9	0,67±0,09	57±12
		50	1045	107,3±12,9	101,84	96,3±11,6	0,59±0,05	45±5
		50	1100	162,0±34,0	109,00	70,4±14,8	0,46±0,07	30±6
		75	1045	73,0±12,2	67,90	95,7±16,0	0,58±0,07	44±7
		100	1045	30,0±1,7	50,92	170,3±9,6	0,85±0,03	79±4
		125	1045	29,3±0,6	40,74	139,1±2,8	0,75±0,01	64±1
		150	1045	35,7±11,6	33,95	106,3±34,5	0,62±0,14	49±16
(CH ₃) ₂ Ga:NH ₂		50	990	86,7±18,1	107,72	129,9±27,1	0,69±0,10	65±14
		50	1045	107,3±12,9	115,63	109,3±13,1	0,61±0,05	51±6
		50	1100	162,0±34,0	123,75	79,9±16,8	0,48±0,08	35±7
		75	1045	73,0±12,2	77,09	108,6±18,2	0,61±0,07	51±8
		100	1045	30,0±1,7	57,81	193,3±11,0	0,88±0,03	90±5
		125	1045	29,3±0,6	46,25	157,9±3,2	0,78±0,01	74±2
		150	1045	35,7±11,6	38,54	120,7±39,2	0,64±0,15	56±18
CH ₃ Ga:NH		50	990	86,7±18,1	121,54	146,6±30,6	0,69±0,10	67±14
		50	1045	107,3±12,9	130,55	123,5±14,8	0,61±0,05	52±6
		50	1100	162,0±34,0	139,80	90,3±18,9	0,47±0,08	36±7
		75	1045	73,0±12,2	87,03	122,6±20,5	0,60±0,07	52±9
		100	1045	30,0±1,7	65,27	218,3±12,4	0,87±0,03	92±5
		125	1045	29,3±0,6	52,22	178,3±3,7	0,77±0,01	75±2
		150	1045	35,7±11,6	43,52	136,3±44,3	0,64±0,14	58±19



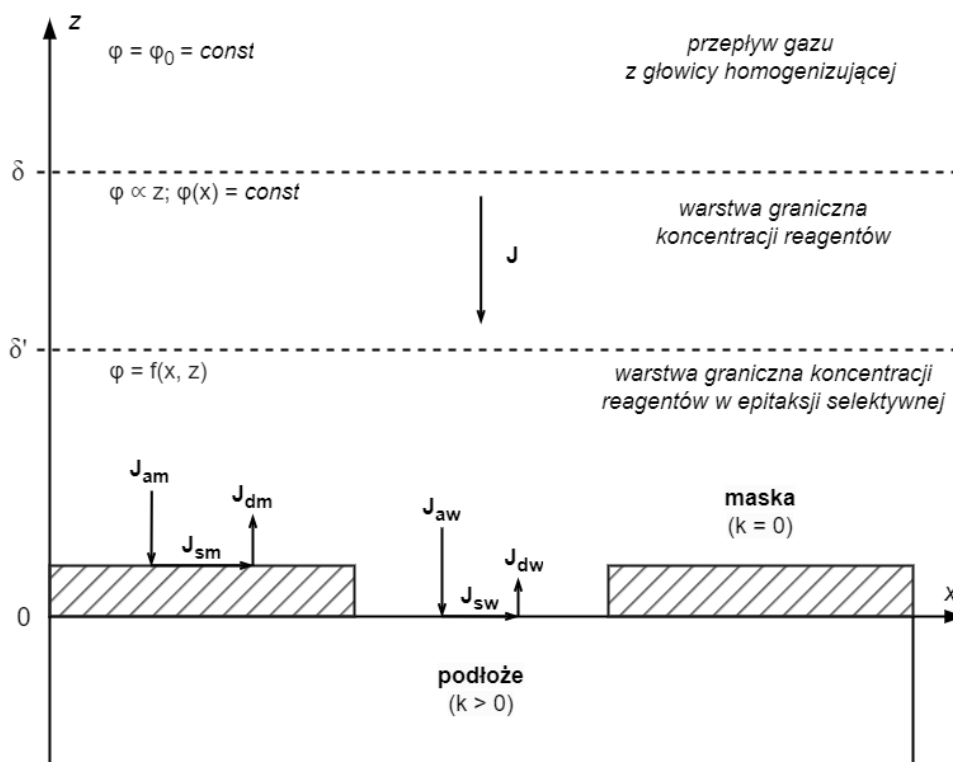
Rysunek 6.13. Współczynnik wzrostu krawędziowego w funkcji szerokości okna $EGF = f(w)$ dla dwóch materiałów maski: Si_3N_4 i SiO_2 ($m = 40 \mu\text{m}$, $p = 50 \text{ hPa}$, $T = 1045^\circ\text{C}$, $\frac{n_V}{n_{III}} = 1000 \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$, $S = 1$) [prace własne]

6.3 MODEL DYFUZJI POWIERZCHNIOWEJ PREKURSORÓW EPITAKSJI

Opisany w poprzednim podrozdziale model matematyczny zakłada, że transport masy w obszar okien w warstwie maskującej odbywa się wyłącznie za pośrednictwem dyfuzji reagentów w fazie gazowej, ponieważ współczynnik przyłgnięcia do powierzchni maski jest równy zero. W rzeczywistości współczynnik przyłgnięcia może mieć wartość różną od zera, co skutkuje adsorpcją molekuł reagentów na powierzchni maski. Zaadsorbowane cząsteczki, dyfundując po powierzchni maski, tworzą dodatkowy kanał transportu masy w obszar okien. Zgodnie z literaturą przedmiotu wpływ powierzchniowej dyfuzji reagentów na profil wytwarzanych struktur epitaksjalnych jest znaczący w odległości nieprzekraczającej kilkunastu mikrometrów od krawędzi maski [8, 52, 87, 88, 91]. Jeżeli rozpatruje się dostatecznie duże okna, dla których można zaniedbać obszar przykrawędziowy, to profil wytwarzanych struktur można z dobrym przybliżeniem szacować z wykorzystaniem modelu dyfuzji reagentów w fazie gazowej. W przeciwnym wypadku w trakcie modelowania procesu SA-MOVPE należy uwzględnić również dyfuzję molekuł prekursorów po powierzchni warstwy maskującej. Wówczas różnica wartości współczynnika przyspieszenia wzrostu między profilem osadzonej struktury epitaksjalnej a wynikiem symulacji z użyciem modelu dyfuzji w fazie gazowej może być tłumaczona zjawiskiem dyfuzji powierzchniowej [162]. Równoległe do modeli transportu reagentów metaloorganicznych w fazie gazowej rozwijały się modele matematyczne opisujące dyfuzję prekursorów po powierzchni maski jako dominującego mechanizmu transportu masy w obszar okien [90, 109]. W 1993 roku M. Gibbon wykazał, że długodystansowe zaburzenia grubości osadzonej warstwy są wywołane przez dyfuzję prekursorów w fazie gazowej [7]. W tym celu przeprowadził eksperyment, w którym w podłożu InP wytrawione zostały rowki o głębokości kilkudziesięciu mikrometrów i szerokości rzędu pojedynczych mikrometrów. Na tak przygotowanym podłożu przeprowadził selektywną epitaksję InP oraz InGaAs. Obecność wgłębienia w podłożu praktycznie nie wpłynęła na kształt profilu osadzonej struktury epitaksjalnej, co dowodzi, że dominującym mechanizmem transportu masy w selektywnej epitaksji techniką MOVPE jest dyfuzja reagentów w fazie gazowej. Udział powierzchniowej dyfuzji w transporcie masy w obszar okien rośnie ze wzrostem wartości współczynnika przyłgnięcia

reagentów do powierzchni warstwy maskującej, skutkując jednocześnie zmniejszeniem gęstości strumienia dyfuzji reagentów w fazie gazowej [91] nad powierzchni maski.

Na rysunku 6.14. umieszczono przekrój przez fragment komory wertykalnego reaktora z przepływem stagnacyjnym, na którym schematycznie przedstawiono mechanizm transportu masy na powierzchni podłoża epitaksjalnego. Gazowe reagenty metaloorganiczne adsorbują zarówno na odsłoniętych, jak i na zamaskowanych obszarach podłoża. Zaadsorbowane molekuly mogą dyfundować po powierzchni podłoża, zostać wbudowane w rosnącą warstwę krystaliczną lub desorbować i poruszać się dalej w fazie gazowej.



Rysunek 6.14. Transport masy na powierzchni podłoża epitaksjalnego w wertykalnym reaktorze epitaksyjnym z przepływem stagnacyjnym (schemat ideowy, przekrój przez fragment komory reaktora epitaksyjnego)

Dyfuzję reagentów w fazie gazowej, tak jak w poprzednim modelu, opisuje równanie Laplace'a (6.10), przy czym definiując warunki brzegowe należy uwzględnić desorpcję molekuł reagentów z powierzchni podłoża:

$$-D_v \frac{\partial \varphi_v}{\partial z} \Big|_{z=0} = k_a \varphi_v - k_d \varphi_s, \quad (6.43)$$

gdzie D_v – dyfuzyjność reagentów metaloorganicznych w fazie gazowej; k_a – stała szybkości adsorpcji molekuł reagentów z fazy gazowej na powierzchnię podłoża; k_d – stała szybkości desorpcji molekuł reagentów z powierzchni podłoża; φ_v – objętościowa koncentracja reagentów gazowych; φ_s – powierzchniowa koncentracja zaadsorbowanych reagentów. Dodatkowo na krawędzi maski należy uwzględnić warunek brzegowy (6.44), wynikający z transportu masy w obszar okna.

$$\frac{\partial \varphi_s}{\partial x} \Big|_{x=-0,5m} = \frac{\partial \varphi_s}{\partial x} \Big|_{x=0,5m} = \frac{k_d}{D_s} \varphi_s, \quad (6.44)$$

gdzie D_s – dyfuzyjność reagentów metaloorganicznych zaadsorbowanych na powierzchni maski. Dyfuzję reagentów po powierzchni podłoża można opisać korzystając z równania ciągłości (6.45).

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_s = \mathbf{J}_a + \mathbf{J}_d + \mathbf{GR}, \quad (6.45)$$

gdzie \mathbf{J}_s – gęstość strumienia dyfuzji powierzchniowej zaadsorbowanych reagentów; \mathbf{J}_a – gęstość strumienia adsorpcji reagentów na powierzchnię; \mathbf{J}_d – gęstość strumienia desorpcji reagentów z powierzchni; \mathbf{GR} – prędkość wzrostu warstwy epitaksjalnej. W stanie ustalonym pochodna koncentracji objętościowej reagentów po czasie się zeruje. W rezultacie otrzymuje się układy równań różniczkowych cząstkowych dla dyfuzji reagentów na zamaskowanych (6.46) i odsłoniętych (6.47) obszarach podłoża [91, 147, 162]. Wielkości fizyczne odnoszące się odpowiednio do maski i okna oznaczono indeksami m oraz w .

$$\text{Na masce: } \begin{cases} D_v \frac{\partial \varphi_v}{\partial z} + k_{am} \varphi_v - k_{dm} \varphi_s = 0 \\ D_{sm} \frac{\partial^2 \varphi_s}{\partial x^2} + k_{am} \varphi_v - k_{dm} \varphi_s = 0 \end{cases} \quad (6.46)$$

$$\text{W oknie: } \begin{cases} D_v \frac{\partial \varphi_v}{\partial z} + k_{aw} \varphi_v - k_{dw} \varphi_s = 0 \\ D_{sw} \frac{\partial^2 \varphi_s}{\partial x^2} + k_{aw} \varphi_v - k_{dw} \varphi_s - k_i \varphi_s = 0, \end{cases} \quad (6.47)$$

gdzie k_i – stała szybkości wbudowywania zaadsorbowanych reagentów w kryształ objętościowy. Niech długość drogi dyfuzji powierzchniowej reagentów metaloorganicznych zaadsorbowanych na masce λ_{sm} wyraża się równaniem (6.48), natomiast efektywna długość drogi dyfuzji powierzchniowej w oknie λ_{sw} równaniem (6.49).

$$\lambda_{sm} = \sqrt{D_{sm} k_{dm}^{-1}} \quad (6.48)$$

$$\lambda_{sw} = \sqrt{D_{sw} (k_{dw} + k_i)^{-1}} \quad (6.49)$$

Wówczas układy równań (6.46) i (6.47) przyjmą postać:

$$\text{Na masce: } \begin{cases} D_v \frac{\partial \varphi_v}{\partial z} + k_{am} \varphi_v - k_{dm} \varphi_s = 0 \\ \frac{\partial^2 \varphi_s}{\partial x^2} + D_{sm}^{-1} k_{am} \varphi_v - \lambda_{sm}^{-2} \varphi_s = 0 \end{cases} \quad (6.50)$$

$$\text{W oknie: } \begin{cases} D_v \frac{\partial \varphi_v}{\partial z} + k_{aw} \varphi_v - k_{dw} \varphi_s = 0 \\ \frac{\partial^2 \varphi_s}{\partial x^2} + D_{sw}^{-1} k_{aw} \varphi_v - \lambda_{sw}^{-2} \varphi_s = 0 \end{cases} \quad (6.51)$$

Zgodnie z przedstawionym modelem transportu masy w procesie SA-MOVPE, uwzględniającym dyfuzję reagentów po powierzchni warstwy maskującej, profil struktur AIIIN osadzanych selektywnie jest zdeterminowany przez dziewięć parametrów materiałowych: D_v , D_{sw} , D_{sm} , k_{aw} , k_{am} , k_{dw} , k_{dm} , λ_{sw} , λ_{sm} . W takim wypadku zagadnienie brzegowe posiada nieskończenie wiele tożsamyh rozwiązań dla różnych wartości parametrów modelu, a co za tym idzie nie jest możliwe jednoznaczne oszacowanie wartości parametrów przez dopasowanie wyników symulacji numerycznej do danych eksperymentalnych pochodzących z pomiarów profilometrycznych rzeczywistych struktur przyrządowych. Niektóre z parametrów mogą być oszacowane metodami

analitycznymi (D_0) lub przez zastosowanie modelu dyfuzji reagentów w fazie gazowej dla wykluczonego obszaru przykrawędziowego struktury znacznie przekraczającego długość drogi dyfuzji powierzchniowej reagentów zaadsorbowanych na podłożu (k_{aw} dla $\zeta \gg \lambda_{sm}$). Konieczne są dalsze prace badawcze w celu opracowania metod oszacowania pozostałych parametrów modelu.

6.4 MODELOWANIE PROCESU AZOTOWANIA MASKI SiO₂ W AMONIAKU

Dyfuzja międzywęzłowa amoniaku wgłąb sieci SiO₂ może być modelowana numerycznie korzystając z równania ciągłości (6.52), bazującego na twierdzeniu Ostrogradskiego-Gaussa.

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J} = \sigma, \quad (6.52)$$

gdzie φ – koncentracja dyfundujących związków; \mathbf{J} – wektor gęstości strumienia dyfuzji; σ – bilans dysocjacji-odtworzenia związków azotujących. Zakładając, że azotowanie tlenku krzemu przebiega zgodnie z równaniem (3.10), można zapisać układ równań różniczkowych cząstkowych opisujących dyfuzję NH₃ i Si₂NH w SiO₂ [122, 123]:

$$\begin{cases} \frac{\partial \varphi_{NH_3}}{\partial t} = D_{NH_3} \frac{\partial^2 \varphi_{NH_3}}{\partial x^2} - (k_{cn} \cdot \varphi_{NH_3} - k_{nc} \cdot \varphi_{Si_2NH}) \\ \frac{\partial \varphi_{Si_2NH}}{\partial t} = D_{Si_2NH} \frac{\partial^2 \varphi_{Si_2NH}}{\partial x^2} - (k_{nc} \cdot \varphi_{Si_2NH} - k_{cn} \cdot \varphi_{NH_3}), \end{cases} \quad (6.53)$$

gdzie D – dyfuzyjność; k_{cn} – stała szybkości azotowania sieci SiO₂; k_{nc} – stała szybkości odtworzenia cząsteczek amoniaku. Dla krótkich czasów azotowania stan równowagi chemicznej na powierzchni tlenku nie jest osiągnięty, zatem można założyć, że szybkość powstawania związku Si₂NH jest większa niż szybkość jego dysocjacji:

$$k_{cn} \cdot \varphi_{NH_3} \gg k_{nc} \cdot \varphi_{Si_2NH} \quad (6.54)$$

Ponadto azotowanie SiO₂ zachodzi na tyle gwałtownie, że można zaniedbać ruchliwość cząsteczek Si₂NH [123]. Wówczas układ równań (6.53) uprości się do postaci (6.55).

$$\begin{cases} \frac{\partial \varphi_{NH_3}}{\partial t} = D_{NH_3} \frac{\partial^2 \varphi_{NH_3}}{\partial x^2} - k_{cn} \cdot \varphi_{NH_3} \\ \frac{\partial \varphi_{Si_2NH}}{\partial t} = k_{cn} \cdot \varphi_{NH_3} \end{cases} \quad (6.55)$$

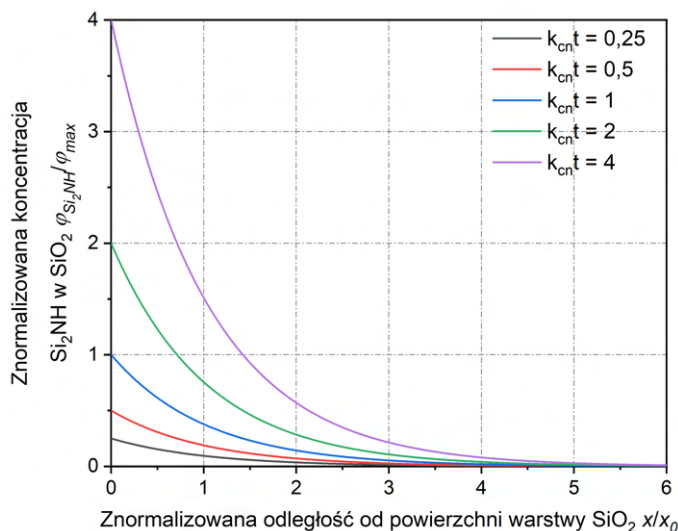
Jeżeli grubość maski tlenkowej przekracza długość drogi dyfuzji cząsteczek amoniaku, to można przyjąć, że grubość SiO₂ jest nieskończona. Wówczas rozwiązaniem układu równań (6.55) jest:

$$\begin{cases} \varphi_{NH_3}(x, t) = \varphi_{max} \exp\left(-\frac{x}{x_0}\right) \\ \varphi_{Si_2NH}(x, t) = k_{cn} t \varphi_{NH_3}(x, t), \end{cases} \quad (6.56)$$

gdzie φ_{max} – maksymalna rozpuszczalność NH₃ w SiO₂ w stanie równowagi termodynamicznej (zależna od ciśnienia parcjalnego amoniaku); t – czas ekspozycji maski na atmosferę zawierającą amoniak; x_0 – długość drogi wymiany między atomami tlenu a molekułami związków azotujących¹⁶. Głębokość azotowania rośnie ze wzrostem temperatury, ciśnienia parcjalnego amoniaku i czasu ekspozycji maski na amoniak. Przy ciśnieniu poniżej 30 hPa wykryto azot

¹⁶ zob. równanie (5.5)

wyłącznie w przy powierzchniowej warstwie SiO_2 [124, 125, 163]. Na rysunku 6.15. przedstawiono rozkład koncentracji Si_2NH w masce SiO_2 w trakcie azotowania w atmosferze bogatej w amoniak. Obliczenia zostały przeprowadzone przy założeniu nieskończenie grubej warstwy tlenku krzemu, co stanowi dobre przybliżenie, gdy rzeczywista grubość maski znacznie przekracza długość drogi dyfuzji międzywęzłowej amoniaku. Dla czasów azotowania nieprzekraczających odwrotności stałej k_{cn} głębokość azotowania SiO_2 można oszacować jako trzykrotność długości drogi wymiany atomowej x_0 .



Rysunek 6.15. Rozkład koncentracji Si_2NH w nieskończenie grubej warstwie SiO_2 w trakcie azotowania w atmosferze bogatej w amoniak [23]

Postępujące azotowanie maski powinno ograniczać szybkość trawienia warstwy maskującej w wodorze. Dyfuzję powierzchniową zaadsorbowanych produktów rozkładu warstwy maskującej po powierzchni bufora GaN można zatem modelować jako dyfuzję ze skończonego źródła, posługując się równaniem ciągłości (6.57).

$$\frac{\partial \varphi_s(x, t)}{\partial t} = D_s \frac{\partial^2 \varphi_s(x, t)}{\partial x^2} - \frac{\varphi_s(x, t)}{\tau}, \quad (6.57)$$

gdzie φ_s – koncentracja powierzchniowa dyfundujących molekuł; D_s – dyfuzyjność; τ – średni czas przebywania zaadsorbowanych molekuł na powierzchni bufora GaN; x – odległość od krawędzi maski; t – czas. Przyjmując warunki brzegowe:

$$\begin{cases} \varphi_s(x, 0) = 0 \\ \varphi_s(\infty, t) = 0 \end{cases} \quad (6.58)$$

oraz zakładając, że ruch molekuł jest jednostronnie ograniczony krawędzią maski otrzymuje się rozwiązanie:

$$\varphi_s(x, t) = \varphi_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_s t}}\right) \quad (6.59)$$

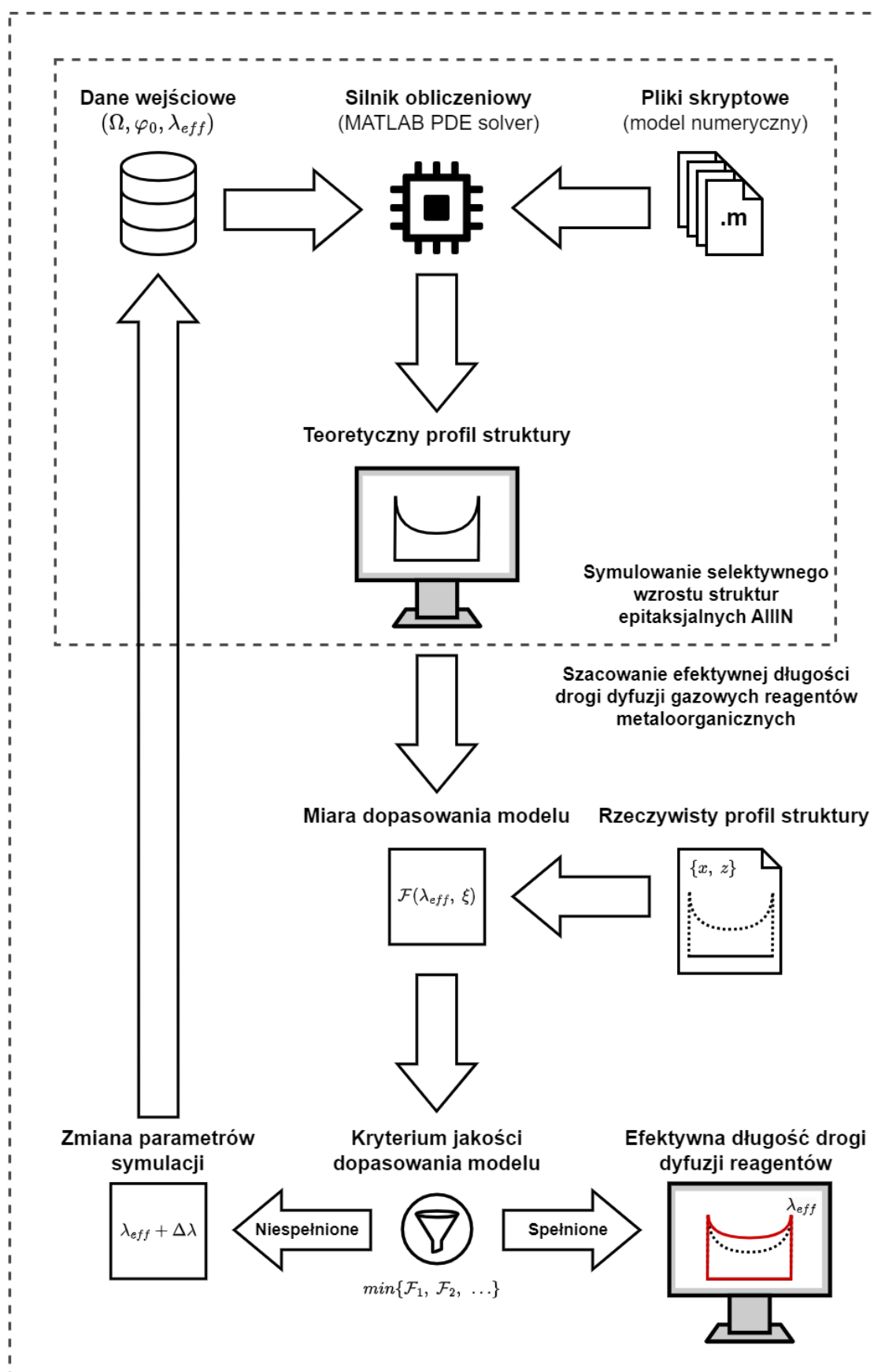
6.5 OPROGRAMOWANIE DO SYMULACJI SELEKTYWNEGO WZROSTU ZWIĄZKÓW AIIIN

Opracowane modele matematyczne transportu masy w trakcie procesu selektywnej epitaksji techniką MOVPE, w komorze wertykalnego reaktora z przepływem stagnacyjnym, umożliwiły wytworzenie oprogramowania do symulacji wzrostu struktur AIIIN na częściowo zamaskowanym podłożu. W ramach pracy zaimplementowano prototypową aplikację (demonstrator), umożliwiającą zarówno szacowanie profili struktur epitaksjalnych osadzanych selektywnie dla wybranego materiału, określonej geometrii warstwy maskującej oraz warunków panujących w komorze reaktora; jak również wyznaczanie efektywnej długości drogi dyfuzji reagentów metaloorganicznych. Zagadnienie brzegowe rozwiązywano z wykorzystaniem metody elementów skończonych (ang. *finite element method*, FEM) za pomocą funkcji PDE¹⁷ solver silnika obliczeniowego środowiska programistycznego MATLAB. Każdy z opracowanych modeli numerycznych zawarto w oddzielnym pliku skryptowym języka MATLAB (tzw. m-pliku). Dane wejściowe zadawano za pośrednictwem opracowanego graficznego interfejsu użytkownika (ang. *graphical user interface*, GUI). Na rysunku 6.16. schematycznie przedstawiono procedurę wyznaczania efektywnej długości drogi dyfuzji reagentów metaloorganicznych, przeprowadzaną przez wdrożony system informatyczny dla modelu dyfuzji reagentów w fazie gazowej. Wyniki pomiarów profilometrycznych wytworzonych struktur epitaksjalnych, zapisane w pliku tekstowym, wgrywane są do programu za pomocą graficznego interfejsu użytkownika. Silnik obliczeniowy, korzystając z metod numerycznych, rozwiązuje zagadnienie brzegowe opisane w zadanym pliku skryptowym dla parametrów symulacji (geometrii komórki obliczeniowej Ω , koncentracji objętościowej reagentów metaloorganicznych przy powierzchni głowicy homogenizującej φ_0 , efektywnej długości drogi dyfuzji reagentów λ_{eff} , gęstości dyskretyzacji dziediny) wyznaczonych na podstawie danych wejściowych, wprowadzonych przez użytkownika systemu. Wynikiem obliczeń jest teoretyczny profil struktury epitaksjalnej osadzonej dla zadanych parametrów procesu SA-MOVPE. W następnym kroku program porównuje otrzymany profil z danymi pochodzącymi z pomiarów profilometrycznych rzeczywistej struktury epitaksjalnej. Dla zadanej szerokości wykluczonego z obliczeń przykrawędziowego obszaru struktury ξ wyznaczana jest miara dopasowania modelu do danych eksperymentalnych. Kolejne symulacje selektywnego wzrostu przeprowadzane są dla efektywnej długości drogi dyfuzji zwiększonej o założoną wartość (krok symulacyjny). Przyjmując warunek minimalizacji wartości funkcjonau $\mathcal{F}(\lambda_{eff}, \xi)$ za kryterium jakości dopasowania modelu, program wyznacza efektywną długość drogi dyfuzji gazowych reagentów metaloorganicznych, która determinuje teoretyczny profil struktury, stanowiący najlepsze dopasowanie do danych pomiarowych.

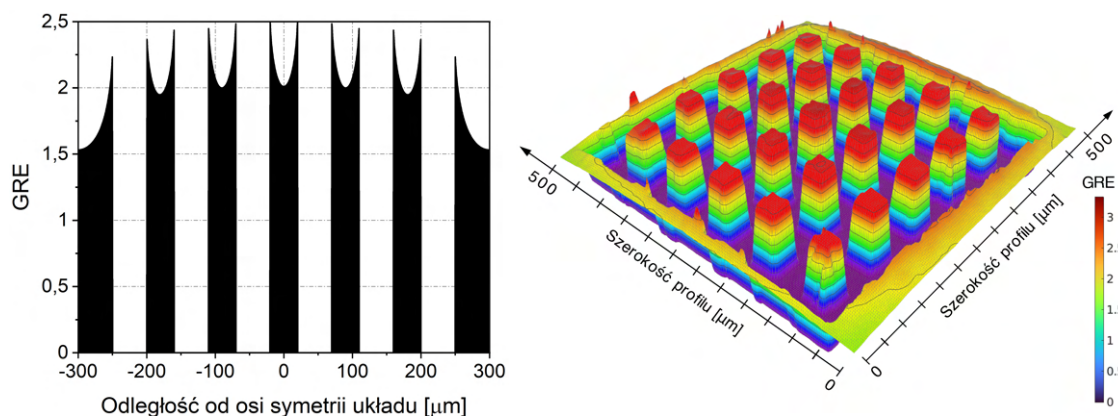
Na rysunku 6.17. przedstawiono przykładowe wyniki symulacji selektywnego wzrostu azotku galu, przeprowadzone z wykorzystaniem zaimplementowanego oprogramowania, dla modeli matematycznych dyfuzji reagentów w dwóch, jak i w trzech wymiarach. Opracowany system stanowi wartościowe narzędzie dla technologów zajmujących się osadzaniem warstw epitaksjalnych AIIIN metodą SA-MOVPE, umożliwiając przewidywanie wpływu efektu krawędziowego oraz zjawiska superpozycji maski na profil wytwarzanych struktur przyrządowych. Wykonany w ramach pracy prototypowy demonstrator został zaimplementowany w architekturze monolitycznej w celu skrócenia czasu jego realizacji. Jednocześnie zaproponowano model architektury rozproszonego systemu serwera obliczeniowego, wykorzystującego niezależne mikroserwisy do realizacji usług obliczeniowych na potrzeby projektowania procesu selektywnej epitaksji struktur AIIIN. Na rysunku 6.18. przedstawiono diagram komponentów języka UML¹⁸ stanowiący model architektury systemu mikroserwisowego.

¹⁷ równania różniczkowe cząstkowe (ang. *partial differential equations*)

¹⁸ zunifikowany język modelowania (ang. *unified modeling language*)

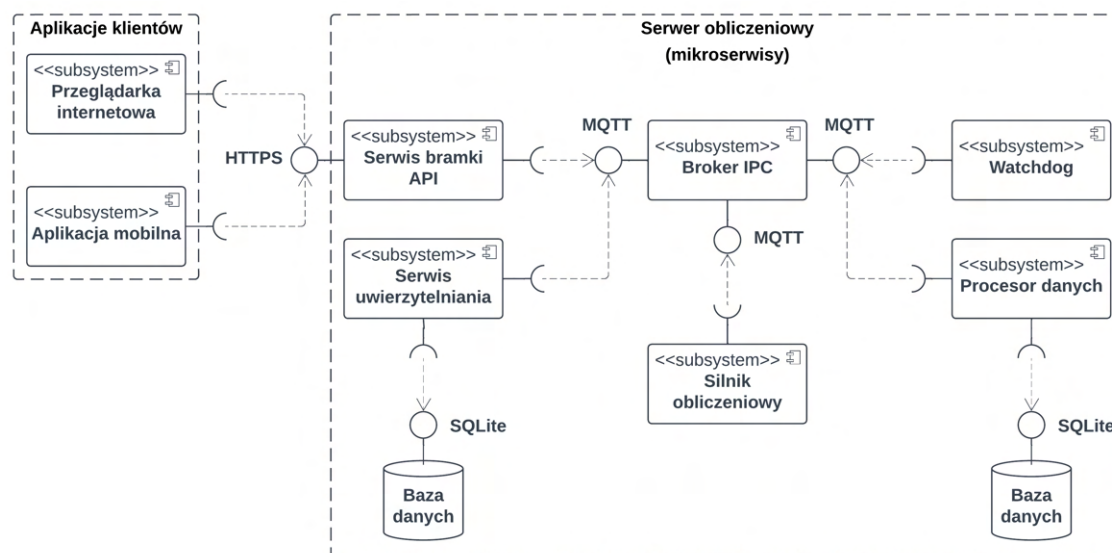


Rysunek 6.16. Procedura wyznaczania efektywnej długości drogi dyfuzji reagentów metaloorganicznych przez dopasowanie wyników symulacji numerycznej do rzeczywistych profili struktur epitaksjalnych [prace własne]



Rysunek 6.17. Wyniki symulacji selektywnego wzrostu azotku galu przeprowadzonych z wykorzystaniem zaimplementowanego oprogramowania dla modeli dyfuzji reagentów w fazie gazowej w dwóch i w trzech wymiarach [prace własne]

W zaproponowanym rozwiązaniu użytkownicy uzyskiwaliby dostęp do zasobów obliczeniowych serwera za pośrednictwem przeglądarki internetowej lub aplikacji mobilnej. Jeden punkt dostępu (serwis bramki API¹⁹) umożliwia identyfikację i uwierzytelnienie użytkowników systemu oraz monitorowanie ruchu sieciowego. Dzięki zastosowaniu wspólnego interfejsu klienci będą postrzegać rozproszony system jako całość. Niezależnie implementowane i testowane mikroserwisy stanowiąc będą oddzielne węzły obliczeniowe, umożliwiając współbieżne wykonywanie zadań oraz współdzielenie zasobów systemu. Możliwa będzie również integracja systemu z zewnętrzną bazą danych, zawierającą parametry materiałowe osadzanych warstw epitaksjalnych. Zaproponowana architektura cechuje się dużą skalowalnością i otwartością na rozszerzenia. Rejestracja nowych mikroserwisów, realizujących dodatkowe usługi obliczeniowe, w tym symulacje numeryczne na potrzeby projektowania pozostałych etapów procesu technologicznego (osadzanie warstwy maskującej, fotolitografia, trawienie), nie wpływałaby istotnie na wydajność całego systemu.



Rysunek 6.18. Model architektury systemu serwerowego do zastosowań w projektowaniu procesu technologicznego selektywnej epitaksji struktur AIIIN (diagram komponentów UML) [prace własne]

19 interfejs programistyczny aplikacji (ang. *application programming interface*)

6.6 PODSUMOWANIE

Powszechnie stosowanym matematycznym modelem procesu SA-MOVPE w reaktorach z przepływem stagnacyjnym jest, zaproponowany przez Gibbona, model dyfuzji reagentów w obrębie warstwy granicznej. Zakłada on, że dyfuzja reagentów w fazie gazowej stanowi wyłączny mechanizm transportu masy w obszar okien w warstwie maskującej, a reagenty nie adsorbują na powierzchni maski. W stanie ustalonym dyfuzja prekursorów w warstwie granicznej może być opisana przy pomocy równania Laplace'a, natomiast gęstość strumienia dyfundujących molekuł oraz reakcje zachodzące na odsłoniętych obszarach podłoża są określone odpowiednio przez I prawo Ficka i model adsorpcji Langmuira-Hinshelwooda. Korzystając z właściwości warstwy granicznej i z symetrii elementarnej komórki obliczeniowej można zdefiniować zagadnienie brzegowe, którego rozwiązaniem jest rozkład koncentracji objętościowej reagentów metaloorganicznych nad powierzchnią podłoża. W przyjętym modelu jedynym parametrem determinującym profil osadzanych struktur epitaksjalnych jest efektywna długość drogi dyfuzji reagentów. **Im dłuższa droga dyfuzji reagentów w fazie gazowej, tym mniejsza wartość współczynnika GRE przy krawędzi maski i większa wartość współczynnika na środku struktury, co oznacza bardziej jednorodny front krystalizacji warstwy.** W rezultacie minimalizowany jest wpływ efektu krawędziowego na profil wytwarzanych struktur przyrządowych. Należy jednak pamiętać, że wydłużenie drogi dyfuzji reagentów w fazie gazowej zwiększa zasięg oddziaływania sąsiednich warstw maskujących (tzw. zjawisko superpozycji maski). Oszacowana efektywna długość drogi dyfuzji reagentów w fazie gazowej może posłużyć do wyznaczenia stałej szybkości heterogenicznych reakcji chemicznych na odsłoniętych obszarach podłoża, a co za tym idzie również współczynnika przylgnięcia prekursorów do podłoża. Dyfuzyjność reagentów metaloorganicznych w gazie nośnym można obliczyć korzystając z kinetycznej teorii gazów Chapmana-Enskog.

Ponieważ długodystansowe zmiany grubości warstw epitaksjalnych osadzanych selektywnie są spowodowane dyfuzją prekursorów w fazie gazowej, dokładność przyjętego modelu rośnie ze wzrostem wielkości rozpatrywanych struktur przyrządowych. **Dla struktur o szerokości rzędu kilkunastu mikrometrów wpływ dyfuzji reagentów po powierzchni maski na profil wytwarzanych struktur nie może być pominięty.** Rozbieżności między teoretycznym profilem, uzyskanym w wyniku symulacji numerycznych selektywnego wzrostu, a rzeczywistym profilem wytworzonych struktur AIIIN wynikają także z homogenicznych reakcji pasożytniczych zachodzących w fazie gazowej między reagentami III i V grupy głównej układu okresowego pierwiastków, prowadzących do powstania adduktów kwasowo-zasadowych Lewisa i ich termodyfuzji w chłodniejsze obszary komory reaktora epitaksjalnego. Zjawiska te prowadzą do zmniejszenia wydajności procesu SA-MOVPE, nieuwzględnionego w modelu numerycznym.

Azotowanie maski SiO_2 w NH_3 może być modelowane jako dyfuzja ze skończonego źródła. Głębokość azotowania rośnie ze wzrostem temperatury, ciśnienia parcjalego NH_3 oraz czasu ekspozycji tlenku na atmosferę bogatą w amoniak. **Dla czasów azotowania nieprzekraczających odwrotności stałej szybkości azotowania sieci SiO_2 , głębokość azotowania można oszacować jako trzykrotność długości drogi wymiany między atomami tlenu a molekułami związków azotujących.**

Matematyczne modele transportu masy w komorze reaktora epitaksjalnego wykorzystano przy implementacji systemu informatycznego wspomagającego projektowanie procesu SA-MOVPE. Wdrożone oprogramowanie umożliwia zarówno prowadzenie symulacji selektywnego wzrostu struktur AIIIN na częściowo zamaskowanym podłożu, jak również automatyzację procedury wyznaczania efektywnej długości drogi dyfuzji gazowych reagentów metaloorganicznych na podstawie zadanych parametrów procesu MOVPE i wyników pomiarów profilometrycznych wytworzonych uprzednio struktur epitaksjalnych.

PODSUMOWANIE

Epitaksja z fazy gazowej z użyciem związków metaloorganicznych stanowi podstawową technikę wytwarzania struktur półprzewodnikowych na potrzeby konstrukcji zaawansowanych urządzeń elektronicznych, dzięki możliwości precyzyjnej kontroli parametrów procesu osadzania warstw przyrządowych. W wypadku większości związków AIII BV proces MOVPE prowadzony jest w trybie wzrostu ograniczonego szybkością transportu masy na powierzchnię podłoża, w którym grubość warstwy epitaksjalnej jest proporcjonalna do objętościowej koncentracji reagentów metaloorganicznych przy powierzchni podłoża. Dzięki temu grubość warstw przyrządowych można modyfikować dobierając odpowiednie natężenie przepływu związków metaloorganicznych przez komorę reaktora oraz czas trwania procesu. Dla epitaksji azotku galu szybkość heterogenicznych reakcji na powierzchni podłoża przewyższa szybkość transportu reagentów w fazie gazowej w przedziale temperatury od 950°C do 1110°C.

Szczególnym wariantem techniki MOVPE, umożliwiającym przestrzenne formowanie struktur przyrządowych, jest epitaksja na częściowo zamaskowanym podłożu. Obecność warstwy maskującej, blokującej zarodkowanie materiału epitaksjalnego, skutkuje powstaniem gradientu koncentracji objętościowej reagentów między zamaskowanymi i odsłoniętymi obszarami podłoża. Lokalne zwiększenie koncentracji reagentów prowadzi do proporcjonalnego przyspieszenia wzrostu kryształu, co skutkuje niejednorodnym profilem wytwarzanych struktur epitaksjalnych. Wynika z tego, że na profil osadzanych warstw przyrządowych można wpływać zmieniając rozkład koncentracji objętościowej reagentów metaloorganicznych przy powierzchni podłoża. Dla struktur o wymiarach planarnych przekraczających kilkanaście mikrometrów, mechanizmem determinującym rozkład masy na odsłoniętych obszarach podłoża, w procesie SA-MOVPE, jest dyfuzja związków metaloorganicznych w fazie gazowej. Oznacza to, że profil wytwarzanych struktur przyrządowych jest uwarunkowany długością drogi dyfuzji gazowych prekursorów wzrostu epitaksjalnego. **Celem pracy było określenie zależności między geometrią i rodzajem materiału warstwy maskującej oraz parametrami procesu MOVPE a profilem osadzanych selektywnie struktur epitaksjalnych AIII N.** Aby zrealizować zdefiniowane cele badawcze przeprowadzono szereg prac teoretycznych i eksperymentalnych.

Przeanalizowano wpływ rodzaju materiału maski na selektywność wzrostu warstwy epitaksjalnej. Badano warstwy dielektryczne (SiO_x , SiN_x), osadzone techniką PECVD, oraz warstwy metaliczne (Ti, V, Mo, Ru, W), wytwarzane metodą parowania z użyciem wiązki elektrobowej. Warstwy dielektryczne cechowały się niemal stuprocentową selektywnością w szerokim zakresie parametrów procesu MOVPE. Zaobserwowano, że mniejsza selektywność, wiążąca się ze spontaniczną nukleacją materiału epitaksjalnego na powierzchni warstwy maskującej, prowadzi do obniżenia wydajności procesu SA-MOVPE oraz w niekontrolowany sposób wpływa na gradient koncentracji objętościowej reagentów między zamaskowanymi i odsłoniętymi obszarami podłoża. Kryształizacji materiału epitaksjalnego na powierzchni maski można przeciwdziałać zwiększając temperaturę podłoża, a tym samym przyspieszając desorpcję adatomów zaadsorbowanych na masce. Niektóre z wysokotopliwych metali (Ti, V, Mo, W), zastosowanych jako materiał maski, katalizują rozkład warstwy epitaksjalnej leżącej pod warstwą maskującą. Redepozycja strawionego materiału epitaksjalnego prowadzi do zmiany profilu selektywnie wytwarzanych struktur przyrządowych. W wypadku aktywowanych temperaturowo reakcji produktów dekompozycji masek SiO_2 i Si_3N_4 z amoniakiem, na powierzchni podłoża formuje się pasożytnicza warstwa maskująca, blokująca zarodkowanie materiału epitaksjalnego, zmieniając geometrię

wytworzonego w masce wzoru.

Określono możliwość ograniczenia wpływu efektu krawędziowego na profil struktur epitaksjalnych AIIIN przez zmianę geometrii wytworzonego w masce wzoru. Stwierdzono, że redukcja wymiarów warstwy maskującej korzystnie wpływa na selektywność i jednorodność wzrostu warstwy epitaksjalnej, co wynika ze zmniejszenia gradientu koncentracji objętościowej reagentów między zamaskowanymi i odsłoniętymi obszarami podłoża. Omówiono zależność między zagęszczeniem powierzchniowym a profilem wytwarzanych struktur epitaksjalnych. W następstwie zjawiska superpozycji maski, struktury przyrządowe osadzone w matrycach o dużym zagęszczeniu charakteryzowały się asymetrycznym rozkładem materiału epitaksjalnego na odsłoniętych obszarach podłoża.

Zbadano wpływ temperatury podłoża, ciśnienia w komorze reaktora epitaksjalnego oraz stosunku molowego reagentów V i III grupy głównej układu okresowego pierwiastków na profil selektywnie osadzanych struktur epitaksjalnych AIIIN, w tym na rozwój pasożytniczych warstw maskujących, powstałych w wyniku reakcji produktów dekompozycji maski SiO_2 z amoniakiem. Większość procesów zachodzących zarówno w fazie gazowej, jak i w rosnącej warstwie krystalicznej, jest aktywowana temperaturowo. Są to m.in. piroliza reagentów gazowych, adsorpcja molekuł prekursorów na powierzchni podłoża, dekompozycja maski i warstwy epitaksjalnej, azotowanie maski i formowanie się pasożytniczych warstw maskujących, segregacja faz i rekrytalizacja maski tlenkowej. W szczególności zmieniając gradient temperatury między powierzchnią podłoża a głowicą homogenizującą można wpływać na stopień rozkładu związków metaloorganicznych w komorze reaktora, a w rezultacie znacznie modyfikować długość drogi dyfuzji molekuł prekursorów.

Opracowano procedurę przewidywania selektywnego wzrostu struktur AIIIN i szacowania efektywnej długości drogi dyfuzji reagentów dla zadanych parametrów procesu MOVPE, geometrii i materiału warstwy maskującej. Wyznaczono wybrane parametry materiałowe (efektywną długość drogi dyfuzji w fazie gazowej, dyfuzyjność, stałą szybkości heterogenicznych reakcji powierzchniowych, współczynnik przyłgnięcia do podłoża) potencjalnych prekursorów wzrostu azotku galu dla różnych warunków panujących w komorze reaktora epitaksjalnego. Zaimplementowano prototypową wersję autorskiego oprogramowania do symulacji selektywnego wzrostu struktur AIIIN, bazującą na numerycznym modelu transportu masy w procesie SA-MOVPE na częściowo zamaskowanym podłożu.

Efektywna długość drogi dyfuzji reagentów w fazie gazowej może być zmieniona wyłącznie przez modyfikację parametrów procesu MOVPE, wpływając na dyfuzyjność molekuł prekursorów lub szybkość heterogenicznych reakcji chemicznych zachodzących na powierzchni podłoża. W trybie wzrostu ograniczonego szybkością transportu masy na powierzchnię podłoża, szybkość krystalizacji warstwy epitaksjalnej jest niemalże niezależna od temperatury. **Z tego powodu zmieniając temperaturę podłoża można wpływać na procesy fizykochemiczne warunkujące profil wytwarzanych struktur przyrządowych, nie ingerując w szybkość transportu masy w obszar okien w warstwie maskującej.** Przeprowadzone prace badawcze pozwoliły na udowodnienie postawionej tezy rozprawy, że **profile półprzewodnikowych struktur przyrządowych AIIIN, osadzanych metodą SA-MOVPE na częściowo zamaskowanym podłożu, są zdeterminowane parametrami procesu oraz materiałem i geometrią warstwy maskującej. Decydujący wpływ na proces selektywnego osadzania struktur AIIIN ma temperatura podłoża.**

Do oryginalnych osiągnięć autora rozprawy należą:

- zbadanie zjawiska pasożytniczego maskowania w procesie SA-MOVPE azotku galu z wykorzystaniem warstw maskujących SiO_2 i Si_3N_4 , wytworzonych techniką PECVD;
- opracowanie techniki szybkiego wytwarzania grubych warstw GaN przez jednoczesne formowanie przestrzenne osadzonej struktury przyrządowej metodą addytywną i strukturyzacji podłoża techniką subtraktywną w ramach pojedynczego procesu MOVPE;
- wykazanie nieliniowej zależności między wymiarami planarnymi warstwy maskującej a współczynnikiem przyspieszenia wzrostu struktur epitaksjalnych;
- opracowanie metody szacowania szybkości wzrostu izolowanych struktur AlIn na podstawie szybkości wzrostu struktur osadzanych w matrycy;
- wyznaczenie wybranych parametrów materiałowych potencjalnych prekursorów wzrostu azotku galu dla różnych warunków panujących w komorze reaktora epitaksjalnego;
- implementacja oprogramowania do symulacji selektywnego wzrostu struktur AlIn.

Opracowane modele i procedury pomiarowe posłużą budowaniu bazy danych materiałowych reagentów metaloorganicznych stosowanych w procesie SA-MOVPE związków takich jak AlN, InN czy ScN. Planowana jest kontynuacja badań nad selektywną epitaksją związków półprzewodnikowych, obejmujących zarówno prace teoretyczne w zakresie rozwoju modeli matematycznych i oprogramowania do symulacji selektywnego wzrostu struktur AlIn, jak i prace eksperymentalne ukierunkowane na opracowanie metod przeciwdziałania niekorzystnym zjawiskom, takim jak efekt pasożytniczego maskowania czy rozkład warstwy epitaksjalnej katalizowany przez maskę metaliczną, mającym wpływ na profil wytwarzanych warstw przyrządowych. Jest to szczególnie istotne ze względu na możliwość miniaturyzacji i zwiększenia liczby struktur półprzewodnikowych osadzanych w obrębie jednego podłoża. Aby to osiągnąć niezbędne jest opracowanie technologii selektywnej epitaksji MOVPE struktur AlIn, prowadzonej w warunkach zwiększonego ciśnienia w komorze reaktora.

BIBLIOGRAFIA

- [1] M. Wośko i in. „Metalorganic vapour-phase epitaxy of AlGa_N/Ga_N heterostructures on chlorine plasma etched Ga_N templates without buried conductive layer”. W: *Materials Science in Semiconductor Processing* 107 (2020), s. 104816. DOI: 10.1016/j.msps.2019.104816.
- [2] J. D. Kim, X. Chen i J. J. Coleman. „Selective Area Masked Growth (Nano to Micro)”. W: *Handbook of Crystal Growth: Thin Films and Epitaxy*. Red. T. F. Kuech. 2 wyd. Amsterdam, Holandia: North-Holland, 2015, s. 441–481. DOI: 10.1016/B978-0-444-63304-0.00010-X.
- [3] Y. Kawakita i in. „A novel straight arrayed waveguide grating with linearly varying refractive-index distribution”. W: *IEEE Photonics Technology Letters* 16.1 (2004), s. 144–146. DOI: 10.1109/LPT.2003.819366.
- [4] R. Paszkiewicz. *Selektywna epitaksja azotku galu w technologii przyrządów półprzewodnikowych*. Wrocław, Polska: Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 2003.
- [5] Y. Kawaguchi i in. „Selective Area Growth (SAG) and Epitaxial Lateral Overgrowth (ELO) of Ga_N using Tungsten Mask”. W: *MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research* 4.1 (1999), s. 441–446. DOI: 10.1557/S1092578300002866.
- [6] M. Stepniak i in. „Growth Uniformity in Selective Area Epitaxy of AlGa_N/Ga_N Heterostructures for the Application in Semiconductor Devices”. W: *Electronics* 9.12 (2020), s. 1–15. DOI: 10.3390/electronics9122129.
- [7] M. Gibbon i in. „Selective-area low-pressure MOCVD of GaInAsP and related materials on planar InP substrates”. W: *Semiconductor Science and Technology* 8.6 (1993), s. 998. DOI: 10.1088/0268-1242/8/6/006.
- [8] T. Shioda i in. „Selective Area Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy of Nitride Semiconductors for Multicolor Emission”. W: *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* 15.4 (2009), s. 1053–1065. DOI: 10.1109/JSTQE.2009.2015433.
- [9] T. Shioda i in. „Selective area metal-organic vapor-phase epitaxy of In_N, Ga_N and InGa_N covering whole composition range”. W: *Journal of Crystal Growth* 311.10 (2009). Proceedings of the "2nd International Symposium on Growth of III Nitrides", s. 2809–2812. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2009.01.013.
- [10] F. Olsson i in. „Large mask area effects in selective area growth”. W: *Journal of Crystal Growth* 289.1 (2006), s. 24–30. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2005.10.130.
- [11] M. E. Coltrin i C. C. Mitchell. „Mass transport and kinetic limitations in MOCVD selective-area growth”. W: *Journal of Crystal Growth* 254.1 (2003), s. 35–45. DOI: 10.1016/S0022-0248(03)01165-5.
- [12] A. Tanaka i in. „Si Complies with Ga_N to Overcome Thermal Mismatches for the Heteroepitaxy of Thick Ga_N on Si”. W: *Advanced Materials* 29.38 (2017), s. 1702557. DOI: 10.1002/adma.201702557.
- [13] A. Debald i in. „Ga_N Micropillar Schottky Diodes with High Breakdown Voltage Fabricated by Selective-Area Growth”. W: *Physica Status Solidi (A)* 217.7 (2020), s. 1900676. DOI: 10.1002/pssa.201900676.

- [14] I. Mahaboob i in. „Influence of mask material on the electrical properties of selective area epitaxy GaN microstructures”. W: *Journal of Vacuum Science & Technology B* 36.3 (2018), s. 031203. DOI: 10.1116/1.5026804.
- [15] J. Kamimura, K. Kishino i A. Kikuchi. „Dislocation reduction via selective-area growth of InN accompanied by lateral growth by rf-plasma-assisted molecular-beam epitaxy”. W: *Applied Physics Letters* 97.14 (2010), s. 141913. DOI: 10.1063/1.3488824.
- [16] M. Klein i F. Scholz. „Molybdenum as local growth inhibitor in ammonia based epitaxy processes”. W: *Physica Status Solidi (C)* 10.3 (2013), s. 396–399. DOI: 10.1002/pssc.201200690.
- [17] X. Liu i in. „Emerging Applications of III-Nitride Nanocrystals”. W: *Physica Status Solidi (A)* 217.7 (2020), s. 1900885. DOI: 10.1002/pssa.201900885.
- [18] G. Li, Y. Yao i M. Dagenais. „Selective area growth of GaN nanowires on Si(111) substrate with Ti masks by molecular beam epitaxy”. W: *Journal of Crystal Growth* 524 (2019), s. 125181. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2019.125181.
- [19] K. Kishino, H. Sekiguchi i A. Kikuchi. „Improved Ti-mask selective-area growth (SAG) by rf-plasma-assisted molecular beam epitaxy demonstrating extremely uniform GaN nanocolumn arrays”. W: *Journal of Crystal Growth* 311.7 (2009), s. 2063–2068. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2008.11.056.
- [20] I. Mahaboob i in. „Selective Area Epitaxial Growth of Stretchable Geometry AlGaIn-GaN Heterostructures”. W: *Journal of Electronic Materials* 47.11 (2018), s. 6625–6634. DOI: 10.1007/s11664-018-6576-z.
- [21] M. Stępnia i in. „Parasitic masking effect in GaN SA-MOVPE using SiO₂ masks deposited by the PECVD technique”. W: *Materials Science in Semiconductor Processing* 160 (2023), s. 107394. DOI: 10.1016/j.mssp.2023.107394.
- [22] M. Stępnia i in. „Characterization of the parasitic masking layer formed during GaN SA-MOVPE using PECVD SiO₂ masks”. W: *Applied Surface Science* 640 (2023), s. 158325. DOI: 10.1016/j.apsusc.2023.158325.
- [23] M. Stępnia, M. Wośko i R. Paszkiewicz. „The influence of GaN growth temperature on parasitic masking in SA-MOVPE using PECVD SiO₂ mask”. W: *Materials Science in Semiconductor Processing* 168 (2023), s. 107857. DOI: 10.1016/j.mssp.2023.107857.
- [24] M. Haino i in. „Buried Tungsten Metal Structure Fabricated by Epitaxial-Lateral-Overgrown GaN via Low-Pressure Metalorganic Vapor Phase Epitaxy”. W: *Japanese Journal of Applied Physics* 39.5B (2000), s. L449. DOI: 10.1143/JJAP.39.L449.
- [25] H. Miyake i in. „Fabrication of GaN with Buried Tungsten (W) Structures Using Epitaxial Lateral Overgrowth (ELO) via LP-MOVPE”. W: *MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research* 5.1 (2000), s. 62–68. DOI: 10.1557/S1092578300004087.
- [26] K. Hiramatsu i in. „GaN layer structures with buried tungsten nitrides (WN_x) using epitaxial lateral overgrowth via MOVPE”. W: *Materials Science and Engineering: B* 82.1 (2001), s. 62–64. DOI: 10.1016/S0921-5107(00)00692-9.
- [27] M. A. Alam i in. „Simulation and characterization of the selective area growth process”. W: *Applied Physics Letters* 74.18 (1999), s. 2617–2619. DOI: 10.1063/1.123915.
- [28] V. Jindal i in. „Selective area heteroepitaxy of nano-AlGaIn ultraviolet excitation sources for biofluorescence application”. W: *Journal of Materials Research* 22.4 (2007), s. 838–844. DOI: 10.1557/jmr.2007.0141.

- [29] P. D. Dapkus i in. „Selective area epitaxy by metalorganic chemical vapor deposition – a tool for photonic and novel nanostructure integration”. W: *Progress in Quantum Electronics* 75 (2021), s. 100304. DOI: 10.1016/j.pquantelec.2020.100304.
- [30] H. Oh i in. „The effect of group V precursor on selective area MOVPE of InP/GaAs-related materials”. W: *Journal of Crystal Growth* 261.2 (2004), s. 419–426. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2003.11.037.
- [31] T. Shioda i in. „Simulation and design of the emission wavelength of multiple quantum well structures fabricated by selective area metalorganic chemical vapor deposition”. W: *Thin Solid Films* 498.1 (2006). Proceedings of The Third Asian Conference on Chemical Vapor Deposition (Third Asian-CVD), s. 174–178. DOI: 10.1016/j.tsf.2005.07.074.
- [32] N. Dupuis i in. „Mask pattern interference in AlGaInAs selective area metal-organic vapor-phase epitaxy: Experimental and modeling analysis”. W: *Journal of Applied Physics* 103.11 (2008), s. 113113. DOI: 10.1063/1.2937167.
- [33] A. M. Jones i in. „Growth, characterization, and modeling of ternary InGaAs-GaAs quantum wells by selective-area metalorganic chemical vapor deposition”. W: *Journal of Electronic Materials* 24.11 (1995), s. 1631–1636. DOI: 10.1007/BF02676823.
- [34] S. Sudo i in. „Growth pressure dependence of neighboring mask interference in densely arrayed narrow-stripe selective MOVPE for integrated photonic devices”. W: *Journal of Crystal Growth* 221.1 (2000), s. 189–195. DOI: 10.1016/S0022-0248(00)00684-9.
- [35] S. Sudo, K. Mori i T. Sasaki. „Mask interference effect in a densely arrayed waveguide fabricated by using narrow-stripe selective MOVPE”. W: *Journal of Crystal Growth* 261.2 (2004). Proceedings of the 11th Biennial (US) Workshop on Organometallic Vapor Phase Epitaxy (OMVPE), s. 404–410. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2003.11.035.
- [36] H. Morkoç. *Nitride Semiconductors and Devices*. Berlin/Heidelberg, Niemcy: Springer-Verlag, 1999. DOI: 10.1007/978-3-642-58562-3.
- [37] J. H. Edgar i in. *Properties, Processing and Applications of Gallium Nitride and Related Semiconductors*. Londyn, Wielka Brytania: The Institution of Electrical Engineers, 1999. DOI: 10.1016/S0026-2692(99)00114-7.
- [38] T. Matsuoka i Y. Kanagawa. *Epitaxial Growth of III-Nitride Compounds. Computational Approach*. Cham, Szwajcaria: Springer International Publishing AG, 2018. DOI: 10.1007/978-3-319-76641-6.
- [39] S. N. Alam i in. „Bandgap and refractive index estimates of InAlN and related nitrides across their full composition ranges”. W: *Scientific Reports* 10.1 (2020), s. 16205. DOI: 10.1038/s41598-020-73160-7.
- [40] M. Shur. „Physics of GaN-based Power Field Effect Transistors”. W: *ECS Transactions* 50.3 (2013), s. 129. DOI: 10.1149/05003.0129ecst.
- [41] F. Chen, X. Ji i S. P. Lau. „Recent progress in group III-nitride nanostructures: From materials to applications”. W: *Materials Science and Engineering: R: Reports* 142 (2020), s. 100578. DOI: 10.1016/j.mser.2020.100578.
- [42] O. Madelung. *Semiconductors: Data Handbook*. 3 wyd. Berlin/Heidelberg, Niemcy: Springer-Verlag, 2004. DOI: 10.1007/978-3-642-18865-7.
- [43] J. H. Edgar. *Properties of Group III Nitrides*. Londyn, Wielka Brytania: The Institution of Electrical Engineers, 1994. DOI: 10.1002/crat.2170300704.

- [44] J. F. Muth i in. „Absorption Coefficient and Refractive Index of GaN, AlN and AlGaIn Alloys”. W: *MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research* 4.1 (1999), s. 502–507. DOI: 10.1557/S1092578300002957.
- [45] R. M. Biefeld, D. D. Koleske i J. G. Cederberg. „The Science and Practice of Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy (MOVPE)”. W: *Handbook of Crystal Growth: Thin Films and Epitaxy*. Red. T. F. Kuech. 2 wyd. Amsterdam, Holandia: North-Holland, 2015, s. 95–160. DOI: 10.1016/B978-0-444-63304-0.00003-2.
- [46] J. W. Matthews i A. E. Blakeslee. „Defects in epitaxial multilayers. I. Misfit dislocations”. W: *Journal of Crystal Growth* 27 (1974), s. 118–125. DOI: 10.1016/S0022-0248(74)80055-2.
- [47] P. Kung i in. „Crystallography of epitaxial growth of wurtzite-type thin films on sapphire substrates”. W: *Journal of Applied Physics* 75.9 (1994), s. 4515–4519. DOI: 10.1063/1.355943.
- [48] D. G. Cahill, S.-M. Lee i T. I. Selinder. „Thermal conductivity of κ -Al₂O₃ and α -Al₂O₃ wear-resistant coatings”. W: *Journal of Applied Physics* 83.11 (1998), s. 5783–5786. DOI: 10.1063/1.367500.
- [49] S. J. Schneider i C. L. McDaniel. „Effect of Environment Upon the Melting Point of Al₂O₃”. W: *Journal of Research of the National Bureau of Standards, Section A: Physics and Chemistry* 71A.4 (1967), s. 317–333. DOI: 10.6028/jres.071A.038.
- [50] T. F. Kuech. „Metal Organic Vapor Phase Epitaxy Chemical Kinetics”. W: *Handbook of Crystal Growth: Thin Films and Epitaxy*. Red. T. F. Kuech. 2 wyd. Amsterdam, Holandia: North-Holland, 2015, s. 869–907. DOI: 10.1016/B978-0-444-63304-0.00021-4.
- [51] T. Shioda i in. „Selectivity enhancement by hydrogen addition in selective area metal-organic vapor phase epitaxy of GaN and InGaIn”. W: *Physica Status Solidi (A)* 207.6 (2010), s. 1375–1378. DOI: 10.1002/pssa.200983606.
- [52] M. M. Rozhavskaya i in. „Determination of the diffusion lengths of Ga adatoms using GaN stripe profiling”. W: *Physica Status Solidi (A)* 212.4 (2015), s. 851–854. DOI: 10.1002/pssa.201431912.
- [53] H. Amano. „MOCVD of Nitrides”. W: *Handbook of Crystal Growth: Thin Films and Epitaxy*. Red. T. F. Kuech. 2 wyd. Amsterdam, Holandia: North-Holland, 2015, s. 683–704. DOI: 10.1016/B978-0-444-63304-0.00016-0.
- [54] M. Dauelsberg i R. Talalaev. „Progress in Modeling of III-Nitride MOVPE”. W: *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 66.3 (2020), s. 100486. DOI: 10.1016/j.pcrysgrow.2020.100486.
- [55] R. Talalaev. „Transport Phenomena in Vapor Phase Epitaxy Reactors”. W: *Handbook of Crystal Growth: Thin Films and Epitaxy*. Red. T. F. Kuech. 2 wyd. Amsterdam, Holandia: North-Holland, 2015, s. 909–942. DOI: 10.1016/B978-0-444-63304-0.00022-6.
- [56] J. Van de Ven i in. „Gas phase depletion and flow dynamics in horizontal MOCVD reactors”. W: *Journal of Crystal Growth* 76.2 (1986), s. 352–372. DOI: 10.1016/0022-0248(86)90381-7.
- [57] M. Sugiyama i in. „Kinetic studies on thermal decomposition of MOVPE sources using fourier transform infrared spectroscopy”. W: *Applied Surface Science* 117–118 (1997), s. 746–752. DOI: 10.1016/S0169-4332(97)80176-6.

- [58] C. Theodoropoulos i in. „Design of gas inlets for the growth of gallium nitride by metalorganic vapor phase epitaxy”. W: *Journal of Crystal Growth* 217.1 (2000), s. 65–81. DOI: 10.1016/S0022-0248(00)00402-4.
- [59] S. A. Safvi i in. „GaN Growth by Metallorganic Vapor Phase Epitaxy: A Comparison of Modeling and Experimental Measurements”. W: *Journal of The Electrochemical Society* 144.5 (1997), s. 1789. DOI: 10.1149/1.1837681.
- [60] M. Sugiyama i in. „Examination of intermediate species in GaN metal-organic vapor-phase epitaxy by selective-area growth”. W: *Physica Status Solidi (C)* 7.7–8 (2010), s. 2085–2087. DOI: 10.1002/pssc.200983559.
- [61] G. B. Stringfellow. *Organometallic Vapor-Phase Epitaxy: Theory and Practice*. San Diego, USA: Academic Press, Inc., 1989.
- [62] P. W. Lee i in. „In situ mass spectroscopy and thermogravimetric studies of GaAs MOCVD gas phase and surface reactions”. W: *Journal of Crystal Growth* 85.1 (1987), s. 165–174. DOI: 10.1016/0022-0248(87)90218-1.
- [63] D. D. Koleske i in. „Enhanced GaN Decomposition at MOVPE Pressures”. W: *MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research* 4.1 (1999), s. 381–387. DOI: 10.1557/S1092578300002763.
- [64] A. Koukitu i in. „Thermodynamic Analysis of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Alloy Composition Grown by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy”. W: *Japanese Journal of Applied Physics* 35.6A (1996), s. L673. DOI: 10.1143/JJAP.35.L673.
- [65] D. D. Koleske i in. „Growth model for GaN with comparison to structural, optical, and electrical properties”. W: *Journal of Applied Physics* 84.4 (1998), s. 1998–2010. DOI: 10.1063/1.368353.
- [66] J. Sun, J. M. Redwing i T. F. Kuech. „Model development of GaN MOVPE growth chemistry for reactor design”. W: *Journal of Electronic Materials* 29.1 (2000), s. 2–9. DOI: 10.1007/s11664-000-0085-5.
- [67] W. G. Breiland i in. „Organometallic vapor phase epitaxy (OMVPE)”. W: *Materials Science and Engineering: R: Reports* 24.6 (1999), s. 241–274. DOI: 10.1016/S0927-796X(98)00018-7.
- [68] A. V. Lobanova i in. „Effect of V/III ratio in AlN and AlGa_N MOVPE”. W: *Journal of Crystal Growth* 287.2 (2006). The 16th American Conference on Crystal Growth and Epitaxy. The 12th Biennial Workshop on OMVPE, s. 601–604. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2005.10.083.
- [69] W. G. J. H. M. van Sark i in. „Analytical models for growth by metal organic vapour phase epitaxy: II. Influence of temperature gradient”. W: *Semiconductor Science and Technology* 5.1 (1990), s. 36. DOI: 10.1088/0268-1242/5/1/004.
- [70] N. Kaluza i in. „MOVPE GaN growth: determination of activation energy using in-situ reflectometry”. W: *Journal of Crystal Growth* 272.1 (2004). The Twelfth International Conference on Metalorganic Vapor Phase Epitaxy, s. 100–105. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2004.08.060.
- [71] F. H. Yang. „Modern metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD) reactors and growing nitride-based materials”. W: *Nitride Semiconductor Light-Emitting Diodes (LEDs)*. Red. J. Huang, H.-C. Kuo i S.-C. Shen. Sawston, Wielka Brytania: Woodhead Publishing, 2014, s. 27–65. DOI: 10.1533/9780857099303.1.27.

- [72] C. R. Kleijn i in. „Multi-scale modeling of chemical vapor deposition processes for thin film technology”. W: *Journal of Crystal Growth* 303.1 (2007). Proceedings of the Fifth Workshop on Modeling in Crystal Growth, s. 362–380. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2006.12.062.
- [73] R. L. Burwell Jr. „Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units – Appendix II. Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry. Part II: Heterogeneous Catalysis”. W: *Pure and Applied Chemistry* 46.1 (1976), s. 71–90. DOI: 10.1351/pac197646010071.
- [74] V. M. Donnelly i J. A. McCaulley. „Selected area growth of GaAs by laser-induced pyrolysis of adsorbed triethylgallium”. W: *Applied Physics Letters* 54.24 (1989), s. 2458–2460. DOI: 10.1063/1.101071.
- [75] A. Wankerl, A. T. Schremer i J. R. Shealy. „Laser stimulated selective area growth of quantum dots”. W: *Applied Physics Letters* 72.25 (1998), s. 3332–3334. DOI: 10.1063/1.121684.
- [76] A. Wankerl, D. T. Emerson i J. R. Shealy. „Submicron selective organometallic vapor phase epitaxy growth using tunable deep UV excitation”. W: *Applied Physics Letters* 72.13 (1998), s. 1614–1616. DOI: 10.1063/1.121130.
- [77] N. H. Karam i in. „Laser Enhanced Selective Epitaxy of III-V Compounds”. W: *AIP Conference Proceedings* 191.1 (1989), s. 442–444. DOI: 10.1063/1.38656.
- [78] S. N. Rodin i in. „GaN Selective Epitaxy in Sub-Micron Windows with Different Depths Formed by Ion Beam Nanolithography”. W: *Physics of the Solid State* 61.12 (2019), s. 2335–2337. DOI: 10.1134/S106378341912045X.
- [79] L. Buydens i in. „Thickness variations during MOVPE growth on patterned substrates”. W: *Journal of Electronic Materials* 19.4 (1990), s. 317–321. DOI: 10.1007/BF02651291.
- [80] N. Newman i M. Vahidi. „Kinetic Processes in Vapor Phase Epitaxy”. W: *Handbook of Crystal Growth: Thin Films and Epitaxy*. Red. T. F. Kuech. 2 wyd. Amsterdam, Holandia: North-Holland, 2015, s. 835–868. DOI: 10.1016/B978-0-444-63304-0.00020-2.
- [81] Y. D. Galeuchet, H. Rothuizen i P. Roentgen. „MOVPE on patterned substrates: a new fabrication method for nanometer structure devices”. W: *Microelectronic Engineering* 15.1 (1991), s. 667–670. DOI: 10.1016/0167-9317(91)90307-Y.
- [82] S. M. Wise i in. „Quantum dot formation on a strain-patterned epitaxial thin film”. W: *Applied Physics Letters* 87.13 (2005), s. 133102. DOI: 10.1063/1.2061852.
- [83] M. Schroeder i D. E. Wolf. „Diffusion on strained surfaces”. W: *Surface Science* 375.1 (1997), s. 129–140. DOI: 10.1016/S0039-6028(96)01250-2.
- [84] C. R. Kleijn. „Numerical Simulation of Flow and Chemistry in Thermal Chemical Vapor Deposition Processes”. W: *Chemical Physics of Thin Film Deposition Processes for Micro- and Nano-Technologies*. Red. Y. Pauleau. Dordrecht, Holandia: Springer Netherlands, 2002, s. 119–144. DOI: 10.1007/978-94-010-0353-7_6.
- [85] N. Shibata i S. Zembutsu. „A Boundary Layer Model for the MOCVD Process in a Vertical Cylinder Reactor”. W: *Japanese Journal of Applied Physics* 26.9R (1987), s. 1416. DOI: 10.1143/JJAP.26.1416.

- [86] J. R. Creighton, D. D. Koleske i C. C. Mitchell. „Emissivity-correcting near-UV pyrometry for group-III nitride MOVPE”. W: *Journal of Crystal Growth* 287.2 (2006). The 16th American Conference on Crystal Growth and Epitaxy. The 12th Biennial Workshop on MOVPE, s. 572–576. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2005.10.078.
- [87] H. Song i in. „Nonlinear Kinetics of GaAs MOVPE Examined by Selective Area Growth Technique”. W: *Journal of The Electrochemical Society* 154.2 (2006), H91. DOI: 10.1149/1.2400603.
- [88] H. Oh i in. „Surface Reaction Kinetics in Metalorganic Vapor Phase Epitaxy of GaAs through Analyses of Growth Rate Profile in Wide-Gap Selective-Area Growth”. W: *Japanese Journal of Applied Physics* 42.10R (2003), s. 6284. DOI: 10.1143/JJAP.42.6284.
- [89] H. Fang i in. „Analysis of mass transport mechanism in InGaN epitaxy on ridge shaped selective area growth GaN by metal organic chemical vapor deposition”. W: *Journal of Applied Physics* 103.1 (2008), s. 014908. DOI: 10.1063/1.2829784.
- [90] K. Yamaguchi, M. Ogasawara i K. Okamoto. „Surface-diffusion model in selective metalorganic chemical vapor deposition”. W: *Journal of Applied Physics* 72.12 (1992), s. 5919–5925. DOI: 10.1063/1.351900.
- [91] D. G. Coronell i K. F. Jensen. „Analysis of MOCVD of GaAs on patterned substrates”. W: *Journal of Crystal Growth* 114.4 (1991), s. 581–592. DOI: 10.1016/0022-0248(91)90404-S.
- [92] K. Hoshino i in. „Effect of low-temperature GaN buffer layer on the crystalline quality of subsequent GaN layers grown by MOVPE”. W: *Journal of Crystal Growth* 298 (2007). Thirteenth International Conference on Metal Organic Vapor Phase Epitaxy (ICMOVPE XIII), s. 232–234. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2006.10.189.
- [93] S. Kamiyama, H. Amano i I. Akasaki. „The Evolution of Nitride Semiconductors”. W: *Optoelectronic Devices: III-Nitrides*. Red. M. Razeghi i M. Henini. Oxford, Wielka Brytania: Elsevier, 2005, s. 23–38. DOI: 10.1016/B978-008044426-0/50003-1.
- [94] A. Tanaka i in. „Strong Geometrical Effects in Submillimeter Selective Area Growth and Light Extraction of GaN Light Emitting Diodes on Sapphire”. W: *Scientific Reports* 5.1 (2015), s. 17314. DOI: 10.1038/srep17314.
- [95] H. Miyake, A. Motogaito i K. Hiramatsu. „Effects of Reactor Pressure on Epitaxial Lateral Overgrowth of GaN via Low-Pressure Metalorganic Vapor Phase Epitaxy”. W: *Japanese Journal of Applied Physics* 38.9A (1999), s. L1000. DOI: 10.1143/JJAP.38.L1000.
- [96] R. Paszkiewicz. „Application of selective area epitaxy for GaN devices”. W: *Optica Applicata* 32.3 (2002), s. 503–510.
- [97] D. Kapolnek i in. „Anisotropic epitaxial lateral growth in GaN selective area epitaxy”. W: *Applied Physics Letters* 71.9 (1997), s. 1204–1206. DOI: 10.1063/1.119626.
- [98] O. Nam i in. „Lateral epitaxial overgrowth of GaN films on SiO₂ areas via metalorganic vapor phase epitaxy”. W: *Journal of Electronic Materials* 27.4 (1998), s. 233–237. DOI: 10.1007/s11664-998-0393-8.
- [99] J. Park i in. „Selective-area and lateral epitaxial overgrowth of III-N materials by metal organic chemical vapor deposition”. W: *Applied Physics Letters* 73.3 (1998), s. 333–335. DOI: 10.1063/1.121825.
- [100] X. Wang i in. „Growth kinetics and mass transport mechanisms of GaN columns by selective area metal organic vapor phase epitaxy”. W: *Journal of Applied Physics* 115.16 (2014), s. 163104. DOI: 10.1063/1.4871782.

- [101] T. Kente i S. D. Mhlanga. „Gallium nitride nanostructures: Synthesis, characterization and applications”. W: *Journal of Crystal Growth* 444 (2016), s. 55–72. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2016.03.033.
- [102] V. Shamakhov i in. „Surface Nanostructuring during Selective Area Epitaxy of Heterostructures with InGaAs QWs in the Ultra-Wide Windows”. W: *Nanomaterials* 11.1 (2021), s. 11. DOI: 10.3390/nano11010011.
- [103] Y. Tomita i in. „Role of vapor-phase diffusion in selective-area MOVPE of InGaN/GaN MQWs”. W: *Journal of Crystal Growth* 311.10 (2009). Proceedings of the "2nd International Symposium on Growth of III Nitrides", s. 2813–2816. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2009.01.014.
- [104] J. I. Goldstein i in. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. 4 wyd. Nowy Jork, USA: Springer, 2018. DOI: 10.1007/978-1-4939-6676-9.
- [105] I. S. Tilinin, A. Jabłoński i B. Lesiak-Orłowska. „Mean escape depth of signal photoelectrons from amorphous and polycrystalline solids”. W: *Acta Physica Polonica A* 86.5 (1994), s. 845–852. DOI: 10.12693/APhysPolA.86.845.
- [106] C. J. Powell i A. Jablonski. „NIST Electron Inelastic-Mean-Free-Path Database”. W: *NIST Standard Reference Database 71: Version 1.2*. Gaithersburg, USA: National Institute of Standards and Technology, 2010. DOI: 10.18434/T48C78.
- [107] D. A. Shirley. „High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold”. W: *Physical Review B* 5.12 (1972), s. 4709–4714. DOI: 10.1103/PhysRevB.5.4709.
- [108] W. L. Gladfelter. „Selective metalization by chemical vapor deposition”. W: *Chemistry of Materials* 5.10 (1993), s. 1372–1388. DOI: 10.1021/cm00034a004.
- [109] K. Yamaguchi i K. Okamoto. „Analysis of Deposition Selectivity in Selective Epitaxy of GaAs by Metalorganic Chemical Vapor Deposition”. W: *Japanese Journal of Applied Physics* 29.11R (1990), s. 2351. DOI: 10.1143/JJAP.29.2351.
- [110] K. Hiruma, T. Haga i M. Miyazaki. „Surface migration and reaction mechanism during selective growth of GaAs and AlAs by metalorganic chemical vapor deposition”. W: *Journal of Crystal Growth* 102.4 (1990), s. 717–724. DOI: 10.1016/0022-0248(90)90836-A.
- [111] T. Shioda i in. „Kinetic Analysis of InN Selective Area Metal–Organic Vapor Phase Epitaxy”. W: *Applied Physics Express* 1.7 (2008), s. 071102. DOI: 10.1143/APEX.1.071102.
- [112] J. R. Anderson, I. M. Ritchie i M. W. Roberts. „Rate of Hydrogen Dissociation at a Hot Tungsten Surface”. W: *Nature* 227.5259 (1970), s. 704. DOI: 10.1038/227704a0.
- [113] H. O. Pierson. *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides: Properties, Characteristics, Processing and Applications*. Westwood, USA: Noyes Publications, 1996.
- [114] P. Walker i W. H. Tarn. *CRC Handbook of Metal Etchants*. Boca Raton, USA: CRC Press LLC, 1991. DOI: 10.1201/9780367803087.
- [115] J. W. Arblaster. „Crystallographic Properties of Ruthenium”. W: *Platinum Metals Review* 57.2 (2013), s. 127–136. DOI: 10.1595/147106713X665030.
- [116] J. A. Van Vechten. „Quantum Dielectric Theory of Electronegativity in Covalent Systems. III. Pressure-Temperature Phase Diagrams, Heats of Mixing, and Distribution Coefficients”. W: *Physical Review B* 7.4 (1973), s. 1479–1507. DOI: 10.1103/PhysRevB.7.1479.

- [117] W. M. Haynes, red. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 97 wyd. Boca Raton, USA: CRC Press LLC, 2016. DOI: 10.1201/9781315380476.
- [118] J. Fu i in. „Thermal annealing effects on the stress stability in silicon dioxide films grown by plasma-enhanced chemical vapor deposition”. W: *Microsystem Technologies* 23.7 (2017), s. 2753–2757. DOI: 10.1007/s00542-016-3005-1.
- [119] H. Wong, B. L. Yang i Y. C. Cheng. „Chemistry of silicon oxide annealed in ammonia”. W: *Applied Surface Science* 72.1 (1993), s. 49–54. DOI: 10.1016/0169-4332(93)90042-A.
- [120] M. Ghaderi, G. de Graaf i R. F. Wolffenbuttel. „Thermal annealing of thin PECVD silicon-oxide films for airgap-based optical filters”. W: *Journal of Micromechanics and Microengineering* 26.8 (2016), s. 084009. DOI: 10.1088/0960-1317/26/8/084009.
- [121] A. Sarikov. „Thermodynamic Theory of Phase Separation in Nonstoichiometric Si Oxide Films Induced by High-Temperature Anneals”. W: *Nanomanufacturing* 3.3 (2023), s. 293–314. DOI: 10.3390/nanomanufacturing3030019.
- [122] E. Bréelle i in. „SIMS study of rapid thermal nitridation of silicon dioxide thick films in ammonia ambient”. W: *Applied Surface Science* 81.2 (1994), s. 127–135. DOI: 10.1016/0169-4332(94)00173-1.
- [123] I. J. R. Baumvol. „Atomic transport during growth of ultrathin dielectrics on silicon”. W: *Surface Science Reports* 36.1 (1999), s. 1–166. DOI: 10.1016/S0167-5729(99)00006-0.
- [124] I. J. R. Baumvol i in. „Thermal Nitridation of SiO₂ Films in Ammonia: Isotopic Tracing of Nitrogen and Oxygen in Further Stages and in Reoxidation”. W: *Journal of The Electrochemical Society* 143.9 (1996), s. 2946. DOI: 10.1149/1.1837131.
- [125] I. J. R. Baumvol i in. „Thermal Nitridation of SiO₂ Films in Ammonia: The Role of Hydrogen”. W: *Journal of The Electrochemical Society* 143.4 (1996), s. 1426. DOI: 10.1149/1.1836655.
- [126] H.-E. Sasse i U. König. „SiO diffusion during thermal decomposition of SiO₂”. W: *Journal of Applied Physics* 67.10 (1990), s. 6194–6196. DOI: 10.1063/1.345185.
- [127] K. Fujita, H. Watanabe i M. Ichikawa. „Nanometer-scale Si selective epitaxial growth on Si(001) surfaces using the thermal decomposition of ultrathin oxide films”. W: *Applied Physics Letters* 70.21 (1997), s. 2807–2809. DOI: 10.1063/1.119065.
- [128] M. Liehr, J. E. Lewis i G. W. Rubloff. „Kinetics of high-temperature thermal decomposition of SiO₂ on Si(100)”. W: *Journal of Vacuum Science & Technology A* 5.4 (1987), s. 1559–1562. DOI: 10.1116/1.574564.
- [129] C. Schacht. *Refractories Handbook*. 1 wyd. Boca Raton, USA: CRC Press LLC, 2004.
- [130] D. Starodub i in. „Silicon oxide decomposition and desorption during the thermal oxidation of silicon”. W: *Surface Review and Letters* 6.1 (1999), s. 45–52. DOI: 10.1142/S0218625X99000081.
- [131] W. Gaynor, C. G. Takoudis i G. W. Neudeck. „Process-property relationships between silicon selective epitaxial growth ambients and degradation of insulators”. W: *Journal of Vacuum Science & Technology A* 14.6 (1996), s. 3224–3227. DOI: 10.1116/1.580217.
- [132] J. A. Friedrich i G. W. Neudeck. „Oxide degradation during selective epitaxial growth of silicon”. W: *Journal of Applied Physics* 64.7 (1988), s. 3538–3541. DOI: 10.1063/1.341492.

- [133] T. E. Cook Jr. i in. „Measurement of the band offsets of SiO₂ on clean n- and p-type GaN(0001)”. W: *Journal of Applied Physics* 93.7 (2003), s. 3995–4004. DOI: 10.1063/1.1559424.
- [134] Z.-Y. Lu i in. „Structure, Properties, and Dynamics of Oxygen Vacancies in Amorphous SiO₂”. W: *Physical Review Letters* 89.28 (2002), s. 285505. DOI: 10.1103/PhysRevLett.89.285505.
- [135] S. Yadav i S. Sahoo. „Interface study of thermally driven chemical kinetics involved in Ti/Si₃N₄ based metal-substrate assembly by X-ray photoelectron spectroscopy”. W: *Applied Surface Science* 541 (2021), s. 148465. DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.148465.
- [136] S. P. Reddy M. i in. „High-performance light-emitting diodes using hierarchical m-plane GaN nano-prism light extractors”. W: *Journal of Materials Chemistry C* 3.34 (2015), s. 8873–8880. DOI: 10.1039/C5TC01598G.
- [137] J. Eng Jr. i in. „X-ray photoelectron spectroscopy of nitromethane adsorption products on Si(100): A model for N 1s core-level shifts in silicon oxynitride films”. W: *Journal of Applied Physics* 95.4 (2004), s. 1963–1968. DOI: 10.1063/1.1639951.
- [138] V. Papaefthimiou, A. Siokou i S. Kennou. „Growth and interfacial studies of conjugated oligomer films on Si and SiO₂ substrates”. W: *Journal of Applied Physics* 91.7 (2002), s. 4213–4219. DOI: 10.1063/1.1456251.
- [139] X. Zhang i S. Ptasinska. „Growth of silicon oxynitride films by atmospheric pressure plasma jet”. W: *Journal of Physics D: Applied Physics* 47.14 (2014), s. 145202. DOI: 10.1088/0022-3727/47/14/145202.
- [140] K. Chen i in. „Luminescence Mechanism in Amorphous Silicon Oxynitride Films: Band Tail Model or N-Si-O Bond Defects Model”. W: *Frontiers in Physics* 7 (2019), s. 144. DOI: 10.3389/fphy.2019.00144.
- [141] V. G. Dubrovskii i in. „Gibbs-Thomson and diffusion-induced contributions to the growth rate of Si, InP, and GaAs nanowires”. W: *Physical Review B* 79.20 (2009), s. 205316. DOI: 10.1103/PhysRevB.79.205316.
- [142] V. G. Dubrovskii i in. „Role of nonlinear effects in nanowire growth and crystal phase”. W: *Physical Review B* 80.20 (2009), s. 205305. DOI: 10.1103/PhysRevB.80.205305.
- [143] R. Koester i in. „Self-assembled growth of catalyst-free GaN wires by metal–organic vapour phase epitaxy”. W: *Nanotechnology* 21.1 (2009), s. 015602. DOI: 10.1088/0957-4484/21/1/015602.
- [144] D. V. Forbes i in. „The effect of reactor pressure on selective area epitaxy of GaAs in a close-coupled showerhead reactor”. W: *Journal of Crystal Growth* 261.2 (2004). Proceedings of the 11th Biennial (US) Workshop on Organometallic Vapor Phase Epitaxy (OMVPE), s. 427–432. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2003.11.038.
- [145] J. Décobert i in. „Modeling and characterization of AlGaInAs and related materials using selective area growth by metal-organic vapor-phase epitaxy”. W: *Journal of Crystal Growth* 298 (2007). Thirteenth International Conference on Metal Organic Vapor Phase Epitaxy (ICMOVPE XIII), s. 28–31. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2006.10.005.
- [146] S.-B. Kim i in. „Selective area epitaxy of GaAs and InGaAs by ultra-high vacuum chemical vapor deposition using triethylgallium, trimethylindium, arsine, and monoethylarsine”. W: *Journal of Crystal Growth* 169.3 (1996), s. 429–434. DOI: 10.1016/S0022-0248(96)00413-7.

- [147] M. Sugiyama i in. „Control of abnormal edge growth in selective area MOVPE of InP”. W: *Journal of Crystal Growth* 287.2 (2006). The 16th American Conference on Crystal Growth and Epitaxy. The 12th Biennial Workshop on OMVPE, s. 668–672. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2005.10.096.
- [148] L. Xu i Q. Huang. „Growth Process Modeling of III–V Nanowire Synthesis via Selective Area Metal–Organic Chemical Vapor Deposition”. W: *IEEE Transactions on Nanotechnology* 13.6 (2014), s. 1093–1101. DOI: 10.1109/TNANO.2014.2320454.
- [149] B. E. Poling, J. M. Prausnitz i J. P. O’Connell. *The Properties of Gases and Liquids*. 5 wyd. Nowy Jork, USA: McGraw-Hill Education, 2001.
- [150] E. G. Seebauer i C. E. Allen. „Estimating surface diffusion coefficients”. W: *Progress in Surface Science* 49.3 (1995), s. 265–330. DOI: 10.1016/0079-6816(95)00039-2.
- [151] I. Martin-Bragado i V. Moroz. „Modeling of {311} facets using a lattice kinetic Monte Carlo three-dimensional model for selective epitaxial growth of silicon”. W: *Applied Physics Letters* 98.15 (2011), s. 153111. DOI: 10.1063/1.3580771.
- [152] M. Rondanini i in. „A combined fluid dynamic and 3D kinetic Monte Carlo investigation of the selective deposition of GaAs and InP”. W: *Journal of Crystal Growth* 272.1 (2004). The Twelfth International Conference on Metalorganic Vapor Phase Epitaxy, s. 52–58. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2004.08.051.
- [153] T. G. Mihopoulos, S. G. Hummel i K. F. Jensen. „Simulation of flow and growth phenomena in a close-spaced reactor”. W: *Journal of Crystal Growth* 195.1 (1998), s. 725–732. DOI: 10.1016/S0022-0248(98)00648-4.
- [154] X. Liu i D. E. Aspnes. „Analytical solution of thickness variations in selective area growth by organometallic chemical vapor deposition”. W: *Applied Physics Letters* 94.25 (2009), s. 253112. DOI: 10.1063/1.3157266.
- [155] W. L. Holstein. „Thermal Diffusion in Metal-Organic Chemical Vapor Deposition”. W: *Journal of The Electrochemical Society* 135.7 (1988), s. 1788. DOI: 10.1149/1.2096131.
- [156] J. E. Greenspan i in. „Analysis of a time-dependent supply mechanism in selective area growth by MOCVD”. W: *Journal of Crystal Growth* 248 (2003). Proceedings of the eleventh international conference on Metalorganic Vapor Phase Epitaxy, s. 405–410. DOI: 10.1016/S0022-0248(02)01845-6.
- [157] P. D. Neufeld, A. R. Janzen i R. A. Aziz. „Empirical Equations to Calculate 16 of the Transport Collision Integrals $\Omega^{(l,s)*}$ for the Lennard-Jones (12–6) Potential”. W: *The Journal of Chemical Physics* 57.3 (1972), s. 1100–1102. DOI: 10.1063/1.1678363.
- [158] H. Oh i in. „Comparison of Organic and Hydride Group V Precursors in Terms of Surface Kinetics in Wide-Gap Selective Area Metalorganic Vapor Phase Epitaxy”. W: *Japanese Journal of Applied Physics* 42.10A (2003), s. L1195. DOI: 10.1143/JJAP.42.L1195.
- [159] D. Sengupta i in. „Combined ab initio quantum chemistry and computational fluid dynamics calculations for prediction of gallium nitride growth”. W: *Journal of Crystal Growth* 279.3 (2005), s. 369–382. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2005.02.036.
- [160] A. Hirako, K. Kusakabe i K. Ohkawa. „Modeling of Reaction Pathways of GaN Growth by Metalorganic Vapor-Phase Epitaxy Using TMGa/NH₃/H₂ System: A Computational Fluid Dynamics Simulation Study”. W: *Japanese Journal of Applied Physics* 44.2R (2005), s. 874. DOI: 10.1143/JJAP.44.874.

- [161] D. Moscatelli, P. Caccioppoli i C. Cavallotti. „Ab initio study of the gas phase nucleation mechanism of GaN”. W: *Applied Physics Letters* 86.9 (2005), s. 091106. DOI: 10 . 1063/1 . 1870129.
- [162] T. Shioda i in. „Vapor phase diffusion and surface diffusion combined model for InGaAsP selective area metal–organic vapor phase epitaxy”. W: *Journal of Crystal Growth* 298 (2007). Thirteenth International Conference on Metal Organic Vapor Phase Epitaxy (ICMOVPE XIII), s. 37–40. DOI: 10 . 1016/j . jcrysgro . 2006 . 10 . 004.
- [163] Y. Hayafuji i K. Kajiwara. „Nitridation of Silicon and Oxidized-Silicon”. W: *Journal of The Electrochemical Society* 129.9 (1982), s. 2102. DOI: 10 . 1149/1 . 2124388.

SPIS RYSUNKÓW

Rysunek 1.1	Selektywność warstw maskujących w epitaksji azotku galu	22
Rysunek 1.2	Termiczna dekompozycja maski SiO ₂	22
Rysunek 1.3	Efekt krawędziowy w selektywnej epitaksji z fazy gazowej na częściowo zamaskowanym podłożu (schemat ideowy)	23
Rysunek 1.4	Wpływ geometrii maski na profil selektywnie osadzonej warstwy epitaksjalnej (schemat ideowy)	24
Rysunek 1.5	Zjawisko superpozycji maski (schemat ideowy)	26
Rysunek 1.6	Zastosowanie warstw separujących w celu ograniczenia wpływu zjawiska superpozycji maski na wzrost struktur przyrządowych (schemat ideowy)	27
Rysunek 1.7	Klasyfikacja czynników wpływających na selektywny wzrost struktur AIIIIN	28
Rysunek 2.1	Klasyfikacja trybów wzrostu warstwy epitaksjalnej wg Bauera (schemat ideowy)	33
Rysunek 2.2	Porównanie struktury krystalicznej azotku galu i szafiru	34
Rysunek 2.3	Podstawowe ścieżki reakcji chemicznych prowadzące do powstania potencjalnych prekursorów wzrostu azotku galu w wyniku dekompozycji trimetylogalu w atmosferze wodoru	37
Rysunek 2.4	Charakterystyka temperaturowa szybkości epitaksjalnego wzrostu azotku galu	40
Rysunek 2.5	Selektywna epitaksja na częściowo zamaskowanym podłożu (schemat ideowy)	42
Rysunek 2.6	Selektywna epitaksja aktywowana światłem laserowym (schemat ideowy)	42
Rysunek 2.7	Selektywna epitaksja na przestrzennie strukturyzowanym podłożu (schemat ideowy)	43
Rysunek 2.8	Selektywna epitaksja na odkształconym podłożu (schemat ideowy) . . .	44
Rysunek 2.9	Wybrane reakcje zachodzące w komorze reaktora w trakcie procesu MOVPE azotku galu (schemat ideowy)	45
Rysunek 2.10	Zależność między koncentracją objętościową reagentów gazowych III grupy głównej układu okresowego pierwiastków a wysokością nad powierzchnią podłoża epitaksjalnego	46
Rysunek 2.11	Pokrycie podłoża maską o zmiennym współczynniku wypełnienia (schemat ideowy)	51
Rysunek 2.12	Typowy układ materiałowy stosowany w procesie lateralnego narostu epitaksjalnego azotku galu (schemat ideowy)	53
Rysunek 2.13	Komórka elementarna GaN (schemat ideowy)	53
Rysunek 2.14	Przekrój poprzeczny warstwy HT-GaN osadzonej selektywnie z wykorzystaniem techniki ELO (schemat ideowy)	54
Rysunek 2.15	Przekrój poprzeczny warstwy HT-GaN osadzonej selektywnie z wykorzystaniem techniki ELO dla różnych wartości temperatury podłoża (schemat ideowy)	55
Rysunek 2.16	Schemat warstwowy struktur stosowanych w selektywnej epitaksji azotku galu (schemat ideowy)	57
Rysunek 3.1	Spontaniczny wzrost azotku galu na powierzchni warstwy maskującej .	64

Rysunek 3.2	Selektywność metalicznych warstw maskujących	66
Rysunek 3.3	Wpływ powierzchni maski na selektywność wzrostu GaN	67
Rysunek 3.4	Rozkład koncentracji reagentów III grupy głównej układu okresowego pierwiastków na powierzchni częściowo zamaskowanego podłoża	67
Rysunek 3.5	Selektywna epitaksja azotku galu z wykorzystaniem maski z wolframu	68
Rysunek 3.6	Krystaliczne mikrostruktury przestrzenne GaN o rozwiniętej powierzchni wyrosłe na defektach maski z tytanu	69
Rysunek 3.7	Selektywność dielektrycznych warstw maskujących	70
Rysunek 3.8	Porównanie profili struktur GaN osadzonych selektywnie z wykorzystaniem masek z SiO_2 oraz Si_3N_4	70
Rysunek 3.9	Rozkład bufora GaN w wodorze katalizowany przez warstwę metaliczną w trakcie selektywnej epitaksji GaN	72
Rysunek 3.10	Widma EDS próbki po procesie selektywnej epitaksji GaN z wykorzystaniem maski Ti	73
Rysunek 3.11	Trawienie bufora GaN przez rodniki wodorowe, katalizowane maską z wanadu	74
Rysunek 3.12	Powierzchnia próbki z selektywnie osadzoną warstwą GaN po piętnastominutowym płukaniu maski wanadowej wodą dejonizowaną w ultradźwiękach	75
Rysunek 3.13	Profil trzech sąsiednich struktur GaN osadzonych selektywnie z wykorzystaniem maski z wanadu	76
Rysunek 3.14	Zwiększona gęstość powierzchniowa polikryształów wyrosłych przy krawędzi maski z wanadu. Lateralny narost epitaksjalny i redepozycja strawionego bufora GaN	76
Rysunek 3.15	Układ masek metalicznych do badania wpływu dyfuzji reagentów w fazie gazowej na redepozycję materiału epitaksjalnego uwolnionego w procesie rozkładu bufora GaN, katalizowanego przez materiał maski (schemat ideowy)	77
Rysunek 3.16	Wpływ odległości od szerokiej maski zewnętrznej z wanadu, katalizującej rozkład bufora GaN, na stopień pokrycia powierzchni maski wewnętrznej polikryształami	78
Rysunek 3.17	Wpływ szerokości maski wewnętrznej z wanadu na stopień pokrycia powierzchni polikryształami	78
Rysunek 3.18	Zależność stopnia pokrycia powierzchni maski wewnętrznej polikrystalicznym materiałem epitaksjalnym w funkcji odległości od krawędzi maski zewnętrznej	79
Rysunek 3.19	Temperaturowe odkształcenie dwuwarstwy maskującej wanad/molibden	80
Rysunek 3.20	Rozkład wysokości maski SiO_2 po osadzeniu techniką PECVD oraz po azotowaniu w trakcie epitaksji azotku galu	82
Rysunek 3.21	Nanoklastry Si w objętości maski SiO_2 powstałe w wyniku temperaturowej segregacji faz w trakcie selektywnej epitaksji GaN	82
Rysunek 3.22	Obserwowane zmiany koncentracji nanoklasterów Si w objętości maski SiO_2 w funkcji temperatury	83
Rysunek 3.23	Obszar pasożytniczego maskowania, w którym nie zachodzi nukleacja azotku galu, uformowany wokół maski SiO_2 w procesie selektywnej epitaksji przy ciśnieniu 800 hPa	84
Rysunek 3.24	Fragment profilu próbki z selektywnie osadzoną warstwą GaN przy użyciu maski SiO_2	85

Rysunek 3.25	Wysokorozdzielcze widma XPS regionów Si 2p, Ga 3p, N 1s i O 1s zmierzone w temperaturze pokojowej z dwóch obszarów próbki zawierających maskę SiO ₂	86
Rysunek 3.26	Powierzchnia próbki po selektywnej epitaksji GaN z wykorzystaniem maski SiO ₂	88
Rysunek 3.27	Przerost warstwy epitaksjalnej GaN przez nieciągłości w pasożytniczej warstwie SiO _x N _y	88
Rysunek 3.28	Charakterystyki elektryczne powierzchni próbki po selektywnej epitaksji GaN z wykorzystaniem maski SiO ₂	88
Rysunek 3.29	Przykładowy profil temperaturowy procesu selektywnej epitaksji GaN na częściowo zamaskowanym podłożu	89
Rysunek 3.30	Porównanie szerokości obszaru pasożytniczego maskowania dla masek z SiO ₂ i Si ₃ N ₄ osadzonych techniką PECVD	90
Rysunek 3.31	Powierzchnia maski z rutenu po selektywnej epitaksji azotku galu	91
Rysunek 3.32	Zastosowanie katalitycznego rozkładu bufora GaN do osadzania struktur przestrzennych	91
Rysunek 4.1	Fragment profilu struktur GaN osadzonych z wykorzystaniem maski paskowej SiO ₂	96
Rysunek 4.2	Parametry geometryczne charakteryzujące selektywnie osadzone struktury GaN (schemat ideowy)	97
Rysunek 4.3	Współczynnik wzrostu krawędziowego w funkcji szerokości okna. Porównanie wyników pomiarów struktur epitaksjalnych metodą profilometrii optycznej i metodą mikroskopii sił atomowych	97
Rysunek 4.4	Klasyfikacja geometrii warstw maskujących stosowanych w procesie selektywnej epitaksji ze względu na stopień zamaskowania podłoża (schemat ideowy)	98
Rysunek 4.5	Układ mniejszościowych masek paskowych do badania wpływu geometrii warstwy maskującej na współczynnik przyspieszenia wzrostu struktur epitaksjalnych (schemat ideowy, rzut z góry)	99
Rysunek 4.6	Zależność między odległością od środka struktury epitaksjalnej do osi symetrii układu masek a współczynnikiem przyspieszenia wzrostu wyznaczonym na środku struktury	100
Rysunek 4.7	Współczynnik przyspieszenia wzrostu struktury epitaksjalnej w funkcji szerokości maski	100
Rysunek 4.8	Porównanie zmian współczynnika przyspieszenia wzrostu na środku struktury epitaksjalnej w funkcji szerokości maski, zmierzonego przy pomocy profilometru optycznego, z wynikami symulacji numerycznych selektywnego wzrostu azotku galu z wykorzystaniem matematycznego modelu dyfuzji reagentów w fazie gazowej	101
Rysunek 4.9	Teoretyczne charakterystyki wydajności procesu SA-MOVPE w funkcji współczynnika wypełnienia maski dla różnych wartości drugiej liczby Damköhlera	103
Rysunek 4.10	Profil selektywnie osadzonej struktury GaN zmierzony wzdłuż krawędzi kwadratowej maski SiO ₂ o boku 800 μm	104
Rysunek 4.11	Współczynnik przyspieszenia wzrostu struktury epitaksjalnej w funkcji szerokości okna	104
Rysunek 4.12	Współczynnik przyspieszenia wzrostu struktury epitaksjalnej w funkcji współczynnika wypełnienia maski	105

Rysunek 4.13	Charakterystyki współczynnika wzrostu krawędziowego w selektywnej epitaksji azotku galu	106
Rysunek 4.14	Fragment układu masek paskowych do badania wpływu zjawiska superpozycji maski na profil struktur GaN osadzanych selektywnie (schemat ideowy)	107
Rysunek 4.15	Zależność między odległością od środka struktury epitaksjalnej do osi symetrii układu masek a współczynnikiem przyspieszenia wzrostu wyznaczonym przy krawędzi struktury	108
Rysunek 4.16	Uśredniony współczynnik przyspieszenia wzrostu przy krawędzi struktury w funkcji szerokości niezamaskowanego obszaru oddzielającego sąsiednie warstwy maskujące	108
Rysunek 4.17	Wpływ geometrii warstwy maskującej na zjawisko superpozycji maski w selektywnej epitaksji azotku galu	109
Rysunek 4.18	Przybliżenie układu maski podwójnej pojedynczą maską o efektywnej szerokości m_{eff} (schemat ideowy)	110
Rysunek 4.19	Układ maski paskowej składającej się z $n + 1$ prostokątnych masek o długości l każda i zmiennej szerokości (schemat ideowy, rzut z góry)	111
Rysunek 4.20	Fragment profilu struktur GaN osadzonych z wykorzystaniem maski paskowej SiO ₂ o zróżnicowanej szerokości	112
Rysunek 4.21	Zależność między odległością od środka struktury epitaksjalnej do osi symetrii układu masek paskowych o zróżnicowanej szerokości a współczynnikiem przyspieszenia wzrostu wyznaczonym na środku struktury	113
Rysunek 4.22	Różnica współczynnika przyspieszenia wzrostu między skrajną i środkową strukturą w funkcji szerokości maski zewnętrznej	114
Rysunek 4.23	Profil struktur epitaksjalnych uzyskany w wyniku modelowania numerycznego selektywnego wzrostu azotku galu w układzie masek paskowych o zróżnicowanej szerokości	114
Rysunek 4.24	Układ maski paskowej składającej się z n masek o długości l każda i zmiennej szerokości: maski zewnętrznej i $n - 1$ masek wewnętrznych (schemat ideowy, rzut z góry)	115
Rysunek 4.25	Teoretyczne charakterystyki maksymalnej liczby okien matrycy struktur epitaksjalnych, których grubość zmienia się w sposób ściśle monotoniczny ze wzrostem odległości od krawędzi maski zewnętrznej, w funkcji współczynnika sprzężenia maski	117
Rysunek 4.26	Różnica współczynnika przyspieszenia wzrostu wyznaczonego przy krawędziach kolejnych struktur epitaksjalnych w matrycy	118
Rysunek 4.27	Porównanie wartości współczynnika przyspieszenia wzrostu przy krawędzi struktur epitaksjalnych osadzonych w matrycy z szacunkowymi wartościami współczynnika dla struktur izolowanych	119
Rysunek 4.28	Układ masek paskowych do badania wpływu orientacji krystalograficznej okien w warstwie maskującej względem podłoża na profil struktur GaN osadzanych selektywnie (schemat ideowy)	120
Rysunek 4.29	Wpływ orientacji krystalograficznej okien w warstwie maskującej na profil osadzonych struktur epitaksjalnych	121
Rysunek 4.30	Szerokość obszaru pasożytniczego maskowania w funkcji szerokości maski	122
Rysunek 4.31	Obszar pasożytniczego maskowania powstały w trakcie procesu selektywnej epitaksji GaN	123

Rysunek 4.32	Schemat warstwowy struktur wytworzonych w trakcie selektywnej epitaksji GaN z wykorzystaniem maski SiO ₂ , wokół której uformowała się pasożytnicza warstwa maskująca (schemat ideowy)	124
Rysunek 5.1	Współczynnik przyspieszenia wzrostu struktury epitaksjalnej w funkcji temperatury podłoża	130
Rysunek 5.2	Współczynnik wzrostu krawędziowego w funkcji temperatury podłoża	131
Rysunek 5.3	Efektywna długość drogi dyfuzji reagentów metaloorganicznych w fazie gazowej w funkcji temperatury podłoża	131
Rysunek 5.4	Obszar pasożytniczego maskowania uformowany wokół maski SiO ₂ podczas selektywnej epitaksji GaN. Zmienna temperatura podłoża	133
Rysunek 5.5	Zależność szerokości obszaru pasożytniczego maskowania, uformowanego wokół maski SiO ₂ podczas selektywnej epitaksji GaN, od temperatury	133
Rysunek 5.6	Współczynnik przyspieszenia wzrostu struktury epitaksjalnej w funkcji ciśnienia w komorze reaktora	135
Rysunek 5.7	Współczynnik wzrostu krawędziowego w funkcji ciśnienia w komorze reaktora	135
Rysunek 5.8	Efektywna długość drogi dyfuzji reagentów metaloorganicznych w fazie gazowej w funkcji ciśnienia w komorze reaktora epitaksjalnego	136
Rysunek 5.9	Rozwój obszaru pasożytniczego maskowania wokół maski SiO ₂ ze wzrostem ciśnienia w komorze reaktora	137
Rysunek 5.10	Obszar pasożytniczego maskowania uformowany wokół maski SiO ₂ podczas selektywnej epitaksji GaN. Zmienne ciśnienie w komorze reaktora epitaksjalnego	137
Rysunek 5.11	Szerokość obszaru pasożytniczego maskowania w funkcji ciśnienia w komorze reaktora	138
Rysunek 5.12	Szerokość obszaru pasożytniczego maskowania w funkcji ciśnienia i stosunku molowego reagentów	139
Rysunek 5.13	Współczynnik wzrostu krawędziowego w funkcji stosunku molowego amoniaku do trimetylogalu	140
Rysunek 6.1	Transport masy w wertykalnym reaktorze epitaksjalnym z przepływem stagnacyjnym (schemat ideowy)	149
Rysunek 6.2	Elementarna komórka obliczeniowa w periodycznym układzie maski paskowej (schemat ideowy)	151
Rysunek 6.3	Zagadnienie brzegowe w elementarnej komórce obliczeniowej	151
Rysunek 6.4	Koncentracja objętościowa reagentów metaloorganicznych w funkcji odległości od osi symetrii układu maski (modelowanie numeryczne)	153
Rysunek 6.5	Modelowanie numeryczne selektywnego wzrostu azotku galu	154
Rysunek 6.6	Zależność między wartością funkcjonału, stanowiącego miarę dopasowania symulowanego profilu struktury epitaksjalnej do danych eksperymentalnych, a efektywną długością drogi dyfuzji reagentów metaloorganicznych	155
Rysunek 6.7	Profil struktury GaN, zmierzony przy pomocy profilometru optycznego, z nałożonym profilem uzyskanym w wyniku symulacji numerycznej selektywnego wzrostu z wykorzystaniem modelu dyfuzji reagentów w fazie gazowej	156
Rysunek 6.8	Wpływ przesunięcia rzeczywistego profilu struktury epitaksjalnej na profil symulacyjny uzyskany w wyniku minimalizacji funkcjonału $\mathcal{F}(\lambda_{eff}, \xi)$	157

Rysunek 6.9	Współczynnik przyspieszenia wzrostu struktur epitaksjalnych (modelowanie numeryczne)	159
Rysunek 6.10	Fragment profilu struktur GaN osadzonych z wykorzystaniem maski paskowej SiO ₂ z uwidocznionym zjawiskiem superpozycji maski	160
Rysunek 6.11	Energia potencjalna oddziaływań między dwiema niepolarnymi cząsteczkami wg modelu Lennarda-Jonesa	162
Rysunek 6.12	Dyfuzyjność wybranych związków metaloorganicznych III grupy głównej układu okresowego pierwiastków w wodorze w funkcji temperatury	164
Rysunek 6.13	Współczynnik wzrostu krawędziowego w funkcji szerokości okna dla dwóch materiałów maski: Si ₃ N ₄ i SiO ₂	168
Rysunek 6.14	Transport masy na powierzchni podłoża epitaksjalnego w wertykalnym reaktorze epitaksjalnym z przepływem stagnacyjnym (schemat ideowy)	169
Rysunek 6.15	Rozkład koncentracji Si ₂ NH w nieskończonej grubej warstwie SiO ₂ w trakcie azotowania w atmosferze bogatej w amoniak	172
Rysunek 6.16	Procedura wyznaczania efektywnej długości drogi dyfuzji reagentów metaloorganicznych	174
Rysunek 6.17	Wyniki symulacji selektywnego wzrostu azotku galu przeprowadzonych z wykorzystaniem zaimplementowanego oprogramowania	175
Rysunek 6.18	Model architektury systemu serwera obliczeniowego do zastosowań w projektowaniu procesu technologicznego selektywnej epitaksji struktur AIIIIN	175

SPIS TABEL

Tabela 2.1	Porównanie podstawowych parametrów optycznych charakteryzujących stałe roztwory związków półprzewodnikowych AIIIIN	31
Tabela 2.2	Porównanie podstawowych parametrów elektrycznych i optycznych charakteryzujących krzem oraz wybrane związki półprzewodnikowe AIIIIN	32
Tabela 2.3	Porównanie podstawowych parametrów strukturalnych i termicznych charakteryzujących krzem, szafir oraz wybrane związki półprzewodnikowe AIIIIN	34
Tabela 2.4	Reakcje pirolizy trimetylogalu w atmosferze wodoru	36
Tabela 2.5	Dekompozycja trimetylogalu na drodze łańcuchowej substytucji rodni- kowej w atmosferze wodoru	36
Tabela 2.6	Wpływ wybranych parametrów procesu MOVPE na szybkość wzrostu warstwy epitaksjalnej	49
Tabela 2.7	Stosowane roztwory trawiące warstwę maskującą w selektywnej epi- taksji GaN i AlN	57
Tabela 2.8	Wybrane parametry systemu epitaksjalnego AIXTRON CCS 3x2”	58
Tabela 2.9	Parametry procesu plazmowego czyszczenia powierzchni podłoża epi- taksjalnego przy użyciu systemu Oxford Instruments PlasmaLab 80 Plus	59
Tabela 2.10	Parametry procesu osadzania warstw maskujących SiO ₂ i Si ₃ N ₄ techniką PECVD przy użyciu systemu Oxford Instruments PlasmaLab 80 Plus . . .	59
Tabela 3.1	Procentowa zawartość masowa pierwiastków w próbkach po selektywnej epitaksji GaN, zmierzona techniką EDS w wybranych punktach na masce wykonanej z molibdenu, wolframu, wanadu, i tytanu	74
Tabela 3.2	Porównanie podstawowych parametrów termicznych charakteryzują- cych wybrane materiały stosowane jako warstwy maskujące w techno- logii selektywnej epitaksji azotku galu	80
Tabela 3.3	Porównanie wielkości statystycznych opisujących topografię maski . . .	81
Tabela 3.4	Podsumowanie właściwości materiałów zastosowanych jako warstwy maskujące w selektywnej epitaksji azotku galu techniką MOVPE	93
Tabela 5.1	Wpływ natężenia przepływu reagentów na szerokość obszaru pasożyt- niczego maskowania wokół paskowej maski SiO ₂	139
Tabela 6.1	Porównanie efektywnych długości drogi dyfuzji uzyskanych przez dopa- sowanie wyników symulacji numerycznych do danych eksperymentalnych	158
Tabela 6.2	Parametry charakterystyczne opisujące potencjał Lennarda-Jonesa dla wybranych związków chemicznych występujących w komorze reaktora epitaksjalnego MOVPE	162
Tabela 6.3	Porównanie parametrów materiałowych charakteryzujących wybrane związki metaloorganiczne galu dla różnych wartości temperatury pod- łoża i ciśnienia w komorze reaktora epitaksjalnego MOVPE	167
Tabela A.1	Efektywna długość drogi dyfuzji prekursorów selektywnej epitaksji z fazy gazowej z użyciem związków metaloorganicznych	203
Tabela B.1	Dyfuzyjność wybranych związków metaloorganicznych galu w wodrze wyznaczona na podstawie kinetycznej teorii gazów Chapmana-Enskoga	205

Część III

ANEKS

A

EFEKTYWNA DŁUGOŚĆ DROGI DYFUZJI PREKURSORÓW SA-MOVPE

Tabela A.1. Efektywna długość drogi dyfuzji prekursorów selektywnej epitaksji z fazy gazowej z użyciem związków metaloorganicznych

Reagent III grupy głównej	Gaz nośny	Reagent V grupy głównej	Podłoże	Maska	S	p [hPa]	T [°C]	λ_{eff} [μm]	Źródło
Ga(CH ₃) ₃	H ₂	NH ₃	Al ₂ O ₃ /GaN	SiO ₂	1	50	990	87	[prace własne]
							1045	107	[prace własne]
							1100	162	[prace własne]
						75	1045	73	[prace własne]
							1000	25	[8]
							1045	30	[prace własne]
							1050	30	[8, 94]
							1100	50	[8]
							1150	50	[8]
							1175	50	[8]
			1200	45	[8]				
			1250	10	[8]				
			125	1045	29	[prace własne]			
			150	1045	36	[prace własne]			
			200	1125	30				
				1150	35	[8]			
				1175	35				
				1200	30				
				50	600	291			
					550	293			
			560	304					
			570	260					
			580	178					
			590	198					
		(CH) ₃ CAsH ₂	GaAs	SiO ₂	1	600	113	[88]	
						650	120		
						700	121		
					125	600	117		
						550	169		
					200	610	33		
						650	33		
						700	32		
Ga(CH ₃) ₃	H ₂	(CH) ₃ CAsH ₂	InP	SiO ₂	1	100	610	190	[31]
			GaAs	SiO ₂	b.d.	100	600	208	[158]
		AsH ₃			1	150	650	85	[32, 145]
			InP	SiO ₂	1	107	650	180	[27]
						200	650	110	[7]

Reagent III grupy głównej	Gaz nośny	Reagent V grupy głównej	Podłoże	Maska	S	p [hPa]	T [°C]	λ_{eff} [μm]	Źródło	
						<1	200	650	<10	[9]
Ga(C ₂ H ₅) ₃	N ₂	NH ₃	Al ₂ O ₃ /GaN	SiO ₂	1	200	950	10	[8]	
							1000	10		
							1050	25		
							1100	30		
In(CH ₃) ₃	H ₂	(CH) ₃ CPH ₂	GaAs	SiO ₂	b.d.	100	600	71	[158]	
			InP	SiO ₂	1	100	610	20	[31]	
		PH ₃	GaAs	SiO ₂	b.d.	100	600	22	[158]	
			InP	SiO ₂	1	107	650	25	[27]	
	N ₂	NH ₃	Al ₂ O ₃ /GaN	SiO ₂	1	200	650	10	[32, 145]	
							200	15	[7]	
							600	215	[8]	
							625	175	[8]	
							650	215	[8, 9]	
							700	295	[8, 9]	
Al(CH ₃) ₃	H ₂	AsH ₃	GaAs	SiO ₂	1	150	650	50	[32, 145]	

B

DYFUZYJNOŚĆ WYBRANYCH ZWIĄZKÓW METALOORGANICZNYCH GALU W WODORZE

Tabela B.1. Dyfuzyjność wybranych związków metaloorganicznych galu w wodorze wyznaczona na podstawie kinetycznej teorii gazów Chapmana-Enskoga. Przyjęto współczynnik korekcyjny o wartości $f_D = 1, 1$. Na końcu tabeli zamieszczono wartości temperaturowego współczynnika dyfuzyjności wyznaczone metodą aproksymacji danych funkcją $D(T) = D_0 \left(\frac{T}{T_0}\right)^\gamma$

p [hPa]	T [°C]	$D_{\text{Ga}(\text{CH}_3)_3}$ [cm ² ·s ⁻¹]	$D_{\text{Ga}(\text{CH}_3)_2}$ [cm ² ·s ⁻¹]	D_{GaCH_3} [cm ² ·s ⁻¹]	$D_{(\text{CH}_3)_3\text{Ga:NH}_3}$ [cm ² ·s ⁻¹]	$D_{(\text{CH}_3)_2\text{Ga:NH}_2}$ [cm ² ·s ⁻¹]	$D_{[(\text{CH}_3)_2\text{Ga:NH}_2]_3}$ [cm ² ·s ⁻¹]	$D_{\text{CH}_3\text{Ga:NH}}$ [cm ² ·s ⁻¹]
50	950	95,23	108,64	129,48	89,93	102,11	61,28	115,15
	960	96,54	110,13	131,26	91,16	103,50	62,12	116,73
	970	97,85	111,63	133,05	92,39	104,90	62,96	118,33
	980	99,17	113,14	134,85	93,63	106,31	63,80	119,93
	990	100,50	114,65	136,65	94,88	107,72	64,66	121,54
	1000	101,84	116,18	138,47	96,13	109,14	65,51	123,16
	1010	103,18	117,71	140,29	97,39	110,57	66,37	124,79
	1020	104,53	119,24	142,13	98,65	112,01	67,23	126,42
	1030	105,88	120,79	143,97	99,93	113,45	68,10	128,07
	1040	107,24	122,34	145,83	101,20	114,90	68,98	129,72
	1050	108,61	123,91	147,69	102,49	116,36	69,85	131,38
	1060	109,99	125,47	149,56	103,78	117,82	70,73	133,05
	1070	111,37	127,05	151,44	105,08	119,29	71,62	134,72
	1080	112,76	128,63	153,33	106,38	120,77	72,51	136,41
1090	114,16	130,23	155,23	107,69	122,26	73,40	138,10	
1100	115,56	131,83	157,13	109,00	123,75	74,30	139,80	
1110	116,97	133,43	159,05	110,33	125,25	75,20	141,51	
75	950	63,49	72,43	86,32	59,95	68,07	40,85	76,76
	960	64,36	73,42	87,51	60,77	69,00	41,41	77,82
	970	65,23	74,42	88,70	61,59	69,93	41,97	78,88
	980	66,11	75,42	89,90	62,42	70,87	42,54	79,95
	990	67,00	76,43	91,10	63,25	71,81	43,10	81,03
	1000	67,89	77,45	92,31	64,09	72,76	43,67	82,11
	1010	68,79	78,47	93,53	64,93	73,71	44,25	83,19
	1020	69,68	79,50	94,75	65,77	74,67	44,82	84,28
	1030	70,59	80,53	95,98	66,62	75,63	45,40	85,38
	1040	71,50	81,56	97,22	67,47	76,60	45,98	86,48
	1050	72,41	82,60	98,46	68,33	77,57	46,57	87,59
	1060	73,33	83,65	99,71	69,19	78,55	47,16	88,70
	1070	74,25	84,70	100,96	70,05	79,53	47,75	89,82
	1080	75,17	85,76	102,22	70,92	80,52	48,34	90,94
1090	76,10	86,82	103,48	71,79	81,51	48,94	92,07	
1100	77,04	87,88	104,76	72,67	82,50	49,53	93,20	
1110	77,98	88,95	106,03	73,55	83,50	50,14	94,34	

p [hPa]	T [°C]	$D_{\text{Ga}(\text{CH}_3)_3}$ [cm ² ·s ⁻¹]	$D_{\text{Ga}(\text{CH}_3)_2}$ [cm ² ·s ⁻¹]	D_{GaCH_3} [cm ² ·s ⁻¹]	$D_{(\text{CH}_3)_3\text{Ga:NH}_3}$ [cm ² ·s ⁻¹]	$D_{(\text{CH}_3)_2\text{Ga:NH}_2}$ [cm ² ·s ⁻¹]	$D_{[(\text{CH}_3)_2\text{Ga:NH}_2]_3}$ [cm ² ·s ⁻¹]	$D_{\text{CH}_3\text{Ga:NH}}$ [cm ² ·s ⁻¹]
100	950	47,61	54,32	64,74	44,96	51,05	30,64	57,57
	960	48,27	55,06	65,63	45,58	51,75	31,06	58,37
	970	48,93	55,81	66,52	46,19	52,45	31,48	59,16
	980	49,59	56,57	67,42	46,81	53,15	31,90	59,97
	990	50,25	57,33	68,33	47,44	53,86	32,33	60,77
	1000	50,92	58,09	69,23	48,06	54,57	32,76	61,58
	1010	51,59	58,85	70,15	48,69	55,29	33,19	62,39
	1020	52,26	59,62	71,06	49,33	56,00	33,62	63,21
	1030	52,94	60,40	71,99	49,96	56,73	34,05	64,03
	1040	53,62	61,17	72,91	50,60	57,45	34,49	64,86
	1050	54,31	61,95	73,84	51,24	58,18	34,93	65,69
	1060	54,99	62,74	74,78	51,89	58,91	35,37	66,52
	1070	55,69	63,53	75,72	52,54	59,65	35,81	67,36
	1080	56,38	64,32	76,66	53,19	60,39	36,25	68,20
1090	57,08	65,11	77,61	53,84	61,13	36,70	69,05	
1100	57,78	65,91	78,57	54,50	61,88	37,15	69,90	
1110	58,48	66,72	79,53	55,16	62,63	37,60	70,75	
125	950	38,09	43,46	51,79	35,97	40,84	24,51	46,06
	960	38,61	44,05	52,50	36,46	41,40	24,85	46,69
	970	39,14	44,65	53,22	36,96	41,96	25,18	47,33
	980	39,67	45,25	53,94	37,45	42,52	25,52	47,97
	990	40,20	45,86	54,66	37,95	43,09	25,86	48,62
	1000	40,73	46,47	55,39	38,45	43,66	26,20	49,26
	1010	41,27	47,08	56,12	38,96	44,23	26,55	49,92
	1020	41,81	47,70	56,85	39,46	44,80	26,89	50,57
	1030	42,35	48,32	57,59	39,97	45,38	27,24	51,23
	1040	42,90	48,94	58,33	40,48	45,96	27,59	51,89
	1050	43,45	49,56	59,08	41,00	46,54	27,94	52,55
	1060	44,00	50,19	59,82	41,51	47,13	28,29	53,22
	1070	44,55	50,82	60,58	42,03	47,72	28,65	53,89
	1080	45,10	51,45	61,33	42,55	48,31	29,00	54,56
1090	45,66	52,09	62,09	43,08	48,90	29,36	55,24	
1100	46,22	52,73	62,85	43,60	49,50	29,72	55,92	
1110	46,79	53,37	63,62	44,13	50,10	30,08	56,60	
150	950	31,74	36,21	43,16	29,98	34,04	20,43	38,38
	960	32,18	36,71	43,75	30,39	34,50	20,71	38,91
	970	32,62	37,21	44,35	30,80	34,97	20,99	39,44
	980	33,06	37,71	44,95	31,21	35,44	21,27	39,98
	990	33,50	38,22	45,55	31,63	35,91	21,55	40,51
	1000	33,95	38,73	46,16	32,04	36,38	21,84	41,05
	1010	34,39	39,24	46,76	32,46	36,86	22,12	41,60
	1020	34,84	39,75	47,38	32,88	37,34	22,41	42,14
	1030	35,29	40,26	47,99	33,31	37,82	22,70	42,69
	1040	35,75	40,78	48,61	33,73	38,30	22,99	43,24
	1050	36,20	41,30	49,23	34,16	38,79	23,28	43,79
	1060	36,66	41,82	49,85	34,59	39,27	23,58	44,35
	1070	37,12	42,35	50,48	35,03	39,76	23,87	44,91
	1080	37,59	42,88	51,11	35,46	40,26	24,17	45,47
1090	38,05	43,41	51,74	35,90	40,75	24,47	46,03	
1100	38,52	43,94	52,38	36,33	41,25	24,77	46,60	

p [hPa]	T [°C]	$D_{\text{Ga}(\text{CH}_3)_3}$ [cm ² ·s ⁻¹]	$D_{\text{Ga}(\text{CH}_3)_2}$ [cm ² ·s ⁻¹]	D_{GaCH_3} [cm ² ·s ⁻¹]	$D_{(\text{CH}_3)_3\text{Ga:NH}_3}$ [cm ² ·s ⁻¹]	$D_{(\text{CH}_3)_2\text{Ga:NH}_2}$ [cm ² ·s ⁻¹]	$D_{[(\text{CH}_3)_2\text{Ga:NH}_2]_3}$ [cm ² ·s ⁻¹]	$D_{\text{CH}_3\text{Ga:NH}}$ [cm ² ·s ⁻¹]
	1110	38,99	44,48	53,02	36,78	41,75	25,07	47,17
175	950	27,21	31,04	36,99	25,69	29,17	17,51	32,90
	960	27,58	31,47	37,50	26,04	29,57	17,75	33,35
	970	27,96	31,89	38,01	26,40	29,97	17,99	33,81
	980	28,33	32,32	38,53	26,75	30,37	18,23	34,27
	990	28,71	32,76	39,04	27,11	30,78	18,47	34,73
	1000	29,10	33,19	39,56	27,47	31,18	18,72	35,19
	1010	29,48	33,63	40,08	27,83	31,59	18,96	35,65
	1020	29,86	34,07	40,61	28,19	32,00	19,21	36,12
	1030	30,25	34,51	41,14	28,55	32,41	19,46	36,59
	1040	30,64	34,96	41,66	28,92	32,83	19,71	37,06
	1050	31,03	35,40	42,20	29,28	33,25	19,96	37,54
	1060	31,43	35,85	42,73	29,65	33,66	20,21	38,01
	1070	31,82	36,30	43,27	30,02	34,08	20,46	38,49
	1080	32,22	36,75	43,81	30,39	34,51	20,72	38,97
1090	32,62	37,21	44,35	30,77	34,93	20,97	39,46	
1100	33,02	37,66	44,90	31,14	35,36	21,23	39,94	
1110	33,42	38,12	45,44	31,52	35,79	21,49	40,43	
200	950	23,81	27,16	32,37	22,48	25,53	15,32	28,79
	960	24,13	27,53	32,81	22,79	25,88	15,53	29,18
	970	24,46	27,91	33,26	23,10	26,23	15,74	29,58
	980	24,79	28,28	33,71	23,41	26,58	15,95	29,98
	990	25,13	28,66	34,16	23,72	26,93	16,16	30,39
	1000	25,46	29,04	34,62	24,03	27,29	16,38	30,79
	1010	25,79	29,43	35,07	24,35	27,64	16,59	31,20
	1020	26,13	29,81	35,53	24,66	28,00	16,81	31,61
	1030	26,47	30,20	35,99	24,98	28,36	17,03	32,02
	1040	26,81	30,59	36,46	25,30	28,73	17,24	32,43
	1050	27,15	30,98	36,92	25,62	29,09	17,46	32,84
	1060	27,50	31,37	37,39	25,94	29,46	17,68	33,26
	1070	27,84	31,76	37,86	26,27	29,82	17,90	33,68
	1080	28,19	32,16	38,33	26,59	30,19	18,13	34,10
1090	28,54	32,56	38,81	26,92	30,56	18,35	34,53	
1100	28,89	32,96	39,28	27,25	30,94	18,58	34,95	
1110	29,24	33,36	39,76	27,58	31,31	18,80	35,38	
225	950	21,16	24,14	28,77	19,98	22,69	13,62	25,59
	960	21,45	24,47	29,17	20,26	23,00	13,80	25,94
	970	21,74	24,81	29,57	20,53	23,31	13,99	26,29
	980	22,04	25,14	29,97	20,81	23,62	14,18	26,65
	990	22,33	25,48	30,37	21,08	23,94	14,37	27,01
	1000	22,63	25,82	30,77	21,36	24,25	14,56	27,37
	1010	22,93	26,16	31,18	21,64	24,57	14,75	27,73
	1020	23,23	26,50	31,58	21,92	24,89	14,94	28,09
	1030	23,53	26,84	31,99	22,21	25,21	15,13	28,46
	1040	23,83	27,19	32,41	22,49	25,53	15,33	28,83
	1050	24,14	27,53	32,82	22,78	25,86	15,52	29,20
	1060	24,44	27,88	33,24	23,06	26,18	15,72	29,57
	1070	24,75	28,23	33,65	23,35	26,51	15,92	29,94
	1080	25,06	28,59	34,07	23,64	26,84	16,11	30,31
1090	25,37	28,94	34,49	23,93	27,17	16,31	30,69	

p [hPa]	T [°C]	$D_{\text{Ga}(\text{CH}_3)_3}$ [cm ² ·s ⁻¹]	$D_{\text{Ga}(\text{CH}_3)_2}$ [cm ² ·s ⁻¹]	D_{GaCH_3} [cm ² ·s ⁻¹]	$D_{(\text{CH}_3)_3\text{Ga:NH}_3}$ [cm ² ·s ⁻¹]	$D_{(\text{CH}_3)_2\text{Ga:NH}_2}$ [cm ² ·s ⁻¹]	$D_{[(\text{CH}_3)_2\text{Ga:NH}_2]_3}$ [cm ² ·s ⁻¹]	$D_{\text{CH}_3\text{Ga:NH}}$ [cm ² ·s ⁻¹]
	1100	25,68	29,29	34,92	24,22	27,50	16,51	31,07
	1110	25,99	29,65	35,34	24,52	27,83	16,71	31,45
250	950	19,05	21,73	25,90	17,99	20,42	12,26	23,03
	960	19,31	22,03	26,25	18,23	20,70	12,42	23,35
	970	19,57	22,33	26,61	18,48	20,98	12,59	23,67
	980	19,83	22,63	26,97	18,73	21,26	12,76	23,99
	990	20,10	22,93	27,33	18,98	21,54	12,93	24,31
	1000	20,37	23,24	27,69	19,23	21,83	13,10	24,63
	1010	20,64	23,54	28,06	19,48	22,11	13,27	24,96
	1020	20,91	23,85	28,43	19,73	22,40	13,45	25,28
	1030	21,18	24,16	28,79	19,99	22,69	13,62	25,61
	1040	21,45	24,47	29,17	20,24	22,98	13,80	25,94
	1050	21,72	24,78	29,54	20,50	23,27	13,97	26,28
	1060	22,00	25,09	29,91	20,76	23,56	14,15	26,61
	1070	22,27	25,41	30,29	21,02	23,86	14,32	26,94
	1080	22,55	25,73	30,67	21,28	24,15	14,50	27,28
	1090	22,83	26,05	31,05	21,54	24,45	14,68	27,62
	1100	23,11	26,37	31,43	21,80	24,75	14,86	27,96
1110	23,39	26,69	31,81	22,07	25,05	15,04	28,30	
γ		1,70	1,70	1,70	1,68	1,68	1,69	1,71