

Влияние несущего газа и профиля легирования на морфологию поверхности сильно легированных слоев GaN:Mg, выращенных методом МО ГФЭ

© 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

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

(Получена 25 ноября 2008 г. Принята к печати 8 декабря 2008 г.)

Магний является единственной легирующей примесью для получения слоев GaN *p*-типа проводимости методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений. Большая энергия активации магния в GaN требует высоких концентраций вводимой примеси, что приводит к ухудшению морфологии растущих слоев. В работе описано влияние режимов роста на морфологию поверхности эпитаксиальных слоев GaN, легированных магнием. Показано, что морфология поверхности сильно легированных слоев зависит от среднего содержания магния в слое и значительно улучшается при использовании азота в качестве несущего газа.

PACS: 81.05.Ea, 81.15.Gh, 61.72.uj, 68.37.Ps

1. Введение

Невозможность получения *p*-типа проводимости в слоях нитрида галлия многие годы считалась основной проблемой, ограничивающей практическое применение этого материала в электронике. Прорыв в решении этой задачи был сделан последовательными работами научных групп из России [1] и Японии [2,3] в конце 80-х годов прошлого века. С тех пор оптоэлектронные приборы на основе материалов A^{III}B^V, в первую очередь — светодиоды синего диапазона, получили широкое распространение. Можно считать, что формирование слоев *p*-типа проводимости для таких структур хорошо освоено. Однако последовательный прогресс в разработке новых типов приборов на основе нитридов делает существующие режимы формирования слоев *p*-типа узким местом в технологии.

Как и 20 лет назад, единственной применяемой акцепторной примесью в *p*-слоях GaN, выращенных методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений (МО ГФЭ), является Mg. Большая энергия активации этого акцептора (не менее 150 мэВ [4]) требует введения высоких концентраций примеси для получения приемлемой концентрации дырок. Магний легко вводится в GaN в процессе эпитаксиального роста при высоких температурах, но если 20 лет назад считалось, что при этом свойства эпитаксиальных слоев практически не ухудшаются [2], то по мере развития технологии, увеличения разнообразия приборов и повышения требований к совершенству эпитаксиальных слоев проблема качества слоев GaN:Mg снова стала значимой. В частности, для ряда применений важным критерием является морфология поверхности.

Характерной особенностью физики соединений A^{III}N является сочетание выдающихся достигнутых практи-

ческих результатов со слабой изученностью фундаментальных вопросов. Это проявляется и в технологии гетероструктур на основе A^{III}N. Механизмы эпитаксиального роста и формирования гетероструктур изучены явно недостаточно. Более того, даже и на уровне эмпирических исследований, как правило, подробно изучаются и оптимизируются режимы роста, ориентированные на наиболее востребованные приборные приложения.

Применительно к росту *p*-GaN вышесказанное отражено в том, что наиболее тщательно отработаны режимы роста слоев *p*-типа проводимости для светодиодов видимого диапазона. Рост этих слоев происходит после формирования активной области InGaN. Недостаточная температурная стабильность InGaN ограничивает допустимую температуру роста слоев *p*-GaN, что не лучшим образом отражается на их структурном совершенстве, в частности, с увеличением толщины слоя *p*-GaN происходит существенное ухудшение морфологии поверхности. В то же время эта особенность в технологии светодиодов видимого диапазона не является проблемой. С одной стороны, толщина слоев *p*-GaN в этих приборах мала и обычно не превосходит 150–200 нм. С другой стороны, шероховатость поверхности не ухудшает, а в ряде случаев — улучшает свойства таких приборов [5]. В то же время типичные слои *p*-GaN толщиной 0.5 мкм и более, выращенные в разработанных для сине-зеленых светодиодов режимах, имеют шероховатость поверхности ~ 10–20 нм (при измерении на базе десятков микрон), что для ряда применений недопустимо.

Известно, что для обеспечения структурного совершенства эпитаксиальных слоев GaN температура подложки при их выращивании методом МО ГФЭ должна быть не менее 1000°C. Если в приборной гетероструктуре отсутствуют слои InGaN, то можно рассчитывать на выглаживание рельефа поверхности *p*-GaN за счет повышения температуры роста. Данная статья посвя-

[¶] E-mail: lundin.vpegroup@mail.ioffe.ru

шена исследованиям методов снижения шероховатости поверхности при росте слоев GaN:Mg в таких режимах.

2. Эксперимент

Эпитаксиальные структуры выращивались методом МО ГФЭ на установке AIX 2000 HT на сапфировых подложках ориентации (0001). Водород, азот или их смесь в соотношении 1:1 использовались в качестве несущего газа. Аммиак (NH_3), триметилгаллий (ТМГ) и биспентациклодиенил магния (Cp_2Mg) использовались в качестве источников основных компонент и легирующей примеси. Подаваемые в реактор газы очищались соответствующими системами очистки Aeronex.

Эпитаксиальный процесс начинался с отжига подложки при температуре 1030°C в водородной атмосфере. После осаждения зародышевого слоя GaN и его отжига в водород-аммиачной атмосфере последовательно выращивались нелегированный слой GaN толщиной 4 мкм и легированный магнием слой GaN толщиной 500 нм. Температура подложкодержателя, измеренная непосредственно под подложкой, состояла при росте нелегированных и легированных магнием слоев 1030 и 990°C соответственно. В процессе исследований варьировались потоки Cp_2Mg и тип несущего газа при выращивании слоя GaN:Mg.

Морфология выращенных структур исследовалась с помощью оптического микроскопа с дифференциально-интерференционным контрастом (ДИК) и атомно-силового микроскопа (АСМ).

Уровень и профиль легирования магнием определялись по данным динамической вторично-ионной масс-спектрографии (Д-ВИМС) [6]. Измерения проводились на вторично-ионном микрозонде магнитно-секторного типа SAMESA IMS 7f. В качестве первичных ионов использовался пучок молекулярных ионов кислорода O_2^+ при токе 20 нА, ускоряющем напряжении 7 кВ и кинетической энергии удара 5 кэВ (напряжение на образце +5 кВ), который вытравливал на образце кратер размером 200×200 мкм. Площадь отбора анализируемых вторичных ионов $^{24}\text{Mg}^+$ была ограничена кругом диаметром 60 мкм, расположенным в центре дна кратера ионного травления. Массовое разрешение составляло $M/\Delta M = 400$. Количественный ВИМС-анализ проводился с использованием внешних эталонов — образцов сравнения, приготовленных ионной имплантацией известной дозы ионов $^{24}\text{Mg}^+$ в нелегированный эпитаксиальный слой нитрида галлия. Глубина кратера ионного травления определялась с помощью механического профилометра DEKTAК 3030.

Проводимость исследовалась с помощью измерений эффекта Холла в геометрии Ван-дер-Пау. Из-за низкой подвижности дырок в p -GaN при измерениях на доступном оборудовании определение концентрации и подвижности происходило с большой погрешностью.

Поэтому в качестве параметра для сравнения слоев использовалась величина и тип проводимости.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1, *a, b* представлены АСМ-изображения поверхности эпитаксиального слоя GaN, однородно легированного магнием. При выращивании этого образца в качестве несущего газа использовалась азот-водородная смесь. Тип несущего газа и условия роста были выбраны как стартовые для данного цикла экспериментов в ходе предшествующей работы. Несмотря на явно выраженный сложный рельеф, поверхность данного образца имеет среднее отклонение высоты рельефа $R_a = 2.75$ нм (здесь и далее в статье приводится значение R_a , измеренное на площади 50×50 мкм), что значительно меньше, чем для аналогичных слоев, выращенных в оптимизированных для светодиодов режимах при температуре на 100°C ниже ($R_a = 11$ нм). Однако проводимость такого слоя не высока, порядка 0.1 (Ом·см) $^{-1}$, что соответствует концентрации дырок $\sim 10^{17}$ см $^{-3}$ при подвижности дырок 6 см 2 /(В·с).

Использованные при изготовлении данного образца режимы роста далеки от условий, при которых можно получить насыщение зависимости проводимости от уровня легирования, характерное для избыточно высоких концентраций магния [7]. При увеличении потока Cp_2Mg в 3 раза проводимость увеличивается в 4 раза, однако морфология поверхности при этом существенно ухудшается. Среднее отклонение высоты рельефа такого слоя увеличивается до 40 нм, а на поверхности отчетливо наблюдаются гексагональные блоки (рис. 1, *c, d*). Подобные фигуры роста являются весьма характерным для газофазной эпитаксии типом дефектов. Борьба с ними может состоять как в предотвращении их зарождения, так и в подавлении их разрастания. На наш взгляд, для слоев GaN второй подход более конструктивен.

После появления по той или иной причине локального нарушения планарности поверхности его дальнейшая эволюция определяется анизотропией скоростей роста. Существенное доминирование вертикального роста неизбежно приводит к формированию развитой поверхности, так как зарастивание дефектов происходит в латеральном направлении. Однако существенное превалирование латерального роста над вертикальным может привести к сильному латеральному разрастанию фигур роста при практически полном подавлении роста эпитаксиального слоя в их окрестностях. Таким образом, при прочих равных условиях морфологическая стабильность поверхности растущего слоя зависит от отношения вертикальной и латеральной скоростей роста в области нарушения планарности.¹

¹ Здесь и далее подразумеваются направления на макроуровне, т.е. латеральной считается скорость роста вдоль плоскости, а вертикальной — перпендикулярно плоскости растущего слоя, а не относительно граней фигур роста.

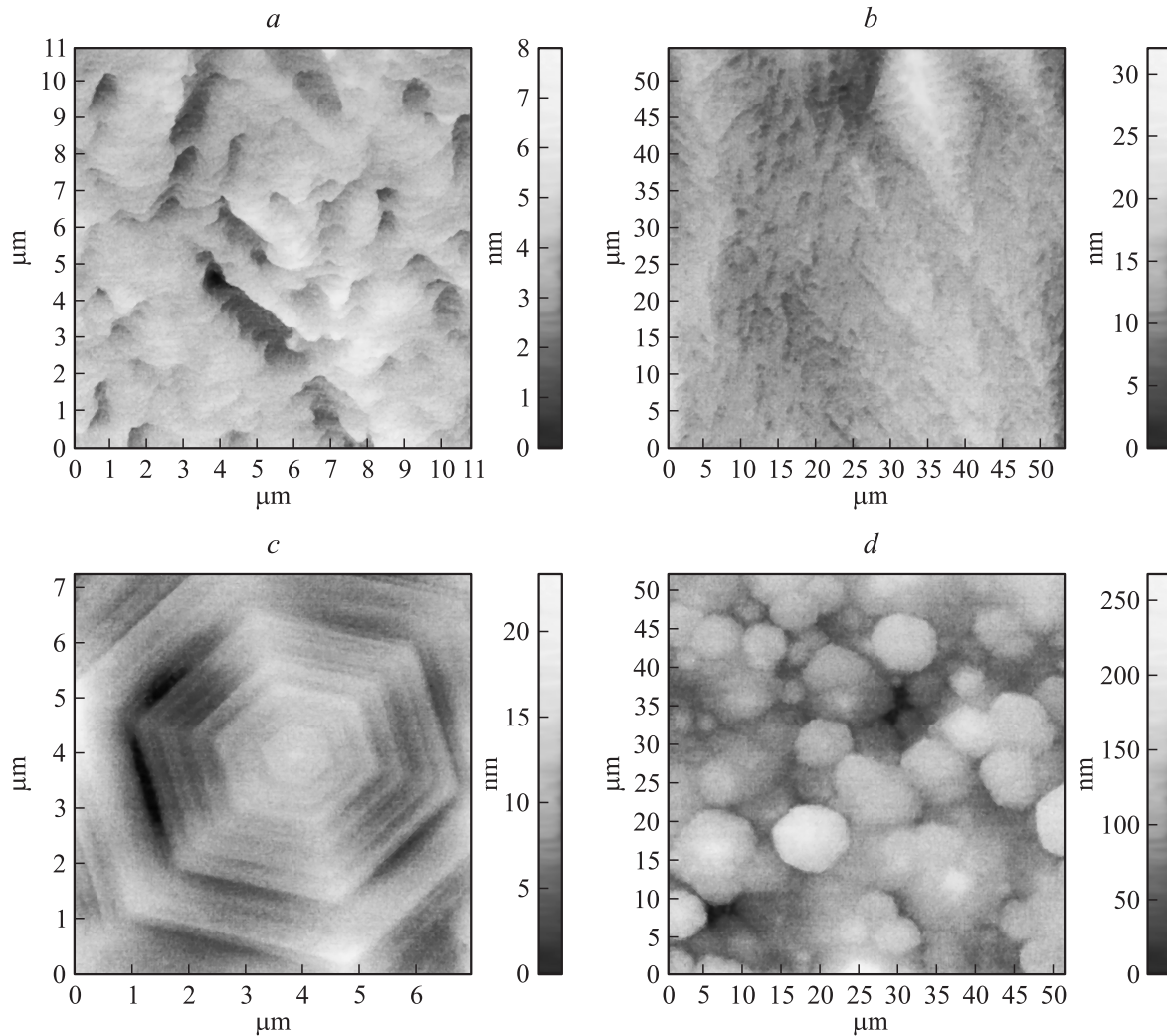


Рис. 1. АСМ-изображения поверхности однородно легированных магнием эпитаксиальных слоев GaN, выращенных с использованием в качестве несущего газа азот-водородной смеси при потоке Cr_2Mg , мкмол/мин: *a, b* — 0.3, *c, d* — 1.

Наиболее удобным способом изучения соотношений скоростей роста в различных направлениях является метод селективной эпитаксии меза-структур на частично маскированной подложке.

Кажется интуитивно понятным, что эволюция формы и размеров фигуры роста должна быть подобной эволюции профиля меза-структуры при селективной эпитаксии. Однако это вполне справедливо только для уже сформированной фигуры роста, когда ее стенки достаточно протяженны и могут быть описаны как грани с различной кристаллической ориентацией. И даже в этом случае селективно растущие меза-полоски и фигуры роста имеют существенно разные характерные размеры, что может привести к качественным отличиям в процессах массопереноса между гранями, определяющим анизотропию скорости роста. Следовательно, возможность переноса полученных при изучении процессов селективной эпитаксии результатов на случай планарного роста слоев нуждается в экспериментальном уточнении.

Известно, что легирование GaN магнием существенно увеличивает скорость латерального роста [8]. Нами ранее было показано, что при селективном разращивании GaN:Mg использование чистого азота в качестве несущего газа позволят существенно уменьшить отношение латеральной и вертикальной скорости роста [9]. Данный подход оказался успешным и применительно к росту планарных слоев *p*-GaN. На рис. 2 символами 1 и 2 показаны изменения шероховатости поверхности эпитаксиальных слоев, выращенных с использованием различных газов-носителей (1 — для N_2 и 2 — для $\text{H}_2:\text{N}_2$) от величины потока Cr_2Mg . Видно, что выращенные в азот-аммиачной атмосфере сильно легированные магнием слои GaN оказываются значительно более гладкими, чем выращенные в присутствии водорода, даже при очень высоких потоках Cr_2Mg , при этом проводимость при смене газа-носителя изменялась слабо. Однако для ряда применений необходима еще меньшая шероховатость поверхности слоя *p*-GaN при еще большей проводимости.

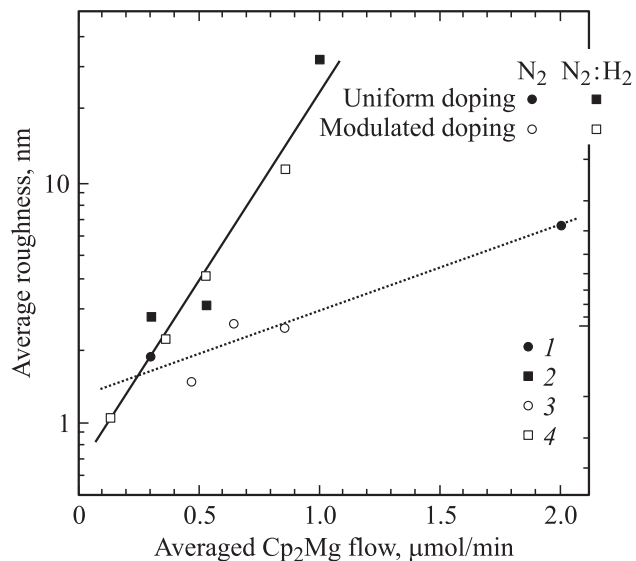


Рис. 2. Зависимости средней шероховатости поверхности слоев GaN:Mg на масштабе 50×50 мкм от средней величины потока Cr_2Mg : 1, 2 — при однородном легировании; 3, 4 — при модулированном. Используемые газы-носители: 1, 3 — N_2 ; 2, 4 — $\text{N}_2:\text{H}_2$.

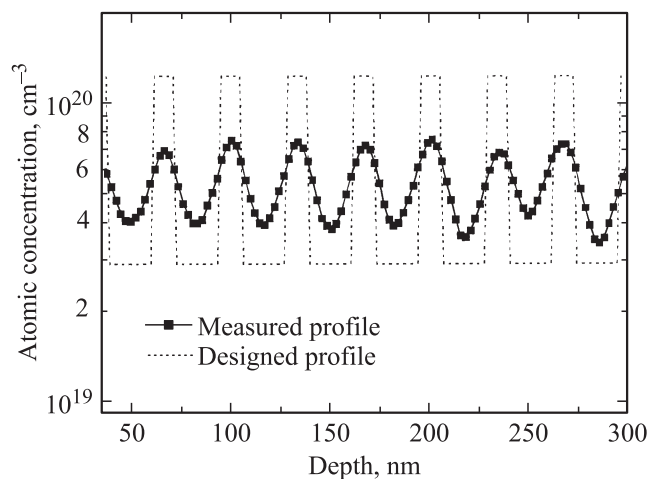


Рис. 3. ВИМС-профиль распределения магния в модулированно-легированной структуре. Пунктиром обозначен профиль легирования, ожидаемый исходя из измерений однородно легированных структур.

В литературе сообщалось о возможности улучшения морфологии [10] и проводимости [11] слоев p -GaN при использовании δ -легирования. Нами был исследован похожий, но несколько отличный подход — модулированное легирование, которое позволяет существенно увеличить проводимость слоев p -GaN [12]. Во время роста слоя GaN:Mg поток Cr_2Mg периодически кратковременно увеличивался в 2–10 раз. Период повторения соответствовал толщине 25–50 нм, толщина сильно легированных прослоек составляла 2–10 нм. Последний, выходящий на поверхность слой в структурах этой серии

был сильно легированный. Профиль легирования одной из структур данного семейства, полученный методом ВИМС, представлен на рис. 3. Измеренный диапазон изменения уровня легирования магнием составляет от минимального значения $\sim 3.7 \cdot 10^{19}$ ат/см³ до максимального значения $7.5 \cdot 10^{19}$ ат/см³. На том же рисунке представлен предполагаемый профиль легирования, построенный на основе измерений уровня легирования выращенных в тех же условиях однородно легированных слоев. В реальной структуре средний уровень легирования совпадает с предполагаемым, однако глубина модуляции ниже, а границы областей с высоким

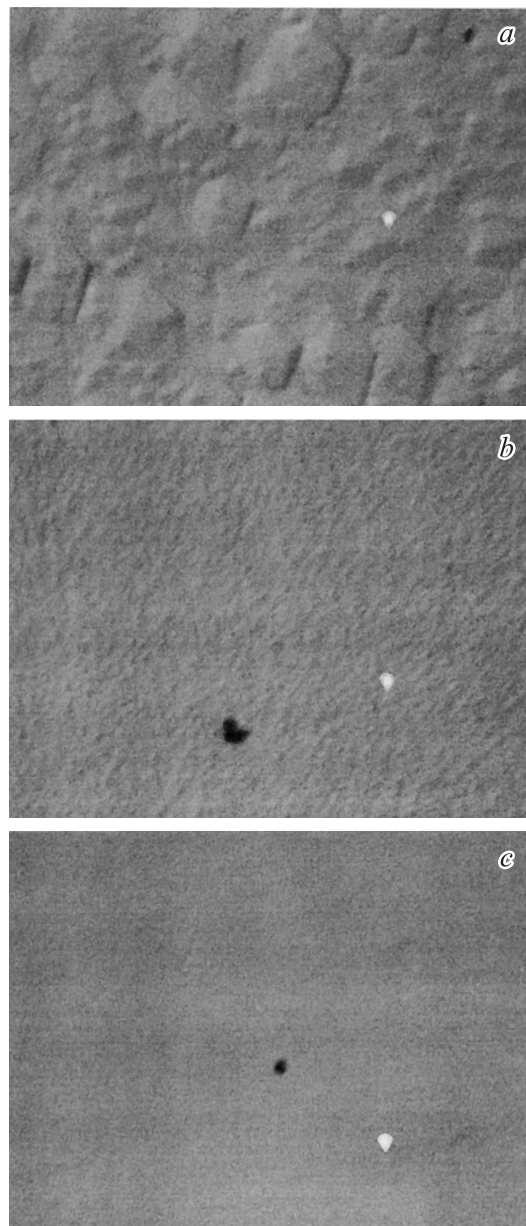


Рис. 4. ДИК-микрофотографии модулированно-легированных структур, выращенных с использованием водорода (a), азот-водородной смеси (b) и чистого азота (c) в качестве несущего газа.

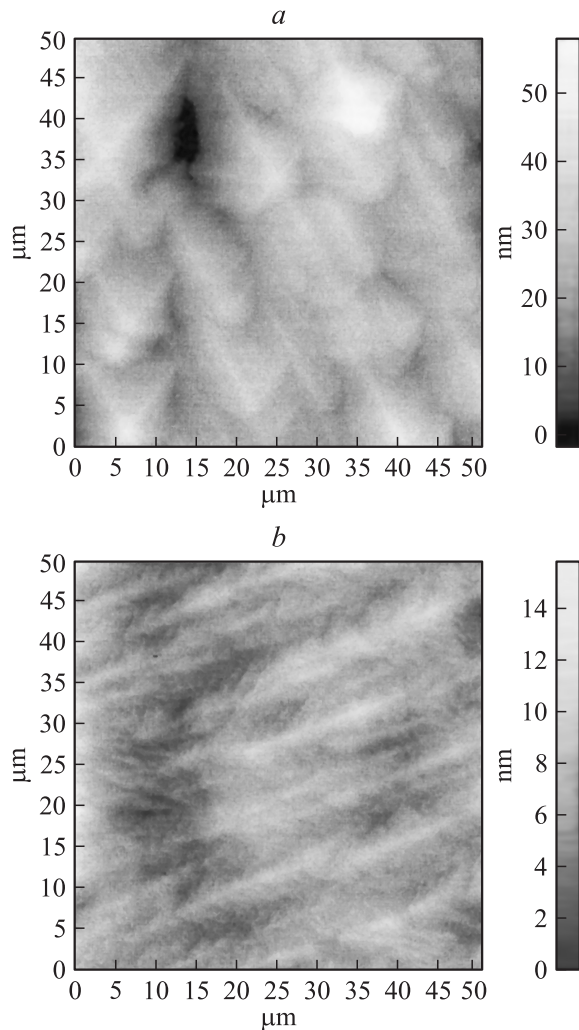


Рис. 5. АСМ-изображения эпитаксиальных слоев GaN:Mg, выращенных в безводородной атмосфере: *a* — однородно легированная структура, средний поток Cr_2Mg равен 2 мкмол/мин, концентрация магния по данным ВИМС $1.2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, $R_a = 6.5 \text{ нм}$; *b* — модулированно-легированная структура, средний поток Cr_2Mg равен 0.5 мкмол/мин, $R_a = 1.45 \text{ нм}$.

и низким уровнями легирования размыты. В первую очередь следует отметить, что эффект памяти реактора и газовой системы из рассмотрения возможных причин размытия можно исключить, так как профили передних и задних фронтов совпадают (включая и первое включение Cr_2Mg в реактор). Причиной размытия могут быть диффузионные процессы в материале, приводящие к перераспределению концентрации магния. С другой стороны, несмотря на относительно низкую среднюю шероховатость поверхности этой структуры ($R_a = 2.5 \text{ нм}$), на ее поверхности наблюдаются как ямки, так и выступы с вертикальными размерами до 10–15 нм, что может существенно ухудшить разрешение ВИМС-профилирования по глубине вследствие наследования непланарности исходной поверхности дном кратера ионного травления. Таким образом, результаты ВИМС-измере-

ний подтверждают модуляцию легирования, однако для определения истинного профиля легирования, уровней легирования сильно и слабо легированных областей и природы наблюдающегося размытия фронтов требуются дополнительные исследования.

Данные о морфологии поверхности всех изученных слоев представлены на рис. 2. Анализ этих данных показывает, что шероховатость поверхности в основном определяется средней величиной потока Cr_2Mg и газом-носителем. На рис. 4, *a-c* приведены ДИК-микрофотографии модулированно-легированных структур, выращенных в различных атмосферах. Развитие фигур роста происходит тем сильнее, чем больше доля водорода в газе-носителе. АСМ-изображения эпитаксиальных слоев GaN:Mg, выращенных в азотной атмосфере как с однородным, так и с модулированным легированием, представлены на рис. 5. Сравнение этих изображений с представленными на рис. 1 еще раз подтверждает преимущество азота как газа-носителя при выращивании сильно легированных магнием эпитаксиальных слоев GaN.

В то же время можно отметить, что при более тщательной оптимизации профиля легирования и режимов роста применение модулированного легирования позволяет несколько улучшить морфологию поверхности, и лучшие результаты в работе были получены при сочетании модулированного легирования и роста в безводородной атмосфере. Кроме того, при тех же средних потоках Cr_2Mg применение модулированного легирования приводит к существенно более высокой проводимости слоев p -GaN. В сочетании с ростом в безводородной атмосфере, препятствующим разрастанию дефектов, которые ухудшают не только морфологию, но и однородность свойств материала, этим методом были получены слои с проводимостью до $2 (\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$, т.е. проводимость увеличена в 20 раз по сравнению с первыми структурами в серии.

4. Заключение

В результате проведенных исследований определено влияние состава газа-носителя на развитие морфологии поверхности эпитаксиальных слоев GaN, легированных магнием. Показано, что присутствие водорода в реакторе стимулирует развитие фигур роста. Предположительно, это явление связано с увеличением скорости латерального роста в присутствии водорода аналогично эффекту, наблюдавшемуся ранее при селективном росте GaN:Mg. Показано, что при прочих равных условиях шероховатость поверхности в основном определяется средней величиной потока Cr_2Mg , а не профилем легирования. Так как морфология поверхности сильно легированных магнием слоев GaN развивается с увеличением толщины, то, возможно, определяющим морфологию параметром на самом деле является интегральное количество введенного в слой магния, однако для ответа на этот вопрос необходимы дополнительные исследования.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 07-02-01246-а) с использованием оборудования регионального ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“, поддерживаемого Роснаукой (госконтракт № 02.552.11.7037).

Список литературы

- [1] И.Ф. Четверикова, М.В. Чукичев, А.П. Храмцов. Обзоры по электрон. техн. Сер. 6. Материалы, вып. 8, 911 (1982); Обзоры по электрон. техн. Сер. 6. Материалы, вып. 8, 945 (1983).
- [2] M. Inamori, H. Sakai, T. Tanaka, H. Amano, I. Akasaki. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 1190 (1995).
- [3] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, N. Iwasa. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31** L139 (1992).
- [4] C. Yuan, T. Salagaj, A. Gurary, P. Zawadzki, C.S. Chern, W. Kroll, R.A. Stall, Y. Li, M. Shurman, C.-Y. Hwang, W.E. Mayo, Y. Lu, S.J. Pearton, S. Krishnankutty, R.M. Kolbas. *J. Electrochem. Soc.*, **142** (9), 738 (1995).
- [5] И.П. Смирнова, Д.А. Закгейм, М.М. Кулагина, Л.К. Марков. *Тез. докл. 4-й Всеросс. конф. „Нитриды галлия, индия и алюминия“* (М., 2005) с. 134.
- [6] D.P. Griffis, R. Loesing, D.A. Ricks, M.D. Bremser, R.F. Davis. *Proc. 11th Int. Conf. on Secondary Ion Mass Spectrometry*, Orlando, Florida, Sept. 7–12, 1997 (John Wiley and Sons, 1998) p. 201.
- [7] B. Schineller, A. Gutzzeit, O. Schon, M. Heuken, K. Heim, R. Beccard. *Proc. Int. Conf. on Silicon Carbide, III-Nitrides and Related Materials* (Stockholm, Sweden, 1997) p. 548.
- [8] T. Wunderer, P. Brückner, B. Neubert, F. Scholz, M. Feneberg, F. Lipski, M. Schirra, K. Thonke. *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 041 121 (2006).
- [9] В.В. Лундин, А.Е. Николаев, А.В. Сахаров, А.Ф. Цацульников. *ФТП*, **42** (2), 233 (2008).
- [10] Huaibing Wang, Jianping Liua, Nanhui Niua, Guangdi Shena, Shuming Zhang. *J. Cryst. Growth*, **304** (7–10), 738 (2007).
- [11] M.L. Nakarmi, K.H. Kim, J. Li, J.Y. Lin, H.X. Jiang. *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 3041 (2003).
- [12] В.В. Лундин. Автореф. канд. дис. (СПб., ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 1998).

Редактор Т.А. Полянская

Effect of carrier gas and doping profile on the surface morphology of movpe grown heavily doped GaN : Mg layers

V.V. Lundin, A.V. Sakharov, E.E. Zavarin, M.A. Sinitsyn, A.E. Nikolaev, G.A. Mikhailovsky, P.N. Brunkov, V.V. Goncharov, B.Ya. Ber, D.Yu. Kazantsev, A.F. Tsatsulnikov

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

Abstract Magnesium is the only acceptor impurity practically used in MOCVD of GaN. High activation energy requires high impurity concentration, which results in epilayer morphology degradation. In the paper an influence of growth regimes, including choice of carrier gas, on GaN:Mg morphology is presented. It is demonstrated that surface morphology depends on an average magnesium concentration and strongly improves with using nitrogen as carrier gas.