

# Высокотемпературная диффузия акцепторной примеси Ве в AlN

© О.П. Казарова, С.С. Нагальюк<sup>¶</sup>, В.А. Солтамов, М.В. Музафарова, Е.Н. Мохов

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

<sup>¶</sup> E-mail: snagalyuk@gmail.com

Поступила в Редакцию 8 ноября 2021 г.

В окончательной редакции 12 ноября 2021 г.

Принята к публикации 12 ноября 2021 г.

Исследована высокотемпературная диффузия акцепторной примеси бериллия (Ве) в объемный монокристаллический нитрид алюминия (AlN). Показано, что введение Ве приводит к появлению зеленой люминесценции AlN, стабильной при комнатной температуре, наблюдаемой по всей толщине образца. Методом люминесцентного анализа показано, что наиболее эффективно процесс диффузии Ве реализуется в температурном диапазоне от 1800 до 2100°C и характеризуется чрезвычайно высокими коэффициентами диффузии  $D = 10^{-7}$  и  $10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с соответственно. Показано, что продолжительный процесс диффузии ( $t \geq 1$  ч) при температуре 2100°C приводит к концентрационному тушению люминесценции приповерхностных слоев AlN толщиной  $\approx 80$  мкм, что позволяет оценить концентрацию примеси бериллия в приповерхностном слое  $\sim 10^{19}$  см<sup>-3</sup>.

**Ключевые слова:** нитрид алюминия, сублимационный метод роста, легирование, диффузия.

DOI: 10.21883/FTP.2022.03.52110.9763

## 1. Введение

Полупроводники семейства III-нитридов (InN, GaN, AlN) и комбинация их твердых растворов ( $Al_xGa_{1-x}N$ , InGaN) в настоящий момент формируют основу для создания современной базы фотоники, силовой и высокочастотной электроники [1]. Ярким представителем III-нитридов является нитрид алюминия (AlN), который представляет собой прямозонный полупроводник с экстремально широкой запрещенной зоной ( $E_g \approx 6.1$  эВ) [2]. Большая величина  $E_g$  ( $\approx 203$  нм) обуславливает возможность использования этого материала для создания светодиодов, оперирующих в среднем (UV-B) и глубоком (UV-C) ультрафиолетовых диапазонах [1], а также высокое значение критического поля пробоя, что обуславливает перспективность AlN для создания приборов силовой электроники [1].

Основная задача, которую необходимо решить для использования AlN в вышеуказанных направлениях, заключается в создании эффективных методов легирования донорными и акцепторными примесями, формирующими мелкие уровни в запрещенной зоне. Номинально нелегированный AlN является полупроводником *n*-типа [3], и свойства донорных примесей, таких как кремний, замещающий атомы алюминия (SiAl) [4,5] и кислород, замещающий атомы азота (O<sub>N</sub>) [6,7], исследованы довольно полно. В то же время, как это было прежде и в случае с GaN [8], особо остро стоит вопрос о создании AlN *p*-типа проводимости [3]. По аналогии с GaN считалось, что акцепторной примесью является Mg в позиции замещения алюминия (AlN:Mg [9,10]). Исследования свойств кристаллов AlN:Mg показали, что такие кристаллы действительно обладают *p*-типом проводимости, однако ввиду высокой энергии актива-

ции акцепторов  $E_a(Mg_{Al}) \approx 500$  мэВ [9,10] эффективный *p*-тип проводимости в такой системе получить довольно проблематично, иными словами, AlN:Mg обладает высоким удельным сопротивлением  $\sim 10^8$  Ом·см [11]. Тем не менее альтернативными акцепторными примесями являются примеси замещения Al химическими элементами II группы, такими как литий (Li) и бериллий (Be). Так, в ряде экспериментальных исследований примеси Ве в AlN было высказано предположение, что  $Be_{Al}$  является идеальной акцепторной примесью с энергией активации  $\sim 223$ –340 мэВ [12,13]. Ранее нами было показано, что введение атомов Ве в объемный монокристаллический AlN путем высокотемпературной диффузии из газовой фазы приводит к радикальным изменениям оптических свойств AlN, а именно подавлению оптического поглощения в видимом и ультрафиолетовом диапазонах, а также к существенному смещению положения уровня Ферми в сторону потолка валентной зоны, что позволило идентифицировать примесь  $Be_{Al}$  в качестве акцепторной примеси и показать высокую эффективность легирования AlN методом высокотемпературной диффузии [14,15]. Исследования электрофизических характеристик AlN, легированного Ве в ходе роста методом металлодулированной эпитаксии (ММЕ), показали уникальные свойства Ве в качестве акцепторной примеси. В частности, в данной работе был продемонстрирован акцепторный тип проводимости этих кристаллов, установлено, что энергия активации акцепторов  $E_a(Be_{Al}) \approx 37$  мэВ [16], что более чем на порядок меньше  $E_a(Mg_{Al})$  [9,10]. Таким образом, исследование кристаллов AlN, легированных Ве, и свойств этой примеси представляет большой интерес.

В данной работе нами были исследованы свойства монокристаллов AlN, выращенных методом высокотем-

пературной сублимации из паровой фазы (PVT) [17,18] и легированных посредством высокотемпературной диффузии из паровой фазы примесью бериллия, путем регистрации люминесцентных профилей кристаллов до и после диффузии. Учитывая небольшой размер иона  $\text{Be}^{+2}$  ( $0.4 \text{ \AA}$ ), что меньше размеров тетраэдрических и октоэдрических пустот в AlN, следует ожидать высокую вероятность диффузии Be в AlN по междоузлиям. Такой механизм реализуется, в частности, при диффузии Be в SiC [19], который по природе химической связи и ее энергетике очень близок к AlN.

## 2. Экспериментальная часть

Исследовалась диффузия Be в образцы монокристаллического AlN, выращенные методом сублимации [17]. Для этого из слитков вырезались пластины толщиной от 0.3 до 1.5 мм, которые далее шлифовались и полировались. Образцы были янтарного цвета и имели плотность дислокаций в пределах от  $5 \cdot 10^{-4}$  до  $2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-2}$ .

Диффузия Be проводилась в замкнутом контейнере из карбида тантала в атмосфере азота. В качестве диффузанта использовался металлический Be высокой чистоты, который помещался в тигель из нитрида бора. Исследуемые образцы находились на пластине из BeN в зоне с минимальным градиентом температур. Температура диффузии варьировалась от 1700 до 2100°C, продолжительность отжига составляла 0.5–10 ч. Отметим, что за время диффузионного отжига испарение образцов было пренебрежимо низким.

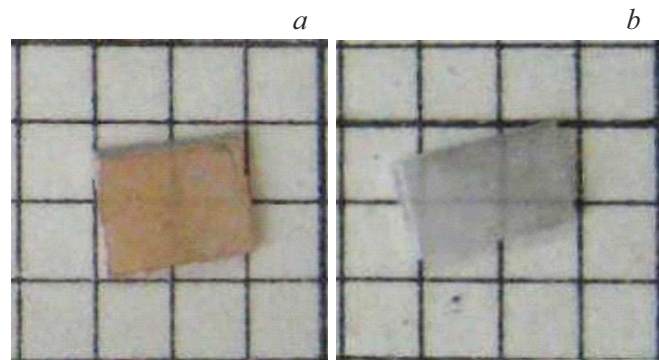
Предварительно перед диффузией Be исследуемые образцы отжигались при тех же условиях. При этом не было замечено каких-либо изменений характеристик материала.

## 3. Результаты и обсуждение

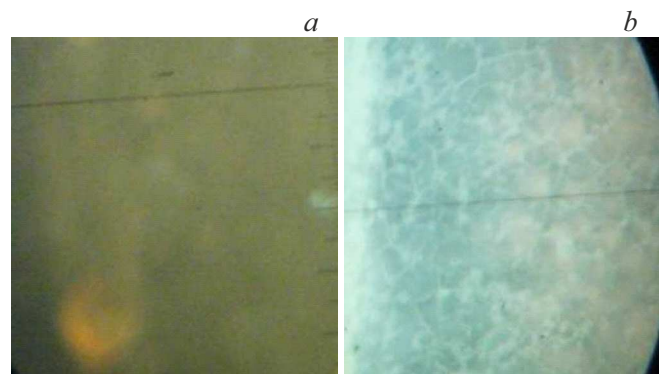
В настоящей работе изучалось изменение оптического поглощения и фотолюминесценции образцов, обусловленных диффузионным введением примеси Be.

После диффузионного отжига в парах Be при температуре  $> 1700^\circ\text{C}$  наблюдалось резкое уменьшение интенсивности окраски кристалла. При умеренных температурах отжига ( $1600\text{--}1800^\circ\text{C}$ ) кристаллы янтарного цвета становятся практически бесцветными (рис. 1, *a, b*). Однако повышение температуры диффузии  $> 2000^\circ\text{C}$  приводило к тому, что кристаллы приобретали темно-сероватый оттенок, интенсивность которого возрастала с повышением температуры или увеличением времени отжига.

Измерение интенсивности фотолюминесценции проводилось на микроскопе МЛД-1 с фиксацией интенсивности и цвета люминесценции. Было установлено, что после диффузии при температуре  $< 2000^\circ\text{C}$  изменяется цвет фотолюминесценции от желтоватой к зеленоватой



**Рис. 1.** Окраска двух образцов AlN: *a* — эталоны, *b* — после диффузии Be,  $T_{\text{dif}} = 1860^\circ\text{C}$ , 2 ч. (Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи).

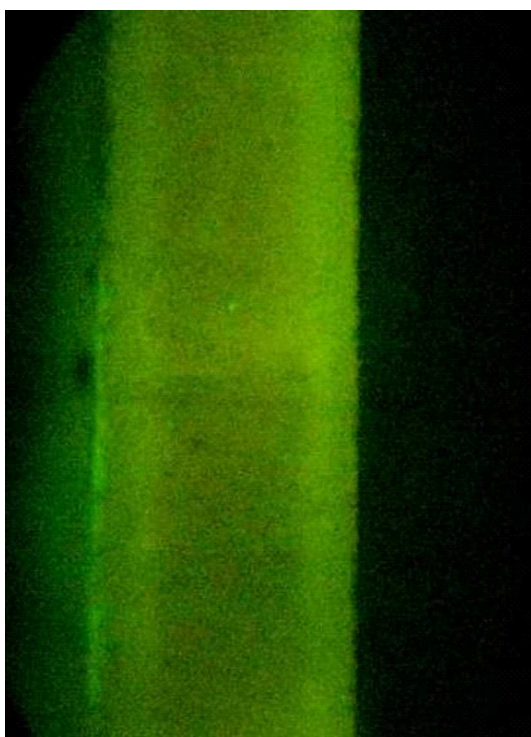


**Рис. 2.** Люминесценция образца AlN при 300 К: *a* — эталон, *b* — после диффузии Be,  $T_{\text{dif}} = 1860^\circ\text{C}$ , 2 ч.

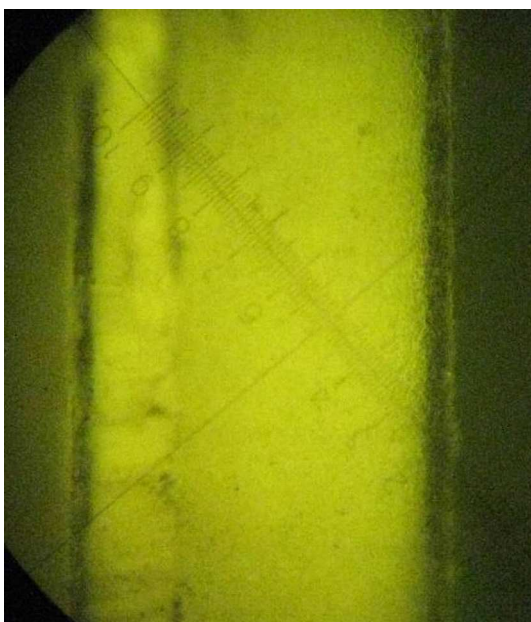
(рис. 2, *a, b*) при 300 К. Таким образом, очевидным признаком введения Be на определенную глубину образца является наличие зеленой фотолюминесценции.

Различие в цвете люминесценции исходного кристалла и диффузионного слоя позволило оценить диффузии Be. Для этого на торцах кристалла создавались шлифы, на которых измерялась глубина диффузии (рис. 3). Видно, что при  $1850^\circ\text{C}$  толщина слоя с зеленой ФЛ составляла  $\sim 0.1$  мм. Из этих данных можно оценить коэффициент диффузии Be в AlN.

Воспользуемся формулой, описывающей концентрационное распределение примеси при диффузии из постоянного источника [18]  $N(x, t) = N_0 \text{erfc}x / 2(Dt)^{0.5}$ , где  $N_0$  — поверхностная концентрация,  $N(x, t)$  — концентрация диффундирующей примеси в зависимости от глубины и времени,  $D$  — коэффициент диффузии,  $x$  — глубина диффузии,  $t$  — время диффузии. Проведенная оценка показывает, что при  $N(x, t)/N_0 = 10^{-2}$  значение коэффициента диффузии Be при стандартном диффузионном профиле составляет  $10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ . При более высоких температурах зеленая люминесценция, характерная для диффузионного слоя, распространяется на всю толщину



**Рис. 3.** Люминесценция при 300 К торца образца после диффузии Ве 1860°С, 2 ч. Виден приповерхностный слой с яркой зеленой люминесценцией толщиной 100 мкм.



**Рис. 4.** Фотография люминесценции торца образца при 300 К после диффузии Ве 2100°С, 2 ч. Виден темный приповерхностный слой толщиной 80 мкм. Толщина образца 1700 мкм.

образца. Вместе с тем на торцах обнаруживается приповерхностный почти не люминесцирующий слой (рис. 4). Наблюдаемое резкое снижение эффективности тушение

люминесценции в приповерхностных слоях может быть объяснено эффектом концентрационного тушения, которое, как правило, наблюдается при концентрациях люминесцирующих центров  $n \geq 10^{19} \text{ см}^{-3}$ .

Отметим, что стандартный диффузионный профиль наблюдается далеко не всегда. Например, диффузия Ве в SiC описывается более сложным профилем, включающим в себя крутой приповерхностный и более плавный объемный участки [19]. Очевидно, что, как и в SiC, диффузия Ве в AlN осуществляется по междоузлиям с частичным осаждением в узлах решетки. Высокой подвижности Ве в AlN способствует небольшой размер иона  $\text{Ве}^{+2}$  (ионный радиус — 0.41 Å). Данный вывод можно сделать исходя из высокой подвижности диффундирующих атомов Ве, что делает возможным легирование этой примесью пластин AlN толщиной в несколько мм.

#### 4. Заключение

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что Ве, введенный путем диффузии, хорошо растворяется в AlN, что делает его перспективным для получения проводящих слоев *p*-типа проводимости.

#### Финансирование работы

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (РФФИ), грант № 19-02-00649.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] Ch. Zhou, A. Ghods, V.G. Saravade, P.V. Patel, K.L. Yung-hans, C. Ferguson, Y. Feng, B. Kucukgok, Na Lu, I.T. Ferguson. Review — The Current and Emerging Applications of the III-Nitrides, ECS J. Solid State Sci. Technol., **6**, Q149 (2017).
- [2] M. Feneberg, R.A.R. Leute, B. Neuschl, K. Thonke. Phys. Rev. B, **82**, 075208 (2010).
- [3] J.Y. Tsao, S. Chowdhury, M.A. Hollis, D. Jena, N.M. Johnson, K.A. Jones, R.J. Kaplar, S. Rajan, C.G. Van de Walle, E. Bellotti, C.L. Chua, R. Collazo, M.E. Coltrin, J.A. Cooper, K.R. Evans, S. Graham, T.A. Grotjohn, E.R. Heller, M. Higashiwaki, M.S. Islam, P.W. Juodawlkis, M.A. Khan, A.D. Koehler, J.H. Leach, U.K. Mishra, R.J. Nemanich, R.C.N. Pilawa-Podgurski, J.B. Shealy, Z. Sitar, M.J. Tadjer, A.F. Witulski, M. Wraback, J.A. Simmons. Adv. Electron. Mater., **4**, 1600501 (2018).
- [4] X.Th. Trinh, D. Nilsson, I.G. Ivanov, E. Janzn, A. Kakanakova-Georgieva, N.T. Son. Appl. Phys. Lett., **105**, 162106 (2014).
- [5] V.A. Soltamov, I.V. Ilyin, A.A. Soltamova, D.O. Tolmachev, N.G. Romanov, A.S. Gurin, E.N. Mokhov, P.G. Baranov. Phys. Status Solidi C, **9**, 745 (2012).

- [6] S.B. Orlinskii, J. Schmidt, P.G. Baranov, M. Bickermann, B.M. Epelbaum, A. Winnacker. *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 256404 (2008).
- [7] G.A. Slack, L.J. Schowalter, D. Morelli, J.A. Freitas. *J. Cryst. Growth*, **246** (3-4), 287 (2002).
- [8] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, I. Akasaki. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, L2112 (1989).
- [9] K.B. Nam, M.L. Nakarmi, J. Li, J.Y. Lin, H.X. Jiang. *Appl. Phys. Lett.*, **83** (5), 878 (2003).
- [10] Y. Zhang, W. Liu, H. Niu. *Phys. Rev. B*, **77**, 03520 (2008).
- [11] C. Jain, M. Willander, J. Narayan, R. Van Overstraeten. *J. Appl. Phys.*, **87**, 965 (2000).
- [12] F. Mireles, S.E. Ulloa. *Phys. Rev. B*, **58**, 3879 (1998).
- [13] A. Sedhain, T.M. Al Tahtamouni, J. Li, J. Y. Lin, H.X. Jiang. *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 141104 (2008).
- [14] V.A. Soltamov, M.K. Rabchinskii, B.V. Yavkin, O.P. Kazarova, S.S. Nagalyuk, V.Y. Davydov, A.N. Smirnov, V.F. Lebedev, E.N. Mokhov, S.B. Orlinskii, P.G. Baranov. *Appl. Phys. Lett.*, **113**, 082104 (2018).
- [15] E.N. Mokhov, M.K. Rabchinskiy, S.S. Nagalyuk, M.R. Gafurov, O.P. Kazarova. *Semiconductors*, **54**, 278 (2020).
- [16] H. Ahmad, J. Lindemuth, Z. Engel, C.-M. Matthews, T.M. McCrone, W.A. Doolittle. *Adv. Mater.*, **33**, 2104497 (2021).
- [17] T.Y. Chemekova, O.V. Avdeev, I.S. Barash, E.N. Mokhov, S.S. Nagalyuk, A.D. Roenkov, A.S. Segal, Y.N. Makarov, M.G. Ramm, S. Davis, G. Humenic, H. Helava. *Phys. Status Solidi C*, **5**, 1612 (2008).
- [18] Atomic diffusion in semiconductors, ed. by D. Shaw (Plenum Press, London–N.Y., 1973).
- [19] Ю.П. Маслаковец, Е.Н. Мохов, Ю.А. Водаков, Г.А. Ломакина. *ФТТ*, **10** (3), 809 (1968).

Редактор Г.А. Оганесян

## High-temperature diffusion of the acceptor impurity Be in AlN

O.P. Kazarova, S.S. Nagalyuk, V.A. Soltamov, M.V. Muzafarova, E.N. Mokhov

loffe Institute,  
194021 St. Petersburg, Russia

**Abstract** The high-temperature diffusion of an acceptor impurity of beryllium (Be) into bulk single-crystal aluminum nitride (AlN) has been studied. It is shown that the introduction of Be leads to the appearance of green luminescence of AlN, which is stable at room temperature and is observed over the entire thickness of the sample. It was shown by the method of luminescence analysis that the Be diffusion process is most efficiently realized in the temperature range from 1800 to 2100°C and is characterized by extremely high diffusion coefficients  $D = 10^{-7}$  and  $10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s, respectively. It is shown that a prolonged diffusion process ( $t \geq 1$  hour) at a temperature of 2100°C leads to concentration quenching of the luminescence of near-surface AlN layers with a thickness of  $\approx 80 \mu\text{m}$ , which makes it possible to estimate the concentration of beryllium impurities in the near-surface layer on the order of  $10^{19}$  cm<sup>-3</sup>.