

ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ СЛОИ И МНОГОСЛОЙНЫЕ КОМПОЗИЦИИ

УДК 621.315.592+004.942

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ АКЦЕПТОРНОЙ ПРИМЕСИ В ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЯХ GaN : Mg

© 2013 г. А. В. Мазалов¹, Д. Р. Сабитов¹, В. А. Курешов¹,
А. А. Падалица¹, А. А. Мармалюк^{1,2}, Р. Х. Акчурин²
¹ООО «Сигм Плюс»,
²МИТХТ им. М. В. Ломоносова

Исследовано влияние условий термического отжига эпитаксиальных слоев GaN : Mg на активацию атомов акцепторной примеси. По результатам измерений методом Холла установлено, что с увеличением температуры отжига концентрация дырок возрастает, а подвижность уменьшается. Наименьшее значение удельного электрического сопротивления получено на образцах, отожженных при температуре 1000 °С. Быстрый термический отжиг (отжиг с высокой скоростью нагрева) позволяет существенно повысить эффективность процесса активации атомов магния в эпитаксиальных слоях GaN. Оптимальное время указанного процесса при температуре 1000 °С составило 1 мин. Показано, что концентрация дырок возросла в 4 раза по сравнению с образцами, подвергнутыми стандартному термическому отжигу.

Ключевые слова: нитрид галлия, GaN, МОС–гидридная эпитаксия, быстрый термический отжиг, бисциклопентадиенил магния, легирование, *p*–тип.

Введение

Полупроводниковые соединения на основе нитридов элементов III группы активно используются в различных оптических и электронных приборах [1]. Одной из проблем при создании гетероструктур приборного назначения на основе GaN является получение эпитаксиальных слоев (ЭС) *p*–типа проводимости, поскольку традиционное для полупроводников $A^{III}B^V$ легирование акцепторными примесями (Zn, Cd) не дает ожидаемого результата. В качестве легирующей примеси для GaN обычно используют магний [2]. При этом для эффективной работы многих приборных структур необходимо получение высоких концентраций свободных носителей заряда в слоях *p*–GaN. Так, для формирования высококачественного омического контакта необходимая концентрация дырок в приповерхностном слое должна быть не ниже $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ [3].

Однако получение *p*–типа проводимости при легировании ЭС GaN магнием в условиях МОС–гидридной эпитаксии осложнено тем, что водород образует с атома-

ми магния электрически нейтральные комплексы $(Mg^-—H^+)^0$. Предложено несколько подходов к активации атомов магния, таких, как облучение низкоэнергетическим электронным пучком, воздействие микроволновым, радиочастотным и лазерным излучением, термический отжиг. Одним из наиболее эффективных и технологичных методов активации магния является постростовой термический отжиг в атмосфере азота. При этом происходит разрушение комплексов Mg—H и удаление водорода H^+ посредством диффузии к поверхности образца [4].

Одним из препятствий на пути к созданию высокой концентрации дырок в *p*–GaN является большая энергия ионизации атомов магния [1]. Это приводит к тому, что при комнатной температуре лишь ограниченная доля акцепторной примеси участвует в генерации носителей заряда. Вследствие этого для получения низкого значения удельного электрического сопротивления слоев *p*–GaN необходимо обеспечить высокую концентрацию атомов магния в ЭС. Однако избыточное количество магния увеличивает вероятность

образования структурных дефектов донорного типа, которые отрицательно влияют на электрофизические характеристики материала [5]. Поэтому для получения низкоомных ЭС p -GaN очень важным является выбор оптимальных условий легирования и термической активации.

Несмотря на то, что в литературе встречается довольно много упоминаний о получении высоколегированного p -GaN, не существует единой точки зрения относительно выбора оптимальных режимов отжига.

Цель работы — исследование влияния условий термического отжига ЭС GaN: Mg на активацию атомов акцепторной примеси.

Образцы и методы исследования

Рост ЭС проводили на установке МОС-гидридной эпитаксии АИХ2400G3-НТ [6, 7]. Источники галлия, азота и легирующей примеси (триметилгаллия (TMGa), NH_3 и бисциклопентадиенил магния ($\text{Cp}2\text{Mg}$) соответственно) подавали в реактор в потоке водорода. Выращивание ЭС p -GaN толщиной 0,5 мкм осуществляли на двухдюймовых подложках α - Al_2O_3 (0001) с предварительно осажденным буферным слоем i -GaN толщиной 2 мкм. Расход легирующей примеси составлял $5,4 \cdot 10^{-7}$ моль/мин. Скорость и температура роста GaN для всех образцов была одинаковой.

Постростовой термический отжиг образцов проводили двумя способами. Часть образцов отжигали при температурах 800—1000 °С в реакторе эпитаксиальной установки в течение 7 мин. в атмосфере азота. Другая часть образцов была отожжена при 1000 °С в установке быстрого термического отжига с ИК-нагревом при варьировании времени отжига от 0,5 до 3 мин. Нагрев до заданных температур осуществляли за время 5—7 с. Во всех случаях отжиг проводили в атмосфере азота при давлении 0,1 атм.

Электрофизические параметры образцов (концентрация и подвижность носителей заряда, удельное электрическое сопротивление) определяли методом ван-дер-Пау при комнатной температуре на установке HL5500PC. Омические контакты формиро-

вали путем вжигания индия при температуре 300 °С. Результаты измерений электрофизических параметров и режимы отжига представлены в таблице.

Результаты и их обсуждение

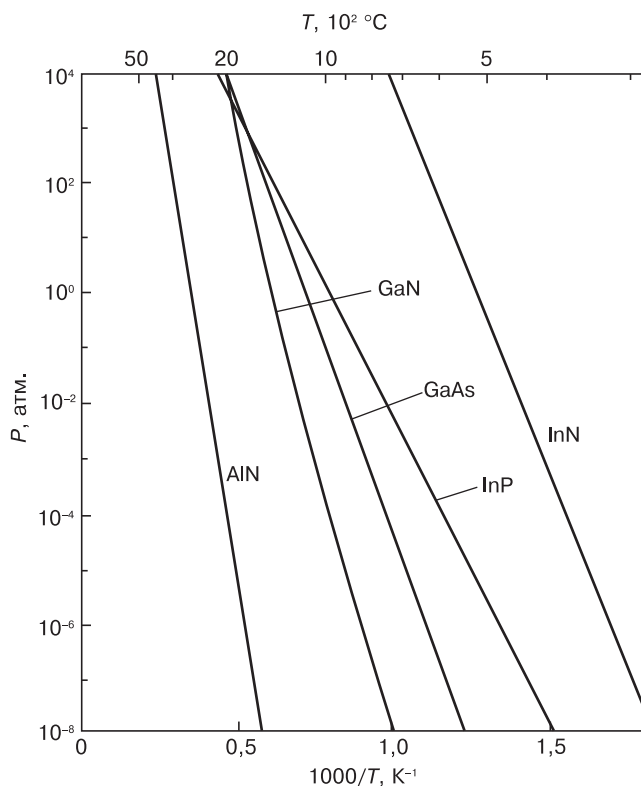
Важным моментом при выборе условий отжига ЭС GaN : Mg для термической активации акцепторной примеси является контроль за состоянием поверхности ЭС. В определенных режимах термообработка может приводить к испарению азота с поверхности, что приводит к генерации дефектов донорного типа [8]. В нашем случае для всего исследованного температурного диапазона давление азота в камере для отжига превышало равновесное давление паров азота над GaN (рисунок, [9]), что в значительной степени подавляло разложение нитрида. Это коррелирует с данными других авторов, которые указывают на отсутствие термического разложения ЭС GaN при отжиге в азоте при температурах не превышающих 1000 °С [10, 11]. Необходимо отметить, что использование при термообработке атмосферы аммиака для предотвращения разложения ЭС GaN (по аналогии с другими соединениями $A^{III}B^V$) в данном случае недопустимо, так как в процессе нагрева аммиак разлагается с образованием атомарного водорода, который препятствует активации примеси.

Первоначально исследовали образцы, подвергнутые термическому отжигу при различных температурах в реакторе эпитаксиальной установки. Измерения электрофизических параметров образца N1, отожженного при 800 °С, показали низкую концентрацию носителей заряда и высокое удельное сопротивление (см. таблицу). Это свидетельствует о низкой степени активации атомов магния. Увеличение температуры отжига (образец N2, $T = 900$ °С) позволило повысить концентрацию носителей заряда в 7 раз по сравнению с образцом N1 (см. таблицу).

Повышение температуры отжига еще на 100 °С (образец N3) позволило дополнительно увеличить концентрацию дырок примерно в 4 раза. Очевидно, что при более высокой температуре отжига все большее количество комплексов $(\text{Mg}^- \text{---} \text{H}^+)^0$ разлагается с образованием электрически активного магния.

Параметры термического отжига и результаты измерений электрофизических параметров образцов p -GaN

Режим отжига	Образец	$t_{\text{отж}}$, мин	$T_{\text{отж}}$, °С	Удельное электрическое сопротивление, Ом · см	Концентрация дырок, 10^{17}см^{-3}	Подвижность дырок, $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$
Термический отжиг	N1	7	800	44,0	0,12	11,9
	N2	7	900	9,3	0,88	7,6
	N3	7	1000	4,0	3,8	4,0
Быстрый термический отжиг	N4	0,5	1000	2,4	4,4	6,3
	N5	1	1000	1,8	16	2,3
	N6	2	1000	2,9	8,7	2,4
	N7	3	1000	3,8	7,1	2,5



Зависимость равновесного давления паров летучих компонентов над соединениями $A^{III}B^V$ [9]

При этом закономерно наблюдается уменьшение подвижности носителей заряда из-за рассеяния на отрицательно заряженных ионах. Дальнейшее повышение температуры отжига до 1100 °C привело к ухудшению электрофизических параметров, поэтому такие образцы из рассмотрения исключены. Исходя из результатов измерений образцов, обработанных при различных температурах (см. таблицу), наиболее эффективным оказался отжиг при 1000 °C.

Известно, что быстрый термический отжиг (при котором время нагрева до заданной температуры существенно превышает время самого отжига) в ряде случаев позволяет добиться более высоких результатов по сравнению с традиционным термическим отжигом [12]. Для оценки применимости этого подхода для решения данной задачи ряд образцов подвергали обработке при температуре 1000 °C в установке быстрого термического отжига. Температура отжига была выбрана по результатам предыдущей серии экспериментов, а время отжига варьировали от 0,5 до 3 мин. Максимальную концентрацию носителей заряда наблюдали в образце N5 при времени отжига, равном 1 мин. При увеличении времени отжига до 3 мин (образец N7) концентрация носителей заряда уменьшилась почти в два раза. Это может быть связано с тем, что при превышении оптимального времени отжига возрастает концентрация дефектов донорного типа ($V_N, Mg_i - V_N, Mg_{Ga} - V_N$), приводящая к компенсации дырок [8]. При этом вполне ожидаемыми являются низкая концентрация и вы-

сокая подвижность носителей заряда в образце N4, отожженном в течение 0,5 мин. За столь короткое время не все атомы магния успевают стать электрически активными.

Наименьшее значение удельного электрического сопротивления наблюдали для образца N5, подвергнутого быстрому термическому отжигу в течение 1 мин. Видимо, именно эти условия являются оптимальными для активации акцепторной примеси в исследованной серии образцов p -GaN : Mg. Важно отметить, что подвижность дырок в образце N4 заметно выше по сравнению с образцом N3. При этом указанные образцы обладают близкой концентрацией дырок, а следовательно, ожидалось и близкие значения подвижности дырок. Наблюдаемое отличие может указывать на меньшее количество структурных дефектов [8], возникающих во время кратковременного высокотемпературного отжига по сравнению с традиционной термообработкой. Этот момент является дополнительным фактором в пользу выбора быстрого термического отжига в качестве метода эффективной активации акцепторной примеси в эпитаксиальных слоях p -GaN : Mg.

Заключение

Показано сильное изменение электрофизических свойств образцов p -GaN : Mg в результате варьирования температуры отжига. Прежде всего, отмечено существенное увеличение концентрации дырок в образцах, отожженных при 1000 °C, по сравнению с образцами, отожженными при 800 °C, что, вероятно, связано с увеличением степени активации акцепторов. При этом выявлено закономерное снижение подвижности носителей заряда из-за рассеяния на ионах активированной примеси.

Установлено, что быстрый термический отжиг позволил увеличить концентрацию носителей заряда более чем в 4 раза по сравнению с уровнем, достигнутым для тех же образцов при стандартном термическом отжиге. При сравнимых концентрациях более высокая подвижность дырок наблюдали в образцах, подвергнутых быстрому термическому отжигу. Наименьшее значение удельного электрического сопротивления эпитаксиальных слоев GaN : Mg достигнуто путем их быстрого термического отжига при температуре 1000 °C в течение 1 мин.

Показано, что быстрый термический отжиг позволяет существенно повысить эффективность процесса активации атомов магния в эпитаксиальных слоях p -GaN : Mg.

Библиографический список

1. Wide bandgap semiconductors. Fundamental properties and modern photonic and electronic devices / Ed. by K. Takahashi, A. Yoshikawa, A. Sndhu. – Springer-Verlag, 2007. – 460 p.
2. Akchurin, R. H. Nitrid galliya — perspektivnyi material elektronnoi tehniki. III. Tehnologicheskie priemy uluchsheniya strukturnyh i elektrofizicheskikh harakteristik epitaksial'nyh sloev

/ R. H. Akchurin, A. A. Marmalyuk. // Materialovedenie. – 2001. – N 10. – S. 21–29.

3. **Liday, J.** Ohmic contacts to p-GaN using Au/Ni-Mg-O metallization / J. Liday, A. Bonanni, H. Sitter, G. Vanko, J. Breza, G. Ecke. // J. Electrical Eng. – 2010. – V. 61, N 6. – P. 378–381.

4. **Nakamura, S.** Thermal annealing effects on p-type Mg-doped GaN films / S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, N. Iwasa // Jap. J. Appl. Phys. – 1992. – V. 31. – P. L139.

5. **Nagamori, M.** Optimum rapid thermal activation of Mg-doped p-type GaN / M. Nagamori, S. Ito, H. Saito, K. Shiojima, S. Yamada, N. Shibata, M. Kuzuhara. // Jap. J. Appl. Phys. – 2008. – V. 47, N 4. – P. 2865–2867.

6. **Protzmann, H.** Uniformity control of group-III nitrides grown on 5×3 inch Al₂O₃ substrates in planetary reactors / H. Protzmann, M. Luennenbuenger, M. Bremser, M. Heuken, H. Juergensen. // J. Cryst. Growth. – 2000. – V. 221. – P. 629–634.

7. **Christiansen, K.** Advances in MOCVD technology for research, development and mass production of compound semiconductor devices / K. Christiansen, M. Luennenbuenger, B. Schineller,

M. Heuken, H. Juergensen. // Opto-Electronics Rev. – 2002. – V. 10, N 4. – P. 237–242.

8. **Pearton, S. J.** GaN: Processing, defects, and devices / S. J. Pearton, J. C. Zolper, R. J. Shul, F. Ren // J. Appl. Phys. – 1999. – V. 86. – P. 1.

9. **Matsuoka, T.** Growth and properties of a wide-gap semiconductor InGaN / T. Matsuoka, T. Sasaki, A. Katsui. // Optoelectronics – Dev. and Technol. – 1990. – V. 5, N 1. – P. 53–64.

10. **Mastro, M. A.** Thermal Stability of MOCVD and HVPE GaN layers in H₂, HCl, NH₃ and N₂ / M. A. Mastro, O. M. Kryliouk, M. D. Reed, T. J. Anderson, A. Davydov, A. Shapiro // Phys. status. solidi. (a). – 2001. – V. 188. – P. 467.

11. **Kumara, M. S.** Thermal stability of GaN epitaxial layer and GaN/sapphire interface / M. S. Kumara, G. Soniaa, V. Ramakrishnan, R. Dhanasekaran, J. Kumar // Physica. B. – 2002. – V. 324. – P. 223.

12. **Götz, W.** Activation of acceptors in Mg-doped GaN grown by metalorganic chemical vapor deposition / W. Götz, N. M. Johnson, J. Walker, D. P. Bour, R. A. Street // Appl. Phys. Lett. – 1996. – V. 68, Iss. 5. – P. 667.

УДК 621.315.592

ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ В СИСТЕМЕ СО СПЕКТРАЛЬНЫМ РАСЩЕПЛЕНИЕМ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГИИ

© 2013 г. С. Ю. Курин¹, В. Д. Доронин², А. А. Антипов¹, Б. П. Папченко³,
Х. Хелава⁴, М. И. Воронова⁵, А. С. Усиков¹, Ю. Н. Макаров^{1, 4}, К. Б. Эйдельман⁵

¹ ООО «Галлий–Н»,

² Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»,

³ Национальный исследовательский университет «ИТМО»,

⁴ Nitride Crystals Inc.,

⁵ Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Представлены результаты моделирования фотоэлектрических преобразователей в системе со спектральным расщеплением солнечной энергии, в которой солнечное излучение разделяется с помощью дихроичных фильтров на три спектральных диапазона ($\Delta\lambda_1 < 500$ нм, $\Delta\lambda_2 = 500\text{--}725$ нм, $\Delta\lambda_3 > 725$ нм) и затем преобразуется в электроэнергию фотоэлектрическими преобразователями на основе однопереходных гетероструктур InGaN/GaN, GaAs/AlGaAs и монокристаллического кремния c-Si. Особое внимание уделено исследованию расширения спектрального диапазона поглощения системы за счет более эффективного преобразования ультрафиолетовой части спектра. Суммарный КПД системы на всем спектре варьируется от 21 до 37 % в зависимости от дизайна гетероструктур однопереходных фотоэлектрических преобразователей и вариантов оптических систем.

Ключевые слова: солнечный элемент, спектральное расщепление, нитрид галлия, арсенид галлия, фотоэлектрический преобразователь, линза Френеля, дихроичный фильтр.

Введение

В настоящее время основными направлениями развития концентраторной солнечной энергетики является использование монолитных каскадных фотоэлектрических преобразователей (ФЭП) на основе A^{III}B^V-структур [1–4]. При создании таких ФЭП часто возникают проблемы, связанные с необходимостью обеспечения близости значений постоянной решетки полупроводниковых материалов в структуре ФЭП и согласования различных каскадов ФЭП по току. В связи с этим рабочий диапазон монолитных каскадных ФЭП является довольно узким (не покрывает значительную часть инфракрасного участка спектра и практически не задействует ультрафиолетовую часть спектра), что ограничивает возможность

достижения высокого КПД в таких структурах. Кроме того, создание монолитных каскадных ФЭП является технологически сложным процессом, так как наличие нескольких каскадов приводит к увеличению числа гетерограниц и коммутационных туннельных диодов, что влечет за собой возрастание внутренних потерь и, в частности, увеличение последовательного сопротивления ФЭП.

Для решения указанных выше проблем разрабатываются системы со спектральным расщеплением солнечного излучения с последующим преобразованием пространственно-разнесенных лучей однопереходными солнечными элементами [5–8]. Применение принципа спектрального расщепления света обеспечивает свободу выбора полупроводниковых материалов и позволяет