

МАТЕРИАЛЫ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

УДК 621.592

Получение квантово-размерных гетероструктур на основе GaN

Е.Н.Вигдорович

Московский государственный университет приборостроения и информатики

Ю.Н.Свешников

ЗАО «Элма-Малахит» (г. Москва)

Экспериментально исследован двухстадийный МОС-гидридный метод получения слоев GaN. Рассмотрены некоторые вопросы легирования слоев донорными и акцепторными примесями. Определены закономерности влияния технологических режимов на скорость роста, состав и функциональные характеристики квантово-размерных гетероструктур на основе GaN с множественными квантовыми ямами.

Оптоэлектронные компоненты – светоизлучающие диоды (СИД), лазеры, фотоприемники и изделия на их основе находят все более широкое применение в транспорте (автомобильном, железнодорожном, водном и т.д.), в системах безопасности дорожного движения (светофоры, семафоры, маяки и т.д.), в системах средств связи, светотехнике, рекламе и многих других отраслях [1, 2].

Как известно, все оттенки существующих цветов можно создать комбинацией трех основных цветов – красного (650–700 нм), зеленого (540–570 нм) и голубого (430–490 нм), поэтому для создания современных полупроводниковых систем отображения информации необходимы материалы, позволяющие изготавливать излучатели данных диапазонов. В настоящее время, используя жидкофазные и газофазные методы получения, разработаны достаточно эффективные структуры для излучателей красного, желтого и зеленого свечения. Уже в начале 70-х гг. XX в. появилось много публикаций, указывающих на то, что наиболее перспективным для создания полупроводниковых излучателей зелено-голубой области является GaN и InGaN.

Механизм кристаллизации. Основным методом получения GaN в настоящее время является МОС-гидридная эпитаксия [3, 4]. С целью получения качественных зародышевых слоев целесообразно гетероэпитаксию проводить сначала при высоком пересыщении и в момент перехода к автоэпитаксии, резко уменьшая пересыщение в системе, переходить на условия более совершенного двумерного зародышеобразования. Основные этапы гетероэпитаксии GaN можно проследить с помощью лазерной (оптической) рефлектометрии (ЛРМ).

Исследования проводились на установке с вертикальным реактором при пониженном давлении и при скорости вращения пьедестала 1500 мин^{-1} . В качестве исходных использовались подложки Al_2O_3 производства ОАО ЗСК «Монокристалл» (г. Ставрополь),

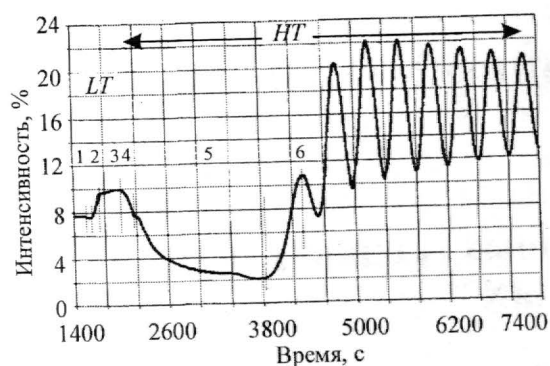


Рис.1. Рефлектограмма эпитаксии GaN: 1 – инкубационный период; 2 – образование докритических зародышей; 3 – образование трехмерных зародышей; 4 – первичная коалесценция; 5 – вторичная коалесценция; 6 – двумерный автоэпитаксиальный рост

триметилгаллия (ТМГ) и аммиак (NH_3) отечественного производства. Результаты приведены на рис.1. На рефлектограмме наблюдаются все фазы формирования структуры при двухстадийной МОС-гидридной эпитаксии. После инкубационного периода образование трехмерных зародышей происходит при низкой ($600\text{ }^\circ\text{C}$) температуре (LT), т.е. при высоком пересыщении. Первичная коалесценция, связанная с разрастанием зародышей, происходит во время отжига при повышении температуры (уменьшении пересыщения) и сопровождается изменением их формы и ориентации. При этом происходит уменьшение плотности зародышей и образование «диффузионных зон». Вторичная коалесценция при температуре $1050\text{ }^\circ\text{C}$ (HT) сопровождается срастанием со-

седних островков в процессе их разрастания и обнажением больших участков подложки, на которых возможно вторичное зародышеобразование. Перед автоэпитаксиальным ростом происходит образование кристаллографической сетки с большим количеством пор (каналов), заполнение этих каналов и сглаживание поверхности роста, т.е. переход к двумерному росту.

Оптимизация свойств слоев позволила определить характеристики начальных этапов формирования гетероструктур. Толщина трехмерного низкотемпературного ($450\text{--}650\text{ }^\circ\text{C}$) зародышевого слоя не должна превышать $20\text{--}25\text{ нм}$. Отжиг зародышевого слоя происходит при повышении температуры до $1020\text{--}1070\text{ }^\circ\text{C}$ и при уменьшении расхода NH_3 в системе, что создает хорошие условия для перехода от трехмерного к двумерному росту малodefekтных буферных слоев. Следующие (автоэпитаксиальные) слои активной области гетероструктуры выращивались при увеличенных расходах NH_3 и при высоких температурах (низкое пересыщение).

На рис.2 приведены полученные методом электронной микроскопии микрофотографии поверхности GaN на разных этапах формирования буферного слоя. Полученные в этих условиях слои GaN имели концентрацию носителей меньше $5 \cdot 10^{16}\text{ см}^{-3}$ и подвижность более $500\text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$. После оптимизации условий роста ширина линии качания (FWHM-XRD) составляет $0,1\text{--}0,15^\circ$ и в спектре ФЛ практически отсутствует желтая (525 нм) полоса, что говорит о хорошем структурном совершенстве получаемых слоев.

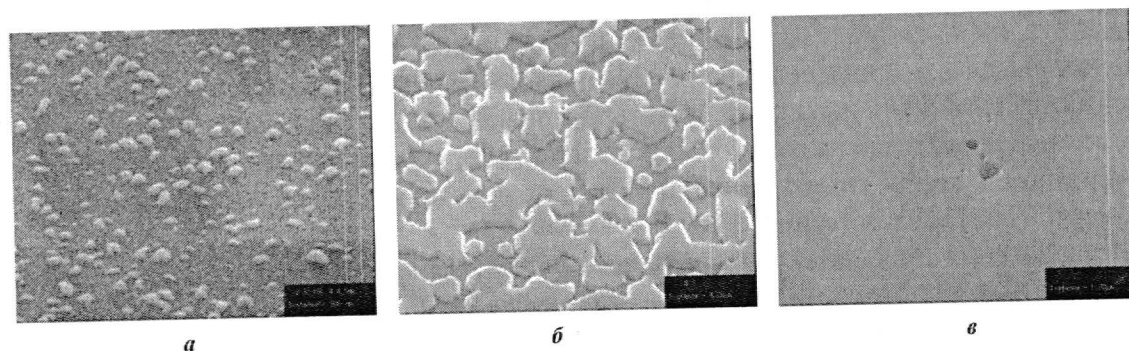


Рис.2. Вид поверхности, полученной методом электронной микроскопии: а – зародышевый слой; б – вторичная коалесценция; в – начало автоэпитаксии

Уменьшить энергетический скачок при переходе от гетероэпитаксии к автоэпитаксии можно, снизив поверхностную энергию подложки. Одним из способов снижения поверхностной энергии подложки является создание моноатомных слоев AlN на сапфире. Это достигается или нитридизацией поверхности сапфира, или нанесением тонкого слоя Al на сапфир перед эпитаксией GaN. При этом в обоих случаях на поверхности сапфира образуется слой AlN, у которого значение поверхностной энергии близко к GaN. В этом случае процесс зарождения GaN можно практически сразу реализовать по двумерному механизму, что позволяет получать слои с высоким кристаллографическим совершенством.

В частности, уровень FWHM-XRD $0,1-0,08^\circ$ был достигнут при нитридизации сапфира (в течение 60 с) с последующим получением моноатомных слоев Al перед выращиванием буферного слоя $Al_{0,05}Ga_{0,95}N$ (25–30 нм).

Получение слоев GaN *n*-типа. При получении легированных слоев GaN МОС-методом, независимо от условий эпитаксии, получается устойчивый электронный тип проводимости. Это связывают главным образом с возникновением в слоях высокой концентрации азотных вакансий и «неконтролируемым» легированием Si, O₂ и С. Теоретические расчеты позволяют определить возможную концентрацию V_N на уровне $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Причиной возникновения высокой плотности вакансий V_N является использование в реакции получения GaN в качестве носителя азота достаточно устойчивого при высоких температурах NH₃. Источником Si, O₂ и С является кварцевая оснастка SiO₂ и исходные вещества в виде металлоорганических соединений. Экспериментальные исследования показывают, что концентрация Si, O₂ и С в слоях может достигать 10^{19} см^{-3} . Примеси Si, O₂, С и структурные дефекты, как правило, образуют друг с другом различные нейтральные и электроактивные комплексы, которые, как показывают исследования, легко распадаются при температурах более 600 К и поэтому в основном в эпитаксиальном GaN играют роль активных доноров.

Для получения легированных слоев *n*-типа легирование проводилось с использованием силана SiH₄. Наблюдалась практически линейная зависимость концентрации носителей заряда от содержания силана в газовой фазе. Получена концентрация носителей заряда $2-4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ при подвижности 150–180 см²/В·с. При получении слоев Ga_{1-x}Al_xN в аналогичных условиях и подвижность, и концентрация носителей заряда снижаются, что вероятнее всего связано с повышением компенсации в слоях.

Получение слоев GaN *p*-типа. Основными акцепторами в GaN являются Zn и Mg, но создание дырочного типа проводимости в GaN является серьезной проблемой. Как было показано ранее, даже при концентрации акцепторов (Mg, Zn) до 10^{20} см^{-3} получаются высокоомные, компенсированные (*i*-типа) слои. Причиной получения в процессе эпитаксии и легирования акцепторами GaN высокоомных слоев является образование нейтральных комплексов акцептора с водородом $(Me^- - H^+)^0$. Различными способами – или обработкой при низких температурах потоком низкоэнергетичных электронов (ЛЕЕВИ), или высокотемпературным отжигом в инертной атмосфере (RTA) – снижается концентрация водорода в слоях, и доля связанных акцепторов при этом уменьшается. Так, при ЛЕЕВИ удается снизить удельное сопротивление легированных магнием слоев GaN с 10^4 до 3 Ом·см, а при RTA – с 10^6 до 2 Ом·см и ниже и получать устойчивый *p*-тип проводимости.

Зависимость скорости роста от температуры. С целью выяснения механизма кристаллизации слоев GaN в МОС-гидридном процессе исследовалась температурная зависимость скорости роста. Результаты представлены на рис.3. Анализ полученной температурной зависимости скорости роста при различном избытке аммиака позволяет сделать некоторые заключения о механизме кристаллизации.

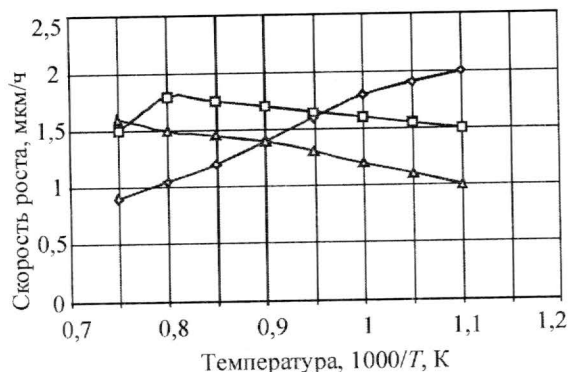


Рис.3. Зависимость скорости роста эпитаксиальных слоев GaN от температуры при различных расходах аммиака (МОС-метод, ТМГ-20 мкмоль/мин): \diamond – 1 л/мин; Δ – 2 л/мин; \square – 1,5 л/мин

Анализ полученных зависимостей позволяет говорить о решающей роли адсорбционных процессов на поверхности кристаллизации. При невысоких расходах аммиака (до 1 л/мин) или низких соотношениях V/III при повышении температуры скорость роста уменьшается, что может быть связано со снижением на поверхности концентрации адсорбированных молекул элемента III группы, которая и лимитирует скорость роста слоев. При избытке аммиака (1–2 л/мин) наблюдается незначительное увеличение скорости роста при повышении температуры роста. Это говорит о том, что определяющим в этом случае является или хемосорбция элемента V группы, или гетерогенное разложение аммиака на поверхности кристаллизации. Дальнейшее увеличение расхода аммиака (более 2 л/мин) приводит к снижению скорости роста, что вероятнее всего связано с блокировкой центров сорбции на поверхности и снижением в связи с этим концентрации элементов III группы, определяющих скорость роста.

Влияние технологических параметров на состав твердых растворов. Как показывает термодинамический анализ, зависимость состава твердых растворов $Ga_{1-x}In_xN$ и $Ga_{1-x}Al_xN$ от состава газовой фазы имеет отличительные особенности, что определяется физико-химическими свойствами участвующих в процессе эпитаксии веществ. Исследовалось влияние температуры эпитаксии на состав твердых растворов $Ga_{1-x}In_xN$ и $Ga_{1-x}Al_xN$ при различных концентрациях In и Al в газовой фазе, которая задавалась соотношением МОС In/МОС Ga + МОС In и МОС Al/МОС Ga + МОС Al в газовой фазе. При этом суммарное количество МОС в газовой фазе оставалось постоянным. На рис.4 и 5 приведены полученные зависимости.

Как и ожидалось, при выращивании твердых растворов $Ga_{1-x}In_xN$ в области высоких температур не удастся получить содержание InN больше 0,4 моль.долей. При снижении температуры роста до 600 °С заметно улучшаются условия вхождения In в твердый раствор и удастся увеличить концентрацию InN до 0,9 моль.долей. При выращивании твердых растворов GaAlN в широком диапазоне температур удастся уверенно получать твердые растворы с содержанием AlN от 0,1 до 0,9 моль.долей. Таким образом, рекомендуется при выращивании слоев $Ga_{1-x}In_xN$ управлять составом твердых растворов путем изменения температуры, а для $Ga_{1-x}Al_xN$ – изменяя состав газовой фазы на входе в реактор.

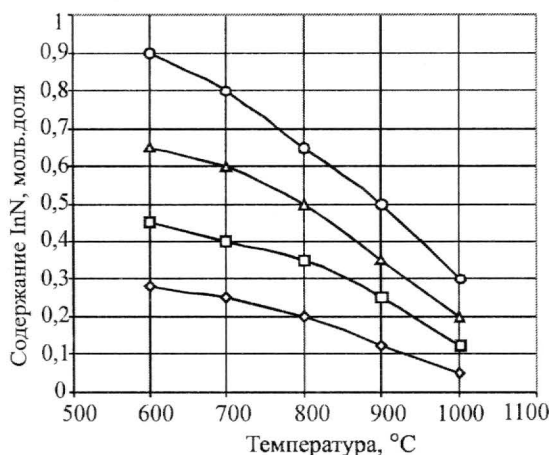


Рис. 4. Изменение состава твердого раствора GaInN от температуры при различной концентрации МОС In в газовой фазе: ◇ – 0,3; □ – 0,5; △ – 0,7; ○ – 0,9

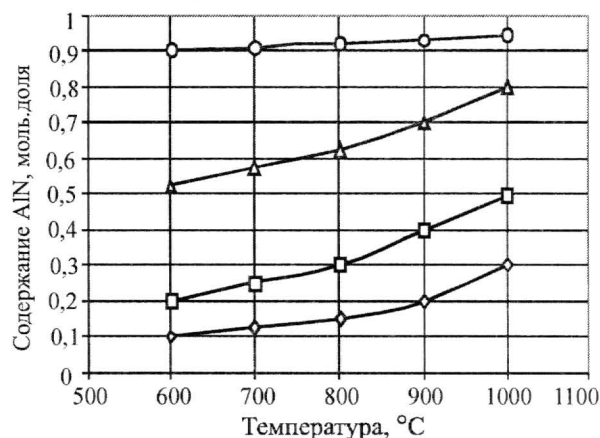


Рис. 5. Влияние температуры на состав твердого раствора GaAlN при различной концентрации МОС Al в газовой фазе: ◇ – 0,1; □ – 0,2; △ – 0,5; ○ – 0,9

Эффективность излучения гетероструктур. При формировании функциональных гетероструктур на основе GaN используют чередование материалов (твердых растворов) с различной шириной запрещенной зоны. Для оптоэлектроники это GaN/GaInN/GaN, для СВЧ-техники – GaN/GaAlN/GaN. При этом использованы физические принципы, ранее разработанные при создании приборов на основе гетеропереходов с тонкими активными слоями. В соответствии с этими принципами в сверхтонких слоях сказываются эффекты размерного квантования – зависимости энергетического спектра электронов и дырок от толщины слоя, когда последняя сравнима с длиной волны де Бройля. Таким образом, открылась возможность регулировать цвет свечения, изменяя не состав полупроводника, а толщину потенциальной ямы, называемой в этих условиях квантовой ямой. В структуре с одной квантовой ямой в качестве широкозонных слоев используются GaN и твердые растворы $Ga_{1-x}Al_xN$, в качестве активной области (квантовой ямы) – узкозонный твердый раствор $Ga_{1-x}In_xN$ [5]. Структуры с одной квантовой ямой, имея лучшие характеристики по сравнению с обычным гетеропереходом, не позволяют в полной мере реализовать все потенциальные возможности GaN и его твердых растворов. Поэтому следующий шаг по улучшению функциональных характеристик излучателей на GaN – разработка гетероструктур с множественными квантовыми ямами (МКЯ). В данном случае активной областью излучателя является сверхрешетка, состоящая из тонких слоев (толщиной 2–4 нм) материалов с различной шириной запрещенной зоны.

Гетероструктуры для светодиода с МКЯ представляют собой довольно сложный «пирог». На сапфировой подложке после буферного слоя AlN (толщиной 30 нм) выращен относительно толстый (4 мкм) слой *n*-GaN:Si. Затем следует активный нелегированный слой, состоящий из пяти чередующихся квантовых ям $In_xGa_{1-x}N$ (3–4 нм) и барьеров GaN (4–5 нм). Эффективная ширина запрещенной зоны квантовой ямы $In_xGa_{1-x}N$ соответствует излучению от голубой до желтой области (450–580 нм), если состав активного слоя меняется в пределах $x = 0,2–0,4$. Кроме этого, она зависит и от толщины квантовой ямы. Расположенный выше барьерный широкозонный слой *p*-Al_{0,1}Ga_{0,9}N:Mg (100 нм) инжектирует дырки и согласует решетку с решеткой верхнего слоя *p*-GaN:Mg (0,5 мкм), на который нанесен металлический контакт Ni–Au. Второй металлический контакт (Ti–Al) с нижним слоем *n*-GaN создается после стравливания части структуры.

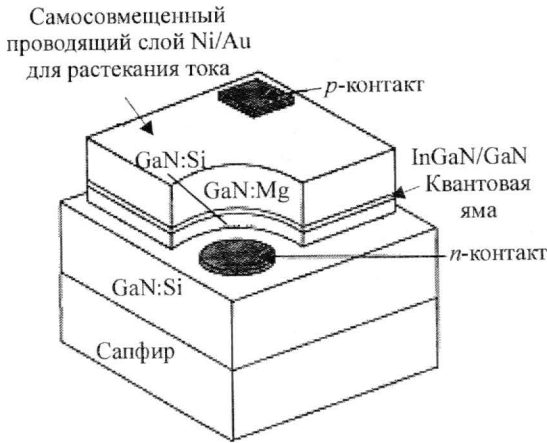


Рис.6. Схема тестового элемента излучающего кристалла на основе GaN

Излучательная способность гетероструктур определяется условиями инжекции и внутренним квантовым выходом. Условия сверхинжекции в изучаемой гетероструктуре создаются формированием перехода $p\text{-AlGaIn}/n\text{-InGaIn}$. Внутренний квантовый выход определяется временами жизни инжектированных носителей при излучательной рекомбинации и безызлучательной рекомбинации на дефектах структуры.

В настоящей работе излучательные характеристики изучались путем оптимизации $U\text{-}I$ -характеристик тестовых элементов. На рис.6 приведен один из вариантов конструкции излучающего кристалла (чипа) для СИД голубого свечения.

Для гетеро- $p\text{-}n$ -перехода ток при прямом смещении определяется выражением

$$I = I_{\text{обр}} \left[\exp\left(\frac{qU}{\beta kT}\right) - 1 \right],$$

где β – коэффициент неидеальности, учитывающий генерационно-рекомбинационные процессы в области объемного заряда (область квантовых ям). Эти процессы связаны с тем, что на границе перехода из-за различия параметров решетки, коэффициентов линейного расширения квантовых ям и барьеров, прорастания дислокаций из буферного слоя возникает большое количество центров безызлучательной рекомбинации. Они снижают ток при прямом смещении. В приборе это приводит к браку по прямому напряжению при рабочих токах.

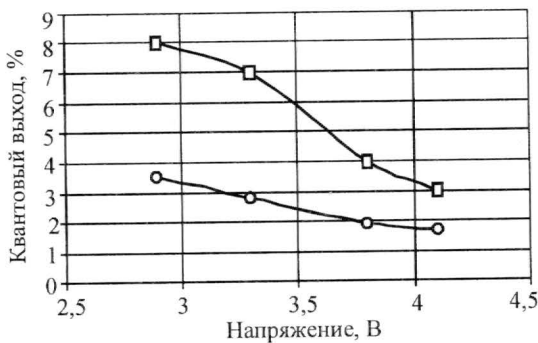


Рис.7. Изменение внешнего квантового выхода гетероструктур на основе GaN с квантовыми ямами при изменении прямого напряжения для разных β (обратный ток 10 мкА, прямой ток 20 мА): \square – 3; \circ – 4

Улучшение излучательных характеристик связано со снижением вклада процессов генерации и рекомбинации неосновных носителей заряда ($I_{\text{обр}}$) и повышением вклада излучательной рекомбинации основных носителей (уменьшение β). Был проведен целый комплекс технологических мероприятий по снижению уровня неконтролируемого легирования и повышению структурного совершенства гетеропереходов с множественными квантовыми ямами. В процессе оптимизации контролировались $U\text{-}I$ -характеристики и определялся внешний квантовый выход. На рис.7 приведена зависимость внешнего квантового выхода от прямого падения напряжения при постоянном токе для различных β .

Использование гетероструктур с множественными квантовыми ямами позволяет:

- увеличить рабочий ток излучателя, а значит и эффективность за счет последовательного заполнения квазиуровней всех квантовых ям;
- отодвинуть активную область, в которой происходит рекомбинация, от дефектного буферного слоя, что уменьшает вероятность безызлучательной рекомбинации на дефектах и способствует увеличению вероятности и эффективности излучательной рекомбинации;
- снизить поляризационные поля в гетероструктуре, что также приводит к увеличению внутреннего квантового выхода;

- улучшить условия для технологической стабилизации излучательных характеристик за счет размывания энергетической структуры в множественных квантовых ямах;
- путем модулированного легирования повысить вероятность излучательной рекомбинации и, соответственно, улучшить функциональные характеристики излучателей.

На основе гетероструктур голубого свечения изготавливались белые излучатели. Для этого использовались люминофоры, преобразующие голубой свет в желтый. На рис.8 показан спектр белого СИД, изготовленного с использованием желтого люминофора на поверхности кристалла. Кривая на рисунке имеет спектральные максимумы 450 и 582 нм, что соответствует координатам белого цвета ($X = 0,311$, $Y = 0,342$); люмен-эквивалент этого излучения $Q = 240\text{--}250$ лм/Вт, а светоотдача $\eta_e = 10$ лм/Вт.

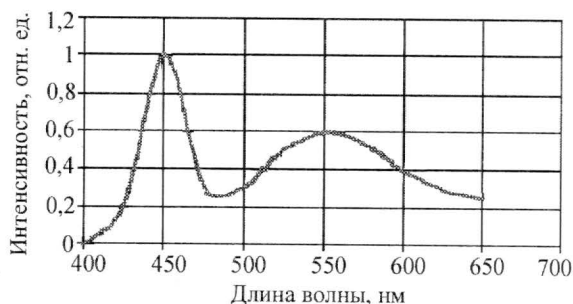


Рис.8. Спектр белого СИД с люминофором

Большинство последующих решений предполагает создание белого СИД с более высоким индексом цветопередачи (до 87 единиц) и существенно большей светоотдачей (более 20 лм/Вт). Применение различных люминофоров и вариации максимума в спектре СИД позволят перекрыть почти весь диапазон цветовых температур от 2850 до 8000 К с эффективностью, сравнимой с лампами накаливания.

Дальнейшее улучшение функциональных характеристик СИД на основе соединений $A^{III}B^V$ связывают с реализацией современных идей по созданию новых квантово-размерных элементов в полупроводниках – квантовых «проволок» и квантовых «точек» [6].

Литература

1. *Pearton S.J., Zolper J.C., Shul R.J., Ren F.* GaN: Processing, defects and devices // *J. of Appl. Ph.* – 1999. – Vol. 86, N 1. – P. 1–78.
2. *Алферов Ж.И.* История и будущее полупроводниковых гетероструктур // *ФТП.* – 1998. – Т. 32, № 1. – С. 3–18.
3. *Акчурип Р.Х.* МОС-гидридная эпитаксия: Современное состояние и основные тенденции развития // *Материалы электронной техники.* – 1999. – № 2. – С. 4–12.
4. *Jain S.C., Willander M., Narayan J.* III-nitrides: Growth, characterization and properties // *J. of Appl. Ph.* – 2000. – Vol. 87, N 3. – P. 965–1006.
5. Effects of silicon doping on the nanostructures of InGaN/GaN quantum wells / *Meng-Ku Chen, Yung-Chen Cheng, Jiun-Yang Chen et al.* // *J. of Crystal Growth.* – 2005. – 15 May. – Vol. 279, Issues 1–2. – P. 55–64.
6. GaN:δ-Mg grown by MOVPE: Structural properties and their effect on the electronic and optical behavior / *T. Li, C. Simbrunner, M. Wegscheider, A. Navarro-Quezada et al.* // *J. of Crystal Growth.* – 2008. – 4 January. – Vol. 310, Issue 1. – P. 13–21.

Статья поступила
29 ноября 2007 г.

Вигдорович Евгений Наумович – доктор технических наук, профессор кафедры инновационных технологий приборостроения МГУПИ. *Область научных интересов:* материаловедение и технология полупроводников.

Свешников Юрий Николаевич – кандидат технических наук, главный научный сотрудник ЗАО «Элма-Малахит» (г. Москва). *Область научных интересов:* материаловедение и технология полупроводников.