

Исследование тонких пленок GaN, подвергнутых кратковременному высокотемпературному отжигу

© Н.И. Кацавец, G.M. Laws*, I. Harrison*, E.C. Larkins*, T.M. Benson*, T.S. Cheng†, C.T. Foxon†

ЗАО «Полупроводниковые приборы»,
192281 Санкт-Петербург, Россия

*Department of Electrical and Electronic Engineering, University of Nottingham,
Nottingham NG7 2RD, England

†Department of Physics, University of Nottingham,
Nottingham NG7 2RD, England

(Получена 11 февраля 1998 г. Принята к печати 24 февраля 1998 г.)

Проведены детальные исследования влияния кратковременного высокотемпературного отжига в атмосфере азота и аргона на свойства тонких пленок GaN, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии на сапфировых подложках. Обнаружено улучшение кристаллического качества таких пленок после отжига. Низкотемпературные измерения фотолюминесценции показали существенное увеличение примесной рекомбинации вблизи края фундаментального поглощения после кратковременного высокотемпературного отжига в азотной атмосфере. Значительное уменьшение примесной фотолюминесценции наблюдалось после отжига пленок GaN с защитными слоями SiO₂.

1. Введение

Нитриды элементов III группы, в частности GaN, представляют значительный научный и практический интерес. Это прежде всего связано с возможностью получения на их основе полупроводниковых лазеров и светодиодов, излучающих в синей и ультрафиолетовой областях спектра, а также высокотемпературных электронных приборов [1].

Известно, что оптические и электронные свойства пленок GaN существенно зависят не только от условий роста, но и от постростовой обработки. Например, для получения проводимости *p*-типа слои GaN, легированные Mg, подвергаются высокотемпературному отжигу. В этом случае отжиг разрушает H–Mg-связи, что активизирует Mg как акцепторную примесь [2,3].

Авторы работы [4] отмечали увеличение интенсивности электролюминесценции легированных Mg диодов после их кратковременного высокотемпературного отжига (КВТО) при температуре 1150°C.

Существенное увеличение интенсивности фотолюминесценции (ФЛ) и улучшение морфологии поверхности после КВТО в атмосфере азота (N₂) обнаружили также авторы работы [5], которые изучали влияние КВТО на физические свойства нелегированных относительно толстых (~ 5 мкм) пленок GaN, выращенных методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений (MOCVD).

Кроме того, в литературе встречаются сообщения об успешном применении КВТО при ионной имплантации легирующих примесей в пленки GaN [6].

Таким образом, исследование влияния КВТО на свойства пленок GaN (таких как кристаллическое качество, морфологию поверхности, оптические свойства и т.п.) необходимо как для понимания процессов, происходящих при КВТО, так и для разработки постростовой технологии изготовления приборов на основе таких пленок.

Настоящая работа посвящена детальному исследованию влияния КВТО, проведенного в N₂ и в аргоновой (Ar) атмосфере, на кристаллические и оптические свойства (морфологию поверхности, кристаллическое качество, ФЛ) тонких пленок GaN.

2. Исследуемые образцы и методики проведения измерений

В экспериментах исследовались пленки GaN *n*-типа проводимости с концентрацией электронов $n \sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и толщиной 1 мкм. Такие пленки были выращены на сапфировых подложках ориентации [0001] с использованием установки Varian Modular Gen II MBE со скоростью 0.3 мкм/ч при температуре 700°C. В качестве источника N₂ использовался источник Oxford Applied Research CARS 25 с RFC-разрядником на 13.5 МГц. Конструкция экспериментальной технологической установки и особенности азотного RFC-источника подробно описаны в работе [7].

КВТО осуществлялся в кварцевом реакторе при температуре 100°C в течение 30 с в потоке N₂ или Ar. Нагревание образцов, помещенных на Si-держатель, производилось кварцевой лампой. Исследовались как не покрытые (не защищенные) пленки GaN, так и покрытые слоями SiO₂. Такие слои наносились методом химического осаждения из газовой фазы.

Для возбуждения ФЛ использовался He–Cd-лазер фирмы Kimmon с длиной волны генерации 325 нм (энергия 3.815 эВ) и максимальной оптической мощностью около 5 мВт. Луч He–Cd-лазера фокусировался на образце в пятно диаметром около 100 мкм и при необходимости ослаблялся с помощью нейтральных стеклянных светофильтров. ФЛ образцов анализировалась с помощью монохроматора 0.75 Spex с шириной щелей 0.2 мм, что обеспечивало спектральное разрешение по-

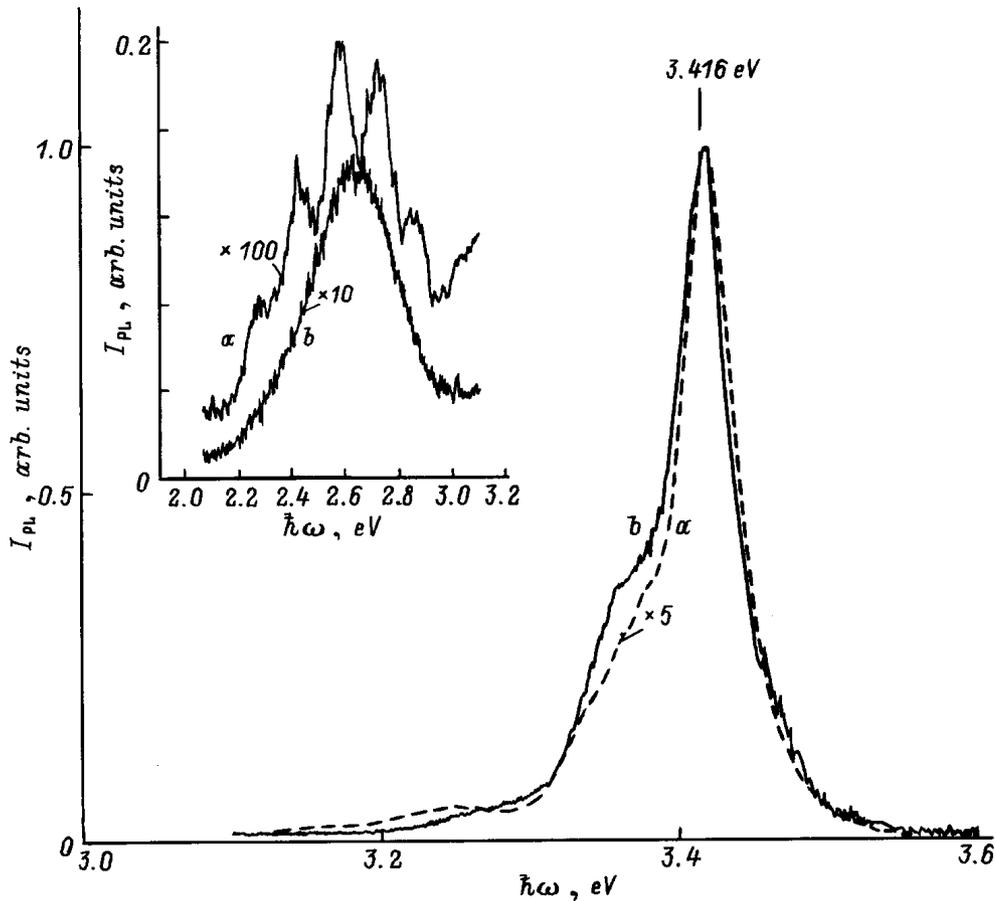


Рис. 1. Спектры ФЛ пленок GaN при комнатной температуре до (a) и после (b) КВТО.

рядка 1 мЭВ в области краевой ФЛ, и регистрировалась "bi-alkali"-фотоумножителем. Усиление и детектирование сигнала осуществлялось с помощью стандартного "lock-in"-усилителя.

Для низкотемпературных измерений ФЛ использовался специальный гелиевый криостат, обеспечивающий стабилизацию температуры (T) в диапазоне от 10 до 300 К с точностью ± 0.5 К.

При проведении рентгеновских измерений регистрировалось отражение линии $\text{Cu } K\alpha_1$ от плоскости (0002) образцов GaN. Измерения спектров рентгеновского отражения производились двумя способами. Первый — стандартная регистрация "кривых качания" $\varphi(2\theta)$, когда одновременно с изменением углового положения образ-

ца относительно падающего рентгеновского луча на угол θ осуществлялось изменение положения приемника на угол 2θ . В этом случае полуширина спектра отражения $\Delta 2\theta_{1/2}$ давала информацию о разбросе параметра решетки в пленке GaN.

Во втором случае измерялся угловой спектр рентгеновского отражения от образца $\varphi(\Omega)$ без изменения положения приемника. В этом случае его полуширина $\Delta \Omega_{1/2}$ давала информацию о разориентации кристаллитов, из которых состоит пленка GaN [8].

Морфология поверхности исследовалась с помощью профилометра, обеспечивающего точность измерения шероховатости поверхности порядка 1 нм.

Образцы	Положение максимума отражения 2θ , град	$\Delta 2\theta_{1/2}$, град	$\Delta \Omega_{1/2}$, град
Исходный GaN	34.574	0.099	0.250
GaN, КВТО в N_2	34.563	0.074	0.234
GaN, КВТО в Ar	34.553	0.073	0.228
GaN, с SiO_2 , КВТО в N_2	34.566	0.069	0.272

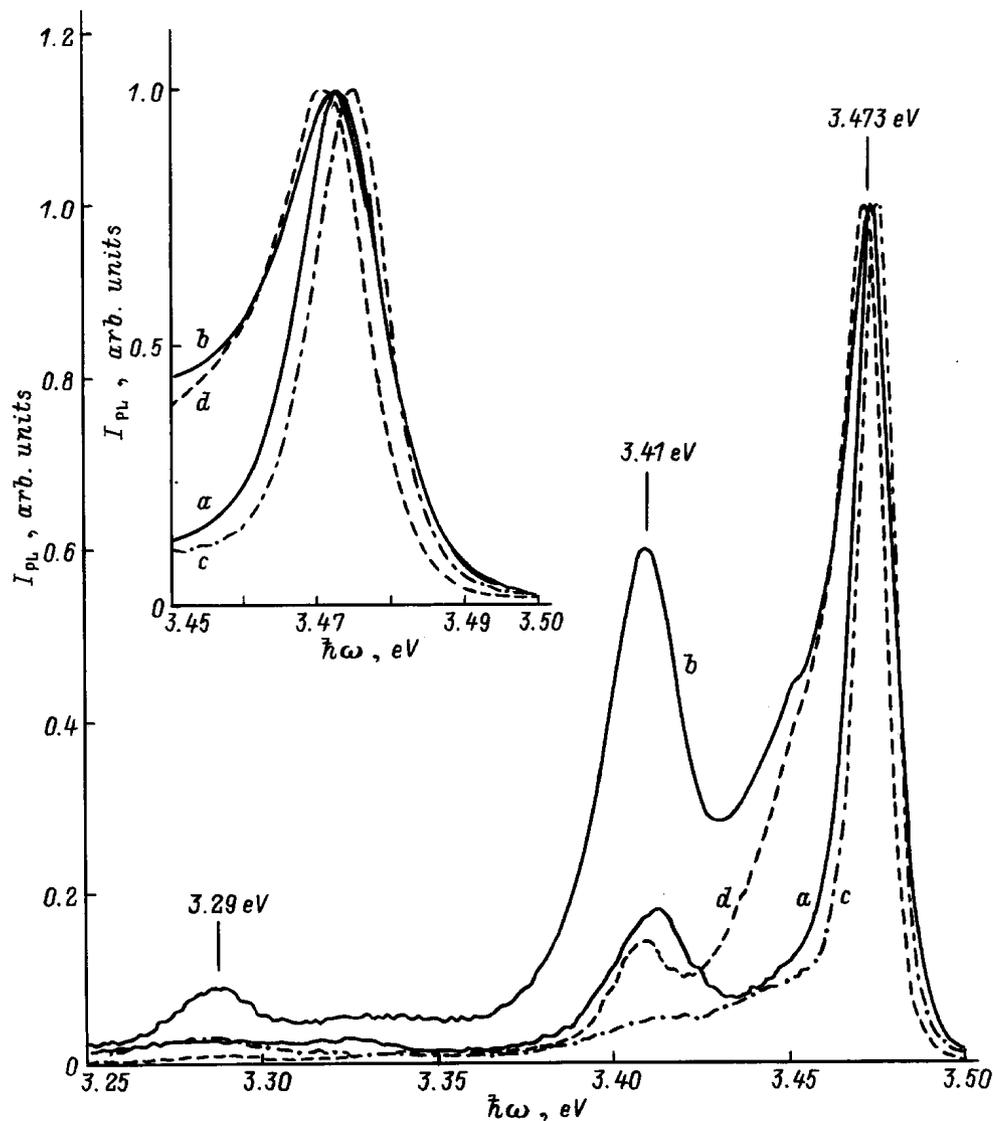


Рис. 2. Низкотемпературные спектры ФЛ исходных пленок GaN (*a*), незащищенных пленок GaN после КВТО в атмосфере N_2 (*b*) и Ar (*d*), пленок GaN с защитным слоем SiO_2 после КВТО в атмосфере N_2 (*c*). $T = 10$ К.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

3.1. Влияние КВТО на кристаллическое качество и морфологию поверхности пленок GaN

Результаты рентгеновских исследований пленок GaN, подвергнутых КВТО в различных условиях, представлены в таблице.

Из таблицы видно, что КВТО независимо от условий отжига приводит к уменьшению $\Delta 2\theta_{1/2}$, что говорит об улучшении кристаллического качества слоев GaN, т.е. разброс постоянной решетки в эпитаксиальном слое уменьшается. Одновременно сужение спектров рентгеновского отражения $\varphi(\Omega)$ незащищенных слоев после

КВТО говорит об уменьшении разориентации кристаллитов.

Однако в случае КВТО защищенной пленки GaN разориентация кристаллитов, напротив, увеличивается ($\Delta\Omega_{1/2}$ растет), что по-видимому, связано с дополнительными механическими напряжениями, превносимыми слоем SiO_2 .

Исследования ФЛ незащищенных пленок GaN до и после КВТО в атмосфере как N_2 , так и Ar показали, что вид спектров ФЛ при комнатной температуре (см. рис. 1), а также соотношение интенсивностей (I_{PL}) краевой и примесной ("желтой") полосы практически не изменяются (в исследуемых пленках GaN оно составляло величину $\sim 100:1$), но наблюдается существенное (более чем в 5 раз) увеличение интенсивности ФЛ во всем спектральном диапазоне, что согласуется с

данными работы [5]. Увеличение интенсивности ФЛ сопровождается исчезновением ее интерференционной модуляции в "желтой" полосе спектра (см. вставку на рис. 1). Измерения шероховатости поверхности пленок GaN до и после КВТО показали, что КВТО незащищенных образцов приводит к увеличению шероховатости поверхности от 1 до 100 нм.

КВТО образцов, защищенных слоем SiO₂, не приводит к увеличению интенсивности ФЛ и исчезновению интерференционной модуляции спектра в "желтой" полосе.

Таким образом, можно предположить, что повышение интенсивности ФЛ незащищенных пленок GaN после КВТО связано с ростом внешнего квантового выхода ФЛ из образцов, обусловленным увеличением шероховатости поверхности.

3.2. Влияние КВТО на низкотемпературные спектры ФЛ, связанные с рекомбинацией экситонов

При низкой температуре ($T = 10$ К) вид спектров ФЛ вблизи края фундаментального поглощения после КВТО существенно изменяется. Узкая линия ФЛ с энергией $\hbar\omega = 3.473$ эВ и полушириной 14 мэВ (рис. 2), которую обычно связывают с рекомбинацией экситонов, локализованных на нейтральном доноре, (D^0X -переходы [9]), в случае КВТО незащищенных пленок GaN в атмосфере как N₂, так и Ar, существенно уширяется (до 20 мэВ) и сдвигается в низкотемпературную область спектра на $2 \div 4$ мэВ (см. вставку на рис. 2). В случае КВТО защищенных образцов, экситонная полоса слегка сужается (до 12 мэВ) и сдвигается в высокоэнергетичную область спектра на $3 \div 4$ мэВ.

Из анализа ФЛ и рентгеновских данных можно предположить, что сдвиг экситонной полосы в низкоэнергетичную область спектра после КВТО незащищенных образцов обусловлен уменьшением механических напряжений в пленке GaN, связанных с разориентацией кристаллитов. И наоборот, сдвиг экситонной полосы в высокоэнергетичную область спектра при КВТО пленок GaN с защитным слоем SiO₂ связан с ростом механических напряжений, обусловленных увеличением разориентации кристаллитов.

Изменение ширины D^0X -экситонной полосы ФЛ после КВТО может быть связано с изменением кристаллического качества решетки слоев GaN после КВТО [10]. Однако, ширина D^0X -полосы ФЛ после КВТО в различных внешних условиях не коррелирует с рентгеновскими данными по "кривым качания" $\varphi(2\theta)$. Объяснением этому может служить тот факт, что рентгеновские измерения несут информацию о кристаллическом качестве всего слоя GaN (глубина проникновения рентгеновских лучей в GaN порядка 1 мкм), в то время как измерения ФЛ — только о приповерхностном слое (глубина проникновения фотовозбуждающего излучения и диффузионная длина неравновесных носителей заряда в GaN не превышает 0.25 мкм [11]).

3.3. Влияние КВТО на низкотемпературную ФЛ в примесной области спектра вблизи края фундаментального поглощения

КВТО образцов GaN приводит к существенному изменению вида ФЛ в примесной области спектра при низкой температуре.

В случае незащищенных пленок GaN КВТО в N₂ дает резкое увеличение (более чем в 3 раза) максимума в области 3.41 эВ и появлению дополнительного максимума в области 3.29 эВ (см. рис. 2, кривая *b*). Этот эффект не наблюдается после КВТО пленок GaN с защитным слоем SiO₂ (см. рис. 2, кривая *c*). В последнем случае максимум в области 3.41 эВ практически исчезает, и дополнительный максимум не проявляется.

КВТО незащищенных образцов в атмосфере Ar также не приводит к увеличению максимума в области 3.41 эВ и появлению дополнительного максимума в области 3.29 эВ (см. рис. 2, кривая *d*).

Для выяснения природы полос ФЛ с максимумами $\hbar\omega = 3.41$ и 3.29 эВ нами были проведены дополнительные исследования зависимостей этих полос от температуры (см. рис. 3) и интенсивности фотовозбуждения (см. рис. 4). Резкая температурная зависимость (полосы практически исчезают при температуре 150 К), сублинейный характер изменения интенсивности ФЛ и сдвиг положения максимумов в высокоэнергетичную область спектра при увеличении интенсивности фотовозбуждения говорят о примесной природе этих уровней.

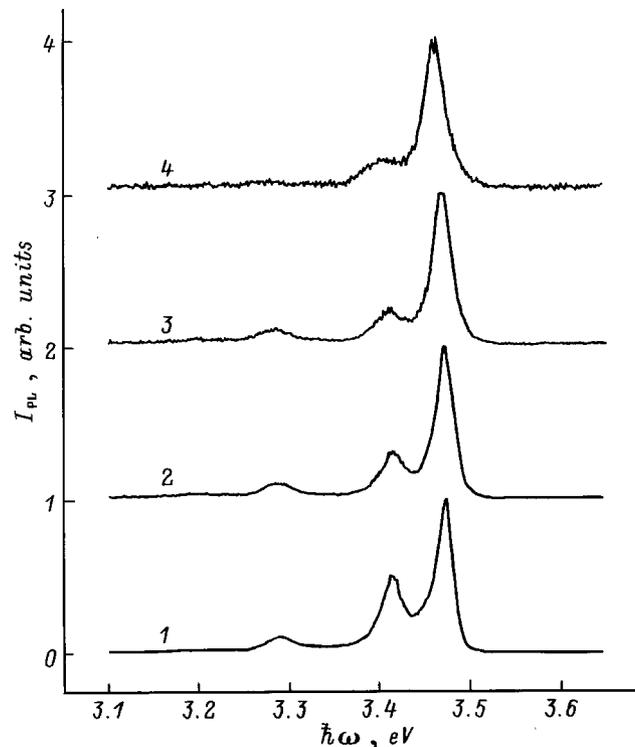


Рис. 3. Температурная зависимость вида спектров ФЛ пленок GaN после КВТО в атмосфере N₂. T , К: 1 — 10, 2 — 50, 3 — 100, 4 — 150.

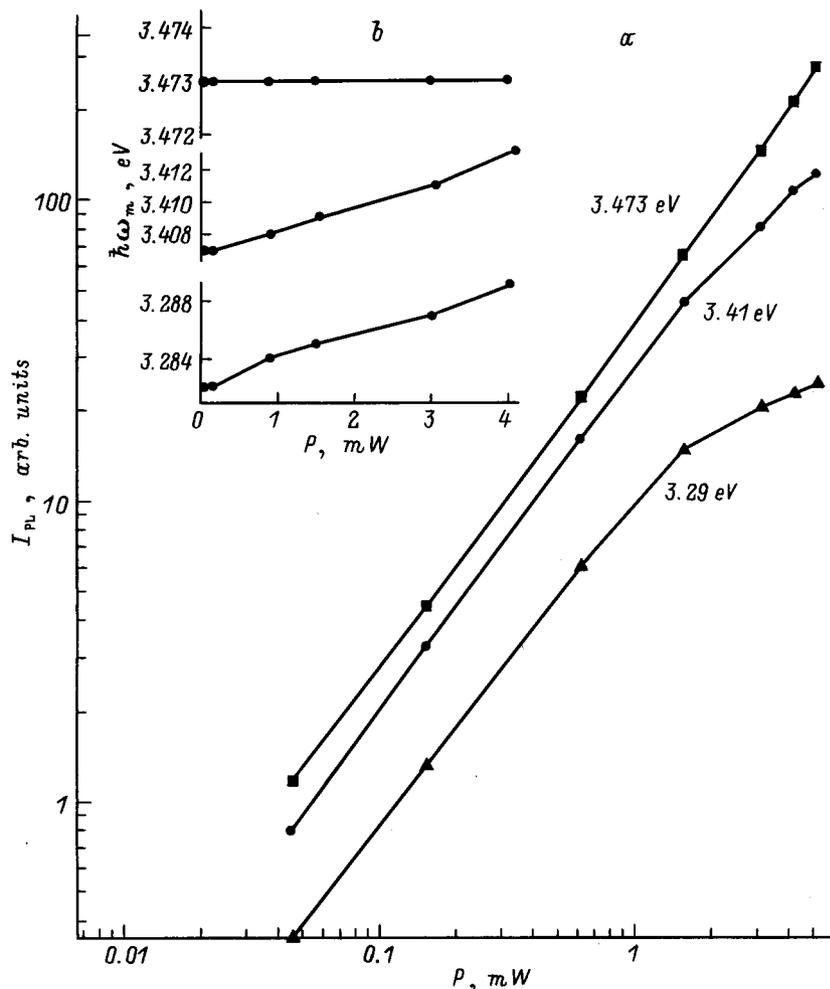


Рис. 4. Зависимости интенсивности (I_{PL}) (a) и положения ($\hbar\omega_m$) (b) линий ФЛ от интенсивности фотовозбуждения (P).

Ранее в низкотемпературных спектрах GaN наблюдался максимум в области 3.42 эВ, который обычно связывали с рекомбинацией свободных дырок с электронами, локализованными на донорных уровнях, обусловленных присутствием кислорода [12,13]. Таким образом, можно предположить, что резкое возрастание линии ФЛ в области 3.41 эВ после КВТО в атмосфере N_2 обусловлено присутствием паров воды как источника кислорода. Тогда неизменность интенсивности этой линии после КВТО в атмосфере Ag может быть связана с более глубокой очисткой Ag. Однако вышесказанное предположение не может объяснить исчезновение линии ФЛ в области 3.41 эВ после КВТО пленок GaN, защищенных слоем SiO_2 . Таким образом, по нашему мнению, природа этой линии окончательно не ясна и требует дальнейших исследований.

Низкотемпературную линию ФЛ в области 3.287 эВ обычно связывают с фоновой репликой экситонной D^0X -полосы 2-го порядка (LO_{x2} -переход) [14]. Однако в этом случае поведение линии ФЛ при изменении температуры образца и интенсивности фотовозбуждения

должно коррелировать с поведением самой D^0X -полосы, что не подтверждается нашими экспериментами.

По-видимому, максимум в области 3.29 эВ связан с рекомбинацией неравновесных электронов с дырками, локализованными на акцепторных уровнях, которую наблюдали авторы работы [15]. Таким образом, появление максимума в области 3.29 эВ после КВТО незащищенных пленок GaN в атмосфере N_2 может быть обусловлено увеличением концентрации акцепторных уровней. Это предположение согласуется с результатами работы [5], где авторы наблюдали уменьшение концентрации свободных электронов при КВТО в атмосфере N_2 .

4. Заключение

Таким образом, из результатов наших исследований можно сделать следующие выводы.

1. КВТО пленок GaN как в азотной, так и аргоновой атмосфере приводит к улучшению их кристаллического качества (разброс постоянной решетки в слое уменьшается).

2. КВТО незащищенных образцов GaN приводит к уменьшению разориентации кристаллитов, из которых состоит пленка GaN. В случае КВТО пленок GaN, защищенных слоем SiO₂, напротив, разориентация кристаллитов увеличивается, что обусловлено, по-видимому, появлением дополнительных механических напряжений.

3. КВТО незащищенных пленок GaN приводит к резкому (более чем в 5 раз) возрастанию интенсивности ФЛ во всем спектральном диапазоне, что, по-видимому, связано с увеличением внешнего квантового выхода, обусловленного ростом шероховатости поверхности образцов. В случае слоя GaN с пленкой SiO₂ шероховатость поверхности по крайней мере не изменяется, при этом увеличения интенсивности ФЛ не наблюдается.

4. Низкотемпературные спектры ФЛ вблизи края фундаментального поглощения образцов GaN после КВТО существенно изменяются:

а) наблюдается уширение экситонной D⁰X-полосы и сдвиг ее на 2 ÷ 4 мэВ в низкоэнергетичную область спектра в случае КВТО незащищенных пленок GaN, небольшое сужение и сдвиг в высокоэнергетичную область спектра на 3 ÷ 4 эВ — в случае пленок GaN, защищенных слоем SiO₂;

б) КВТО незащищенных пленок GaN в атмосфере N₂ приводит к существенному увеличению интенсивности примесных излучательных переходов вблизи края фундаментального поглощения, в то время как КВТО образцов, защищенных слоем SiO₂, — к значительному уменьшению; влияния КВТО в атмосфере Ag на примесные переходы не обнаружено.

Настоящая работа была частично поддержана Королевским научным обществом Великобритании (The Royal Society), обеспечившим финансовую поддержку научного визита Н.И. Кацавца в Ноттингемский университет, и Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 96-02-17203).

Кроме того, авторы хотели бы поблагодарить Д.М. Демидова и А.В. Андрианова за полезное обсуждение экспериментальных результатов.

Список литературы

- [1] S. Stripe, H. Mocos. J. Vac. Sci. Technol. B, **10**, 1237 (1992).
- [2] H. Amano, M. Kito, K. Hirayama, I. Akasaki. Japan. J. Appl. Phys., **28**, L2112 (1989).
- [3] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, N. Iwasa. Japan. J. Appl. Phys., **31**, L139 (1992).
- [4] M.A. Khan, Q. Chen, R.A. Skogman, J.N. Kuznia. Appl. Phys. Lett., **66**, 2046 (1995).
- [5] J.C. Zolper, M.H. Crawford, A.J. Howard, J. Rames, S.D. Hersee. Appl. Phys. Lett., **68**, 200 (1996).
- [6] J.C. Zolper, H.H. Tan, J.S. Williams, J. Zou, D.J. Cockayne, S.J. Pearton M.H. Crawford, R.E. Karlicek. Appl. Phys. Lett., **70**, 2729 (1997).
- [7] T.S. Cheng, L.C. Jenkins, S.E. Hooper, C.T. Foxon, J.W. Orton, D.E. Lacklison. Appl. Phys. Lett., **66**, 1509 (1995).

- [8] F.A. Ponce. MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research, **2**, 51 (1997).
- [9] J. Mennger, U. Jahn, O. Brandt, H. Yang, K. Ploog. Phys. Rev. B, **53**, 1881 (1996).
- [10] E.I. Rashba, M.D. Sturge. *Excitons* (Amsterdam, North-Holland Publishing Company, 1981) p. 865.
- [11] S.J. Rosher, E.G. Carr, M.J. Ludwise, G. Girolami, M.I. Ericson. Appl. Phys. Lett., **70**, 420 (1997).
- [12] B.C. Chung, M. Gershenson. J. Appl. Phys., **72**, 651 (1992).
- [13] A.V. Andrianov, D.E. Lacklison, J.W. Orton, D.J. Dewshir, S.E. Hooper, C.T. Foxon. Semicond. Sci. Technol., **11**, 366 (1996).
- [14] R. Dingle, D.D. Sell, S.E. Stokowski, M. Ilegems. Phys. Rev. B, **4**, 1211 (1971).
- [15] R. Dingle, M. Ilegems. Sol. St. Commun., **9**, 175 (1971).

Редактор Л.В. Шаронова

Study of GaN thin layers exposed to high-temperature rapid thermal annealing

N.I. Katsavets, G.M. Laws*, I. Harrison*, E.C. Larkins*, T.M. Benson*, T.S. Cheng†, C.T. Foxon†

ZAO «Semiconductor devices»,
192281 St. Petersburg, Russia

*Department of Electrical and Electronic Engineering,
University of Nottingham,
Nottingham NG7 2RD, England

†Department of Physics, University of Nottingham,
Nottingham NG7 2RD, England

Abstract A detailed study of rapid thermal annealing influence in flowing N₂ or Ar gases on thin GaN layers grown by molecular-beam epitaxy techniques on sapphire substrates was carried out. After rapid thermal annealing the crystal surface quality of the GaN layers improved. Low temperature photoluminescence impurity recombination at the band edge of these samples significantly increases after their annealing in flowing N₂ gas. Rapid thermal annealing of coated samples with SiO₂ film results in reduction of the photoluminescence impurity recombination.