

Влияние водорода на анизотропию скорости роста p -GaN при газофазной эпитаксии из металлорганических соединений на стенках мезаполосков

© В.В. Лундин[¶], А.Е. Николаев, А.В. Сахаров, А.Ф. Цацульников

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

(Получена 23 апреля 2007 г. Принята к печати 4 мая 2007 г.)

Исследовано влияние состава газа-носителя на анизотропию скоростей роста p -GaN при селективной газофазной эпитаксии из металлорганических соединений. Слои p -GaN номинальной толщиной ~ 400 нм выращивались на гранях GaN мезаполосков, предварительно сформированных локальной эпитаксией в полосковых окнах в Si_3N_4 . Показано, что при использовании водорода в качестве газа-носителя рост p -GaN происходит преимущественно в латеральном направлении, и на верхних гранях мезаполосков слой p -GaN отсутствует или имеет малую толщину, в то время как при использовании в качестве газа-носителя азота рост в нормальном (0001) направлении доминирует, и слой p -GaN формируется на всех гранях мезаполоска. Результаты исследования свидетельствуют о существенной роли водорода в процессе эпитаксиального роста GaN и могут быть использованы при разработке технологии приборов с p - n -переходами на основе GaN с применением методов селективной эпитаксии.

PACS: 78.55.Cr, 81.05.Ea, 81.10.Aj, 81.10.Bk, 81.15.Gh, 85.60.Jb

1. Введение

Современные методы эпитаксиального роста полупроводниковых соединений позволяют выращивать очень сложные многослойные структуры. Однако этот несомненный прогресс достигнут „потерей двух измерений“. Как правило, выращенные структуры однородны в плоскости подложки, и формирование реального электронного или оптоэлектронного прибора, неоднородного во всех трех измерениях, производится на этапах постростовых операций (селективные травление, легирование, формирование изолирующих областей и т.д.). Применение неоднородной в плоскости подложки эпитаксии ограничено несколькими частными случаями, как правило, связанными с формированием пассивных областей приборов. В то же время представляется очевидным, что развитие методов селективной и непланарной эпитаксии для формирования реальной трехмерной приборной структуры позволит существенно расширить диапазон возможностей технологии полупроводников. Однако развитие таких методов потребует дополнительных исследований особенностей процесса эпитаксиального роста. Особенно существенно от планарной эпитаксии может отличаться эпитаксия на непланарных поверхностях, при которой происходит конкуренция между близко расположенными гранями с различной кристаллической ориентацией.

Одно из реальных приложений методов селективной эпитаксии к технологии светоизлучающих приборов на основе соединений III–N — рост светодиодных структур на боковых гранях мезаполосков (side-wall epitaxy) [1]. Данный подход позволяет совместить хорошо отработанную и наиболее на сегодняшний день совершенную

технология эпитаксиального выращивания GaN на сапфировых подложках в плоскости (0001) с формированием p - n -перехода и активной области InGaN/GaN прибора в иных плоскостях. В свою очередь это позволяет уменьшить напряженность встроенных полей, связанных со спонтанной поляризацией и пьезоэффектом [2,3].

Кроме того, наличие наклонных граней в светодиодной структуре позволяет существенно поднять эффективность вывода света. Данный эффект продемонстрирован для случая создания постростовыми методами наклонной стенки на внешнем периметре светодиодной мезаструктуры [4,5]. В случае формирования всей светодиодной структуры на боковых гранях семейства мезаполосков повышение эффективности вывода света должно быть намного более существенным.

Однако, как сообщалось в работе [1], существенным препятствием в реализации эффективных светодиодных структур на боковых гранях мезаполосков является анизотропия скоростей роста слоя p -GaN, приводящая к отсутствию этого слоя на вершине полоска. Данная проблема как раз и является проявлением конкуренции при эпитаксии на близко расположенных гранях, о которой писалось выше.

При газофазной эпитаксии полупроводниковых соединений водород традиционно используется в качестве газа-носителя. Однако, в отличие от случая классических материалов (Si, Ge, GaAs, InP...), при эпитаксиальном росте III–N водород оказывается активным участником поверхностных химических процессов. В цикле работ авторов данной статьи сообщалось о существенном влиянии водорода на процесс эпитаксиального роста GaN [6], AlGaIn [7] и InGaIn [8] на поверхности (0001). В рамках данной работы было исследовано влияние водорода на процесс роста

[¶] E-mail: lundin.vpegroup@mail.ioffe.ru

p-GaN на гранях мезаполосков. При этом ставилась как прикладная задача — разработка методов управления анизотропией скорости роста *p*-GaN для создания новых типов приборов на основе III-N, так и фундаментальная — исследование влияния водорода как участника поверхностных химических процессов на рост GaN в условиях конкуренции близко расположенных граней.

2. Эксперимент

В работе исследовались особенности эпитаксиального роста слоев GaN *p*-типа проводимости на гранях GaN-мезаполосков в методе газофазной эпитаксии из металлорганических соединений (ГФЭ МОС). Эпитаксиальные процессы проводились на установке AIX 2000 НТ с планетарным реактором. Аммиак (NH₃) и триметилгаллий (ТМГ) использовались в качестве источников, силан и биспентациклодиенил магния (Cp₂Mg) в качестве легирующего компонента.

В ходе проведения работы сначала на сапфировых подложках ориентации (0001) по стандартной технологии с использованием низкотемпературного зародышевого слоя GaN были выращены эпитаксиальные слои GaN *n*-типа проводимости. После этого с использованием стандартных фотолитографических процедур и плазмохимического осаждения (PECVD) на них были сформированы полоски Si₃N₄ шириной 7 мкм, разделенные промежутками по 5 мкм. На одной половине каждой эпитаксиальной пластины полоски были ориентированы вдоль оси $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ нитрида галлия, а на другой половине — вдоль оси $\langle 1\bar{1}00 \rangle$. Далее пластины повторно загружались в реактор и на них выращивались мезаполосковые структуры с *p*-*n*-переходами.

При выращивании мезаполосковых *p*-*n*-структур в начале каждого процесса производился рост GaN *n*-типа проводимости. Длительность этого этапа и условия в реакторе были выбраны с тем, чтобы предотвратить значительное латеральное разрастание материала, которое могло бы привести к срастанию полосков. После этого производился эпитаксиальный рост нитрида галлия, легированного магнием (GaN:Mg), в большинстве случаев имевшего *p*-тип проводимости. Длительность этого этапа соответствовала выращиванию слоя *p*-GaN толщиной 400 нм при планарной эпитаксии. В ходе предварительных исследований нами были разработаны две принципиально различные группы режимов эпитаксии планарных слоев *p*-GaN в направлении (0001): быстрая высокотемпературная и медленная низкотемпературная.

В первом случае поток ТМГ совпадает, а температура в реакторе на 30–40°C ниже по отношению к стандартному росту *n*-GaN. Эти условия приводят к формированию наиболее совершенного *p*-GaN. Однако при росте светодиодов видимого диапазона в системе

InGaN/(Al)GaN высокая температура роста *p*-GaN приводит к разрушению активной области InGaN/GaN. По этой причине для выращивания таких приборных структур был разработан другой режим эпитаксии *p*-GaN (медленный низкотемпературный), при котором поток ТМГ в 3 раза меньше, а температура на 200°C ниже, чем при стандартном росте *n*-GaN. Для обеих групп режимов был реализован рост *p*-GaN при использовании в качестве газа-носителя водорода, азота и их смесей. В ходе выполнения настоящего исследования мезаполосков *n*-GaN выращивались слои *p*-GaN в режимах как низкотемпературной медленной, так и высокотемпературной быстрой эпитаксии, при этом в качестве несущего газа использовались азот, водород и их смесь в соотношении 1 : 1.

Анизотропия скоростей роста *p*-GaN исследовалась с помощью сканирующей (растровой) электронной микроскопии (СЭМ) в режиме вторичных электронов, позволяющем четко различать нитрид галлия *n*- и *p*-типа проводимости.

3. Результаты

Применявшиеся в ходе работы режимы селективного роста *n*-GaN привели к формированию в окнах в Si₃N₄ отдельных ограниченных мезаполосков (рис. 1). Форма их поперечного сечения была характерной для

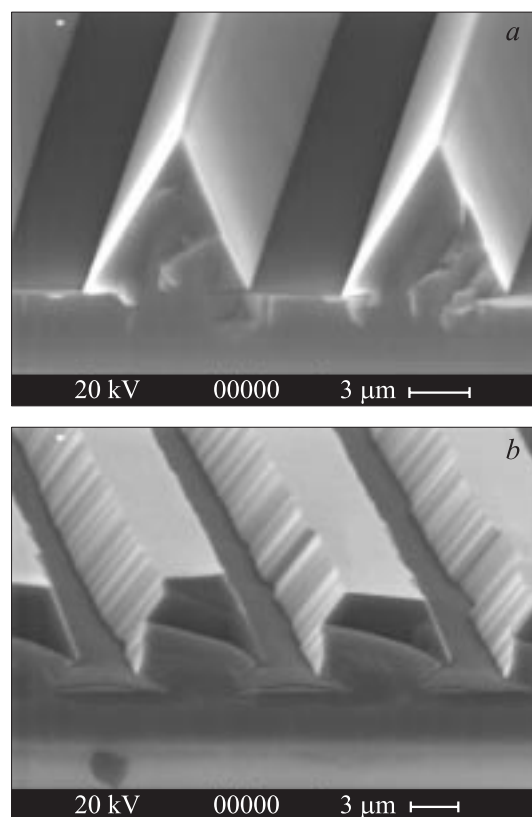


Рис. 1. Типичные СЭМ-фотографии GaN-мезаполосков, ориентированных вдоль $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ (а) и вдоль $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ (б).

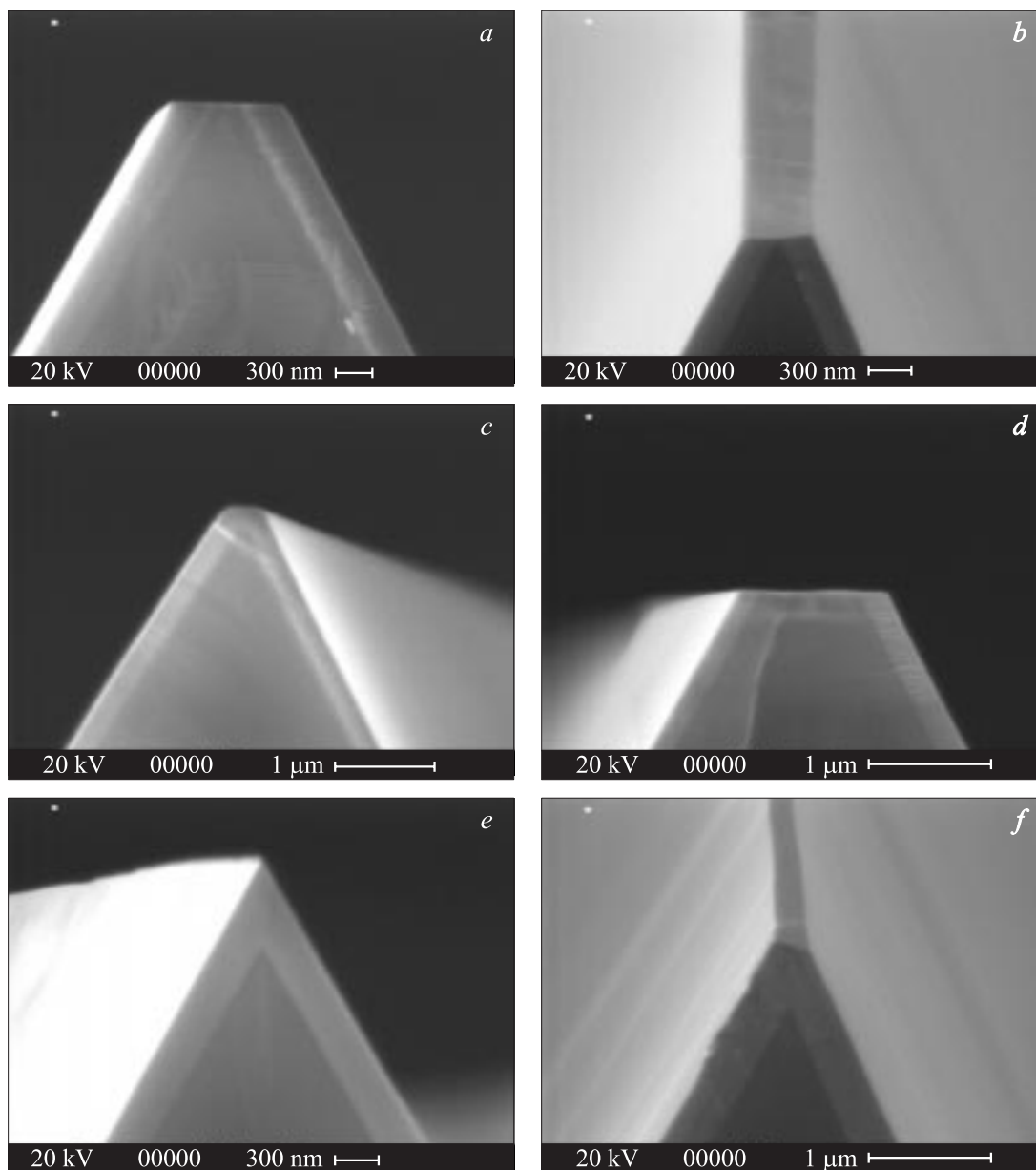


Рис. 2. СЭМ-фотографии верхних частей сколов GaN-мезаполосков с *p*-*n*-переходами, ориентированных вдоль оси $\langle 11\bar{2}0 \rangle$. Более светлый материал на сколе — *p*-GaN. Газ-носитель: (a, b) — H_2 ; (c, d) — $H_2:N_2 = 1:1$; (e, f) — N_2 . (a, c, e) — быстрый высокотемпературный рост; (b, d, f) — медленный низкотемпературный рост.

использованных режимов роста и кристаллографической ориентации [9].

При ориентации полосков вдоль оси $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ они имели трапециевидальное поперечное сечение с шириной нижней грани, большей, чем ширина окна в Si_3N_4 , из-за бокового (латерального) разрастания. Боковые грани полосков были в основном образованы плоскостями $\{11\bar{2}2\}$. Однако недостаточная стабильность этих плоскостей часто приводила к их дополнительной огранке, возможно, по более стабильным плоскостям $\{1\bar{1}01\}$. В процессе роста ориентированный вдоль оси $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ полосок *n*-GaN вначале имеет трапециевидальное сечение, однако анизотропия роста приводит к сужению верхней

грани вплоть до ее исчезновения. В результате полоски имели поперечное сечение в виде треугольника или трапеции с малой шириной верхней грани, шириной нижней грани, равной ширине окна в Si_3N_4 , и гладкими боковыми гранями, образованными плоскостями $\{1\bar{1}01\}$, очень стабильными в широком диапазоне условий [1,9].

Так как выращивавшиеся после *n*-GaN слои *p*-GaN имели малую толщину, форма мезаполосков практически не изменялась. Фотографии верхних частей сколов GaN-мезаполосков, полученные методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), приведены на рис. 2–4.

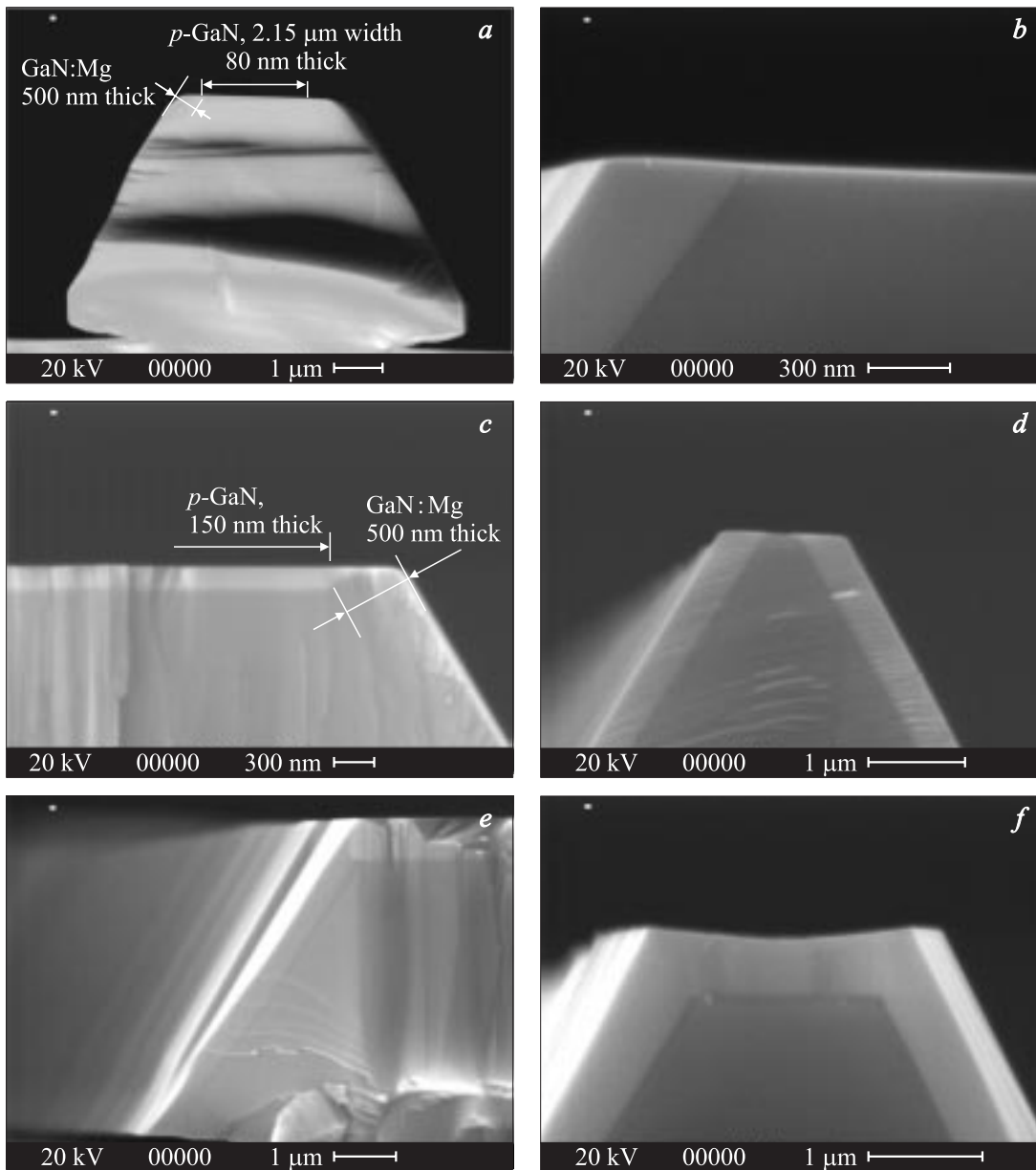


Рис. 3. СЭМ-фотографии верхних частей сколов GaN-мезаполосков с p - n -переходами, ориентированных вдоль оси $\langle 1\bar{1}00 \rangle$. Более светлый материал на сколе — p -GaN. Газ-носитель: (a, b) — H_2 ; (c, d) — $H_2 : N_2 = 1 : 1$; (e, f) — N_2 . (a, c, e) — быстрый высокотемпературный рост; (b, d, f) — медленный низкотемпературный рост.

3.1. Анизотропия скорости роста p -GaN на гранях мезаполосков, ориентированных вдоль оси $\langle 11\bar{2}0 \rangle$

На рис. 2 представлены СЭМ-фотографии верхних частей сколов GaN-мезаполосков, ориентированных вдоль оси $\langle 11\bar{2}0 \rangle$. Отчетливо видно, что в условиях медленной низкотемпературной эпитаксии p -GaN, типичных для выращивания светодиодных структур видимого диапазона, при использовании в качестве несущего газа водорода или азот-водородной смеси рост происходит только в латеральном направлении. При этом на вершине мезаполоска на поверхность выходит GaN n -типа

проводимости. По-видимому, именно этот эффект и наблюдался авторами работы [1]. При отсутствии водорода в реакторе характер анизотропии роста принципиально меняется — доминировать начинает рост в направлении $\langle 0001 \rangle$. Если до начала роста слоя p -GaN полосок не успел приобрести треугольное поперечное сечение, т.е. осталась узкая верхняя грань, то слой p -GaN на ней вырастает значительно толще, чем на боковых гранях (рис. 4). Поверхность мезаполосков с треугольным поперечным сечением полностью закрыта слоем p -GaN.

В условиях быстрой высокотемпературной эпитаксии слоя p -GaN (рис. 2, a, c, e) наблюдается схожая, но несколько менее ярко выраженная картина. При исполь-

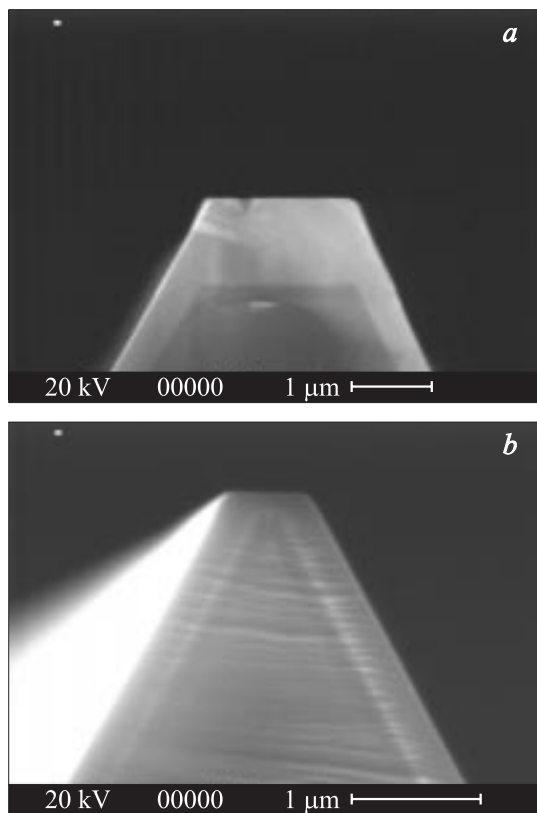


Рис. 4. СЭМ-фотографии верхних частей сколов GaN-мезаполосков с p - n -переходами, ориентированных вдоль оси $\langle 1\bar{1}\bar{2}0 \rangle$. *a*: медленный низкотемпературный рост, газ-носитель N_2 , до начала роста p -GaN полосок не успел приобрести треугольную форму; скорость роста на верхней грани в 2.5–3 раза выше, чем на боковых. *b*: быстрый высокотемпературный рост, газ-носитель H_2 , слой p -GaN на верхней грани полоска есть, но тоньше, чем на боковых.

звании в качестве газа-носителя азота вершина полоска наиболее острая. В случае азот-водородной смеси на вершине полоска формируется небольшая фаска, свидетельствующая о снижении скорости роста в вертикальном направлении. При использовании в качестве газа-носителя водорода скорость роста в направлении $\langle 0001 \rangle$ оказывается еще ниже и на верхнюю грань полоска выходит n -GaN или (на части полосков) слой p -GaN на вершине полоска оказывается очень тонким (рис. 4).

3.2. Анизотропия скорости роста p -GaN на гранях мезаполосков, ориентированных вдоль оси $\langle 1\bar{1}\bar{2}0 \rangle$

При ориентации полосков вдоль оси $\langle 1\bar{1}\bar{2}0 \rangle$ наблюдаемая картина дополнительно осложняется зависимостью типа проводимости легированного магнием слоя GaN, выращенного на боковой грани полоска, от условий роста. При быстрой высокотемпературной эпитаксии рост GaN:Mg на боковых гранях полосков происходил, но формирующийся материал имел n -тип проводимости.

В этом случае анизотропия скоростей роста определялась сравнением ширины верхней грани полоска и ширины слоя p -GaN на ней (рис. 3, *a, c*).

В целом характер анизотропии роста GaN:Mg, наблюдавшийся для ориентированных вдоль оси $\langle 1\bar{1}\bar{2}0 \rangle$ полосков, незначительно отличался от вышеописанного случая ориентации вдоль оси $\langle 11\bar{2}0 \rangle$. При медленной низкотемпературной эпитаксии в присутствии водорода слой p -GaN рос только на боковых гранях полоска, а на поверхность верхней грани выходил незарощенный слой n -GaN. При использовании азота в качестве газа-носителя слой p -GaN покрывал все грани мезаполоска, однако, в отличие от случая ориентированного вдоль оси $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ трапецидального полоска, толщина слоя p -GaN на верхней и боковых гранях была приблизительно одинаковой.

При быстрой высокотемпературной эпитаксии слой p -GaN, как уже отмечалось, формировался только на верхней грани ориентированных вдоль оси $\langle 1\bar{1}\bar{2}0 \rangle$ мезаполосков; в присутствии водорода скорость его роста была крайне малой, однако, в отличие от медленной низкотемпературной эпитаксии, ненулевой. В случае использования водорода в качестве газа-носителя формировался слой толщиной 80 нм, в случае азот-водородной смеси — 150 нм. При этом на боковых стенках мезаполосков слой GaN:Mg имел толщину ~ 500 нм. При быстрой высокотемпературной эпитаксии с использованием азота в качестве газа-носителя слой p -GaN на верхней грани мезаполоска, ориентированного вдоль оси $\langle 1\bar{1}\bar{2}0 \rangle$, рос на 10–20% быстрее, чем на боковых.

Вышеописанные результаты экспериментов по определению анизотропии скоростей роста p -GaN основаны на результатах СЭМ-исследований поперечных сколов структур аналогично работе [1]. Формирование p - n -переходов в выращенных структурах подтверждается также исследованием их вольт-амперных характеристик и электролюминесценции аналогично выращенных мезаполосковых светодиодных структур InGaN/GaN/AlGaIn, о которых будет сообщено в последующих публикациях.

3.3. Общие выводы

В целом анализ полученных результатов позволяет сделать следующие общие выводы.

— Присутствие водорода оказывает принципиальное влияние на характер анизотропии скоростей роста p -GaN на гранях мезаполосков.

— Изменяя режимы эпитаксиального роста слоя p -GaN, состав газа-носителя и ориентацию полосков, можно управлять характером анизотропии скорости роста.

— На боковых гранях мезаполосков, ориентированных вдоль оси $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, слой p -GaN формируется во всех исследованных режимах.

— В условиях медленной низкотемпературной эпитаксии слой p -GaN на боковых стенках мезаполосков

формируется в независимости от состава газа-носителя и ориентации полосков.

— На боковых гранях мезаполосков, ориентированных вдоль оси $\langle 1\bar{1}00 \rangle$, в условиях быстрой высокотемпературной эпитаксии слой GaN:Mg растёт, однако он предположительно не имеет p -типа проводимости.

— В независимости от ориентации мезаполосков и режимов эпитаксиального роста p -GaN использование водорода в качестве газа-носителя приводит к существенному преобладанию роста материала на боковых гранях, а азота — к менее существенному преобладанию роста на верхней грани мезаполосков. Соответственно при необходимости формирования GaN-мезаполоска с p - n -переходом, в котором слой p -GaN покрывает все грани, предпочтительно использовать в качестве несущего газа азот. В ряде случаев допустимы азот-водородные смеси.

4. Заключение

В результате проведенной работы была исследована анизотропия скоростей роста p -GaN на боковых гранях мезаполосков различной ориентации при ГФЭ МОС. Определены условия, позволяющие реализовать различные варианты анизотропии: преимущественный рост на верхней грани мезаполоска, на боковых гранях мезаполоска или изотропный рост на всех гранях. Показано, что анизотропия скоростей роста в наибольшей степени определяется наличием водорода в атмосфере реактора.

Авторы благодарят С.И. Трошкова и В.М. Бусова за исследования структур методом сканирующей электронной микроскопии, М.М. Кулагину и С.Ю. Белову за формирование полосковых масок для селективной эпитаксии.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 07-02-01246-а.

Список литературы

- [1] T. Wunderer, P. Brückner, B. Neubert, F. Scholz, M. Feneberg, F. Lipski, M. Schirra, K. Thonke. Appl. Phys. Lett., **89**, 041 121 (2006).
- [2] A. Tyagi, H. Zhong, N.N. Fellows, M. Iza, J.S. Speck, S.P. DenBaars, S. Nakamura. Jpn. J. Appl. Phys., **46**, L129 (2007).
- [3] M. Funato, M. Ueda, Y. Kawakami, Y. Narukawa, T. Kosugi, M. Takahashi, T. Mukai. Jpn. J. Appl. Phys., **45**, L659 (2006).
- [4] Д.А. Закгейм, И.П. Смирнова, И.В. Рожанский, С.А. Гуревич, М.М. Кулагина, Е.М. Аракчеева, Г.А. Онушкин, А.Л. Закгейм, Е.Д. Васильева, Г.В. Иткинсон. ФТП, **39** (7), 885 (2005).
- [5] V.A. Zabelin, D.A. Zakheim, S.A. Gurevich. IEEE J. Quant. Electron., **40**, 1675 (2004).
- [6] E.E. Zavarin, D.S. Sizov, W.V. Lundin, A.F. Tsatsulnikov, R.A. Talalaev, A.V. Kondratyev, O.V. Bord. Proc. 15th Eur. Conf. on Chemical Vapour Deposition EuroCVD-15 (Bochum, 2005) [Proc. Electrochemical Society (ECS) (2005) p. 299].

- [7] W.V. Lundin, E.E. Zavarin, D.S. Sizov, M.A. Sinitsin, A.F. Tsatsulnikov, R.A. Talalaev. Abstract Eur. Workshop on Metalorganic Vapour Phase Epitaxy EW-MOVPE XI (Lausanne, 2005) p. 331.
- [8] A.V. Sakharov, W.V. Lundin, I.L. Krestnikov, D.A. Bedarev, A.F. Tsatsulnikov, A.S. Usikov, Zh.I. Alferov, N.N. Ledentsov, A. Hoffmann, D. Bimberg. In: Proc. Int Workshop on Nitride Compounds IWN-2000 (Nagoya, 2000).
- [9] H. Miyake, A. Motogaito, K. Hiramatsu. Jpn. J. Appl. Phys., **38**, L1000 (1999).

Редактор Л.В. Шаронова

Effect of hydrogen on p -CaN growth rate anisotropy in side-wall MOCVD

W.V. Lundin, A.E. Nikolaev, A.V. Sakharov, A.F. Tsatsulnikov

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

Abstract Effect of carrier-gas composition on p -GaN growth rate anisotropy in side-wall metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD) was investigated. P -GaN layers of nominal thickness about 400 nm were grown on side-walls of GaN mesa-stripes, formed by selective area epitaxy. It was shown, that presence of hydrogen in the reactor results in fast lateral growth of p -GaN, while on the top of stripes p -GaN layer growth is very slow. In contrast, using of nitrogen as a carrier-gas results in dominant growth of GaN in the normal to (0001) direction and p -GaN is formed on all sides of a mesa-stripe. Presented results demonstrate an important role of hydrogen in the GaN epitaxial process. As well, these results may be used in selective-area growth of GaN device structures with p - n junctions.