

Люминесцентные свойства слоев нитрида галлия, выращенных газофазной эпитаксией в хлоридной системе на подложках карбида кремния

© А.С. Зубрилов, Ю.В. Мельник, Д.В. Цветков, В.Е. Бугров, А.Е. Николаев, С.И. Степанов, В.А. Дмитриев

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

(Получена 3 декабря 1996 г. Принята к печати 15 января 1997 г.)

Проведено исследование люминесцентных свойств нелегированных эпитаксиальных слоев нитрида галлия, выращенных газофазной эпитаксией в хлоридной системе на подложках карбида кремния. В спектрах фото- и катодолюминесценции зарегистрированы краевая полоса (361 нм, 96 К) и дефектные полосы (380, 430, 560 нм, 96 К). Обнаружено, что параметры полос краевой и дефектной люминесценции для исследованных слоев GaN не зависят от кристаллического совершенства подложки, а определяются условиями выращивания, в частности положением образца в реакторе. Показано, что существует характерная симметрия распределения люминесцентных свойств слоя по поверхности образцов относительно направления газового потока в реакторе. Установлена корреляция между параметрами краевой и синей полос люминесценции и концентрацией электрически активной примеси в эпитаксиальном слое.

1. Введение

Создание на основе нитрида галлия высокоэффективных синих и зеленых светодиодов [1], изготовление фиолетового инжекционного лазера [2] выдвинули этот материал в ряд наиболее интенсивно изучаемых полупроводников. Очень активно ведутся исследования, направленные на разработку эпитаксиальных методов выращивания GaN. Эти работы затруднены тем, что подложки GaN практически отсутствуют [3], и разрабатываемые методы являются гетероэпитаксиальными.

Ранее мы сообщили о возможности роста высококачественных эпитаксиальных слоев AlN на подложках сапфира [4] и слоев GaN на подложках карбида кремния [5] при газофазной эпитаксии модифицированным хлоридно-гидридным методом (ХГМ) без использования буферного слоя. Достоинством карбида кремния как подложки для GaN по сравнению с широко используемым сапфиром является меньшее рассогласование параметров кристаллической решетки и возможность пропускания электрического тока через подложку, что важно для ряда приборных применений. Кроме того, в приборном плане представляет интерес гетеропереход GaN/SiC [6,7]. Естественно ожидать, что в случае эпитаксии без использования буфера параметры подложки будут оказывать более существенное влияние на структурное качество и свойства эпитаксиального слоя, по сравнению с эпитаксией на предварительно выращенный буфер [1–3].

Свойства кристаллической структуры эпитаксиальных слоев, выращенных ХГМ на подложках карбида кремния, были представлены нами ранее [8]. Было обнаружено, что качество кристаллической структуры эпитаксиальных слоев GaN в основном определяется кристаллическим совершенством подложки. Эксперименты, в которых полуширина рентгеновской кривой качания от определенного участка подложки SiC сопоставлялась с

полушириной кривой качания от слоя GaN, выросшего на этом участке подложки, показали, что с увеличением полуширины кривой качания от подложки карбида кремния происходит уширение кривой качания от слоя нитрида галлия. Диапазон изменения полуширины рентгеновской кривой качания для различных участков подложки SiC составил в этих экспериментах от 17 до 74 угл.с. Существующий диапазон значений для слоя GaN составил от 69 до 149 угл.с. В настоящей работе мы изучали оптические характеристики этих слоев.

2. Экспериментальные образцы и методы измерений

Слои GaN были выращены при атмосферном давлении в горизонтальном реакторе, помещенном в многозонную печь с резистивным нагревом. В качестве подложек использовали кристаллы карбида кремния. Нитрид галлия осаждали без применения какого-либо буферного слоя. Слои выращивали на (0001)Si-границ подложек SiC политипов 6H и 4H. Подложки были как *n*-, так и *p*-типа. Слои во время роста не легировали. Температура роста лежала в пределах 950°–1050°С. Толщина слоев составляла от 0.2 до 7 мкм. Для образцов диаметром 30 мм разброс толщины слоя GaN по площади не превышал 5%. Скорость роста в зависимости от технологических режимов изменялась от 0.1 до 60 мкм/ч. Слои имели электронный тип проводимости. Концентрация некомпенсированных доноров ($N_D - N_A$), определенная с помощью ртутного зонда *C-V*-методом, лежала в диапазоне $10^{17} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Описание особенностей технологии можно найти в [5,8].

Люминесцентные свойства образцов исследовали методами фото- (*PL*) и катодолюминесценции (*CL*) в диапазоне температур 96–300 К. Для фотонакачки использовали азотный лазер, работающий на длине волны

337.1 нм, имеющий следующие параметры: импульсная мощность — 2 кВт, длительность импульса ~ 10 нс, частота повторения импульсов — 100 Гц. Для катодолуминесцентных исследований использовали электронный пучок с энергией электронов в диапазоне 4–15 кэВ. Ток пучка составлял 0.01–0.05 мА. Диаметр электронного пучка на поверхности образца меняли в пределах 0.5–50 мм. Спектры люминесценции регистрировали с помощью монохроматора (МДР-23) с дисперсией 1.3 нм/мм. Спектральное разрешение установки было не хуже 0.1 нм. После регистрации фотоэлектронным умножителем (ФЭУ-100) сигнал автоматически корректировался с учетом спектральной чувствительности установки. Для слоя, выращенного на подложке SiC диаметром 30 мм, была составлена карта распределения значений интенсивности и полуширины полос люминесценции, измеренных в 24 областях структуры по аналогии с проведенными ранее рентгеновскими исследованиями [8].

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Характерные спектры люминесценции выращенных слое GaN при низком и высоком уровнях возбуждения представлены на рис. 1. Отметим, что способ возбуждения не оказывает существенного влияния на

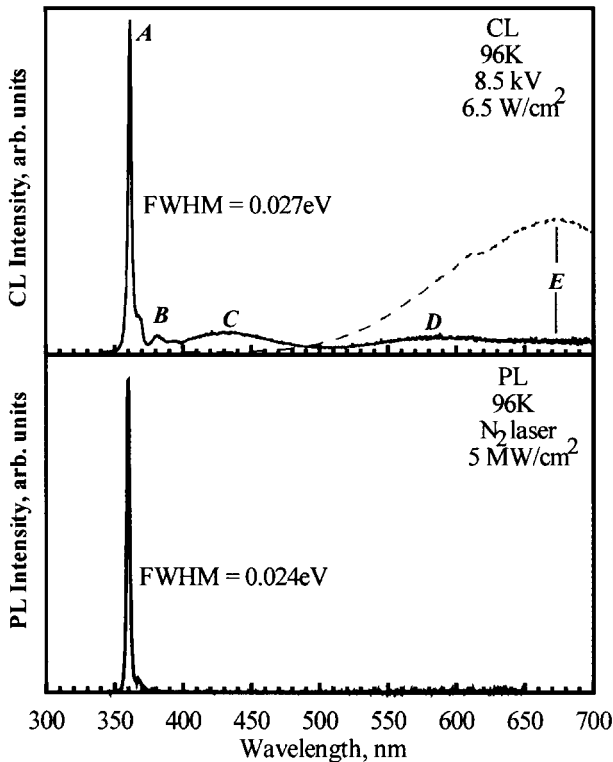


Рис. 1. Спектры катодолуминесценции (верхний рисунок) и фотолюминесценции (нижний) эпитаксиальных слоев GaN, выращенных на 6H-SiC-подложках. Пунктирной линией показан спектр катодолуминесценции подложки.

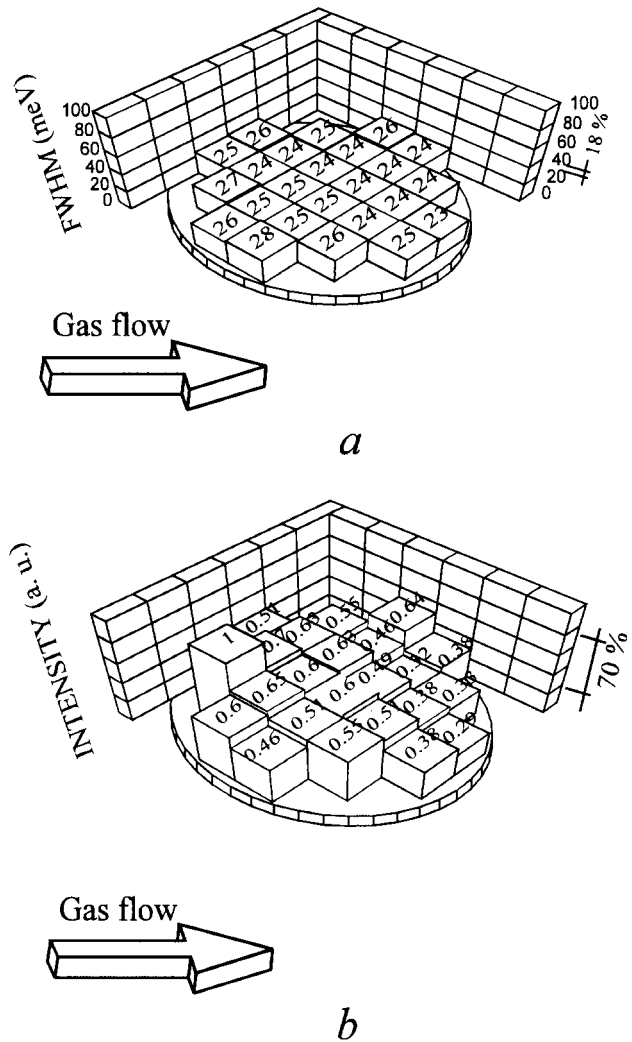


Рис. 2. Гистограммы распределения значения полуширин краевого пика (a) и интенсивностей краевого пика (b) для эпитаксиального слоя GaN по площади пластины диаметром 30 мм. Стрелкой показано направление газового потока реагентов относительно подложки в реакторе.

спектры. Для измеренных спектров типично присутствие четырех полос: краевой полосы A ($\lambda_{\max} \sim 361$ нм, 96 К), которая ранее была интерпретирована как экситонная [9], и трех более длинноволновых полос B, C, D, лежащих соответственно в ближней ультрафиолетовой, синей и желто-зеленой областях оптического спектра. Полосы B ($\lambda_{\max} \sim 380$ нм, 96 К) и C ($\lambda_{\max} \sim 430$ нм, 96 К) возможно связаны с автолегированием во время роста. Природа полосы D ($\lambda_{\max} \sim 560$ нм, 96 К) активно обсуждается в литературе [3] и, по-видимому, связана с вакансиями в подрешетке азота. В некоторых образцах была зарегистрирована полоса E с максимумом интенсивности излучения в краевой области спектра, вызванная, по-видимому, перизлучением в подложке SiC (спектр катодолуминесценции подложки имеет широкую полосу с максимумом на длине волны ~ 670 нм).

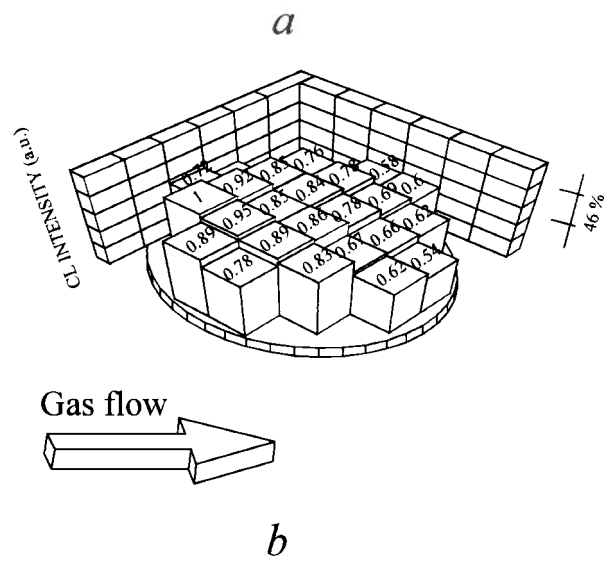
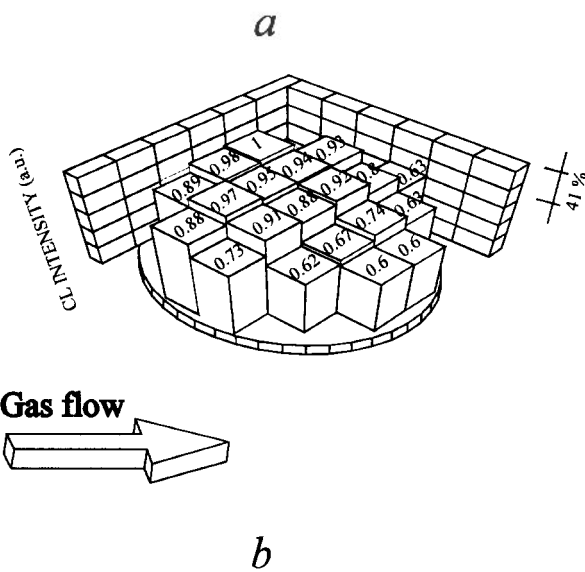
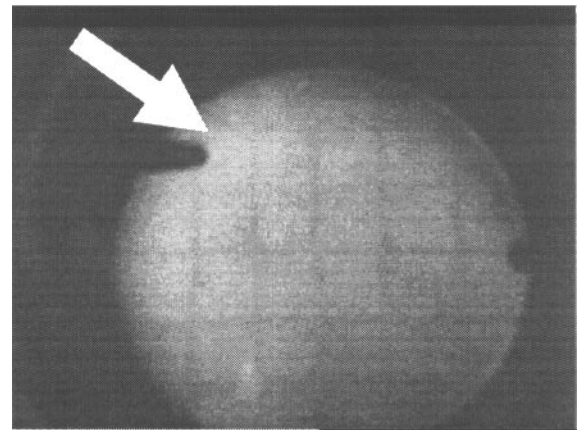
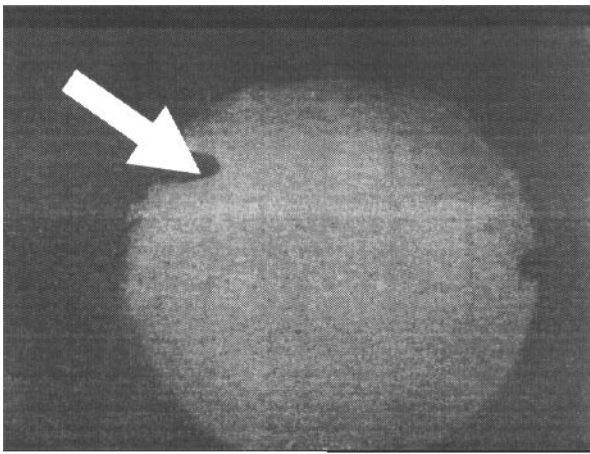


Рис. 3. Анализ распределения интенсивностей люминесцентной полосы *C* по площади пластины. Топограмма (*a*) и гистограмма (*b*): распределение интенсивности синей полосы (оптический фильтр с полосой пропускания 380–460 нм). Стрелками показано направление газового потока реагентов относительно подложки в реакторе.

Рис. 4. Анализ распределения интенсивностей люминесцентной полосы *D* по площади пластины. Топограмма (*a*) и гистограмма (*b*): распределение интенсивности зеленой полосы (оптический фильтр с полосой пропускания 500–580 нм). Стрелками показано направление газового потока реагентов относительно подложки в реакторе.

На некоторых образцах полосы *C* и *D* зарегистрированы не были. При очень высоких уровнях возбуждения (порядка 1 МВт/см²) наблюдалось доминирование краевой полосы *A* над полосами *B*, *C* и *D* за счет эффекта насыщения каналов рекомбинации через дефекты. Отметим, что корреляции между полушириной рентгеновских кривых качания, измеренных ранее [8], и характеристиками люминесценции (полушириной полос люминесценции и соотношения интенсивности различных полос) замечено не было. Не было замечено влияния типа проводимости и политипа подложек SiC на люминесценцию слоев GaN.

При изучении распределения люминесцентных свойств по площади слоя, выращенного на подложке SiC диаметром 30 мм, было обнаружено влияние положения образца относительно направления газового потока на

люминесцентные свойства (рис. 2–4). Интенсивность краевого пика как фото-, так и катодolumесценции, а также интенсивности полос *C* и *D* были распределены симметрично относительно линии, проходящей через центр образца параллельно направлению газового потока. По результатам рентгеновских измерений [8], данная симметрия не наблюдалась. Концентрация $N_D - N_A$ была постоянной по всей площади образца и составляла 2×10^{17} см⁻³.

Полученные результаты можно объяснить следующим образом. Неравномерное распределение интенсивности полос люминесценции по площади образца, на наш взгляд, связано с неоднородным введением в слой точечных дефектов: примесей и (или) собственных дефектов структуры (при этом возможна корреляция ме-

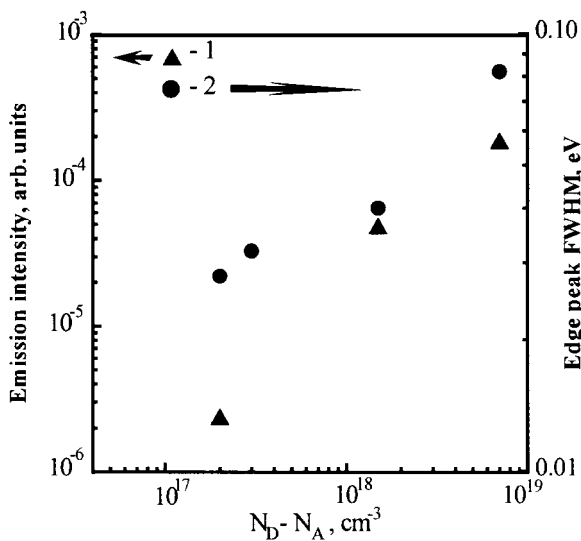


Рис. 5. Зависимость интенсивности синей люминесценции (1) и полуширины краевого пика (2) от концентрации $N_D - N_A$ для ряда эпитаксиальных слоев GaN, выращенных ХГМ в разных технологических режимах.

жду люминесцентными и электрическими свойствами по площади образца). В свою очередь, неоднородность распределения точечных дефектов может быть обусловлена, по крайней мере, двумя причинами: неоднородным распределением загрязняющей неконтролируемой примеси вдоль ростовой зоны реактора и зависимостью коэффициентов захвата этих примесей и (или) точечных дефектов от технологических условий на ростовой поверхности (давление реагентов, температура) и свойств самой поверхности. В этой связи появление зеркальной симметрии в распределении интенсивности люминесцентных полос не является неожиданным и определяется геометрией реактора при фиксированном положении подложек во время роста. Этот эффект в пределах одного образца выражен достаточно слабо (что является принципиальным достоинством используемой технологии выращивания GaN), поэтому на одном образце обнаружить корреляцию с концентрацией $N_D - N_A$ не удалось. Однако на образцах из различных ростовых экспериментов с существенно отличающейся интенсивностью синей дефектной полосы *C* такую корреляцию удалось наблюдать. Как правило, более интенсивная полоса *C* и большее уширение краевой полосы *A* наблюдались на образцах с большим значением $N_D - N_A$ (рис. 5).

Что касается отсутствия четкой связи между люминесцентными и рентгеновскими измерениями, то причина здесь иная. В сильно рассогласованных гетероструктурах, таких как GaN/SiC, основным типом структурных дефектов, плотность и характер распределения которых определяет уширение рентгеновских кривых качания в геометрии ω -сканирования, являются дислокации. При плотности дислокаций $10^8 - 10^9 \text{ см}^{-2}$ [8] в исследованных слоях влияние точечных дефектов на рентгеновские

кривые качания пренебрежимо мало. С другой стороны, известно, что столь высокая плотность дислокаций в III-V нитридах тем не менее позволяет изготавливать высокоэффективные светодиоды и инжекционные лазеры на их основе [1,2]. Это означает, что люминесцентные свойства этих материалов в значительной степени определяются точечными дефектами и локальными механическими напряжениями, т.е. ближним порядком в кристалле (даже свободные состояния, например свободные экситоны, дающие вклад в краевую люминесценцию в GaN, сильно локализованы из-за больших значений эффективных масс носителей заряда [3]). Это, по-видимому, связано с тем, что диффузионные длины для неравновесных носителей заряда в этом материале невелики [10] по сравнению со средним расстоянием между дислокациями. Поэтому основная часть неравновесных носителей заряда успевает рекомбинировать прежде, чем будет захвачена дислокациями. Однако в случае существенного взаимодействия систем точечных и протяженных (например, примесные атмосферы дислокаций) в принципе возможны также корреляции между люминесцентными (электрическими) свойствами и пространственным распределением протяженных дефектов. То, что нам не удалось обнаружить такие корреляции в исследованных слоях, может говорить о недостаточно сильном взаимодействии этих систем друг с другом для того, чтобы вызвать заметное изменение люминесцентных и электрических свойств по площади образцов GaN.

Как указывалось выше, краевая полоса *A* является полосой экситонной природы и представляет собой суперпозицию двух полос [9] — полосы, связанной с аннигиляцией экситона, локализованного на нейтральном доноре, и полосы свободного экситона. Уширение полосы *A* определяется двумя эффектами: температурным и неоднородным уширением, которое может быть связано с дефектами и локальными механическими напряжениями. Как видно на рис. 2, полуширина (FWHM) полосы *A* невелика и разброс значений полуширины полосы *A* по площади также невелик (18%). Это свидетельствует об относительно небольшом вкладе неоднородного уширения в данном случае. Для образцов, полученных в неоптимальных технологических режимах, имеющих большее значение полуширины полосы *A* (более 100 мэВ, 300 К), имеет место значительный вклад неоднородного уширения, что подтверждается более слабой температурной зависимостью полуширины для этой полосы.

Природа дефектных полос люминесценции в наших образцах неизвестна. Проведенный анализ состава образцов методом электронной оже-спектроскопии показал, что в образцах отсутствуют химические примеси с концентрациями, превышающими 0.1 ат.%. Анализ слоев GaN методом вторичной ионной масс-спектрометрии выявил наличие следов ряда элементов, которые могут образовывать электрически активные центры. Однако этот вопрос требует дополнительных исследований.

Таким образом, для слоев нитрида галлия высокого структурного совершенства, выращенных на подложках

карбида кремния без использования буферного слоя, существенное влияние свойств подложки на люминесцентные свойства слоя не обнаружено, т.е. подложка не вносит (по крайней мере при толщинах слоя более 0.2 мкм) значительного вклада в образование и распределение по площади слоя точечных дефектов структуры, которые в значительной степени определяют люминесцентные свойства нитрида галлия.

Авторы выражают благодарность А.И. Бабанину за проведение исследования состава выращенных слоев, а также Н.И. Кузнецову за электрофизические измерения и И.П. Никитиной за ценные обсуждения.

Работа частично финансировалась университетом штата Аризона, США.

Список литературы

- [1] S. Nakamura, M. Senoh, T. Mukai. *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 2390 (1993); H. Morkoc, S. Strite, G.B. Gao, M.E. Lin, B. Sverdlov, M. Burns. *J. Appl. Phys.*, **76**, 1363 (1994); S. Nakamura, M. Senoh, N. Isawa, S. Nagahama. *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.*, **34**, L797 (1995).
- [2] S. Nakamura. *Proc. Int. Symp. on Blue Laser and Light Emitting Diodes* (Chiba Univ., Japan, 1996) p. 119.
- [3] S. Strite, H. Morkoc. *J. Vac. Sci. Technol.*, **B10**, 1237 (1992).
- [4] A.O. Lebedev, Yu.V. Melnik, A.M. Tsaregorodtsev. *Inst. Phys. Conf. Ser.* **137**, Chap. 4 (1994) p. 405.
- [5] Yu. Melnik, I.P. Nikitina, A.S. Zubrilov, A.A. Sitnikova, Yu.G. Musikhin, V.A. Dmitriev. *Inst. Phys. Conf. Ser.* **142**, Chap. 5 (1996) p. 863.
- [6] A.E. Nikolaev, Yu.V. Melnik, M.N. Blashenkov, N.I. Kuznetsov, I.P. Nikitina, A.S. Zubrilov, D.V. Tsvetkov, V.I. Nikplav, V.A. Dmitriev, V.A. Soloviev. *MRS Internet J. Nitride Semicond. Research*, **1**, 45 (1996) (<http://nsr.mij.org/1/45>).
- [7] J.I. Pankove, S.S. Chang, H.C. Lee, R.J. Molnar, T.D. Moustakas, B. Van Zeghbroeckin. *Proc. Int. Electron. Dev. Meeting* (1994) p. 389.
- [8] Yu. Melnik, I.P. Nikitina, A.E. Nikolaev, D.V. Tsvetkov, A.A. Sitnikova, V.A. Dmitriev. *Abstracts 1st European Conf. on Silicon Carbide and Related Mater* (Heraklion, Greece, 1996) p. 79.
- [9] D.K. Nelson, M.A. Jakobson, Yu. Melnik, A.V. Selkin. *Abstracts Topical Workshop on III-V Nitrides* (Nagoya, Japan, 1995) P-4.
- [10] V. Dmitriev, K. Irvine, J. Edmond, A. Sitnikova, Yu. Musikhin, N. Bert, A. Zubrilov, V. Nikolaev, I. Nikitina, Yu. Melnik, A. Babanin, A. Tsaregorodtsev. *Abstracts 11th Int. Conf. on Crystal Growth* (Hague, Netherlands, 1995) p. 135; V. Dmitriev, K. Irvine, G. Bulman, J. Edmond, A. Zybrilov, V. Nikolaev, I. Nikitina, D. Tsvetkov, A. Babanin, A. Sitnikova, Yu. Musikhin, N. Bert. (to be published).

Редактор В.В. Чалдышев

Luminescent properties of gallium nitride layers grown by vapor-phase epitaxy in a chloride system on silicon carbide substrates

A.S. Zubrilov, Yu.V. Melnik, D.V. Tsvetkov,
V.E. Bougrov, A.E. Nikolaev, S.I. Stepanov,
V.A. Dmitriev

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

Abstract Luminescent properties of undoped GaN layers grown by hydride vapor phase epitaxy (HVPE) on silicon carbide substrates were studied. Edge (361 nm, 96 K) and defect (380 nm, 430 nm, 560 nm, 96 K) luminescence bands have been detected in *PL* and *CL* spectra. Parameters of the edge and defect luminescence were found to depend on the growth conditions, particularly on the location of the substrate in the reactor, irrespective of substrate crystallinity. Specific symmetry in lateral distribution of the luminescent properties of the epilayers has been found in a direction of gas reagent flow. A correlation between the concentration of electrically active impurity and parameters of the edge and blue luminescence bands has been revealed.

E-mail:asz@shuttle.ioffe.rssi.ru
FAX: (812) 247-6425