

06;12

Исследование методом микрокатолюминесценции ростовых особенностей эпитаксиальных GaN слоев на сапфире

© А.С. Усиков, В.В. Третьяков, В.В. Луңдин,
Ю.М. Задиранов, Б.В. Пушный, С.Г. Конников

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург

Поступило в Редакцию 1 декабря 1998 г.

Проведены исследования режимов роста эпитаксиальных нелегированных слоев GaN при различных режимах нитридации подложки. Обнаружено, что при температуре нитридации $\sim 1000^\circ\text{C}$ формируются пленки с характерными ростовыми особенностями в виде гексагональных пирамид со сглаженной поверхностью между ними. В картине катодолюминесценции в пирамидах обнаружена тонкая структура, в которой выявлена область с донорно-акцепторной рекомбинацией (ДАР). Формирование акцепторных уровней в этой области было связано с собственными структурными дефектами слоев GaN с ненасыщенными (оборванными) связями. Наличие линии ДАР в зеркально-гладких эпитаксиальных пленках может указывать на присутствие в них структурных дефектов данного типа.

Введение

В настоящее время GaN и твердые растворы на основе нитридов III группы вызывают значительный интерес вследствие возможности создания оптоэлектронных приборов, работающих в видимой и ультрафиолетовой областях спектра, а также приборов высокотемпературной электроники [1]. Несмотря на значительный прогресс, достигнутый в изготовлении и коммерциализации подобного типа приборов [2], более детальное изучение свойств выращенного материала с целью улучшения параметров оптоэлектронных приборов продолжает оставаться в центре внимания исследователей [3]. В настоящей работе проведено

изучение пространственных неоднородностей микрокатодоллюминесценции (МКЛ) по площади и по толщине в эпитаксиальных слоях GaN, выращенных на (0001) сапфировых подложках.

Эксперимент

Рост GaN слоев осуществлялся методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений (МОГФЭ) [4]. Процессы проводились в горизонтальном реакторе с индуктивным нагревом, в токе водорода при пониженном давлении 200 mbar. Аммиак, триметилгаллий служили исходными компонентами. Эпитаксиальные слои преднамеренно не легировались.

Процедура роста включала обработку поверхности подложки в потоке аммиака при температуре 500–1000°C (нитридизация поверхности), осаждение тонкого буферного слоя толщиной около 220 Å при пониженной температуре (~510°C), отжиг буферного слоя с последующим эпитаксиальным ростом основного слоя при высокой температуре (~1040°C). В качестве буферного слоя использовался GaN. Типичные скорость роста и толщины эпитаксиальных слоев составляли 2.5–3 μm/h и 3–4 μm соответственно. В зависимости от температуры нитридизации (T_n) эпитаксиальные слои были либо с характерными гексагональными ростовыми пирамидами (рис. 1, *a*) ($T_n \sim 1000^\circ\text{C}$), либо зеркально-гладкими ($T_1 \sim 500^\circ\text{C}$).

Наблюдение МКЛ производилось в расфокусированном электронном пучке диаметром до 200 μm через оптическую систему микроанализатора Camebax. При увеличении 800 и плотности тока зонда до ~200 A/cm² разрешающая способность регистрирующей системы была ~1 μm, картина МКЛ регистрировалась на фотопленку специальной приставкой. Спектры МКЛ были получены при комнатной температуре и температуре жидкого азота. Энергия электронного зонда была в пределах от 5 до 15 keV при токе зонда ~5–100 nA. Регистрация спектров осуществлялась с помощью решеточного монохроматора с дисперсией ~2 nm/mm и системой регистрации счета фотонов.

Для исследования распределения МКЛ по толщине слоя использовался метод послыйного сухого травления в специализированной установке "Rokarra". Режимы травления, не приводящие к образованию дефектов, выявляемых МКЛ, были следующие: ускоряющее напряжение

Ag пушки 500 V, плотность тока $\sim 0.5 \text{ mA/cm}^2$, температура образца 25°C . Травление выполнялось равномерно на глубину $\sim 0.5\text{--}1 \text{ }\mu\text{m}$ со скоростью 220 \AA/min .

Результаты и обсуждение

Оптическое изображение поверхности слоев с гексагональными пирамидами представлено на рис. 1, *a*. Ранее пленки с подобной морфологией поверхности были получены и описаны в работе [5]. Однако наше исследование показало наличие тонкой пространственной структуры в изображении МКЛ в гексагональных пирамидах (рис. 1, *b*), которая может быть описана следующим образом. Желтое пятно в центре пирамид окружено фиолетовой областью, на краях переходящей в голубую. Пятно в центре пирамиды может отсутствовать. Кроме того, наблюдались также желтые (белые) пятна малого размера на границе между сине-фиолетовой и голубой областями. Подобная картина МКЛ, но с меньшим контрастом и с увеличенными почти в 2 раза характерными размерами деталей структур, наблюдалась на сглаженной поверхности между пирамидами.

Для исследования строения структуры пленки по глубине были проведены наблюдения картины МКЛ после послойного сухого травления с шагом до $\sim 1.5 \text{ }\mu\text{m}$. Самые большие изменения изображения МКЛ были обнаружены в областях сглаженных поверхностей между пирамидами. На рис. 1, *c* можно видеть, что эта область состоит из набора $\{0001\}$ полуплоскостей, наклоненных под небольшим углом и не полностью покрытых друг другом. В центре каждой полуплоскости имеется желтое пятно. Кроме того, полуплоскости включают в себя большое количество других пятен. По мере уменьшения толщины слоя в процессе травления количество пятен и их размер растет, указывая на локализацию желтых пятен в области низкотемпературного буферного слоя. Следует отметить, что особенности микроструктуры слоев GaN изучались ранее в работах [6–8]. В работе [6] была обнаружена разориентация блоков структуры. В работе [7] отмечалось, что разориентация оси *c* может вызывать формирование винтовых дислокаций в направлении роста. В работе [8] в центре верхней части пирамид были обнаружены винтовые дислокации в виде холмиков со сквозными отверстиями диаметром от единиц до десятков нанометров. Подобные

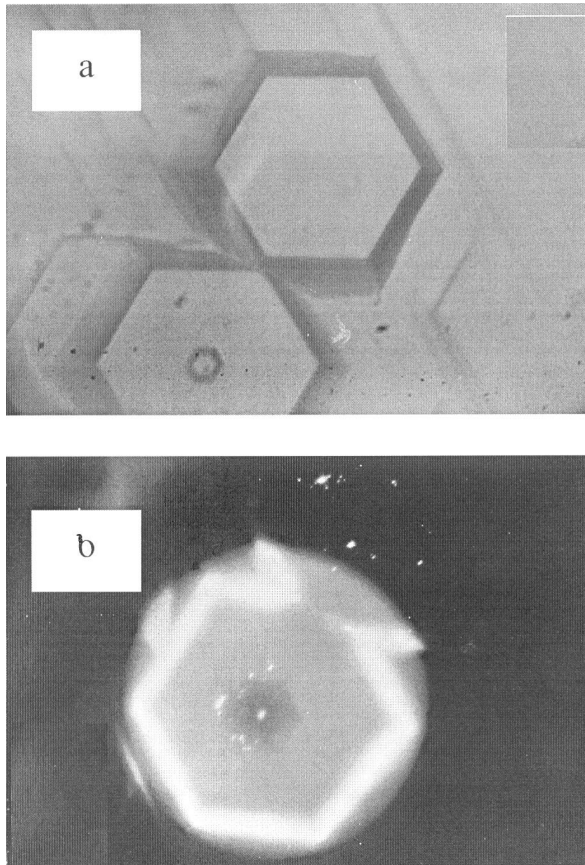


Рис. 1. *a* — типичный вид морфологии поверхности эпитаксиальных пленок GaN с гексагональными пирамидами. *b* — МКЛ изображение гексагональной пирамиды после травления. Глубина травления $\sim 3.5 \mu\text{m}$. Белое поле вокруг пирамиды представляет собой свечение сапфировой подложки (темно-красного цвета) и буферного слоя (желтого). В центре пирамиды область с желтым свечением (дефектная полоса 2.2 eV, ее окружает область синего цвета (полоса 2.8 eV), на краю — экситонная люминесценция 3.4 eV. Спектры МКЛ представлены на рис. 2. *c* — МКЛ изображение выявленных травлением полуплоскостей в области сглаженной поверхности между пирамидами. Глубина травления равна приблизительно $2 \mu\text{m}$.

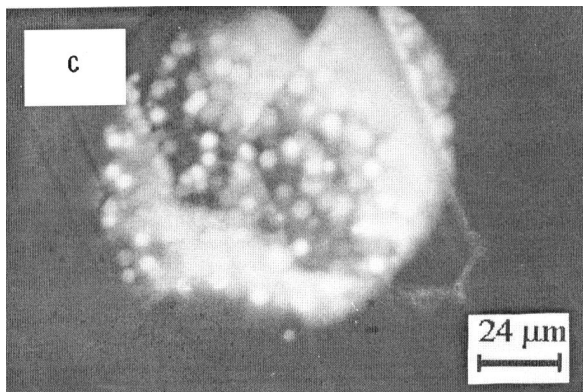


Рис. 1 (продолжение).

холмики на ростовых пирамидах мы тоже наблюдали на наших слоях в сканирующем микроскопе с высоким разрешением.

В результате проведенного сравнительного анализа литературных данных и наблюдаемой картины МКЛ авторами предлагается следующая модель формирования эпитаксиального слоя. При нанесении буферного слоя происходит образование центров зародышеобразования. Последующий отжиг буферного слоя при высокой температуре приводит к кристаллизации зародышей, их разрастанию и коалесценции [9]. В дальнейшем рост пленки осуществляется либо на основе выхода на поверхность плоскостей островков винтовых дислокаций (с образованием пирамидок), либо вследствие движения ступеней путем двумерного зарождения (область края пирамид). Рост пирамидок начинается с дефекта (либо подложки, либо зародыша). Поскольку каждой пирамиде, по всей видимости, присущ один тип структурного дефекта (по нашим предположениям его формирование связано с ростом винтовых дислокаций), такие пирамидки являются хорошим объектом исследования взаимодействия между данным типом дефекта и примесями при легировании GaN. Изучение особенностей этого взаимодействия должно привести к пониманию механизмов легирования пленок GaN примесями, в частности Si и Mg.

На рис. 2, а представлены спектры МКЛ, снятые при температуре 300 К на отдельных частях пирамид после травления. В средней

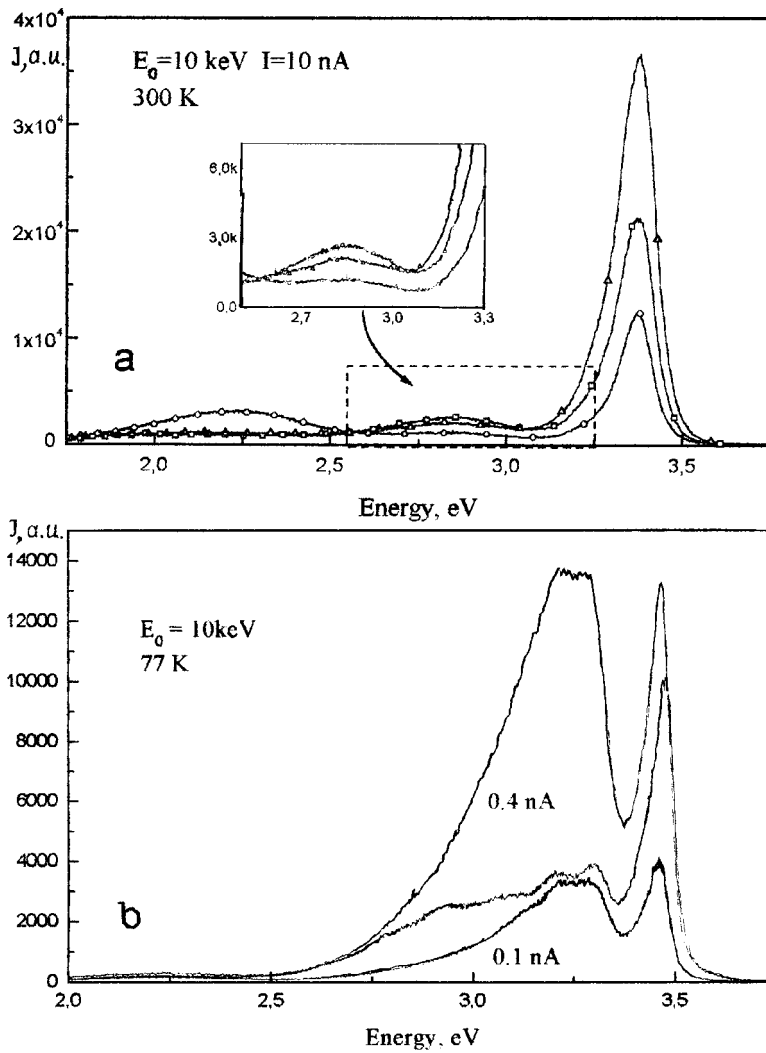


Рис. 2. *a* — спектры МКЛ от разных участков пирамиды после травления ее на глубину $\sim 2 \mu\text{m}$. *b* — спектры МКЛ, полученные при температуре жидкого азота из средних областей различных пирамид и изменении уровня возбуждения.

области пирамиды помимо краевой ультрафиолетовой (КУФ)-полосы с энергией в максимуме $E \sim 3.47$ eV и желтой дефектной полосы с $E \sim 2.2$ eV наблюдалась слабая ближняя ультрафиолетовая (БУФ) полоса с $E \sim 2.8$ eV, которая определяет цвет этой области. Интенсивность КУФ и БУФ полос в зависимости от уровня возбуждения имеет линейную зависимость, в тфо время как желтая полоса в центральной области испытывает насыщение и более выражена при малом уровне возбуждения. В спектрах МКЛ со средней части различных пирамид при 77 K (рис. 2, *b*) полоса 2.8 eV трансформируется в линию люминесценции при ~ 3.2 eV. При уменьшении уровня возбуждения наблюдалось разделение этой линии на ряд полос. Линия с $E \sim 3.26$ eV соответствует донорно-акцепторной рекомбинации, дополнительные длинноволновые линии, вероятно, являются ее фоновными репликами [9,10]. В спектрах МКЛ на крае пирамид эта линия практически не наблюдалась, однако КУФ из этой области имеет большую интенсивность при меньшей полуширине линии (~ 58 meV при 77 K), что указывает на более высокое качество материала в области края пирамид. Таким образом, можно считать установленным, что в области БУФ-полосы с $E \sim 2.8$ eV имеются акцепторные уровни. Учитывая, что полученные слои были *n*-типа и специально не легировались, появление акцепторных уровней может быть связано с собственными дефектами. Области, где наблюдалась полоса с $E \sim 2.8$ eV, находятся вблизи выходов островков винтовых дислокаций и сформированы, вероятно, по механизму спирального роста. В таких областях могут быть ненасыщенные (оборванные) связи, приводящие к образованию акцепторных уровней и проявлению их через донорно-акцепторную рекомбинацию. Такие ненасыщенные связи, но в большем количестве, должны присутствовать в центре пирамиды (в ядре винтовой дислокации). Однако в этих областях наблюдается интенсивная желтая дефектная полоса (с $E \sim 2.2$ eV), что указывает на другую структуру глубоких уровней, чем в областях с $E \sim 2.8$ eV. Механизмы, ответственные за их образование, в настоящее время изучены недостаточно. Учитывая факт, что желтая дефектная полоса локализована в области интерфейса, ее проявление нами было связано с повышенной концентрацией углерода, находящегося вблизи буферного слоя вследствие неполного распада исходных компонент и образования комплексов. Наличие пор в ядре винтовой дислокации может способствовать диффузии углерода и в центре пирамиды.

Отмеченные характерные полосы в спектрах МКЛ наблюдались также в спектрах фотолюминесценции зеркальных слоев GaN и AlGaN, которые были без гексагональных пирамид роста. Было обнаружено, что так же как и для пленок с пирамидами, интенсивность желтой дефектной и БУФ полос зависит от условий роста буферного слоя. Однако в спектрах многослойной нелегированной двойной гетероструктуры, состоящей из слоя толщиной $0.5 \mu\text{m}$ GaN, слоя толщиной $2 \mu\text{m}$ AlGaN, активного слоя толщиной $0.3 \mu\text{m}$ GaN и верхнего слоя толщиной $0.08 \mu\text{m}$ AlGaN, присутствовала только краевая эмиссия из активного слоя GaN и из верхнего слоя AlGaN [11], без полосы с $E \sim 2.8 \text{eV}$. Это подтверждает, что полоса с $E \sim 2.8 \text{eV}$ связана со структурными ростовыми дефектами, которые прорастают через первый слой GaN, но могут быть остановлены на гетероинтерфейсе или в толстом слое AlGaN.

Заключение

Проведено МКЛ изучение нелегированных GaN слоев на сапфире методом MOCVD в зависимости от режимов нитридации поверхности подложек. Изучено пространственное распределение МКЛ в характерных ростовых областях слоев и на различной глубине по толщине слоев, используя метод сухого травления пучком ионов Ar. При температуре нитридации $\sim 1000^\circ\text{C}$ формируются пленки с ростовыми особенностями в виде гексагональных пирамид со сглаженной поверхностью между ними. В пирамидах обнаружена тонкая структура, в которой выявлена область с ДА рекомбинацией. Присутствие в этой области акцепторных уровней было нами связано с ненасыщенными (оборванными) связями в структурных дефектах, обусловленных формированием этой области по спиральному механизму роста. Наличие ДА полосы в зеркально-гладких нелегированных эпитаксиальных пленках GaN может указывать на присутствие в них структурных дефектов данного типа.

Список литературы

- [1] *Ponce F.A., Bour D.P.* // Nature. 1997. V. 386. N 6623. P. 351.
- [2] *Nakamura S.* // Proc. of Int. Symp. on Blue Laser and Light Emitting Diodes. Chiba Univ., Japan. 1996. March 5–7. P. 119.
- [3] *Skeller, Kopolnec D., Keller B.P., Wu Y., Heying B., Speck J.S., Mishra U.K., Denbaars S.P.* // Jpn. J. Appl. Phys. 1996. V. 35. L 285.

- [4] *Lundin W.V., Pushnyi B.V., Usikov A.S., Gaevski M.E., Baidakova M.E., Sakharov A.V.* // Inst. Phys. Conf. Ser. 1997. N 155. P. 319.
- [5] *Akasaki I., Amano H., Koide Y., Hiramatsu K., Sawaki N.* // J. Cryst. Growth. 1998. V. 98. P. 209.
- [6] *Qian W., Scowronski M., De Graef M., Doverspike K., Rowland L.B., Gaskill D.K.* // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 66. P. 1252.
- [7] *Qian W., Roher S., Scowronski M., Doverspike K., Rowland L.B., Gaskill D.K.* // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 67. P. 2284.
- [8] *Ponce F.A., Bour D.P., Götz W., Wright P.J.* // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 68. P. 57.
- [9] *Ilegems M., Dingle R.* // Appl. Phys. 1973. V. 44. P. 4234.
- [10] *Salvador A., Kim W., Aktas Ö., Botchkarev A., Fan Z., Markoc H.* // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 69. P. 2692.
- [11] *Usikov A.S., Lundin W.V., Ushakov U.I., Stepanov M.B., Pushnyi B.V., Faleev N.N., Shmidt N.M., Tretyakov V.V.* // Abstract of 48 annual meeting of the electrochemical society. 1997. P. 2113.