

Увеличение диффузионной длины неосновных носителей заряда в твердых растворах $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0-0.1$), полученных методом аммиачной молекулярно-лучевой эпитаксии

© Т.В. Малин*[¶], А.М. Гилинский*, В.Г. Мансуров*, Д.Ю. Протасов*, А.С. Кожухов*[†],
Е.Б. Якимов⁺, К.С. Журавлев*[†]

* Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова
Сибирского отделения Российской академии наук,
630090 Новосибирск, Россия

⁺ Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Россия

[†] Новосибирский государственный университет,
630090 Новосибирск, Россия

(Получена 17 марта 2015 г. Принята к печати 26 марта 2015 г.)

Исследована длина диффузии неосновных носителей заряда при комнатной температуре в слоях $n\text{-Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ для ультрафиолетовых фотоприемников, выращенных методом аммиачной молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках сапфира (0001). Измерения были выполнены для тонких образцов с использованием спектральной зависимости фототока, регистрируемого встроенным $p-n$ -переходе, и с помощью методики наведенного электронного тока для пленок до 2 мкм в толщину. Результаты показывают, что длина диффузии дырок в $n\text{-AlGaN}$ пленках составляет 120–150 нм, что в 3–4 раза больше, чем в слоях GaN, выращенных в аналогичных ростовых условиях. Данный результат может быть связан с большими латеральными размерами характерных для молекулярно-лучевой эпитаксии гексагональных ростовых колонн в слоях AlGaN. Увеличения длины диффузии дырок в более толстых пленках не наблюдается.

1. Введение

Быстрое развитие технологий роста полупроводниковых нитридов в последние годы позволило получить новые элементы электронной техники и улучшить характеристики существующих элементов. Изготовление таких элементов должно быть оптимизировано в соответствии с параметрами материала. Для устройств на базе $p-n$ -перехода, таких, как, например, светоизлучающие диоды и фотодиоды, фотокатоды и биполярные транзисторы, важным параметром является длина диффузии неосновных носителей, задающая верхний предел расстояния, которое неосновные носители могут пройти от точки рождения или инъекции. В отличие от более зрелой арсенидной технологии, в A^{III} -нитридах имеющиеся данные о длине диффузии демонстрируют достаточно большой разброс. В зависимости от технологии и режимов роста, типа используемых подложек приводимые значения изменяются от нескольких десятков нанометров (см., например, [1,2]) до 1 мкм для гомоэпитаксиального GaN [3]. Оптимизация технологических приемов и параметров роста, таких, как нитридизация, температура роста и соотношение потоков, может значительно повлиять на кристаллическое совершенство, транспортные и рекомбинационные свойства слоев. Кроме того, на параметры слоев может оказывать сильное влияние даже, казалось бы, небольшое изменение состава твердого раствора. Например, недавно было продемонстрировано, что переход от бинарного соединения GaN к структуре $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ с содержанием AlN $x = 0.05$

активирует режим двумерного роста при формировании легированных слоев n -типа с очень высокой проводимостью при использовании метода роста из металл-органических соединений (MOCVD) [4,5]. Мы также наблюдали аналогичное влияние состава структуры на режим роста пленки при росте слоев методом аммиачной молекулярно-лучевой эпитаксии (NH_3 -МЛЭ), примеры которого приведены далее. Это говорит о необходимости оценки электронных свойств нитридных пленок различного состава, выращенных в одинаковых условиях. В данной работе мы описываем результаты изучения диффузионной длины неосновных носителей при комнатной температуре в твердых растворах $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ с $x = 0-0.1$, применяемых в ультрафиолетовых фотоприемниках, выращенных в потоке аммиака методом МЛЭ на подложках сапфира. Мы обсудим результаты, полученные для легированных слоев n -типа, поскольку слои p -типа характеризуются значительно более низкой проводимостью и потому служат в основном в качестве контактных слоев в устройствах, содержащих $p-n$ -переходы. В следующих разделах подробно описываются используемые параметры роста пленки, методы измерения и значения диффузионной длины.

2. Экспериментальная часть

2.1. Рост образцов

Образцы были выращены в модифицированной установке NH_3 -МЛЭ СВЕ-32 фирмы Riber с использованием

[¶] E-mail: mal-tv@mail.ru

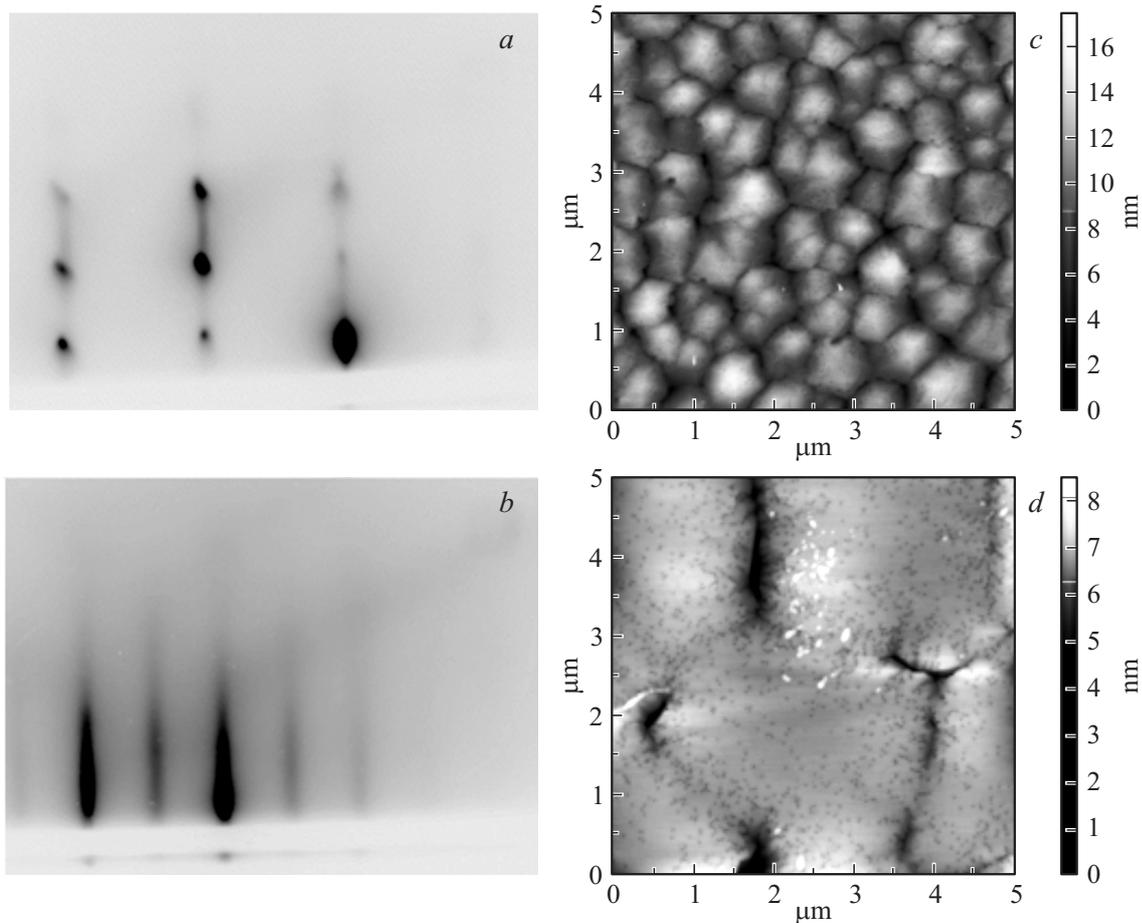


Рис. 1. ДБЭО картины и АСМ изображения поверхности структур, выращенных при одинаковых условиях. ДБЭО картины сняты при температуре подложек 500°C : *a* — GaN, *b* — $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$. АСМ изображения размером 25 мкм^2 : *c* — GaN и *d* — $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$.

термически разлагаемого аммиака в качестве источника азота. Базовый уровень давления, достигаемый в ростовой камере, составлял 10^{-10} Торр. Установка оснащена линией подачи моносилана, который использовался в качестве источника легирующей примеси вместо часто используемой в МЛЭ эффузионной ячейки Si. Для записи эволюции картин, полученных методом дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭО) для количественного анализа атомных процессов на ростовой поверхности, использовалась система с видео-камерой. Средняя скорость роста пленок контролировалась с помощью лазерного интерференционного рефлектометра. Структуры выращивались на двухдюймовых (0001) сапфировых подложках („Монокристалл“, г. Ставрополь, Россия). Обратные стороны подложек были покрыты слоем молибдена, обеспечивавшего возможность радиационного нагрева образцов бесконтактным нагревателем. Температура подложки контролировалась с помощью одноволнового пирометра, предварительно откалиброванного по спектрально-разрешенному излучению тестового образца. Перед ростом подложки отжигались при температуре 600°C в течение 1 ч. Процедура роста

включала нитридизацию поверхности сапфира, формирование зародышевого слоя металлической полярности и выращивание буферного слоя с последующим ростом монослойных или многослойных структур. Как известно, качество эпитаксиальной структуры сильно зависит от первоначального процесса нитридизации сапфировой подложки, благодаря которому удается достичь эффективного рассогласования параметров решеток AlN и сапфира $\sim 13\%$. Подробно этап нитридизации был рассмотрен в работах [6–8]. Опираясь на результаты данные исследования, нитридизация проводилась в течение 10 мин при температуре 850°C в потоке аммиака $25\text{ н.см}^3/\text{мин}$. После процесса нитридизации на подложке формировался зародышевый слой AlN толщиной 20 нм при температуре подложки 950°C с использованием низких потоков элементов III и V групп. Далее для уменьшения плотности дислокаций следовал рост буферного слоя AlN толщиной 200–300 нм при той же температуре подложки со скоростью роста $0.3\text{ мкм}/\text{час}$. Слои $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, выращенные на буферном слое AlN, синтезировались при температуре подложки 870°C и потоке аммиака $150\text{ н.см}^3/\text{мин}$ при скорости

роста 1 мкм/час. Легирование проводилось либо Si с помощью термического разложения моносилана, либо Mg испарением металла из эффузионной ячейки.

В данной работе были исследованы образцы двух типов. Образцы первого типа имели $p-n$ -переход $p-Al_{0.1}Ga_{0.9}N/n-Al_{0.1}Ga_{0.9}N$, имитирующий работу фотодетектора. Исследуемый слой n -типа толщиной ≈ 500 нм был выращен на буферном слое AlN, а после него был сформирован слой p -типа толщиной 1500 нм. Образцы второго типа содержали одиночный слой $n-Al_{0.1}Ga_{0.9}N$ толщиной 2000 нм. Слои n -типа имели концентрацию электронов $n = 2.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Для сравнения были исследованы слои $n-GaN$, выращенные в аналогичных условиях.

Следует отметить, что режим трехмерного роста, наблюдаемый во время роста GaN при температуре подложки 870°C и потоке аммиака $150 \text{ н.см}^3/\text{мин}$ отличался от 2D планарного роста, наблюдаемого при добавлении Al в тех же условиях (рис. 1). Из рис. 1 видно, что 3D-точечная ДБЭО картина при росте GaN (рис. 1, *a*) заметно отличается от 2D-штриховой ДБЭО картины с рефlekсами в форме вытянутых тяжей (рис. 1, *b*) для структуры $Al_{0.1}Ga_{0.9}N$. Дополнительным доказательством сохранения режима планарного роста слоя $Al_{0.1}Ga_{0.9}N$ является появление характерной реконструкции 2×2 на поверхности при послеростовом охлаждении. Качественно подобное поведение в процессе роста наблюдалось в [4,5].

Данное наблюдение хорошо согласуется с изображениями поверхности, полученными с помощью метода атомно-силовой микроскопии (АСМ). Измерения проводились на атомно-силовом микроскопе Solver P-47H (NT MDT), предназначенном для измерения шероховатости поверхности. Исследование морфологии поверхности производилось в полуконтактном режиме, обеспечивающем вертикальное разрешение микроскопа, равное 0.05 нм. Изображение поверхности структуры GaN 5×5 мкм (рис. 1, *c*), характеризуется малой средней площадью (0.7 мкм^2) шестигранных зерен, границы которых представляют собой линии сшивки гексагональных столбов выращенного материала, при величине среднеквадратичного значения шероховатости поверхности 13.4 нм. Для AlGaN площадь зерен оказалась в 25 раз больше, а среднеквадратичное значение шероховатости поверхности составило 4.8 нм (рис. 1, *d*).

2.2. Методы анализа

2.2.1. Спектроскопия фототока. Для измерения диффузионной длины (L) неосновных носителей, как правило, применяется варьирование расстояния, на которое носителям необходимо продиффундировать от точки генерации до области сбора тока, например, $p-n$ -перехода, или области рекомбинации, в качестве которой может выступать поверхность образца. В данной работе в зависимости от толщины исследуемого

слоя использовались две методики измерения величины L . Диффузионная длина в образцах с тонкими слоями с $p-n$ -переходом определялась с помощью анализа спектральной зависимости фототока, измеренного в режиме „на просвет“ при возбуждении сквозь сапфировую подложку. Для этих измерений с помощью выгравливания мезаструктур сухой плазмой на образцах формировались отдельные фотодиоды. Фототок возбуждался излучением ксеноновой лампы, прошедшим дифракционный монохроматор, и регистрировался методом синхронного детектирования. Диаметр области возбуждения был равен ≈ 100 мкм, плотность мощности не превышала 100 мкВт/см^2 . Анализ экспериментальных спектров фототока был выполнен в рамках стандартной диффузионной модели носителей для однородных слоев (см. [9–11]). Так как диаметр пятна от светового возбуждения был гораздо больше толщины исследуемого слоя (d) и диффузионной длины (L), уравнение диффузии сводится к одномерному. Концентрация неравновесных неосновных носителей (дырок) считалась малой по сравнению с концентрацией основных носителей — электронов. Электрическое поле в слое считалось незначительным, поэтому дрейф носителей не был принят во внимание. В расчете также не учитывалось изменение ширины зон и другие потенциальные последствия неоднородностей. В качестве эффективного стока для неосновных носителей был принят $p-n$ -переход, т.е. концентрация дырок около $p-n$ -перехода считалась равной нулю. Решение для фототока (I_{PC}) при возбуждении монохроматическим излучением света имеет вид:

$$I_{PC}(d) = \alpha DC_0 e^{-\alpha d} + \frac{D}{L} (C_1 e^{-d/L} - C_2 e^{d/L}), \quad (1)$$

где α — коэффициент поглощения возбуждающего света, D — коэффициент диффузии, а коэффициенты C_0 , C_1 и C_2 определяются следующим образом:

$$C_0 = \frac{\alpha e \tau (1 - R) I_0}{1 - \alpha^2 L^2},$$

$$C_1 = -C_0 \frac{\frac{SL}{D} + \alpha L - \left(\frac{SL}{D} - 1\right) e^{-\alpha d - \frac{d}{L}}}{\frac{SL}{D} (1 - e^{-2d/L}) + (1 + e^{-2d/L})},$$

$$C_2 = C_0 \frac{\left(\frac{SL}{D} + \alpha L\right) e^{-2d/L} - \left(\frac{SL}{D} + 1\right) e^{-\alpha d(-d/L)}}{\frac{SL}{D} (1 - e^{-2d/L}) + (1 + e^{-2d/L})}. \quad (2)$$

Здесь e — заряд электрона, τ — время жизни неосновных носителей, R — коэффициент отражения образца, I_0 — плотность возбужденных фотонов, S — скорость рекомбинации на границе раздела буфера AlN и исследуемого слоя гетероструктуры.

Соотношение (1) описывает ток, генерируемый при поглощении возбуждаемого излучения в n -области фотодиода. Второй составной частью от общего фототока является ток, генерируемый в p -слое при поглощении

света, прошедшего n -слоем. Анализ показал, однако, что в нашем случае наблюдается незначительное влияние этого дополнительного тока на спектр фототока и результаты оценки L . Поэтому мы не будем учитывать генерацию фототока в режиме отражения в p -области фото диода.

2.2.2. Метод тока, наведенного электронным пучком. В образцах с более толстыми слоями фототок в режиме „на просвет“ (см. выражение (1)) становится слишком малым, поэтому измерения диффузионной длины дырок в этом случае выполнялись методом тока, наведенного электронным пучком (ЕВІС), пригодным для измерения L в субмикронном диапазоне [12,13]. Для этого на поверхности исследуемого образца формировался полупрозрачный металлический барьер Шоттки, облучаемый электронным пучком в электронном микроскопе. При этом в приповерхностной области образца генерируются электронно-дырочные пары. Часть неравновесных носителей, достигших в ходе диффузии области пространственного заряда барьера Шоттки, создает ток во внешней цепи. Величина тока определяется геометрией образца и пространственным распределением темпов генерации электронно-дырочных пар. Это позволяет определять параметры исследуемого слоя, включая диффузионную длину неосновных носителей. С этой целью энергия электронного пучка E_B варьировалась для изменения глубины, на которой происходит генерация носителей заряда. Для определения L мы моделировали экспериментальные зависимости коэффициента сбора носителей $\beta = I_{\text{ЕВІС}} E_i / I_B E_B \chi$, где I_B — ток через барьер Шоттки, E_i — средняя энергия образования электронно-дырочной пары, χ — средний коэффициент поглощения энергии пучка. Для образца с толщиной, значительно большей L , ток может быть вычислен как:

$$I_{\text{ЕВІС}} = e \left\{ \int_{t_m}^W h(z) dz + \int_W^{\infty} h(z) \exp[-(z-W)/L] dz \right\}, \quad (3)$$

где z — глубина, отсчитываемая от поверхности, $h(z)$ описывает зависимость скорости генерации электронно-дырочных пар от глубины, t_m — толщина металла в барьере Шоттки, W — толщина области пространственного заряда. Для структур с большой толщиной барьера Шоттки зависимость $h(z)$ была рассчитана методом Монте-Карло с помощью программы „Казино“ [14] с учетом электронного рассеяния в слое металла. Как было показано в [12], для GaN зависимость $h(z)$ может быть аппроксимирована соотношением

$$h(z) = \frac{3.207}{R_{\text{Beth}}} \exp \left\{ -A \left(\frac{z}{R_{\text{Beth}}} - 0.11 \right)^2 \right\}, \quad (4)$$

где R_{Beth} (мкм) = $0.0132 E_B$ (кэВ) $^{1.75}$ — пробег Бете для электронов, т.е. средняя протяженность электрон-

ных траекторий, а постоянные $A = 42.8$ или 16.5 для $z < 0.11 R_{\text{Beth}}$ или $z > 0.11 R_{\text{Beth}}$ соответственно. Для твердого раствора AlGaN в данном исследовании нами были взяты значения $h(z)$, рассчитанные для GaN.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 2 приведены экспериментальные и теоретические спектры фототока, генерируемого в p - n -гетероструктуре с номинальной толщиной n -слоя 485 нм и концентрацией свободных носителей $n = 2.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ при возбуждении сквозь подложку сапфира. Спектр фототока состоит из максимума на длине волны 345 нм, который переходит в более коротковолновое плато с относительной амплитудой $\approx 10\%$. Спектры коэффициента поглощения $\alpha(\lambda)$, необходимые для расчета модельных зависимостей, в соответствии с отношениями (1) и (2), были получены из спектров пропускания в той же области образца.

Значения диффузионной длины дырок, использованные в подгонке, указаны на рисунке. Экспериментальные данные лучше всего описываются кривой, рассчитанной для $L = 125$ нм. Значение скорости рекомбинации S на внешней границе слоя в данном случае не играет существенной роли, поскольку для отношения $d/L \approx 4$ вклад фототока носителей, генерируемых вблизи границы, мал, поэтому S определена быть не может.

Для образцов n -типа с толщиной слоя выше 500 нм мы использовали технику ЕВІС с применением сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-840A. На рис. 3 показаны данные ЕВІС, полученные на пленке толщиной 2 мкм, с тем же уровнем легирования. Экспериментальные данные наилучшим образом

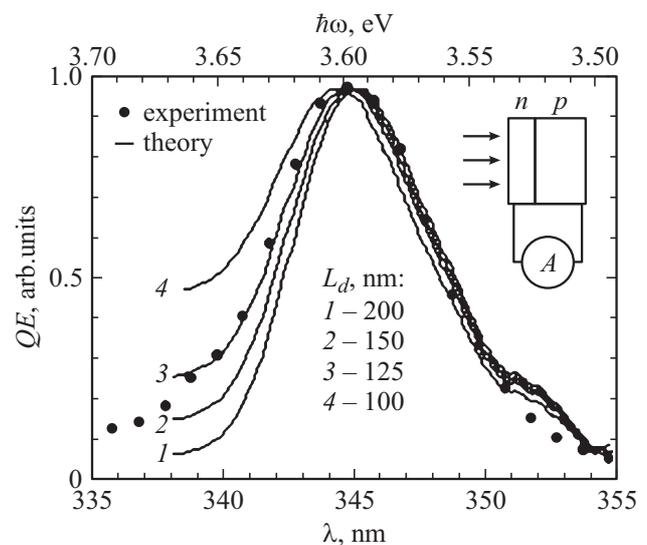


Рис. 2. Экспериментальные и теоретические спектры фототока для p - n -гетероструктуры с толщиной n -слоя 485 нм. На вставке показана геометрия возбуждения.

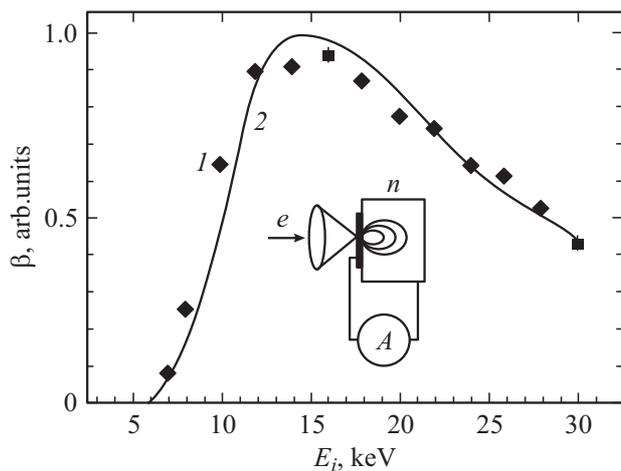


Рис. 3. Экспериментальная (1) и теоретическая (2) EBIC зависимости от энергии электронного пучка для слоя толщиной 2 мкм. На вставке показана геометрия возбуждения.

описываются теоретической кривой, рассчитанной для $L = 150$ нм. Это значение совпадает в пределах ошибки аппроксимации с результатом оптического измерения, что показывает, что увеличения L в более толстых пленках не наблюдается. В отличие от этого, образцы пленок GaN демонстрируют значения L , близкие к 40 нм. Это показывает, что твердые растворы AlGaN могут быть использованы для увеличения длины диффузии неосновных носителей в нитридных пленках.

4. Заключение

В работе методами спектра фототока и тока, наведенного электронным пучком, выполнено исследование диффузионной длины неосновных носителей — дырок в структуре $n-Al_{0.1}Ga_{0.9}N$, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии в потоке аммиака на подложках (0001) сапфира. Результаты показали, что диффузионная длина дырок в пленках $n-AlGaN$, легированных до $n \approx 2.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, при комнатной температуре составляет 125–150 нм, что в 3–4 раза больше, чем в слоях GaN, выращенными в аналогичных условиях. Полученный результат может быть связан с большими латеральными размерами растущих гексагональных колонн в слоях AlGaN. Увеличения длины диффузии дырок в более толстых пленках не наблюдается, пленки толщиной до 2 мкм не показали значительного увеличения диффузионной длины дырок по сравнению с более тонкими образцами.

Данная работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 14-02-00033 и № 14-02-91371) и Министерства образования и науки Российской Федерации (договор № RFMEFI57814X0062).

Измерения шероховатости поверхности проведены на оборудовании ЦКП „Наноструктуры“.

Список литературы

- [1] Z.Z. Bandic, P.M. Bridger, E.C. Piquette, T.C. McGill. *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 3276 (1998).
- [2] G. Moldovan, P. Kazemiana, P.R. Edwardsb, V.K.S. Ongc, O. Kurniawanc, C.J. Humphreys. *Ultramicroscopy*, **107**, 382 (2007).
- [3] K. Kumakura, T. Makimoto, N. Kobayashi, T. Hashizume, T. Fukui, H. Hasegawa. *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 052105 (2005).
- [4] T. Sugiyama, D. Iida, T. Yasuda, M. Iwaya, T. Takeuchi, S. Kamiyama, I. Akasaki. *Appl. Phys. Express*, **6**, 121002 (2013)
- [5] M. Iwaya, D. Iida, T. Sugiyama, T. Takeuchi, S. Kamiyama, I. Akasaki. *5th Int. Symp. on Growth of III-Nitrides* (Atlanta, USA, 2014) P. 36, report H3.
- [6] K.S. Zhuravlev, T.V. Malin, V.G. Mansurov, N.N. Novikova, V.A. Yakovlev. *Phys. Status Solidi C*, **10**, 377 (2013).
- [7] N.N. Novikova, E.A. Vinogradov, V.A. Yakovlev, T.V. Malin, V.G. Mansurov, K.S. Zhuravlev. *Surf. Coat. Technol.*, **227**, 58 (2013).
- [8] T.V. Malin, V.G. Mansurov, Y.G. Galitsyn, K.S. Zhuravlev. *Phys. Status Solidi C*, **11**, 613 (2014).
- [9] G.W. 't Hooft, C. van Opdorp. *J. Appl. Phys.*, **60**, 1065 (1986).
- [10] T. Ota, K. Oe, M. Yamaguchi. *J. Appl. Phys.*, **46**, 3674 (1975).
- [11] G. Hao, X. Chen, B. Chang, X. Fua, Y. Zhang, M. Yang, J. Zhang. *Optik*, **125**, 1377 (2014).
- [12] E.B. Yakimov, S.S. Borisov, S.I. Zaitsev. *Semiconductors*, **41**, 411 (2007).
- [13] E.B. Yakimov, V.V. Privezentsev. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **19**, S277 (2008).
- [14] <http://www.gel.usherbrooke.ca/casino/What.html>

Редактор А.Н. Смирнов

Increase in the diffusion length of minority carriers in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0.1$) grown by ammonia molecular beam epitaxy

*T.V. Malin**, *A.M. Gilinsky**, *V.G. Mansurov**,
*D.Yu. Protasov**, *A.S. Kozhuhov*†*, *E.B. Yakomov†*,
K.S. Zhuravlev†*

* Rzganov Institute of Semiconductor Physics,
Suberuan Branch of the Russian Academy of Sciences,
630090 Novosibirsk, Russia

+ Institute of Microelectronics Technology and High
Purity Materials, Russian Academy of Sciences,
142432 Chernogolovka, Russia

† Novosibirsk state university,
630090 Novosibirsk, Russia

Abstract The room-temperature minority carrier diffusion length in $n\text{-Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ grown by ammonia molecular beam epitaxy on (0001) sapphire for photodetector applications has been investigated. The measurements were performed using the spectral dependence of the photocurrent detected by the built-in p - n -junction on thinner layer samples, and by the electron beam induced current technique on films of up to $2\mu\text{m}$ in thickness. The results show that the hole diffusion length in $n\text{-AlGaN}$ films amounts to 125–150 nm, which is by 3–4 times larger than that in GaN films grown under similar growth conditions. This result can be associated with large lateral dimensions of the growing hexagonal columns in the AlGaN layers. The thicker films do not show a considerable improvement in the hole diffusion length value.