

## Фотоэлектрические свойства пористых гетероструктур GaN/SiC

© М.Г. Мынбаева<sup>¶</sup>, А.А. Ситникова, К.Д. Мынбаев

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

(Получена 30 марта 2011 г. Принята к печати 11 апреля 2011 г.)

Исследована природа фотопроводимости, возникающей в пористых структурах, сформированных анодизацией гетероструктур GaN/SiC. На основании сопоставления фотоэлектрических, оптических, электрических и структурных свойств исходных и анодированных гетероструктур показано, что данный эффект обусловлен наличием зарядовых состояний на границе раздела между GaN и SiC, специфичных для примененных условий анодизации.

Пористые полупроводники зачастую оказываются хорошими „модельными“ объектами для исследования фундаментальных физических эффектов и свойств материалов (см., например, [1]). Так, они предоставляют широкие возможности для изучения транспорта фотовозбужденных носителей в материалах с высокой плотностью состояний, ассоциированных с внутренними поверхностями [2–4]. В ряде случаев захват носителей на подобные состояния может приводить к усилению фототоота, что представляет и практический интерес [4,5].

В данной работе сообщается об исследовании фотоэлектрических свойств пористых гетероструктур (ПГС) GaN/SiC и анализируется связь этих свойств с особенностями структуры пористых образцов. Показано, что возникновение фотопроводимости в ПГС GaN/SiC обусловлено формированием специфической „сэндвич“–структуры, где между двумя слоями пористого материала (GaN и SiC) заключен тонкий беспористый слой GaN. В результате формирования подобной структуры получены образцы, чувствительные в диапазоне длин волн 360–400 нм с отношением фототока к темновому току на уровне  $10^3$ .

Исходные образцы представляли собой эпитаксиальные слои GaN толщиной  $\sim 1$  мкм, выращенные хлорид-гидридным методом на грани (0001)Si подложек 6H-SiC *n*-типа проводимости (концентрация электронов  $\sim 10^{18}$  см<sup>-3</sup>) без использования буферных слоев [6]. Пористая структура создавалась анодизацией 0.5 площади образцов в водном растворе HF при плотностях тока  $j = 10\text{--}20$  мА/см<sup>2</sup> в течение 1–10 мин [7].

Для фотоэлектрических измерений формировались контакты из Ni со стороны эпитаксиального слоя и контакты In/Ga к подложке SiC. При исследовании фототоота на анодированной и исходной частях образцов (возбуждение со стороны эпитаксиального слоя светом Хе–Hg-лампы) к Ni-контактам прикладывалось смещение +3.1 В, что соответствовало измерениям в режиме фотопроводимости (ФП). Сигнал регистрировался усилителем постоянного тока. Спектры записывались при сканировании со скоростью 0.0033 нм/с.

Фотоотвот наблюдался только от пористой части гетероструктур. На рис. 1, *a* представлены спектры ФП,

записанные при температуре 300 К для двух ПГС, полученных при различных значениях *j*. Видно, что спектры схожи по форме и различаются лишь интенсивностью сигнала ФП. Для образца, анодированного при  $j = 20$  мА/см<sup>2</sup>, величина отношения тока через структуру при засветке в максимуме фоточувствительности к темновому току (после выдержки в темноте в течение 15 ч) составила  $\sim 10^3$ .

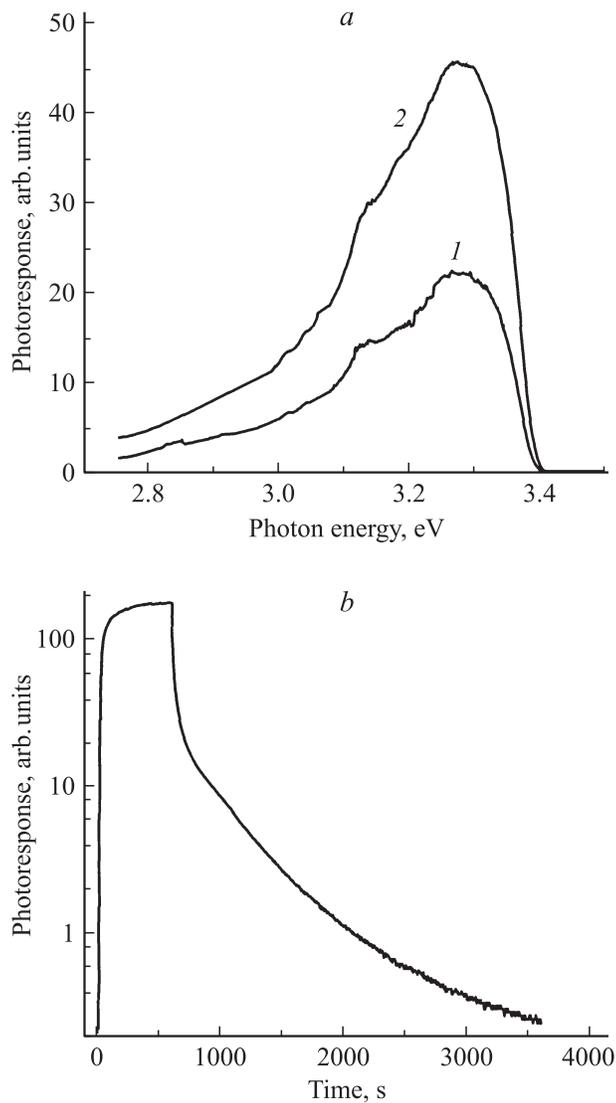
Как следует из рис. 1, *a*, ПГС проявляли фоточувствительность при освещении с энергией фотонов, заметно меньшей, чем ширина запрещенной зоны  $E_g$  как GaN, так и SiC. При увеличении энергии фотонов сигнал ФП равномерно нарастал, а когда эта энергия сравнивалась с  $E_g$  GaN, резко спадал. Таким образом, собственная ФП в слое GaN в данном случае не наблюдалась и этот слой служил фильтром, отсекавшим высокоэнергетические фотоны. В результате ПГС были фоточувствительны в диапазоне длин волн 360–400 нм.

На рис. 1, *b* представлены кривые, характеризующие нарастание и спад сигнала ФП в гетероструктуре, анодированной при  $j = 20$  мА/см<sup>2</sup>. Сигнал ФП в данном случае возбуждался светом с длиной волны 375 нм (т.е. в максимуме фоточувствительности). Нарастание сигнала может быть описано экспоненциальной функцией с двумя характерными временами  $\sim 20$  и  $\sim 135$  с соответственно. Релаксация сигнала была неэкспоненциальной, а ее время достигало нескольких часов. Таким образом, для исследованных ПГС характерна так называемая остаточная фотопроводимость, хорошо известная для многих полупроводниковых материалов [8].

Для выяснения природы ФП в ПГС GaN/SiC образцы исследовались методами оже-спектроскопии и масс-спектроскопии вторичных ионов (ВИМС), фотолюминесценции (ФЛ) и оптической спектроскопии полной проводимости (ОСПП), просвечивающей (ПЭМ) и сканирующей электронной (СЭМ) микроскопии; также измерялись вольт-амперные (ВАХ) и вольт-фарадные характеристики (ВФХ).

Исследования химического состава и примесного фона, проведенные методами оже-спектроскопии и ВИМС, не показали различий между исходными и пористыми гетероструктурами. Граница раздела эпитаксиальный слой–подложка после анодизации оставалась резкой,

<sup>¶</sup> E-mail: mgm@mail.ioffe.ru



**Рис. 1.** Спектры фотопроводимости образцов GaN/SiC, подвергнутых анодизации при плотностях тока: 10 (1) и 20 mA/cm<sup>2</sup> (2) (a), а также нарастание и спад сигнала ФП структуры GaN/SiC после анодизации при  $j = 20$  mA/cm<sup>2</sup> (b).

равномерность распределения основных компонент по толщине слоя сохранялась.

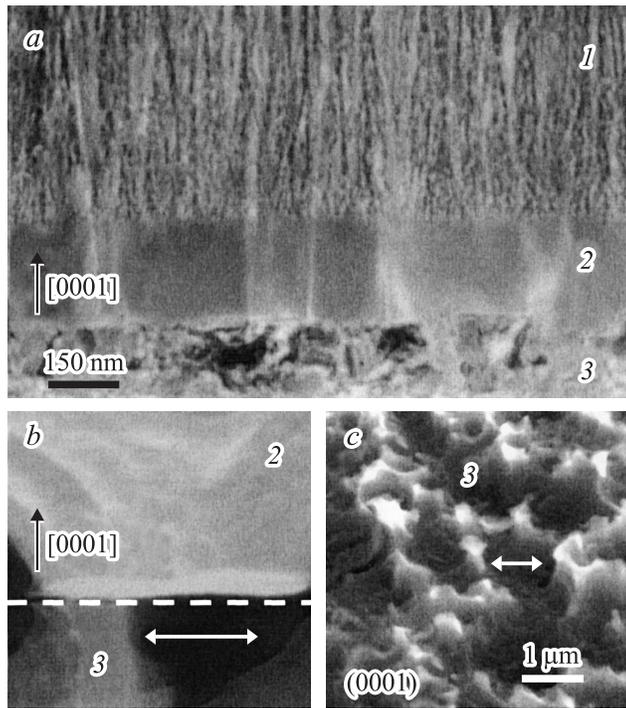
Исследование фотолюминесценции также не выявило различий в дефектной структуре исходных и пористых гетероструктур. Фотолюминесценция возбуждалась на длине волны 325 нм He–Cd-лазером. При 300 К спектры ФЛ содержали красную линию с максимумом, соответствующим  $E_g$  GaN ( $\sim 3.4$  эВ) и линию „желтой“ люминесценции с максимумом при  $\sim 2.25$  эВ. В низкотемпературных спектрах ФЛ (10 и 77 К) присутствовали линии, характерные для рекомбинации в GaN связанного экситона и донорно-акцепторных пар с фоновыми репликами. Интенсивность красной линии ФЛ после анодизации несколько уменьшилась относительно линий желтой (300 К) и донорно-акцепторной (10 и 77 К) люминесценции.

Аналогичное подавление краевого пика после анодизации гетероструктур наблюдалось и по данным ОСПП, сигнал которой возбуждался Хе–Hg-лампой. В спектрах исходных образцов доминировал краевой пик с максимумом при  $\sim 3.38$  эВ (300 К), а после анодизации — пики от глубоких центров. Темновая проводимость ПГС была меньше, чем исходных гетероструктур, а амплитуда сигнала ОСПП — больше.

Исследования ВАХ показали, что сопротивление гетероструктур после анодизации увеличилось примерно на два порядка; кроме того, в результате анодизации происходило формирование потенциального барьера. В ПГС наблюдался фотовольтаический эффект: при засветке возникала фотоэдс со знаком „плюс“ на контакте к эпитаксиальному слою (при измерении ФП приложенным к образцу прямым смещением этот эффект намеренно сводился к нулю). В то же время, по данным ВФХ, концентрация ионизованных примесей после анодизации в приповерхностном слое GaN толщиной  $\sim 300$  нм уменьшилась не более чем в 2 раза (исходное значение  $\sim 10^{17}$  см<sup>-3</sup>), что много меньше изменения общего сопротивления гетероструктур по данным ВАХ.

Наблюдавшиеся особенности фотоэлектрических свойств ПГС GaN/SiC хорошо укладывались в рамки представлений о ФП, обусловленной присутствием ловушек для фотовозбужденных носителей [8]. Наличие локализованных состояний на стенках пор и их влияние на транспорт носителей изучалось в пористом SiC [3,9,10]. Однако на пористых структурах, полученных нами анодизацией монокристаллических (объемных) образцов как SiC, так и GaN, не наблюдалось фотоответа. Таким образом, совокупность полученных экспериментальных данных указывала на то, что дефекты, ответственные за ФП анодированных гетероструктур GaN/SiC, обусловлены особенностями области гетерограницы, возникшими в результате формирования пористой структуры. При этом следует отметить, что наблюдавшиеся времена релаксации ФП (рис. 1, b) в целом характерны для GaN, но не для SiC, где релаксация обычно происходит в течение нескольких секунд [8].

Для проверки этого предположения были проведены исследования границы раздела исходных и анодированных гетероструктур методами ПЭМ и СЭМ. Данные ПЭМ показали, что в анодированных образцах формирование пор происходит не только в слое GaN, но и в подложке SiC. Кроме того, пористые слои GaN и SiC были разделены промежуточным слоем беспористого GaN (этот результат был подтвержден исследованиями, проведенными независимо в ФТИ им. А.Ф. Иоффе и University at Stony Brook, США). На рис. 2, a представлено ПЭМ-изображение поперечного сечения ПГС, полученной анодизацией при  $j = 20$  mA/cm<sup>2</sup>. В верхней части изображения виден пористый слой (1), сформировавшийся в эпитаксиальном слое, в нижней части — область (2) эпитаксиального слоя, не содержащая пор, примыкающая к гетерогранице (3). Толщина пористого



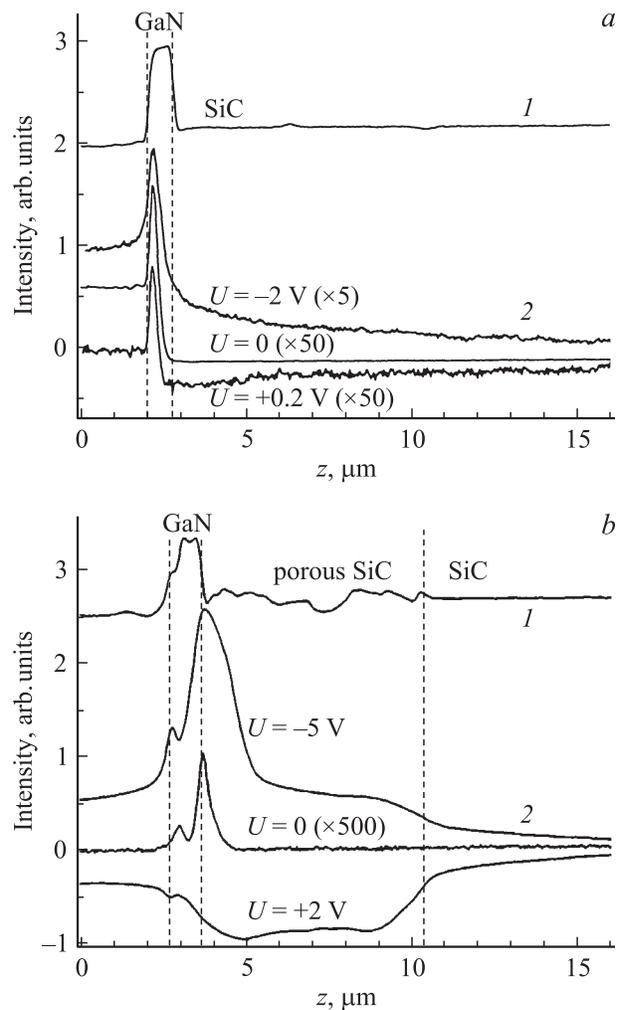
**Рис. 2.** ПЭМ- (*a*) и СЭМ- (*b*) изображения поперечного сечения ПГС GaN/SiC; *c* — СЭМ-изображение пористого слоя в подложке SiC в плоскости гетерограницы, полученное после отслаивания эпитаксиального слоя GaN. 1, 2, 3 — слои пористого GaN, беспористого GaN и пористого SiC соответственно. *b* — штриховая линия — граница раздела „беспористый GaN–пористый SiC“. *b, c* — двойными стрелками обозначены пространственные нарушения сплошности гетерограницы со стороны пористого слоя в подложке SiC.

слоя, сформировавшегося в подложке SiC, для данного образца составила  $\sim 7$  мкм. При этом, как видно из рис. 2, *b, c*, со стороны пористого слоя в SiC образовались пространственные нарушения сплошности сопряжения подложки и эпитаксиального слоя, что привело к формированию в области гетерограницы локальных областей свободного объема (отмечены стрелками). Наличие в исследованных в данной работе ПГС области „беспористый GaN/пористый SiC“ определяется, очевидно, условиями их формирования, поскольку при использовании меньших токов анодизации на границе раздела GaN и SiC подобной особенности не наблюдается [7].

Исследования области гетерограницы в исходных и анодированных гетероструктурах методом СЭМ проводились в режиме тока, наведенного электронным лучом (ТНЭЛ), и в режиме отраженных электронов (ОЭ). Интенсивности соответствующих сигналов вдоль сколов (координата  $z$ ) исходного и анодированного образцов представлены на рис. 3. Для исходного образца характерным оказалось лишь наличие барьера металл–полупроводник на контакте к эпитаксиальному слою (рис. 3, *a*). Вид кривых ТНЭЛ при приложении прямого и обратного смещения  $U$  не изменялся. Для

ПГС величина барьера металл–полупроводник была существенно меньше, при этом измерения ТНЭЛ показали, что в пористой структуре в отсутствие смещения возникает барьер на границе „беспористый GaN/пористый SiC“. Этот барьер, очевидно, и ответствен за наблюдавшийся фотовольтаический эффект. Высота барьера и полярность потенциала зависели от знака приложенного смещения. Кроме того, небольшое количество „медленных“ зарядовых состояний было зафиксировано на границе пористого и непористого SiC.

Таким образом, можно сделать вывод, что появление ФП в исследованных ПГС определялось режимом анодизации, обусловившим возникновение специфических структурных особенностей на гетерогранице и связанных с ними электрически активных центров. Возможно, что эти центры связаны с поляризационными зарядами, характерными для гетерограницы GaN/SiC [11]. Следует отметить, что в гетероструктурах, полученных наращиванием эпитаксиального слоя GaN на подложках пори-



**Рис. 3.** Сигнал СЭМ в режимах отраженных электронов (1) и тока, наведенного электронным лучом, (2) от исходной гетероструктуры GaN/SiC (*a*) и ПГС, полученной анодизацией при  $j = 10 \text{ mA/cm}^2$  (*b*).

стого SiC, ФП не наблюдалась. Это можно объяснить тем, что в подобных гетероструктурах граница раздела не имела нарушений сплошности в области сопряжения эпитаксиальный слой/подложка благодаря наличию на поверхности SiC „скин“-слоя [7].

Предположение о причинах образования промежуточного беспористого слоя GaN в ПГС GaN/SiC может быть сделано на основе общих представлений о структурных преобразованиях в пористых средах в условиях внешних воздействий. Так, для слоистых структур, содержащих поры различного размера, внешние воздействия (например, напряжения) могут приводить к возникновению эффекта самоорганизации пористой структуры путем перераспределения пор между слоями, содержащими поры, различающиеся по диаметру [12]. В применении к рассматриваемой гетерогранице это означает диссоциацию пор в GaN (где при одном и том же значении  $j$  формируются поры, существенно меньшие, чем в подложке SiC) и увеличение размера пор в SiC. В результате в области гетерограницы в слое GaN образуется тонкая беспористая область, аналогичная по природе беспористому „скин“-слою на поверхности анодированного SiC. Движущей силой для этого эффекта могут служить действующие остаточные напряжения несоответствия, обусловленные рассогласованием параметров решетки и коэффициентов термического расширения GaN и SiC. Релаксация этих напряжений в процессе анодизации оказывает заметное влияние на характер формирующейся пористой структуры в ПГС GaN/SiC [13].

Таким образом, нами исследованы фотоэлектрические свойства пористых гетероструктур GaN/SiC и показано, что их специфика обусловлена наличием зарядовых состояний, возникающих в области гетерограницы. Установлено, что в результате анодизации на границе раздела эпитаксиального слоя GaN и подложки SiC образуются пространственные неоднородности, ответственные за возникновение ловушек для генерированных светом носителей. Особенностью ФП в исследованных образцах можно считать то, что она определяется эффектами не на гетерофазной границе, как в случае пористого кремния [14,15], а на границе раздела между двумя полупроводниками, один из которых имеет пористую структуру.

Авторы благодарны Г.А. Онушкину, В.А. Соловьеву, С.Ю. Карпову, Y. Koshka, P. Gouma и S.R. Smith за помощь в характеристике образцов и полезные обсуждения.

## Список литературы

- [1] В.И. Пунегов, А.А. Ломов. Письма ЖТФ, **36** (3), 60 (2010).
- [2] B. Unal, S.C. Bayliss, D.T. Clarke. J. Appl. Phys., **87**, 3547 (2000).
- [3] Л.П. Казакова, М.Г. Мынбаева, К.Д. Мынбаев. ФТП, **38**, 118 (2004).

- [4] X.Y. Guo, T.L. Williamson, P.W. Bohn. Solid State Commun, **140**, 159 (2006).
- [5] M. Mynbaeva, N. Bazhenov, K. Mynbaev, V. Evstropov, S.E. Sadow, Y. Koshka, Y. Melnik. Phys. Status Solidi (B), **228**, 589 (2001).
- [6] A.E. Nikolaev, I. Nikitina, A. Zubrilov, M. Mynbaeva, Yu. Melnik, V. Dmitriev. MRS Int. J. Nitride Semicond. Res., **5S1**, W6 (2000).
- [7] M.G. Mynbaeva, K.D. Mynbaev, D.V. Tsvetkov. In: *Porous Silicon Carbide and Gallium Nitride: Epitaxy, Catalysis, and Biotechnology Application*, ed. by R.M. Feenstra and C.E.C. Wood (Chichester, John Wiley and Sons, 2008). p. 171.
- [8] S. Ghosh. Phase Transit., **77**, 791 (2004).
- [9] P.A. Ivanov, M.G. Mynbaeva, S.E. Sadow. Semicond. Sci. Technol., **19**, 319 (2004).
- [10] D.C. Look, Z-Q. Fang, S. Soloviev, T.S. Sudarshan, J.J. Boeckl. Phys. Rev. B, **69**, 195 205 (2004).
- [11] L. Liu, J.H. Edgar. Mat. Sci. Eng. R, **37**, 61 (2002).
- [12] П.Г. Черемской, В.В. Слезов, В.И. Бетехтин. *Поры в твердом теле* (М., Энергоатомиздат, 1990) с. 274.
- [13] M.G. Mynbaeva, K.D. Mynbaev, A. Sarua, M. Kuball. Semicond. Sci. Technol., **20**, 50 (2005).
- [14] Е.В. Астрова, А.А. Лебедев, А.Д. Ременюк, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. ФТП, **31**, 159 (1997).
- [15] Д.Г. Яркин. ФТП, **33**, 211 (1999).

Редактор Л.В. Шаронова

## Photoelectrical properties of porous GaN/SiC structures

M.G. Mynbaeva, A.A. Sitnikova, K.D. Mynbaev

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

**Abstract** The origin of photoconductivity, which appears in porous structures formed by anodization of GaN/SiC heterostructures, is studied. By comparing photoelectrical, optical, electrical and structural properties of initial and anodized heterostructures it is shown that the appearance of photoresponse is caused by formation of charged states at GaN/SiC interface, which is specific for the anodization conditions used.