

Особенности эпитаксиального наращивания GaN при пониженном давлении в реакторе МОГФЭ

© О.И. Хрыкин[†], А.В. Бутин, Д.М. Гапонова, В.М. Данильцев, М.Н. Дроздов,
Ю.Н. Дроздов, А.В. Мурель, В.И. Шашкин

Институт физики микроструктур Российской академии наук,
603950 Нижний Новгород, Россия

(Получена 1 июня 2004 г. Принята к печати 16 июня 2004 г.)

Изучены свойства слоев GaN, полученных методом МОГФЭ на сапфировых подложках при атмосферном и при пониженном давлении в реакторе. Проведен сравнительный анализ морфологии поверхности, структурных, люминесцентных и электрических транспортных свойств таких структур. Методом ВИМС измерены профили распределения элементов по глубине слоев. Методом электрохимического $C-V$ -профилирования проанализировано распределение носителей тока в сильно легированных структурах с $p-n$ -переходом. Показано, что слои GaN, полученные в реакторе низкого давления, отличаются улучшенными структурными, электрическими и оптическими характеристиками.

1. Введение

Применение широкозонных нитридов в оптоэлектронных приборах, работающих в голубой и ультрафиолетовой частях диапазона длин волн, позволяет поднять уровень мощности, повысить рабочие температуры и устойчивость к внешним воздействиям [1]. Поэтому в последнее десятилетие предпринимаются большие усилия в области технологии этих материалов.

Все исследовательские группы, разрабатывающие способы выращивания нитридных соединений III группы ($A^{III}N$), используют две разновидности ростовых камер металлорганической газофазной эпитаксии (МОГФЭ). Это реакторы пониженного (LP) и атмосферного (AP) давления [2]. Реакторы LP требуют систем откачки и поддержания давления, однако в них из-за низкой концентрации молекул подавлены химические взаимодействия в газовой фазе. В реакторах второго типа, AP, приходится конструировать специальную систему разделения потоков реагентов вплоть до зоны эпитаксиального роста. Сложная газодинамика потоков в реакторе затрудняет создание однородных слоев на больших площадях.

Используемый нами реактор первоначально относился к типу AP и затем был модернизирован в реактор типа LP. Это позволяет сравнить особенности ростового процесса и свойства слоев GaN, выращенных ранее в AP-реакторе [3,4], со слоями, полученными в LP-реакторе.

Цель данной работы — определение оптимальных ростовых условий для получения качественных эпитаксиальных слоев GaN на сапфире в LP-реакторе и сравнение этих слоев с AP-слоями.

2. Методы получения образцов

Наращивание эпитаксиальных слоев GaN и AlN осуществляли методом МОГФЭ в вертикальном кварцевом реакторе без раздельного ввода реагентов, с ин-

дукционным нагревом подложкодержателя, при давлении 75 Торр. Источниками Ga, Al и N служили триметилгаллий (ТМГ), триметилалюминий (ТМА) и аммиак (NH_3). В качестве источника легирующей примеси p -типа использовался бис-циклопентадиенил магния. Подложки сапфира имели ориентацию (0001). В качестве газа-носителя использовали водород или смесь водорода с азотом.

Для исследования роста при пониженном давлении установка, описанная в работе [3], была модернизирована. В качестве основного средства откачки был использован насос НВПР-16-066. Для регулирования давления применялся отечественный игольчатый клапан, а в качестве измерительно-регулирующего прибора — электронный регулятор давления фирмы „Bronkhorst“. В остальном вакуумная и газораспределительная схемы соответствовали обычной схеме установки МОГФЭ.

Слои GaN выращивали двухстадийным методом [3]. После предварительных процедур высокотемпературного отжига и „нитридации“ поверхности подложки высаживали буферный слой AlN или GaN толщиной около 20 нм при температуре от 600 до 650°C. Далее проводили отжиг буферного слоя в потоке аммиака при 1050–1150°C в течение 5 мин. Потом температуру снижали и производили наращивание эпитаксиального рабочего слоя GaN при температурах в диапазоне от 600 до 1100°C. Толщина наращиваемых слоев составляла несколько мкм.

3. Результаты исследования слоев

Полученные образцы исследовали методами рентгенодифракционного анализа (ДРОН-4), вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС, „Шиповник-3“). Спектры фотолюминесценции измеряли при возбуждении He–Cd-лазером с длиной волны 325 нм. Измерения электрофизических характеристик (подвижности и концентрации носителей) проводили методом Ван-дер-Пау.

По данным рентгеновской дифрактометрии, слои представляют собой эпитаксиальный мозаичный моно-

[†] E-mail: khrykin@ipm.sci-nnov.ru

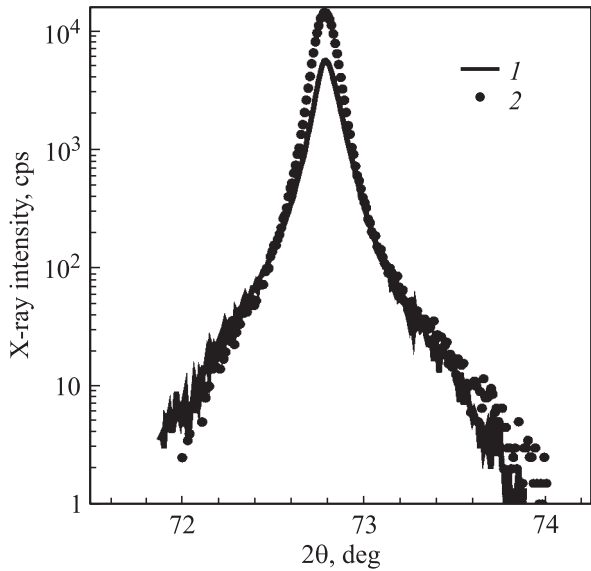


Рис. 1. Спектры $\theta/2\theta$ -сканирования с широкой щелью перед детектором образцов H661 (сплошная линия) и эталонного (пунктирная линия) в области пика (0004) GaN.

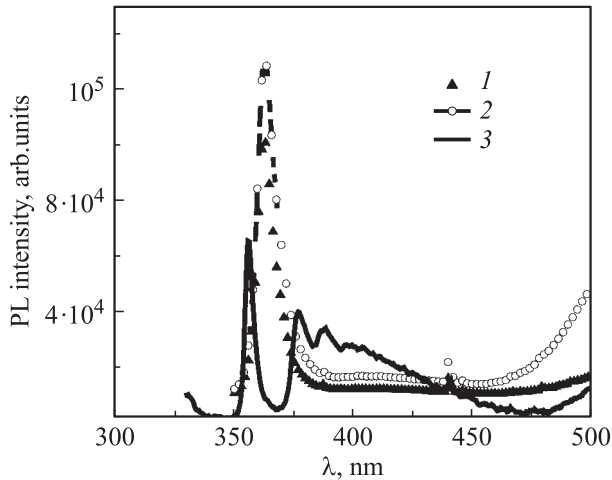


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции: 1 — эталонного образца, 2 — LP-образца H660, 3 — AP-образца H621.

кристалл гексагональной модификации α -GaN ориентации (0001). В спектрах $\theta/2\theta$ -сканирования присутствуют только пики подложки и эпитаксиального слоя. Ширина кривой качания (0004) GaN на достигнутом уровне отработки технологии составляет 0.06° по углу поворота образца, что совпадает с этим параметром для эталонного слоя GaN (см. рис. 1). Эталон служил высококачественный слой GaN, используемый в производстве светодиодов. Толщина слоя H661 несколько меньше, чем в эталоне, поэтому пик ниже при той же ширине.

В спектрах фотолюминесценции, приведенных на рис. 2, видны сильные пики в области 3.4 эВ. Спектр LP-образца H660 близок к спектру эталонного образца. В спектре AP-образца основной пик несколько сдвинут и

имеется набор пиков в области 2.9–3.3 эВ, что, видимо, связано с загрязнением слоя примесями в реакторе атмосферного давления.

На рис. 3 приведены профили ВИМС для структуры, выращенной в буфере AlN. Они демонстрируют однородность распределения элементов по глубине эпитаксиального слоя GaN. Кроме того, в слое присутствует Al с концентрацией на уровне $(1-5) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Его появление обусловлено диффузией из буферного подслоя AlN, а не из подложки сапфира, о чем свидетельствует анализ структур, выращенных без подслоя AlN. В то же время присутствие Al в таком количестве не оказывает решающего влияния на электрофизические характеристики — в структуре, приведенной на рис. 3, наблюдалась максимальная подвижность электронов. В образцах, выращенных на буферном подслое AlN при условиях, отличающихся от оптимальных, наблюдается значительно более сильная диффузия Al на уровне, превышающем 10^{20} см^{-3} , что приводит к слабой люминесценции и низкой подвижности электронов в верхних слоях GaN.

Параметры слоев GaN

Образец	ω , град	μ , $\text{см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$	n , см^{-3}
H633	0.33	50	$3.8 \cdot 10^{18}$
H645	0.26	92	$2.6 \cdot 10^{18}$
H651	0.16	150	$2.5 \cdot 10^{18}$
H654	0.11	195	$1.5 \cdot 10^{18}$
H655	0.13	230	$1.2 \cdot 10^{18}$

Примечание. ω — ширина рентгенодифракционной кривой качания (0004)GaN, μ — подвижность носителей заряда, n — объемная концентрация носителей заряда.

Было замечено, что, как правило, образцы с малой подвижностью электронов имели большую полуширину рентгенодифракционных кривых качания (см. таблицу). По-видимому, это связано с повышением рассеяния носителей на межзеренных границах слоя при увеличении угла разориентации между зернами. Для образцов, по-

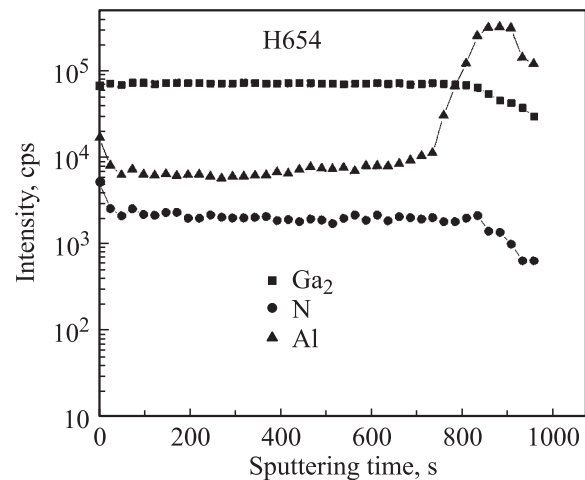


Рис. 3. Профили ВИМС для структуры, выращенной на буфере AlN.

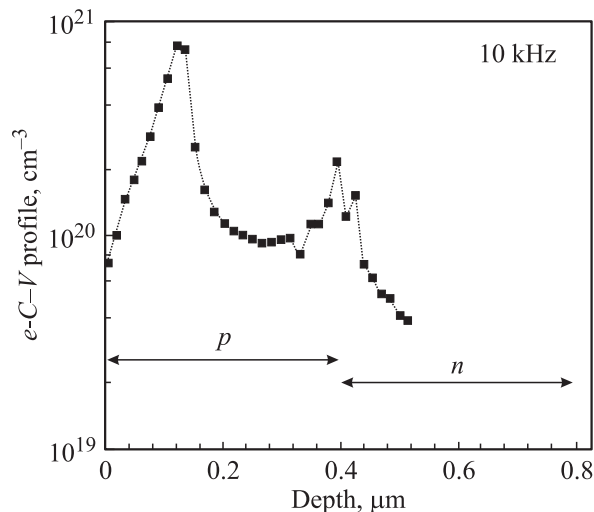


Рис. 4. Электрохимический *C–V*-профиль структуры GaN с верхним легированным слоем *p*-типа.

лученных в AP-реакторе, наименьшая ширина ω составляла 0.2° , наибольшая подвижность — $120 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$. Следует отметить, что образцы GaN, выращенные на подложках сапфира с различным отклонением от (0001), имели одинаковую подвижность носителей тока.

Для исследования распределения носителей тока была разработана методика электрохимического *C–V*-профилеирования различных структур GaN с неоднородным легированием. В качестве электролита использовался водный раствор KOH, в качестве окна электрохимической ячейки — кварцевый диск, пропускающий ультрафиолетовую часть спектра излучения галогенной лампы. Специально не легированные образцы имели, как правило, *n*-тип проводимости с уровнем легирования $10^{17}–10^{18} \text{ см}^{-3}$. На рис. 4 показан профиль легирования *p–n*-перехода с сильно легированным магнием верхним слоем *p*-типа толщиной около 0.4 мкм и нижним слоем GaN с электронным типом проводимости.

4. Обсуждение результатов

Как отмечалось авторами [2], переход к пониженному давлению при сохранении соотношений реагентов в газовой фазе приводит к резкому возрастанию скорости роста нитрида галлия, что связано со снижением паразитных гомогенных газофазных реакций между металлорганическими соединениями и аммиаком при давлении в реакционной камере менее 350 Торр. При одинаковых ростовых условиях переход к пониженному давлению привел в наших условиях к увеличению скорости роста нитрида галлия более чем на порядок. Добавление азота в поток газа-носителя (H_2) при пониженном давлении к существенным изменениям скорости роста не приводило. Вариации давления в интервале 75–150 Торр также не оказывали заметного влияния на скорость эпитаксиального наращивания GaN. Некоторое увеличение

скорости роста наблюдалось при повышении температуры эпитаксиального наращивания от 950 до 1100°C. Следует отметить, что при низкотемпературном выращивании буферных слоев, для получения удовлетворительных параметров рабочего слоя, необходимо значительно (в 3–5 раз) увеличивать концентрацию NH_3 в потоке газовой смеси из-за высокой термостабильности молекулы аммиака.

Состав буферного слоя (AlN или GaN) существенного влияния на структурные и электрофизические свойства эпитаксиальных слоев не оказывал. Наибольшее влияние на свойства слоев GaN оказывала толщина буферного слоя. При малой толщине образование сплошной пленки GaN (и переход к двумерному росту) происходило при больших временах эпитаксиального наращивания. Большая толщина промежуточного слоя требовала увеличения толщины рабочего слоя для планаризации поверхности после перехода к двумерному механизму роста. Электрофизические параметры слоев GaN, полученных при оптимизированных условиях, соответствуют параметрам, приводимым в литературе для качественных МОГФЭ-слоев GaN. Концентрация свободных электронов в нелегированном слое GaN составляла $(1–2) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, подвижность носителей тока $200–250 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$. Использование бис-циклопентадиенила магния позволило получить слой GaN *p*-типа проводимости с концентрацией дырок до 10^{20} см^{-3} .

5. Заключение

Переход к пониженному давлению в реакторе позволяет увеличить скорость роста нитрида галлия более чем на порядок, что связано со снижением паразитных гомогенных газофазных реакций.

В спектрах фотолюминесценции слоев, выращенных в реакторе пониженного давления, отсутствуют побочные пики, характерные для слоев, выращенных при атмосферном давлении. Это свидетельствует об отсутствии побочных реакций в процессе пиролиза и более высоком совершенстве слоев, выращенных при пониженном давлении.

Методом металлорганической газофазной эпитаксии при пониженном давлении в реакторе получены совершенные слои GaN электронного и дырочного типов проводимости на *c*-срезе сапфира.

Работа выполнена при поддержке программ президиума РАН „Новые материалы и структуры“ и „Низкоэнергетические квантовые структуры“.

Список литературы

[1] S. Nakamura, S. Pearton, G. Fasol. *The Blue Laser Diode* (Springer, 2000).
 [2] T. Sasaki, T. Matsuoka. *J. Appl. Phys.*, **77** (1), 192 (1995).

- [3] О.И. Хрыкин, Н.В. Востоков, Д.М. Гапонова, В.М. Данильцев, М.Н. Дроздов, Ю.Н. Дроздов, З.Ф. Красильник, А.Ю. Лукьянов, А.В. Мурель, А.Г. Феллов, В.И. Шашкин. *Тез. докл. VI Росс. конф. по физике полупроводников* (СПб., 2003) с. 162.
- [4] Н.В. Востоков, Д.М. Гапонова, В.М. Данильцев, М.Н. Дроздов, Ю.Н. Дроздов, З.Ф. Красильник, А.Ю. Лукьянов, О.И. Хрыкин, В.И. Шашкин. *Изв. РАН. Сер. физ.*, **68** (1), 101 (2004).

Редактор Т.А. Полянская

Features of epitaxial growth of GaN in low pressure MOVPE reactor

O.I. Khrykin, A.V. Butin, D.M. Gaponova, V.M. Daniltsev, M.N. Drozdov, Yu.N. Drozdov, A.V. Murel, V.I. Shashkin

Institute for Physics of Microstructures
Russian Academy of Sciences,
603950 Nizhny Novgorod, Russia

Abstract The properties of GaN layers grown by MOVPE both under atmospheric and reduced pressures on sapphire substrates were evaluated. Morphologic, crystalline, luminescent and transport properties of the structures grown under these conditions were comparatively studied. SIMS profiles of elements in the layers were obtained. The carrier distribution in highly doped $p-n$ junctions was analyzed by means of electrochemical $C-V$ profiling. The GaN layers corresponding to the low pressure MOVPE process are distinguished by improved structural quality and appropriate electrical and optical characteristics.