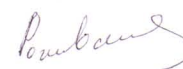


ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ им. А.Ф. ИОФФЕ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ АКАДЕМИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ —
НАУЧНО-ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫЙ ЦЕНТР НАНОТЕХНОЛОГИЙ РАН

На правах рукописи



Рожавская Мария Михайловна

Синтез III-N микро- и наноструктур методом МОГФЭ
на подложках сапфира и кремния

специальность 01.04.10 — физика полупроводников

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
кандидат физико-математических наук Лундин Всеволод Владимирович

Санкт-Петербург

2014

Оглавление

Введение.....	5
Глава 1. Свойства нитридов элементов III группы.....	16
1.1 Кристаллическая структура нитридов элементов III группы.....	16
1.2 Подложки для эпитаксиального роста III-N соединений.....	20
1.3 Дислокации в эпитаксиальных слоях III-N соединений.....	23
1.4 Легирование нитрида галлия.....	25
1.5 Газофазная эпитаксия из металлоорганических соединений.....	26
1.5 Зародышевые слои при росте на сапфировых подложках.....	29
1.6 Селективная эпитаксия III-N соединений.....	32
1.7 Эпитаксиальный рост GaN в неполярных и полуполярных направлениях	33
1.8 Нитевидные нанокристаллы на основе нитрида галлия.....	34
Глава 2. Методика ростовых экспериментов и исследования слоев и структур на основе нитридов элементов III группы.....	37
2.1 Описание технологической установки EPIQUIP.....	37
2.2 Источники металлоорганических соединений.....	42
2.3 Реактор и система нагрева.....	44
2.4 Система рефлектометрии.....	46
2.5 Подложки.....	49
2.6 Методика исследования эпитаксиальных структур.....	51
Глава 3 Исследование особенностей процесса селективной эпитаксии в условиях МОГФЭ.....	53
3.1 Исследование процесса селективной эпитаксии нитрида галлия в окнах круглой формы	54
3.1.1 Влияние потока аммиака на характер роста кристаллитов.....	54
3.1.2 Конкуренция отдельных кристаллитов	57
3.2 Влияние отношения $\text{NH}_3:\text{H}_2$ на процесс селективной эпитаксии в полосковых окнах.....	59

3.3 Влияние давления в реакторе на огранку полосков при селективной эпитаксии.....	62
3.4 Влияние добавления азота на огранку полосков при селективной эпитаксии.....	63
3.5 Влияние потока ТМГ на огранку полосков в процессе селективного выращивания.....	69
3.6 Развитие огранки полосков в процессе селективного выращивания.....	69
3.7 Исследование процесса диффузии атомов галлия в условиях селективной эпитаксии.....	72
3.8 Исследование процесса селективной эпитаксии на a-GaN.....	82
3.9 Двойной перекрестный ELOG процесс.....	87
3.10 Исследование легирования и полосковые светодиоды.....	91
3.11 Выводы.....	97
Глава 4 Синтез нитевидных микро- и наноструктур на подложках сапфира и кремния методом МОГФЭ	99
4.1 Синтез ННК по механизму пар-жидкость-кристалл.....	100
4.1.1 Формирование капель золота на подложке кремния ориентации (111).....	100
4.1.2 Синтез ННК с преобладающей вертикальной компонентой скорости роста с использованием режима с альтернативной подачей прекурсоров	103
4.1.3 Синтез ННК с использованием индия в качестве катализатора....	108
4.1.4 Осаждение GaN в планарном режиме на вершины ННК.....	114
4.1.5. Необходимые условия для синтеза ННК с использованием золота в качестве катализатора.....	116
4.2.1 Бескаталитический синтез ННК, стимулированный пленкой титана...	116
4.2.2 Оценки для скорости роста ННК.....	120
4.2.3 Исследование ННК, синтезированных с использованием пленок титана	123

4.2.5 Синтез гетероструктур с квантовыми ямами InGaN/GaN на боковых гранях НКК.....	125
4.3 Выводы.....	129
Глава 5. Исследование возможности использования буферных слоев карбида кремния на кремниевых подложках для роста светодиодных структур на основе III-N соединений.....	131
5.1 Выбор оптимального зародышевого и буферного слоев при росте на кремниевых подложках с буферным слоем карбида кремния.....	132
5.2 Исследование подложек SiC/Si.....	137
5.3 Оптимизация эпитаксиальной структуры.	141
5.4 Синтез светодиодных структур на подложках SiC/Si.....	147
5.5 Выводы.....	150
Заключение.....	152
Список цитируемой литературы.....	161

Введение

Благодаря уникальным физико-химическим свойствам, обеспечивающим широкий спектр приборных применений, нитриды III группы вызывают большой интерес исследователей. Решение таких серьезных технологических проблем, как синтез высококачественных GaN слоев на чужеродных, в первую очередь сапфировых, подложках [1], а также синтез слоев нитрида галлия с дырочной проводимостью [2] позволило продемонстрировать в системе III-N синие, зеленые и белые светодиоды [3, 4, 5], солнечно-слепые фотодетекторы [6], транзисторы с высокой подвижностью электронов [7], многие из этих типов приборов успешно коммерциализированы. Однако на сегодняшний день подходы к синтезу приборных структур на основе нитрида галлия сильно ограничены. Так, большинство структур растится планарной эпитаксией на сапфировых подложках в полярном направлении (0001). Дальнейшее развитие технологии III-N соединений требует разработки новых подходов к эпитаксиальному синтезу. При этом наиболее перспективными направлениями, которым посвящено большое количество публикаций последних лет, являются: использование альтернативных подложек, использование отличных от планарного способов организации материала, а также рост в неполярных и полуполярных кристаллографических ориентациях.

Наиболее привлекательной альтернативой сапфировым подложкам с точки зрения удешевления конечных приборных структур является кремний. При этом отдельной перспективной задачей является возможность интеграции нитридной и кремниевой технологий. Основной проблемой при росте нитрида галлия на кремниевых подложках является значительная разница постоянных кристаллической решетки и коэффициентов термического расширения, что приводит к высокой плотности дислокаций в эпитаксиальных слоях нитрида галлия, а также возникновению растягивающих напряжений в эпитаксиальной

структуре и, как следствие, образованию трещин при ее остывании.

Одним из возможных решений данной проблемы является использование предварительно осажденных буферных слоев SiC, что позволяет совместить преимущества кремниевых подложек и низкое рассогласование постоянных решетки карбида кремния и III-нитридов, в особенности нитрида алюминия (1%). Первые результаты по синтезу таких структур были опубликованы в работе [8]. Однако до сих пор не удавалось получить на таких подложках эпитаксиальные слои нитрида галлия хорошего качества и приборные структуры. Поэтому развитие технологии синтеза подложек SiC/Si и одновременно с этим технологии синтеза эпитаксиальных слоев нитрида галлия и приборов на их основе на таких подложках представляет большой интерес.

Трехмерная организация материала включает в себя рост нитевидных микро- и нанокристаллов (ННК) с помощью каталитических методов [9], самоорганизацию ННК [10] за счет релаксации упругих напряжений между растущим слоем и подложкой, а также методы селективной эпитаксии, когда подложка частично маскируется диэлектриком и рост происходит только на немаскированных участках подложки. Селективная эпитаксия позволяет получать как ННК, так и структуры отличной от ННК геометрии, например, полосковой.

Основными преимуществами непланарных структур на основе III-N соединений являются относительно легкая возможность роста на боковых полярных и полуполярных гранях и более низкая чувствительность к механическим напряжениям, возникающим в планарных слоях из-за рассогласования параметров подложки и растущего слоя. Кроме того, для ННК новой интересной областью применений является их использование в пьезотронных и пьезофотонных приборах, чей принцип работы основан на использовании встроенных пьезоэлектрических полей. В таких устройствах использование ННК вместо тонких пленок гораздо предпочтительнее, так как они выдерживают большую деформацию без образования трещин. Наконец, ННК

могут обладать большими пьезоэлектрическими коэффициентами [11]. Поэтому развитие методов непланарного роста нитрида галлия является чрезвычайно перспективной и актуальной задачей.

Основная цель:

разработка новых подходов к эпитаксиальному росту III-N соединений и исследование и исследование свойств выращенных слоев и гетероструктур.

Научная новизна

1. Показана возможность использования индия и расплава индий-золото в качестве катализатора для синтеза ННК методом МОГФЭ по механизму пар-жидкость-кристалл на подложках кремния (111). Показано, что добавка индия в капли золота позволяет увеличить диаметр ННК с 10 до 100 нм, а использование индия в качестве самостоятельного катализатора позволяет обеспечить высокую селективность в процессе роста.
2. Предложен новый способ синтеза GaN ННК на подложках сапфира с использованием нанопленки титана толщиной 30-100нм. С помощью данного метода могут быть синтезированы ННК высокого качества, обладающие правильной гексагональной формой, диаметром 30-2000 нм, ориентированные строго вдоль направления (0001).
3. Впервые проведено систематическое исследование особенностей процесса селективной эпитаксии нитрида галлия с использованием различных фотошаблонов на сапфировых подложках различной ориентации. В частности, определено влияние атмосферы реактора, потока триметилгаллия, ориентации окна в маске на характер роста формирующихся мезоструктур, изучена динамика развития процесса.
4. Показано, что для получения ELOG структур при роста на *a*-GaN окна в маске могут быть ориентированы не по точным кристаллографическим ориентациям. Для полосков, ориентированных под углом 45° к оси (0001) реализована концепция двойного перекрестного ELOG.

5. На боковых гранях(11-20) вертикального мезаполоска синтезирована светодиодная гетероструктура с активной областью на основе квантовых ям InGaN/GaN.
6. Впервые синтезирована светодиодная структура с активной областью на основе квантовых ям InGaN/GaN на подложках кремния (111) с нанослоем карбида кремния.
7. Разработанный метод формирования ННК с использованием титановой пленки позволил достичь рекордной скорости ННК в условиях МОГФЭ 800 мкм/час.

Положения, выносимые на защиту

- 1 При селективной МОС-гидридной эпитаксии GaN разориентация полосковых окон на 7.5-15 градусов от низкоиндексных направлений качественно изменяет огранку и анизотропию скоростей роста; при точной ориентации вдоль низкоиндексных направлений анизотропия скоростей роста может изменяться в процессе эпитаксиального роста.
- 2 При синтезе нитевидных нанокристаллов GaN методом МОГФЭ по механизму пар-жидкость-кристалл с использованием золота в качестве катализатора введение триметилиндия в атмосферу реактора позволяет увеличить диаметр нанокристаллов с 10 до 100 нм за счет накопления индия в металлических каплях на вершинах нанокристаллов.
- 3 Конструкция и технологические режимы роста методом МОС-гидридной эпитаксии буферных слоев AlN/AlGa_N, позволяющих сформировать на подложках Si (111) с нанослоем SiC светодиодные структуры с активной областью на основе квантовых ям InGaN/GaN.

Апробация работы

Основные результаты диссертации докладывались на 8-й Всероссийской конференции «Нитриды галлия, индия, алюминия — структуры и приборы» (Санкт-Петербург, 2011 г.), 4-м Международном симпозиуме по росту нитридов третьей группы (Санкт-Петербург, 2011 г.), Российской молодежной конференции по физике и астрономии «Физика. Спб» (Санкт-Петербург, 2013 г.), 16-й международной конференции ICMOVPE-XVI, (Busan, Korea, 2012 г.), 7-й Всероссийской конференции «Нитриды галлия, индия и алюминия: структуры и приборы» (Москва, 2008 г.), 9-й Всероссийской конференции «Нитриды галлия, индия и алюминия: структуры и приборы» (Москва, 2013 г.), а также на научных семинарах.

Публикации

Основные результаты работы опубликованы в 17 печатных работах, в том числе 9 статей в рецензируемых научных журналах и 8 статей в материалах конференций.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения, изложенных на страницах. Диссертация включает в себя 63 рисунка, 7 таблиц и список литературы из 168 наименований.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность проводимых исследований, направленных на разработку новых подходов к эпитаксиальному синтезу III-N соединений, сформулирована цель диссертационной работы, изложены положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена обзору имеющейся литературы по теме диссертации. В начале главы описаны основные структурные свойства III-N соединений, а также характерные для таких соединений физические эффекты, возникающие из-за

низкой симметрии кристаллической решетки, отсутствия согласованных подложек и различия параметров кристаллической решетки самих бинарных III-N соединений. Далее в этой главе рассмотрены основы процесса газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений, проанализированы преимущества и недостатки основных гетероэпитаксиальных подложек (Al_2O_3 , SiC, Si), а также технологические особенности эпитаксиального роста на таких подложках. Отдельно рассмотрена роль дислокаций в слоях и гетероструктурах на основе нитрида галлия. В конце главы представлен обзор публикаций последних лет, посвященных синтезу нитевидных нанокристаллов GaN и селективной эпитаксии GaN, рассмотрены существующие технологические приемы, позволяющие организовать трехмерный (непланарный) рост материала, а также представлены результаты по эпитаксиальному росту в неполярных и полуполярных направлениях.

Во **Второй** главе приведено описание использованного в ходе диссертационной работы эпитаксиального оборудования, а также описаны методики, применявшиеся для изучения оптических и структурных свойств исследуемых образцов, а также морфологии поверхности: спектроскопия электро- и фотолюминесценции, атомно-силовая микроскопия, рентгеновская дифрактометрия, растровая электронная микроскопия, рамановская спектроскопия, спектроскопия катодолюминесценции.

В **Третьей главе** приведены результаты исследования процесса селективной эпитаксии GaN. Для формирования трехмерных приборных структур необходимо прежде всего уметь управлять такими параметрами формирующихся мезоструктур, как огранка, морфология поверхности, скорость роста различных кристаллических граней, вхождение легирующих примесей. С этой целью было проведено систематическое исследование влияния условий в реакторе на характер роста формирующихся мезоструктур. Показано, что важным параметром, позволяющим управлять огранкой полосков, является атмосфера реактора. Так,

при ориентации полосков вдоль $\langle 1-100 \rangle$ при использовании водорода в качестве несущего газа, формируются полоски с вертикальными боковыми стенками и низкой латеральной скоростью роста. Снижение потока водорода или добавление потока азота в атмосферу реактора приводит к изменению боковых стенок полосков на наклонные и увеличению латеральной скорости роста. Показано также, что атмосфера реактора значительно влияет на эффективность диффузии атомов галлия по поверхности нитрида галлия. Обнаружена корреляция между эффективностью диффузии и скоростью латерального роста полосков.

В ходе экспериментов по изучению начальной стадии роста было обнаружено, что огранка полосков в общем случае может существенно зависеть от времени. Так, при использовании азот-водородной смеси в качестве газа-носителя в соотношении 6:1 и малом расстоянии между полосками (5 мкм) в начале эпитаксиального процесса (первые 5 минут роста) наклонная боковая грань значительно превосходила по площади вертикальную боковую, тогда как в конце процесса (15 минут от начала роста) полосок имел прямоугольное сечение. Таким образом, анизотропия скоростей роста может существенно изменяться в процессе эпитаксиального роста.

Найденные в результате проведенного исследования способы управления огранкой и скоростями роста верхней и боковых граней позволили разработать технологию формирования светодиодных структур на боковых гранях мезаполосков GaN с вертикальными стенками. Для этого использовались пары близкорасположенных окон, таких, что расстояние между полосками в такой паре было больше расстояния между парами. В режиме роста, обеспечивающем высокую скорость вертикального роста, были синтезированы полоски прямоугольного сечения, которые срастались между собой у вершины, до вершины между полосками сохранялась щель. Далее на такой паре полосков выращивалась активная область на основе квантовых ям InGaN/GaN, слой GaN р-типа и напылялись контакты к нему. За счет того, что между полосками

сохранялась щель, а сами полоски соединялись с подложкой в узкой полосе порядка 10 мкм, их можно было легко расщеплять и отделять от подложки, что позволило организовать вывод n-контакта.

В этой главе также приведены результаты исследования селективной эпитаксии GaN в полосковых окнах на неполярном *a*-GaN. Для ELOG-процесса на *a*-GaN обычно используются полосковые окна, ориентированные вдоль кристаллографического *m* направления (перпендикулярно направлению $\langle 0001 \rangle$). При ориентации полосков вдоль *c*-направления латеральный рост происходит крайне медленно. В настоящей работе изучалось влияние промежуточных ориентаций на характер роста полосков. Показано, что при помощи выбора направления окна в маске можно управлять такими параметрами, как скорость латерального роста, направление быстрого роста, характер срастания полосков. Продемонстрирована возможность одинарного ELOG процесса на таких подложках для всех ориентаций окна в маске за исключением точного *c*-направления. Для полосков, ориентированных под углом 45° к направлению (0001), реализована концепция двойного перекрестного ELOG-процесса, которая заключается в том, что второй слой полосков располагается под углом к первому, что позволяет снизить долю дефектного материала в конечном планарном слое без необходимости совмещения при фотолитографии. С использованием данной методики были выращены светодиодные структуры зеленого диапазона (500-510 nm). Данные структуры имели эффективность фото- и электролюминесценции существенно выше, чем у аналогичных структур, выращенных без использования ELOG процессов.

В первой части **Четвертой главы** представлены результаты по синтезу методом пульсирующей МОС-гидридной эпитаксии нитевидных нанокристаллов GaN/InGaN на подложках AlN/Si. (111). НКК были выращены по механизму пар-жидкость-кристалл, когда атомы III и V группы растворяются в капле металла-катализатора, достигается пересыщение раствора и затем происходит

кристаллизация под каплей. Использовалась циклическая альтернативная подача прекурсоров III и V группы.

Исследована возможность использования различных катализаторов (золото, индий-золото, индий) для обеспечения селективности роста (In)GaN ННК. С использованием золота в качестве катализатора синтезирован ансамбль GaN ННК высотой порядка 300 нм, диаметром порядка 10 нм и плотностью $>100/\mu\text{м}^2$. Добавка индия в капли золота за счет введения триметилиндия в атмосферу реактора позволяет увеличить диаметр ННК с 10 нм до 100 нм. Также возможно использование индия в качестве самостоятельного катализатора. В этом случае образуются одинаковые круглые двухфазные объекты, подложка между ними остается чистой. В кривой рентгеновской дифракции таких структур присутствует пик $\text{In}_{0,04}\text{Ga}_{0,96}\text{N}$ и не наблюдаются пики от металлического галлия. Таким образом, весь осаждаемый на подложку галлий встраивается в твердый раствор InGaN.

Исследовано влияние условий в реакторе на характер роста ННК через катализатор золото (температура, потоки реагентов, несущий газ, длина цикла). Показано, что диапазон допустимых температур, при которых возможен рост ННК, оказывается довольно широк ($750\text{-}840^\circ\text{C}$). Увеличение потока и времени экспозиции к аммиаку и триметилагаллию существенно ухудшают морфологию структуры. Снижение давления с 600 до 200 мбар для ННК, выращенных через катализатор индий-золото, приводит к увеличению различия в диаметре отдельных ННК в ансамбле. При этом с увеличением давления увеличивается максимальная высота ННК в ансамбле. Селективность роста сохраняется во всем исследуемом диапазоне давлений. Увеличение максимальной высоты ННК нелинейно зависит от количества циклов, кроме того, с увеличением высоты ННК увеличивается паразитная кристаллизация в верхней части ННК.

Во второй половине главы представлены результаты исследования процесса синтеза GaN ННК на подложках сапфира, индуцированного сплошной титановой пленкой толщиной 30-100 нм. Все ННК имели правильную гексагональную

форму. Диаметр ННК в ансамбле находился в диапазоне 30 нм - 2 мкм, при этом ННК с диаметром более 100 нм были строго ориентированы в направлении оси *c* сапфира. На вершинах ННК не наблюдаются металлические капли, что означает, что в данном случае рост ННК происходит не по хорошо известному механизму пар-жидкость-кристалл. В спектре микрофотолюминесценции, измеренном при 79К на одиночном ННК, разрешаются спектральные линии, соответствующие свободным и связанному экситонам, что говорит о высоком качестве материала. На рисунке для сравнения также приведен спектр микрофотолюминесценции эпитаксиального слоя нитрида галлия высокого качества.

Были синтезированы образцы с 4 квантовыми ямами InGaN, разделенными барьерами GaN, расположенными на боковых гранях ННК. В спектре КЛ доминирует полоса, соответствующая излучению из квантовых ям InGaN. Квантовые ямы формируются вдоль всего ННК.

В **Пятой** главе приведены результаты исследований синтеза эпитаксиальных слоев GaN и светодиодных структур на кремниевых подложках с нанослоем карбида кремния. Слои SiC были синтезированы методом твердофазной эпитаксии, под слоем SiC при этом располагался слой нанопор, формирующийся в процессе синтеза SiC, который должен был дополнительно способствовать релаксации напряжений в эпитаксиальных структурах. В ходе работы было исследовано влияние условий синтеза, а также ориентации исходной подложки кремния на свойства слоев SiC с точки зрения последующего эпитаксиального роста слоев GaN на таких подложках. Основными параметрами подложек, влияющими на характер роста слоев нитрида галлия, оказался рельеф поверхности и размер зерен слоя карбида кремния. Далее в главе приводятся результаты по оптимизации буферных слоев при росте на подложках SiC/Si. Исследована возможность использования таких буферных слоев как $Al_{0,3}Ga_{0,7}N$, AlN, различных слоев AlGaN с переменным содержанием алюминия. По результатам экспериментов была выбрана структура, буферный слой которой

состоял из слоя AlN и AlGaN переменного состава с линейным изменением условий роста в реакторе. Такая последовательность слоев позволила получить на подложках SiC/Si эпитаксиальные слои нитрида галлия без выраженного рельефа. Основной проблемой при этом являлись v -дефекты в эпитаксиальном слое нитрида галлия. Оптимизация условий синтеза слоев SiC и дальнейшая оптимизация буферных слоев позволила практически полностью подавить образование таких дефектов. Эксперименты, проведенные на эпитаксиальной установке, оснащенной оптической системой *in-situ* контроля кривизны поверхности, показал, что во время эпитаксиального процесса и в процессе остывания диапазон изменения кривизны структур на SiC/Si подложке значительно меньше, чем у аналогичных, выращенных на кремнии. Таким образом, буферный слой карбида кремния действительно способствует снижению механических напряжений во время роста.

С использованием разработанной технологии на подложках SiC/Si были выращены и исследованы светодиодные гетероструктуры, излучающие в синем диапазоне, с активной областью на основе квантовых ям InGaN/GaN. Таким образом, показана принципиальная возможность использования буферных слоев карбида кремния при росте на кремниевых подложках для синтеза приборных структур на основе III-N соединений.

Глава 1. Свойства нитридов элементов III группы

1.1 Кристаллическая структура нитридов элементов III группы

В обычных условиях для нитридов галлия, индия, алюминия и их твердых растворов термодинамически стабильной фазой является структура с кристаллической решеткой типа вюрцита (α -фаза) [12] (рисунок 1), такая решетка состоит из двух гексагональных плотноупакованных подрешеток, смещенных друг относительно друга вдоль оси c , при этом каждая подрешетка в такой структуре соответствует определенному типу атомов – металлу (Me) или азоту. Помимо вюрцитной фазы возможно также образование метастабильной фазы (β -фазы) с решеткой типа цинковой обманки при гетероэпитаксиальном росте на соответствующих подложках (GaAs [13-20]). Кроме того, для нитрида алюминия при давлении порядка 25 кбар наблюдалась кристаллическая решетка типа каменной соли [21]. Так как гексагональная и кубическая фазы различаются последовательностью упаковки слоев атомов азота и атомов металла, при эпитаксиальном росте из-за дефектов упаковки возможно сосуществование обеих фаз. В таблице 1 приведены значения основных физических свойств для вюрцитной фазы бинарных III-N соединений.

Естественным следствием низкой симметрии кристаллической решетки является сильный пьезоэлектрический эффект и явление спонтанной поляризации. Так как рост большинства приборных структур на основе III-N соединений происходит именно в направлении полярной оси (0001), эти свойства нитридов существенным образом сказываются на характеристиках приборов. Из-за отсутствия решеточно согласованных подложек, а также значительного различия параметров кристаллической решетки самих бинарных соединений возникают встроенные пьезоэлектрические поля, которые существенно влияют на

распределение носителей и излучательную рекомбинацию в светодиодах и электрические характеристики транзисторных структур. Использование неполярных (1-100), (11-20) и полуполярных направлений роста позволяет избежать влияния встроенных пьезоэлектрических полей, однако при этом структурное качество и морфология поверхности таких эпитаксиальных слоев оказывается значительно хуже по сравнению с (0001) слоями [22-25].

Еще одним важным свойством III-N соединений, связанным с кристаллической решеткой, является полярность растущей грани, то есть соответственно типу атомов, выходящих на поверхность, грань может иметь азотную полярность или металлическую полярность. На рисунке 2 приведена кристаллическая решетка двух структур с металлической и азотной полярностью. Как правило полярность растущего материала определяется используемой подложкой и начальной стадией роста и не меняется в процессе роста. Материалы с разной полярностью растущей поверхности могут существенно отличаться по своим характеристикам [27], при этом для материалов с азотной полярностью характерно более высокое содержание примесей и развитый рельеф поверхности.

Основные физические свойства вюрцитной фазы бинарных III-N соединений

Материал (структура вюрцита)	<i>GaN</i>	<i>InN</i>	<i>AlN</i>
Ширина запрещенной зоны E_g , эВ	3,44	0,77	6,2
Постоянные кристаллической решетки, нм	a=0,32 c=0,518	a=0,354 c=0,52	a=0,31 c=0,498
Значение спонтанной поляризации	-0,03	-0,032	-0,081
Коэффициент термического расширения при комнатной температуре, 1/К	$\alpha_a=3,1 \times 10^{-6}$ $\alpha_c=2,8 \times 10^{-6}$	$\alpha_a=3,6 \times 10^{-6}$ $\alpha_c=2,6 \times 10^{-6}$	$\alpha_a=2,9 \times 10^{-6}$ $\alpha_c=3,4 \times 10^{-6}$
Напряжение пробоя, В/см	$3,3 \times 10^6$	$1,2 \times 10^6$	$8,4 \times 10^6$
Температура плавления, °C	2791	2146	3487
Температура разложения, °C	850	630	1040

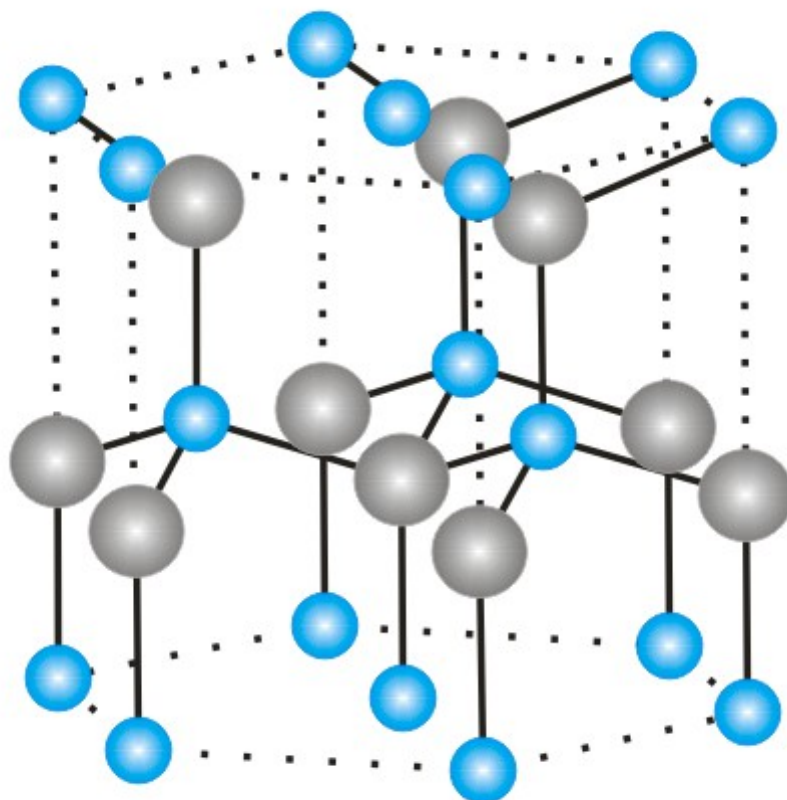


Рисунок 1. Кристаллическая структура гексагонального нитрида галлия.

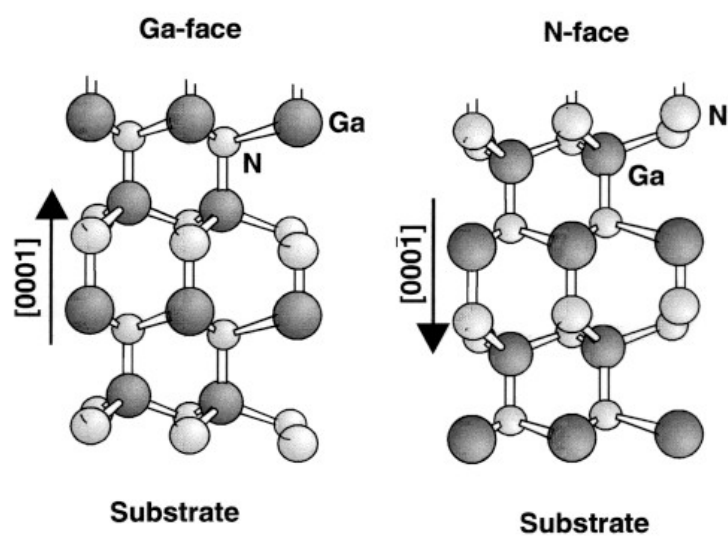


Рисунок 2. Кристаллическая структура гексагонального нитрида галлия. Ga-полярная и N-полярная поверхность [26]

1.2 Подложки для эпитаксиального роста III-N соединений

Для получения кристаллических слоев высокого совершенства необходимы решеточно-согласованные собственные подложки, однако, такие подложки для III-N соединений на сегодняшний день по-прежнему коммерчески недоступны. Выбор инородных подложек сильно ограничен высокими температурами роста и присутствием в реакторе аммиака и водорода. Таким образом, основными подложками для эпитаксии нитридов третьей группы на сегодняшний день являются сапфир, карбид кремния и кремний, что объясняется их высокой термической и химической стабильностью, хорошим структурным качеством и коммерческой доступностью. Сравнительные характеристики таких подложек приведены в таблице 2

Таблица 2. Сравнительные характеристики подложек для эпитаксии GaN [28-34]

Материал подложки	Рассогласованные параметры решеток (%)	Разница КТР (%)	Теплопроводность (Вт/см*К)	Размер подложки
GaN	-	-	>1.5	2"
SiC	полуизолирующий	25	3.0-3.08	2", 3", 100 мм
	проводящий			2", 3", 100 мм, 150 мм
Al ₂ O ₃	16	-34	0.5	2", 3", 100 мм, 150 мм
Si	-17	54	1-1.5	2"-300 мм

Технология эпитаксиального синтеза III-N соединений исторически была развита именно на сапфировых подложках. Впервые эпитаксиальные слои нитрида галлия высокого качества были получены I. Akasaki и S. Nakamura на сапфире благодаря использованию различных зародышевых слоев [1, 35]. На данный момент светодиоды на основе InGaN/GaN с самой высокой внешней

квантовой эффективностью были получены также на сапфире [36]. К недостаткам сапфировых подложек относится низкий коэффициент теплопроводности и недоступность проводящих подложек.

Очевидным преимуществом подложек карбида кремния является низкое рассогласование постоянных решетки, особенно с нитридом алюминия (1%), что должно способствовать достижению высокого кристаллического качества эпитаксиальных слоев. Теплопроводность карбида кремния является наивысшей среди приведенных в таблице 2, поэтому именно на таких подложках были продемонстрированы AlGaN/GaN транзисторы с высокой подвижностью электронов с максимальной мощностью [37]. Однако SiC подложки очень дороги, что ограничивает их применение.

Кремний на сегодняшний день является перспективным материалом для гетероэпитаксии III-N соединений благодаря низкой стоимости и доступности подложек большого диаметра. Большое количество публикаций последних лет посвящено росту на кремнии [38-40]. Кроме того, интеграция III-V соединений с кремнием является отдельной перспективной задачей. Основным препятствием для роста III-N на кремнии является большая разница в постоянных решетки и коэффициентах термического расширения, что приводит к значительной деформации эпитаксиальных слоев и появлению трещин (рисунок 3). Поэтому необходимо либо научиться управлять напряжениями в эпитаксиальных слоях либо создавать трехмерные приборные структуры, в которых рассогласование постоянных решетки подложки и слоя не будет оказывать значительного влияния.

Одним из возможных подходов к проблеме роста на кремниевых подложках является использование предварительно осажденных буферных слоев SiC, что позволяет совместить преимущества кремниевых подложек и низкое рассогласование постоянных решетки карбида кремния и III-нитридов. Первые результаты по синтезу таких структур были опубликованы в работах [41] однако эти исследования не имели развития и о создании приборных структур на таких подложках в литературе не сообщается.

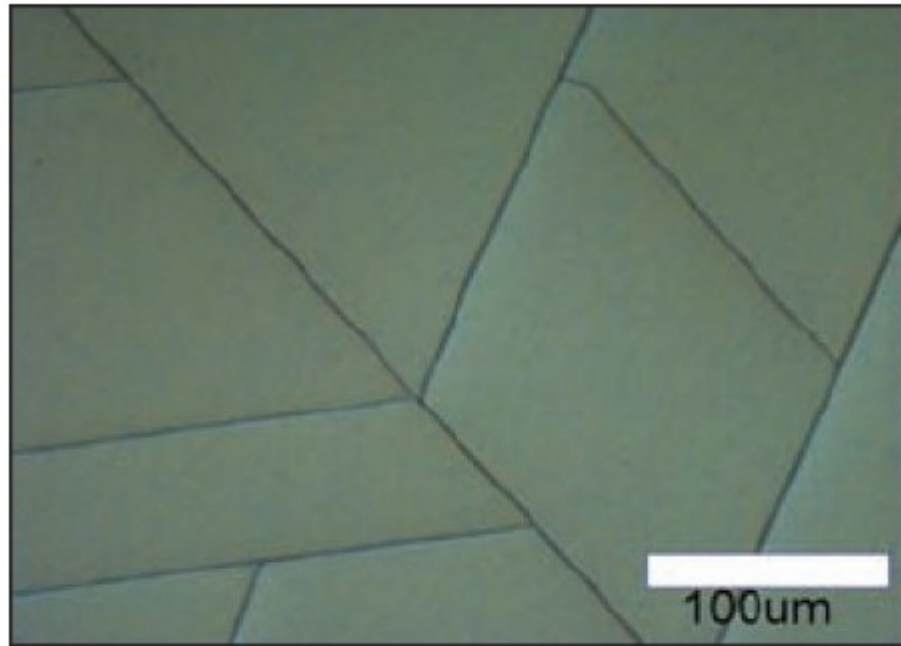


Рисунок 3. Трещины на поверхности нитрида галлия, выращенного на кремниевой подложке [42].

1.3 Дислокации в эпитаксиальных слоях III-N соединений

Из-за отсутствия решеточно-согласованных подложек в эпитаксиальных слоях нитрида галлия традиционно оказывается высокой плотность дислокаций. Их плотность в различных образцах составляет 10^8 - 10^{12} см⁻² [43]. Прорастающие дислокации можно разделить на три типа: краевые *a* дислокации с вектором Бюргера $1/3 \langle 11-20 \rangle$, винтовые *c* дислокации с вектором Бюргера $\langle 0001 \rangle$ и смешанные *a+c* дислокации с вектором Бюргера $1/3 \langle 11-23 \rangle$ [44].

Хотя дислокации в целом негативно сказываются на работе приборных структур, чувствительность к плотности дислокаций в нитридах третьей группы значительно ниже, чем в других полупроводниках. Так в частности в работе [45] было показано, что работающий GaN синий светодиод может иметь очень высокую плотность дислокаций ($2 \div 1 \times 10^{10}$ см⁻²), что значительно превосходит допустимую плотность таких дефектов в приборах на основе других полупроводников.

В работе [46] было показано, что областям скопления дислокаций по данным ПЭМ в точности соответствуют темные пятна на спектрах катодолюминесценции, что авторы работы связывали с безызлучательной рекомбинацией. В работах [47-49] было установлено, что дислокации электрически активны и заряжены отрицательно в n-GaN и положительно в p-GaN, таким образом, возможно, что в приборных структурах основные носители заряда просто не доходят до дислокаций. В работе [50] исследовалась зависимость времени жизни и диффузионной длины неосновных носителей заряда (дырки в n-GaN и электроны в p-GaN) от плотности краевых дислокаций в слоях. Авторы объясняют экспериментально наблюдаемое уменьшение данных параметров в слоях с высокой плотностью дислокаций тем, что ядро краевой дислокации образует акцепторные состояния [51-53], действующие как электронные ловушки [52, 53], за счет чего вокруг дислокации образуется область

пространственного заряда. Неосновные носители заряда — дырки, притягиваются этой областью пространственного заряда и рекомбинируют с захваченными электронами.

Как отмечалось выше, высокая плотность дислокаций не всегда является препятствием для создания приборных структур. В работе [54] исследовалась зависимость внешней квантовой эффективности и положения пика спектров люминесценции светодиодов с активной областью на основе квантовых ям InGaN и GaN, выращенных на буферных слоях, обеспечивающих плотность дислокаций в последующих эпитаксиальных слоях $7 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ и 10^{10} см^{-2} . Для светодиодов с активной областью на основе GaN внешняя квантовая эффективность была значительно выше в случае низкодислокационного буферного слоя при любых токах накачки. Для светодиодов с активной областью InGaN, излучающих на длинах волн короче 380 нм, при высоком токе накачки внешняя квантовая эффективность была значительно выше, если использовался буферный слой с низкой плотностью дислокаций. При низком токе накачки значительной разницы не наблюдалось. Для светодиодов, излучающих в синем и зеленом диапазоне, внешняя квантовая эффективность не зависела от используемого буферного слоя. Такой эффект объясняется тем, что флуктуации содержания индия в квантовых ямах InGaN образуют локализованные состояния, на которые захватываются носители, прежде чем достигают безызлучательных центров рекомбинации. В случае InGaN с малым содержанием индия и больших токов накачки латеральный транспорт носителей слабо ограничен, что приводит к уходу носителей к центрам безызлучательной рекомбинации и снижению внешней квантовой эффективности.

Для транзисторов с высокой подвижностью электронов высокая плотность дислокаций приводит к снижению подвижности носителей в канале [55] за счет кулоновского рассеяния, увеличению подзатворного тока утечки [55], а также деградации приборов [56, 57].

1.4 Легирование нитрида галлия

Наиболее распространенными примесями для создания n-типа и p-типа проводимости в нитриде галлия являются соответственно кремний и магний. Электронные свойства кремния в гетероэпитаксиальных слоях нитрида галлия впервые были изучены в работе [58]. Методом МОГФЭ были получены слои GaN-n с концентрацией кремния до $2 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Увеличение концентрации кремния с $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ до $2 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ привело к увеличению концентрации свободных электронов соответственно с $2 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ до $1 \div 5 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$, при этом подвижность носителей упала с 500 до $135 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ при комнатной температуре.

Как правило, нелегированные образцы нитрида галлия, полученные методом МОГФЭ, являются полуизолирующими или имеют n-тип проводимости. Впервые в работе [2] было показано, что проводимость p-типа в слоях GaN может быть получена, если подвергнуть легированные магнием слои GaN воздействию электронного пучка. В работе [59-61] было показано, что возможно также получить p-тип проводимости если GaN:Mg отжигать в безводородной атмосфере при температуре $600\text{-}775^\circ\text{C}$, причем отжиг оказывается обратимым, если образец подвергнуть воздействию водородной плазмы при температуре порядка 500°C . Таким образом, было высказано предположение, что водород приводит к пассивации атомов магния и образованию Mg-H комплекса [62].

При комнатной температуре слои GaN:Mg имеют концентрацию свободных дырок порядка 10^{16} см^{-3} [64] и 10^{18} см^{-3} [63] и подвижность носителей порядка $10 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$, при этом концентрация атомов магния составляла порядка 10^{20} см^{-3} . Такое отношение концентраций свободных носителей и атомов примеси связано с высокой энергией активации магния [65].

1.5 Газофазная эпитаксия из металлоорганических соединений

Рост III-нитридов методом газофазной эпитаксии из металл-органических соединений включает в себя транспорт в газовой фазе органо-металлических прекурсоров и гидридов к нагретой подложке, их пиролитическое разложение и последующее осаждение нитридной пленки на подложке. В основе этого процесса лежат сложные химические реакции, происходящие как в газовой фазе, так и на поверхности подложки. Хотя процесс МОГФЭ исследуется уже более 30 лет, механизм химических реакций и их кинетика изучены еще недостаточно полно. Тем не менее, на развитие МОГФЭ технологии затрачиваются большие усилия, что вызвано такими преимуществами данной технологии, как возможность использования подложек большой площади, высокая однородность, точный контроль параметров эпитаксиального процесса, высокое качество эпитаксиальных слоев.

Наиболее распространенным источником азота в МОГФЭ нитридов является аммиак. Использование этого прекурсора позволяет получать эпитаксиальные пленки высокого качества. Исследования пиролиза аммиака при характерных температурах МОГФЭ показали крайне низкую степень разложения [66], поэтому для обеспечения достаточной концентрации активных азотсодержащих радикалов (N , NH , NH_2) в условиях МОГФЭ требуется высокое значение V/III соотношения.

В качестве источников III группы как правило используются соединения триметилгаллия (ТМГ), триметилалюминия (ТМА) и триметилиндия (ТМИ). Исследование пиролиза ТМГ впервые было проведено в работе [77], где было показано, что разложение происходит путем трех последовательных реакций отщепления метильной группы при температуре выше 723К. В работах [61-69] были рассчитаны энергии активации этих реакций.

Серьезной проблемой при МОГФЭ III-нитридов являются реакции,

протекающие в газовой фазе между соединениями-источниками. Атом алюминия в молекуле ТМА имеет незанятую р-орбиталь и может легко принимать электронную пару от молекулы аммиака, при этом образуется соединение-аддукт $(\text{CH}_3)_3\text{Al}:\text{NH}_3$ [70]. Следующим шагом в цепочке реакций является отщепление молекулы метана [73, 74] и последующая олигомеризация $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$ с образованием $[(\text{CH}_3)_2\text{Al}:\text{NH}_2]_3$. Образование таких аддуктов приводит к потере материала и ухудшению качества и однородности эпитаксиальных слоев. При росте нитрида галлия после образования соединения-аддукта $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}:\text{NH}_3$ не происходит отщепление метана, а наблюдается обратная реакция разложения на триметилгаллий и аммиак, таким образом, не происходит формирования паразитных частиц [71, 72].

Для МОГФЭ нитридов используются ростовые установки с различными типами реакторов.

Наиболее простым по конструкции является горизонтальный реактор, представляющий собой кварцевую трубу с графитовым подложкодержателем. В таком реакторе концентрация прекурсоров в газовой фазе будет убывать в направлении от входа в реактор к выходу, что приводит к снижению скорости роста в направлении газового потока. Вращение подложкодержателя в таком реакторе позволяет частично скомпенсировать данный эффект и получать эпитаксиальные пленки с высокой степенью однородности. Такой тип реакторов применяется обычно в лабораторных установках, где нет необходимости в большой производительности.

Концепция планетарного реактора, выпускаемого фирмой AIXTRON, восходит к горизонтальному реактору, однако, инжекция газов происходит по радиусам из центра подложкодержателя к краям, при этом подложки вращаются вокруг своих осей и весь подложкодержатель вращается вокруг оси реактора. Такая конструкция позволяет увеличить поперечное сечение газового канала, за счет чего снижается скорость потока и увеличивается время прохождения газа над

подложкой, в результате в такой системе наиболее эффективен расход газов.

Турбо-диск реактор, стоящий на установках фирмы Veeco, представляет собой вертикальный реактор, в котором подложкодержатель расположен перпендикулярно газовому потоку. За счет высокой скорости вращения подложкодержателя газ растекается радиально вдоль подложки а пограничный слой сводится к узкой области над подложкой. Для таких реакторов характерен высокий расход газов, однако, при этом достигается очень высокая однородность эпитаксиальных слоев [75].

В CCS-реакторе (close-coupled showerhead) подача реагентов осуществляется через множество отдельных каналов, расположенных на охлаждаемом потолке реактора близко к подложкодержателю. Такая конструкция позволяет обеспечить высокую однородность эпитаксиальных слоев, однако, из-за близкого расположения холодного верхнего фланца к горячей подложке на нем происходит усиленная конденсация, поэтому необходима частая чистка верхнего фланца.

В качестве газа-носителя в МОГФЭ нитридов используются азот, водород и их смеси. Водород не является инертным газом по отношению к процессу синтеза нитрида галлия. Хорошо известно [76], что в атмосфере чистого водорода нитрид галлия нестабилен и травится при характерных ростовых температурах. Долгое время считалось, что аммиак полностью подавляет травление, однако в работах [77,78] было показано, что это не так. В работе [78] была предложена теоретическая модель процесса синтеза GaN с учетом реакции травления. Из модели следовало, что в присутствии водорода в результате обратимого процесса «разложение GaN с выходом галлия на поверхность — синтез GaN в результате реакции поверхностного галлия с аммиаком» на поверхности формируется подвижный слой адсорбированного галлия, находящегося в квазиравновесии с кристаллом GaN.

Наличие травления GaN в присутствии водорода приводит к нелинейному

изменению содержания алюминия при росте твердого раствора AlGaN [79, 80]. Кроме того, тип несущего газа сказывается на свойствах зародышевого слоя. При исследовании процесса формирования GaN на сапфировых подложках было показано [80,81], что разложение аморфного зародышевого слоя GaN при его отжиге в водород-содержащей атмосфере приводит к наличию трехмерной фазы при последующем росте GaN. Данный эффект позволяет значительно снизить плотность дислокаций, однако, при этом на границе подложка-слой формируется область с высокой проводимостью, что не позволяет выращивать на таких буферных слоях полевые транзисторные структуры с двумерным электронным газом. При отжиге зародышевого слоя в безводородной атмосфере рост GaN сразу начинается в квазидвумерном режиме, в результате чего толщина дефектной области на границе подложка- слой значительно сокращается и проводящие каналы в ней не формируются.

Водород также может влиять на состав твердого раствора InGaN [82,83]. Для фиксированных условий в реакторе и ростовой температуры около 700°C увеличение содержания индия до 40% было достигнуто снижением парциального давления водорода с 20 до 2 мбар. Увеличение вхождения индия при уменьшении парциального давления водорода наблюдалось для ростовых температур до 800°C, при этом содержание индия при заданном парциальном давлении водорода увеличивалось при понижении температуры роста.

1.5 Зародышевые слои при росте на сапфировых подложках

До 1985 года гексагональный нитрид галлия растился непосредственно на сапфировых подложках. Получаемые таким образом эпитаксиальные слои имели сильно развитый рельеф поверхности. В 1986 году в работе [1] было продемонстрировано существенное улучшение морфологии поверхности, а вместе с ней и электрических и оптических свойств эпитаксиального нитрида галлия при

помощи осаждения 50 нм AlN на сапфировую подложку в качестве зародышевого слоя. С помощью просвечивающей электронной микроскопии и растровой электронной микроскопии было установлено, что GaN содержит много дефектов у границы с AlN, но плотность дефектов резко падает при увеличении толщины выше 300 нм [84]. На рисунке 4 схематически показан процесс роста нитрида галлия через зародышевый слой AlN. Вначале на подложке осаждается тонкий низкотемпературный AlN, в результате чего образуются отдельные кристаллиты, дальше происходит осаждение высокотемпературного GaN, геометрическая селекция кристаллографического направления, затем образуются островки нитрида галлия, которые потом латерально разрастаются и образуют квазидвумерный слой. Роль зародышевого слоя состоит в том, чтобы образовать центры нуклеации одинаковой ориентации с подложкой и обеспечить латеральное разрастание нитрида галлия за счет снижения межфазной свободной энергии между растущей пленкой и подложкой. В работе [35] использовался низкотемпературный GaN слой в качестве зародышевого. Было показано, что кристаллографическое качество зародышевого GaN улучшается в процессе нагрева до ростовой температуры эпитаксиального GaN, то есть примерно до 1000°C [85].

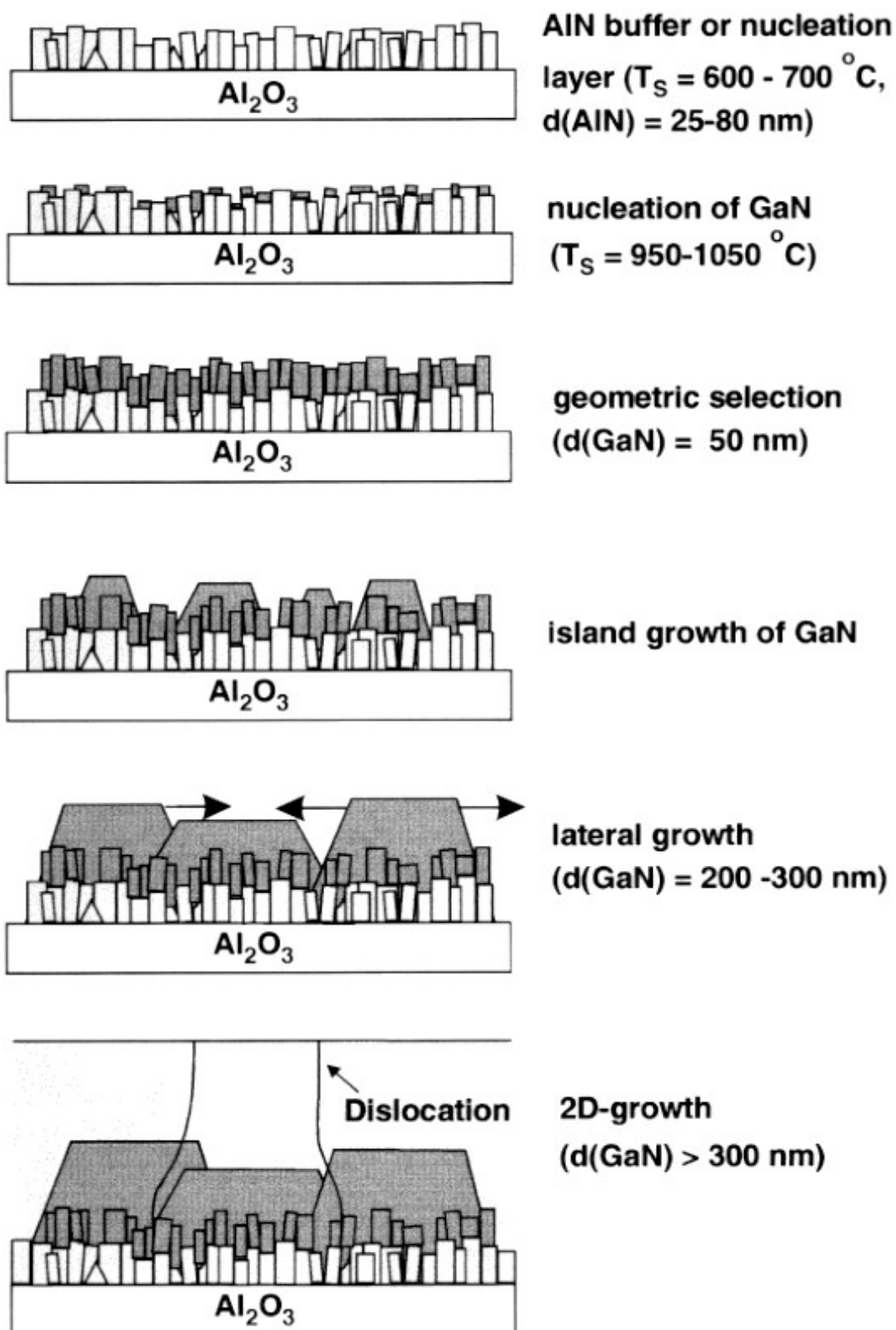


Рисунок 4. Механизм роста GaN на сапфировой подложке с использованием буфера AlN [85]

1.6 Селективная эпитаксия III-N соединений

Селективная эпитаксия III-N изначально возникла и развивалась как метод, позволяющий снижать плотность дислокаций, традиционно очень высокую в эпитаксиальных слоях нитрида галлия [43, 86-90]. Однако потенциальные возможности селективной эпитаксии гораздо шире. Данный метод делает доступным использование неполярных и полуполярных кристаллографических плоскостей, позволяет реализовывать управляемый рост низкоразмерных микроструктур, таких как квантовые проволоки и квантовые точки [91, 92], а также трехмерных приборных структур на их основе [93]. Метод заключается в том, что подложка, или предварительно выращенный слой нитрида галлия частично маскируется диэлектриком (Si_xN_y , SiO_2) при помощи стандартных фотолитографических процедур. Вначале материал растет только в окнах маски, так как на маске осаждения не происходит, однако далее латерально разрастается над маской и в конце образует сплошной планарный слой. Процесс селективной эпитаксии для III-N соединений был впервые продемонстрирован и схематически проиллюстрирован в работе [94]

Формирующиеся в окнах маски кристаллиты могут иметь различную огранку, что связано с анизотропией скоростей роста различных кристаллографических плоскостей, которая в свою очередь зависит от многих факторов, таких как ориентация окон в маске, температура роста, давление в реакторе, V/III отношение, состав несущего газа, отношение площади полоска к площади маски. При этом возможность контролируемого изменения огранки формирующихся кристаллитов позволяет существенно расширить диапазон доступных дизайн-решений приборных гетеструктур. На сегодняшний день очень небольшое число публикаций посвящено изучению именно анизотропии скоростей роста и огранке кристаллитов. Было показано, что латеральное разрастание происходит лучше, когда полоски ориентированы вдоль $\langle 1-100 \rangle$ кристаллографической оси [95], для

полосков, ориентированных вдоль $\langle 11-20 \rangle$ направления латеральное разрастание ограничено медленно растущей $\{1-101\}$ гранью, наиболее стабильной при росте нитрида галлия. В работе [96] исследовалось влияние несущего газа (азот, водород и их смесь) на скорость латерального роста при селективной эпитаксии. Для полосков, ориентированных вдоль направления $\langle 1-100 \rangle$ было показано, что для одновременного обеспечения гладкости поверхности и высокой скорости латерального роста оптимальным является соотношение азот/водород 1/1.

В статье [95] продемонстрирована зависимость вертикальной и латеральной скоростей роста от температуры и парциального давления аммиака, в статье [23] исследуется влияние ориентации полосковых окон на скорость латерального роста. Есть также несколько статей, посвященных селективной эпитаксии в круглых окнах [97, 98].

1.7 Эпитаксиальный рост GaN в неполярных и полуполярных направлениях

Большинство InGaN/GaN светодиодов растится в направлении (0001), что приводит к наличию сильных встроенных электрических полей, вызванных спонтанной и пьезоэлектрической поляризацией. Выраженный наклон краев энергетических зон в квантовой яме приводит к пространственному разделению волновой функции электрона и дырки и снижает внутреннюю квантовую эффективность структур. Этот эффект становится заметнее со смещением длины волны излучения из синей области в зеленую и желтую в связи с увеличением содержания индия в квантовой яме и, как следствие, увеличением механических напряжений и встроенных пьезоэлектрических полей. Наклон краев энергетических зон также приводит к снижению эффективной ширины квантовой ямы и соответственно увеличению плотности носителей, что в свою очередь увеличивает безизлучательную Оже-рекомбинацию [99]. Кроме того, снижается

эффективная высота барьеров, что приводит к утечкам носителей [100]. Поэтому в последнее время значительные усилия прикладываются для развития технологии синтеза приборов на основе неполярных и полуполярных III-N материалов [101-106].

Отсутствие коммерчески доступных решеточно согласованных подложек также, как и в случае (0001) GaN, является значительным препятствием для синтеза неполярного и полуполярного нитрида галлия. Основными трудностями, возникающими при гетероэпитаксии неполярного и полуполярного нитрида галлия, являются плохая морфология поверхности и микроструктурные дефекты, такие как дефекты упаковки и высокая плотность дислокаций. Первые образцы неполярного GaN были получены на подложках LiAlO₂ [110] и r-сапфире [107]. Первые светодиоды на основе неполярного GaN были получены на подложках m-SiC [108]. Первые светодиоды на основе полуполярного GaN были получены на подложках m-сапфира и шпинели [109-110].

В 2006 году в компании Mitsubishi Chemical Corporation были получены низкодефектные неполярные подложки m-GaN и полуполярные подложки (11-22) GaN. Вначале был выращен объемный GaN методом хлоридной эпитаксии в направлении (0001), затем кристалл был нарезан под соответствующими углами и получившиеся подложки отполированы. Светодиоды на таких подложках, излучающие в синей, зеленой и желтой области, показали значительно лучшие характеристики по сравнению со светодиодами на основе неполярного и полуполярного GaN на инородных подложках, однако, и сегодня размер таких подложек не превосходит 1-1,5 см и они по-прежнему малодоступны.

1.8 Нитевидные нанокристаллы на основе нитрида галлия

По сравнению с обычными тонкими пленками GaN нитевидные микро- и

нанокристаллы (ННК) имеют ряд преимуществ. ННК с большим отношением высоты к диаметру и большим отношением площади поверхности к объему позволяют значительно снизить плотность дислокаций в верхней части ННК [111]. Кроме того, из-за маленькой площади соприкосновения с подложкой ННК оказываются менее чувствительны к механическим напряжениям, возникающим из-за разности КТР, что позволяет избежать образования трещин, являющихся большой проблемой при росте на подложках большой площади или подложках с сильно отличающимся КТР, в частности, кремниевых подложках. Эффективность вывода света из таких структур возрастает благодаря трехмерной геометрии. Более того, в работе [112] было продемонстрировано, что может быть получено излучение на различных длинах волн при помощи изменения диаметра ННК, что дает возможность создания монолитных белых светодиодов на их основе. Еще более обещающими являются гетероструктуры на основе ННК, в которых InGaN/GaN квантовые ямы располагаются на боковой поверхности цилиндрического ННК, что позволяет существенно увеличить площадь активной области, в следствие чего возрастает общая интенсивность излучения при той же площади используемой подложки [93].

GaN ННК могут быть получены с использованием металлических катализаторов, в данном случае рост происходит по механизму пар-жидкость-кристалл, когда атомы элементов III и V группы растворяются в капле металла, достигается пересыщение раствора и затем происходит кристаллизация под каплей. В качестве металла-катализатора чаще всего используется золото [9, 113], никель [114, 115] и их растворы [116]. Большое количество работ было посвящено исследованию возможности самоорганизации ННК без катализатора [117, 1118, 119-122]. Для случая молекулярно-пучковой эпитаксии было показано, что необходимым условием бескаталитического роста ННК является большое V/III соотношение [117, 119, 129, 123]. Кроме того, очень важным параметром является толщина AlN буфера [124-127]. Механизм нуклеации ННК изучался многими группами исследователей. Так в работе [124] было показано, что зарождение ННК

связано с гексагональными ямками с гранями (-1102). Аналогичные результаты были получены при помощи просвечивающего электронного микроскопа в работе [127]. В работе [125, 128] при помощи ПЭМ высокого разрешения и рентгеновской дифракции было показано, что начальный GaN островок на буфере полностью релаксирован. В работе [10] показана трансформация начального полусферического островка в пирамидальный. В результате образования новых кристаллографических плоскостей у такого островка уменьшается свободная энергия. При достижении островком критического размера у его границы начинает формироваться дислокация несоответствия. Когда дислокация достигает центра островка, начинается рост ННК в вертикальном направлении. В условиях МОГФЭ самоорганизация роста ННК представляет значительные трудности и гораздо хуже изучена.

Нитрид-галлиевые ННК также могут быть получены при помощи метода селективной эпитаксии. Такая технология является единственной, позволяющей точно контролировать диаметр ННК, его положение, состав квантовых ям, и, как следствие, длину волны излучения, что практически невозможно на сегодняшний день для вискерров, выращенных другим способом. В случае МОГФЭ основная трудность состоит в том, чтобы получить именно вертикальный рост в круглых окнах. Первые успешные результаты по синтезу GaN ННК методом МОГФЭ на маскированных подложках были получены в работе [129]. В этих работах компоненты третьей и пятой группы подавались в реактор по-очереди. Альтернативная подача компонент-источников являлась в этой работе необходимым условием достижения вертикального роста. Недавно была продемонстрирована возможность роста при непрерывной подаче компонент на маскированных сапфировых подложках [130, 131] В этой работе концентрация водорода в несущем газе являлась критическим параметром для формы ННК. В атмосфере чистого азота росли только пирамиды, ограниченные гранями (10-11). При росте в смеси H_2/N_2 в соотношении 2 к 1 наблюдались вискеры с хорошо развитыми гранями (1-100).

Глава 2. Методика ростовых экспериментов и исследования слоев и структур на основе нитридов элементов III группы.

Большая часть экспериментов по синтезу эпитаксиальных структур в данной работе проводились с использованием метода газофазной эпитаксии из металл-органических соединений на модернизированной установке EPIQUIP VP50RP, предназначенной для эпитаксиального синтеза при пониженном давлении. Установка оснащена кварцевым реактором горизонтального типа. Контроль процесса эпитаксии осуществляется с помощью системы *in situ* оптической рефлектометрии, позволяющей определять скорость роста растущих слоев. Основными контролируемыми параметрами эпитаксиального процесса являлись температура подложкодержателя, давление в реакторе, состав несущего газа, величина потоков несущего газа и соединений источников. Часть экспериментов проводилась на установке Dragon 125, оснащенной оптической системой контроля кривизны поверхности растущего слоя, и установке AIX2000HT.

2.1 Описание технологической установки EPIQUIP.

Основные блоки установки приведены на рисунке 1, это :

- источники газов
- система очистки
- газовый блок
- реакторный блок
- система откачки
- автоматизированная система управления и регистрации.

На рисунке 2 изображена схема основных газовых линий установки. В

качестве источников элементов III группы используются стандартные металлоорганические соединения: триметилгаллий (TMGa), триметилиндий (TMIn) и триметилалюминий (TMAI). В качестве источника азота использовался аммиак (NH_3). Источником аммиака являлись баллоны с сжиженным аммиаком высокой чистоты (давление $\sim 0,8$ МПа при 20°C). Установка содержит два канала подачи аммиака, обозначенные цифрами 1 и 2 на рисунке 2. Для легирования использовались бициклопентодиенил магния (Cp_2Mg) для получения p-типа проводимости и моносилан, разбавленный водородом (200ppm SiH_4 в H_2) для получения n-типа проводимости. Всего установка содержит 2 источника триметилгаллия и по одному источнику триметилалюминия, триметилиндия, моносилана и бициклопентадиенила магния. Азот, водород и аммиак перед входом в установку очищались в специальных системах до уровня 1 ppb.

На рисунке 2 изображена схема газовых линий установки. Магистральная линия, соединенная с реактором, обозначена RUN. Линия, идущая в обход реактора — VENT-линия. Эта линия всегда продувается потоком азота. К RUN-линии подключены 2 канала — RUN1 и RUN2, по которым подается несущий газ. При этом канал RUN1 всегда соединен с RUN-линией, а канал RUN2 может включаться либо в RUN-линию (в реактор) либо в VENT-линию (мимо реактора). Каждый из каналов может независимо переключаться на азот или водород. Такая конструкция позволяет использовать в качестве несущего газа как азот или водород, так и их смеси.

В газовых линиях используются автоматические регуляторы расхода газа (Bronkhorst) действующие на калориметрическом принципе (обозначение на схемах “PPG”). В качестве переключающих газы потоки элементов используются клапана с пневматическим приводом (QualiFlow)

Источники металлоорганических соединений и гидридные источники также при включении подаются вначале в VENT-линию, и только потом в реактор. Таким образом удается избежать нестабильности потока при открывании источника. Два независимых клапана, обозначенные на схеме STACK1 и STACK2,

позволяют переключать продувочный газ в источниках с азота на водород. Источник триметилиндия всегда продувается азотом, так как твердые растворы InGaN и InN нестабильны в водородной атмосфере при ростовых температурах.

На схеме также показана система откачки установки. Она состоит из форвакуумного насоса 4, клапана переменного сечения 3, пневматических клапанов 1 и 2. Если в реакторе поддерживается атмосферное давление, то клапан 2 закрывается, а клапан 1 соединяет реактор напрямую с системой утилизации. При снижении давления закрывается клапан 1, открытый клапан 2 соединяет реактор с насосом. С помощью клапана переменного сечения 3 поддерживается необходимое давление в реакторе. Такая система позволяет поддерживать давление в реакторе в диапазоне 50-1000 мбар.

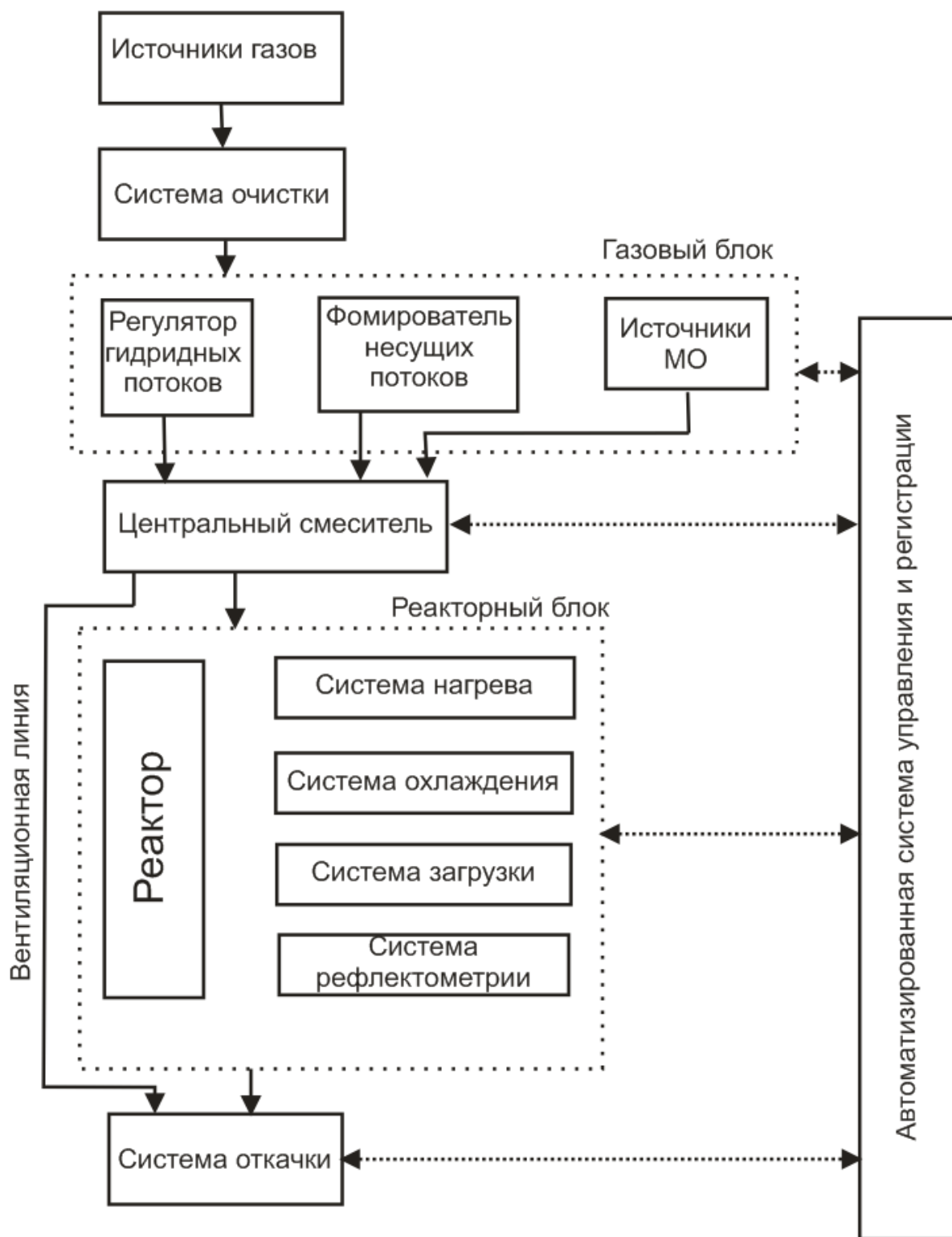


Рисунок 1. Схема модернизированной установки, созданной на базе EPIQUIP VP50RP

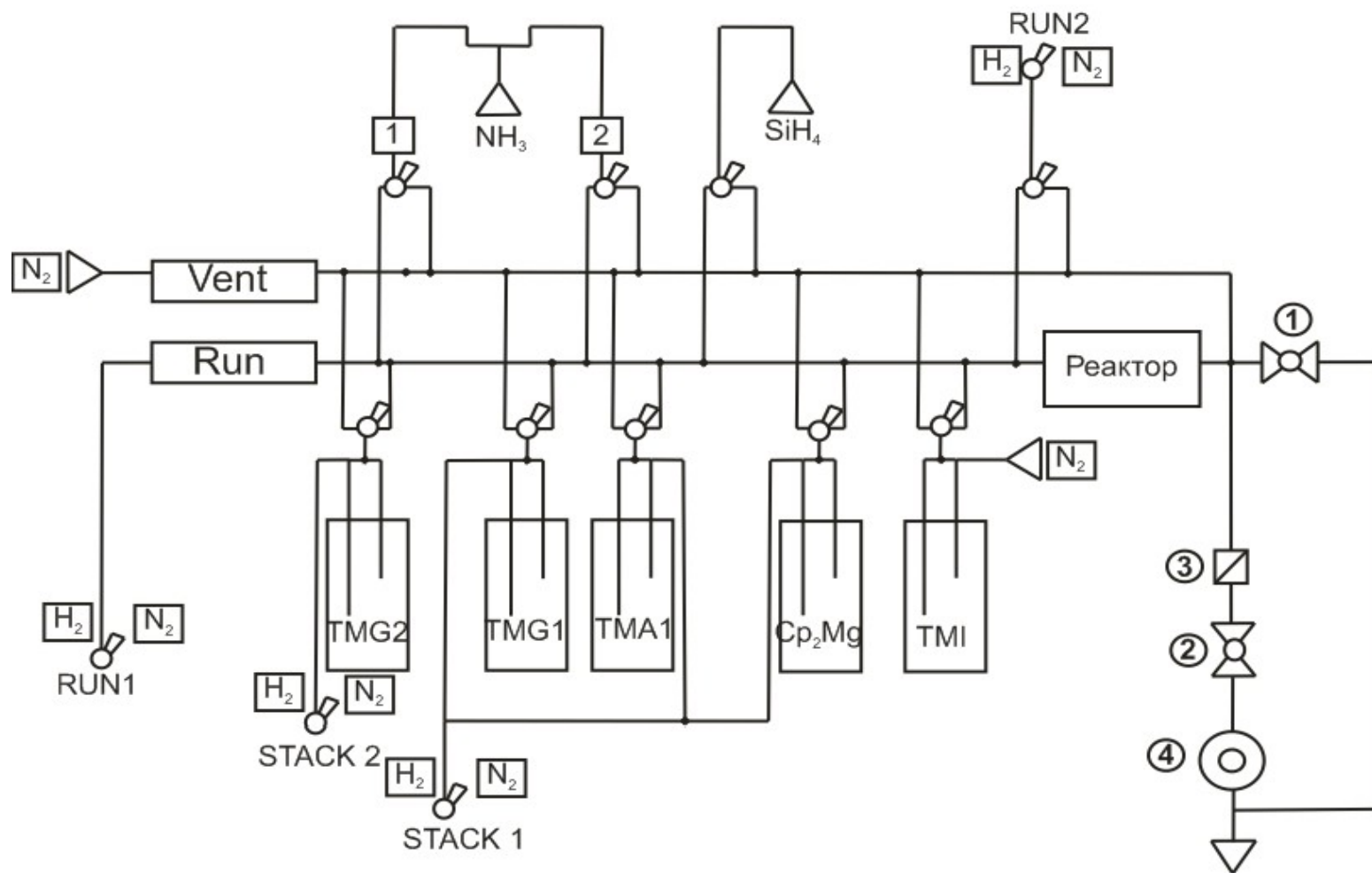


Рисунок 2. Схема газовых линий ростовой установки. Цифрами обозначено: 1 — выходной клапан, 2 — клапан, соединяющий реактор с насосом, 3 — клапан переменного сечения 4 — форвакуумный насос.

2.2 Источники металлоорганических соединений.

Металлоорганические соединения-источники содержатся в контейнерах из нержавеющей стали, расположенных в термостатах, обеспечивающих поддержание постоянной температуры в контейнерах. Температура галлиевых источников составляла -5°C , источников индия, магния и алюминия - $+17^{\circ}\text{C}$. Давление в контейнерах составляет 2000 мбар для источников галлия и алюминия и 1500 мбар для источника индия и магния. При таких условиях соединения источники представляют собой умеренно летучие жидкости (триметилалюминий, триметилгаллий) и порошки (триметилиндий, бициклопентадиенил магния). Пропускаемый через источники газ-носитель обогащается парами металлоорганики и доставляет их в реактор. Если предположить, что происходит полное насыщение парами МОС, то мольное содержание может быть выражено формулой:

$$F_{\text{МОС}} = F_{\text{н.г.}} \cdot P_{\text{МОС}}(T_{\text{исп}}) / (P_{\text{исп}} - P_{\text{МОС}}(T_{\text{исп}})) \cdot 2493$$

где $F_{\text{МОС}}$ - мольный расход МОС (моль/мин), $F_{\text{н.г.}}$ - объемный расход несущего газа через испаритель ($\text{м}^3/\text{мин}$), $P_{\text{МОС}}(T_{\text{исп}})$ - парциальное давление паров МОС (атм), $T_{\text{исп}}$ - температура в испарителе (К), $P_{\text{исп}}$ - общее давление в испарителе с МОС (атм) Таким образом, содержание паров МОС в составе несущего газа зависит от температуры и давления в испарителе.

На рисунке 3 изображена схема источника металлоорганического соединения. Поток несущего газа через источник управляется регулятором расхода газа, расположенным перед источником. Давление в испарителе управляется регулятором давления, расположенном после источника. Если источник МОС не используется, осуществляется продувка регуляторов потока и давления и соединенных с ними участков газовых линий азотом.

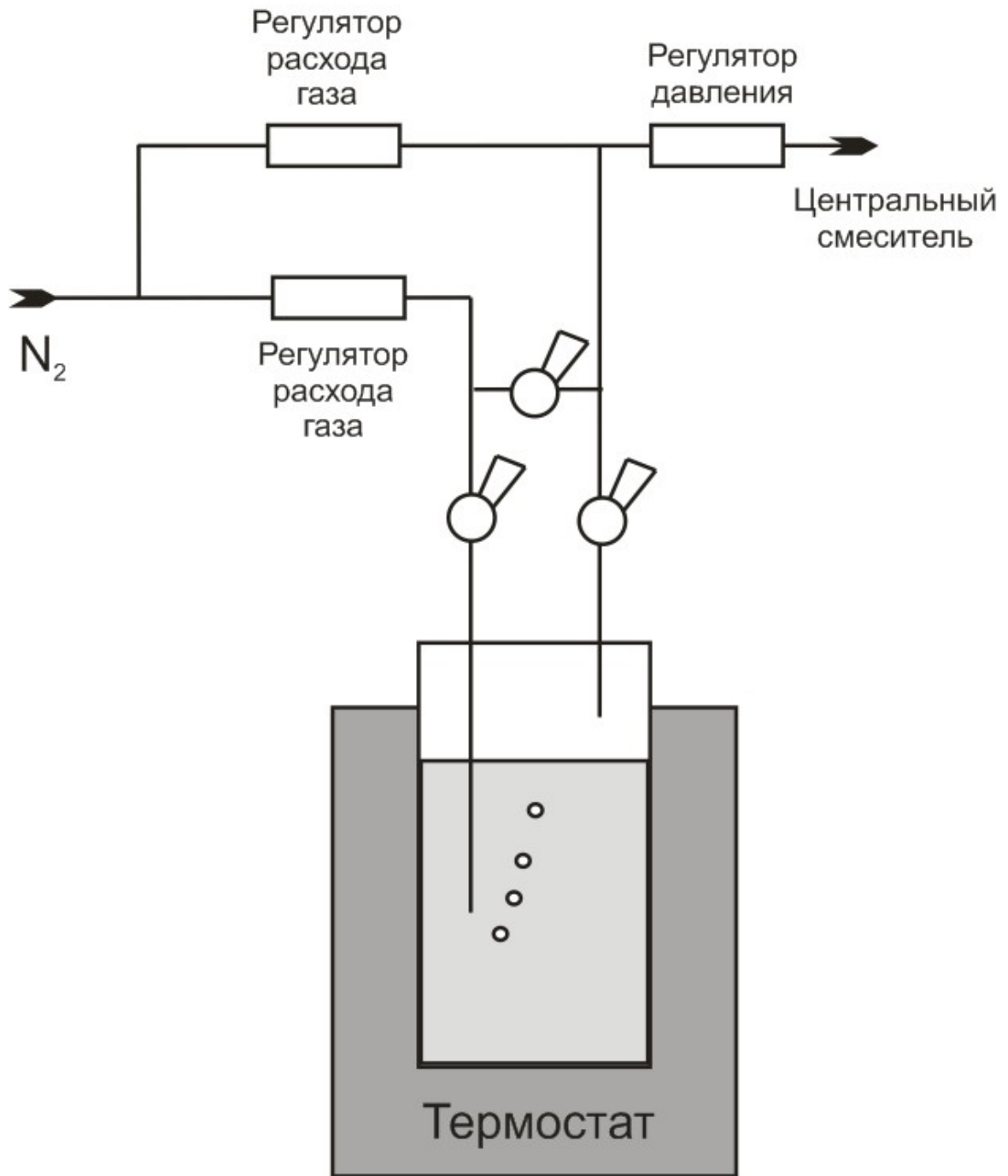


Рисунок 3. Схема источника металлорганики

2.3 Реактор и система нагрева

Установка имеет кварцевый реактор горизонтального типа, состоящий из двух частей: внешней трубы и внутреннего лайнера, в котором находится графитовый подложкодержатель. Подложкодержатель наклонен так, что подложка расположена под углом 2° к потоку газовой смеси, что обеспечивает лучшую однородность скоростей роста по площади подложки. Схема реактора приведена на рисунке 4.

Нагрев подложкодержателя осуществляется при помощи индуктора, навитого вокруг внешнего кварцевого реактора. Индуктор вместе с генератором представляют собой колебательный контур, работающий на частоте ~ 40 кГц. Температура подложкодержателя регистрируется при помощи термопары, расположенной в одной из двух кварцевых трубок, вставленных в подложкодержатель. Система нагрева позволяет нагревать подложкодержатель до температуры 1200°C и поддерживать температуру с точностью 0.1°C . Фланцы и крышка реактора, а также индуктор, охлаждаются проточной дистиллированной водой, стенки реактора дополнительно не охлаждаются.

Система загрузки подложек состоит из продуваемого азотом загрузочного бокса и откачного шлюза, соединенных между собой. Подложки загружаются вначале в загрузочный шлюз, затем оттуда передаются в загрузочный бокс. Крышка реактора открывается непосредственно в загрузочный бокс, где и происходит загрузка подложки.

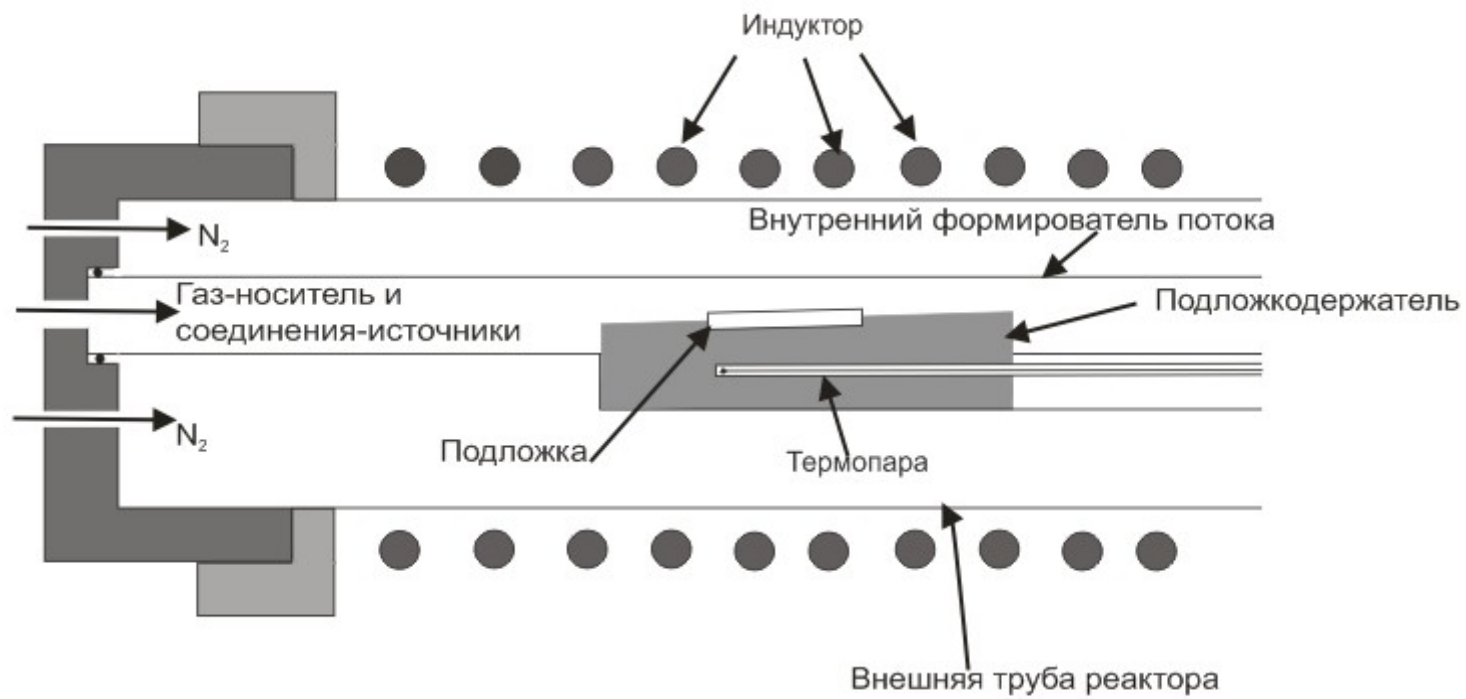


Рисунок 4. Схема реакторного блока.

2.4 Система рефлектометрии

Принцип действия системы рефлектометрии основан на явлении интерференции света в тонких пленках. В качестве источника излучения используется He-Ne лазер с длиной волны излучения 632.8 нм. Соответствующая такой длине волны энергия излучения меньше ширины запрещенной зоны большинства твердых растворов системы InN-GaN-AlN, таким образом, излучение мало поглощается растущим слоем. Луч лазера проходит через фокусирующую линзу, отражается от зеркала и попадает на поверхность растущей структуры. Затем сигнал, представляющий собой интерференцию луча, отраженного от поверхности эпитаксиальной структуры, и луча, отраженного от границы подложки с эпитаксиальной структурой, проходит через еще одну фокусирующую линзу и попадает на детектор. Далее сигнал от детектора усиливается и регистрируется системой управления установкой. Система рефлектометрии приведена на рисунке 5.

Изменение в процессе роста толщины эпитаксиальной пленки приводит к изменению разности фаз света, отраженного от поверхности пленки, и света, отраженного от границы пленки с подложкой, в результате чего меняется интенсивность регистрируемого сигнала. В идеальном случае рефлектограмма эпитаксиального процесса (зависимость интенсивности сигнала от времени) представляет собой незатухающую периодическую функцию, близкую к синусоиде. Условие экстремумов интенсивности в зависимости от толщины пленки, показателя преломления и длины волны падающего света в этом случае описывается формулой:

$$2 \cdot d \cdot n_{\text{слоя}} \cdot \cos \alpha = k \cdot \frac{\lambda}{2}$$

где d - толщина слоя, нм; λ - длина волны лазера, нм; $n_{\text{слоя}}$ - показатель преломления растущего слоя, α - угол падения света на поверхность слоя, k – целое число. Угол падения лазерного луча в используемой системе близок к 0° , поэтому, можно считать, что $\cos\alpha \approx 1$.

Период колебаний интенсивности будет связан со скоростью изменения толщины слоя следующим образом:

$$V = \frac{\lambda}{2 \cdot n_{\text{слоя}} \cdot t},$$

где t – период колебаний, с; λ - длина волны лазера, нм; $n_{\text{слоя}}$ - показатель преломления эпитаксиального слоя.

В реальности на интенсивность детектируемого излучения также влияют процессы поглощения, зависимость показателя преломления от температуры, рассеяние света на границах раздела материалов, что может значительно менять вид рефлектограммы. Кроме того, так как пятно засветки имеет размер порядка 0.5мм^2 , то неоднородность толщины слоя в пятне засветки также приводит к изменению вида рефлектограммы.

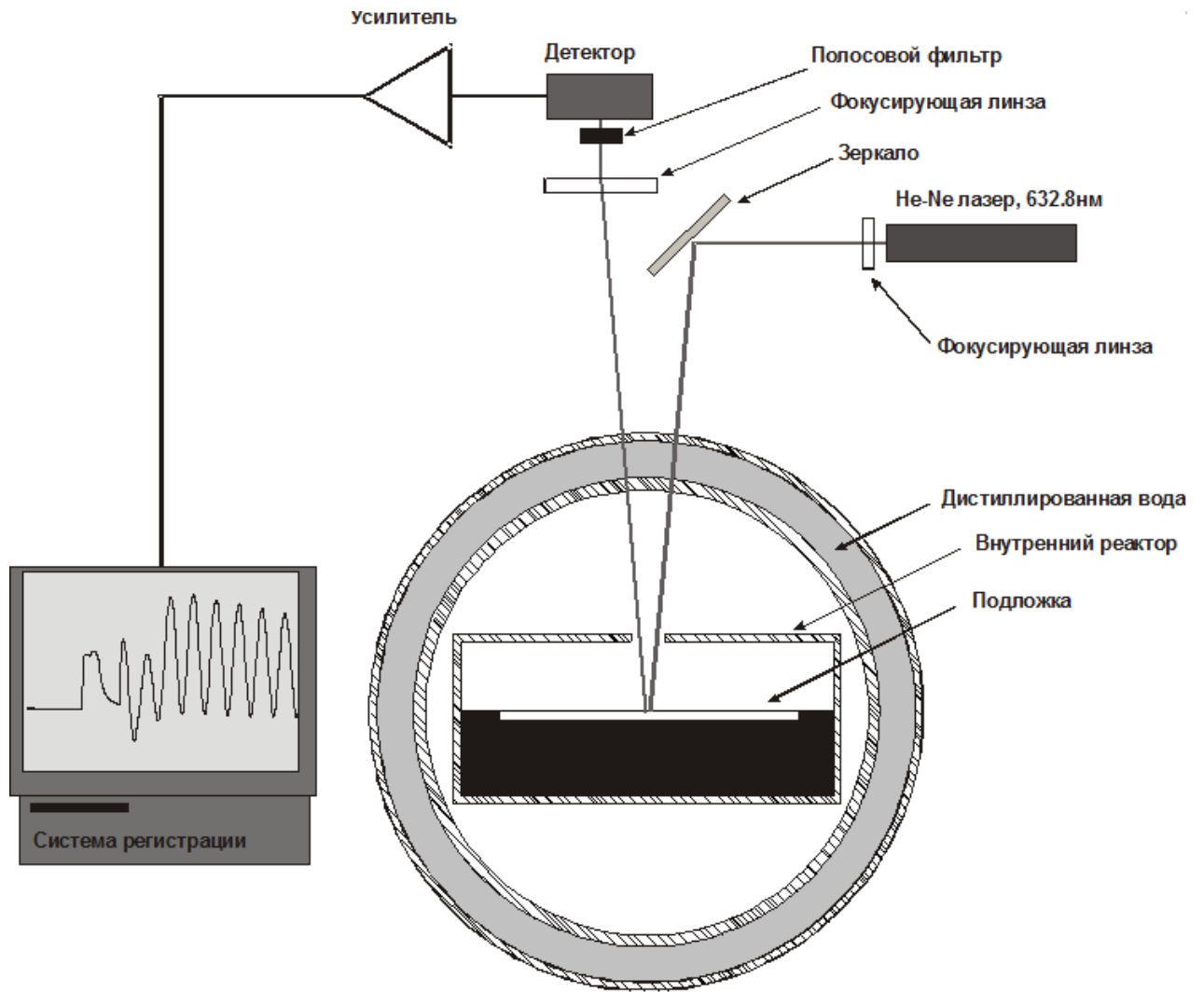


Рисунок 5. Система рефлектометрии.

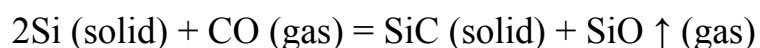
2.5 Подложки.

Для эпитаксиального синтеза в работе использовались подложки сапфира, кремния, кремния с нанослоем карбида кремния, а также подложки сапфира с предварительно осажденным слоем нитрида галлия.

Сапфировые подложки использовались ориентации (0001) (*c*-ориентация) и (101-2) (*r*-ориентация) с односторонней полировкой, не требующие дополнительной отмывки. Диаметр подложек составлял 2 дюйма. Для роста нитридгаллиевых нитевидных микро- и нанокристаллов на сапфировую подложку методом термического напыления в вакууме наносилась пленка титана толщиной 10-30 нм. Толщина пленки определялась навеской титана (6 — 10 мг) и затем контролировалась при помощи профилометра.

Подложки полуизолирующего кремния ориентации (111) толщиной 625 мкм использовались для роста GaN ННК по механизму пар-жидкость-кристалл. Для этого на кремниевую подложку методом термического распыления в вакууме наносилась пленка золота, выполняющего роль катализатора при росте ННК. Навеска золота составляла 6-8 мг.

Подложки кремния с нанослоем карбида кремния были предоставлены компанией ООО «Новые кремниевые технологии». Формирование нанослоя карбида кремния осуществлялось методом твердофазной эпитаксии, для чего использовалась химическая реакция между подложкой кремния и монооксидом углерода:



В результате такой реакции в кремнии образуется 2 типа точечных дефектов — вакансии кремния и атомы углерода в междоузлиях. Согласно теоретическим расчетам, такие дефекты притягиваются и образуют дилатационные диполи, которые обеспечивают релаксацию упругих напряжений в слое SiC. При этом под слоем карбида кремния образуются нанопоры, возникающие из-за скопления

вакансий кремния [132].

Для исследования процессов селективной эпитаксии использовались сапфировые подложки со слоем нитрида галлия, предварительно осажденным на установке Aixtron 2000 НТ с планетарным реактором, по отработанной методике роста слоев GaN на сапфире с использованием зародышевого слоя GaN. Далее на таких подложках с использованием стандартных фотолитографических процедур и плазмохимического осаждения (PECVD) формировалась маска Si_3N_4 .

Всего использовалось пять различных фотошаблонов. В первом шаблоне с круглыми окнами диаметр окон составлял $2.5 \mu\text{m}$, расстояние между центрами окон $4.5 \mu\text{m}$. Часть поверхности GaN не маскировалась.

На подложках, сформированных с использованием второго фотошаблона, полосковые окна были направлены вдоль кристаллографических ориентаций $\langle 1-120 \rangle$ и $\langle 1-100 \rangle$ а также вдоль промежуточных ориентаций, расположенных под углом $7,5^\circ$, 15° , 45° к точным кристаллографическим направлениям $\langle 1-120 \rangle$ и $\langle 1-100 \rangle$. Ширина окна в маске составляла $5 \mu\text{m}$, ширина маскирующего покрытия для разных групп полосков: 5 , 10 , 20 , $40 \mu\text{m}$.

Для исследования влияния диффузии атомов галлия по поверхности нитрида галлия использовались подложки, на которых полосковые окна были направлены вдоль кристаллографических ориентаций $\langle 1-120 \rangle$ и $\langle 1-100 \rangle$, а ширина окна в маске и расстояние между окнами составляли $5 \mu\text{m}$, $10 \mu\text{m}$, $20 \mu\text{m}$, $40 \mu\text{m}$, причем шаблон был устроен таким образом, что были реализованы все возможные комбинации ширины окна в маске и расстояния между окнами. Также шаблон содержал три пары близко расположенных окон шириной $40 \mu\text{m}$ с расстоянием в паре между окнами $5 \mu\text{m}$ и расстоянием между парами $40 \mu\text{m}$ и три пары близко расположенных окон шириной $40 \mu\text{m}$ с расстоянием в паре между окнами $5 \mu\text{m}$ и расстоянием между парами $40 \mu\text{m}$.

С использованием четвертого шаблона были сформированы подложки для синтеза светодиодных структур на боковых гранях полосков. Для этого использовались близко расположенные пары окон с расстоянием между окнами в

паре 5-10 мкм и расстоянием между парами 20-40 мкм, направленные вдоль кристаллографических ориентаций $\langle 1-120 \rangle$ и $\langle 1-100 \rangle$.

На пятом шаблоне, используемом для ELOG процессов, расстояние между полосками составляло 5 мкм, а ширина окна 3 мкм.

2.6 Методика исследования эпитаксиальных структур.

Для исследования эпитаксиальных образцов использовался широкий спектр диагностических методик. Морфология поверхности, толщины слоев, положение р-п переходов, огранка кристаллитов при непланарной эпитаксии исследовалась с помощью растрового электронного микроскопа CAMSCAN Трошковым С.И. Определение кристаллического качества слоев, а также их состава, осуществлялось с помощью дифракции рентгеновских лучей на установке Bruker Discover D8 в двухкристальной конфигурации или высокочувствительном однокристалльном рентгеновском дифрактометре с вращающимся анодом RIGAKU D/MAX-B Яговкиной М.А. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) измерялись на установке, собранной на базе монохроматора МДР-23 и охлаждаемого фотоэлектронного умножителя ФЭУ-83. Фотолюминесценция возбуждалась непрерывным He-Cd лазером ($\lambda=325\text{нм}$, плотность мощности $\sim 2\text{ Вт/см}^2$) Измерения спектров фотолюминесценции проводились Сахаровым А.В.

Измерения микро-рамановских спектров и спектров микро-фотолюминесценции проводились на спектрометрической установке T64000 производства фирмы Horiba Jobin Yvon Смирновым А.Н и Давыдовым В.Ю. Установка снабжена конфокальным микроскопом Olympus BX41, что позволяет фокусировать лазерный луч в пятно диаметром от 1 до 3 мкм. Регистрация спектров проводилась с помощью ПЗС матрицы CCD-1024x256-Open-3LD, охлаждаемой азотом. Для проведения температурных измерений в диапазоне от 78

К до 300 К использовалась термо-ячейка Linkam THMS600.

Для возбуждения рамановских спектров использовались: аргоновый лазер Stabilite 2017 с длиной волны $\lambda=514.5$ нм и непрерывный твердотельный лазер с диодной накачкой Nd:YAG с длиной волны $\lambda=532$ нм.

Для возбуждения спектров микро-ФЛ использовались импульсный твердотельный лазер с диодной накачкой Nd:YAG с длиной волны $\lambda=266$ нм и He-Cd лазер ЛГН-40 с длиной волны $\lambda=325$ нм. Измерения спектров рамановского рассеяния и спектров микро-ФЛ проводились Смирновым А.Н. И Давыдовым В.Ю.

Поверхность образцов с высоким разрешением исследовалась с помощью атомно-силового микроскопа Dimension 3100 Брунковым П.Н.

Для измерения спектров катодоллюминесценции (КЛ) образцов использовалась установка "Camebax" (Cameca, France), состоящая из колонны с системой откачки, источником электронов и различных спектрометров. Спектры измерялись Кузнецовой Я.В.

Спектры электролюминесценции измерялись с помощью автоматического измерительного комплекса на базе микроскопа типа "ЛОМО ЛЮМАМ И2" со сменными кварцевыми объективами. Комплекс оснащен высокоскоростным оптоволоконным спектрометром Avantes 2048 высокой чувствительности. Спектры электролюминесценции измерялись Сахаровым А.В.

Расчет для мод шепчущей галереи, наблюдаемых на спектре фотолюминесценции GaN ННК, выполнялся Блохиным С.А.

Автор настоящей работы занимался проведением экспериментов по синтезу эпитаксиальных структур, анализом и обобщением полученных результатов, подготовкой текста статей и докладов по материалам работы.

Глава 3 Исследование особенностей процесса селективной эпитаксии в условиях МОГФЭ

Как было описано в главе 1, селективная эпитаксия в технологии III-N соединений долгое время применялась исключительно для снижения плотности дислокаций в слоях нитрида галлия, тогда как возможности метода гораздо шире. С помощью селективной эпитаксии могут быть получены трехмерные мезоструктуры, боковые грани которых соответствуют неполярным и полуполярным направлениям нитрида галлия и могут быть использованы для приборных структур, однако, для успешного применения данного метода необходимо научиться хорошо контролировать огранку формирующихся кристаллитов.

Известно, что в равновесных условиях свободный кристалл при росте ограняется по наиболее медленно растущим граням. В условиях МОГФЭ рост протекает в сильно неравновесных условиях, диэлектрическая маска задает определенную начальную форму кристаллита, кроме того, существует дополнительный канал доставки материала по маске, приводящий к тому, что концентрация галлия у различных граней кристаллита может существенно различаться. По этим причинам для управления огранкой кристаллитов необходимо исследование процесса селективной эпитаксии в условиях МОГФЭ.

Исходным предположением при работе над данной главой являлось возможная зависимость огранки кристаллитов от величины поверхностного покрытия атомами галлия, которое формируется в результате обратимой реакции разложения-синтеза GaN с участием водорода и аммиака и увеличивается с ростом парциального давления H_2 и уменьшением парциального давления NH_3 [135]. В дальнейших экспериментах была сделана попытка прояснить, до какой степени поверхностное покрытие является параметром, определяющим огранку полосков.

3.1 Исследование процесса селективной эпитаксии нитрида галлия в окнах круглой формы

Необходимо отметить, что при росте в круглых окнах нет выделенных направлений в латеральной плоскости, что позволяет считать, огранка вырастающего материала уже не зависит от ориентации полоска, а определяется исключительно процессами при росте.

3.1.1 Влияние потока аммиака на характер роста кристаллитов

Исследуемые структуры выращивались при температуре подложкодержателя 1040С и давлении в реакторе 100 mbar. Диаметр окон составлял 2.5 μm , расстояние между центрами окон 4.5 μm . Часть поверхности GaN не маскировалась, такая топология шаблона позволяла исследовать влияние немаскированной поверхности, на которой происходит обычная планарная эпитаксия, на характер селективной эпитаксии в близко расположенных окнах.

Во всех проведенных экспериментах с такой топологией шаблона наблюдался устойчивый селективный характер эпитаксиального роста – рост происходил только в окнах в маскирующем покрытии. При этом в зависимости от условий выращивания наблюдались следующие грани: $\{0001\}$, $\{1-101\}$ и $\{1-100\}$ (рисунок 1), также изменялись размеры кристаллитов и однородность их массива по форме и размерам.

При росте с малым потоком NH_3 наблюдался существенный разброс формирующегося массива по форме и размерам кристаллитов, при этом большинстве из них содержало все вышеперечисленные плоскости (рисунок 2а, б). Увеличение потока аммиака приводит к формированию четкой огранки исключительно по наклонным плоскостям $\{1-101\}$, а сами кристаллиты становятся практически одинакового размера и формы (рисунок 2с). Дальнейшее увеличение потока аммиака в данной серии экспериментов приводило к образованию дополнительных кристаллитов неправильной ориентации (рисунок

2d). Из литературных источников известно, что огранка по плоскостям $\{1-101\}$ и (0001) типична для кристаллитов, выращенных селективной эпитаксией в круглых окнах [97, 133]. Тогда как формирование вертикальных граней $\{1-100\}$ при МОС-гидридной селективной эпитаксии ранее упоминалось только в одной работе [134] и более никем не подтверждалось. Таким образом, величина потока аммиака оказывает существенное влияние на характер роста кристаллитов в круглых окнах [А3].

В начале процесса селективной эпитаксии на частично маскированном слое GaN ориентации (0001) площадь грани (0001) определяется площадью окна на маске. При достаточно больших потоках аммиака в процессе роста площадь этой грани уменьшается, и в конечной фазе кристаллит оказывается полностью огранен по имеющим наименьшую скорость роста плоскостям $\{1-101\}$. Присутствие грани (0001) на кристаллитах, выращенных при малых потоках аммиака, можно связать с большей скоростью роста наклонных и вертикальных граней в этих условиях, что приводит к большей ширине этих кристаллитов – они не успевают полностью ограниться по плоскостям $\{1-101\}$.

В проведенных экспериментах при минимальных потоках аммиака формировались также вертикальные грани $\{1-100\}$. Возможно, это связано с избытком галлия, доставляемого к растущему кристаллиту за счет диффузии по поверхности маски, увеличивающейся при малом парциальном давлении аммиака.

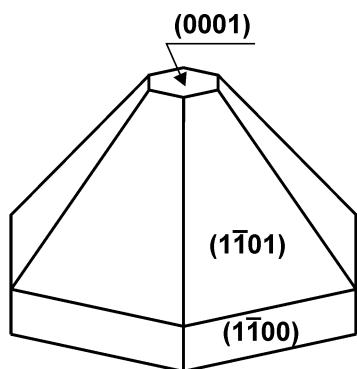


Рисунок 1. Наблюдаемые грани кристаллита нитрида галлия при эпитакциальном росте в круглых окнах

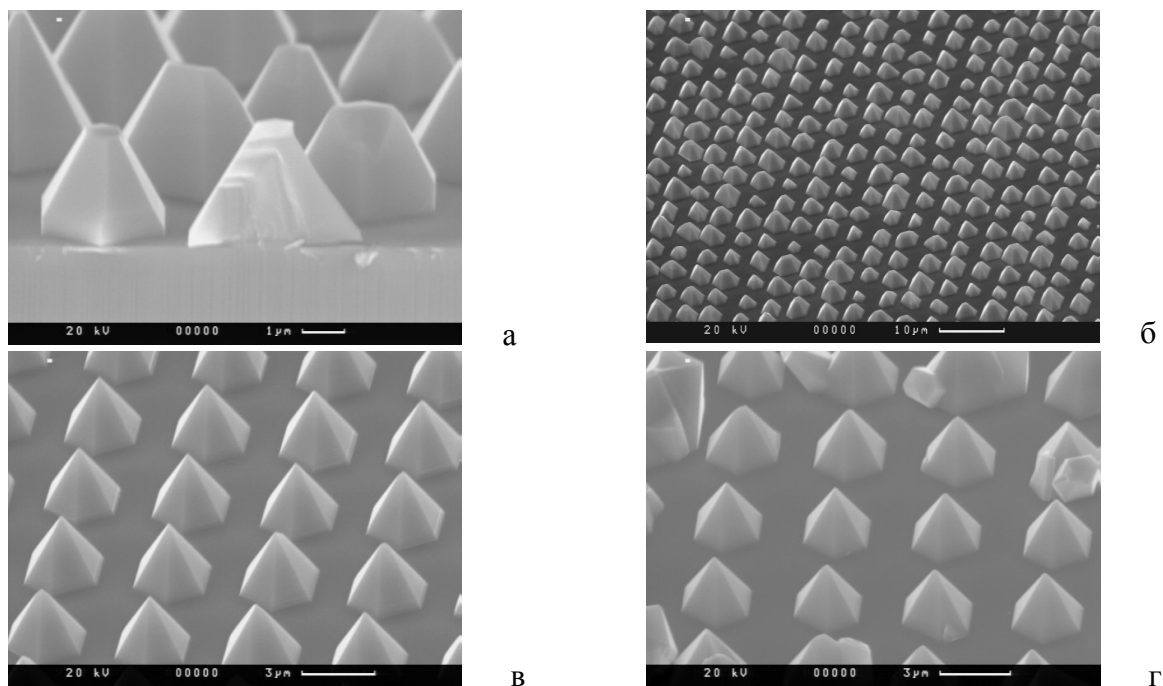


Рисунок 2. РЭМ фотографии поверхности структур, выращенных при различном отношении потоков $\text{NH}_3:\text{H}_2$ а) $1:8$ б) $1:8$ в) $1:6$ [А3] г) $1:2$

Это предположение подтверждает огранка кристаллитов, зарождающихся на дефектах маски в области сплошного маскирования, то есть в условиях очень большого отношения полной площади поверхности к площади растущего кристаллита. В этом случае грани $\{1-100\}$ доминируют, а вместо граней $\{1-101\}$ формируются вицинальные поверхности, близкие к (0001) .

3.1.2 Конкуренция отдельных кристаллитов

На рисунке 3 приведена зависимость размеров кристаллитов от расстояния между кристаллитами и немаскированной областью структуры. Также на рисунке приведена РЭМ-фотография этой структуры. Рост происходил при малом потоке аммиака достаточно длительное время, так что отдельные кристаллиты начинали срастаться между собой. На рисунке хорошо видно, что кристаллиты разделились на 2 массива: крупные, представляющие собой объединения сросшихся кристаллитов, и более мелкие, расположенные между крупными. Близость немаскированной поверхности подавляет развитие крупных кристаллитов и снижает их размеры. Этот эффект, постепенно ослабевая, наблюдается на расстояниях порядка сотни микрон, что указывает на обеднение газовой фазы вблизи немаскированной поверхности. При этом зависимость размеров мелких кристаллитов от расстояния до немаскированной поверхности выражена гораздо слабее (рисунок 3).

Если предположить, что интенсивный массообмен возможен между соседними кристаллитами, и по какой-либо причине площадь грани (0001) одного из кристаллитов оказывается больше, чем у соседних, интенсивный рост этой грани локально снижает концентрацию атомов галлия в окрестностях этого кристаллита, что в свою очередь приводит к снижению скорости роста остальных кристаллитов в этой области. Результатом этого нарастающего процесса является заметный разброс размеров кристаллитов. Влияние немаскированных участков поверхности и коалесценции кристаллитов на неоднородность их размеров, скорее всего, вызывается теми же причинами.

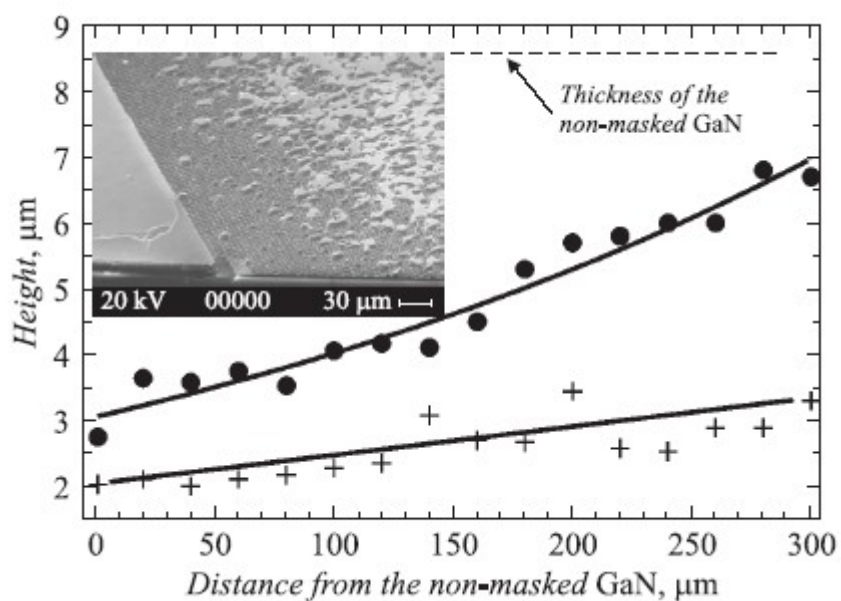


Рисунок 3. Зависимость средней высоты кристаллитов от расстояния до немаскированной области. Круги — высота крупных кристаллитов, кресты — высота мелких кристаллитов. Пунктиром показана толщина слоя, вырастающего на немаскированной области вблизи края маски [А3]

При коалесценции между сомкнувшимися кристаллитами начинает расти новая грань (0001) большой площади, в которую быстро встраивается материал. В результате кристаллиты распадаются на 2 массива: крупные, продолжающие разрастание, и мелкие, рост которых практически подавлен. В свою очередь, разрастание крупных кристаллитов сдерживается немаскированной поверхностью, имеющей еще большую площадь грани (0001).

3.2 Влияние отношения $\text{NH}_3:\text{H}_2$ на процесс селективной эпитаксии в полосковых окнах

Как было показано выше, от отношения $\text{NH}_3:\text{H}_2$ существенно зависит характер процесса формирования кристаллитов в круглых окнах. Исследование процесса селективной эпитаксии в полосковых окнах также было начато с аналогичной зависимости. Шаблон, используемый в данной серии экспериментов подробно описан в главе 2. и на рисунке 5 а.

При росте в круглых окнах пирамидки самопроизвольно огранились по плоскостям $\{1-101\}$, $\{1-100\}$ и (0001). При ориентации полосковых окон вдоль направления $\langle 11-20 \rangle$ нормаль к границе маски, лежащая в плоскости подложки, имеет направление $\langle 1-100 \rangle$, что предопределяет огранку полосков по плоскостям $\{1-101\}$ и (0001) по верхней грани. Таким образом, продиктованная маской огранка совпадает с естественной, что приводит к вполне ожидаемым результатам: для таких полосков в подавляющем большинстве проверенных в экспериментах условий боковое разрастание над маской не происходит, полоски имеют трапецевидную огранку с наклонными боковыми гранями $\{1-101\}$, при малом потоке аммиака у подножия полосков формируются плоскости $\{1-100\}$, а сверху полоски были ограниены плоскостью (0001), что связано с малым временем роста, недостаточным для полного исчезновения этой плоскости (рисунок 7 а, б).

При самых малых потоках аммиака и больших потоках ТМГ может образовываться вторая наклонная плоскость $\{1-102\}$. Таким образом, при ориентации полосков вдоль $\langle 11-20 \rangle$ их огранка напоминает огранку пирамид, формирующихся в круглых окнах. Близки и зависимости формы кристаллитов от условий в реакторе.

Для полосков вдоль направления $\langle 1-100 \rangle$ характер указанных зависимостей меняется [А7]. В этом случае плоскости огранки, определяемые ориентацией края маски, отличны от плоскостей, по которым происходит огранка свободно формирующейся в круглом окне пирамиды. При росте с малым отношением потоков $\text{NH}_3:\text{H}_2$ полоски приобретают прямоугольное сечение, образованное боковыми вертикальными плоскостями $\{11-20\}$ и верхней плоскостью (0001) , при этом также наблюдается небольшая наклонная фаска $\{11-22\}$ (рисунок 4е, ж). Увеличение отношения $\text{NH}_3:\text{H}_2$ приводит к расширению наклонной фаски (рисунок 4д,з) и далее к полному исчезновению вертикальной грани, так что сечение полоска становится трапециевидным (рисунок 4 г,ж). Отмеченные выше грани $\{11-22\}$, в отличие от граней $\{1-101\}$, не являются совершенно гладкими, так что обозначение их ориентации носит несколько условный характер.

Исследование вышеописанной серии полосков показало, что огранка полосков, выращенных в этих режимах, практически не зависит от ширины маскирующего покрытия вокруг окон (сравнение (г-е) и (ж-к) на рисунке 4), но при этом увеличение ширины маски между полосками приводит к увеличению ширины бокового разрастания и высоты полосков, что вызвано увеличением притока материала к полоску.

Разориентация полосков по отношению к кристаллографическим плоскостям нитрида галлия (на 7.5 и 15 градусов от $\langle 1-100 \rangle$ и $\langle 11-20 \rangle$) приводит к практически одинаковым результатам, отличающимся от точно (± 1 градус) ориентированных полосков – трапециевидной огранке с большим боковым разрастанием (рисунок 5) [А7].

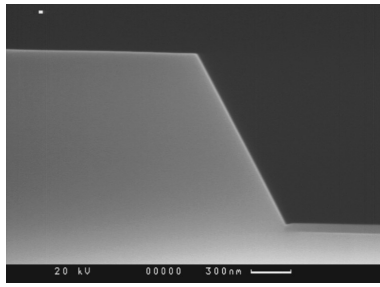
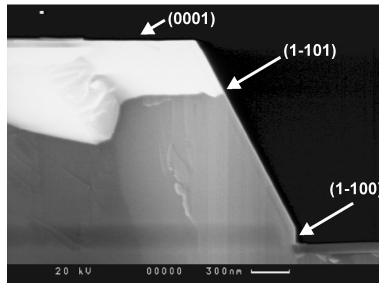
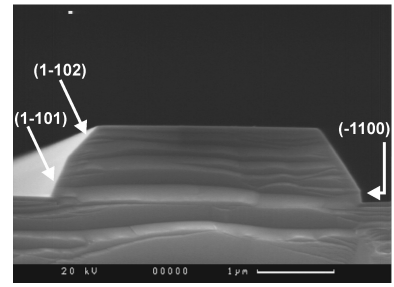
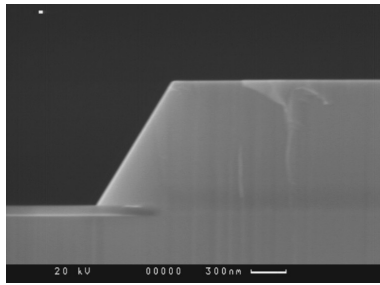
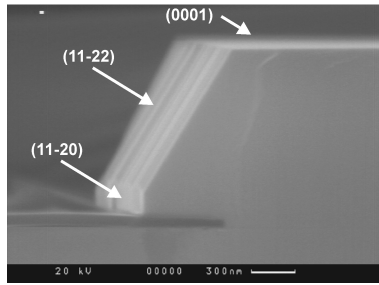
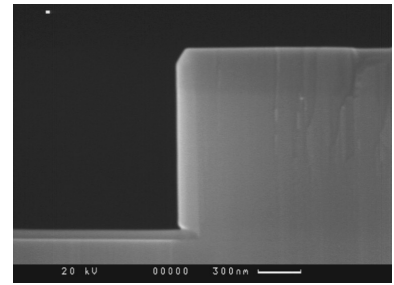
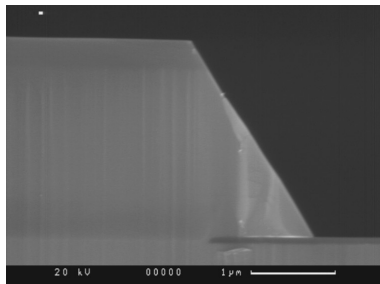
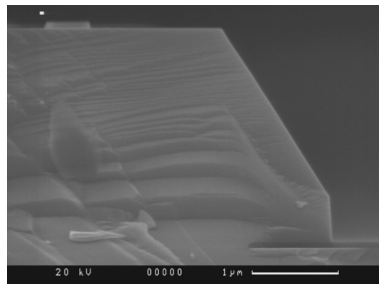
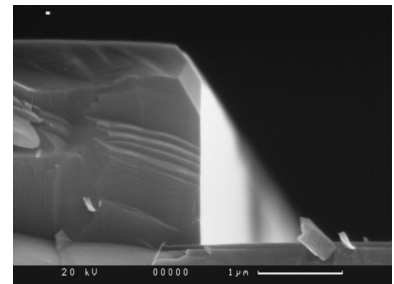
(a) #2 $\text{NH}_3:\text{H}_2=0.55$ (б) #3 $\text{NH}_3:\text{H}_2=0.11$ (в) #4 $\text{NH}_3:\text{H}_2=0.05$ (г) #1 $\text{NH}_3:\text{H}_2=1.5$ (д) #2 $\text{NH}_3:\text{H}_2=0.55$ (е) #3 $\text{NH}_3:\text{H}_2=0.11$ (ж) #1 $\text{NH}_3:\text{H}_2=1.5$ (з) #2 $\text{NH}_3:\text{H}_2=0.55$ (и) #3 $\text{NH}_3:\text{H}_2=0.11$

Рисунок 4. Огранка полосков в зависимости от отношения $\text{NH}_3:\text{H}_2$. #1-4 – номера структур. Полоски ориентированы вдоль $\langle 11-20 \rangle$ для (а-в), вдоль $\langle 1-100 \rangle$ для (г-к); ширина маски между полосками 5 μm для (а-е), 40 μm для (ж-к); поток ТМГ 56 $\mu\text{mol}/\text{min}$ для всех образцов кроме (в), для (в) 170 $\mu\text{mol}/\text{min}$.

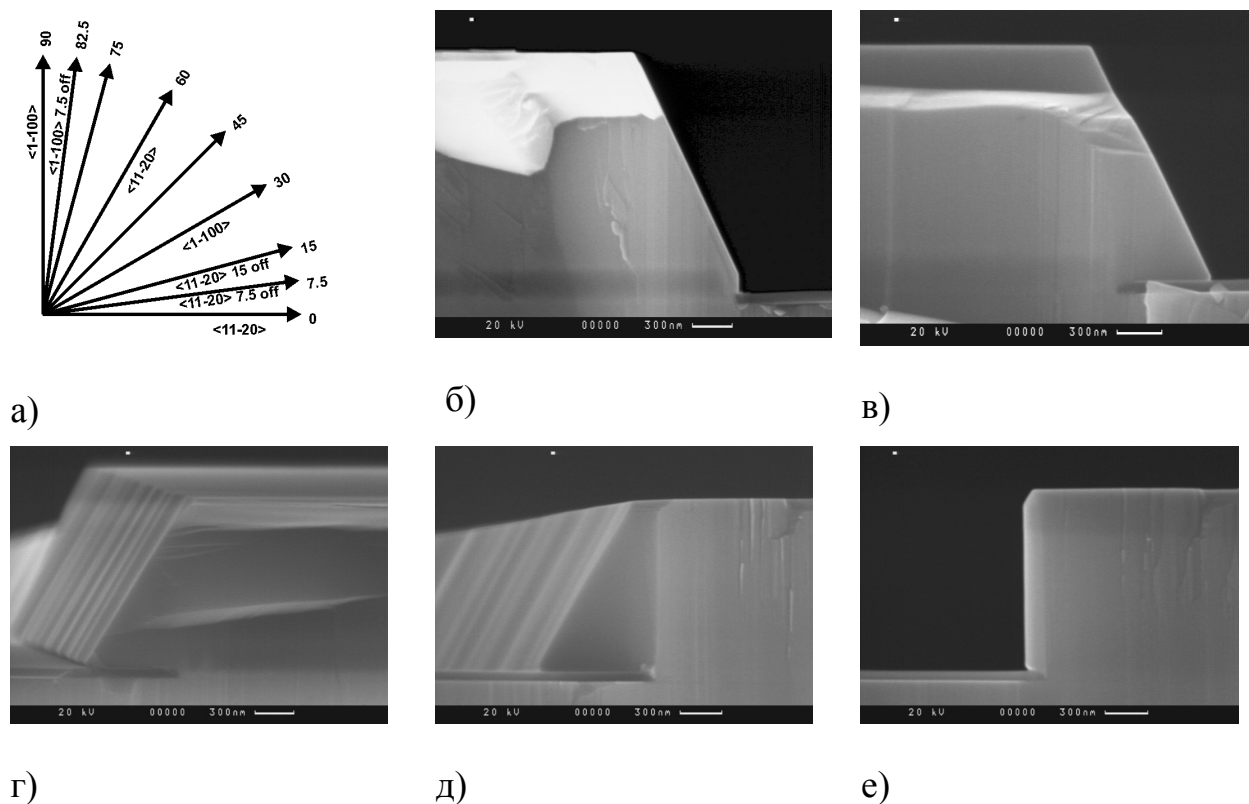


Рисунок 5 а) кристаллографическая ориентация групп полосков маски, РЭМ-изображения полосков, расположенных б) вдоль направления $\langle 11-20 \rangle$ в) под углом 7.5° относительно направления $\langle 11-20 \rangle$ г) под углом 15° относительно направления $\langle 11-20 \rangle$ д) под углом 7.5° относительно направления $\langle 1-100 \rangle$ е) вдоль направления $\langle 1-100 \rangle$. Поток ТМГ $56 \mu\text{mol}/\text{min}$, Ширина маски между полосками $5 \mu\text{m}$.

3.3 Влияние давления в реакторе на огранку полосков при селективной эпитаксии

При выращивании вышеописанных серий образцов изменялись потоки аммиака и водорода при сохранении их суммы. Таким образом, одновременно изменялось несколько параметров : отношение V/III, парциальное давление аммиака, парциальное давление водорода, их отношение. Каждый из этих параметров может влиять на характер роста полосков.

Исходно предполагалось, что изменение огранки полосков может быть связано с изменением поверхностного покрытия атомами галлия, которое формируется в результате обратимой реакции разложения-синтеза GaN с участием водорода и аммиака, увеличивающееся возрастанием парциального давления H₂ и уменьшением парциального давления NH₃ [135]. Поэтому в следующих экспериментах этот параметр также учитывался.

В селективной эпитаксии давление в реакторе, влияющее на процессы массопереноса, считается одним из существенных параметров, определяющих ход этого процесса. В следующей серии экспериментов давление в реакторе при росте полосков менялось от 100 мбар до 500 мбар, при этом соотношение NH₃:H₂ соответственно подстраивалось таким образом, чтобы величина покрытия оставалась постоянной. Как видно по РЭМ фотографиям на рисунке 6 (показано для <1-100>, для <11-20> - трапециевидная огранка без бокового разрастания), давление на огранку полосков влияния практически не оказывает, однако заметно, и различно в зависимости от ширины маскирующего покрытия и ориентации полосков, влияет на вертикальную скорость роста полосков [A7]. Видимо, в этом в основном и проявляется влияние давления на процессы массопереноса.

3.4 Влияние добавления азота на огранку полосков при селективной эпитаксии

Следует отметить, что для всех описанных выше экспериментов для полосков ориентации $\langle 1-100 \rangle$ характерна общая закономерность: если полосок имеет прямоугольное сечение, то боковой рост отсутствует, если сечение трапециевидное, то для таких полосков наблюдается выраженный латеральный рост. Такой характер корреляции прямо противоположен литературным данным. Однако для разработки технологии управляемого селективного роста необходимо найти возможность независимого контроля огранки и скорости латерального роста полосков.

В выше описанных экспериментах вертикальные стенки и подавленный латеральный рост наблюдались при низком потоке NH_3 , высоком потоке H_2 , и, как следствие, высоком поверхностном покрытии. Наклонные стенки и быстрый рост в латеральном направлении, наоборот, наблюдались при высоком потоке NH_3 , низком потоке H_2 , и, как следствие, низком поверхностном покрытии. При использовании H_2 в качестве несущего газа при заданном давлении поверхностное покрытие однозначно связано с потоками аммиака и водорода. Разорвать эту связь можно заменой части водорода на азот. В этом случае низкое поверхностное покрытие можно реализовать и при низком потоке NH_3 . На рисунке 7 схематично показано изменение параметров процесса в нижеописанной серии экспериментов. При выращивании структуры #7 поток NH_3 совпадал с потоком NH_3 при выращивании структуры #3 (855 sccm), а покрытие, за счет замены большей части водорода на азот, поддерживалось на том же уровне, что и для структуры #1. В результате наблюдался быстрый латеральный рост полосков $\langle 1-100 \rangle$ (как у структуры #1), а боковые стенки оказались вертикальными (как у структуры #3) для узких маскирующих полос и наклонными для широких (рисунок 8) [A4].

Еще больший латеральный рост при сохранении вертикальности боковых стенок для узкой маски наблюдался при полном удалении водорода из атмосферы реактора (структура #8 на рисунок 8). При этом наблюдалась сильная непланарность боковой стенки (рисунок 8 в, е), особенно ярко выраженная для широкой маски. Тем самым, с одной стороны, подтверждается исходное предположение о существенной роли газа-носителя в развитии процесса селективной эпитаксии. С другой стороны, опровергается более общее предположение о необходимости присутствия водорода для существования анизотропии скоростей роста.

Дополнительным подтверждением существенного влияния величины потока H_2 на характер роста является изменение морфологии поверхности в описанных процессах. На рисунке 9 приведено АСМ изображение широких открытых участков структуры. Хорошо виден явный переход от равновесного роста с большой подвижностью атомных ступеней при высоком покрытии к крайне неравновесному росту, близкому к трехмерному, при нулевом покрытии.

При этом не удалось проследить однозначную зависимость между значением поверхностного покрытия и характером огранки полосков.

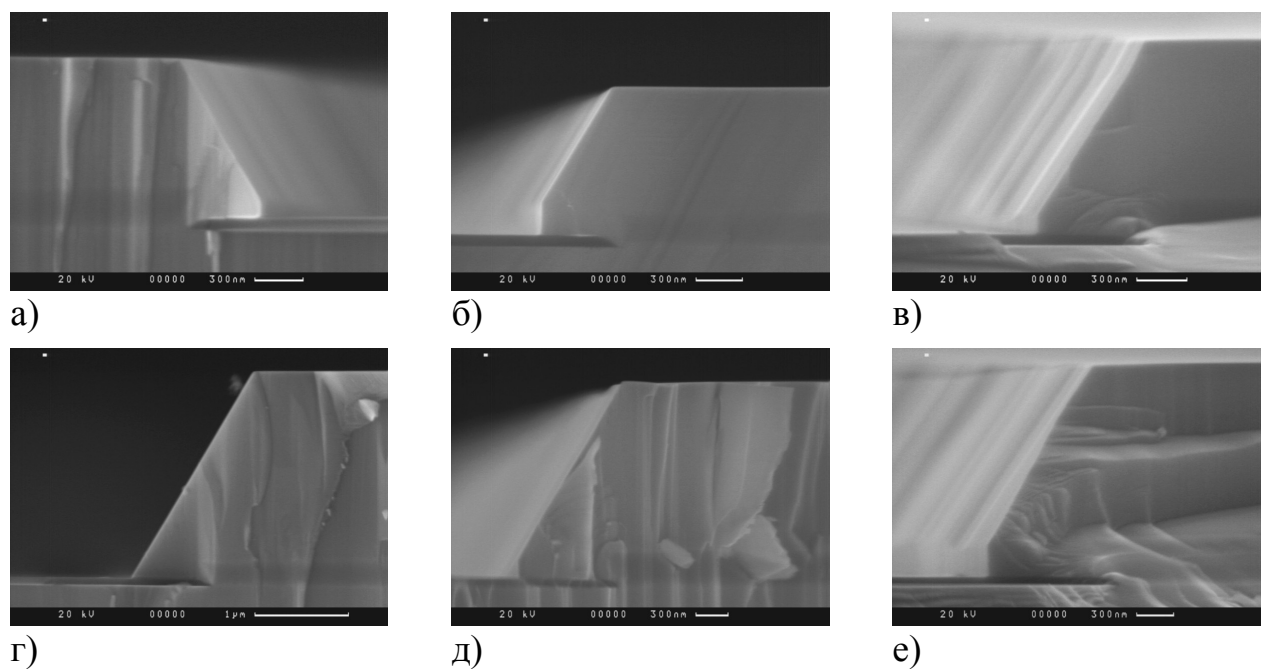


Рисунок 6. РЭМ фотографии полосков ориентации $\langle 1-100 \rangle$, выращенных при разном давлении. а) #6, ширина маски 5 мкм, 500 mbar б) #2, ширина маски 5 мкм, 200 mbar в) #5, ширина маски 5 мкм, 100 mbar г) #6, ширина маски 40 мкм, 500 mbar д) #2, ширина маски 40 мкм, 200 mbar е) #5, ширина маски 40 мкм, 100 mbar . Поток ТМГ 56 $\mu\text{mol}/\text{min}$.

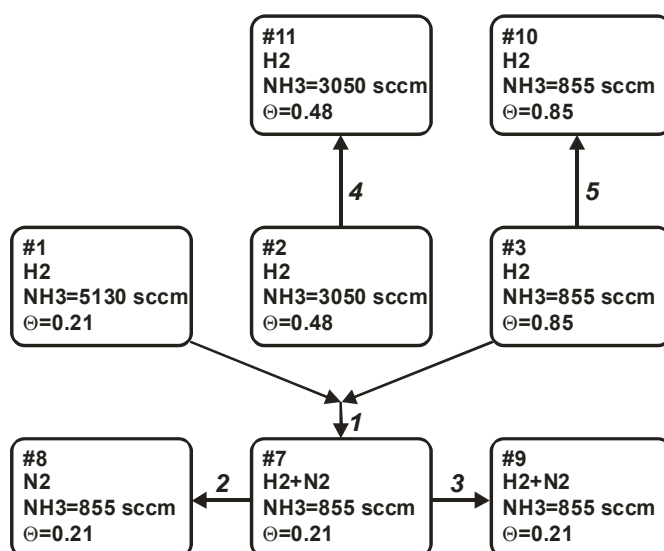


Рисунок 7. Схема изменения параметров для независимого определения влияния потоков NH₃, H₂, ТМГ на огранку полосков.

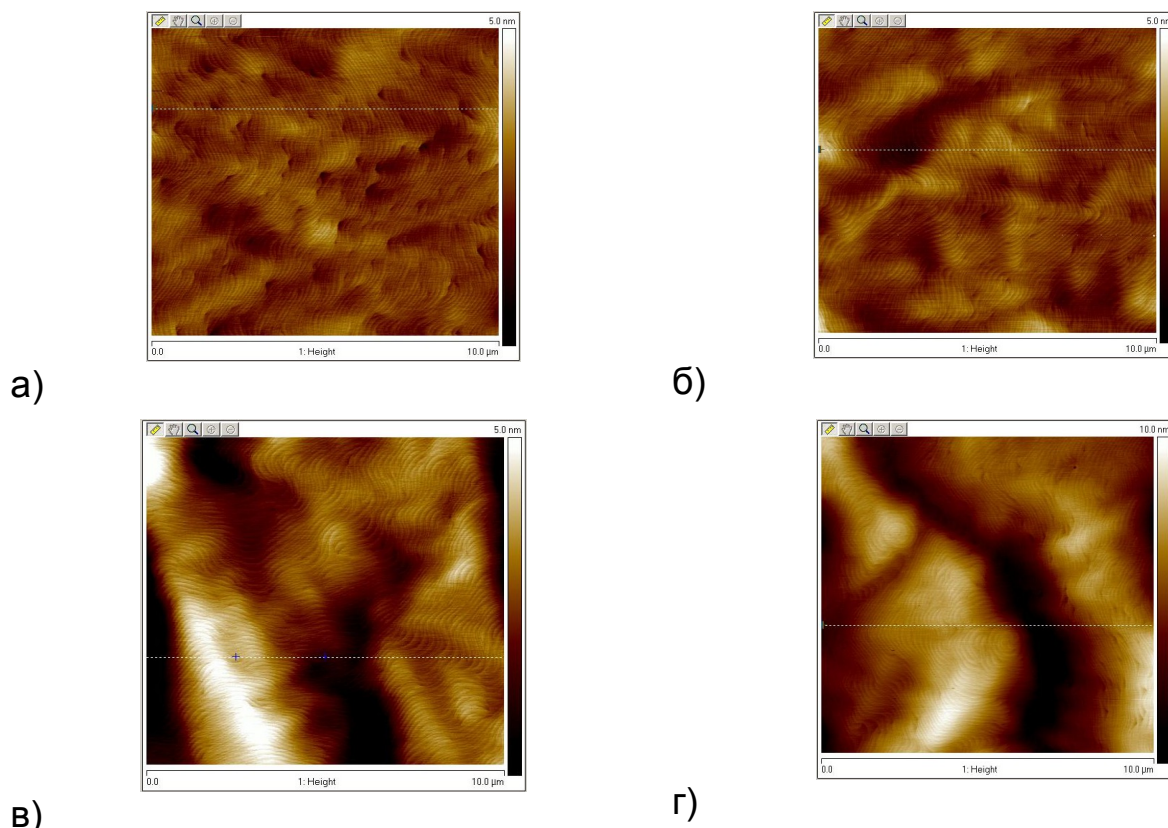


Рисунок 9. Морфология поверхности широких немаскированных областей структур, выращенных при различных соотношениях $\text{NH}_3:\text{H}_2$ а) #3 $\text{NH}_3:\text{H}_2=0.11$ б) #2 $\text{NH}_3:\text{H}_2=0.55$ в) #1 $\text{NH}_3:\text{H}_2=1.5$ г) #8 $\text{H}_2=0$

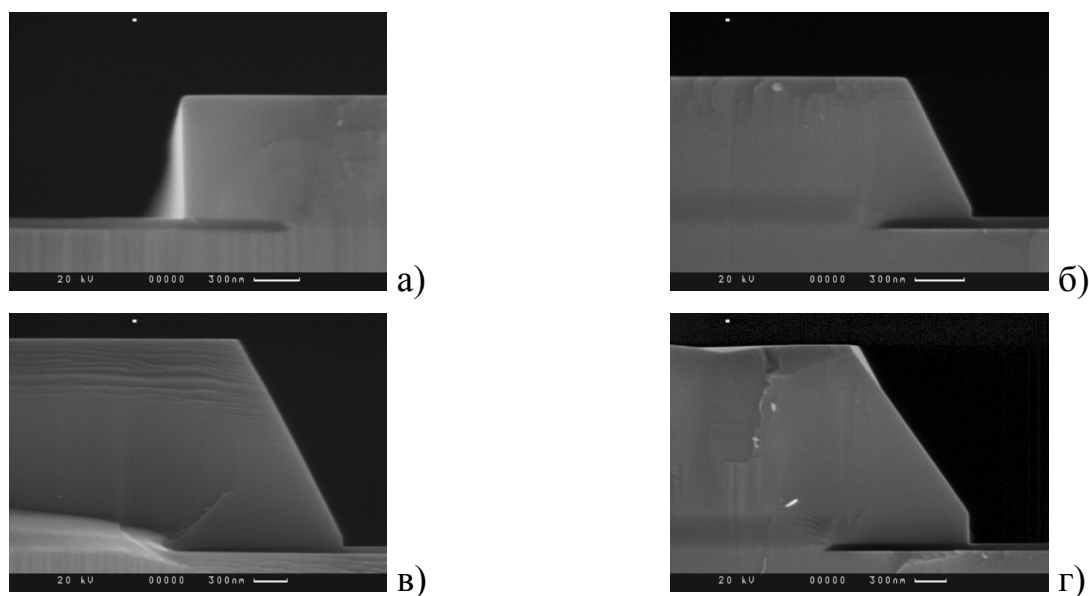


Рисунок 10. Огранка полосок, выращенных при разных потоках ТМГ а) #7, ширина маски 5 мкм, поток ТМГ 56 $\mu\text{mol}/\text{min}$ б) #9, ширина маски 5 мкм, поток ТМГ 84 $\mu\text{mol}/\text{min}$ в) #7, ширина маски 40 мкм, поток ТМГ 56 $\mu\text{mol}/\text{min}$ г) #9, ширина маски 40 мкм, поток ТМГ 84 $\mu\text{mol}/\text{min}$

3.5 Влияние потока ТМГ на огранку полосков в процессе селективного выращивания

Анализ вышеприведенных результатов показывает существенное влияние ширины маски на огранку полосков. Увеличение ширины маски приводит прежде всего к увеличению притока материала к растущим граням за счет диффузии по маске и, возможно, в газовой фазе за счет переиспарения. Более того, замена части или всего водорода на азот также, из-за разницы коэффициентов диффузии, влияет на скорость доставки материала к растущей структуре. Прямое изучение влияния потока ТМГ в реакторе на огранку полосков также подтвердило важность этого параметра. Увеличение потока ТМГ при росте с малым потоком аммиака и азот-водородной смесью в качестве газа-носителя также приводит к изменению огранки ограниченных узкой маской полосков с прямоугольной (#7) на трапециевидную (#9), (рисунок 10) [А4, А7].

Для случая широкой маски эффект противоположный и намного слабее. В то же время, при росте без добавления азота (пары структур #3 - #10) и (пары структур #2 - #11) поток ТМГ на огранку полосков практически не влияет.

3.6 Развитие огранки полосков в процессе селективного выращивания

В предыдущем разделе было показано, что огранка полосков в определенных условиях может существенно зависеть от потока ТМГ. В свою очередь, приток материала к боковым стенкам полоска меняется в процессе эпитаксии за счет увеличения ширины полосков и, соответственно, уменьшения ширины маски. Кроме того, в процессе разрастания полосков увеличивается их поверхность, что изменяет скорость притока материала на единицу площади

поверхности, причем по-разному для различных граней. Изучение развития огранки полосков во времени подтвердили эти предположения [А4, А7]. На рисунке 11 приведены РЭМ изображения структур с разным временем роста (5, 10 и 15 минут) в условиях, описанных выше для структуры #7. Таким образом, результаты всех вышеприведенных экспериментов представляют собой «снимок» развивающегося со временем процесса. Оказалось, что в общем случае огранка полоска может формироваться с прохождением промежуточных стадий роста, так что на начальной стадии (5 минут роста, маска 5 мкм) преобладает наклонная грань (11-22), тогда как в конце процесса наклонная грань исчезает и полосок приобретает прямоугольное сечение. Очевидно, что для развития приборной технологии необходимо или научиться очень хорошо контролировать это развитие, или, что лучше, найти режимы, при которых характер огранки со временем не изменяется.

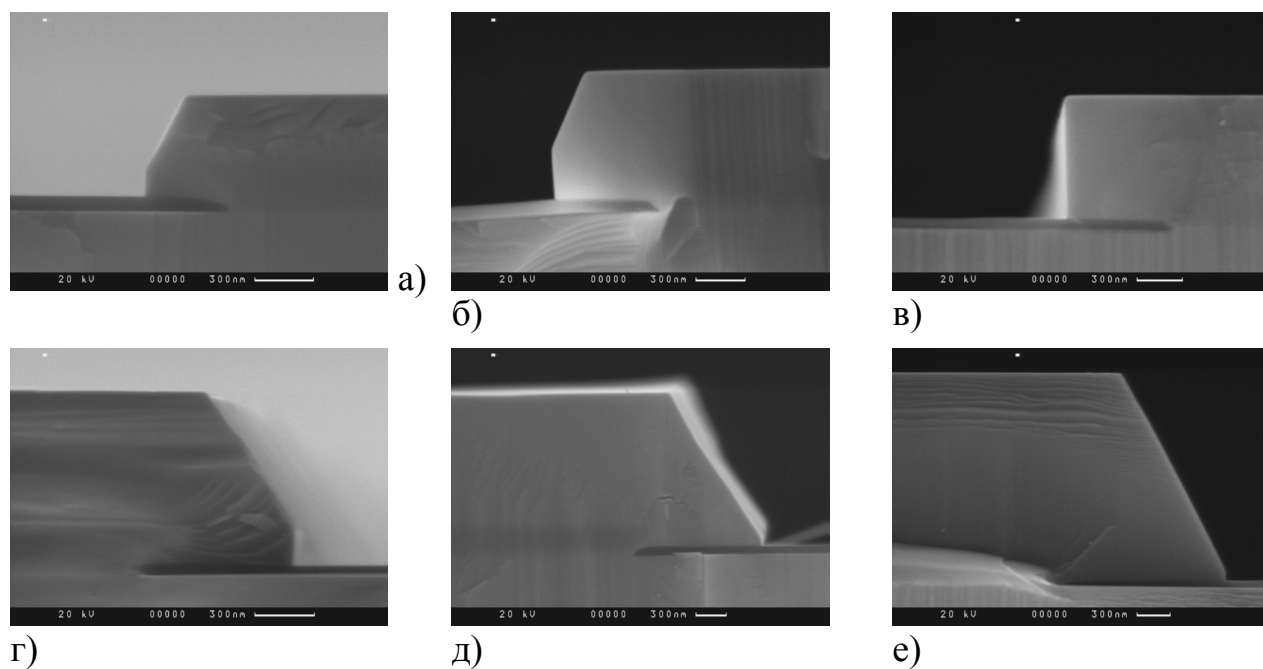


Рисунок 11. Развитие огранки полосков во времени. Условия $\text{NH}_3:\text{H}_2=0.81$, $\text{N}_2:\text{H}_2 = 6$, а) время роста 5 минут, ширина маски 5 мкм б) время роста 10 мин, ширина маски 5 мкм в) время роста 15 мин, ширина маски 5 мкм г) время роста 5 мин, ширина маски 40 мкм, д) время роста 10 мин, ширина маски 40 мкм е) время роста 15 мин, ширина маски 40 мкм [А4]

3.7 Исследование процесса диффузии атомов галлия в условиях селективной эпитаксии

В типичных условиях МОГФЭ эпитаксиальный рост протекает в диффузионном режиме, когда скорость роста лимитируется скоростью доставки материала. В том случае, если задачей является трехмерная организация материала, например, подложка локально активирована металлическим катализатором или частично маскирована, эффективность транспорта материала по подложке будет существенно влиять на характер роста формирующихся кристаллитов.

Для случая молекулярно-пучковой эпитаксии, например, было показано, что для самоорганизации нитевидных нанокристаллов (ННК) GaN необходимо повышать соотношение источников третьей и пятой группы в пользу последней, так как увеличение концентрации азота снижает диффузию галлия по поверхности и позволяет синтезировать ННК [119]. В условиях МОГФЭ наличие большого количества водорода в реакторе значительно усложняет физико-химические процессы, протекающие на поверхности подложки, так как водород участвует в обратимой реакции синтеза-разложения нитрида галлия [78]. При этом, отсутствуют измерительные методики, позволяющие с достаточным разрешением исследовать структуру поверхности растущей пленки, поэтому в литературе отсутствуют какие-либо экспериментальные данные о характерных диффузионных длинах или подвижности атомов галлия в условиях МОГФЭ, хотя есть ряд теоретических исследований, посвященных данной теме [136, 137].

В условиях селективной эпитаксии существует 2 канала доставки материала к полоску: материал может приходиться из газовой фазы либо с поверхности маски. Так как диффузионные длины в газовой фазе обычно значительно превосходят диффузионные длины по поверхности, можно предположить, что приходящий из газовой фазы материал распределен равномерно поперек всего полоска, тогда как

материал, приходящий с маски встраивается преимущественно у края полоска. (Это предположение будет подтверждено далее.) Таким образом, при достаточной ширине окна в маске можно наблюдать разницу высот полоска у края и в середине, связанную с тем, что материал с маски не доходит до середины полоска.

Для исследования диффузии атомов галлия по граням полосков использовался фотошаблон, в котором полоски располагались группами по 4, ширина окна в маске и расстояния между полосками составляли 5, 10, 20, 40 мкм. При этом окна были ориентированы вдоль направлений (11-20) и (1-100). Подробнее описание шаблона приведено в главе 2.

Всего было выращено 4 структуры в различных режимах. Условия роста структур приведены в таблице 1. На рисунке 12 приведены нормированные по высоте профилограммы полосков структур 1-3, соответственно, для полосков, ориентированных вдоль направления $\langle 11-20 \rangle$, когда боковой рост подавлен. Профили также сдвинуты по горизонтали таким образом, чтобы совместить левый верхний угол полосков. На каждом рисунке приведены профили полоски с разной шириной окна в маске, при этом расстояние между полосками составляло 40 мкм. На рисунке 12г приведены нормированные по высоте полоски с окном в маске 40 мкм и расстоянием между полосками 40 мкм структур 1-3. Из рисунка видно, что во-первых, угол наклона нормированного профиля полоска не зависит от геометрических размеров шаблона и определяется только эффективностью диффузии материала, приходящего с маски. Во-вторых, на последнем рисунке видно, что уменьшение количества водорода в реакторе и замена его на азот приводит к ухудшению диффузии материала по верхней грани полоска, что выражается в увеличении угла наклона профиля полоска [A12].

Таблица 1

Номер структуры	NH ₃ , мл/мин	H ₂ , мл/мин	N ₂ , мл/мин
Структура 1	855	7770	-
Структура 2	3050	5500	-
Структура 3	855	1050	6670
Структура 4, первая стадия	855	7770	-
Структура 4, вторая стадия	3050	5500	-

Последняя структура серии растилась в двухстадийном режиме. В начале рост происходил при большом потоке водорода и низком потоке аммиака в течение трех часов, что позволило сформировать полосы с вертикальными стенками (11-20). Затем поток водорода был снижен, а поток аммиака повышен. В результате на РЭМ-изображении (рисунок 13) структуры видно, что ширина полоска в верхней его части становится больше, чем в нижней. Таким образом, при снижении потока водорода и увеличении потока аммиака ухудшается также транспорт материала по грани (11-20).

На рисунке 14 приведены нормированные профилограммы, снятые со всего шаблона для полосков, ориентированных вдоль направления (1-100), когда боковое разрастание отсутствует и полосок всегда имеет трапециевидное сечение. На рисунке красным отмечена группа полосков с расстоянием между ними 5 мкм и окном в маске 5 мкм. Синим показана группа с шириной окна в маске 10 мкм и расстоянием между полосками 20 мкм, зеленым обозначены полоски с шириной окна в маске 40 мкм и расстоянием между полосками 40 мкм. Наибольшим отношением ширины маски к ширине полоска (степень заполнения) обладают полоски в группе 1. На рисунке 14 отчетливо видно, что в области 2 высота

полосков в группе монотонно уменьшается, несмотря на одинаковые окна в маске и расстояния между полосками. Таким образом, влияние широкой маски группы 1 сказывается не только на ограничивающих ее полосках, но и на несколько полосков дальше. Более того, в данном эксперименте можно говорить о транспорте материала на расстояния порядка нескольких тысяч микрон (миллиметров), так как и в следующих группах высота полосков продолжает монотонно уменьшаться. Если учесть, что при этом каждый отдельный полосок в этой группе имеет минимум высоты в середине, становится понятно, что транспорт дополнительного материала к дальним полоскам осуществляется в газовой фазе, а не по поверхности подложки. Таким образом, существенная часть материала, оседающего на маску, переиспаряется обратно в газовую фазу. При этом увеличение ширины полосков в группе приводит к уменьшению расстояния, на котором заметно влияние широкой маски (область 3).

Сравнив все три рисунка, можно видеть, что снижение потока водорода и его последующая замена на азот приводят также и к ухудшению транспорта материала в газовой фазе. В области 1 увеличивается разница высот крайних и средних полосков в группе, в области 2 третьей структуры наблюдается ступенчатое изменение высоты соседних групп полосков, в области 3 высота полосков в группе практически не меняется, что говорит о том, что полоски растут в одинаковых условиях и не чувствуют несимметричности шаблона слева и справа. Такой эффект может быть связан как с ухудшением диффузии в газовой фазе, так и с уменьшением количества переиспаряемого материала с маски. С ухудшением диффузии в газовой фазе при снижении потока водорода также связано уменьшение общего притока материала к подложке, что приводит к уменьшению высоты всех полосков на шаблоне.

Проведенные эксперименты позволяют сделать несколько предположений о причинах формирования огранки полосков в различных режимах.

Для полосков, ориентированных вдоль направления $\langle 1-100 \rangle$, огранка

определяется соотношением скоростей роста трех граней: (0001), (11-20) и (11-22). При этом для граней (0001) и (11-20) известно, что в случае сплошного роста на подложках сапфира ориентации (0001) и (101-2), соответственно, их скорости роста совпадают в широком диапазоне условий. Скорость роста грани (11-22) на данный момент невозможно измерить прямым методом из-за отсутствия соответствующих подложек. Кроме того, известно, что переход в кинетический режим роста для нитрида галлия ориентации (0001) происходит при температуре порядка 600°C, хотя эта температура может незначительно меняться в зависимости от атмосферы реактора.

Таким образом, анизотропия скоростей роста по крайней мере граней (0001) и (11-20) должна определяться различным количеством материала, приходящего на эти грани. На рисунке 15 снова приведены РЭМ-изображения образцов, выращенных при различной атмосфере реактора. Хорошо видна корреляция между увеличивающимся латеральным разрастанием и ухудшающейся диффузией при снижении потока водорода и его последующей замене на азот. Таким образом, можно сделать вывод, что увеличение латеральной скорости роста полосков вызвано тем, что приходящий с маски материал встраивается преимущественно в боковые грани из-за ухудшения диффузии по граням.

Возможность управления соотношением вертикальной и латеральной скоростей роста кристаллитов оказывается чрезвычайно важной как в случае организации трехмерного роста (например, рост нитевидных нанокристаллов), так и в том случае, когда необходимо подавлять развивающиеся неоднородности для получения планарных слоев с низкой шероховатостью поверхности [138].

Скорость роста наклонной грани (11-22) также увеличивается при ухудшении диффузии при изменении атмосферы реактора, что говорит о том, что эта грань растет также в диффузионном режиме. Однако при использовании азота в качестве несущего газа для случая узкой маски скорость роста вертикальной грани оказывается меньше, а в случае широкой маски наоборот больше

наклонной. Можно предположить, что в этом случае изменение соотношения скоростей может быть вызвано изменением соотношения количества материала, приходящего с маски и из газовой фазы. В случае узкой маски скорость роста наклонной грани в основном определяется материалом, приходящим из газовой фазы, тогда как вертикальная грань растет в основном за счет материала с маски. В случае широкой маски материала с нее приходит значительно больше, в результате увеличивается скорость роста ближайшей к маске вертикальной грани.

Приведенная методика может быть использована также для исследования диффузионных процессов в любых других режимах роста, где не происходит осаждения на маске.

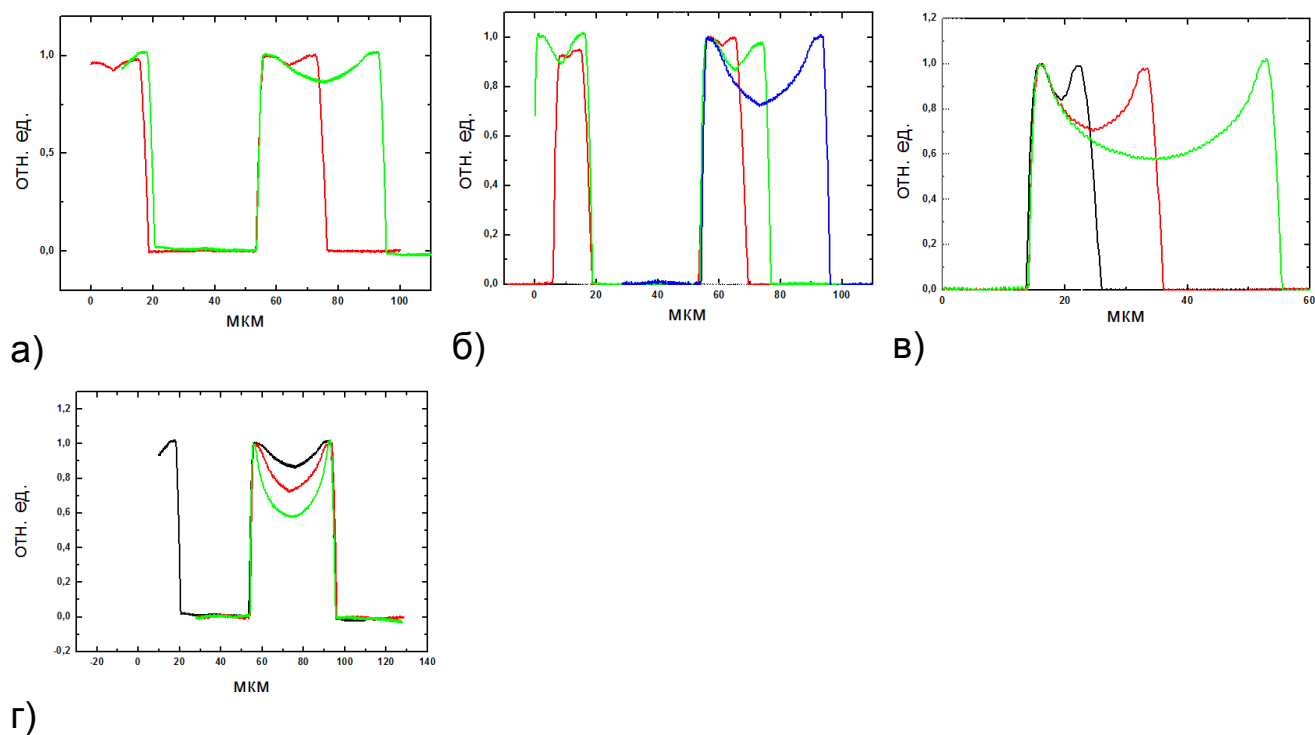


Рисунок 12. Нормированные профилограммы структур, выращенных в режимах с различным составом атмосферы реактора а) структура 1, профили полосков с шириной окна в маске 40 мкм и 20 мкм б) структура 2, профили полосков в ширине окна в маске 40 мкм, 20 мкм и 10 мкм в) структура 3, профили полосков с шириной окна в маске 40 мкм, 20 мкм, 10 мкм г) структуры 1, 2, 3, профили полосков с шириной окна в маске 40 мкм [А12]

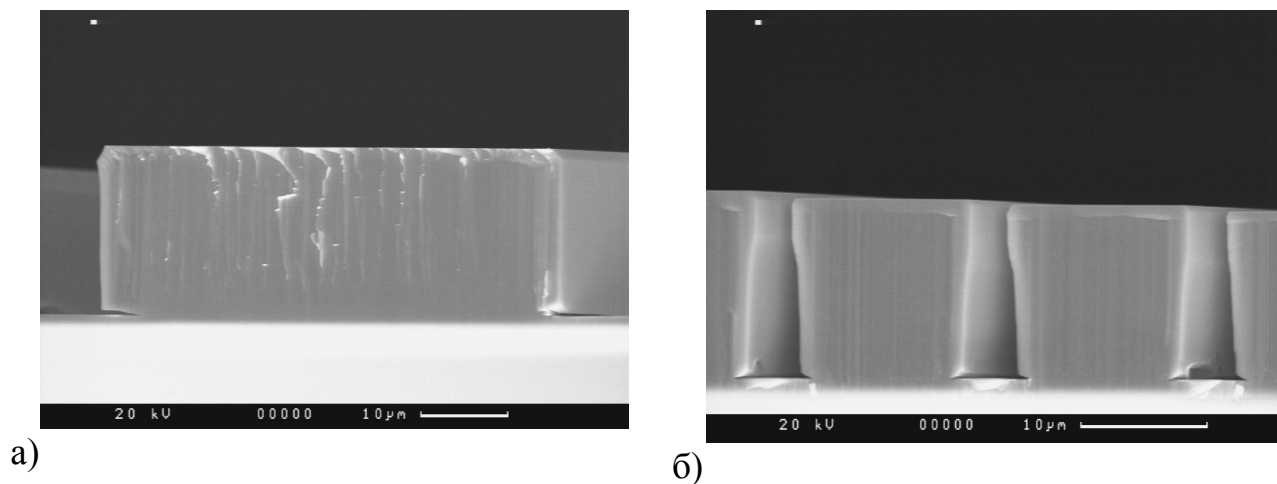


Рисунок 13. РЭМ изображение структуры, выращенной в двухстадийном режиме, во время роста первой стадии сформированы полоски с вертикальными стенками, во время роста второй стадии увеличено соотношение $\text{NH}_3:\text{H}_2$ для наблюдения диффузии на боковых стенках а) ширина маски 40 мкм б) ширина маски 5 мкм [А12]

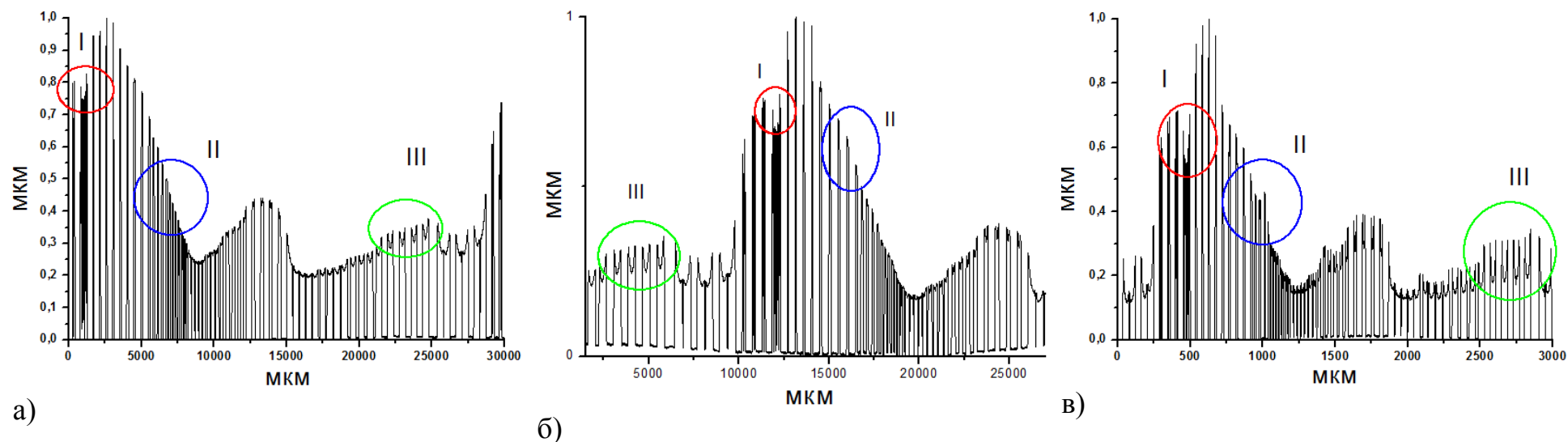
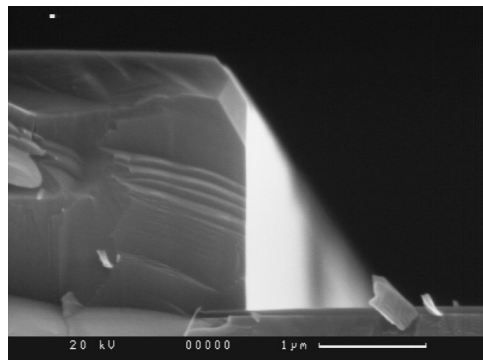
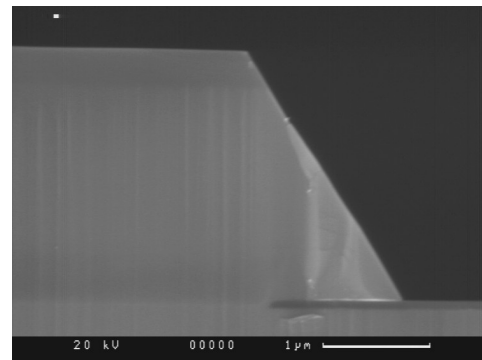


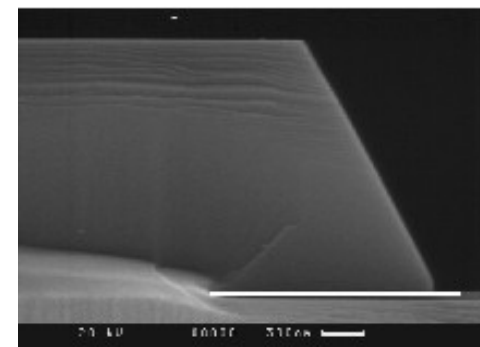
Рисунок 14. Профилограммы структур, выращенных в различных режимах а) структура 1 б) структура 2 в) структура 3
 Красным обозначена группа полосков с шириной маски 5 мкм и шириной окна в маске 5 мкм, синим обозначена группа полосков с шириной маски 20 мкм и шириной окна в маске 10 мкм, зеленым обозначена группа полосков с шириной маски 40 мкм и шириной окна в маске 40 мкм.



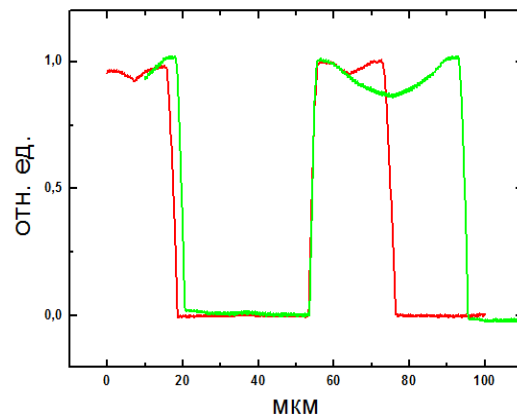
а)



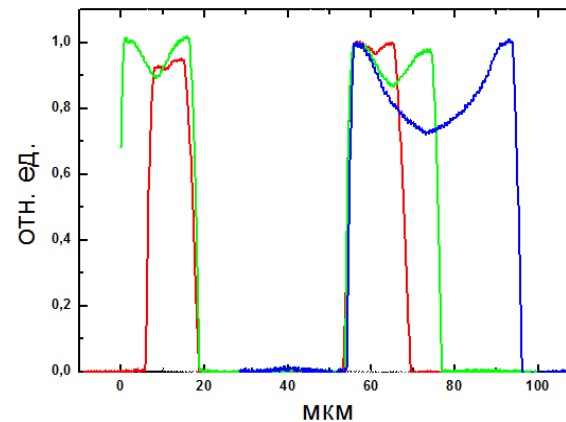
б)



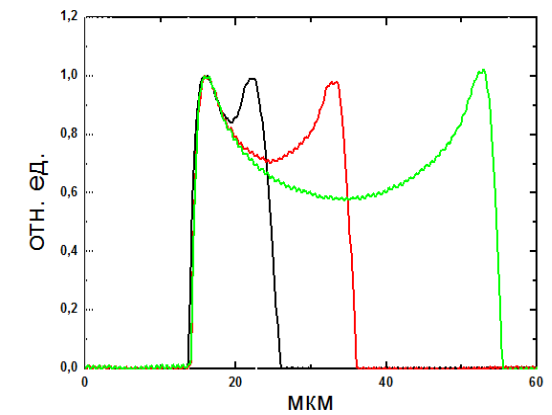
в)



г)



д)



е)

Рисунок 15 Корреляция между увеличивающимся латеральным разрастанием и ухудшающейся диффузией при снижении потока водорода и его последующей замене на азот, РЭМ изображения приведены для полосков, ориентированных вдоль направления $\langle 1-100 \rangle$, профили приведены для полосков, ориентированных вдоль направления $\langle 11-20 \rangle$ а) РЭМ изображение структуры 1; б) РЭМ изображение структуры 2; в) РЭМ изображение структуры 3; г) профиль структуры 1; д) профиль структуры 2; е) профиль структуры 3; а)→в): увеличение латерального разрастания; г)→е): ухудшение диффузии

3.8 Исследование процесса селективной эпитаксии на *a*-GaN

На сегодняшний день основным способом получения неполярного *a*-GaN является рост на подложках сапфира ориентации (101-2), при этом для снижения плотности дислокаций как правило используется эпитаксиальное латеральное разращивание. Поэтому в данной работе также исследовались особенности процесса селективной эпитаксии на подложках сапфира с предварительно осажденным слоем *a*-GaN.

При росте на *a*-GaN для получения ELOG структур, как правило, используют полосы, ориентированные вдоль направления *m*, то есть перпендикулярная оси *c* нитрида галлия. Однако в работе [139] было показано, что латеральное разрастание на *a*-GaN может быть реализовано и при других ориентациях полосков. Однако, для формирования ELOG структур нестандартные ориентации полосков не использовались и развития данные исследования не получили. Поэтому была проведена серия экспериментов для изучения влияния ориентации полосковых окон на характер процесса селективной эпитаксии и возможности формирования ELOG структур.

Все образцы в данной серии были выращены с использованием водорода в качестве несущего газа. Используемый шаблон позволил исследовать характер роста полосков, ориентированных вдоль следующих направлений: 0, 7.5, 15, 30, 45, 82.5, 90. При этом 0 соответствует направлению (0001), 90 соответствует направлению (1-100). Ширина маскирующего покрытия между полосками составляла 5, 10, 20, 40 микрон для каждого направления. Подробнее шаблон описан в главе 2.

Изучение образцов с помощью растровой электронной микроскопии показало, что в том случае, если полосок ориентирован строго поперек оси *c*,

наблюдается хорошо известный характер разрастания – латеральный рост происходит в направлении (0001) , а в противоположном $(000-1)$ рост подавлен. В сечении полосок представляет собой прямоугольник (рисунок 16 а). Малая разориентация полоска всего на 7.5 градусов принципиально меняет характер роста – латеральный рост становится примерно одинаковым в обоих направлениях (рисунок 17 б). При разориентации 15 градусов этот характер роста сохраняется, однако, дальнейшее увеличение угла снова снова приводит к изменению характера роста: снижается скорость в направлении проекции оси (0001) на плоскость поперечного сечения полоска, на соответствующей боковой стенке формируется наклонная фаска, а скорость роста противоположной грани полоска возрастает (рисунок 16 ж-з). Такой характер роста сохраняется до разориентации 82.5 градуса включительно (7.5 градусов от направления вдоль оси c). Максимальная ширина полоска наблюдается при ориентации окна под углом 45 градусов. Последнее изменение угла разориентации снова влечет за собой изменение формы полоска на трапециевидную форму с ограниченным боковым разрастанием (рисунок 16 к).

Таким образом, как минимум 2 из трех резких изменений характера анизотропии роста наблюдаются при смене ориентации полоска от точной к малой разориентации [А6]. Скорее всего это объясняется увеличением плотности атомных ступеней на боковых гранях полоска. Если при точной ориентации поперек оси c (вдоль направления m) разница в скоростях роста (0001) и (-0001) граней обусловлена разницей в их свойствах, то при малой разориентации резко возрастающая плотность ступеней на гранях (0001) и $(000-1)$ настолько увеличивает эффективность встраивания материала, что скорости роста становятся одинаковыми.

Еще одно подтверждение влияния плотности атомных ступеней на характер роста полосков дает изучение эффекта разориентации исходной подложки. Несколько эпитаксиальных процессов было проведено одновременно на двух

слоях a -GaN с полосковыми масками поперек оси c , один из которых имел разориентацию только на 0.3 градуса относительно оси c (то есть поперек полоска), а другой, дополнительно, еще и на 1.5 градуса поперек оси c (то есть вдоль полоска). Дополнительная разориентация приводит к увеличению плотности атомных ступеней на верхней грани полоска, что существенно увеличивает скорость его роста вверх и снижает вбок. Суммарная скорость набора материала, определяемая площадью поперечного сечения полоска, при этом сохраняется. Геометрические параметры этих пар полосков приведены в таблице 2, РЭМ фотографии полосков для одной из пар структур показаны на рисунке 17.

Таблица 2

№	Т	Поток NH ₃	Длительность процесса	Разориентация вдоль полоска			
				0		1.5 градуса	
				W, μm	H, μm	W, μm	H, μm
1	1045°C	75 sccm	11.5 мин	8,2	2,27	7,5	2,9
2	1065°C	150 sccm	11.5	10.8	2.05	9	2.3
3	1085°C	75 sccm	35 мин	11.5	4.8	9.2	7

Необходимо добавить, что при росте на c -GaN физика этих эффектов, в целом, аналогична. При росте на c -GaN в промежуточных ориентациях также образуются наклонные фаски, образованные теми же медленно растущими гранями, что и наклонные фаски при росте на a -GaN. Однако в случае a -GaN противоположные грани полоска имеют разную полярность, что и приводит к сложному характеру наблюдаемых зависимостей.

Как показано на рисунке 18, для всех ориентаций полосков (за исключением точной ориентации вдоль оси c) возможно срастание полосков в a -GaN ELOG процессе.

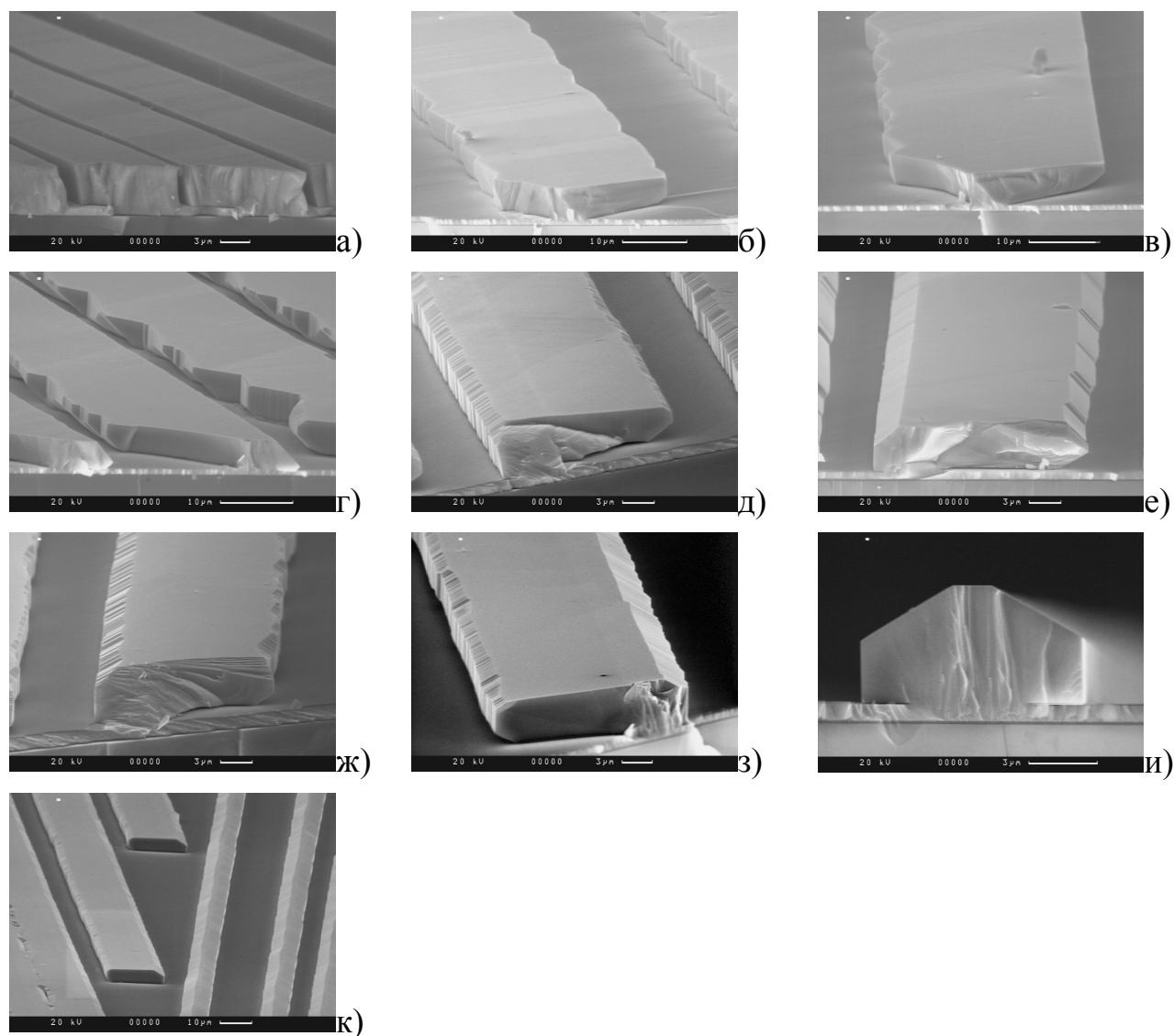


Рисунок 16. РЭМ изображения полосок, синтезированных на α -GaN, разориентация относительно оси c а) 90° б) 82.5° в) 75° г) 60° д) 45° е) 30° ж) 15° з) 7.5° и) 0° к) сравнение полосок, ориентированных вдоль оси c и под 7.5° к ней. Для полосок а), д), е), ж) проекция оси c на плоскость рисунка ориентирована влево, для остальных — вправо [А6]

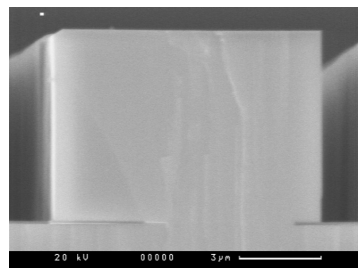
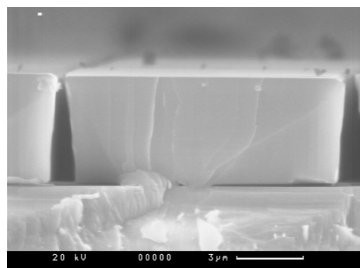


Рисунок 17. РЭМ полосок, выращенных при различной разориентации GaN вдоль направления полоска: точно — слева, на 1.5° — справа.

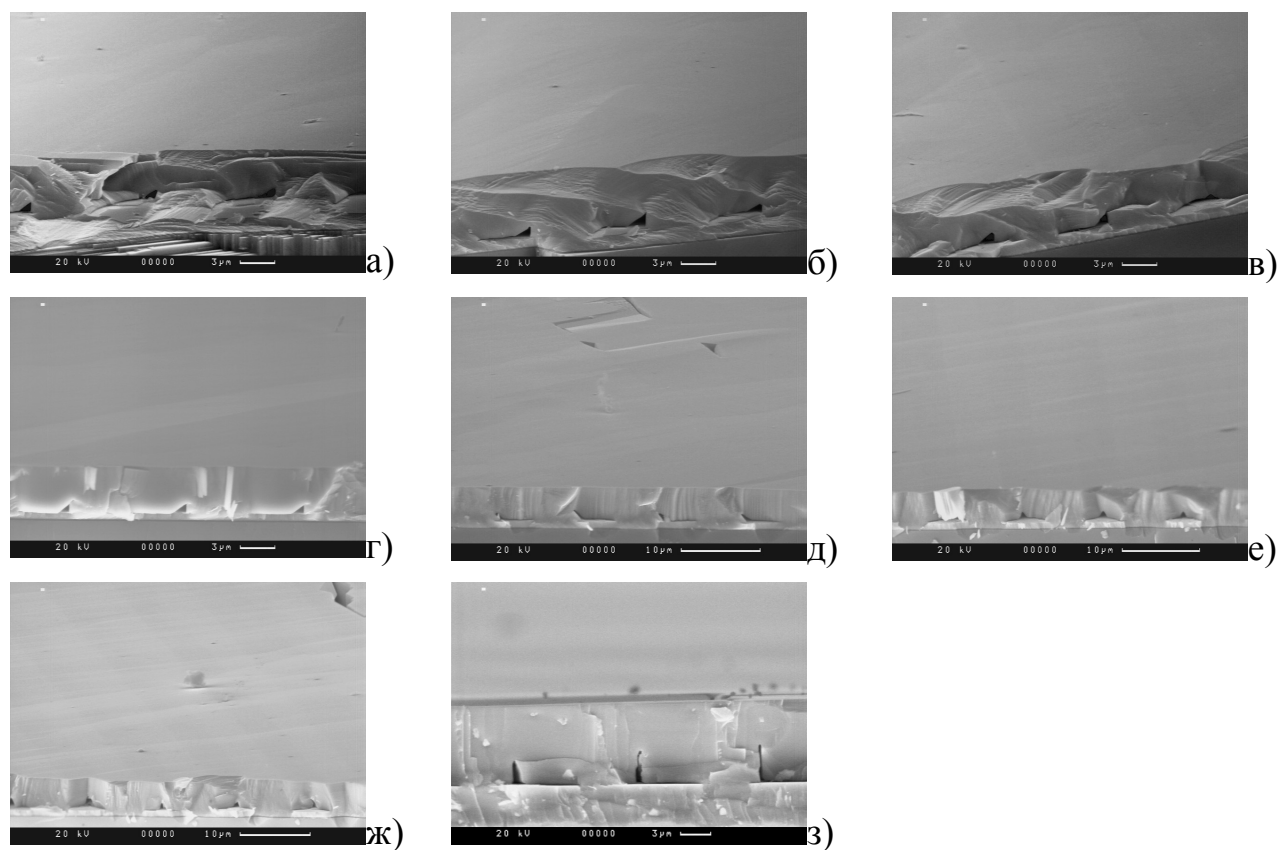


Рисунок 18. Рис 10. РЭМ часто расположенных полосков на а-GaN в зависимости от их разориентации относительно оси с. а) 7.5° б) 15° в) 30° д) 45° е) 60° ф) 75° г) 82.5° з) 90°

3.9 Двойной перекрестный ELOG процесс

Стандартный одинарный ELOG процесс, позволяет получать планарные эпитаксиальные слои с пониженным уровнем дефектов в латерально разрощенных областях над маской, при этом над окном в маске плотность прорастающих дислокаций наследуется из нижележащего слоя. Для дальнейшего повышения качества материала может быть использован второй ELOG процесс, так что маска второго слоя располагается над окнами в маске первого слоя [140]. Технологическая трудность такого подхода обусловлена необходимостью фотолитографии с прецизионным совмещением, что значительно увеличивает затраты на производство приборов. Если использовать полски, ориентированные под некоторым углом к оси [0001] при ELOG на a-GaN, то улучшение материала может быть достигнуто без сложного литографического совмещения.

На рисунке 19 показаны традиционно используемая (поперек оси c) и 45-ти градусные ориентации полосков относительно кристаллографических осей GaN. В этом случае направления 2 и $2'$ полностью эквивалентны, поэтому после проведения ELOG процесса с полосковой маской, ориентированной, например, вдоль направления 2 можно провести второй ELOG процесс с полосками маски, ориентированными вдоль направления $2'$. Тогда прорастающие дислокации будут выходить на поверхность только в тех областях, где находятся пересечения окон первого и второго ELOG процессов. При ширине полосков маски $5 \mu\text{m}$ и ширине окон $3 \mu\text{m}$ доля дефектного материала на поверхности при одностадийном процессе составляет порядка 35-40% ($3/(5+3)$), а при двухстадийном уменьшается до 14%. Описанный процесс может быть назван «двойной перекрестный a-GaN ELOG». Для его выполнения совмещение при фотолитографии не требуется, а невысокие требования к точности ориентации полосков позволяют проводить ее относительно базового среза подложки. Важно отметить, что возможна реализация двойного перекрестного ELOG процесса при любых исследованных в

данной работе промежуточных ориентациях полосков, отличных от c - и m -направлений, однако, преимущество использования полосков ориентации 45° состоит в наиболее высокой скорости латерального роста, что, соответственно, уменьшает время эпитаксиального процесса.

На рисунке 20 приведены РЭМ фотографии эпитаксиальных структур, выращенных методом двойного перекрестного a -ELOG процесса на установке AIX2000HT на двухдюймовой подложке [A2, A13]. Хорошо заметно устойчивое срастание полосков первого и второго ELOG-слоев, при этом из-за наклона боковых стенок, характерного для промежуточных ориентаций, уменьшаются размеры щелей между сросшимися полосками, тогда как в ELOG процессе с полосками стандартных ориентаций (как на c -GaN, так и на a -GaN при ориентации полосков поперек оси (0001)) вертикальные стенки срастаются только в верхней части, что приводит к формированию высоких щелей между полосками.

Согласно данным АСМ исследования в областях латерального разраствания таких структур шероховатость поверхности (RMS) не превосходит меньше 1 nm, что говорит о высоком качестве материала (рисунок 21 f), что также подтверждается исследованиями ФЛ и Рамановского рассеяния (рисунок 21 ,).

С использованием разработанного подхода двойного перекрестного ELOG были выращены светодиодные структуры зеленого диапазона (500-510 nm) (рисунок 22 б). Эффективность ФЛ таких структур ниже, чем у выращенных в полярной плоскости (0001) по хорошо освоенной технологии, однако, при этом существенно выше, чем у аналогичных структур, выращенных на a -GaN без использования ELOG технологии, что говорит о меньших потерях при безызлучательной рекомбинации [A13] (рисунок 22 а). Аналогичные результаты наблюдались для спектров ЭЛ.

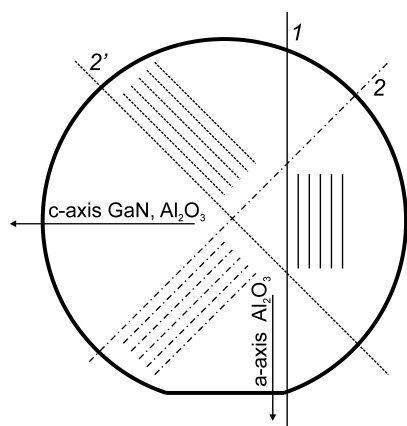


Рисунок 19. Направления полосков для ELOG процесса на поверхности a-GaN при обычной ориентации (1) и под 45 градусов к оси c-GaN (2, 2').

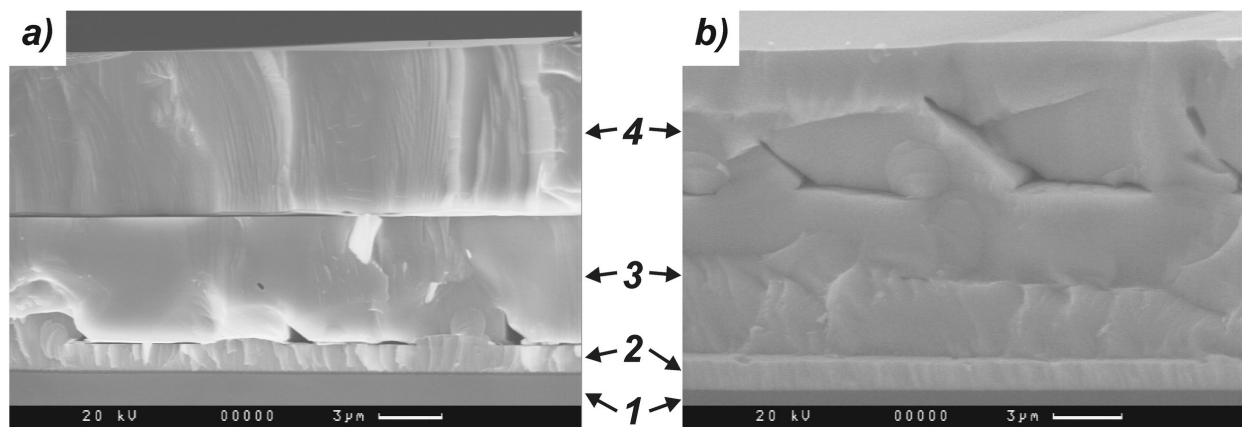
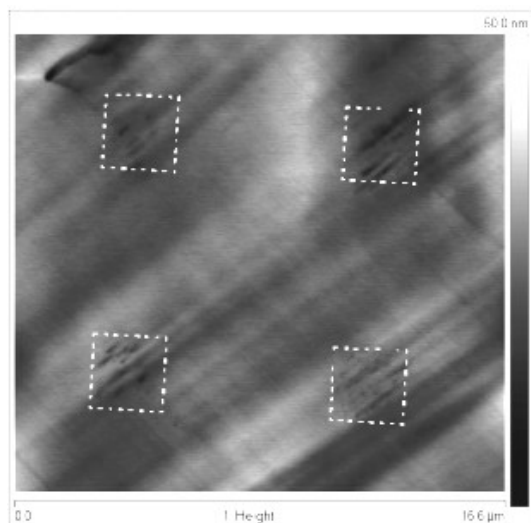
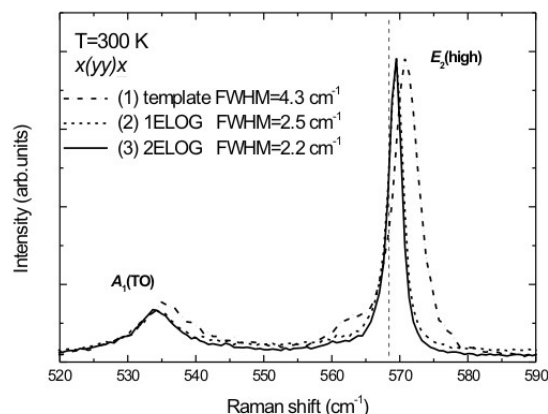


Рисунок 20. РЭМ фотографии двойной перекрестный a-GaN ELOG структуры, расколотой поперек полосков первого (a) и второго (b) ELOG слоев. 1 – Подложка r-Al₂O₃; 2 – Первый эпитаксиальный слой a-GaN; 3 – Первый ELOG слой; 4 – Второй ELOG слой

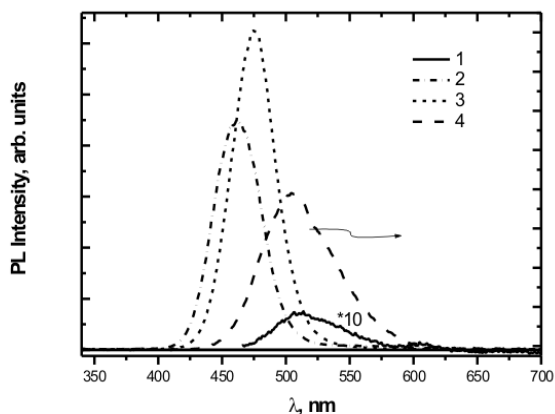


а)

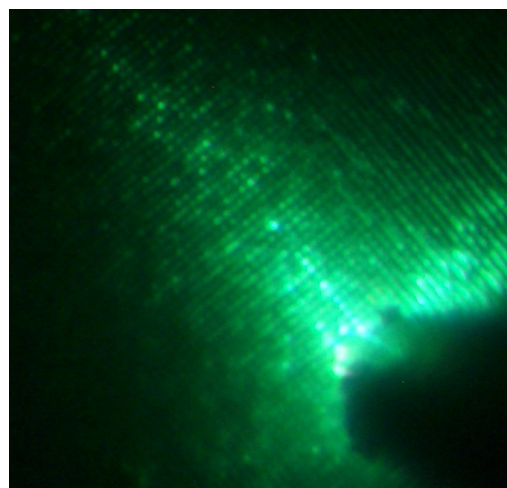


б)

Рисунок 21. а) АСМ изображение поверхности двойной перекрестной а-GaN ELOG структуры. Области выхода дислокаций на пересечениях окон масок первого и второго ELOG отмечены пунктирными квадратами. б) Рамановские спектры, снятые с высоким пространственным разрешением, со слоя а-GaN (1), одиночного 45-градусного а-GaN ELOG (2) и двойного перекрестного 45-градусного а-GaN ELOG (3). Положение $E_2(\text{high})$ моды ненапряженного GaN показано пунктирной линией.



а)



б)

Рисунок 22. а) Спектры ФЛ (1-3) и ЭЛ (4) неполярных InGaN/GaN структур, выращенных на: 1 – слое а-GaN 2 – одиночном 45-ти градусном а-ELOG 3, 4 – двойном перекрестном а-ELOG б) микрофотография InGaN/GaN светодиодной структуры, выращенной на двойном перекрестном а-GaN ELOG, при электролюминесценции.

3.10 Исследование легирования и полосковые светодиоды

Эксперименты по выращиванию полосковых светодиодных структур были начаты с использованием фотошаблона с малой шириной маскирующих полос, так что после образования полосков треугольного сечения отсутствовала свободная маска, а поверхность образца целиком состояла из наклонных граней ориентации (11-22), что исключало эффект конкуренции различных граней (рисунок 23). На рисунке 23 также приведены спектры фото- и электролюминесценции эпитаксиальных структур, выращенных на планарном GaN и на GaN полосках, ориентированных вдоль направления (11-20), с активной областью на основе квантовых ям InGaN/GaN. Хорошо видно, что вхождение индия в наклонные стенки подавлено.

Эксперименты по формированию полосковых структур с p-n переходами при большой ширине маски выявили существенные проблемы, вызванные притоком материала с маски на боковые грани и их конкуренцией с горизонтальной гранью. В первой серии экспериментов исследовалось влияние атмосферы реактора на формирование p-типа на различных гранях легированных кремнием мезаполосков. Как было показано выше, изменяя соотношение аммиака и водорода, можно получать полоски с вертикальными (11-20) или наклонными (11-22) боковыми гранями. Таким образом, ориентация полосков вдоль направления (1-100) позволяет изучать вхождение магния в три различные кристаллографические плоскости: (0001), (11-20) и (11-22).

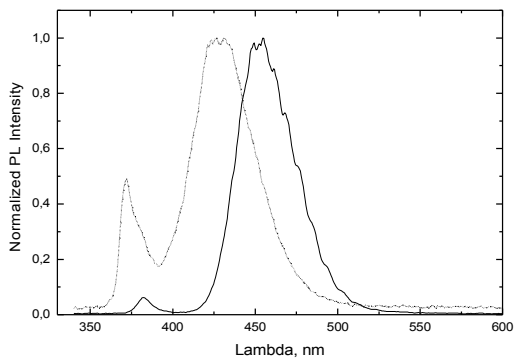
Всего в данной серии были выращены 4 структуры. На первом этапе во всех четырех структурах были выращены полоски n-типа проводимости, при этом в первых двух из них полоски имели трапециевидное сечение с боковыми гранями (11-22) и верхней гранью (0001), в третьей и четвертой структуре полоски огранились вертикальными боковыми гранями (11-20) и верхней гранью (0001). Далее при росте p-тип первой и третьей структур в качестве несущего газа

использовался азот, а во второй и четвертой структуре - водород. Параметры структур приведены в таблице 3. На рисунке 24 приведены РЭМ изображения исследуемых структур. Из рисунка видно, что при росте в атмосфере азот-аммиака на всех исследуемых гранях (11-20), (11-22) и (0001) формируется р-тип, однако на верхней грани (0001) при этом возникают дефекты морфологии. Если же в качестве несущего газа использовался водород, то р-тип формировался только на гранях (0001) и (11-20). При этом изменением других параметров, таких как поток триметилгаллия, поток аммиака, температура подложкодержателя, не удалось подавить образование v -дефектов на верхней (0001) грани при росте в атмосфере азот-аммиака. Таким образом, в случае трапециевидного полоска n -типа не удалось подобрать режим роста, позволяющий сформировать р-тип проводимости одновременно на верхней и боковой гранях. Поэтому далее для реализации светодиодной структуры были выбраны полоски с вертикальными боковыми стенками.

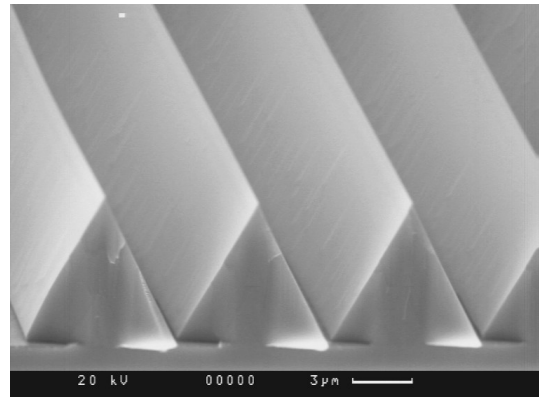
В следующих экспериментах были выращены прототипы светодиодной структуры на свободных кристаллах GaN [A8]. Для этого использовались пары близкорасположенных окон, таких, что расстояние между полосками в такой паре было больше расстояния между парами. В режиме роста, обеспечивающем высокую скорость вертикального роста, были синтезированы полоски прямоугольного сечения высотой до 100 мкм и шириной до 30 мкм, которые срастались между собой у вершины, до вершины между полосками сохранялась щель. Далее на такой паре полосков выращивалась активная область на основе квантовых ям InGaN/GaN, слой GaN p -типа и напылялись контакты к нему. За счет того, что между полосками сохранялась щель, а сами полоски соединялись с подложкой в узкой полосе порядка 10 мкм, их можно было легко расщеплять и отделять от подложки, за счет чего можно было организовать вывод n -контакта. Технологическая последовательность приведена на рисунке 25 а. Электрический контакт с n -GaN не напылялся. Использовался игольчатый зонд или металлический держатель (рисунок 26 а). Несмотря на точность контакта,

благодаря высокой проводимости n-GaN и его большой толщине, ток равномерно растекался по всей площади p-n перехода. РЭМ фотографии светодиодной структуры на свободном полосковом кристалле приведены на рисунке 25 б, оптическая фотография, спектр электролюминесценции и вольт-амперная характеристика структуры– на рисунке 26.

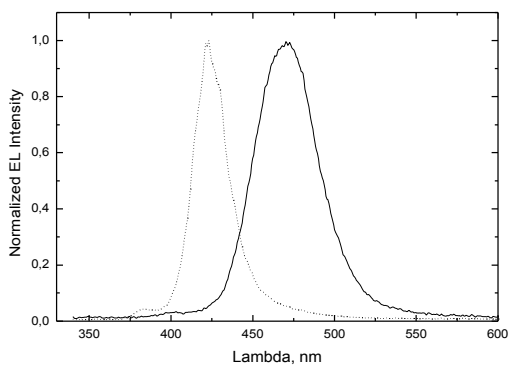
Таким образом, проведенное исследование позволило определить условия роста а также геометрию полосковой структуры, позволяющие синтезировать p-n переходы на всей свободной поверхности полоска. С использованием полученных результатов на грани (11-20) и (0001) была синтезирована светодиодная структура, измерена ее вольт-амперная характеристика и спектр электролюминесценции.



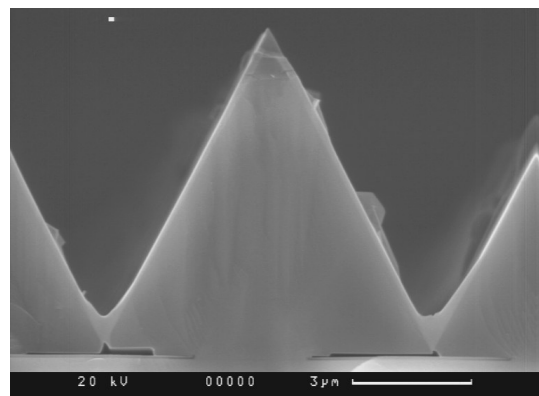
а)



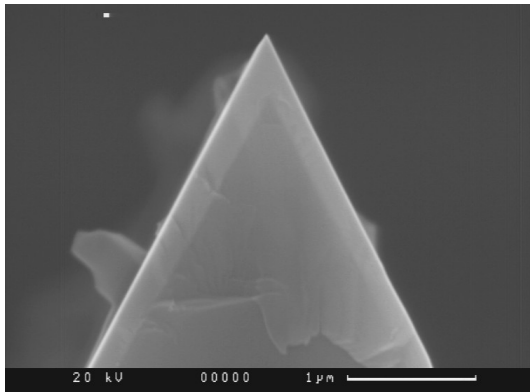
б)



в)



г)



д)

Рисунок 23. Спектры ФЛ InGaN/GaN структур (а) и ЭЛ светодиодных структур в), выращенных на планарном GaN (сплошная линия) и полосковом GaN (пунктир). Линии 450-470 нм (планарная структура) и 420-425 нм (полоски) соответствуют излучению из InGaN квантовых ям. Более коротковолновые линии – излучение из буферных сверхрешеток InGaN/GaN и длинноволновое крыло излучения GaN. б), г), д) РЭМ фотографии соответствующих полосковых структур.

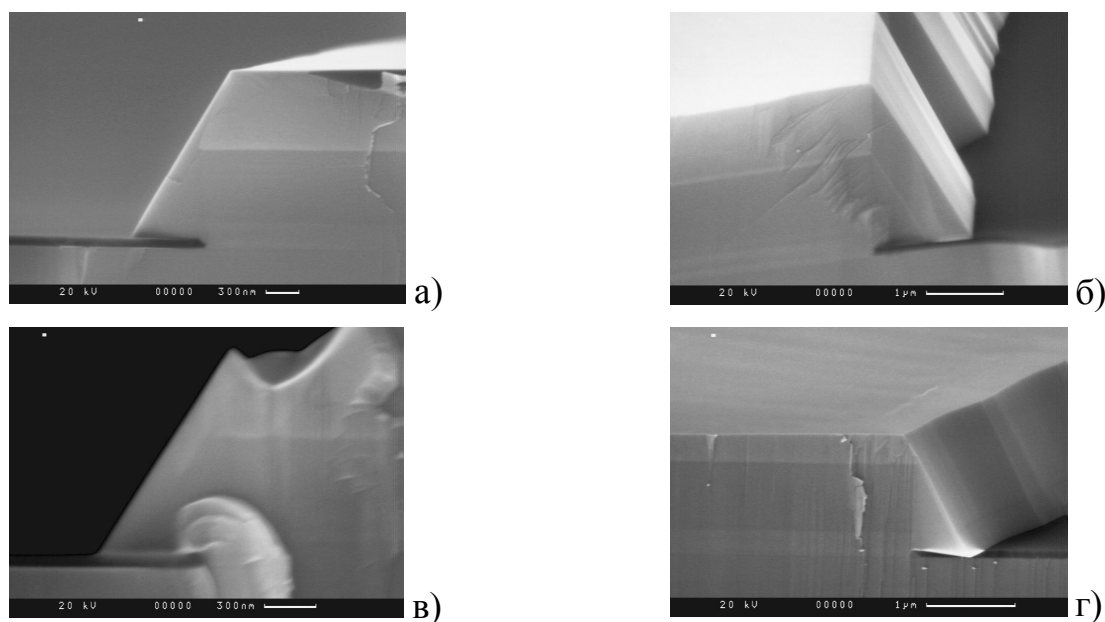


Рисунок 24. РЭМ фотографии сколов GaN полосок, зарощенных GaN:Mg. а) , б) – не формируется p-GaN на боковой стенке. в) – сформированный на боковой стенке p-GaN, но непланарная верхняя грань. г) – относительно удачный результат.

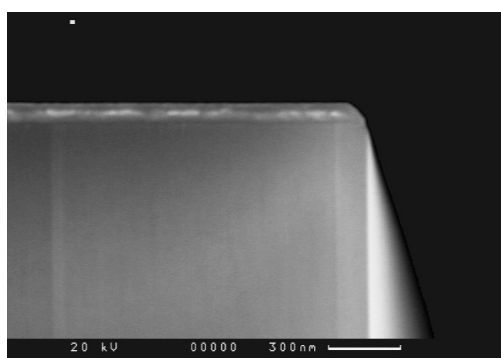
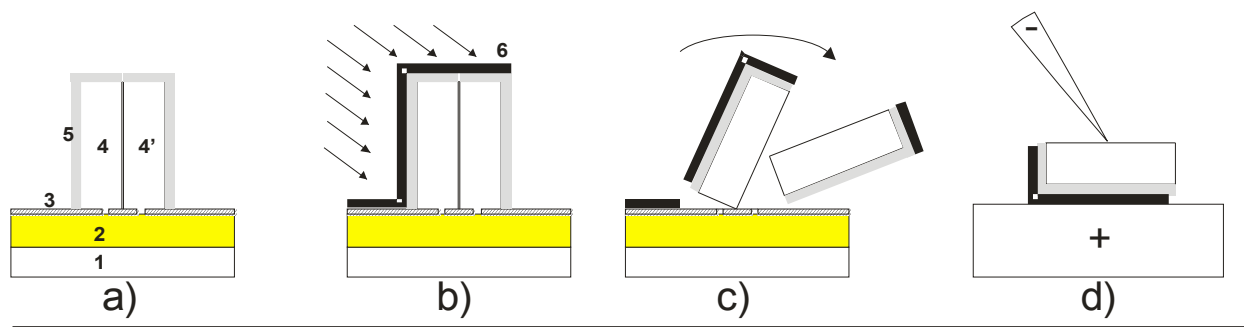
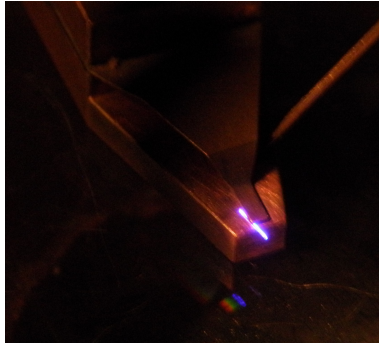
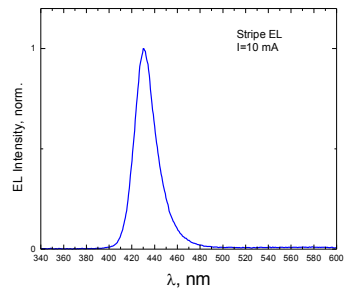


Рисунок 25. а) Последовательность формирования светодиода на свободном полоске GaN. 1 – Подложка Al_2O_3 (0001); 2 – Слой GaN; 3 – Si_3N_4 маска с парами близкорасположенных узких окон; 4 – узкие вертикальные полоски GaN:Si; 5 – InGaN MQW и p-GaN; 6 – металлический контакт Ni/Au.

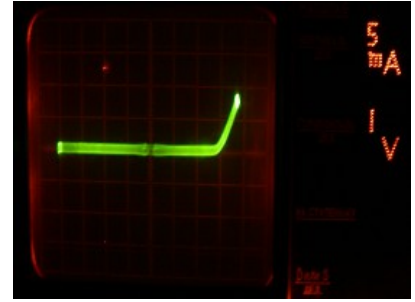
б) РЭМ фотография p-n перехода светодиодной структуры на свободном полоске GaN. Светлые полосы — p-GaN. [A8]



a)



б)



в)

Рисунок 26. а) фотография светодиодного «чипа» на свободном полоске GaN при электролюминесценции б) спектр электролюминесценции в) вольт-амперная характеристика

3.11 Выводы.

В результате проведенных исследований было показано, что важным параметром, позволяющим управлять огранкой формирующихся полосков и скоростью латерального и вертикального роста является атмосфера в реакторе, которая формируется газом-носителем (азот, водород и их смеси) и аммиаком. При этом при росте в водород-аммиачной атмосфере с большим потоком водорода при ориентации полоскового окна маски вдоль направления (1-100) формируются полоски с вертикальными стенками (11-20) и низкой латеральной скоростью роста, при снижении потока водорода и увеличении потока аммиака огранка переходит в трапециевидную (в пределе треугольную) с наклонными боковыми гранями (11-22) и увеличивается скорость латерального роста. Добавление азота в атмосферу реактора приводит к наклонным стенкам в случае расстояния между полосками 40 мкм и вертикальным стенкам при расстоянии между полосками 5 мкм, для всех полосков при этом характерна высокая латеральная скорость роста и непланарность боковых стенок. Влияние расстояния между полосками на характер огранки связано с увеличением прихода материала в случае более широкой маски. Прямые эксперименты по увеличению потока галлия при росте в азот-водород-аммиачной атмосфере подтвердили это предположение.

С использованием широких полосков было исследовано влияние атмосферы в реакторе на эффективность диффузии атомов галлия по поверхности нитрида галлия. Приходящий с маски материал встраивается преимущественно у края полоска, так что возникает разница в высоте полоска у края и в середине, образуя характерный профиль полоска. Углы при вершинах нормированного на высоту профиля полоска не зависят от геометрии шаблона и позволяют судить об эффективности диффузии атомов галлия. Эффективнее всего диффузия происходит в атмосфере с большим содержанием водорода, а хуже всего в атмосфере с большим содержанием азота. При этом обнаружена прямая

корреляция между эффективностью поверхностной диффузии и скоростью латерального роста.

Изучение динамики формирования полосков показало, что в общем случае огранка полосков может существенно зависеть от времени роста, при этом на разных стадиях процесса могут преобладать различные конкурирующие грани, что в терминах стандартной модели означает изменение соотношения скоростей роста различных граней со временем.

Проведенные эксперименты позволили разработать технологию создания светодиодных структур на боковых гранях мезаполосков, которые затем отщеплялись от подложки, таким образом были получены светодиодные структуры на свободных кристаллах нитрида галлия размером сотни микрон.

При росте на *a*-GaN было исследовано влияние разориентации окна в маске на характер роста полосков. Если при ориентации окна вдоль кристаллографической плоскости нитрида галлия, огранка полоска определяется ориентацией окна, то разориентация окна на малый угол принципиально меняет характер роста. Таким образом сказывается влияние плотности атомных ступеней на боковых гранях полоска на скорость роста этих граней.

Для всех ориентаций, отличных от точной (0001), была продемонстрирована возможность ELOG процесса. Для полосков, расположенных под углом 45° к оси $\langle 0001 \rangle$, была реализована концепция двойного перекрестного ELOG-процесса, которая заключается в том, что второй слой полосков располагается под углом к первому, что позволяет снизить долю дефектного материала в конечном планарном слое. Преимущество использования отличной от стандартной кристаллографической ориентации состоит в том, что не требуется прецизионного совмещения масок при фотолитографии для второго ELOG-процесса. С использованием данной методики на неполярном *a*-GaN синтезирована светодиодная структура, эффективность люминесценции которой оказывается выше, чем без использования двойного перекрестного ELOG процесса.

Глава 4 Синтез нитевидных микро- и наноструктур на подложках сапфира и кремния методом МОГФЭ

Нитрид-галлиевые ННК чрезвычайно привлекательны с точки зрения приборных применений для нано-оптоэлектроники и нано-фотоники [141]. По сравнению со структурами, выращенными в планарной геометрии, ННК оказываются менее чувствительны к механическим напряжениям, возникающим из-за разницы в КТР, и несоответствию параметров кристаллической решетки подложки и растущего эпитаксиального слоя. Кроме того, большое отношение площади поверхности к объему ННК должно способствует лучшему выводу излучения в светодиодах на основе таких структур .

На сегодняшний день большинство результатов по GaN ННК получены с использованием технологии молекулярно-пучковой эпитаксии. В частности, продемонстрировано стимулированное излучение GaN ННК при оптической накачке [142], создан прототип светоизлучающего диода [143], продемонстрирована возможность создания распределенных брэгговских отражателей внутри ННК [144].

Основной трудностью при росте GaN ННК методом МОГФЭ является организация устойчивого вертикального роста материала при подавленном латеральном. В характерных условиях МОГФЭ процесса GaN (температура порядка 1000С - 1050С, V/III соотношение порядка нескольких десятков) рост носит планарный характер, таким образом, необходим специальный выбор ростовых условий, обеспечивающих рост ННК.

4.1 Синтез ННК по механизму пар-жидкость-кристалл

4.1.1 Формирование капель золота на подложке кремния ориентации (111)

Для синтеза ННК использовались подложки кремния ориентации (111). Так как эвтектический раствор кремния и галлия образуется уже при температуре 100°C [145] рост на кремнии необходимо начинать с осаждения зародышевого слоя AlN. Во всех описываемых ниже экспериментах (если не указано другое) толщина предварительно осажденного слоя AlN составляла порядка 100 нм, при этом использовался высокотемпературный слой AlN (температура роста 1100С, поток триметилалюминия 130 sccm, поток аммиака 10 sccm, здесь и далее для источников металлоорганики указывается поток несущего газа через источник). Данный режим позволяет получать эпитаксиальные слои нитрида алюминия с минимальной шероховатостью поверхности. Из литературных данных, однако, известно, что в случае роста ННК на кремнии с использованием золота в качестве катализатора возможно нанесение золота непосредственно на подложку кремния, без предварительного осаждения нитрида алюминия. Эвтектический раствор кремния и золота образуется при температуре примерно 370С, а эвтектический раствор галлия и золота при температуре 350С, поэтому в данной статье для организации жидкой фазы галлий-золото рост начинается с преднанесения галлия при температуре 370С. При таком способе роста возможно неконтролируемое вхождение кремния в растущие ННК, к сожалению, в статье отсутствуют данные о содержании кремния в получаемых кристаллитах. Предварительное нанесение нитрида алюминия на подложку позволяет предотвратить данный эффект [146]. В описываемой ниже серии экспериментов золото наносилось на подложку со слоем нитрида алюминия методом термического напыления в вакууме. На рисунке 1 приведено АСМ-изображение золота, напыленного на нитрид алюминия. Из рисунка видно, что покрытие имеет островковый характер.

В некоторых экспериментах напыленное золото предварительно

подвергалось процедуре отжига. При этом уменьшение навески золота позволяло предсказуемо уменьшать диаметр получающихся в результате капель от 1 мкм до 100 нм (рисунок 2 а,б,в). Кроме того, было обнаружено резкое уменьшение плотности нанокapель при увеличении температуры разогрева подложкодержателя выше ~ 1125 С (рисунок 2 г), При этом ни длительность выдержки структуры при заданной температуре, ни нагрев структуры после формирования нанокapель не изменяют их плотность. Однако, нагрев структуры с нанокapлями, сформированными при $T = 1110$ С, до $T = 1130$ С привел к существенному изменению формы нанокapель (рисунок 2 д, е).

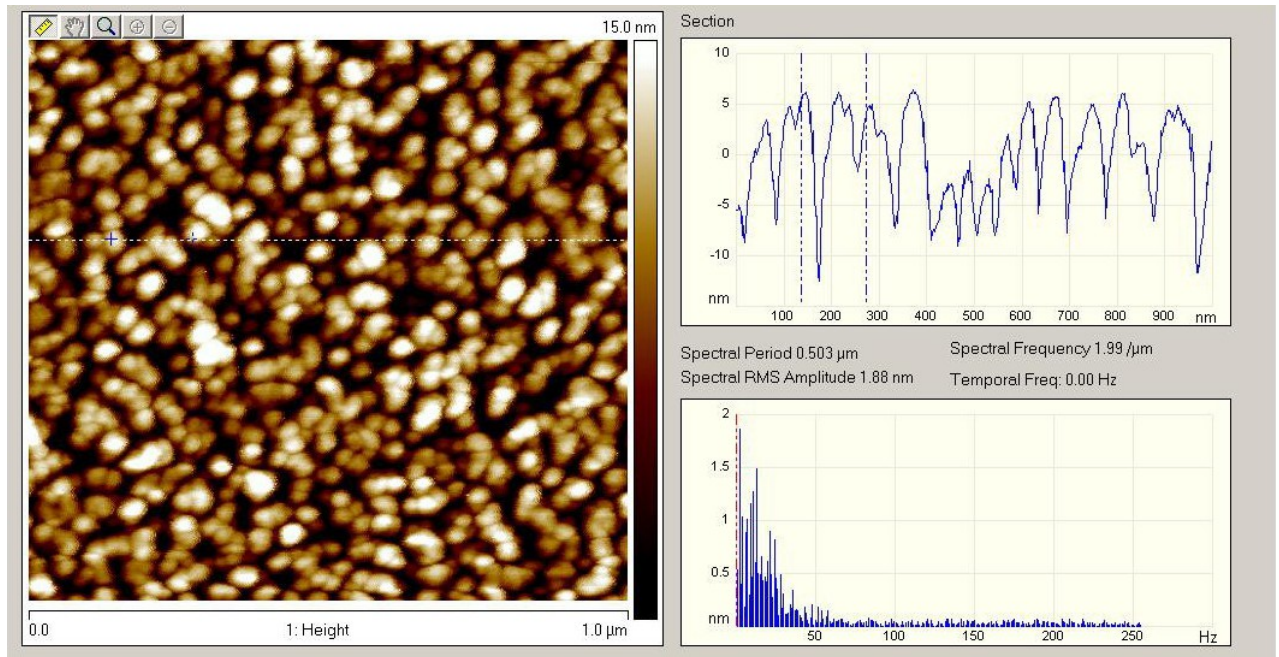


Рисунок 1. АФМ изображение поверхности слоя AlN с нанесенными каплями золота

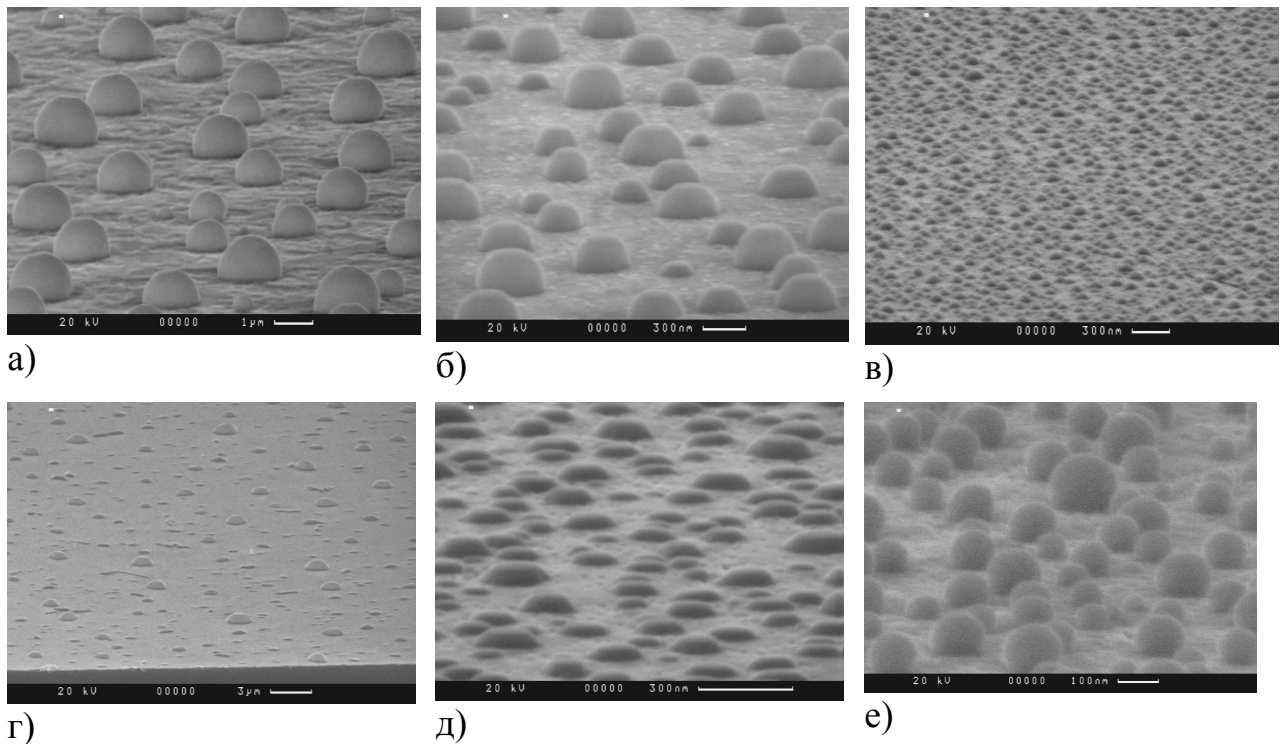


Рисунок 2. РЭМ изображения нанокapель золота на поверхности AlN/Si (111), а) использована навеска золота 20 мг б) использована навеска золота 10 мг в) использована навеска золота 6 мг; температур подложкодержателя при отжиге г) 1130 С д) 1110 С е) 1110 С с последующим разогревом до 1130 С.

4.1.2 Синтез ННК с преобладающей вертикальной компонентой скорости роста с использованием режима с альтернативной подачей прекурсоров

В ходе предварительных экспериментов было установлено, что использование режимов, типичных для роста стандартных эпитаксиальных слоев GaN, приводит к формированию непланарного сплошного слоя GaN с отдельными ограниченными ННК. Для увеличения плотности ННК и подавления формирования сплошного слоя были существенно изменены режимы роста. Исследования селективной эпитаксии GaN в окнах на частично маскированной поверхности GaN при низкой температуре в безводородной атмосфере показали возможность управления характером анизотропного роста при использовании пульсирующей эпитаксии с попеременной подачей III и V группы, при этом управляющими параметрами были временные диаграммы подачи материала [147]. Поэтому при выращивании ННК также использовалась попеременная подача реагентов III и V группы для увеличения поверхностной подвижности галлия. Температура подложкодержателя при этом составила 760С. Миграция атомов галлия к наночастицам золота подтверждена исследованиями образцов, формирование которых прерывалось после первой подачи триметилгаллия в реактор. По данным рентгенодифракционного анализа в этих образцах формировались интерметаллические кристаллиты AuGa. Если подачи галлия не производилось, то капли состояли из чистого золота и имели ориентацию (111). В результате циклического процесса подачи реагентов формируются ННК высотой до 0,5 мкм и диаметром до 0,3 без выраженной огранки (рисунок 3 а, б) с высокой плотностью. Данные ННК формируются по VLS (газ-жидкость-твердое тело) механизму, в верхней части ННК видны большие металлические капли. На рисунке также приведен спектр фотолюминесценции данного образца, снятый при различных температурах. На спектре присутствует пик в районе 3,4 эВ, соответствующий ширине запрещенной зоны нитрида галлия, а также широкая полоса с максимумом излучения в районе 2,2 эВ, что соответствует излучению желтой дефектной полосы нитрида галлия.

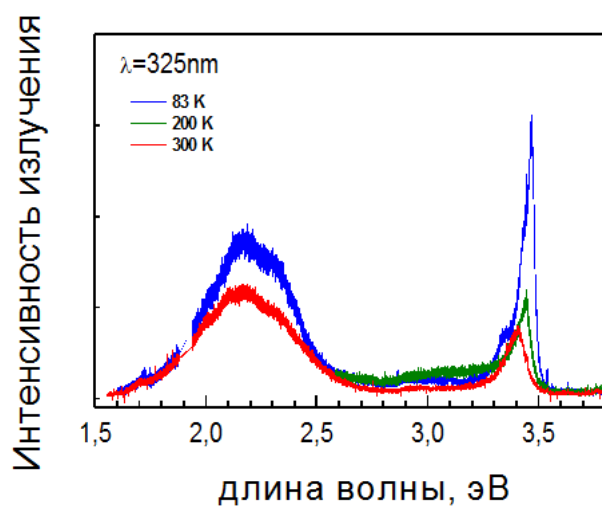
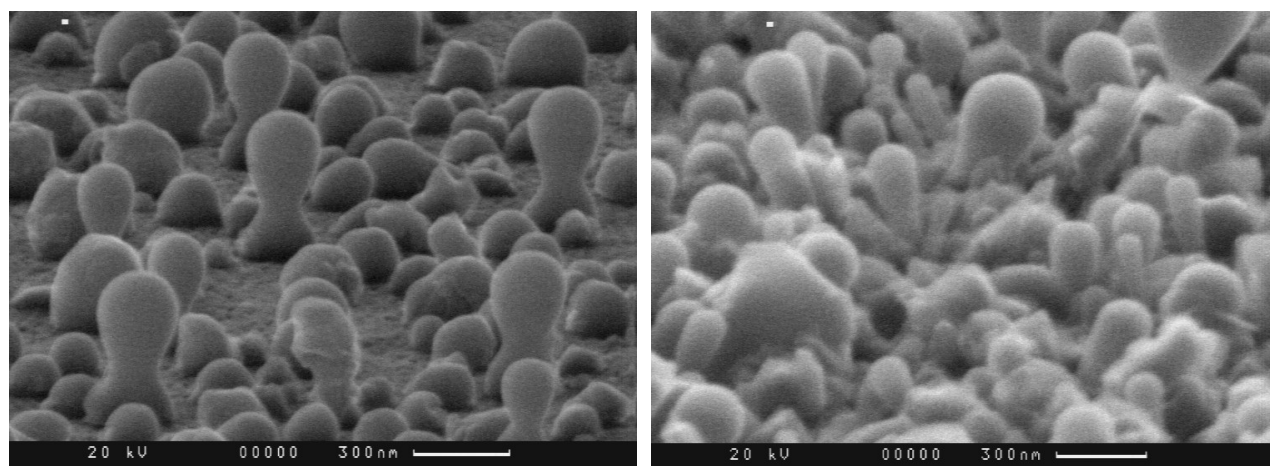


Рисунок 3. а)-б) РЭМ изображение ННК в) спектр фотолуминесценции образца, содержащего ННК, измеренный при различных температурах

Снижение потоков триметилгаллия и аммиака до 10 и 20 sccm соответственно, а также времени экспозиции ТМГ и аммиака до 5 и 7 сек соответственно, позволило получить новый тип ННК высотой 350 нм и диаметром около 10 нм. При этом плотность ННК по-прежнему остается очень высокой, что может быть связано с начальным распределением золотых капель на подложке. На рисунке 3 а представлена РЭМ-фотография, на рисунке 3 б представлена рентгенодифракционная кривая данного образца. Наблюдаются только рефлексы, соответствующие кристаллографическим плоскостям (002) и (004) вюрцитного GaN, что говорит о том, что синтезированные ННК преимущественно ориентированы вертикально в направлении оси c . Отклонения ННК на РЭМ фотографии может быть связано со смещением капли катализатора в процессе роста, подобный эффект наблюдался в работе [148].

Для выяснения диапазона значений температур, в котором возможен рост ННК, была проведена серия экспериментов, в которых ННК были выращены при температурах, 800С, 840С и 880С, РЭМ-фотографии данных образцов представлены на рисунке 3 в,г,д, соответственно. Как видно из рисунка, при температуре 840С нарушается селективный характер роста, дальнейшее увеличение температуры приводит к подавлению роста ННК. При этом, однако, диапазон допустимых температур довольно широк.

Необходимо отметить, что указанные выше значения потоков реагентов и времена экспозиции близки к минимально возможному техническому пределу ростовой установки. Поэтому в следующей серии экспериментов изучалось только увеличение данных параметров. На рисунке 3е-м приведены РЭМ-изображения структур, полученных в ходе данных экспериментов. Из рисунка хорошо видно, что увеличение потока аммиака (рисунок 3з) или времени экспозиции аммиака (рисунок 3и) приводит к похожим результатам: избыток

аммиака индуцирует образование нежелательных депозитов в верхней части ННК и подавлению вертикального роста. Увеличение потока триметилгаллия (рисунок 3е) приводит к нежелательному росту в нижней части ННК, в этом случае избыточные атомы галлия не собираются в капли катализатора и рост происходит между отдельными ННК. Увеличение времени экспозиции ТМГ (рисунок 3ж) приводит к тому, что галлий начинает собираться в крупные редкие капли, что может быть связано с увеличением диффузионной длины атомов галлия в отсутствие аммиака. В этом случае большинство капель катализатора не участвуют в росте. При этом одновременное увеличение потока аммиака и потока триметилгаллия не привело к каким-либо заметным изменениям в характере роста (рисунок 3к). Таким образом, именно соотношение потоков реагентов и времен экспозиции аммиака и триметилгаллия значительно влияет на характер роста ННК и диапазон допустимых значений этих параметров крайне узок [A5].

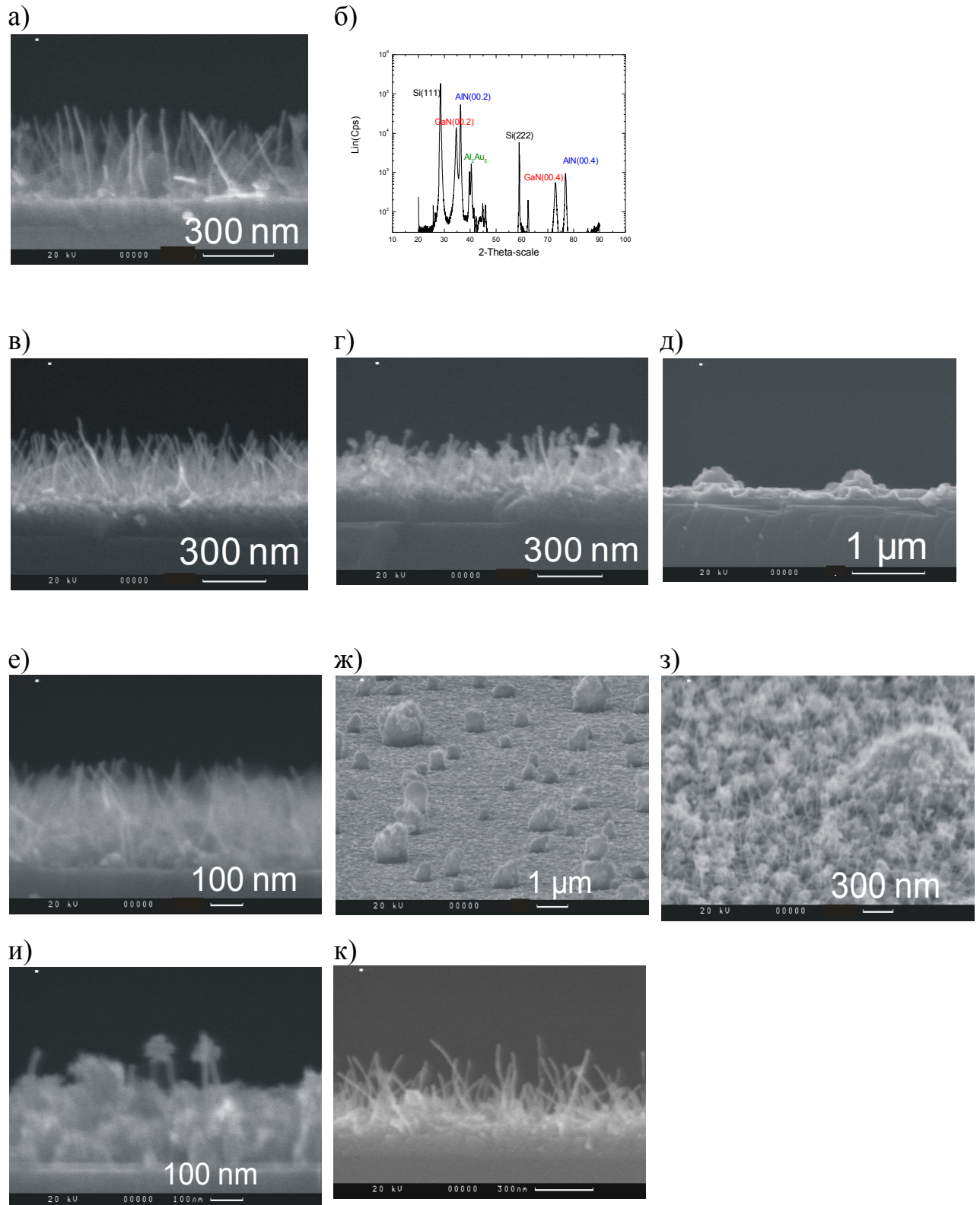


Рисунок 3. а) РЭМ изображение структуры, полученной в условиях $\text{TM}\Gamma=10$ sccm, $\text{NH}_3=20$ sccm, $t(\text{TM}\Gamma)=5$ сек, $t(\text{NH}_3)=7$ сек, $T=760^\circ\text{C}$ б) рентгенодифракционная кривая образца а в остальных образцах условия изменялись следующим образом: в) температура при росте 800°C г) температура при росте 840°C д) температура при росте 880°C е) $\text{TM}\Gamma=15$ sccm ж) $t(\text{TM}\Gamma)=10$ сек з) $\text{NH}_3=30$ sccm и) $t(\text{NH}_3)=15$ сек к) $\text{NH}_3=30$ sccm, $\text{TM}\Gamma=15$ sccm [A5]

4.1.3 Синтез ННК с использованием индия в качестве катализатора

В следующем эксперименте во время роста последних 20 циклов в реактор подавался триметилиндий. При этом индий собирался в капли на вершинах ННК, что хорошо видно на рисунке 4 а. Поэтому в следующем эксперименте индий был добавлен в начальные 10 циклов. На рисунке 4 б показан образец с ННК, выращенный с добавлением индия. Такой шаг позволил увеличить диаметр ННК с 10 до 100 нм. Увеличение потока триметилиндия, или количества циклов с индием в последующих экспериментах не привело к дальнейшему увеличению диаметра ННК. Кроме того, на РЭМ-фотографии видно, что ННК направлены преимущественно вертикально, в отличие от ННК, выращенных без использования индия.

Также было установлено, что индий позволяет обеспечивать селективный рост даже в отсутствие золота в условиях МОГФЭ. В следующем эксперименте триметилиндий подавался в реактор непрерывно в течение всего времени роста, без пауз. На рисунке 5а представлены РЭМ-фотографии структуры, полученной в ходе данного эксперимента. При этом образуются одинаковые круглые двухфазные объекты, подложка между ними остается чистой. Таким образом, индий в качестве катализатора эффективно собирает атомы галлия. Рисунок 5б демонстрирует дифракционную кривую данного образца. При этом наблюдается пик, соответствующий InGaN с содержанием индия около 4%, и не наблюдаются пики от металлического галлия, что говорит о том, что весь осаждаемый на подложку галлий встраивается в твердый раствор InGaN. Нужно отметить, что непрерывная подача триметилиндия в реактор является необходимым условием для получения таких кристаллитов. Так были проведены эксперименты, в которых подача триметилиндия осуществлялась только в начале роста, первые несколько циклов или только совместно с подачей триметилгаллия. Во всех этих случаях не удалось обеспечить селективный характер роста, так как, по-видимому, при прекращении подачи триметилиндия в реакторе очень быстро исчезает жидкая фаза, что делает невозможным дальнейший рост по механизму пар-жидкость-

кристалл.

Использование индия в качестве катализатора позволяет избежать остаточных примесей, неизбежно возникающих в случае использования других катализаторов. Однако необходимость непрерывной подачи индия приводит к увеличению диаметра капли-катализатора и, как следствие, увеличению диаметра ННК в верхней части.

В следующем эксперименте описанный выше режим роста с непрерывной подачей триметилиндия в реактор был перенесен на подложку с предварительно нанесенным золотом. На рисунке 5а приведена РЭМ-фотография данного образца. При этом наблюдается два типа объектов: невысокие широкие ННК диаметром до 0,8 мкм и высотой порядка 1 мкм, напоминающие по форме объекты, описанные в разделе 1, и длинные тонкие ННК высотой до 4,5 мкм и диаметром 50 нм. При этом подача триметилиндия только совместно с триметилгаллием приводит к подавлению роста «больших» ННК и уменьшению высоты и увеличению плотности «тонких» ННК (рисунок 5б). Таким образом, оба типа объектов оказываются чувствительны к количеству поданного триметилиндия, однако, увеличение плотности «тонких» ННК свидетельствует о конкуренции двух механизмов роста, причем в условиях большого количества металлического индия энергетически более выгодным оказывается первый тип объектов, а в условиях малого количества индия — второй.

Для проверки влияния давления в реакторе на рост ННК была проведена серия из трех экспериментов, в которых был выбран описанный выше режим роста через катализатор индий-золото, позволивший получить ННК до 100 нм в диаметре. Давление в реакторе составило 200мбар, 600мбар и 800мбар. На рисунке 6 приведены РЭМ-фотографии данных образцов.

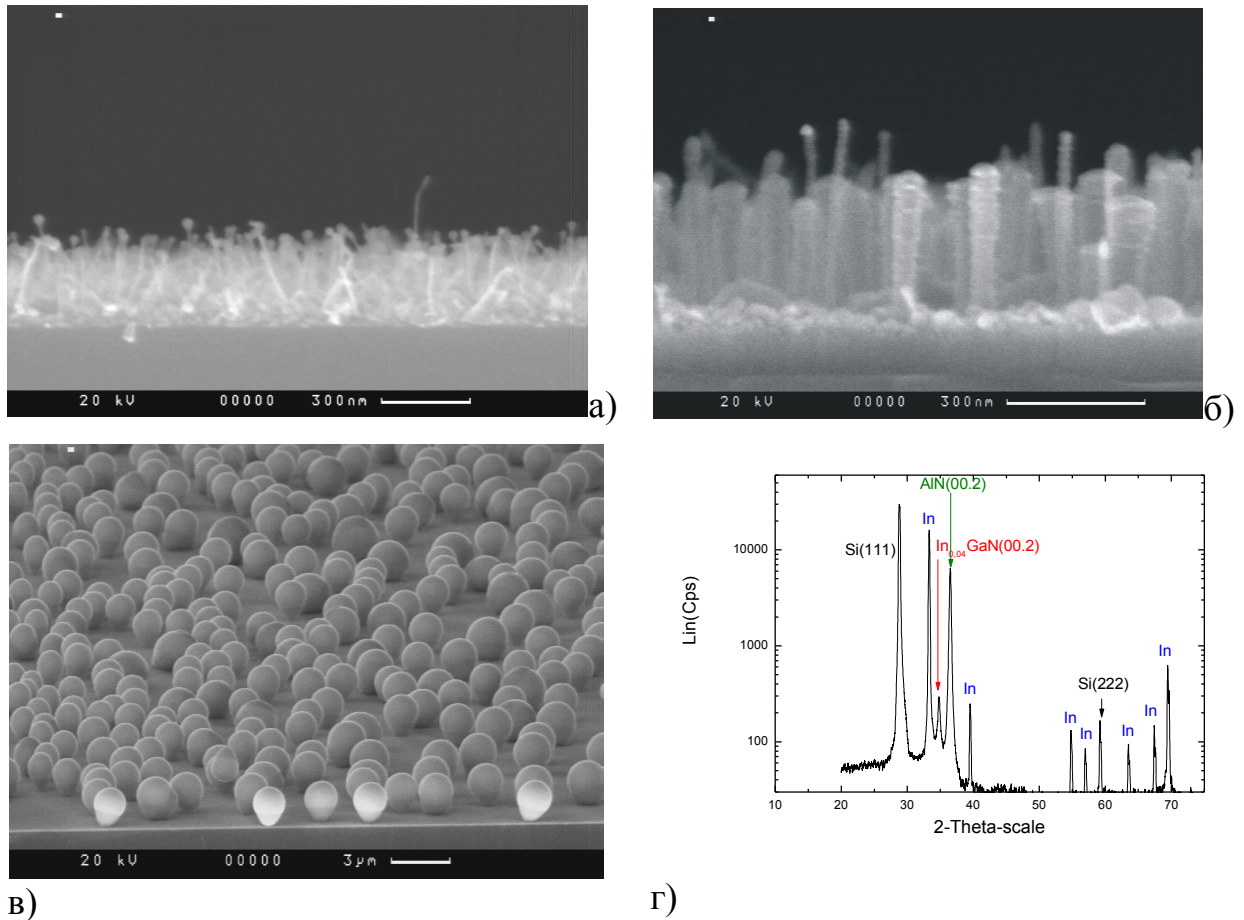


Рисунок 4. РЭМ изображения структур, полученных а) с использованием добавки индия в капли золота во время роста последних 10 циклов б) с использованием добавки индия в капли золота во время роста первых 10 циклов в) с использованием индия в качестве катализатора при непрерывной подаче триметилиндия в реактор г) рентгенодифракционная кривая образца в)

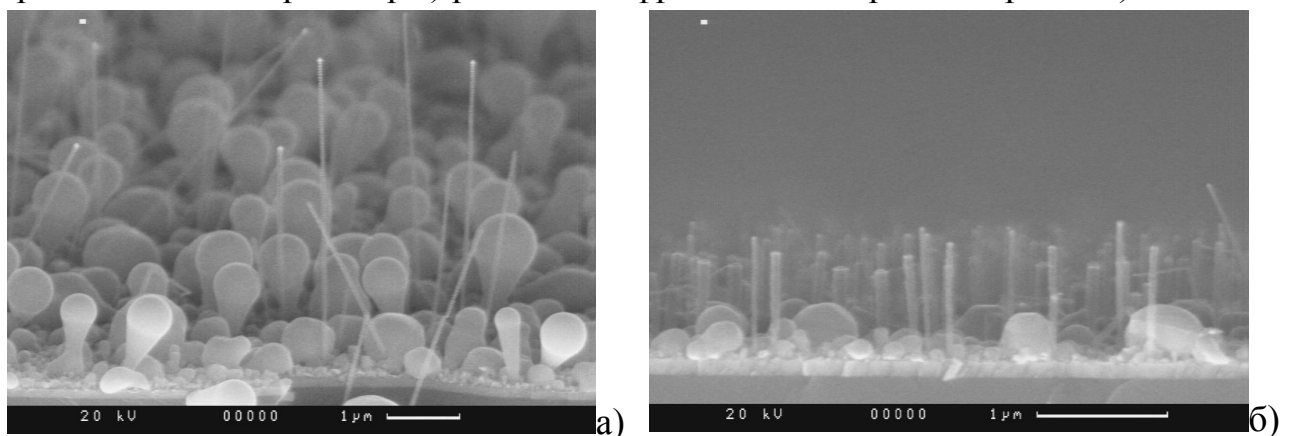


Рисунок 5. а) РЭМ изображение структуры, при росте которой использовались капли золота и непрерывная подача триметилиндия б) РЭМ изображение структуры, при росте которой использовались капли золота и подача триметилиндия одновременно с подачей триметилгаллия

На рисунке 7а приведен график зависимости максимальной и минимальной высоты ансамбля ННК от давления. На фотографиях хорошо видно, что снижение давления до 200 мбар приводит к увеличению различия в диаметре отдельных ННК. Из графика видно, что с увеличением давления увеличивается максимальная высота ННК в ансамбле. При этом селективность роста сохраняется во всем исследуемом диапазоне давлений.

Для исследования влияния высоты ННК на характер роста было выращено еще 2 структуры, в которых количество циклов было увеличено в 2 и в 3 раза по сравнению со структурой, взятой за базовую. На рисунке 6 представлены РЭМ-фотографии данных образцов, на рисунке 7б приведен график зависимости максимальной и минимальной высоты ННК от количества циклов. Из графика видно, что максимальная высота вискером в ансамбле сублинейно зависит от количества циклов, кроме того, с увеличением высоты ННК увеличивается паразитная кристаллизация в верхней части вискером. Данный эффект может быть связан с локальным изменением V/III соотношения у вершины ННК, в частности, снижением концентрации галлия или увеличением концентрации аммиака аналогично процессу, описанному в пункте 3 при изменении потоков реагентов. При этом минимальная высота ННК в ансамбле остается постоянной и не зависит от количества циклов.

На рисунке 10 приведены РЭМ-фотографии структур, выдержанных в водороде при температуре 760С, также для сравнения на этом рисунке приведено изображение аналогичной структуры до выдержки в водороде. На рисунке хорошо видно увеличение высоты капли-катализатора на вершине вискера, что говорит об обратимости процесса синтеза ННК.

На рисунке 9 приведен характерный спектр фотолюминесценции данных образцов. Спектр имеет пик на длине волны 380 нм, что подтверждает вхождение индия в структуру с образованием твердого раствора InGaN, и характерную для эпитаксиальных слоев (In)GaN желтую дефектную полосу.

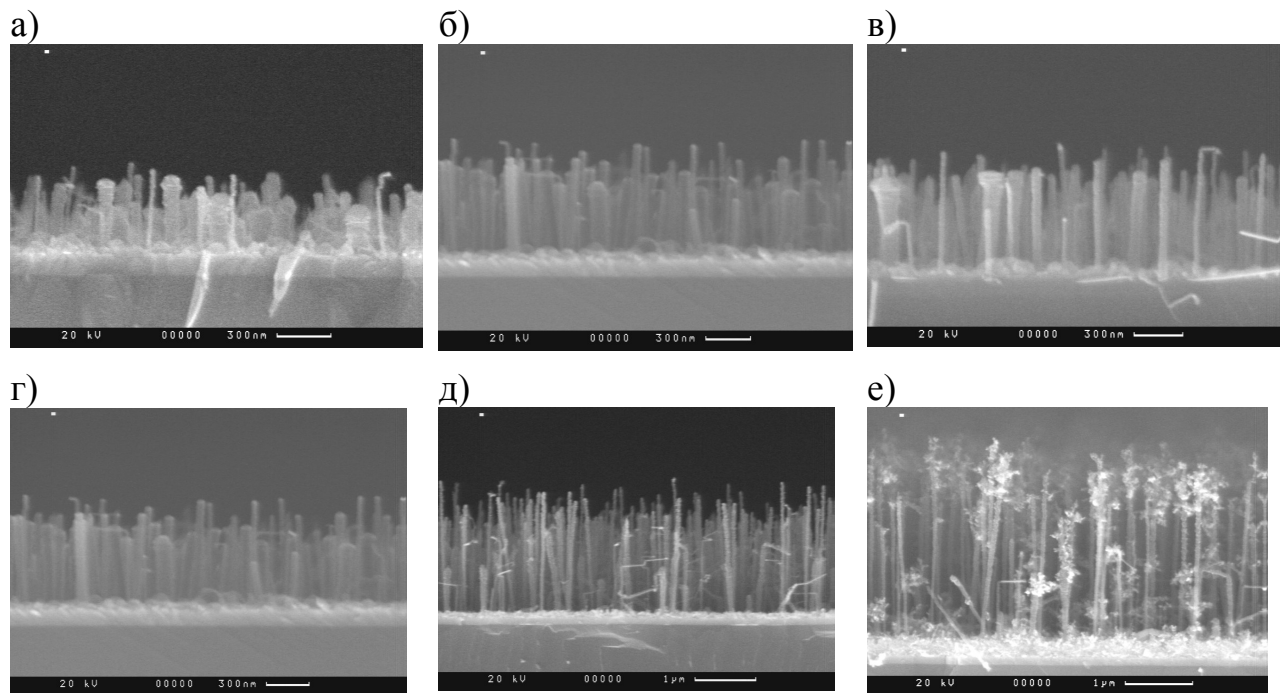
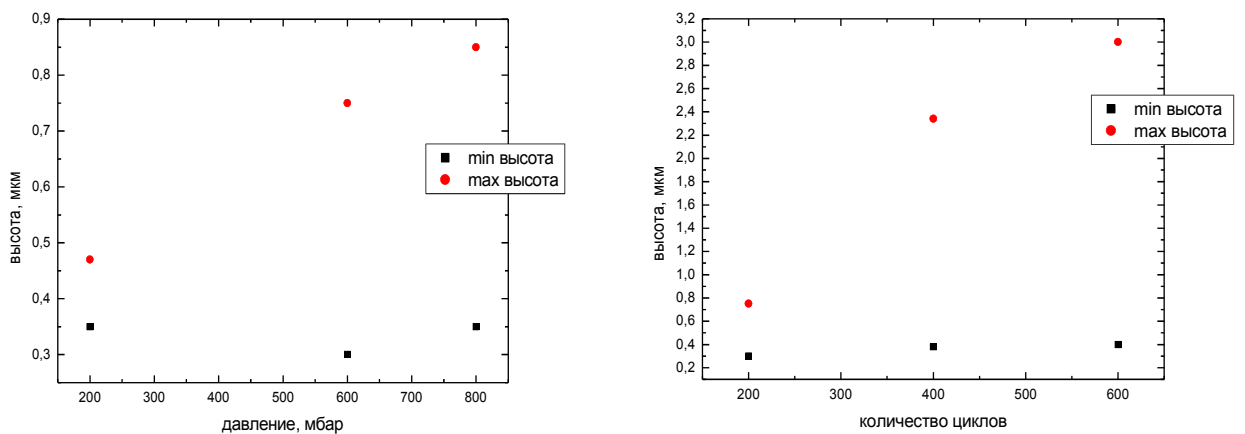


Рисунок 6. РЭМ изображения структур, выращенных с различным давлением в реакторе: а) $P=200$ мбар б) $P=600$ мбар в) $P=800$ мбар. Изменение количества циклов при росте НК: г) 200 циклов д) 400 циклов е) 600 циклов



а) б)
Рисунок 7 а) Зависимость максимальной и минимальной высоты НК в ансамбле от давления в реакторе б) Зависимость максимальной и минимальной высоты НК в ансамбле от количества циклов

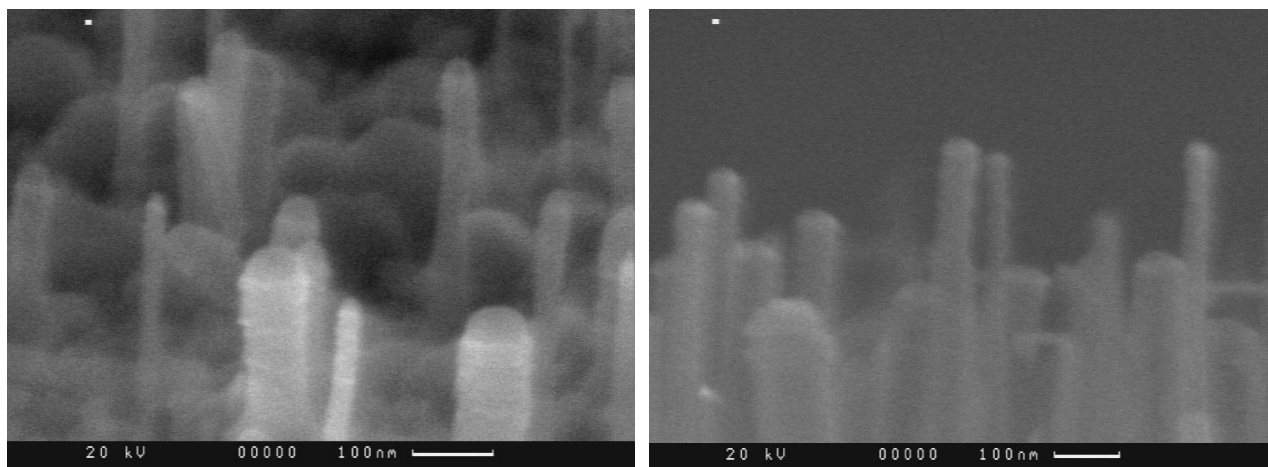


Рисунок 8. РЭМ изображение ННК, выдержанных в водороде при температуре 760°C

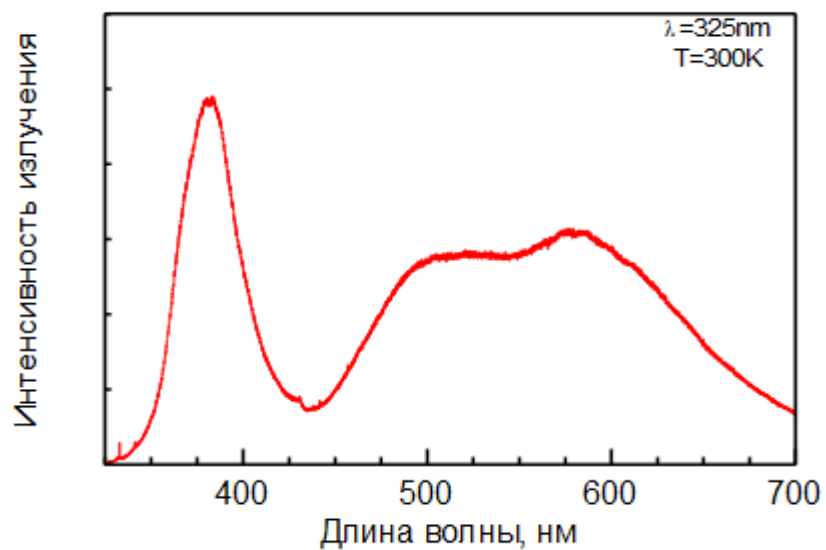


Рисунок 9. Спектр фолотолуминесценции образца, содержащего ННК, измеренный при комнатной температуре

4.1.4 Осаждение GaN в планарном режиме на вершины ННК

На рисунке 10 приведены РЭМ-фотографии структур, получившихся в результате осаждения нитрида галлия в стандартном планарном режиме в течение часа после роста ННК. На фотографиях хорошо видно, что получившиеся пирамиды хорошо ориентированы, со временем срастаются в более крупные кристаллиты, на которых видны отдельные капли металла, предположительно соответствующие каплям-катализаторам отдельных сросшихся ННК. Процесс срастания отдельных кристаллитов, также как и в случае селективной эпитаксии в круглых окнах, носит конкурентный характер — более крупные кристаллиты поглощают больше материала и в дальнейшем срастаются, тогда как рост мелких кристаллитов при этом подавляется. На фотографии хорошо видны отдельные мелкие кристаллиты, зарощенные сверху более крупными. Таким образом, в условиях МОГФЭ возможно сращивание отдельных ННК в верхней части в более крупные кристаллиты, что в перспективе может привести к образованию сплошного планарного слоя. При этом необходимо заметить, что фактическая плотность срастающихся ННК оказывается значительно ниже общей плотности исходного ансамбля ННК. На фотографии 10 б отчетливо видно, что такие сросшиеся кристаллиты очень легко отделяются от подложки при раскалывании. При этом также видны отдельные маленькие несрастающиеся ННК.

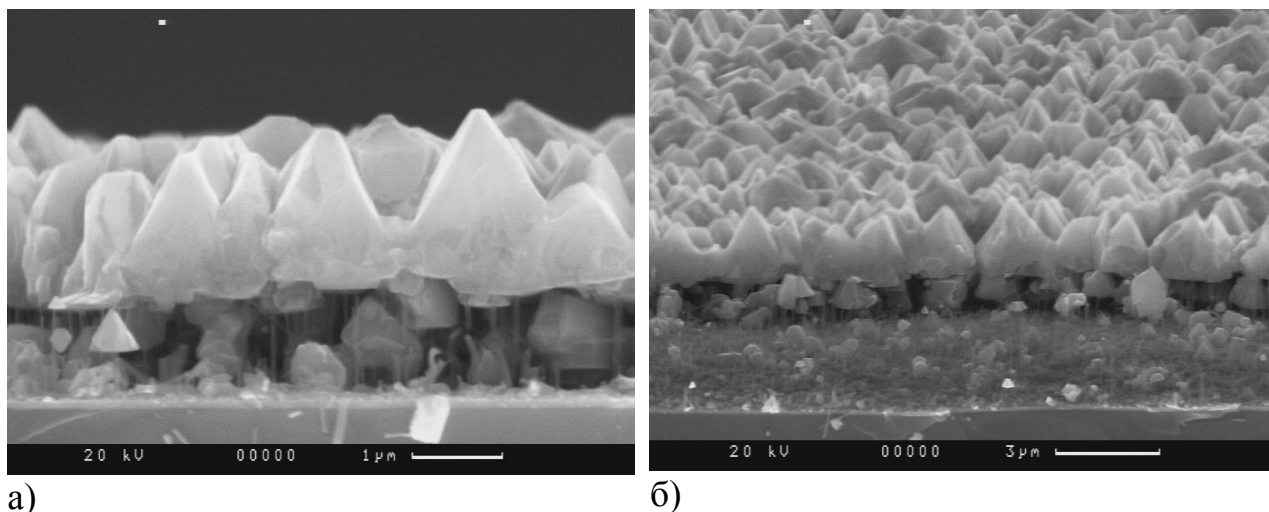


Рисунок 10. Осаждение GaN в планарном режиме на вершины ННК

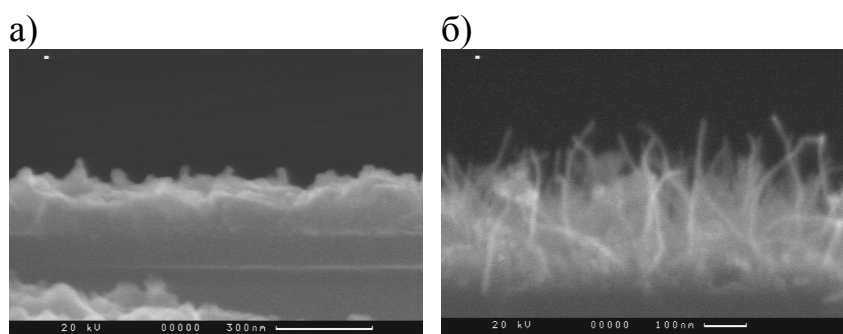


Рисунок 11. а) РЭМ изображение структуры, выращенной с использованием азот-водородной смеси в качестве газа-носителя б) РЭМ изображение ННК, синтезированных на кремниевой подложке без использования буферного слоя нитрида алюминия

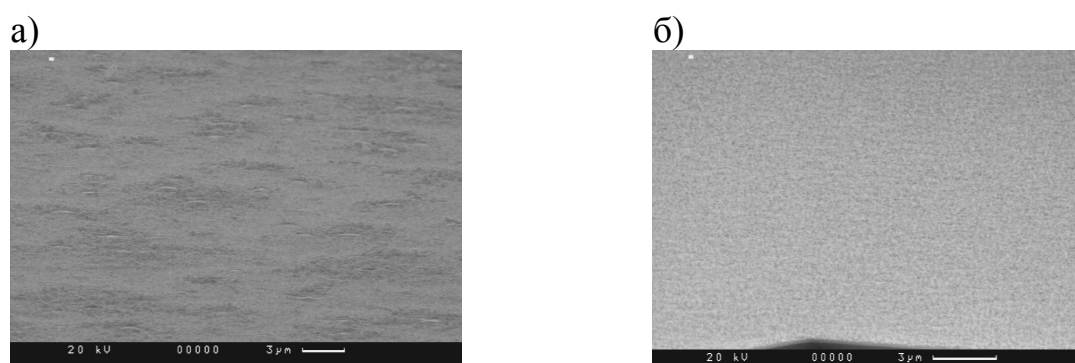


Рисунок 12. а) РЭМ изображение структуры, при синтезе которой проводился предварительный отжиг капель золота б) РЭМ изображение структуры, при синтезе которой не проводился предварительный отжиг капель золота

4.1.5. Необходимые условия для синтеза ННК с использованием золота в качестве катализатора

В заключительной серии экспериментов было исследовано влияние состава несущего газа, отжига, а также возможность роста на кремниевой подложке без предварительного нанесения нитрида алюминия. На рисунке 11 а приведена РЭМ-фотография структуры, выращенной с использованием в качестве газаносителя азот-водородной смеси с отношением 6:1. На фотографии различимы отдельные ННК, однако скорость роста материала между ними оказывается очень высокой. Таким образом, даже небольшая добавка водорода приводит к значительному ухудшению селективности роста.

На рисунке 11 б приведены СЭМ-изображения структур, выращенных на подложке кремния и на темплате AlN/Si. В выбранных условиях оказывается возможным рост GaN ННК непосредственно на кремниевой подложке, однако, в этом случае судя по данным рентгенодифракционного анализа ННК оказываются сильно разориентированными.

На рисунке 12 представлены СЭМ-изображения структур, выращенных в режиме роста тонких ННК с предварительным отжигом золота и без него. На фотографии видно, что в результате отжига образуются отдельные крупные капли, которые в данном случае препятствуют росту ННК. Таким образом, в случае роста тонких ННК отжиг нанесенного золота не требуется.

4.2.1 Бескаталитический синтез ННК, стимулированный пленкой титана

Использование катализаторов при росте ННК практически всегда приводит к вхождению частиц катализатора в растущий кристалл, что делает такие ННК непригодными для приборных применений. В то же время методы самоорганизации ННК в условиях МОГФЭ разработаны гораздо хуже по

сравнению с молекулярно-пучковой эпитаксией. В данной работе представлен новый метод самоорганизации, который заключается в использовании сплошных пленок титана, индуцирующих рост ННК.

Из литературных источников известно о применении титановых пленок в молекулярно-пучковой эпитаксии для образования нитрид-титановых масок для селективной эпитаксии [149], для образования наномасок с последующим заращиванием для фильтрации дислокаций в газофазной эпитаксии из металл-органических соединений (МОГФЭ) [150], а также нитрид-титановых слоев для отделения толстых эпитаксиальных слоев от подложки в хлорид-гидридной эпитаксии [151]. Однако нет никаких упоминаний о возможности роста GaN ННК через сплошную титановую пленку. В данной главе будет описан принципиально новый способ получения GaN ННК, который заключается в использовании сплошных нанопленок титана толщиной 10 нм-30 нм, нанесенных на подложку перед ростовым процессом.

Процедура роста начиналась с нагрева подложки в атмосфере азот-аммиака, затем атмосфера менялась на водород-аммиачную и в реактор подавался триметилгаллий. Температура подложкодержателя при росте ННК была 1040°C, время роста ННК составляло 15 мин.

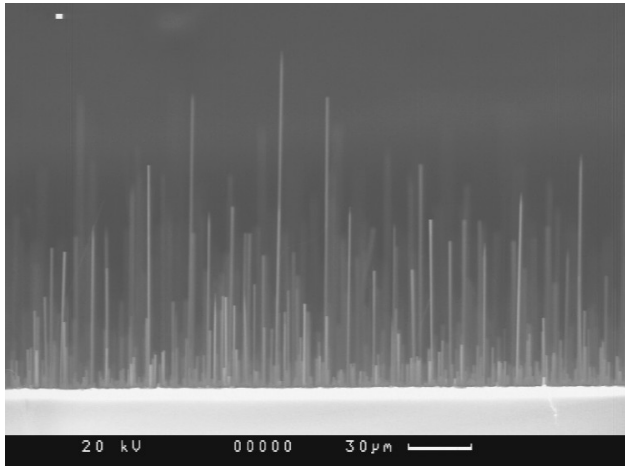
На рисунке 13 приведены изображения ННК, полученные с помощью растрового электронного микроскопа [A11]. Хорошо видно, что все ННК имеют правильную гексагональную форму с четко различимой огранкой. Диаметр ННК в ансамбле изменялся в диапазоне 30 нм - 2 мкм, при этом ННК с диаметром более 100 нм были строго ориентированы в направлении оси *c* сапфира. Одновременно сосуществовали ННК с плоской (рисунок 13 б) и с заостренной вершиной (рисунок 13 в), причем вершины заострялись не по низкоиндексным плоскостям.

Между ННК и подложкой находился сплошной слой, толщина которого составила 1-1.5 мкм, причем на РЭМ-фотографиях хорошо видно также частичное разрушение этого слоя над металлической пленкой, а в случае использования

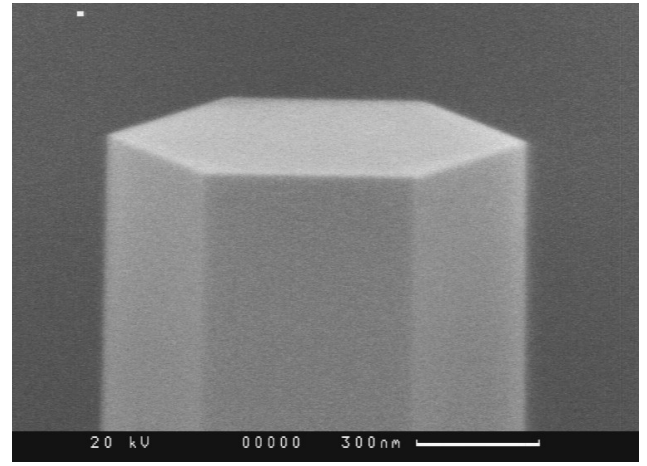
подложек с предварительно осажденным слоем GaN – и под пленкой (рисунок 13 д). При толщине титановой пленки больше 30 нм разрушение сплошного слоя в окрестности пленки приводит к отделению эпитаксиального слоя от подложки. Подбор оптимальной толщины титановой пленки (10 нм) позволяет подавить этот эффект при росте на сапфировых подложках.

Изучение особенностей морфологии ННК показало, что рост начинался с пирамидального островка. На вершинах ННК отсутствовали металлические капли, это означает, что в данном случае рост ННК происходит не по механизму пар-жидкость-кристалл. Известно, что при температурах выше 800°C титан реагирует с азотом с образованием нитрида титана. Можно предположить, что в данном случае титановая пленка частично конвертируется в нитрид титана, на поверхности которого образуются зародыши для дальнейшего роста ННК. Данный механизм наиболее близок к самоорганизации GaN ННК, наблюдаемой при росте методом молекулярно-пучковой эпитаксии с использованием буферного слоя AlN, когда нуклеация зародышей GaN ННК происходит на гранях (1-102) гексагональных ямок в слое AlN [142,127].

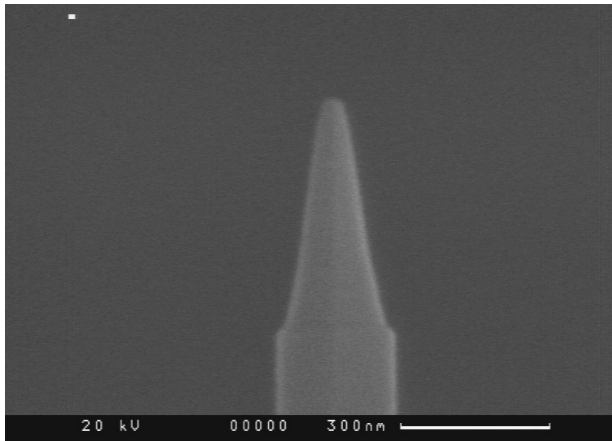
Высота максимальных ННК в ансамбле составила 200 мкм, что соответствует скорости роста 13 мкм/мин. Эта величина на порядок превосходит максимальную скорость роста GaN ННК, опубликованную в литературе, и на 2 порядка превышает стандартную скорость роста планарного GaN для МОГФЭ. Такая высокая скорость роста GaN ННК может быть достигнута только при очень эффективной диффузии адатомов галлия по подложке и боковым стенкам растущего ННК к его вершине. Предположительно заострение вершины ННК объясняется именно нехваткой материала, приходящего со стенок ННК



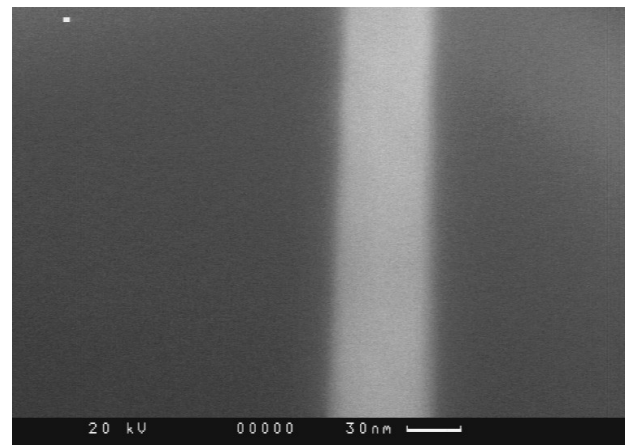
а)



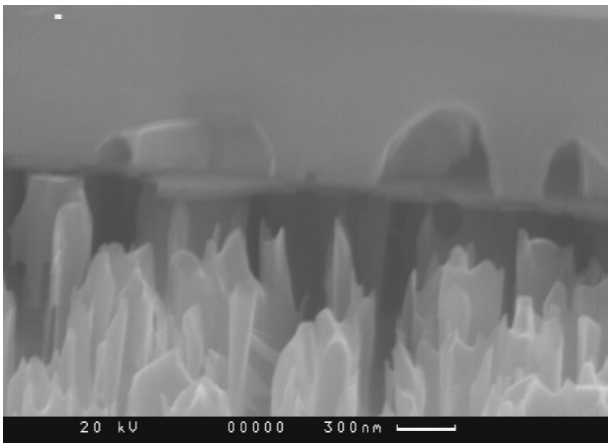
б)



в)



г)



д)

Рисунок 13. а) РЭМ изображение ансамбля ННК, синтезированного на сапфировой подложке с использованием титановой пленки б) РЭМ изображение одиночного ННК с плоской вершиной в) РЭМ изображение одиночного ННК с заостренной вершиной г) РЭМ изображение одиночного ННК с самым тонким диаметром в ансамбле д) травление сплошного слоя нитрида галлия в окрестности титановой пленки [A11]

4.2.2 Оценки для скорости роста ННК

Растущий ННК может собирать материал как из газовой фазы, так и со своих боковых граней или подложки. Для ответа на вопрос о причинах такой высокой скорости роста были проведены некоторые расчеты и оценки. В условиях МОГФЭ непосредственно на растущей эпитаксиальном слое образуется так называемый обедненный слой, концентрация соединений-источников в котором ниже по сравнению с концентрацией у входа в реактор. Расчет скорости роста планарного слоя на неактивированной подложке в условиях роста ННК дает скорость 4мкм/час, что также подтверждается непосредственным экспериментом.

Если предположить, что вся подложка покрыта диэлектрической маской, и в маске есть единственное окно диаметром 2 мкм, над которым возникает обедненный слой, то в таком случае расчетная скорость роста оказывается равной 24 мкм/час. В этой модели не учитывается приток материала с маски, увеличение скорости связано с увеличением области в газовой фазе, из которой ННК собирает материал, за счет трехмерной геометрии ННК.

Наконец, можно провести оценку максимально возможной скорости роста ННК из газовой фазы на основе формулы о количестве столкновений в предположении что все молекулы испытывают абсолютно неупругое взаимодействие с верхней гранью ННК и при этом газовая фаза не истощается. (Такой расчет впервые был сделан М. Фольмером в работе [152] для оценки скорости роста пластинчатых кристаллов ртути из газовой фазы, показавшей, что кристаллы собирают материал не только из газовой фазы, но и с поверхности подложки):

$$v = n \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}$$

где n — концентрация частиц, m — масса частиц, T — температура газа.

С учетом того, что в реакторе молекулы триметилгаллия из-за соударений между

собой легко теряют 2 метильные группы, можно предположить, что столкновения с подложкой испытывают, в основном, радикалы монометилгаллия. Молярная масса газа, состоящего из таких молекул, составляет 85 г/М.

Во всех приведенных выше оценках предполагалось, что материал собирается из газовой фазы только верхней гранью ННК, в этом случае скорость роста ограничивается площадью этой грани. Расчеты показывают, что ни при каких допущениях на единичную площадку не может прийти достаточно материала для обеспечения наблюдаемой скорости роста, таким образом, ННК собирает материал не только из газовой фазы, но также и с боковых стенок.

Для оценки шероховатости поверхности боковой стенки, ННК были исследованы с использованием АСМ. Для этого одиночный ННК был механически отделен от образца и положен на сапфировую подложку. Дополнительно ННК никак не закреплялся, однако, за счет сил Ван-дер-ваальсовского взаимодействия довольно прочно держался на подложке. На рисунке 14 приведено АСМ изображение боковой грани ННК. Видно, что исследуемая поверхность атомно гладкая. То есть диффузия атомов галлия по такой стенке к вершине ННК должна идти весьма эффективно.

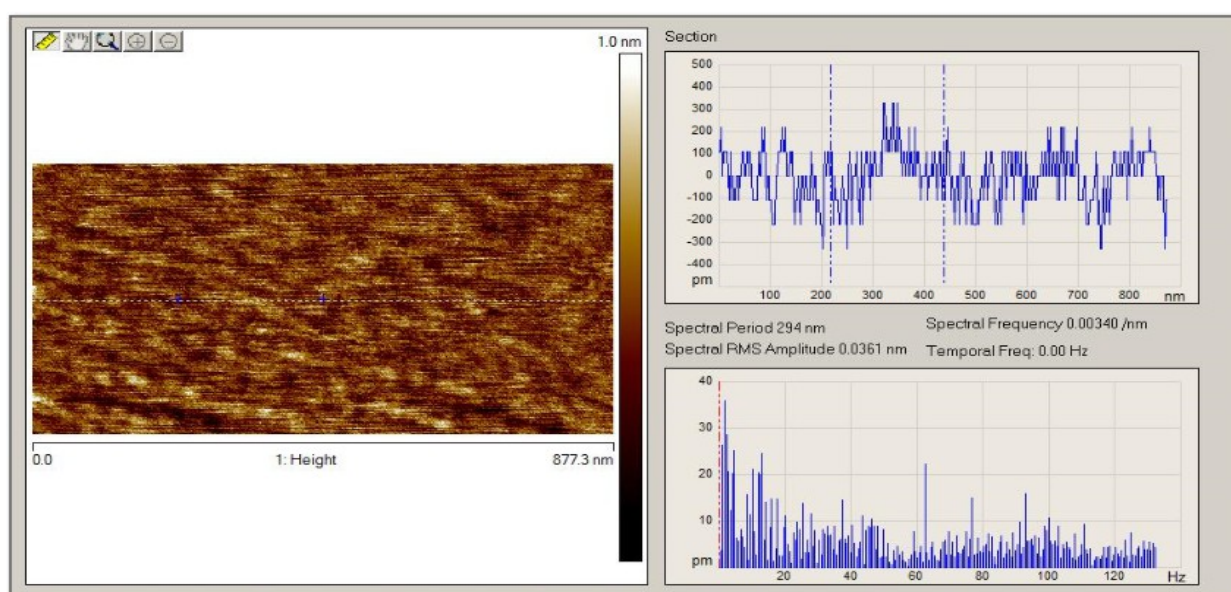
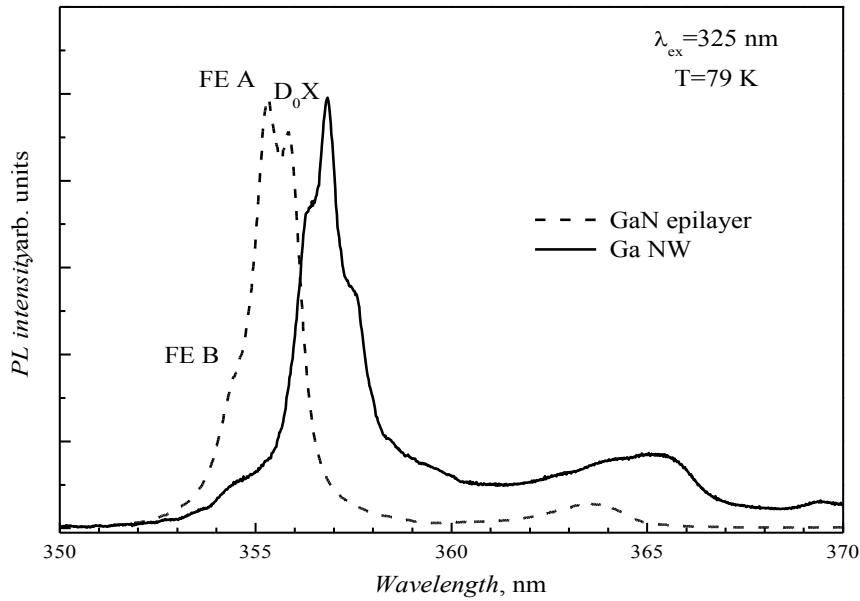


Рисунок 14. АСМ изображение боковой грани ННК

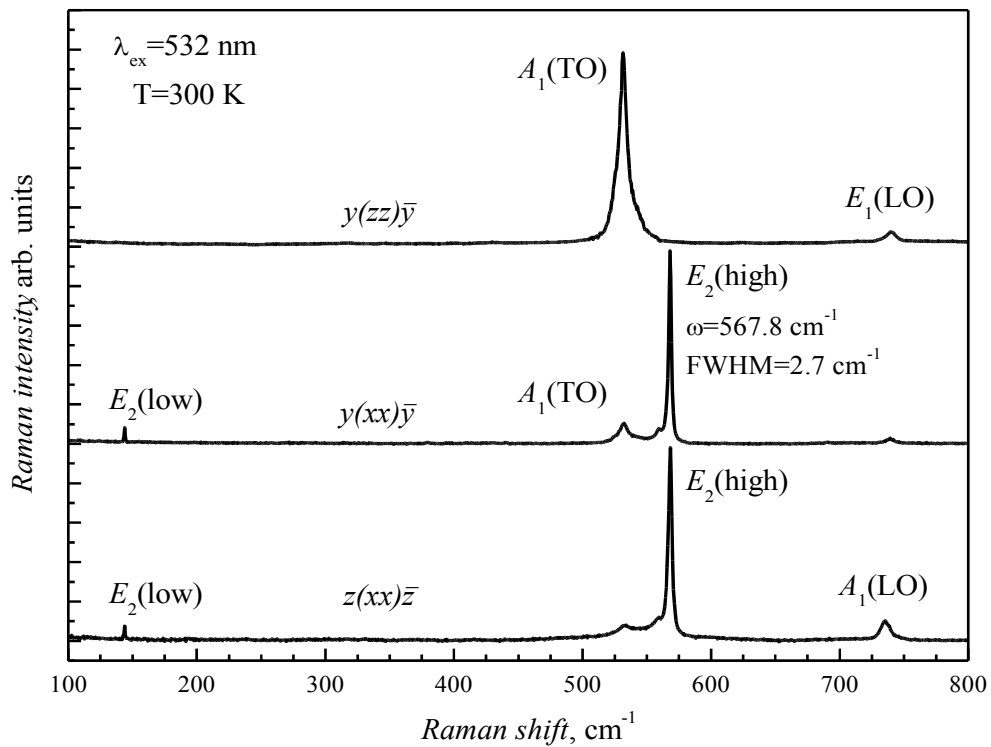
4.2.3 Исследование ННК, синтезированных с использованием пленок титана

Спектроскопия фотолюминесценции с высоким пространственным разрешением (микро-ФЛ) и спектроскопия Рамановского рассеяния были использованы для оценки качества выращенных ННК. На рисунке 15 а приведен спектр микро-ФЛ одиночного ННК, отделенного от подложки. Для сравнения пунктирной линией показан спектр микро-ФЛ сплошного эпитаксиального слоя GaN высокого качества. Спектры измерены при температуре 79К. Ширины линий краевой люминесценции ННК и сплошного слоя практически совпадают. В обоих спектрах разрешаются свободные и связанный экситоны, что говорит о высоком качестве материала ННК. Разница в спектральных положениях линий связана с механическими напряжениями в образцах: сплошной слой, выращенный на сапфировой подложке, сжат в плоскости подложки, в то время как положение линий люминесценции ННК соответствует положению линий ненапряженного материала с доступной на сегодняшний день точностью измерений [153].

На рисунке 15 б приведены поляризованные спектры рамановского рассеяния, полученные от одиночных ННК. Известно, что положение фоновой линии симметрии $E_2(\text{high})$ в спектре рамановского рассеяния GaN сильно зависит от величины деформации в образце [154]. В нашем случае эта спектральная линия регистрируется при $567,8 \text{ см}^{-1}$, что свидетельствует об отсутствии какой-либо деформации в ННК, в хорошем согласии с данными ФЛ. Анализ частоты смешанных плазмон-ЛО-фононых мод в рамановском спектре GaN позволяет проводить оценку концентрации электронов в таких образцах [155]. Положение спектральной линии симметрии $A_1(\text{LO})$, измеряемой в рамановском спектре одиночного ННК близко к 734 см^{-1} , что соответствует концентрации электронов не выше 10^{17} см^{-3} .



a)



б)

Рисунок 15. а) спектр мк-ФЛ одиночного ННК, измеренный при 79К б) спектр Рамановского рассеяния одиночного ННК, измеренный при комнатной температуре

Для исследования ННК также применялась спектроскопия катодолюминесценции. На рисунке 16 приведена карта распределения интенсивности катодолюминесценции ННК и фотография ННК во время катодолюминесценции. Наибольшая интенсивность наблюдается у основания ННК, также некоторое увеличение интенсивности наблюдалось и у вершины ННК.

4.2.5 Синтез гетероструктур с квантовыми ямами InGaN/GaN на боковых гранях ННК

Основным преимуществом синтеза активной области на боковых гранях ННК, ориентированных вдоль оси (0001), является отсутствие в этом случае встроенных пьезоэлектрических полей. Кроме того, было показано [93], что отношение площадей активной области, синтезированной на боковой грани ННК и активной области планарной структуры пропорционально произведению аспектного соотношения и фактору заполнения. Последний параметр есть отношение площади, занимаемой ННК, к площади подложки. Таким образом, высота ННК 100-200 мкм является несомненным преимуществом с точки зрения увеличения площади активной области, однако, приводимые в литературе результаты получены как правило для ННК гораздо меньшей высоты, поэтому было неизвестно, возможен ли синтез активной области вдоль всего ННК при такой высоте, а также насколько будет меняться с высотой активная область.

На боковых гранях ННК в core-shell [93] геометрии была синтезирована активная область, состоящая из 4 квантовых ям InGaN/GaN. При росте был использован стандартный режим, который обычно используется при росте активной области в планарных светодиодных структурах. На рисунке 17 приведен спектр катодолюминесценции одиночного ННК с активной областью на боковых

гранях. Активная область сформировалась вдоль всего ННК, что говорит о том, что монометилиндий достигает основания ННК. При этом наблюдается сдвиг максимума катодолюминесценции на 10 нм при движении от вершины ННК к основанию. Интенсивность катодолюминесценции имеет максимум у вершины и у основания ННК. На спектре фотолюминесценции ННК наблюдались пики, соответствующие модам шепчущей галереи (рисунок 18), рассчитанное значение диаметра ННК составило 2,4 мкм, в хорошем соответствии с данными растровой электронной микроскопии. Согласно расчетам наблюдаются моды 38, 39, 40 и 41 порядков, что свидетельствует о высоком оптическом качестве материала и позволяет рассчитывать на создание инжекционных лазеров подобной геометрии.

Проведенное исследование позволяет утверждать, что для продемонстрированных ННК характерно высокое качество нитрида галлия, что делает их перспективными с точки зрения приборных применений.

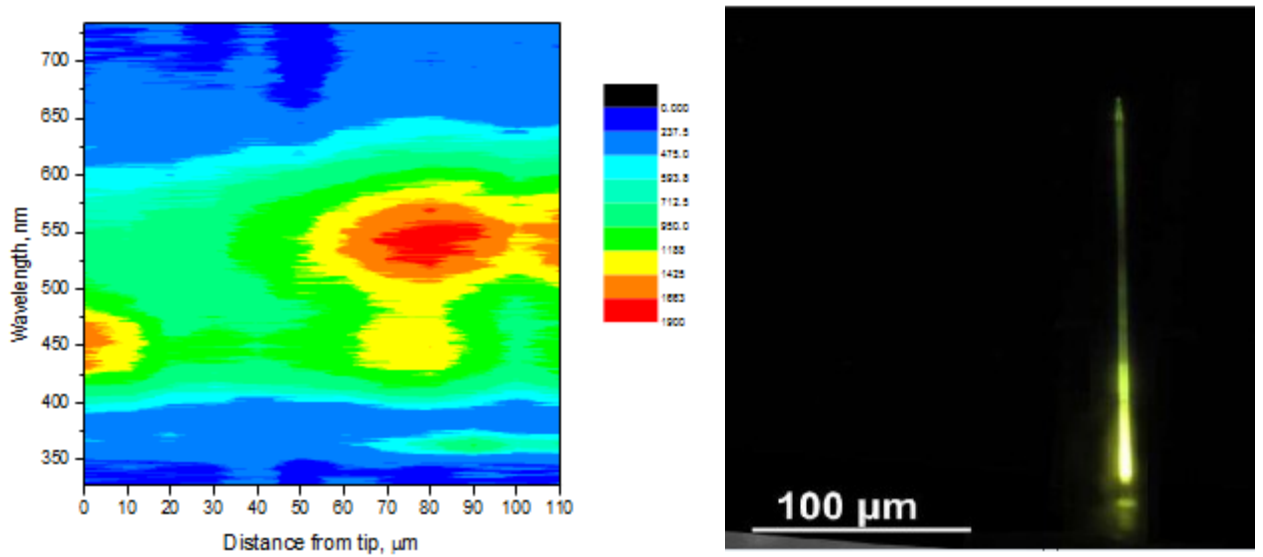


Рисунок 16. а) карта распределения интенсивности излучения катодолуминесценции одиночного ННК б) фотография одиночного ННК во время катодолуминесценции

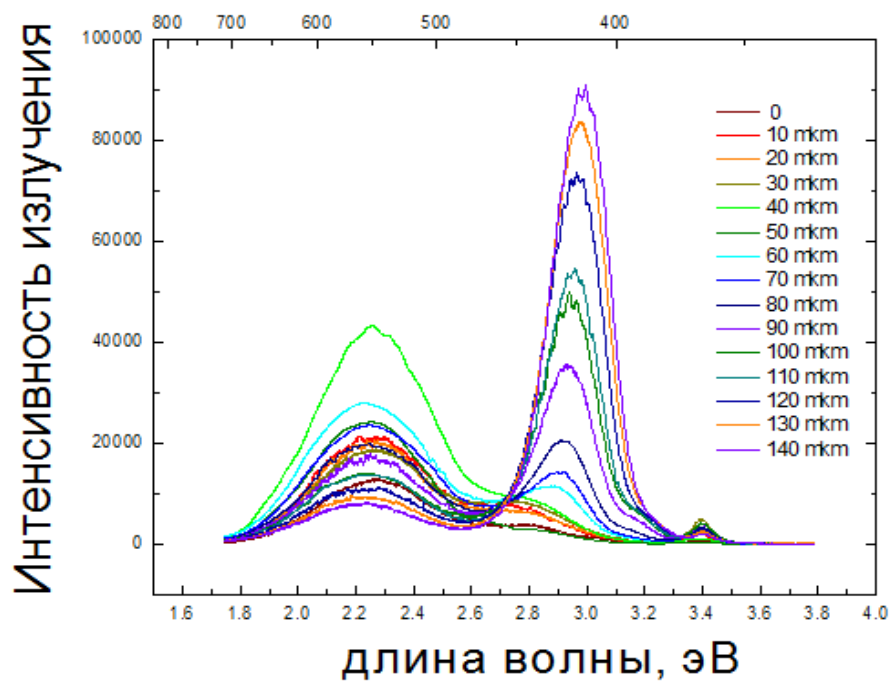


Рисунок 17. Спектры катодолуминесценции ННК с активной областью на основе четырех квантовых ям InGaN/ GaN, измеренные в различных точках ННК. Расстояние отсчитывается от вершины ННК

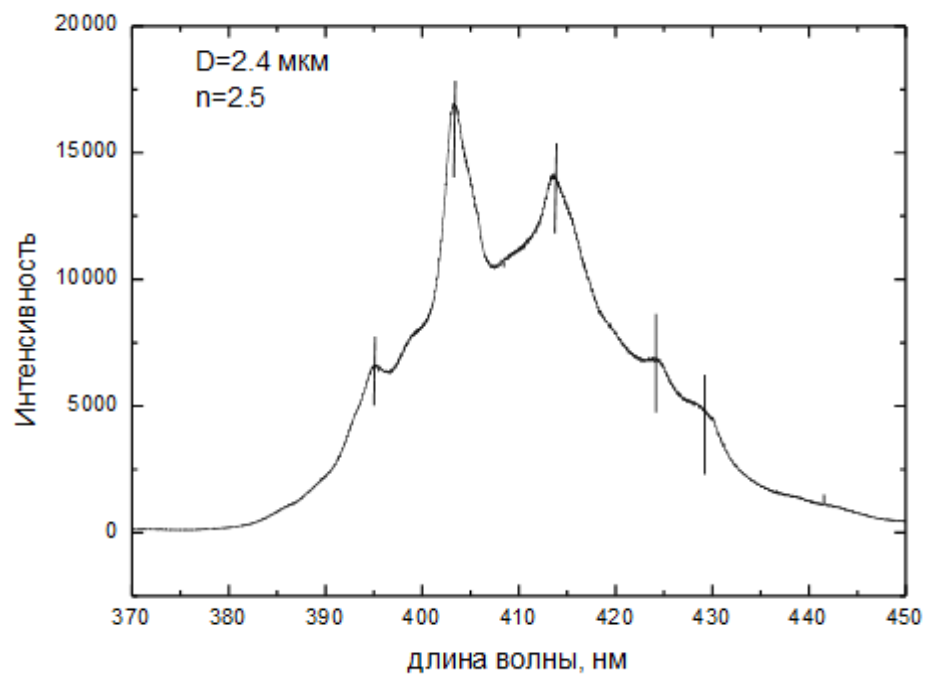


Рисунок 18. Моды шепчущей галереи, наблюдаемые на спектре ФЛ ННК с активной областью на боковых гранях

4.3 Выводы

В результате проведенных исследований определены ростовые режимы, позволяющие организовать рост ансамбля (In)GaN ННК с высокой плотностью на кремниевой подложке методом МОГФЭ с использованием альтернативной подачи прекурсоров III и V группы. При этом исследована возможность использования различных катализаторов, таких как золото, индий, индий-золото. Показано, что добавка индия в капли золота позволяет увеличить диаметр ННК от 10 до 100 нм. Также показано, что использование индия в качестве самостоятельного катализатора позволяет реализовать селективный характер роста, причем подложка между отдельными ННК остается чистой. Однако при этом для поддержания жидкой фазы катализатора необходима непрерывная подача индия в реактор, что приводит к увеличению капли катализатора в диаметре и соответственно увеличению диаметра ННК в верхней части.

Для ННК, выращенных с использованием золота в качестве катализатора, исследовано влияние температуры подложкодержателя, потоков реагентов и времени экспозиции. Показано, что в диапазоне температур 760С-800С возможен селективный рост ННК. Также было установлено, что соотношение потоков реагентов и времен экспозиции к аммиаку и триметилгаллию значительно влияет на характер роста ННК. Для синтеза ННК использовались очень низкие потоки реагентов, близкие к минимальным технически достижимым на используемой установке. Увеличение любого из этих параметров на 50% приводило к различным нарушениям селективного характера роста, таким как паразитная кристаллизация вокруг верхней части ННК при избытке аммиака или рост между отдельными ННК при избытке галлия.

Для ННК, выращенных с использованием расплава индий-золото в качестве катализатора проведено исследование влияния давления в реакторе и количества циклов на характер роста ННК. Показано, что с увеличением давления

увеличивается максимальная высота ННК в ансамбле. При этом селективность роста сохраняется во всем исследуемом диапазоне давлений.

С увеличением количества циклов максимальная высота вискеро в ансамбле увеличивается сублинейно, кроме того, с увеличением высоты ННК увеличивается паразитная кристаллизация в верхней части вискеро в. Данный эффект может быть связан с локальным изменением V/III соотношения у вершины ННК, в частности, снижением концентрации галлия или увеличением концентрации аммиака аналогично процессам, происходящим при изменении потоков реагентов и времени экспозиции.

Проведены эксперименты по сращиванию отдельных ННК в верхней части. Показано, что возможно сращивание групп отдельных ННК между собой, получившиеся пирамиды оказываются при этом хорошо ориентированы. Процесс срастания отдельных кристаллитов, также как и в случае селективной эпитаксии в круглых окнах, носит конкурентный характер — более крупные кристаллиты поглощают больше материала и в дальнейшем срастаются, тогда как рост мелких кристаллитов при этом подавляется.

Далее в главе приведены результаты исследования GaN ННК, синтезированных на подложках сапфира с использованием сплошных титановых пленкой толщиной 10-30 нм. Показано, что таким образом могут быть получены ННК высокого качества, правильной гексагональной формы, ориентированные вдоль оси c сапфира. Скорость роста таких ННК составляет более 10 мкм/мин, такое значение на порядок превосходит величину максимальной скорости роста GaN ННК, опубликованную в литературе, и на 2 порядка превосходит стандартную скорость роста планарного GaN для МОГФЭ. Такая скорость роста обеспечивается за счет притока материала с боковых граней ННК к верхней грани. Выращенные таким образом ННК характеризуются узкими линиями краевой ФЛ, низким уровнем фонового легирования. На их боковой поверхности успешно сформированы InGaN/GaN гетероструктуры.

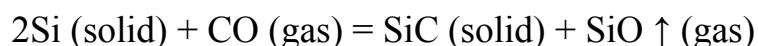
Глава 5. Исследование возможности использования буферных слоев карбида кремния на кремниевых подложках для роста светодиодных структур на основе III-N соединений

Преимуществом подложек карбида кремния является достаточно низкое рассогласование постоянных решетки между SiC и GaN (3,5%), что способствует достижению высокого кристаллического качества эпитаксиальных слоев. Карбид кремния имеет наивысшую теплопроводность среди материалов, используемых в электронике, и, поэтому, именно на таких подложках были продемонстрированы AlGaN/GaN транзисторы с высокой подвижностью электронов и высокой удельной мощностью [37]. Однако SiC подложки очень дороги, что ограничивает их применение. Использование предварительно осажденных буферных слоев SiC на кремнии является интересной альтернативой, позволяющей совместить преимущества кремниевых и карбид-кремниевых подложек.

Первые результаты по синтезу буферных слоев SiC были опубликованы в работе [8]. Как правило, для синтеза SiC используется CH₄, этилен [156], тетраметилсилан [157, 158] или высокотемпературная конвертация кремния в пропан-водородной смеси [159]. В работе [160] продемонстрированы эпитаксиальные слои GaN высокого качества, полученные с использованием тонкого буферного слоя SiC. Также показано [161], что использование такого буфера позволяет получить монокристаллические эпитаксиальные пленки AlN, тогда как при росте непосредственно на кремнии AlN слои получались сильно разориентированными. Однако до сих пор нет сообщений о создании приборных структур на кремниевых подложках с буферным слоем карбида кремния.

В настоящей работе использовались подложки Si с нанослоем карбида кремния, синтезированные методом твердофазной эпитаксии, который заключается в том, что слой SiC не выращивается сверху на поверхности Si, как

обычно, а формируется непосредственно в объёме приповерхностной области кремниевой подложки. В результате реакции между подложкой кремния и монооксидом углерода образуются два типа дефектов: кремниевые вакансии и атомы углерода в междоузлиях:



Теоретические расчеты показывают, что такие дефекты в кремнии, расположенные вдоль направления (111), притягиваются, образуя дилатационные диполи, в результате чего обеспечивается релаксация упругих механических напряжений и слой карбида кремния оказывается ненапряженным. Кроме того, такие диполи играют роль зародышей при дальнейшем росте пленки карбида кремния. При этом вакансии, сливаясь, образуют поры, располагающиеся непосредственно под слоем карбида кремния. Рентгеноструктурные исследования [40] показали, что концентрация дислокаций несоответствия при таком механизме роста крайне мала, поэтому можно ожидать, что слои GaN, AlN, AlGaN, выращенные на таких подложках, также будут иметь низкую концентрацию дислокаций несоответствия.

Основной целью данного исследования было проверить возможность эпитаксиального синтеза приборных структур на подложках кремния с буферным слоем карбида кремния.

5.1 Выбор оптимального зародышевого и буферного слоев при росте на кремниевых подложках с буферным слоем карбида кремния

Основной задачей при разработке технологии синтеза на подложках нового типа является оптимальный выбор зародышевого и буферного слоев. Зародышевым слоем в литературе, посвященной технологии синтеза III-N соединений, называется первый слой III-N, осаждаемый на подложке.

Необходимость зародышевого слоя обусловлена как правило невозможностью непосредственного роста нитрида галлия на инородных подложках. Как было отмечено в главе 1, в технологии МОГФЭ III-N соединений низкотемпературные зародышевые слои были впервые применены для роста на сапфировых подложках И. Акасаки, что позволило предотвратить поликристаллический островковый рост на начальном этапе и обеспечить высокое качество последующих слоев нитрида галлия. В случае роста на кремниевых подложках основным проблемой на начальной стадии роста является взаимодействие атомов галлия с подложкой с образованием раствора галлий-кремний, поэтому в качестве зародышевого используется как правило слой нитрида алюминия.

Из литературных источников известно, что при росте нитрида галлия непосредственно на подложках карбида кремния, также как и в случае сапфировых подложек, рост носит островковый характер, что приводит к большой плотности дефектов в таких слоях. В качестве зародышевых слоев могут быть использованы низкотемпературные слои GaN [161], низкотемпературные слои AlN [162], высокотемпературные слои AlN [163] а также высокотемпературные слои AlGaN [164], причем использование алюминий-содержащих слоев позволяет также увеличить критическую толщину слоя GaN, по достижении которой образуются трещины. Подложки кремния с нанослоем карбида кремния кроме того обладают сильно развитым рельефом поверхности, поэтому зародышевый слой должен дополнительно обеспечивать планаризацию поверхности перед ростом последующих слоев нитрида галлия. Таким образом, с учетом анализа литературных источников в качестве зародышевого слоя был выбран высокотемпературный слой нитрида алюминия толщиной 400 нм. Для определения оптимального буферного слоя была выращена серия, состоящая из 5 структур. Состав и толщины слоев для каждой структуры приведены в таблице 1. В первой структуре в качестве буферного использовался слой $Al_{0.3}Ga_{0.7}N$ толщиной 60 нм. Во второй, третьей и четвертой структурах использовались градиентные слои AlGaN, во время роста которых условия в реакторе (температура

подложкодержателя, давление, потоки реагентов) плавно изменялись от оптимальных для роста нитрида алюминия до оптимальных для роста нитрида галлия, что обеспечивало также плавное изменение содержания алюминия в буферном слое от 100% до 0. Различие между структурами #2, #3 и #4 заключалось в характере изменения условий. Последняя структура в серии была выращена для проверки необходимости использования зародышевого слоя нитрида алюминия.

Таблица 1.

	Зародышевый слой	Буферный слой	GaN
Структура #1	AlN 400 нм	$Al_{0.3}Ga_{0.7}N$ 60 нм	1 мкм
Структура #2	AlN 400 нм	Градиентный AlGaN 1	1 мкм
Структура #3	AlN 400 нм	Градиентный AlGaN 2	1 мкм
Структура #4	AlN 400 нм	Градиентный AlGaN 3	1 мкм
Структура #5	-	$Al_{0.3}Ga_{0.7}N$ 400 нм	1 мкм

На рисунке 1 приведены РЭМ изображения описанных структур. На рисунке хорошо видно, что существенной трудностью при росте на подложках кремния с нанослоем карбида кремния явилась большая плотность v -дефектов. При этом, для первой структуры видно, что отдельные блоки нитрида галлия не срастаются, рост происходит в трехмерном режиме. Последняя структура в серии хотя и не содержит v -дефектов, однако имеет сильно развитую морфологию поверхности, содержащую крупные гексагональные блоки. Такая морфология поверхности характерна для N -полярных слоев GaN.

Наилучшую поверхность среди представленных образцов имеет структура под номером 2 [A16, A10]. Здесь использован двухступенчатый градиентный буферный слой, в таблице 1 приведены ростовые параметры слоя. Время первого

шага составляло 2 мин, время второго шага – 20 мин. На рисунке 2 приведена рефлектограмма процесса роста буферного слоя, аналогичного буферному слою структуры 2. Из рефлектограммы видно, что во время роста буферного слоя происходит ухудшение морфологии поверхности (рост перестает быть двумерным) , когда снижается интенсивность сигнала рефлектометра. В конце роста буферного слоя интенсивность сигнала снова возрастает и рост снова переходит в двумерный режим. Такой эффект связан с особенностью роста слоев AlGaN в средней области составов, когда содержание алюминия и галлия в твердом растворе близко к 50%. Режимы роста слоев AlGaN различного состава отрабатывались в работах [A17, A15, A14].

Таблица 2

	T,С	P,mbar	H2,ml	N2,ml	NH3,ml	TMG, sccm	TMA, sccm
Начальное значение	1130	100	8200	4000	10	1	130
Промежуточное значение	1117	129	5500	2700	350	3,3	110
Конечное значение	1030	200	5500	2700	3050	30	5

Исходя из сравнения вышеописанных образцов, была определена базовая структура, содержащая зародышевый слой AlN толщиной 400 нм и буферный слой AlGaN градиентного состава. В следующих экспериментах проводилась дальнейшая оптимизация базовой структуры

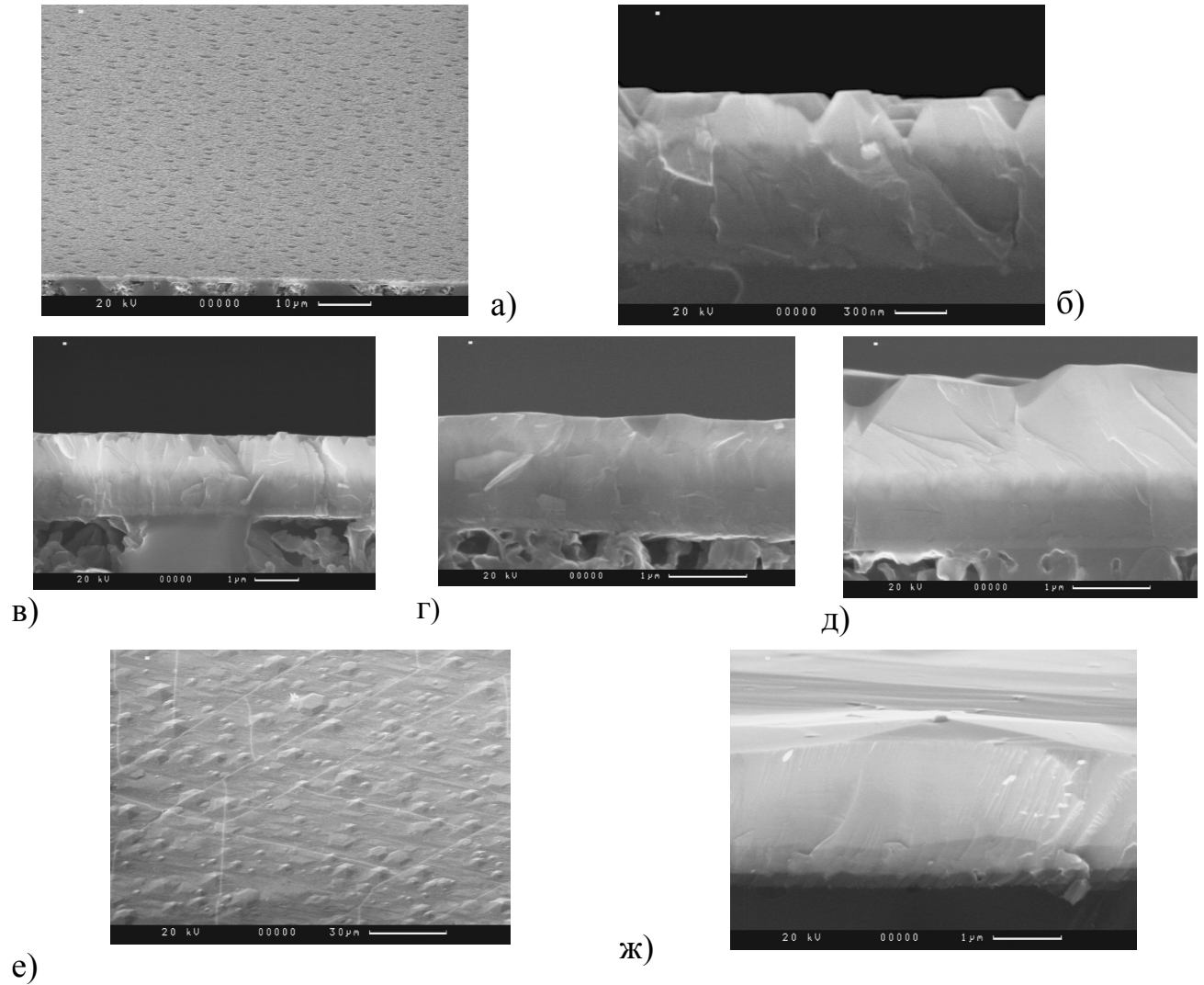


Рисунок 1. РЭМ-изображения эпитаксиальных структур а) структура 1, поверхность б) структура 1, поперечный скол 2 в) структура 2, поверхность г) структура 3, поверхность д) структура 4, поверхность е) структура 5, поверхность ж) структура 5, поперечный скол

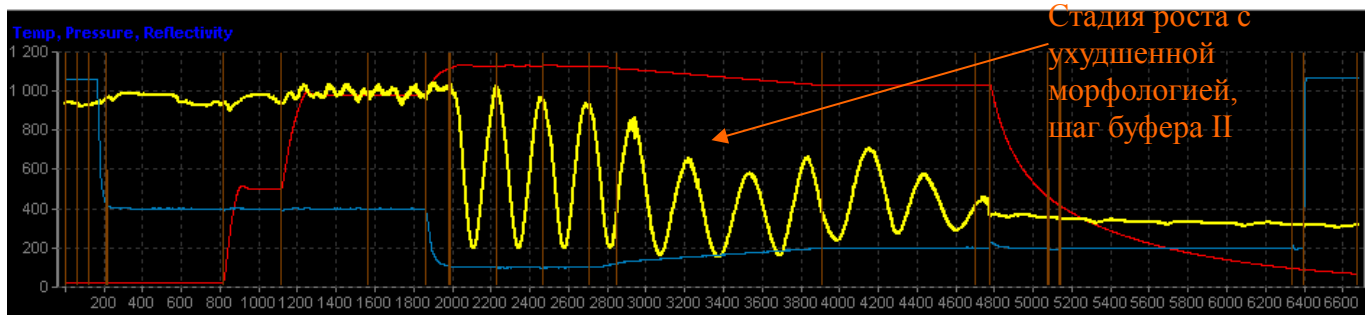


Рисунок 2. Рефлектограмма типичного процесса роста градиентного буфера AlGaN

5.2 Исследование подложек SiC/Si

Специфика данного исследования заключалась в том, что разработка технологии МОГФЭ синтеза на подложках карбида кремния с нанослоем карбида кремния проводилась параллельно с развитием технологии синтеза самих подложек. Несомненным преимуществом такого подхода являлась возможность оптимизации подложек с учетом именно тех параметров, которые оказываются существенными для последующего синтеза III-N соединений.

Перед началом роста все подложки исследовались с помощью растрового электронного микроскопа. Исследование показало, что подложки существенно различаются по целому ряду параметров. На рисунке 3 приведены РЭМ-изображения исследуемых подложек. Основное различие между ними заключается в характере поверхностного рельефа (рисунок 3 а-в). При этом некоторые подложки имеют рельеф, хорошо различимый даже при маленьком увеличении. Кроме того, размер самих зерен на разных подложках тоже весьма различен (рисунок и — границы между зернами отсутствуют, рисунок л — отдельные зерна хорошо различимы). Размер пор под слоем карбида кремния на разных подложках также варьируется (рисунок г-д). Помимо этого меняется толщина нанослоя карбида кремния в диапазоне 70-110 нм (рисунок е-з). При этом часть подложек была разориентирована относительно направления (111).

После исследования подложек с помощью РЭМ на них выращивались эпитаксиальные структуры, аналогичные базовой структуре, определенной в первой серии экспериментов, и затем сравнивались между собой. На рисунке 4 приведены РЭМ-изображения этих структур. Установлено, что основным значимым параметром для роста эпитаксиальных структур являлся рельеф подложки и размер зерен. При уменьшении рельефа и снижении размера зерен снижалось также количество v -дефектов в эпитаксиальных слоях нитрида галлия. Увеличение размера зерен приводило, напротив, к большой плотности v -дефектов,

а развитый рельеф самой подложки дополнительно приводил к тому, что отдельные блоки GaN не срастались между собой. Не было обнаружено сколько-нибудь значимой корреляции между размером пор и характером роста эпитаксиального слоя GaN. Изменение толщины слоя карбида кремния в пределах 70нм-100 нм также не приводило к существенному изменению характера роста нитрида галлия. Исследование влияния разориентации подложки показало, что любая разориентация в диапазоне 1-4 градуса приводит к тому, что отдельные блоки нитрида галлия не срастались между собой.

Таким образом, были определены подложки, позволяющие получать эпитаксиальные слои нитрида галлия с минимальной плотностью v -дефектов. Основным параметром, влияющим на плотность таких дефектов, оказался рельеф подложек и размеры зерен карбида кремния. Дальнейшая оптимизация эпитаксиальных структур проводилась на подложках, выбранных по результатам проведенного исследования.

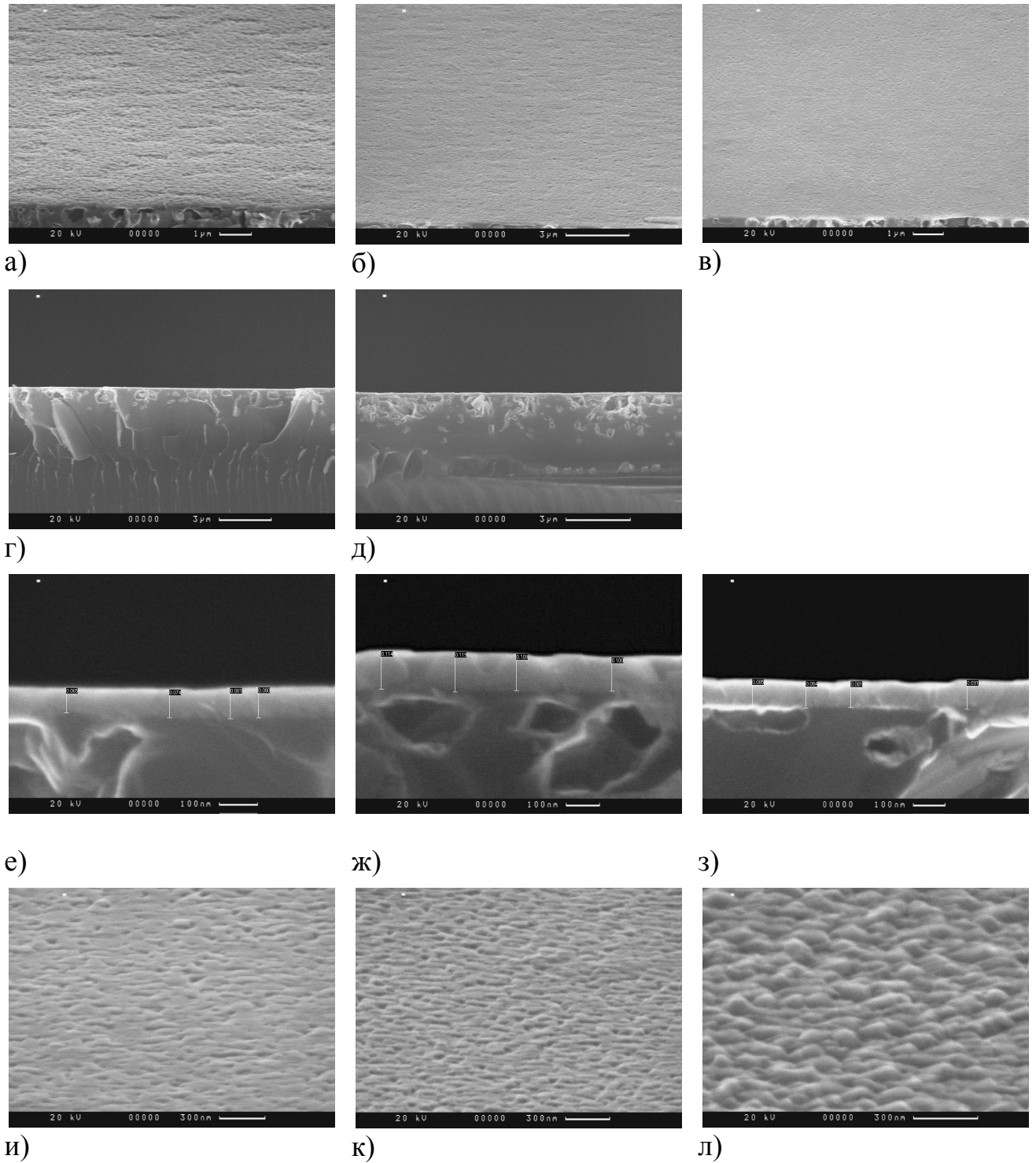


Рисунок 3. РЭМ изображения различных подложек: изменение рельефа поверхности а) подложка 1 б) подложка 2 в) подложка 3. Изменение размеров пор: г) подложка 4 д) подложка 5. Изменение толщины буферного слоя SiC: е) подложка 6 ж) подложка 7 з) подложка 8. Изменение размеров зерен SiC и) подложка 9 к) подложка 10 л) подложка 11

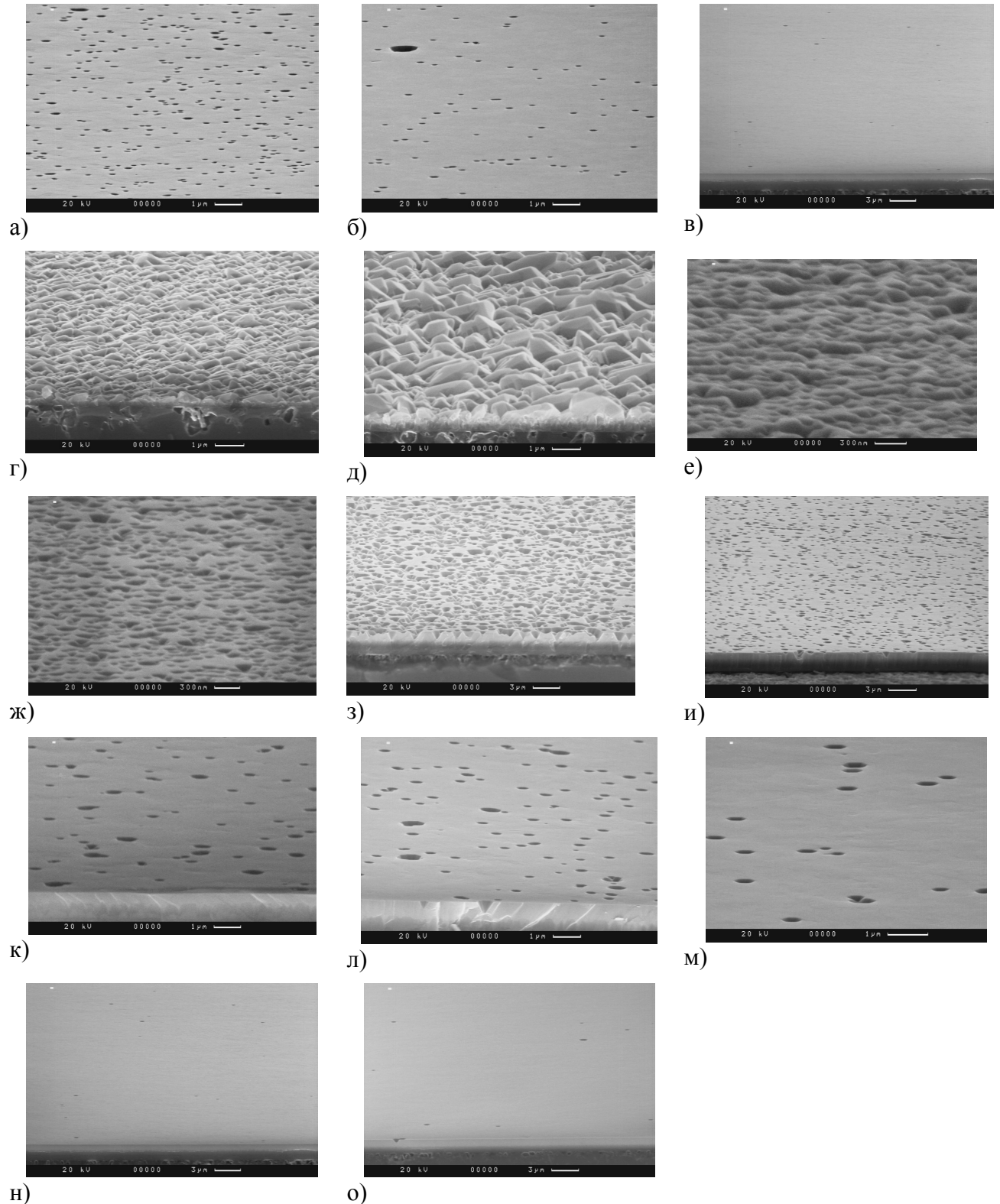


Рисунок 4 РЭМ изображения поверхности эпитаксиальных структур, выращенных на различных подложках. Изменение размера зерен SiC: а) подложка 11 б) подложка 10 в) подложка 9. Разориентация подложки: г) разориентация 2° д) разориентация 4° е) разориентация 1° . Изменение рельефа поверхности ж) подложка 3 з) подложка 2 и) подложка 1. Изменение толщины слоя SiC: к) подложка 6 л) подложка 7 м) подложка 8. Изменение размера пор н) подложка 4 о) подложка 5

5.3 Оптимизация эпитаксиальной структуры.

Выбор подложек, удовлетворяющих описанным выше критериям, позволил существенно снизить плотность v -дефектов в эпитаксиальных слоях, однако, при этом в структурах появились трещины, возникающие из-за механических напряжений. Для исследования влияния толщины зародышевого слоя AlN на характер и плотность трещин была выращена серия из 4 структур, в которых толщина зародышевого слоя составляла 400 нм, 100 и 50 нм. При этом толщина слоя нитрида галлия составила 900 нм. На рисунке 5 приведены РЭМ-изображения поверхности структур. Хорошо видно, что снижение толщины зародышевого слоя приводит к уменьшению плотности трещин вплоть до полного исчезновения и позволяет полностью исключить v -дефекты. На рисунке 5 г для наглядности приведено изображение края образца, где дефекты образуются из-за падения депозитов с потолка реактора на подложку во время эпитаксиального процесса.

Обратная зависимость между плотностью трещин и плотностью v -дефектов позволяет предположить, что возникновение последних также связано с релаксацией упругих напряжений в структуре. Дополнительным подтверждением этого предположения является тот факт, что легирование нитрида галлия атомами кремния для создания n -типа проводимости также приводит к значительному снижению плотности v -дефектов в тех структурах, в которых до легирования наблюдалась большая плотность таких дефектов (рисунок 6 а,б), тогда как известно, что легирование кремнием вносит в структуру дополнительные напряжения растяжения [165]. На данный момент, однако, остается неясным, в каком случае упругие напряжения в структуре релаксируют с образованием трещин, а в каком случае — v -дефектов.

Дальнейшее увеличение критической толщины нитрида галлия на подложках кремния с нанослоем карбида кремния возможно с использованием

низкотемпературных вставок нитрида алюминия. Такой метод был впервые применен в работе [166], а затем развит А. Dadgar в применении к росту на кремниевых подложках [167]. В случае подложек кремния с нанослоем карбида кремния использование низкотемпературных вставок нитрида алюминия также позволило значительно увеличить толщину эпитаксиального слоя GaN без трещин. Была выращена серия из 4 структур. Первые две структуры содержали одну низкотемпературную вставку AlN, третья и четвертая структуры по 2. При этом в каждой паре различалось время роста низкотемпературной вставки. Параметры структур приведены в таблице. Увеличивая количество вставок и снижая толщину каждой вставки удалось довести суммарную толщину эпитаксиального слоя нитрида галлия без образования трещин до 1720 нм. На рисунке 7 приведены РЭМ изображения некоторых структур серии. Таким образом, описанная методика может быть также использована для управления механическими напряжениями в эпитаксиальных структурах на подложках кремния с нанослоем карбида кремния.

Таблица 3

	Толщина первого слоя GaN	Толщина второго слоя GaN	Толщина третьего слоя GaN	Общая толщина GaN	Время роста каждой вставки
Структура 1 (1 вставка)	320	520	-	840	15 сек
Структура 2 (1 вставка)	320	520	-	840	12 сек
Структура 3 (2 вставки)	320	520	880	1720	15 сек
Структура 4 (2 вставки)	320	520	880	1720	12 сек

Для проверки влияния нанослоя карбида кремния на упругие напряжения в структуре один из экспериментов был проведен на установке Dragon-125,

оснащенной системой. Рост проводился одновременно на подложке кремния и подложке с нанослоем карбида кремния. Последовательность эпитаксиальных слоев в структуре аналогична описанным выше, толщина верхнего слоя нитрида галлия составила 800 нм, низкотемпературные слои нитрида алюминия не использовались. На рисунке 8 приведен график изменения обратного радиуса кривизны поверхности эпитаксиальных структур во время ростового процесса. Из рисунка видно, что во время процесса структура, выращенная на подложке с буферным слоем карбида кремния имеет меньшую кривизну, таким образом, буферный слой карбида кремния действительно приводит к снижению встроенных напряжений при росте на кремниевых подложках.

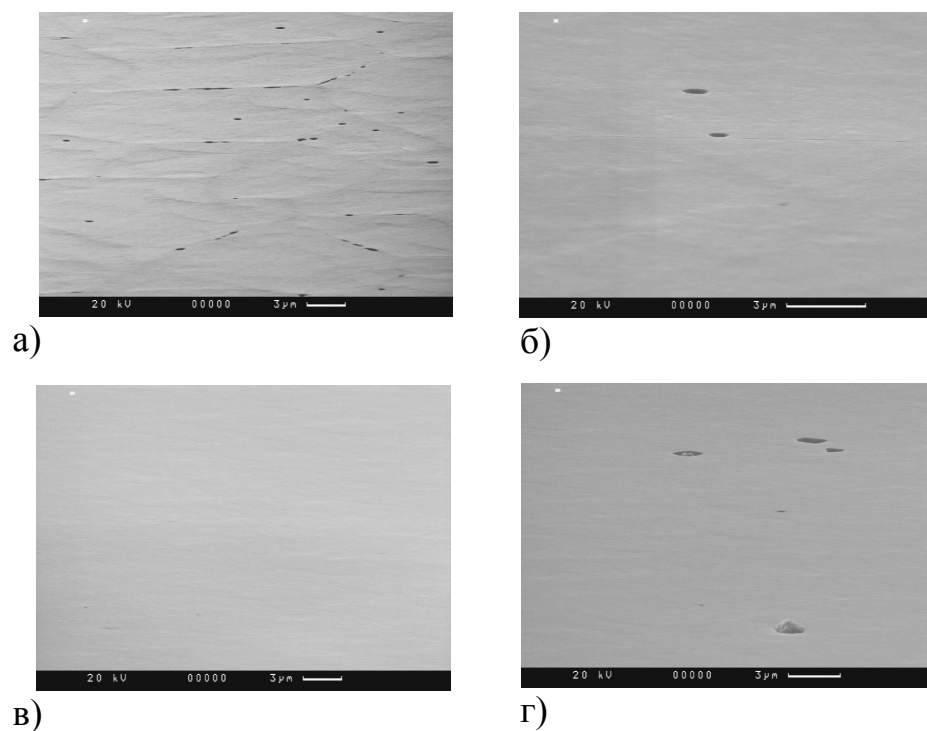


Рисунок 5. РЭМ изображения поверхности эпитаксиальных структур с различной толщиной зародышевого слоя AlN а) толщина AlN 400 нм б) толщина AlN 100 нм в) толщина AlN 50 нм г) толщина AlN 50 нм, дефекты, связанные с падением депозитов на поверхность

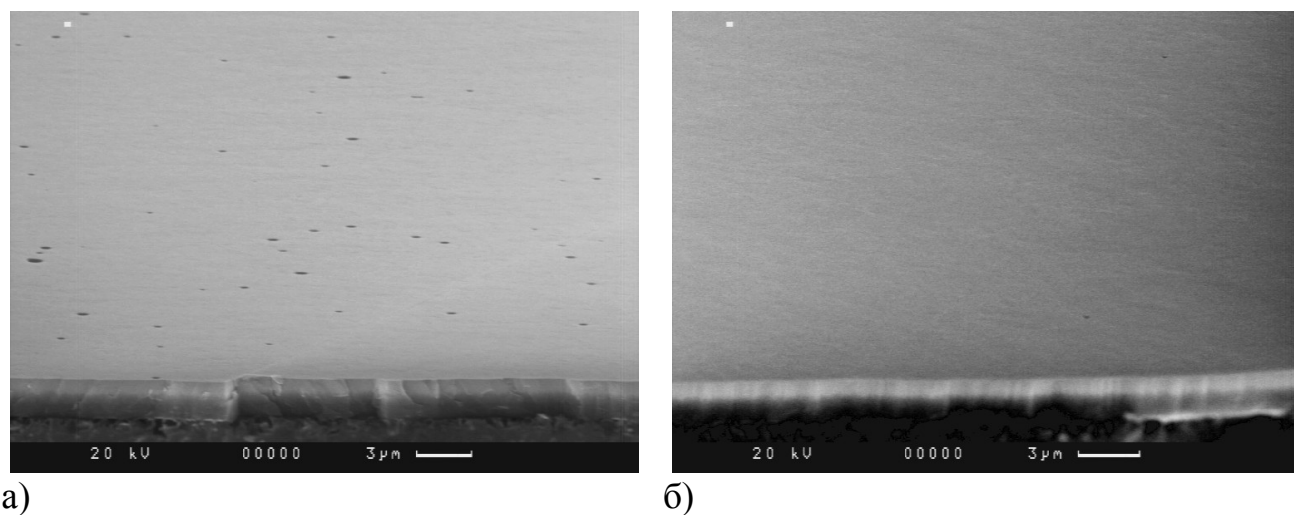


Рисунок 6. РЭМ изображение эпитаксиальной поверхности структур, выращенных на одиноковых подложках с а) нелегированным GaN б) легированным кремнием GaN

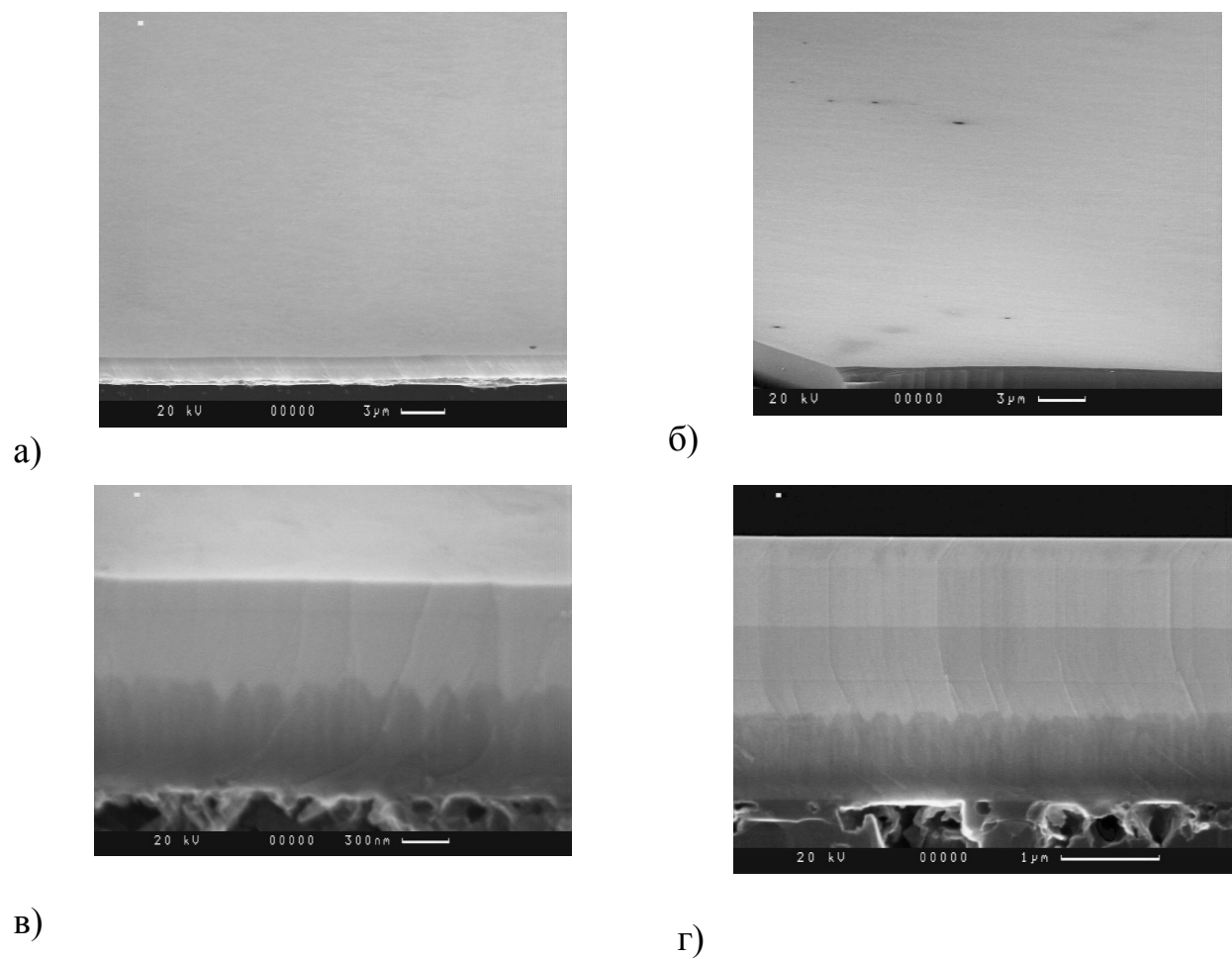


Рисунок 7. РЭМ изображения эпитаксиальных структур с низкотемпературными вставками AlN а) структура 2, поверхность б) структур 4, поверхность в) структура 2, боковой скол г) структура 4, боковой скол

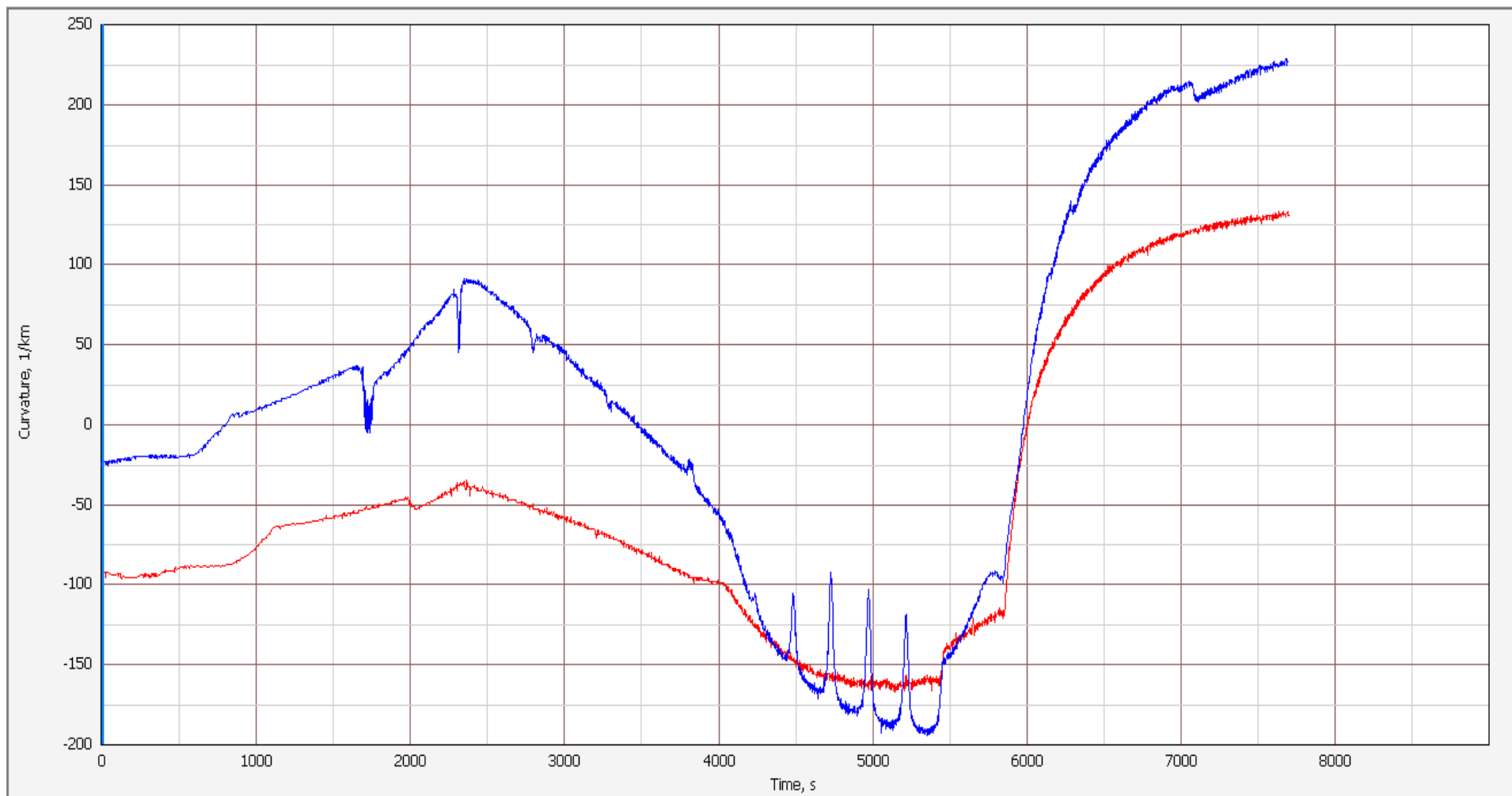


Рисунок 8. Изменение радиуса кривизны поверхности эпитаксиальной структуры во время ростового процесса. Красный цвет — подложка с буферным слоем карбида кремния, синий цвет — кремниевая подложка. Провалы и пики на синей кривой обусловлены большим оптическим контрастом на границе Si/AlN и являются артефактами измерения

5.4 Синтез светодиодных структур на подложках SiC/Si

В ходе вышеописанных экспериментов были получены эпитаксиальные слои нитрида галлия на подложках кремния с буферным слоем карбида кремния с гладкой морфологией, без трещин, и достаточной толщины на синтеза приборных структур. Дальнейшая оптимизация таких структур может проводиться на основе данных рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии, однако, в статье [168] было показано, что электролюминесцентные свойства светодиодных структур синего диапазона не зависят от плотности дислокаций и кристаллического совершенства эпитаксиальных слоев нитрида галлия

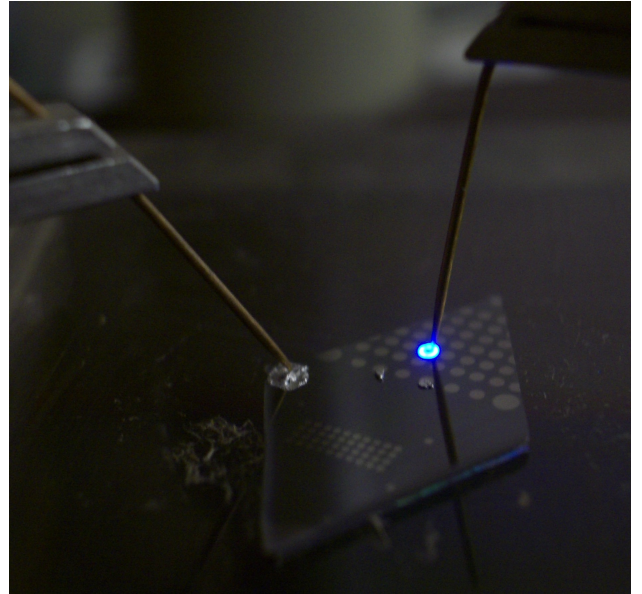
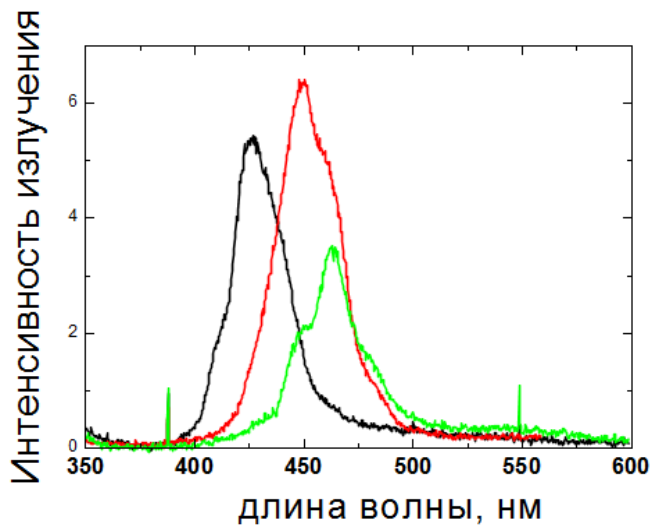
Для проверки возможности выращивания светодиодных структур был использован дизайн структуры с минимальной толщиной GaN слоя, выращенного с использованием зародышевого слоя AlN и оптимизированного буферного слоя AlGaN переменного состава. В качестве активной области использовались 5 квантовых ям InGaN/GaN, условия роста были рассчитаны на получение длины волны излучения ~ 450 нм [A1, A9].

На светодиодных структурах выращенных на различных подложках были проведены измерения спектров фото- и электролюминесценции (с использованием контактов на основе никеля и золота). Спектры фотолюминесценции имеют максимум в диапазоне длин волн 425-470 нм, разброс длин волн может объясняться как различием подложек, так и неоднородностью ростовой установки. Интерференция Фабри-Перо на спектрах слабо выражена (намного слабее чем для структур на сапфире, и, тем более кремнии), что связано с рассеянием на границе SiC-AlN и слое нанопор. Вольт-амперная характеристика светодиодной структуры с контактами на основе никеля приведена на рисунке

10. Спектры электролюминесценции имеют максимум в диапазоне длин волн 430-460 нм

Таким образом, продемонстрирована возможность эпитаксиального синтеза светодиодной структуры на подложках кремния с буферным слоем карбида кремния. Дальнейшая оптимизация таких структур может проводиться в нескольких направлениях. Во-первых, как было показано выше, дальнейшее снижение рельефа поверхности буферного слоя и размеров зерен должно приводить к снижению плотности дефектов в таких слоях. Во-вторых, для увеличения критической толщины нитрида галлия могут быть использованы стандартные методики снижения встроенных напряжений, такие как низкотемпературные слои нитрида алюминия.

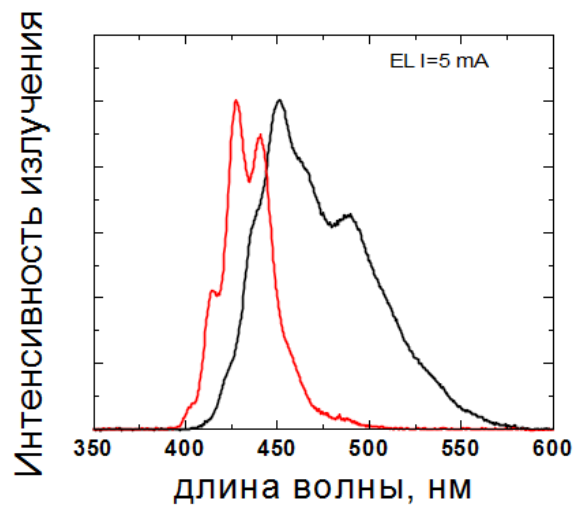
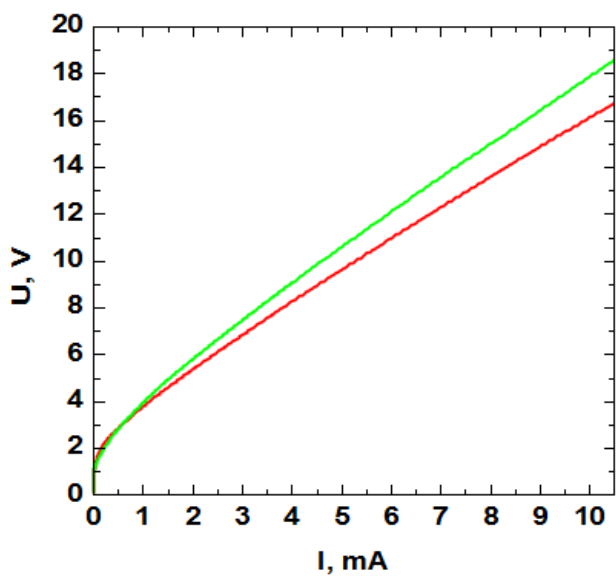
Кроме того, исследования необходимо проводить на специализированном для светодиодной технологии оборудовании с использованием сложного постростового процессирования, включающего удаление подложки. Последнее требование объясняется непрозрачностью кремния и высокими потерями на SiC/Si интерфейсе. Такое процессирование в настоящее время в России недоступно, в нашей лаборатории оно находится в стадии развития, однако, это выходит за рамки данной работы.



а)

б)

Рисунок 9 а) Спектры ФЛ светодиодных структур на различных подложках, измеренные при комнатной температуре б) фотография структуры с контактами Ni/Au



б)

а)

Рисунок 10. а) ВАХ светодиодной структуры б) спектры ЭЛ светодиодной структуры

5.5 Выводы

Проведено исследование возможности роста светодиодных структур на подложках кремния с нанослоем карбида кремния, синтезированного методом твердофазной эпитаксии, позволяющим получать ненапряженные эпитаксиальные пленки карбида кремния с низкой плотностью дислокаций несоответствия.

Исследование предоставленных подложек показало, что подложки различаются по таким признакам, как рельеф поверхности карбида кремния, размер зерен, размер пор, расположенных под пленкой карбида кремния и возникающих во время твердофазного синтеза, толщина слоя SiC, ориентация кремниевой подложки. Показано, что наиболее существенными параметрами для синтеза эпитаксиальных структур на основе III-N соединений являются рельеф поверхности и размер зерен SiC, при этом следует использовать подложки с наименьшим значением этих параметров. Рост на подложках, не удовлетворяющих данному критерию, приводит к большой плотности v -дефектов в эпитаксиальных слоях нитрида галлия. Размер пор и толщина буферного слоя SiC не оказывают заметного влияния на растущую структуру. При этом даже небольшая разориентация кремниевой подложки приводит к островковому росту нитрида галлия.

Проведенная оптимизация эпитаксиальной структуры показала, что для получения эпитаксиальных слоев нитрида галлия приборного качества необходимо использование зародышевого слоя нитрида алюминия, причем оптимальной является толщина 50 нм. В качестве буферного слоя был выбран слой AlGaIn толщиной 650 нм, в котором содержание алюминия непрерывно менялось от 100% на границе с зародышевым слоем до 0% на границе со слоем нитрида галлия. Дальнейшая оптимизация технологии изготовления подложек с учетом выбранного дизайна эпитаксиальной структуры позволила практически полностью подавить образование v -дефектов. Для увеличения критической

толщины слоя нитрида галлия были использованы низкотемпературные вставки нитрида алюминия, что позволило синтезировать слой нитрида галлия толщиной 1,8 мкм при общей толщине структуры 2,6 мкм без трещин.

На предоставленных подложках впервые продемонстрирована возможность синтеза светодиодной структуры на буферном слое карбида кремния. Активная область состояла из 5 квантовых ям InGaN/GaN, спектры электролюминесценции структуры имеют максимум в диапазоне длин волн 430нм-460нм.

Заключение

В ходе работы было проведено исследование условий синтеза III-N микро- и наноструктур методом МОГФЭ, включающее в себя исследование процесса селективной эпитаксии, разработку методов синтеза нитевидных нанокристаллов, а также исследование возможности использования буферных слоев карбида кремния для эпитаксиального синтеза III-N соединений на кремниевых подложках.

В результате проведенных исследований было показано, что важным параметром, позволяющим управлять огранкой формирующихся полосков и скоростью латерального и вертикального роста является атмосфера в реакторе, которая формируется газом-носителем (азот, водород и их смеси) и аммиаком. При этом при росте в водород-аммиачной атмосфере с большим потоком водорода при ориентации полоскового окна маски вдоль направления (1-100) формируются полоски с вертикальными стенками (11-20) и низкой латеральной скоростью роста, при снижении потока водорода и увеличении потока аммиака огранка переходит в трапециевидную (в пределе треугольную) с наклонными боковыми гранями (11-22) и увеличивается скорость латерального роста. Добавление азота в атмосферу реактора приводит к наклонным стенкам в случае расстояния между полосками 40 мкм и вертикальным стенкам при расстоянии между полосками 5 мкм, для всех полосков при этом характерна высокая латеральная скорость роста и непланарность боковых стенок. Влияние расстояния между полосками на характер огранки связано с притоком материала, приходящего с маски к полоску. Прямые эксперименты по увеличению потока галлия при росте в азот-водород-аммиачной атмосфере подтвердили это предположение.

На основании результатов измерений поперечного распределения толщины GaN, выращенного в широком полосковом окне, было изучено влияние атмосферы в реакторе на эффективность диффузии атомов галлия по поверхности

нитрида галлия. Приходящий с маски материал встраивается преимущественно у края полоска, так что возникает разница в высоте полоска у края и в середине, образуя характерный профиль полоска. Углы при вершинах нормированного на высоту профиля полоска не зависят от геометрии шаблона и позволяют судить об эффективности диффузии атомов галлия. Эффективнее всего диффузия происходит в атмосфере с большим содержанием водорода, а хуже всего в атмосфере с большим содержанием азота. При этом обнаружена прямая корреляция между эффективностью поверхностной диффузии и скоростью латерального роста.

Изучение динамики формирования полосков показало, что в общем случае огранка полосков может существенно зависеть от времени роста, при этом на разных стадиях процесса могут преобладать различные конкурирующие грани, что в терминах стандартной модели означает изменение соотношения скоростей роста различных граней со временем.

Проведенные эксперименты позволили разработать технологию создания светодиодных структур на боковых гранях мезаполосков, которые затем отщеплялись от подложки, таким образом были получены светодиодные структуры на свободных кристаллах нитрида галлия размером сотни микрон.

При росте на *a*-GaN было исследовано влияние разориентации окна в маске на характер роста полосков. Если при ориентации окна вдоль кристаллографического направления нитрида галлия огранка полоска определяется ориентацией окна, то разориентация окна на малый угол принципиально меняет характер роста. Таким образом сказывается влияние плотности атомных ступеней на боковых гранях полоска на скорость роста этих граней.

Для всех ориентаций полосков, кроме точной *c*-ориентации, была продемонстрирована возможность ELOG процессов; с использованием полосков, ориентированных под углом 45° к оси (0001) была реализована концепция

двойного перекрестного ELOG-процесса, которая заключается в том, что второй слой полосков располагается под углом к первому, что позволяет снизить долю дефектного материала в конечном планарном слое. С использованием данной методики на неполярном α -GaN синтезирована светодиодная структура, эффективность люминесценции из такой структуры оказывается выше чем без использования двойного перекрестного ELOG процесса.

В результате проведенных исследований были определены ростовые режимы, позволяющие организовать каталитический рост ансамбля (In)GaN ННК с высокой плотностью на кремниевой подложке методом МОГФЭ с использованием альтернативной подачи прекурсоров III и V группы. При этом исследована возможность использования различных катализаторов, таких как золото, индий, индий-золото. Показано, что добавка индия в капли золота позволяет увеличить диаметр ННК от 10 до 100 нм. Также показано, что использование индия в качестве самостоятельного катализатора позволяет реализовать селективный характер роста, причем подложка между отдельными ННК остается чистой. Проведено исследование влияния условий в реакторе на характер роста каталитических ННК.

Обнаружен принципиально новый подход к синтезу GaN ННК на подложках сапфира, который заключается в использовании титановой пленки толщиной 10-30 нм. Показано, что таким образом могут быть получены ННК высокого качества, правильной гексагональной формы, ориентированные вдоль оси c сапфира. Скорость роста таких ННК составляет более 10 мкм/мин, такое значение на порядок превосходит величину максимальной скорости роста GaN ННК, опубликованную в литературе, и на 2 порядка превосходит стандартную скорость роста планарного GaN для МОГФЭ, при этом для таких ННК характерно высокое качество материала. На основании численных оценок скорости роста ННК в условиях МОГФЭ сделан вывод о том, что такая скорость роста обеспечивается за счет притока материала с боковых граней ННК к верхней грани.

Проведено исследование возможности роста светодиодных структур на подложках кремния с нанослоем карбида кремния, синтезированного методом твердофазной эпитаксии, позволяющим получать ненапряженные эпитаксиальные пленки карбида кремния с низкой плотностью дислокаций несоответствия.

Исследование имеющихся подложек показало, что подложки различаются по таким признакам как рельеф поверхности карбида кремния, размер зерен, размер пор, расположенных под пленкой карбида кремния и возникающих во время твердофазного синтеза, толщина слоя SiC, ориентация кремниевой подложки. Показано, что наиболее существенными параметрами для синтеза эпитаксиальных структур на основе III-N соединений являются рельеф поверхности и размер зерен SiC, тогда как размер пор и толщина буферного слоя SiC не оказывают заметного влияния на растущую структуру. В то же время даже небольшая разориентация кремниевой подложки приводит к островковому росту нитрида галлия. При этом основной проблемой при росте является большая плотность v -дефектов.

Проведенная оптимизация эпитаксиальной структуры показала, что для получения эпитаксиальных слоев нитрида галлия приборного качества необходимо использование зародышевого слоя нитрида алюминия, причем оптимальной является толщина 50 нм. В качестве буферного слоя был выбран слой AlGaIn толщиной 650 нм, в котором содержание алюминия непрерывно менялось от 100% на границе с зародышевым слоем до 0% на границе со слоем нитрида галлия. Дальнейшая оптимизация технологии изготовления подложек с учетом выбранного дизайна эпитаксиальной структуры позволила практически полностью подавить образование v -дефектов. Для увеличения критической толщины слоя нитрида галлия были использованы низкотемпературные вставки нитрида алюминия, что позволило синтезировать слой нитрида галлия толщиной 1,8 мкм при общей толщине структуры 2,6 мкм без трещин.

На предоставленных подложках впервые продемонстрирована возможность

синтеза светодиодной структуры на буферном слое карбида кремния. Активная область состояла из 5 квантовых ям InGaN/GaN, спектры электролюминесценции структуры имели максимум в диапазоне длин волн 430нм-460нм.

В результате работы были выполнены все поставленные задачи. Были разработаны новые методики эпитаксиального синтеза III-N микро- и наноструктур на подложках сапфира и кремния.

Результаты диссертационной работы опубликованы в следующих печатных работах:

- [A1] Светодиод на основе III-нитридов на кремниевой подложке с эпитаксиальным нанослоем карбида кремния. С.А.Кукушкин, А.В.Осипов, С.Г.Жуков, Е.Е.Заварин, В.В.Лундин, М.А.Синицын, М.М.Рожавская, А.Ф.Цацульников, С.И.Трошков, Н.А.Феоктистов, Письма в журнал технической физики, 2012, 38, 6, с. 90-95
- [A2] Двойное перекрестное эпитаксиальное разращивание неполярных эпитаксиальных слоев нитрида галлия. В.В. Лундин, Е.Е. Заварин, М.М. Рожавская, А.Е.Николаев, А.В.Сахаров, С.И. Трошков, М.А.Синицын, Д.В.Давыдов, М.М.Кулагина, П.Н.Брунков, А.Ф. Цацульников, Письма в журнал технической физики, 2012, 38, 6, с. 22-28
- [A3] Особенности селективной эпитаксии GaN в круглых окнах, В.В.Лундин, Е.Е.Заварин, М.М.Рожавская, С.И.Трошков, А.Ф.Цацульников, Письма в журнал технической физики, 2011, 37, 15, с. 95-102
- [A4] Влияние газа-носителя, потока триметилгаллия и времени роста на характер селективной эпитаксии GaN, М.М.Рожавская, В.В.Лундин, Е.Е.Заварин, С.И.Трошков, П.Н.Брунков, А.Ф.Цацульников, Физика и техника полупроводников, 2013, 47, 3, с. 414-419
- [A5] Various types of GaN/InGaN nanostructures grown by MOCVD on Si(111) substrate, М.М.Rozhavskaia, W.V.Lundin, E.E.Zavarin, E.Yu.Lundina, S.I.Troshkov, V.Yu. Davydov, M.A.Yagovkina, P.N.Brunkov A.F.Tsatsulnikov, Physica status solidi C, 2013, 10, 3, p. 441-444
- [A6] Selective area growth of GaN on r-plane sapphire by MOCVD. М.М.Rozhavskaia, W.V.Lundin, E.E.Zavarin, S.I.Troshlov, A.F.Tsatsulnikov, Physica status solidi C, 2013, 10, 3, p. 373-376
- [A7] Особенности селективной эпитаксии GaN в полосковых окнах. М.М.

Рожавская, Е.Е. Заварин, В.В. Лундин, С. И. Трошков, А.Ф. Цацульников, Тезисы 8-й Всероссийской конференции «Нитриды галлия, индия, алюминия – структуры и приборы», 2011, с. 117-118

- [A8] Синтез светодиодной структуры на гранях (11-20) и (0001) мезаполосков, выращенных методом селективной эпитаксии, М.М. Рожавская, В.В. Лундин, А.В. Сахаров, Письма в журнал технической физики, 2014, 40, 1, с. 37-42
- [A9] Светодиод на основе III-нитридов на кремниевой подложке с подслоем нанокарбида кремния С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, С.Г. Жуков, Е.Е. Заварин, В.В. Лундин, М.М.Рожавская, Н.А. Феоктистов, С.И. Трошков, А.Ф. Цацульников, Тезисы 8-й Всероссийской конференции «Нитриды галлия, индия, алюминия – структуры и приборы», 2011, с. 25-26
- [A10] Strains and defects in GaN epilayers on Si (111) substrates with SiC buffer layers received by solid phase epitaxy: X-ray and XTEM investigation, L.M. Sorokin, V.V. Ratnikov, A.E. Kalmykov, A.V. Myasoedov, M.M. Rozhavskaaya, A.F. Tsatsulnikov, A.V. Osipov, S.A. Kukushkin, abstracts of Youth International School-Conference "Modern Methods of Diffraction Data Analysis and Topical Problems of X-ray Optics, 2012, p. 230-231
- [A11] Синтез GaN ННК на подложках сапфира методом МОГФЭ через нанопленку титана с рекордной скоростью, М.М. Рожавская, В.В. Лундин, Е.Ю. Лундина, С.И. Трошков, тезисы Российской молодежной конференции по физике и астрономии «Физика. Спб», Санкт-Петербург, 23-24 октября 2013 г, с. 127-129
- [A12] Экспериментальное исследование диффузии атомов галлия по кристаллографическим плоскостям (0001) и (11-20) GaN в условиях МОГФЭ, М.М. Рожавская, В.В. Лундин, С.И. Трошков, тезисы Российской молодежной конференции по физике и астрономии «Физика. Спб», Санкт-Петербург, 23-24 октября 2013 г, с. 124-126
- [A13] a-GaN Grown by Double-Cross ELOG Process, Wsevolod Lundin,

Evgeniy Zavarin, Andrey Nikolaev, Mikhail Sinitsyn, Alexey Sakharov, Sergey Usov, Sergey Troshkov, Pavel Brunkov, Maria Rozhavskaya, Alexander Smirnov, Valery Davidov, and Andrey Tsatsulnikov, ICMOVPE-XVI, Busan, Korea, May 20-25, 2012, Abstracts, p. 082 ,

- [A14] High growth rate MOVPE of Al(Ga)N in planetary reactor, W.V. Lundin, A.E. Nikolaev, M.A. Yagovkina, P.N. Brunkov, M.M. Rozhavskaya, B. Ya. Ber, D. Yu. Kazanysev, A.F. Tsatsulnikov, A.V. Lobanova, R.A. Talalaev, Journal of crystal growth, 2012, 352, p. 209-213
- [A15] Fast AlGaN growth in a whole composition range in planetary reactor W.V. Lundin, A.E. Nikolaev, M.M. Rozhavskaya, E.E. Zavarin, A.V. Sakharov, S.I. Troshkov, M.A. Yagovkina, A.F. Tsatsulnikov, Journal of crystal growth, 2013, 370, p. 7-11
- [A16] Характеризация гетероструктур III-N на кремниевых подложках методами электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии, А.В. Мясоедов, А.Е. Калмыков, Л.М. Сорокин, В.В. Ратников, М.П. Щеглов, А.В. Сахаров, А.Е. Николаев, М.М. Рожавская, В.В. Лундин, тезисы 9-й Всероссийской конференции «Нитриды галлия, индия, алюминия – структуры и приборы», 2013, с. 149-150
- [A17] Гетероструктуры InGaN/AlGaN для светодиодов ближнего ультрафиолетового диапазона, М.М. Рожавская, В.С. Сизов, Е.Е. Заварин, В.В. Лундин, тезисы 7-й Всероссийской конференции «Нитриды галлия, индия, алюминия – структуры и приборы», 2010, с. 159-160

В заключение автор выражает глубокую и искреннюю благодарность научному руководителю В.В. Лундину за неоценимую помощь при постановке задачи и проведении исследований, постоянное внимание к работе и ценные замечания, А.Ф. Цацульникову за плодотворные дискуссии, Е.Е. Заварину за обсуждение отдельных аспектов работы, Е.Ю. Лундиной за помощь в проведении экспериментов, С.А. Кукушкину за предоставленные подложки, А.В. Сахарову, В.Ю. Давыдову, А.Н. Смирнову, С.И. Трошкову, М.А. Яговкиной, П.Н. Брункову, за характеризацию выращенных структур и обсуждение полученных результатов.

Список цитируемой литературы

- [1] Amano, H. Metalorganic vapor phase epitaxial growth of a high quality GaN film using an AlN buffer layer / H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki Y. Toyoda / Applied Physics Letters — 1986. — №48 — P. 353
- [2] Amano, H. P-Type conduction in Mg-Doped GaN Treated with Low-Energy Electron Beam Irradiation / H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, I. Akasaki // Japan Journal of Applied Physics — 1989. — №28 — P. 2112
- [3] Nakamura, S. InGaN/AlGaN blue-light-emitting diodes / S. Nakamura // The journal of vacuum science and technology A — 1995. — №13 — P. 705
- [4] Nakamura, S. High-Brightness InGaN Blue, Green and Yellow Light-Emitting Diodes with Quantum Well Structures / Shuji Nakamura, Masayuki Senoh, Naruhito Iwasa, Shin-ichi Nagahama // Japan Journal of Applied Physics . — 1995. — №34 —P. 797
- [5] Yamada, M. Phosphor Free High-Luminous-Efficiency White Light-Emitting Diodes Composed of InGaN Multi-Quantum Well / M. Yamada, Y. Narukawa, T. Mukai // Japan Journal of Applied Physics — 2002. — №41 — P. 246
- [6] Khan, M. A. Photoconductive ultraviolet sensor using Mg-doped GaN on Si(111) / M.A. Khan , J.N. Kuzina, D.T. Olson , J.M. Van Hove, M. Blasingame, L.F. Reitz // Applied Physic Letters — 1992. — №60 — P. 2917
- [7] Wu, Y-F. Very high breakdown voltage and large transconductance realized on GaN field effect transistors / Y-F. Wu , B.P. Keller, S. Keller, D. Kapolnek, P. Kozodoy, S.P. DenBaars, U.K. Mishra// Applied Physic Letters — 1996. — №69 — P. 1438
- [8] Takeuchi, T. Growth of single crystalline GaN film on Si substrate using 3C-SiC as an intermediate layer / T. Takeuchi, H. Amano, K. Hiramatsu, N. Sawaki, I.

Akasaki // Journal of crystal growth — 1991. — №115 — P. 634

- [9] Tang, Y.-B. Controllable Synthesis of Vertically Aligned p-Type GaN Nanorod Arrays on n-Type Si Substrates for Heterojunction Diodes / Yong-Bing Tang, Xiang-Hui Bo, Chun-Sing Lee, Hong-Tao Cong, Hui-Ming Cheng, Zhen-Hua Chen, Wen-Jun Zhang, Igor Bello, Shuit-Tong Lee // Advanced Functional Materials — 2008 — №18 — 3515
- [10] Consonni, V. Nucleation mechanisms of epitaxial GaN nanowires: Origin of their self-induced formation and initial radius / V. Consonni, M. Knelangen, L. Geelhaar, A. Trampert, H. Riechert // Physical review B — 2010. — 81 — P. 085310
- [11] Zhao, M.H. Piezoelectric characterization of individual zinc oxide nanobelt probed by piezoresponse force microscope / M.H. Zhao, Z.L. Wang, S.X. Mao // Nano Letters — 2004 — №4 — P. 587
- [12] Maruska H. P. The preparation and properties of vapor-deposited single-crystal-line GaN / H. P. Maruska, J. J. Tietjen // Appl. Phys. Lett. — 1969—№15 — P. 327.
- [13] Barea L.A.M. GaN nano- and micro-spheres fabricated selectively on silicon / L.A.M. Barea, A.A.G. von Zuben, A.Z. Márquez, N.C. Frateschi // Journal of Crystal Growth — 2007 — Vol. 308—Issue 1 — P. 37
- [14] Orton J.W. Group III nitride semiconductors for short wavelength light-emitting devices / J.W. Orton, C.T. Foxon // Rep. Prog. Phys. — 1998 —61 — 1.
- [15] Ponce F.A. Nitride-based semiconductors for blue and green light-emitting devices / F.A. Ponce, D.P. Bour // Nature — 1997—386 —P. 351.
- [16] Morkoc H. High-luminosity blue and blue-green gallium nitride light-emitting diodes/ H. Morkoc, S.N. Mommand // Science —1995—267 —P. 51.
- [17] Lei T. Epitaxial growth and characterization of zinc-blende gallium nitride on (001) silicon / T. Lei, T.D. Moustakas, T.J. Graham, Y. He, S.J. Berkowitz // J. Appl. Phys. —1992—71— 4933

- [18] Petrov I. Synthesis of metastable epitaxial zinc-blende-structure AlN by solid-state reaction / I. Petrov, E. Mojab, R. C. Powell, J. E. Greene, L. Hultman and J.-E. Sundgren // *Appl. Phys. Lett.* — 1992 — 60 — 2491.
- [19] Strite S. Structural properties of InN films grown on GaAs substrates: observation of the zincblende polytype / S. Strite, D. Chandrasekhar, D. J. Smith, B. Sariel, H. Chen, N. Teraguchi and H. Morko // *Journal of Crystal Growth* — 1993 — Vol. 127—Issue 1-4 — P. 204.
- [20] Sun C. J. Thermal stability of GaN thin films grown on (0001) Al₂O₃, (011⁻2) Al₂O₃ and (0001) Si₆H-SiC substrates / C. J. Sun, P. Kung, A. Saxler, H. Ohsato, E. Bigan, M. Razeghi and D. K. Gaskill // *J. Appl. Phys.* — 1994—76 — P. 236.
- [21] Groczyca I. High pressure phase transition in aluminium nitride // I. Groczyca, N. E. Christensen, P. Perlin, I. Grzegory, J. Jun and M. Bockowski // *Solid State Commun.* —1991 —79 —P. 1033.
- [22] Craven M.D. Microstructural evolution of a-plane GaN grown on a-plane SiC by metalorganic chemical vapor deposition / M.D. Craven, F. Wu, A. Chakraborty, B. Imer, U.K. Mishra, S.P. DenBaars, J.S. Speck // *Appl. Phys. Lett.* —2004—84— P. 1281.
- [23] Craven M.D. Structural characterization of nonpolar (1120) a-plane GaN thin films grown on (1102) r-plane sapphire / M.D. Craven, S.H. Lim, F. Wu, J.S. Speck, S.P. Den Baars // *Appl. Phys. Lett.* —2002—81—P. 469.
- [24] Ni X. Defect reduction in (11-20) a-plane GaN by two-stage epitaxial lateral overgrowth / X. Ni, Y. Fu, Y.T. Moon, N. Biyikli, H. Morko // *J. Cryst. Growth* —2006—290—P. 166
- [25] Sun Q. Microstructural evolution in m-plane GaN growth on m-plane SiC / Q. Sun, S.Y. Kwon, Z.Y. Ren, J. Han, T. Onuma, S.F. Chichibu, S. Wang // *Appl. Phys. Lett.* —2008 —92— 051112
- [26] Amnacher O. Growth and applications of group III-nitrides / O. Ambacher// *J. Phys. D: Appl. Phys.* - 1998-31-p. 2653

- [27] Sasaki T. Substrate-orientation dependence of GaN single-crystal films grown by metalorganic vapor-phase epitaxy / T. Sasaki and S. Zembutzu *J. Appl. Phys.* — 1987— 61 — 2533.
- [28] Okada Y. Precise determination of lattice parameter and thermal expansion coefficient of silicon between 300 and 1500 K / Y. Okada and Y. Tokumaru // *J. Appl. Phys.* —1984—56—P. 314
- [29] Numerical data and functional relationships in science and technology // Landolt-Börnstein III/41A1a— Berlin: Springer — 2001
- [30] Properties of crystalline silicon / edited by R. Hull // EMIS datareview series No. 20 —1999.
- [31] Shur M.S. GaN/AlGaN heterostructure devices: photodetectors and field-effect / M.S. Shur and M.A. Khan // *Mater. Res. Bull* —1997— 22—P. 44
- [32] Slack G.A. The intrinsic thermal conductivity of AlN / G.A. Slack, R.A. Tanzilli, R.O. Pohl, and J.W. Vandersande // *J. Phys. Chem. Solids* — 1987 — 48 — P. 641.
- [33] Sichel E.K. Thermal conductivity of GaN, 25–360 K / E.K. Sichel and J.I. Pankove // *J. Phys. Chem. Solids* —1977—38—P. 330.
- [34] Madelung O. Semiconductors: Group IV Elements and III-V Compounds / O. Madelung // Berlin: Springer — 1991—p. 164
- [35] Nakamura S. GaN growth using GaN buffer layer / S. Nakamura // *Jpn. J. Appl. Phys.* —1991 —30 —P. 1705.
- [36] Narukawa Y. Successful fabrication of white light emitting diodes by using extremely high external quantum efficiency blue chips / Y. Narukawa, M. Sano, T. Sakamoto, T. Yamada, and T. Mukai // *Phys. Stat. Sol. (a)* —2008—205—P. 1081.
- [37] Wu Y.-F. 30-W/mm GaN HEMTs by field plate optimization / Y.-F. Wu, A. Saxler, M. Moore, R. P. Smith, S. Sheppard, P. M. Chavarkar, T. Wisleder, U. K. Mishra, and P. Parikh // *IEEE Electron. Dev. Lett.* —2004—25—P. 117.
- [38] Dadgar A. Metalorganic chemical vapor phase epitaxy of gallium-nitride on

- silicon / A. Dadgar, A. Strittmatter, J. Bläsing, M. Poschenrieder, O. Contreras, P. Veit, T. Riemann, F. Bertram, A. Reiher, A. Krtschil, A. Diez, T. Hempel, T. Finger, A. Kasic, M. Schubert, D. Bimberg, F. A. Ponce, J. Christen, and A. Krost // *Phys. stat. sol. (c)* —2003—№ 6—P. 1583.
- [39] Zhu D. GaN-based LEDs grown on 6-inch diameter Si (111) substrates by MOVPE / D. Zhu, C. McAleese, K.K. McLaughlin, M. Haberlen, C. O. Salcianu, E. J. Thrush, M. J. Kappers, W. A. Phillips, P. Lane, D. J. Wallis, T. Martin, M. Astles, S. Thomas, A. Pakes, M. Heuken, C. J. Humphreys // *Proc. SPIE 7231, Light-Emitting Diodes: Materials, Devices, and Applications for Solid State Lighting XIII 2009—723118.*
- [40] Cheng K. AlGaIn/GaN/AlGaIn double heterostructures grown on 200 mm silicon (111) substrates with high electron mobility / Kai Cheng, Hu Liang, Marleen Van Hove, Karen Geens, Brice De Jaeger, Puneet Srivastava, Xuanwu Kang, Paola Favia, Hugo Bender, Stefaan Decoutere, Johan Dekoster, Jose Ignacio del Agua Borniquel, Sung Won, Hua Chung // *Appl. Phys. Express*—2012—5—011002.
- [41] Steckl A.J. SiC rapid thermal carbonization of the (111) Si semiconductor-on-insulator structure and subsequent metalorganic chemical vapor deposition of GaN / A.J. Steckl, J. Devrajan, C. Tran, R.A. Stall // *Appl. Phys. Lett.* —1996—69—P. 2264.
- [42] Cracks in the Cost of LEDs [Электронный ресурс] // NEW ENERGY AND FUEL —2011—Режим доступа:
<http://newenergyandfuel.com/2011/03/16/cracks-in-the-cost-of-leds>.
- [43] S. Nakamura The roles of structural imperfections in InGaIn based blue light emitting diodes and laser diodes // *Science* — 1998—281—P. 956.
- [44] Narayanan V. Gallium nitride epitaxy on (0001) sapphire / V. Narayanan, K. Lorenz, W. Kim and S. Mahajan // *Philos. Mag. A* — 2002 — 82A (5) — P. 885..
- [45] Lester S. D. High dislocation densities in high-efficiency GaN-based

- lightemitting-diodes / S. D. Lester, F. A. Ponce, M. G. Craford and D. A. Steigerwald // *Appl. Phys. Lett.* — 1995 — 66 (10) — P. 1249.
- [46] Sugahara T. Direct Evidence that Dislocations are Non-Radiative Recombination Centers in GaN / T. Sugahara, H. Sato, M. Hao, Y. Naoi, S. Kurai, S. Tottori, K. Yamashita, K. Nishino, L. T. Romano and S. Sakai // *Jpn J. Appl. Phys.* — 1998— 37— P. 398.
- [47] Cherns D. Electron holography studies of the charge on dislocations in GaN / D. Cherns, C. G. Jiao, H. Mokhtari, J. Cai and F. A. Ponce // *Phys. Status Solidi B* — 2002— 234B (3) —P. 924.
- [48] Cherns D. Electron holography studies of the charge on dislocations in GaN / D. Cherns and C. G. Jiao // *Phys. Rev. Lett.* — 2001— 87(20) — 205504.
- [49] Cai J. Determination by electron holography of the electronic charge distribution at threading dislocations in epitaxial GaN / J. Cai and F. A. Ponce // *Phys. Status Solidi A* — 2002 — 192A(2) — P. 407.
- [50] Bandić Z. Z. The values of minority carrier diffusion lengths and lifetimes in GaN and their implications for bipolar devices / Z. Z. Bandić, P. M. Bridger, E. C. Piquette, and T. C. McGill // *Solid-State Electron.* — 2000—44—P. 221.
- [51] Pearson G.L. Dislocations in plastically deformed germanium / G.L. Pearson, W. T. Read , F.J. Morin // *Phys. Rev.*—1954—93—P. 666.
- [52] Ng H. M. The role of dislocation scattering in n-type GaN films / H. M. Ng, D. Doppalapudi, T. D. Moustakas, N. G. Weimann and L. F. Eastman // *Appl. Phys. Lett.* —1998—73—P. 821.
- [53] Weimann N. G. Scattering of electrons at threading dislocations in GaN / N. G. Weimann, L. F. Eastman, D. Doppalapudi, H. M. Ng, T. D. Moustakas // *J. Appl. Phys.* — 1998—83—P. 3656.
- [54] Nakamura S. Role of dislocations in InGaN-based LEDs and laser diodes / S. Nakamura // *International journal of high speed electronics and systems* — 2000—vol. 10—№1—P. 271.
- [55] Wong Y.-Y. The Roles of Threading Dislocations on Electrical Properties

- of AlGaIn/GaN Heterostructure Grown by MBE / Y.-Y. Wong, E.Y. Chang, T.-H. Yang, J.-R. Chang, J.-T. Ku, M.K. Hudait, W.-C. Chou, M. Chen, K.-L. Lin // *Journal of The Electrochemical Society*—2010—157 —H746.
- [56] Masui H. Nonpolar and Semipolar III-Nitride Light-Emitting Diodes: Achievements and Challenges / H. Masui, S. Nakamura, S. P. DenBaars, and U. K. Mishra // *IEEE Trans. Electron. Devices*—2010—57—88.
- [57] Tapajna M. GaN high electron mobility transistors / M. Tapajna, S. W. Kaun, M. H. Wong, F. Gao, T. Palacios, U. K. Mishra, J. S. Speck, and M. Kuball // *Appl. Phys. Lett.*—2011—99—223501.
- [58] Götz W. Activation energies of Si donors in GaN / W. Götz, N. M. Johnson, C. Chen, H. Liu, C. Kuo and W. Imler // *Appl. Phys. Lett.*—1996—68—3144.
- [59] Nakamura S. Thermal annealing effects on p-type Mg-doped GaN films / S. Nakamura, N. Iwasa, M. Senoh and T. Mukai // *Japan. J. Appl. Phys.* —1992—31—1258.
- [60] Brandt M. S. Hydrogenation of p-type gallium nitride / M. S. Brandt, N. M. Johnson, R. J. Molnar, R. Singh and T. D. Moustakas // *Appl. Phys. Lett.*—1994—64—2264.
- [61] Gotz W. Activation of acceptors in Mg-doped GaN grown by metalorganic chemical vapor deposition / W. Gotz, N. M. Johnson, J. Walker, D. P. Bour, and R. A. Street // *Appl. Phys. Lett.*—1996—68—P. 667.
- [62] Neugebauer J. Hydrogen in GaN: Novel aspects of a common impurity / J. Neugebauer and C. G. Van de Walle // *Phys. Rev. Lett.*—1995—75—4452.
- [63] Myoung J. M. Effect of growth temperature on the properties of p-type GaN grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy / J. M. Myoung, K. H. Shim, O. Gluschenkov, C. Kim, K. Kim, S. Kim and S. G. Bishop // *Appl. Phys. Lett.*—1996—69—2722.
- [64] Amano H. Effects of the buffer layer in metalorganic vapour phase epitaxy of GaN on sapphire substrate / H. Amano, I. Akasaki, K. Hiramatsu, N. Koide, N. Sawaki // *Thin Solid Films*— 1988—163—1156.

- [65] Akasaki I. Photoluminescence of Mg-doped p-type GaN and electroluminescence of GaN pn junction LED / I. Akasaki, H. Amano, M. Kito and K. Hiramatsu // *J. Luminescence*—1991—48 & 49—P. 666.
- [66] Davidson D.F. A pyrolysis mechanism for ammonia / D.F. Davidson, K. Khose-Hoeinghaus, A.Y. Chang, R.K. Hanson // *Int. J. Chem. Kinet.*—1990—22—P. 513.
- [67] Jacko M.G. The pyrolysis of trimethyl gallium / M.G. Jacko, S.J.W. Price // *Can. J. Chem.*—1963—41—1560
- [68] DenBaars S.P. Homogeneous and heterogeneous thermal decomposition rates of trimethylgallium and arsine and their relevance to the growth of GaAs by MOCVD / S.P. DenBaars, B.Y. Maa, P.D. Dapkus, A.D. Danner, H.C. Lee // *J. Crystal Growth* — 1986—77—188.
- [69] Hirako A. GaN-MOVPE growth and its microscopic chemistry of gaseous phase by computational thermodynamic analysis / A. Hirako, M. Yoshitani, M. Nishibayashi, Y. Nishikawa, K. Ohkawa // *J. Crystal Growth*— 2002— 237— 931.
- [70] Williams J.B. *The Lewis Acid–Base Concepts: An Overview* / J.B. Williams // New York: Wiley—1980—364p.
- [71] Creighton J. Randall Fundamental chemistry and modeling of group-III nitride MOVPE / J. Randall Creighton, George T. Wang, Michael E. Coltrin // *J. Crystal Growth* – 2007 – 298 – p.2
- [72] Creighton J. Randall Kinetics of Metal Organic-Ammonia Adduct Decomposition: Implications for Group-III Nitride MOCVD/ J. Randall Creighton, George T. Wang // *The journal of Physical Chemistry A* – 2005 – 109 – p.10554
- [73] Coates G. E. *Organometallic Compounds* / G. E. Coates // London: Methuen—1960—197p.
- [74] Liu H. The surface chemistry of aluminum nitride MOCVD on alumina using trimethylaluminum and ammonia as precursors / H. Liu, D. C. Bertolet and

- J.W. Rogers // *J. Surf. Sci.*—1994—320—P. 145.
- [75] Capper P. *Epitaxial Crystal Growth: Methods and Materials* / P. Capper, S. Irvine, T. Joyce // *Springer: Handbook of Electronic and Photonic Materials* — 2007—P. 271-301.
- [76] Rebey A. In situ optical monitoring of the decomposition of GaN thin films / A. Rebey, T. Boufaden and B. El Jani // *Journal of Crystal Growth* —1999—V. 203—P.12-17.
- [77] Koleske D. D. GaN decomposition in ammonia / D. D. Koleske, A. E. Wickenden, R. L. Henry // *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* —1999—V.5S1— W3.64.
- [78] Лундин В.В. Влияние газа-носителя на процесс газотранспортной эпитаксии нитрида галлия из металлорганических соединений / В.В.Лундин, Е.Е.Заварин, Д.С.Сизов // *ПЖТФ*—2005—том 31—выпуск 7—С. 52-56.
- [79] Lundin W.V. Effect of Hydrogen on GaN and AlGa_N Growth by MOVPE / W.V.Lundin, R.A.Talalaev, E.E.Zavarin, D.S.Sizov, M.A.Sinitsyn, and A.F.Tsatsulnikov // 11th European Workshop on Metalorganic Vapour Phase Epitaxy, Lausanne, Switzerland, 5-8 June 2005, Booklet of Extended abstracts, P. 331-333. Lundin W.V. Effect of Hydrogen on GaN and AlGa_N Growth by MOVPE / W.V.Lundin, R.A.Talalaev, E.E.Zavarin, D.S.Sizov, M.A.Sinitsyn, and A.F.Tsatsulnikov // 11th European Workshop on Metalorganic Vapour Phase Epitaxy, Lausanne, Switzerland, 5-8 June 2005, Booklet of Extended abstracts, P. 331-333.
- [80] Заварин Е.Е. Исследование влияния начальной стадии роста на структурные и оптические свойства GaN / Е.Е. Заварин, Д.С. Сизов, А.И. Бесюлькин, В.В. Лундин, А.В. Сахаров, В.С. Сизов, А.Ф. Цацульников // Тезисы докладов VI Российской конференции по физике полупроводников, Санкт-Петербург, 27-31 октября 2003 г., С. 45-46.

- [81] Заварин Е.Е. Начальные стадии роста GaN с использованием низкотемпературных слоев (Al)GaN и AlN / Е.Е. Заварин, А.В. Сахаров, А.И. Бесюлькин, Д.С. Сизов, В.В. Лундин, А.Ф. Цацульников, Н.Н. Леденцов // Тезисы докладов II Всероссийской Конференция «Нитриды галлия, индия и алюминия – структуры и приборы» Физико-Технический Институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, 3-4 февраля 2003 г., С. 91-92
- [82] Piner E. L. Effect of hydrogen on the indium incorporation in InGaN epitaxial films / E. L. Piner, M. K. Behbehani, N. A. El-Masry, F. G. McIntosh, J. C. Roberts, K. S. Boutros and S. M. Bedair // *Appl. Phys. Lett.*—1997—70—461
- [83] Scholz F. In incorporation efficiency and composition fluctuations in MOVPE grown GaInN/GaN hetero structures and quantum wells / F. Scholz, V. Härle, F. Steuber, A. Sohmer, H. Bolay, V. Syganov, A. Dörnen, J.-S. Im, A. Hangleiter, J.Y. Duboz, P. Galtier, E. Rosencher, O. Ambacher, D. Brunner, H. Lakner // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* —1997—449— p. 3
- [84] Hiramatsu K. Growth mechanism of GaN grown on sapphire with AlN buffer layer by MOVPE / K. Hiramatsu, S. Itoh, H. Amano, I. Akasaki, N. Kuwano, T. Shiraishi and K. Oki // *J. Crystal Growth* 1991—115—P. 628.
- [85] Wickenden A. E. The effect of thermal annealing on GaN nucleation layers deposited on (0001) sapphire by metalorganic chemical vapor deposition / A. E. Wickenden, D. K. Wickenden and T. J. Kistenmacher // *J. Appl. Phys.*— 1994—75—5367.
- [86] Zheleva T. S. Dislocation density reduction via lateral epitaxy in selectively grown GaN structures / T. S. Zheleva, O. H. Nam, M. D. Bremser, and R. F. Davis // *Appl. Phys. Lett.*—1997—71—2472.
- [87] Nam O. H. Organometallic vapor phase lateral epitaxy of low defect density GaN layers/ O.H. Nam, T.S. Zheleva, M.D. Bremser, D.B. Thomson, R.F. Davis// *MRS Fall Meeting proceedings* — 1997 — 482
- [88] Shibata T. Hydride vapor-phase epitaxy growth of high-quality GaN bulk single crystal by epitaxial lateral overgrowth / T. Shibata, H. Sone, K. Yahashi, M.

- Yamaguchi, K. Hiramatsu, N. Sawaki, and N. Itoh // *J. Cryst. Growth*—1998—189—P. 67.
- [89] Zhang X. Lateral epitaxy overgrowth of GaN with NH₃ flow rate modulation / X. Zhang, P. D. Dapkus, and D. H. Rich // *Appl. Phys. Lett.*—2000—77—P. 1496..
- [90] Gibart P. Metal organic vapour phase epitaxy of GaN and lateral overgrowth / P. Gibart // *Rep. Prog. Phys.*—2004—67—P. 667.
- [91] Fukui T. New GaAs quantum wires on {111} B facets by selective MOCVD / T. Fukui and S. Ando // *Electron. Lett.*—1989—25—P. 410.
- [92] Ando S. Novel hexagonal-facet GaAs/AlGaAs laser grown by selective area metalorganic chemical vapor deposition / S. Ando, T. Honda and N. Kobayashi // *Japan. J. Appl. Phys.*—1993—32—P. 104.
- [93] Waag A. The nanorod approach: GaN NanoLEDs for solid state lighting / A. Waag, X. Wang, S. Fündling, J. Ledig, M. Erenburg, R. Neumann, M. Al-Suleiman, S. Merzsch, J. D. Wei, S. F. Li, H. -H. Wehmann, W. Bergbauer, M. Straßburg, A. Trampert, U. Jahn, and H. Riechert // *Phys. Status Solidi C* — 2011—8—2296.
- [94] Kato Y. Selective growth of wurtzite GaN and Al_xGa_{1-x}N on GaN/sapphire substrates by metalorganic vapor phase epitaxy // Y. Kato, S. Kitamura, K. Hiramatsu and N. Sawaki // *J. Crystal Growth*—1994—144—P. 133.
- [95] Kapolnek D. Anisotropic epitaxial lateral growth in GaN selective area epitaxy / D. Kapolnek, S. Keller, R. Vetury, R.D. Underwood, P. Kozodoy, S. P. Denbaars and U.K. Mishra // *Appl. Phys. Lett.* —1997 —71—P. 1204.
- [96] Dupuie J. L. The low temperature catalyzed chemical vapor deposition and characterization of aluminum nitride thin films / J. L. Dupuie and E. Gulari // *J. Vac. Sci. Technol.*—1992—A 10—P. 18.
- [97] Kapolnek D. Selective-area regrowth of GaN field emission tips / D. Kapolnek, R.D. Underwood, B.P. Keller, S. Keller, S.P. Denbaars, U.K. Mishra //

- J. Cryst. Growth — 1997—170 7—P. 340.
- [98] Chen X.J. Wafer-scale selective area growth of GaN hexagonal prismatic nanostructures on c-sapphire substrate / X.J. Chen, J.S. Hwang, G. Perillat-Merceroz, S. Landis, B. Martin, D. Le Si Dang, J. Eymery, C. Durand // J. Cryst. Growth —2011 —322 (1) —P. 15
- [99] Shen Y.C. Auger recombination in InGaN measured by photoluminescence / Y.C. Shen, G.O. Mueller, S. Watanabe, N.F. Gardner, A. Munkholm, M.R. Krames // Appl. Phys. Lett. —2007—91—141101
- [100] Kim M.H. Origin of efficiency droop in GaN-based light-emitting diodes / M.H. Kim, M.F. Schubert, Q. Dai, J.K. Kim, E.F. Schubert, J. Piprek, Y. Park // Appl. Phys. Lett. —2007—91—183507.
- [101] Waltereit P. Nitride semiconductors free of electrostatic fields for efficient white light-emitting diodes / P. Waltereit, O. Brandt, A. Trampert, H.T. Grahn, J. Menniger, M. Ramsteiner, M. Reiche, K.H. Ploog // Nature—2000— 406—P. 865.
- [102] Takeuchi T. Theoretical study of orientation dependence of piezoelectric effects in wurtzite strained GaInN/GaN heterostructures and quantum wells / T. Takeuchi, H. Amano, I. Akasaki // Jpn. J. Appl. Phys. Part 1 – Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap. —2000—39—P. 413.
- [103] Park S.-H. Crystal orientation effects on electronic properties of wurtzite InGaN/GaN quantum wells / S.-H. Park // J. Appl. Phys. — 91—9904 —2002.
- [104] Romanov A.E. Strain-induced polarization in wurtzite III-nitride semipolar layers / A.E. Romanov, T.J. Baker, S. Nakamura, J.S. Speck // J. Appl. Phys. — 2006—100—023522.
- [105] Park S.-H. Depolarization effects in (11 - 2 2)-oriented InGaN/GaN quantum well structures / S.-H. Park, D. Ahn // Appl. Phys. Lett.— 2007—90— 013505.
- [106] Shen H. Unambiguous evidence of the existence of polarization field crossover in a semipolar InGaN/GaN single quantum well / H. Shen, M.

- Wraback, H. Zhong, A. Tyagi, S.P. DenBaars, S. Nakamura, J.S. Speck // *Appl. Phys. Lett.* —2009—95—033503.
- [107] Craven M. D. Structural characterization of nonpolar (1120) a-plane GaN thin films grown on (1102) r-plane sapphire/ M. D. Craven, S. H. Lim, F. Wu, J. S. Speck and S. P. DenBaars // *Appl. Phys. Lett.* —2002—81(3) —P. 469
- [108] Gardner N. F. Polarization anisotropy in the electroluminescence of m-plane InGaN–GaN multiple-quantum-well light-emitting diodes / N. F. Gardner, J. C. Kim, J.J. Wierer, Y.C. Shen, M.R. Krames // *Appl. Phys. Lett.* —2005—86(11) —111101
- [109] Sharma R. Demonstration of a semipolar (10 -1 - 3) InGaN/GaN green light emitting diode / R. Sharma, P. M. Pattison, H. Masui, R. M. Farrell, T. J. Baker, B. A. Haskell, F. Wu, S. P. DenBaars, J. S. Speck and S. Nakamura // *Appl. Phys. Lett.* —2005—87(23) — 231110.
- [110] Chakraborty A. Milliwatt Power Blue InGaN/GaN Light-Emitting Diodes on Semipolar GaN Templates / A. Chakraborty, B. A. Haskell, S. Keller, J. S. Speck, S. P. DenBaars, S. Nakamura, and U. K. Mishra // *Jpn. J. Appl. Phys.* — 2005—44(30) —P. 945–947.
- [111] Zubia D. Nanoheteroepitaxy: The Application of nanostructuring and substrate compliance to the heteroepitaxy of mismatched semiconductor materials / D. Zubia and S. D. Hersee // *J. Appl. Phys.* —1999 —85 —P. 6492.
- [112] Sekiguchi H. Emission color control from blue to red with nanocolumn diameter of InGaN/GaN nanocolumn arrays grown on same substrate / H. Sekiguchi, K. Kishino and A. Kikuchi // *Appl. Phys. Lett.* —2010—96—231104.
- [113] Liu B. Quasi-aligned single-crystalline GaN nanowire arrays / B. Liu, Y. Bando, C. Tang, F. Xu, and D. Golberg // *Appl. Phys. Lett.* —2005—87—073106.
- [114] Li Q. Improvement in aligned GaN nanowire growth using submonolayer Ni catalyst films / Q. Li and G. T. Wang // *Appl. Phys. Lett.* —2008—93—043119.

- [115] Weng X. The nature of catalyst particles and growth mechanisms of GaN nanowires grown by Ni-assisted metal–organic chemical vapor deposition/ X. Weng, R. A. Burke and J. M. Redwing // *Nanotechnology* —2009—20—085610.
- [116] Seryogin G. Catalytic hydride vapour phase epitaxy growth of GaN nanowires / G. Seryogin, I. Shalish, W. Moberlychan, and V. Narayanamurti // *Nanotechnology* —2005—№16—P. 2342.
- [117] Sanchez-Garcia M. A. The effect of the III/V ratio and substrate temperature on the morphology and properties of GaN-and AlN-layers grown by molecular beam epitaxy on Si (1 1 1) / M. A. Sanchez-Garcia, E. Calleja, E. Monroy, F. J. Sanchez, F. Calle, E. Munoz and R. Beresford // *J. Cryst. Growth* —1998—№183—p. 23.
- [118] Yoshizawa M. Growth of Self-Organized GaN Nanostructures on Al₂O₃(0001) by RF-Radical Source Molecular Beam Epitaxy / M. Yoshizawa, A. Kikuchi, M. Mori, N. Fujita, and K. Kishino // *Jpn. J. Appl. Phys.* —1997—36—P. 459.
- [119] Ristić J. On the mechanisms of spontaneous growth of III-nitride nanocolumns by plasma-assisted molecular beam epitaxy / J. Ristić, E. Calleja, S. Fernandez-Garrido, L. Cerutti, A. Trampert, U. Jahn and K. H. Ploog // *J. Cryst. Growth* —2008—310—P. 4035.
- [120] Yoshizawa M. Self-organization of GaN/Al_{0.18}Ga_{0.82}N multi-layer nanocolumns on (0001) Al₂O₃ by RF molecular beam epitaxy for fabricating GaN quantum disks / M. Yoshizawa, A. Kikuchi, N. Fujita, K. Kushi, H. Sasamoto and K. Kishino // *J. Cryst. Growth* —1998— vol. 189–190—P. 138..
- [121] Bertness K. A. Mechanism for spontaneous growth of GaN nanowires with molecular beam epitaxy / K. A. Bertness, A. Roshko, L. M. Mansfield, T. E. Harvey, and N. A. Sanford // *J. Cryst. Growth* —2008—310—P. 3154.
- [122] Calarco R. Nucleation and growth of GaN nanowires on Si (111) performed by molecular beam epitaxy / R. Calarco, R. J. Meijers, R. K. Debnath, T. Stoica, E. Sutter and H. Luth // *Nano Lett.* —2007—7—P. 2248.

- [123] Bertness K. A. Spontaneously grown GaN and AlGaIn nanowires / K. A. Bertness, A. Roshko, N. A. Sanford, J. M. Barker and A. V. Davydov // *J. Cryst. Growth* —2006—287—P. 522.
- [124] Bertness K. A. Mechanism for spontaneous growth of GaN nanowires with molecular beam epitaxy / K. A. Bertness, A. Roshko, L. M. Mansfield, T. E. Harvey and N. A. Sanford // *J. Cryst. Growth*—2007— 300—P. 94
- [125] Landré O. Nucleation mechanism of GaN nanowires grown on (111) Si by molecular beam epitaxy / O. Landré, C. Bougerol, H. Renevier and B. Daudin // *Nanotechnology* — 2009—20—415602.
- [126] Songmuang R. From nucleation to growth of catalyst-free GaN nanowires on thin AlN buffer layer / R. Songmuang, O. Landré and B. Daudin // *Appl. Phys. Lett.* —2007—91— 251902.
- [127] Sekiguchi H. Structural and optical properties of GaN nanocolumns grown on (0001) sapphire substrates by rf-plasma-assisted molecular-beam epitaxy / H. Sekiguchi, T. Nakazato, A. Kikuchi and K. Kishino // *J. Cryst. Growth* — 2007— 300— P. 259.
- [128] Landré O. Growth mechanism of catalyst-free [0001] GaN and AlN nanowires on Si by molecular beam epitaxy / O. Landré, V. Fellmann, P. Jaffrennou, C. Bougerol, H. Renevier and B. Daudin // *Phys. Status Solidi C* — 2010—7—P. 2246.
- [129] Hersee S. D. The controlled growth of GaN nanowires / S. D. Hersee, X. Y. Sun, and X. Wang // *Nano Lett.* — 2006—6—P. 1808.
- [130] Bergbauer W. Continuous-flux MOVPE growth of position-controlled N-face GaN nanorods and embedded InGaIn quantum wells / W. Bergbauer, M. Strassburg, Ch. Kolper, N. Linder, C. Roder, J. Lahmann, A. Trampert, S. Fundling, S. F. Li, H.-H. Wehmann and A. Waag // *Nanotechnology* — 2010— 21 — 305201.
- [131] Bergbauer W. N-face GaN nanorods: Continuous-flux MOVPE growth and morphological properties / W. Bergbauer, M. Strassburg, Ch. Kolper, N. Linder,

- C. Roder, J. Lahnemann, A. Trampert, S. Fundling, S. F. Li, H.-H. Wehmann, and A. Waag // *J. Cryst. Growth* — 2011—315—P. 164.
- [132] Кукушкин С.А. Анизотропия твердофазной эпитаксии карбида кремния на кремнии / С.А. Кукушкин, А.В. Осипов // *Физика и техника полупроводников* — 2013 — том 47 — вып. 12 — С. 1575
- [133] Kitamura S. Fabrication of GaN hexagonal pyramids on dot-patterned GaN/sapphire substrates via selective metalorganic vapor phase epitaxy / S. Kitamura, K. Hiramatsu, N. Sawaki // *Jpn. J. Appl. Phys.* —1995— 34—P. 1184.
- [134] Akasaka T. Selective MOVPE of GaN and $Al_xGa_{1-x}N$ with smooth vertical facets / T. Akasaka, Y. Kobayashi, S. Ando, N. Kobayashi, M. Kumagai // *J. Cryst. Growth* —1998— vol. 189–190—P. 72
- [135] Yakovlev E.V. Hydrogen effects in III-nitride MOVPE / E.V. Yakovlev, R.A. Talalaev, A.S. Segal, A.V. Lobanova, W.V. Lundin, E.E. Zavarin, M.A. Sinitsyn, A.F. Tsatsulnikov, A.E. Nikolaev // *J. Cryst. Growth* —2008 —vol. 310 —P. 4862-4866.
- [136] Kondratyev A. Hydrogen effects in III-nitride MOVPE / A. Kondratyev, R. Talalaev, A. Segal, E. Yakovlev, W. Lundin, E. Zavarin, M. Sinitsyn, A. Tsatsulnikov // *Phys. Sta. Sol. C* —2008— 5(6) —P. 1691.
- [137] Lymperakis L. Large anisotropic adatom kinetics on nonpolar GaN surfaces: Consequences for surface morphologies and nanowire growth / L. Lymperakis and J. Neugebauer // *Phys. Rev. B* —2009—79—241308
- [138] Лундин В.В. Влияние несущего газа и профиля легирования на морфологию поверхности сильно легированных слоев GaN:Mg, выращенных методом МОГФЭ / В.В. Лундин, А.В. Сахаров, Е.Е. Заварин, М.А. Сеницын, А.Е. Николаев, Г.А. Михайловский, П.Н. Брунков, В.В. Гончаров, Б.Я. Бер, Д.Ю. Казанцев, А.Ф. Цацульников // *Физика и техника полупроводников*— 2009—том 43—вып. 7— С. 996-1001
- [139] Craven M. D. Threading dislocation reduction via laterally overgrown nonpolar (11-20) *a*-plane GaN/ M. D. Craven, S. H. Lim, F. Wu, J. S. Speck, S. P.

- DenBaars// Applied Physics Letters – 2002 – 81- 7- p.1201
- [140] Benyoucef M. Raman mapping investigations and finite element analysis of double epitaxial lateral overgrowth GaN on sapphire substrates / M. Benyoucef, M. Kuball, B. Beaumont, V. Bousquet // Appl.Phys.Lett – 2002 - 81 13 – p.2370
- [141] Lia S. GaN based nanorods for solid state lighting / S. Lia and A. Waag // Journal of Applied Physics—2012— 111— 071101.
- [142] Kikuchi A. Stimulated emission from GaN nanocolumns / A. Kikuchi, K. Yamano, M. Tada, K. Kishino // Phys. Stat. sol. (b) —2004—241—№ 12—P. 2754.
- [143] Kishino K. InGaN/GaN nanocolumn LEDs emitting from blue to red / K. Kishino, A. Kikuchi, H. Sekiguchi, S. Ishizawa // Proc. SPIE2007—Vol. 6473— 64730T.
- [144] Calleja E. Growth, morphology, and structural properties of group-III-nitride nanocolumns and nanodisks / E. Calleja, J. Ristić, S. Fernández-Garrido, L. Cerutti, M. A. Sánchez-García, J. Grandal, A. Trampert, U. Jahn, G. Sánchez, A. Griol, B. Sánchez // Phys. Status Solidi B —2007—244—P. 2816.
- [145] Olesinski R. W. The Ga-Si (Gallium-Silicon) System / R. W. Olesinski, N. Kanani, G. J. Abbaschian // Bulletin of Alloy Phase Diagrams—1985— Vol. 6— № 4—P. 362.
- [146] Interfacial Properties of AlN/Si (111) Grown by Metal-Organic Chemical Vapour Deposition / Xi Dong-Juan, Zheng You-Dou, Chen Peng, Zhao Zuo-Ming, Chen Ping, Xie Shi-Yong, Jiang Ruo-Lian, Shen Bo, Gu Shu-Lin and Zhang Rong// Chin. Phys. Lett. — 2002—Vol. 19— № 4—P. 543.
- [147] Лундин В.В. Контроль поверхностных процессов в оптимизации роста III-N материалов / В.В.Лундин , Е.Е.Заварин, М.А.Синицын, А.Е.Николаев, А.В.Сахаров, А.Ф.Цацульников, Е.В.Яковлев, Р.А.Талалаев, А.В.Лобанова, А.С.Сегаль // тезисы 7-й Всероссийской конференции «Нитриды галлия, индия и алюминия — структуры и приборы» - 2010 —

c.15

- [148] Mcroy D. N. Nanospring formation—unexpected catalyst mediated growth / D. N. Mcroy, A. Alkhateeb, D. Zhang, D.E. Aston, A.C. Marey, M.G. Norton // *J.Phys.: Condens. Matter* — 2004—Vol. 16—R415.
- [149] Kishino K. Improved Ti-mask selective-area growth (SAG) by rf-plasma-assisted molecular beam epitaxy demonstrating extremely uniform GaN nanocolumn arrays / K. Kishino, S. Sekiguchi, A. Kikuchi // *J. Cryst. Growth.* — 2009—Vol. 311— P. 2063.
- [150] Yun F. Dislocation reduction in GaN grown on porous TiN networks by metal-organic vapor-phase epitaxy / F. Yun, Y.T. Moon, U. Ozgur, J.Q. Xie, X.F. Ni, N. Biyikli, H. Morkoc, L. Zhou, D. J. Smith, C.K. Inoki, T.S. Kuan // *J. Appl. Phys.* —2006 —Vol. 99 — P. 033518.
- [151] Oshima Y. Preparation of Freestanding GaN Wafers by Hydride Vapor Phase Epitaxy with Void-Assisted Separation / Y. Oshima, T. Eri, M. Shibata, H. Sunakawa, K. Kobayashi, T. Ichihashi and A. Usui // *Jpn. J. Appl. Phys.* —2003. — Vol. 42. P. L1.
- [152] Volmer M *Kinetik der Phasenbildung*/ M. Volmer// Steinkopff, Dresden — 1939
- [153] Monemar B. Recombination of free and bound excitons in GaN / B. Monemar, P. P. Paskov, J. P. Bergman, A. A. Toropov, T. V. Shubin, T. Malinauskas, A. Usui// *Physica status solidi b* — 2008 — 245 - 9 — p. 1723
- [154] Davydov V.Yu. Raman and photoluminescence studies of biaxial strain in GaN epitaxial layers grown on 6H-SiC / V.Yu. Davydov, N.S. Averkiev, I.N. Goncharuk, D.K. Nelson, I.P. Nikitina, A.S. Polkovnikov, A.N. Smirnov, M.A. Jacobson, O.K. Semchinova // *J. Appl. Phys.* —1997. —Vol. 82— P. 5097.
- [155] Emtsev V.V. Point defects in gamma-irradiated n-GaN / V.V. Emtsev, V.Yu. Davydov, V.V. Kozlovskii, V. V. Lundin, D. S. Poloskin, A. N. Smirnov, N. M. Shmidt, A. S. Usikov, J. Aderhold, H. Klausung, D. Mistele, T. Rotter, J. Stemmer, O. Semchinova and J. Graulet // *Semicond. Sci. Technol.* —2000. — Vol. 15— P.

- 73.
- [156] Liaw H.M. Crystallinity and microstructures of aluminum nitride films deposited on Si (111) substrates / H.M. Liaw, R. Doyle, P.L. Fejes, S. Zollner, A. Konkar, K.J. Linthicum, T. Gehrke and R.F. Davis // *Solid State Electron.* — 2000—44—P. 747.001)
- [157] Park C.I. Characterization of GaN thin film growth on 3C-SiC/Si (111) substrate using various buffer layers / C.I. Park, J.H. Kang, K.C. Kim, E.-K. Suh, K.Y. Lim, K.S. Nahm // *J. Cryst. Growth* —2001—224—P. 190.
- [158] Kang J.H. Growth and characterization of GaN epilayers on chemically etched surface of 3C-SiC intermediate layer grown on Si (111) substrate / J.H. Kang, M.K. Kwon, J.I. Rho, J.W. Yang, K.Y. Lim and K.S.Nahm // *Phys. stat. sol. (a)* — 2001—188—P. 527.
- [159] Davis R.F. Conventional and pendeo-epitaxial growth of GaN (0001) thin films on Si (111) substrates / R.F. Davis, T. Gehrke, K.J. Linthicum, E. Preble, P. Rajagopal, C. Ronning, C. Zorman and M. Mehregany // *J. Cryst. Growth* — 2001—231—P. 335.
- [160] Steckl A.J. SiC rapid thermal carbonization of the (111) Si semiconductor-on-insulator structure and subsequent metalorganic chemical vapor deposition of GaN / A.J. Steckl, J. Devrajan, C. Tran, and R.A. Stall // *Appl. Phys. Lett.* —1996 — 69— P. 2264.
- [161] Xie Z. Y. , C.H. Wei, L.Y. Li, J.H. Edgar, J. Chaudhuri, C. Ignatiev // *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res* — 1999-4-1-3.39
- [162] Ponce F.A. Microstructure of GaN epitaxy on SiC using AlN buffer layers / F.A. Ponce, B.S. Krusor, J.S. Jr. Major, W.E. Plano, D.F. Welch // *Appl. Phys. Lett.* —1995— Vol.67 — P. 410-412.
- [163] Weeks T.W. GaN thin films deposited via organometallic vapor phase epitaxy on a(6H)-SiC (0001) using high-temperature monocrystalline AlN buffer

- layers / T.W. Weeks, M.D. Bremser, K.S. Ailey, E.P. Carlson, W.G. Perry, R.F. Davis // Appl. Phys. Lett. - 1995 – 67 – p.401
- [164] Edmond J. Nitrides-Based Emitters on SiC substrates/ J. Edmond, G. Bulman, H.S. Kong// Materials Science Forum — 1998 — 264 — p. 1421
- [165] Krost A. In situ monitoring of the stress evolution in growing group- III-nitride layers / A. Krost, A. Dadgar, F. Schulze, J. Blasing, G. Strassburger, R. Clos, A. Diez, P. Veit, T. Hempel, J. Christen// Journal of Crystal Growth – 2005 – 275- p.209
- [166] Iwaya M. Realization of crack free and high- quality thick Al_xGa_{1-x}N for UV optoelectronics using low-temperature interlayer / M. Iwaya, S. Terao, N. Hayashi, T. Kashima, H. Amano, I. Akasaki // Appl. Surf. Sci — 2000 -405 — p.159
- [167] Dadgar A. Metalorganic Chemical Vapor Phase Epitaxy of Crack-Free GaN on Si (111) Exceeding 1 μm in Thickness / A. Dadgar, J. Blasing, A. Diez, A. Alam, M. Heuken, A. Krost // Jpn. J. Appl. Phys. - 2000 -**39** — p. L1183
- [168] Лундин В. О зависимости эффективности Al^{III}N светодиодов синего диапазона от структурного совершенства буферных эпитаксиальных слоев GaN / В.В. Лундин, А. Е. Николаев, А. В. Сахаров, С. О. Усов, Е. Е. Заварин, П. Н. Брунков, М. А. Яговкина, Н. А. Черкашин, А. Ф. Цацульников// Физика и техника полупроводников — 2013 — 48 -1- с.55