

А.Є. БЕЛЯЄВ,¹ М.І. КЛЮЙ,¹ Р.В. КОНАКОВА,¹ А.М. ЛУК'ЯНОВ,¹
Ю.М. СВЕШНІКОВ,² А.М. КЛЮЙ³

¹ Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України
(Просп. Науки, 41, Київ 03028; e-mail: klyui@isp.kiev.ua)

² ЗАО "Елма-Малахіт"
(Зеленоград, Росія)

³ Київський національний університет ім. Тараса Шевченка
(Просп. Академіка Глушкова, 2, Київ 03022)

ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕПІТАКСІЙНИХ ПЛІВОК GaN, ЩО ПЕРЕБУВАЛИ ПІД ДІЄЮ МІКРОХВИЛЬОВОГО ОПРОМІНЕННЯ

УДК 538.958

Досліджено вплив мікрохвильових обробок (МХО) на оптичні властивості епітаксійних плівок GaN гексагональної модифікації. Для діагностики рівня внутрішніх механічних напружень і структурної досконалості тонкого приповерхневого шару плівки використовувався метод електровідбивання (ЕВ). Спектри ЕВ вимірювалися в області локалізації перших прямих зона-зонних переходів. Показано, що внаслідок МХО в опромінених плівках спостерігається релаксація внутрішніх механічних напружень і поліпшення структурної досконалості приповерхневого шару. Запропоновано механізм виявлених ефектів, що враховує резонансні ефекти і локальний розігрів дефектних областей плівки.

Ключові слова: нітрид галію, епітаксійна плівка, електровідбивання, мікрохвильова обробка, параметр уширення, внутрішня деформація.

1. Вступ

Епітаксійні плівки на основі матеріалів $A^{III}B^V$, зокрема, III-нітридів (GaN, AlN, BN), інтенсивно використовуються в сучасній мікро-, нано- та оптоелектроніці при виробництві широкого класу приладів [1–3]. Плівки нітриду галію найбільш успішно застосовуються для виготовлення світлодіодів та лазерних діодів для короткохвильової області спектра [1], НВЧ і високотемпературних приладів [2, 3]. У всіх випадках невід'ємною частиною технологічного процесу виробництва є різні обробки або самих плівок, або приладів в цілому. Очевидно, що дослідження впливу обробок на властивості плівок є важливим і актуальним завданням, оскільки знання механізмів модифікації властивостей плівок дозволяє прогнозувати параметри приладів на їх основі. Серед активних обробок плівок GaN найбільш широко застосовуються термічні відпали (швидкі і довготривалі) [4, 5], плазмові, хімічні і фотохімічні обробки [6–8]. Вплив

проникаючої радіації (наприклад, γ -опромінення) найчастіше розглядається не як складова частина технологічного процесу виготовлення приладів, а скоріше як можливий чинник їх деградації. З іншого боку, в роботах [9, 10] було показано, що γ -опромінення може приводити і до поліпшення властивостей епітаксійних плівок GaN та структур на їх основі.

Що стосується мікрохвильових обробок (МХО), то вони успішно застосовуються для поліпшення якості контактів до GaN [11] і для високотемпературної активації акцепторної домішки (наприклад, Mg) в GaN, введеної або в процесі вирощування [12], або подальшою іонною імплантацією [13]. При цьому, на думку автора [14], МХО є єдиним методом, що дозволяє реалізувати високотемпературні обробки при екстремально високих швидкостях росту і спаду температури, що є недосяжним під час використання звичайного швидкого термічного відпалу. В цьому випадку використовуються установки МХО на основі потужних гіротронов, що дозволяють досягти високих густин потужності опромінення [14]. У той самий час, раніше було показано, що МХО малої потужності також здатна

© А.Є. БЕЛЯЄВ, М.І. КЛЮЙ, Р.В. КОНАКОВА,
А.М. ЛУК'ЯНОВ, Ю.М. СВЕШНІКОВ,
А.М. КЛЮЙ, 2014

істотно впливати на властивості плівок кремнію [15] і плівок $A^{III}B^V$, а також приладових структур на їх основі [16, 17].

У зв'язку з цим, метою даної роботи було вивчення впливу МХО малої потужності на оптичні властивості тонкого приповерхневого шару епітаксійних плівок GaN.

2. Експеримент

Для досліджень використовувалися плівки GaN *n*-типу провідності (леговані кремнієм з концентрацією $\sim 1-3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$), осаджені методом МОС-гідридної епітаксії на поверхню (001) підкладок Al_2O_3 . Товщина плівок становила 1 мкм.

Для МХО використовувалося НВЧ-випромінювання частотою 2,45 ГГц. Джерелом випромінювання виступав магнетрон з питомою вихідною потужністю $1,5 \text{ Вт/см}^2$. МХО проводилася в робочій камері магнетрона на повітрі у вільному просторі. МХО проводилися поетапно з поступовим збільшенням часу опромінення. Сумарний час МХО становив 5, 10, 20 і 30 секунд.

Після кожного етапу опромінення вимірювалися спектри електровідбивання (ЕВ) в діапазоні довжин хвиль 350–380 нм (3,35–3,45 еВ) з роздільною здатністю $\pm 0,001 \text{ еВ}$. Спектри ЕВ вимірювалися на автоматизованій установці на базі дифракційного спектрометра МДР-23. Омичний контакт до GaN створювався напленням плівки титану товщиною 100 нм з подальшим її відпаленням при температурі 700°C та напленням плівки золота (100 нм). В ролі фронтального контакту використовувався розчин KCl в дистильованій воді. Електричне поле прикладалося до зразка в електrolітичній комірці з еталонним платиновим електродом. У гексагональному GaN існує спінобитальне розщеплення валентної зони поблизу краю поглинання в точці Г зони Бріллюена [9, 18, 19]. Тому, сигнал ЕВ формують три основних міжзонних переходи, які, зазвичай, позначають А, В і С. Для інтерпретації спектрів була використана модель ЕВ із трьома прямими переходами, а параметри спектрів ЕВ визначалися в результаті підгонки отриманих експериментальних спектрів теоретичними, як це зазвичай робиться для інтерпретації результатів вимірювань, виконаних методом модуляційної спектроскопії [9, 18, 19].

3. Результати та їх обговорення

Відзначимо, що згідно з результатами, представленими в [20] і, враховуючи провідність досліджених плівок, глибина проникнення мікрохвильового електромагнітного поля на кілька порядків перевищує товщину плівок. Тому, розподіл потужності по товщині плівки можна вважати однорідним. Важливим фактом також необхідно вважати низьку температуру зразка в процесі МХО, що зумовлено вибраними режимами МХО.

Спектри ЕВ плівки GaN до і після МХО наведені на рис. 1. Символами зображені експериментальні дані, суцільними лініями – результати теоретичного моделювання (підгонки). З рис. 1 видно, що при малих часах МХО, істотних змін у спектрах ЕВ, крім незначних зсувів піків в короткохвильову область спектра, не спостерігається (спектри 2, 3 на рис. 1). У той самий час, збільшення часу обробки до 20 і 30 секунд призводить до помітного зсуву спектра ЕВ в бік менших енергій (спектри 4, 5 на рис. 1). Ці висновки прямо підтверджуються залежностями енергій екситонних переходів А, В і С, отриманих в результаті підгонки експериментальних спектрів теоретичними (рис. 2). Видно, що при часах МХО 5 і 10 с спостерігається незначне збільшення енергій переходів, а подальше збільшення часу МХО викликає зменшення енергій переходів до значень, суттєво менших від вихідних величин. Як було показано в [9] на підставі результатів, отриманих для плівки GaN

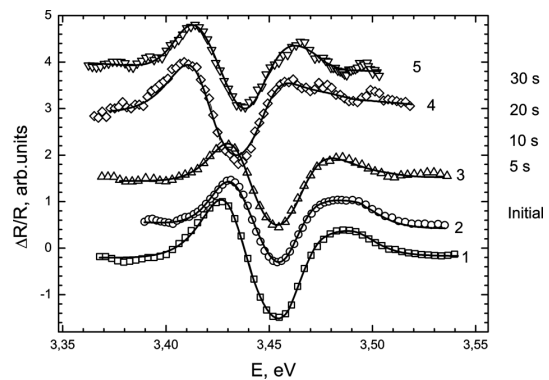


Рис. 1. Спектри ЕВ плівок GaN до і після мікрохвильової обробки. Символи – експериментальні дані, криві – результати теоретичної підгонки: 1 – вихідний зразок; 2 – 5 – після мікрохвильового опромінення: 2 – впродовж 5 секунд; 3 – впродовж 10 секунд; 4 – впродовж 20 секунд; 5 – впродовж 30 секунд

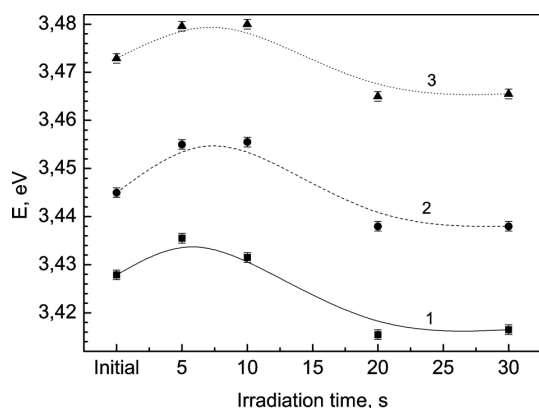


Рис. 2. Залежності енергій прямих переходів від часу мікрохвильової обробки: 1, 2, 3 – переходи А, В, С відповідно

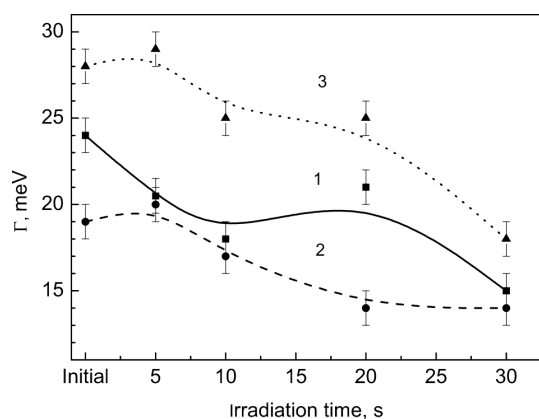


Рис. 3. Залежності параметра уширення прямих переходів від часу мікрохвильової обробки: 1, 2, 3 – переходи А, В, С відповідно

вільної від підкладки (“freestanding film”) [18], у вихідних плівках існує напруження стиснення. Отже, на перших етапах МХО ці напруження трохи збільшуються, а потім релаксують. Деяке збільшення рівня внутрішніх механічних напружень при малому часі МХО зумовлено, певно, генерацією додаткових структурних дефектів внаслідок резонансної взаємодії НВЧ електромагнітного поля з дефектною підсистемою плівки, аналогічно тому, як це спостерігалось в [16, 17]. Збільшення часу МХО приводить до розігріву і резонансної активації локальних дефектних областей, коли частота МХО збігається з власними частотами коливань дефектів [16, 17]. Внаслідок наявності градієнта механічних напружень (через значне розузгодження сталих ґратки плівки і підкладки [21]) може ма-

ти місце гетерування структурних дефектів на межі поділу плівка–підкладка. При значному ступені релаксації напружень цей ефект повинен зникати, що також спостерігається в експерименті. Зазначений механізм підтверджується результатами по залежності параметра уширення (Γ) відповідних смуг в спектрі ЕВ (рис. 3). Відзначимо, що параметр Γ безпосередньо пов’язаний зі ступенем структурної досконалості плівки. Час енергетичної релаксації збуджених світлом носіїв заряду τ , а, отже, і їх рухливість, пов’язані з параметром уширення як $\tau \sim h/\Gamma$, де h – стала Планка [9]. Таким чином, зменшення уширення переходів, спостережуване при великих часах, підтверджує запропонований вище механізм. Пояснити спостережувані ефекти чисто термічними процесами не можна. Як вже зазначалося вище, вибрані параметри МХО виключають значний розігрів зразка, в той час як для швидкого термічного відпалу дефектів у плівках GaN потрібні досить високі температури [5].

4. Висновки

Таким чином, можна зробити висновок, що МХО навіть малої потужності є перспективними для поліпшення властивостей епітаксійних плівок GaN, зокрема, для зменшення рівня механічних напружень в них і поліпшення структурної досконалості приповерхневого шару плівки. Останнє є особливо важливим в технології виробництва приладів на основі ІІІ-нітридів, оскільки плівка GaN часто виступає в ролі підкладки для подальшого епітаксійного нарощування інших плівок і властивості поверхні та приповерхневої області GaN в значній мірі визначають характеристики приладової структури в цілому [1–3, 21].

1. S. Nakamura and G. Fasol, *The Blue Laser Diode* (Springer, Berlin, 1997).
2. А.Г. Васильев, Ю.В. Колковский, Ю.А. Концевой, *НВЧ приборы и устройства на широкозонных полупроводниках* (Техносфера, Москва, 2011).
3. R. Quay, *Gallium Nitride Electronics* (Springer, Berlin, 2008).
4. Chang Bao Han, Chuan He, Xiao Bo Meng *et al.*, Opt. Express **20**, 5636 (2012).
5. Jae Hyung Yi, Chinkyoo Kim, Min Hong Kim *et al.*, J. Korean Phys. Soc. **39**, S364 (2001).
6. Z.Z. Chen, Z.X. Qin, Y.Z. Tong *et al.*, Physica B **334**, 188 (2003).

7. D.G. Kent, K.P. Lee, A.P. Zang *et al.*, Solid State Electr. **45**, 467 (2001).
8. Ming-Kwei Lee, Chen-Lin Ho, and Jia-Yi Zeng, Electrochem. Solid-State Lett. **11**, D9 (2008).
9. А.Е. Беляев, Н.И. Ключ, Р.В. Конакова и др., ФТП **46**, 317 (2012).
10. A.V. Kurakin, S.A. Vitusevich, S.V. Danylyuk *et al.*, J. Appl. Phys. **103**, 083707 (2008).
11. А.Е. Беляев, Н.С. Болтовец, С.А. Витусевич и др. ФТП **44**, 775 (2010).
12. S.G. Sundaresan, M. Murthy, M.V. Rao *et al.*, Semicond. Sci. Technol. **22**, 1151 (2007).
13. G.S. Aluri, M. Gowda, N.A. Mahadik *et al.*, J. Appl. Phys. **108**, 083103 (2010).
14. M.V. Rao, in *Advances in Induction and Microwave Heating of Mineral and Organic Materials*, edited by S. Grundas (InTech, 2011).
15. В.И. Пашков, В.А. Перевозицков, В.Д. Скупов, Письма в ЖТФ **20**, №8, 14 (1994).
16. И.Б. Ермолович, Г.В. Миленин, В.В. Миленин и др. ЖТФ **77**, №9, 71 (2007).
17. E.D. Atanassova, A.E. Belyaev, R.V. Konakova, P.M. Lytvyn, V.V. Milenin, V.F. Mitin, and V.V. Shynkarenko, *Effect of Active Actions on the Properties of Semiconductor Materials and Structures* (NTC "Institute for Single Crystals", Kharkiv, 2007).
18. Y.S. Huang, F.H. Pollak, S.S. Park *et al.*, J. Appl. Phys. **94**, 899 (2003).
19. B. Gil, O. Briot, and R.L. Aulombard, Phys. Rev. B **52**, R17028 (1995).
20. А.Е. Беляев, Е.Ф. Венгер, И.Б. Ермолович, Р.В. Конакова, П.М. Лытвин, В.В. Миленин, И.В. Прокopenko, Г.С. Свешников, Е.А. Соловьев, и Л.И. Федоренко, *Effect of Microwave and Laser Radiations on the Parameters of Semiconductor Structures* (V.E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, Kyiv, 2002).
21. *Technology of Gallium Nitride Crystal Growth*, edited by D. Ehrentauf, E. Meissner, and M. Bockowski (Springer, Berlin, 2010).

Одержано 14.03.13

А.Е. Беляев, Н.И. Ключ, Р.В. Конакова,
А.Н. Лукьянов, Ю.М. Свешников, А.Н. Ключ

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНОК GaN, КОТОРЫЕ НАХОДИЛИСЬ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ

Резюме

Исследовано влияние микроволновых (МВО) обработок на оптические свойства эпитаксиальных пленок GaN гексагональной модификации. Для диагностики уровня внутренних механических напряжений и структурного совершенства тонкого приповерхностного слоя пленки использовался метод электроотражения (ЭО). Спектры ЭО измерялись в области локализации первых прямых зона-зонных переходов. Показано, что вследствие МВО в облученных пленках наблюдается релаксация внутренних механических напряжений и улучшение структурного совершенства приповерхностного слоя. Предложен механизм наблюдаемых эффектов, учитывающий резонансные эффекты и локальный разогрев дефектных областей пленки.

A.E. Belyaev, N.I. Klyui, R.V. Konakova,
A.M. Luk'yanov, Yu.M. Sveshnikov, A.M. Klyui

OPTICAL PROPERTIES OF IRRADIATED EPITAXIAL GaN FILMS

S u m m a r y

The influence of a microwave treatment (MWT) on the optical properties of hexagonal GaN films has been studied. To estimate the internal mechanical strains and the degree of structural perfection in a thin near-surface layer of the film, the electroreflectance (ER) method is used. The ER spectra are measured in the interval of the first direct interband transitions. It has been shown that the MWT results in the relaxation of internal mechanical strains in the irradiated films. In addition, the structural perfection in the thin near-surface layer of the irradiated film became higher. A mechanism that includes resonance effects and the local heating of the film defect regions is proposed to explain the effects observed.