

*На правах рукописи*

**Ермошин Иван Геннадьевич**

**РАЗРАБОТКА ОСНОВ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ  
GaN, In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N и Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N МЕТОДОМ ГАЗОФАЗНОЙ ЭПИТАКСИИ ИЗ  
МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИХ  
СТРУКТУР**

Специальность 05.27.06

«Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов  
электронной техники»

**Автореферат**

Диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Москва 2009 г.

Работа выполнена на кафедре «Технологии материалов электроники» Федерального государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»» и в ЗАО «Элма-Малахит» ДО ОАО «Концерн Энергомера»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор  
Сушков Валерий Петрович

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор  
Вигдорович Евгений Наумович  
кандидат технических наук, руководитель  
лаборатории  
Никифоров Сергей Григорьевич

Ведущая организация: ОАО ЦНИИ «Циклон»

Защита диссертации состоится «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2009 г. в \_\_\_\_ ч. \_\_\_\_ мин.  
на заседании диссертационного совета Д212.132.06 при ФГОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»»  
по адресу: 119049, Москва, В-49, Крымский Вал, д. 3, ауд. К-421.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»».

Отзывы на автореферат и диссертацию направлять по адресу:  
119049 Москва, Ленинский пр-т, 4, МИСиС

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2009 г.

Учёный секретарь диссертационного совета:  
доктор физико-математических наук, профессор



Гераськин В.В.

## Общая характеристика работы

### Актуальность темы

Нитриды элементов III-группы способны образовывать твердые растворы, позволяющие непрерывно изменять ширину запрещенной зоны от 6,2 эВ (AlN) до 3,4 эВ (GaN) и до 1,9 эВ (InN). Это обуславливает возможность изготовления устройств с высокой эффективностью, например, светодиодов и фотоприемников, способных работать в очень широкой области спектра излучения. Кроме того, материалы на основе GaN успешно используются для создания мощных СВЧ приборов, таких как транзисторы с высокой подвижностью электронов (HEMT), работающие при высоких температурах.

Изготовление объемных монокристаллов нитридов группы III является сложным процессом. Высокие температуры плавления и высокие парциальные давления азота препятствуют применению традиционных способов получения кристаллов. В связи с этим попытки получения больших кристаллов нитридов группы III на промышленной основе до сих пор были безуспешны. Единственной реальной возможностью изготовления монокристаллического GaN является получение эпитаксиальных слоев с использованием подходящих подложек из других материалов.

Практическое значение для получения гетероструктур на основе GaN получили методы молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) и газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений (МОГФЭ (МОС-гидридная эпитаксия)). Для всех этих методов в настоящее время ещё не существует полное понимание основополагающих механизмов роста. Очевидно, что требуются дальнейшие теоретические и экспериментальные работы в этом направлении.

Среди излучающих приборов на основе нитридов элементов III-группы особое место по многообразию областей применения и массовости производства занимают светодиоды синего и белого цвета свечения на основе синих кристаллов со стоксовским люминофорным покрытием. При этом от кристаллов требуется не только высокая эффективность излучения, но и значение длины волны в максимуме спектра в узких пределах от 455 до 465 нм.

К настоящему времени сформулированы основные требования к конструктивным особенностям многослойных эпитаксиальных гетероструктур для светодиодов и выработаны основные подходы к технологии выращивания гетероструктур на основе GaN, но все еще существует много проблем, связанных с проведением последовательного роста эпитаксиальных слоев GaN и слоев твердых растворов  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  и  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , входящих в конструкцию гетероструктуры. Свойства этих слоев формируются в процессе роста и определяются множеством технологических параметров, оказывающих влияние на процесс их осаждения в реакторе определенной конструкции (вертикального или горизонтального типа), которые и будут рассмотрены в данной работе. Проблема усложняется необходимостью формирования наноразмерных слоев  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  и GaN в наборе квантовых ям (КЯ) и барьеров в активной области гетероструктуры, поэтому разработка новых подходов и оптимизация существующих методов выращивания гетероструктур для синих и белых светодиодов с квантоворазмерной активной областью является важной и актуальной задачей.

**Целью диссертационной работы** является разработка основ технологии изготовления гетероструктур для светодиодов, содержащих эпитаксиальные слои GaN и слои твёрдых растворов  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  и  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ .

Для достижения поставленной цели, с учётом проведённого анализа проблемы, в работе решались следующие основные задачи:

1. Изучение особенностей получения монокристаллических слоев GaN на подложках сапфира и последующих слоёв твёрдых растворов  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  и  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений (МОГФЭ) в реакторе вертикального типа с быстровращающимся подложкодержателем для установления взаимосвязи между температурно-временными параметрами процесса роста и структурными, электрическими и оптическими свойствами эпитаксиальных слоев, а так же определение оптимальных технологических режимов получения гетероэпитаксиальных структур.

2. Выявление причин формирования структурных дефектов и оптимизация условий роста для уменьшения уровня дефектности в получаемых слоях.

3. Исследование видов конструкций квантоворазмерной активной области светодиодных структур для установления влияния её параметров на излучательные характеристики приборов. Определение технологических подходов по увеличению эффективности излучения и однородности значений длины волны в максимуме спектра излучения по площади структуры.

4. Определение оптимальных режимов постростовой обработки эпитаксиальных слоев GaN и  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , легированных магнием, на формирование p-слоёв с высокой концентрацией активных акцепторов, необходимой для последующего создания слоёв, эффективно блокирующих инжекцию электронов, и низкоомных контактов.

5. Создание комбинированной методики оценки качества получаемых гетероконпозиций (структурных, оптических и мощностных характеристик), включающей:

- определение структурного совершенства получаемых материалов, плотности дислокаций, толщины и состава слоёв в гетероструктуре с помощью рентгеновской дифрактометрии;

- определение внешнего квантового выхода и эффективности излучения гетероструктуры с помощью фотометрии и спектрометрии.

### **Научная новизна работы**

1. Свойства буферных слоев GaN определяются характеристиками переходного процесса от трехмерного зародышеобразования к двумерному росту, который в свою очередь определяется технологическими параметрами (диапазоном температур, скоростью подъёма температуры и составом газовой фазы).

2. Механизм зародышеобразования GaN на подложке сапфира значительным образом определяется наличием примеси кислорода в парогазовой смеси.

3. Трапецевидное распределение индия в квантовых ямах повышает локализацию инжектированных носителей заряда и увеличивает внутренний квантовый выход излучения благодаря уменьшению механических напряжений на границах раздела КЯ и барьеров.

4. В процессе активации акцепторной примеси магния попарное расположение гетероструктур «сэндвич-методом» способствует созданию избыточного давления азота в промежутке между слоями p-GaN, что предотвращает разложение их поверхности.

### **Практическая ценность работы**

1. Разработанные технологические режимы выращивания слоёв светодиодных гетероструктур позволили получить в соответствии с требованиями заказчика такие излучательные характеристики при измерениях на пластине, как внешний квантовый выход излучения не менее 10%, длину волны излучения в максимуме спектра  $460 \pm 5$  нм и малый разброс этой характеристики в пределах  $\pm 5$  нм для разных областей пластины.

2. Создан метрологический комплекс, позволяющий проводить оптимизацию технологического процесса получения светодиодных структур по результатам измерений их структурных и оптических свойств.

3. Разработан бесконтактный метод прогнозирования будущей эффективности излучения светодиодных чипов, изготовленных из разных областей пластины, по экспериментальным данным рентгенодифракционных измерений полуширины кривых качания (ПШКК) в этих областях.

4. Введение программного изменения температуры при росте активной области снижает влияние спонтанной кристаллизации на свойства гетероструктур.

5. На основе результатов, полученных в данной работе, разработана МОГФЭ технология получения гетероструктур в системе GaN/InGaN/AlGaIn для светодиодов и организован выпуск их опытных партий в ЗАО «Элма-Малахит» по ТУ ГК 6541-004-40363540-08 (Акт внедрения прилагается).

### **Научные положения, выносимые на защиту**

1. Скорость подъёма температуры в переходном процессе от трехмерного зародышеобразования к двумерному росту определяет структурные свойства и морфологию поверхности гетероэпитаксиальных слоев GaN на сапфире на начальных стадиях их выращивания наряду с другими технологическими параметрами (такими, как скорость расхода триметилгаллия, соотношение компонентов V/III, давление и состав атмосферы в реакторе).

2. Кристаллическое совершенство, электрические свойства и морфология поверхности слоёв гетероструктуры (GaN,  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , и  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ) в сильной степени зависят от парциальных давлений металлоорганических соединений элементов III-группы и их соотношения между собой и с аммиаком.

3. Длина волны излучения структур зависит одновременно от толщины квантовых ям и содержания индия в КЯ. Установлены оптимальные значения диапазона температур и скорости роста набора КЯ в активной области, обеспечивающие высокую однородность длины волны и эффективности излучения по площади гетероструктур.

4. Профиль распределения индия в квантовых ямах влияет на внешний квантовый выход, однородность длины волны излучения в максимуме спектра и однородность распределения интенсивности излучения по площади структуры. Наилучшие результаты

получены при трапецевидном плавном распределении индия с градиентом 0,2 объёмной доли In/нм.

5. Температура и состав атмосферы при постростовой термообработке структур определяют получение низкоомных р-слоёв  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  и GaN с высокими концентрациями активных акцепторов магния, необходимых для эффективного блокирования инжекции электронов из активной области и для формирования низкоомных контактов к р-области.

**Личный вклад** И.Г. Ермошина состоял в проведении технологических процессов выращивания светодиодных гетероструктур, в создании метрологического комплекса, позволившего проводить оптимизацию технологического процесса получения структур по результатам измерений их структурных и оптических свойств, во внедрении разработанной технологии в промышленное производство, подтверждённое актом внедрения.

### **Апробация результатов работы**

Основная часть работы была выполнена на предприятии ЗАО «Элма Малахит». Производство светодиодов осуществлялось на ЗАО «Светлана-Оптоэлектроника» и ФГКП «Пульсар».

Результаты работы докладывались на:

- IV российско-японском семинаре "Перспективные технологии и оборудование для материаловедения, микро- и нанoeлектроники", 2006;
- V Всероссийской конференции "Нитриды галлия, индия и алюминия – структуры и приборы", МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, 2007;
- 62-е дни науки студентов МИСиС - международные, межвузовские и институтские научно-технические конференции, 2007;
- V российско-японском семинаре "Перспективные технологии и оборудование для материаловедения, микро- и нанoeлектроники", 2007;
- VI Всероссийской конференции "Нитриды галлия, индия и алюминия – структуры и приборы", Санкт-Петербург, 2008.

### **Публикации**

По теме диссертационной работы опубликовано 11 печатных работ, в том числе 3 – в периодических изданиях, рекомендуемых ВАК и 1 – в зарубежных изданиях.

### **Структура диссертации**

Диссертация состоит из введения, четырёх глав, общих выводов и библиографического списка цитированной литературы. Работа изложена на 135 страницах, включая 56 рисунков, 30 формул, 5 таблиц, библиографический список цитированной литературы из 69 наименований.

## КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** кратко излагаются перспективы использования GaN в качестве материала для оптоэлектронных приборов, а также обоснована актуальность оптимизации технологии получения высококачественных слоев GaN и твёрдых растворов  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  и  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , необходимых для изготовления высокоэффективных светодиодов.

**В первой главе** представлен обзор текущего состояния рынка оптоэлектронных приборов, а также приводятся данные, подтверждающие перспективность соединений GaN, AlN и InN по сравнению с другими материалами, и что возможности нитридов, как основы для изготовления излучающих структур, еще не полностью раскрыты.

Физико-химические особенности нитридов обуславливают чрезвычайную сложность получения монокристаллов этих соединений. Единственной реальной возможностью изготовления монокристаллического GaN является получение эпитаксиальных слоев с использованием подходящих подложек из других материалов поэтому в работе представлен анализ возможности использования подложек из различных материалов, в особенности из Si, SiC и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (сапфир). Проведён сравнительный анализ газофазных методов получения GaN: молекулярно–лучевой эпитаксии, хлоридно-гидридного метода и металлоорганической газофазной эпитаксии (МОГФЭ), на основе которого сделан вывод, что для получения приборных структур на основе GaN наиболее привлекательной промышленной технологией является МОГФЭ. Приводятся данные о влиянии разориентации подложки на качество получаемых слоев GaN. Изложены физические основы работы светодиодов и параметры структуры, определяющие их излучательные свойства.

**Вторая глава** посвящена описанию использованного технологического оборудования и решению ряда принципиальных проблем, связанных с разработкой и освоением промышленной технологии получения многослойных эпитаксиальных гетероструктур на основе системы GaN/InGaN/AlGaN.

В работе использована установка МОС-гидридной эпитаксии фирмы Veeco D-180 GaN. Эта установка позволяет использовать одновременно до 6 сапфировых подложек (0001) диаметром 50,8 мм и, следовательно, пригодна для промышленного производства структур. Особенности системы D-180 являются: реактор вертикального типа с быстро вращающимся диском подложкодержателя, двухзонный нагрев подложкодержателя и система раздельного распределения газовых потоков алкилов и аммиака. Эти конструктивные особенности установки обуславливают выбор оптимальных технологических режимов выращивания эпитаксиальных слоёв GaN,  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  и  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , определяющих свойства получаемых гетероструктур. Эти режимы могут отличаться от режимов, оптимальных для установок с реакторами горизонтального типа, например, установок фирмы Aixtron.

В настоящей работе в установке использовалась встроенная система контроля (in-situ) роста на основе рефлектометра «EpiMetric». Данная система позволяет контролировать многостадийный процесс гетероэпитаксии GaN на сапфировых подложках и твёрдых

растворов  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  и  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . По рефлектограммам, полученным в процессе роста, определяется скорость роста и толщина наносимых слоев, а по амплитуде осцилляций и характеру изменения интенсивности отражения оценивается качество осуществления гетероэпитаксиального роста GaN.

В качестве источников металлоорганических соединений в установке используются: триметилгаллий (TMG), триметилалюминий (TMA) и триметилиндий (TMI). Прежде чем разрабатывать технологический процесс роста многослойной гетероструктуры в целом, было необходимо провести ряд исследований по определению параметров выращивания отдельных слоев. Была исследована зависимость скорости роста слоя GaN от скорости потока TMG, а также определена скорость его травления слоя в стандартных для данной установки условиях двухмерного роста: температура 1050 °C, давление в реакторе 500 мм рт.ст. Были изучены особенности выращивания слоев твердых растворов  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  и  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . Установлено, что при росте слоя  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  при давлении в реакторе 500 мм рт.ст. мольная доля алюминия плохо контролируется скоростью подачи TMA в реактор. Такое поведение связано с существованием паразитных реакций между аммиаком и TMA в газовой фазе. Вместе с тем, было установлено, что содержание Al удается контролировать путем снижения давления в реакторе до 200 мм рт.ст (рис. 1(а)).

Получение слоев  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  с контролируемым содержанием индия необходимо проводить при гораздо более низких температурах (ниже 800 °C), чем при выращивании слоев GaN, что объясняется высокой летучестью атомов индия. При этом состав твердого раствора  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  можно контролировать путем изменения температуры роста (рис. 1(б)).

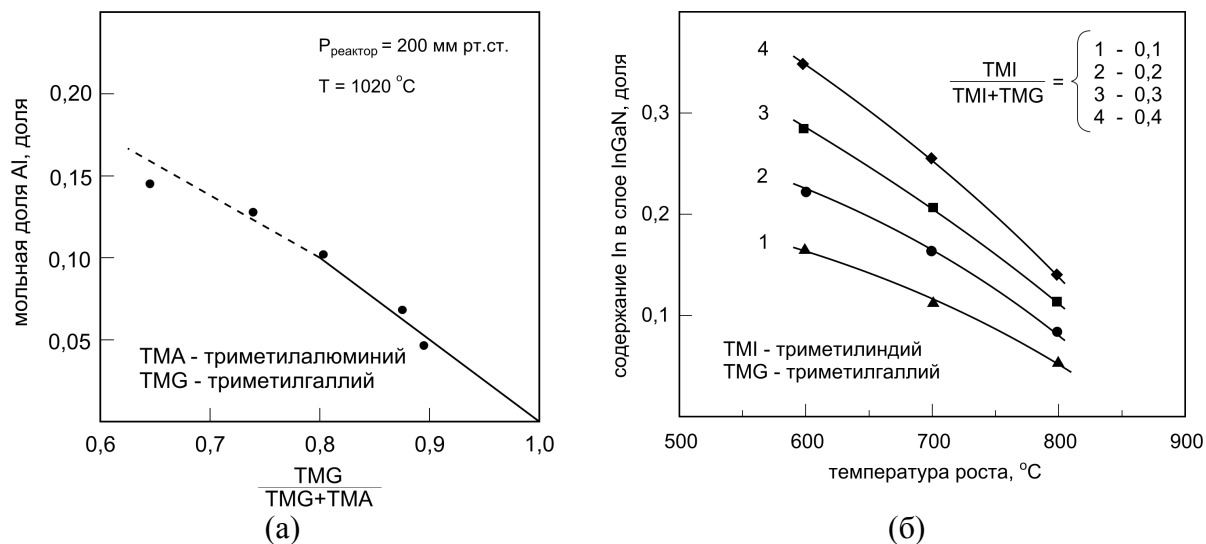


Рис. 1 Особенности формирования трехкомпонентных слоев  
(а) -  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , (б) -  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

В завершении главы представлены результаты исследований технологии легирования слоев GaN и  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  донорами и акцепторами. Для получения слоев n-типа проводимости в качестве источника легирования кремнием используется моносилан ( $\text{SiH}_4$ ), а для слоев p-типа в качестве источника легирования магнием дициклопентадиенилмагния ( $\text{Cp}_2\text{Mg}$ ). Установлено, что получение слоев p-типа проводимости имеет ряд особенностей по



сравнению с получением слоёв n-типа проводимости. Слои GaN и  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , легированные магнием в процессе выращивания гетероструктуры, имеют низкую концентрацию дырок из-за образования нейтральных комплексов  $[\text{Mg-H}]^0$ . Для активации легирующей примеси (увеличению концентрации дырок) необходимо проведение дополнительной термообработки получаемых слоёв. Этот процесс послеростовой обработки структур осуществлялся в специальной установке с лучевым нагревом. Особенности технологии термообработки изложены в четвёртой главе.

**Третья глава** содержит описание метрологического обеспечения работы. Для разработки и последующей оптимизации технологии получения слоёв гетероструктуры, естественно, требовалось проведение измерений их структурных, электрических и оптических свойств. Был создан метрологический комплекс, включавший: рентгеновскую дифрактометрическую установку для изучения кристаллических свойств получаемых слоёв, а также для оценки их толщины и состава в многослойной гетероструктуре; установку для измерения спектров и интенсивности электролюминесценции; установку для измерения мощности излучения. Ниже приведено более подробное описание каждой из установок.

Для оптимизации ростовых условий в данной работе широко использовались результаты измерений, полученных на основе рентгеновской дифрактометрии на специализированной установке Vector GaN фирмы Accent. Создана методика проведения дифрактометрических измерений в двукристалльной и трехкристалльной геометрии отражения. По полученной в двукристалльном эксперименте кривой качания, точнее по величине её полуширины, определялось кристаллическое совершенство слоёв. Кривые качания, полученные из трехкристалльного эксперимента, использовались для определения толщин отдельных слоёв, периода квантовых ям, а также состава твердых растворов.

Установка для измерения спектров и интенсивности излучения была построена на основе цифрового спектрометра AvaSpec-2048. Для измерения излучательных характеристик на выращенную гетероструктуру наносились индиевые контакты в нескольких точках. Излучение выводилось наружу через сапфировую подложку. Пластина помещалась на контактный столик таким образом, чтобы область излучения вблизи выбранной точки попадала в смотровое окно спектрометра. Измерения проводились при токе 5 мА. Созданная методика служила для оценки интенсивности излучения и длины волны в максимуме спектра, что было также положено в основу оптимизации условий роста гетероструктур.

В созданной установке для измерения мощности излучения  $P_{\text{омт}}$ , Вт использовался кремниевый фотодиод ФД-24К с известной спектральной кривой чувствительности  $S(\lambda)$ , А/Вт. Мощность  $P_{\text{омт}}$ , определялась по формуле (1):

$$P_{\text{омт}} = \frac{(I_{\phi} - I_{\text{фон}})}{S(\lambda)} \quad (1)$$

где:  $I_{\phi}$  – величина обратного тока через фотодиод при подаче смещения 9 В и прямом токе через излучающую область структуры  $I_{\text{пр}}$ ,  $I_{\text{фон}}$  – величина фонового обратного тока фотодиода при  $I_{\text{пр}}=0$ . Величину  $S(\lambda)$  можно взять постоянной при величине  $\lambda$ , соответствующей положению максимума спектра излучения, так как полуширина спектра

синего светодиода составляет не более 20 нм. Измерив мощность излучения, можно рассчитать внешний квантовый выход  $\eta$  излучающей области, который определяется как отношение числа испущенных этой областью фотонов  $N_\phi$  наружу к числу инжектированных электронов  $N_e$  в единицу времени (секунду) по формулам (2):

$$N_e = I_{np}/e; \quad N_\phi = P_{омт} / h\nu; \quad \eta = \frac{N_\phi}{N_e} \cdot 100\% \quad (2)$$

где:  $e$  – заряд электрона,  $h\nu$  – энергия квантов в максимуме спектра излучения.

(Заметим, что на практике для перевода значений энергии кванта в длину волны излучения удобно пользоваться соотношением  $h\nu$ , эВ =  $1239/\lambda$ , нм).

При этом внутренний квантовый выход  $\eta_{внутр.}$  связан с внешним квантовым выходом  $\eta$  соотношением:

$$\eta_{внутр.} = \eta/\kappa \quad (3)$$

где  $\kappa$  – коэффициент вывода излучения наружу).

При принятой методике измерений в настоящей работе  $\kappa=0,25$ .

Наконец, измерив падение прямого напряжения  $U_{np}$  при токе  $I_{np}$ , можно рассчитать эффективность (КПД)  $\eta_{эфф}$  излучающей области. По определению она равна отношению мощности излучения  $P_{омт}$  к приложенной электрической мощности  $P_{эл}=I_{np}U_{np}$  и ее величина связана с внешним квантовым выходом соотношением (4):

$$\eta_{эфф} = P_{омт} / P_{эл} = \eta (h\nu/eU_{np}) \quad (4)$$

**В четвертой главе** представлены результаты комплексной послойной оптимизации технологии выращивания светодиодных гетероструктур.

В то время как имеются общие достаточно ясные представления о необходимых электрических и оптических свойствах, которыми должны обладать гетероструктуры для изготовления эффективных светодиодов, нет полного представления о виде оптимальной послойной конструкции гетероструктур, так как известные опубликованные данные весьма противоречивы. В настоящей работе за основу была выбрана структура (рис. 2), состоящая из зародышевого слоя GaN и буферного слоя n-GaN, выполняющего роль эмиттера электронов; активной области из набора специально нелегированных квантовых ям (КЯ) состава  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  и барьеров GaN; и, наконец, p-слоев  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  и GaN. Слой p- $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  играет роль эмиттера дырок и блокирует инжекцию электронов из активной области, контактный слой p-GaN выращивается для получения низкого сопротивления омического p-контакта в последующей технологии изготовления светодиодов.

Процесс оптимизации технологии выращивания светодиодных гетероструктур состоял из нескольких этапов. На первом этапе было необходимо получить зародышевый и буферный слой n-GaN с высоким кристаллическим совершенством и высокой подвижностью носителей заряда. На втором этапе была проведена оптимизация конструкции и технологии выращивания активной области излучающей структуры, позволившая получить требуемые характеристики по длине волны и эффективности излучения. На заключительном этапе были

проведены технологические исследования получения р-слоёв  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  и GaN с требуемой высокой концентрацией дырок.

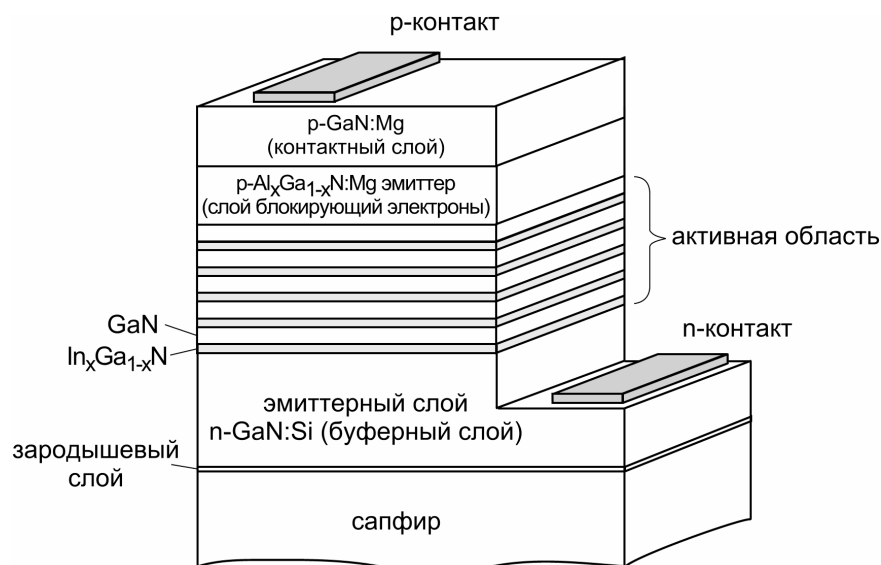


Рис. 2 Светодиодная структура

Первый этап технологии начинается с высокотемпературного отжига подложек при температуре  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  в водородной атмосфере для удаления загрязнений с поверхности сапфира. Затем температура снижается и начинается выращивание зародышевого слоя GaN в атмосфере аммиака и триметила галлия. Было установлено, что в диапазоне температур  $500\text{--}600\text{ }^{\circ}\text{C}$  скорость роста низкотемпературного зародышевого слоя GaN слабо зависит от температуры и определяется расходом компонентов III- и V-групп. Так как компонент V-группы (аммиак) подается с большим пересыщением (при этих температурах его диссоциация мала), то скорость роста определяется расходом триметила галлия (TMG). Определено, что при оптимальной скорости потока TMG, равной  $65\text{--}75\text{ мкмоль/мин}$ , максимальное значение скорости осаждения составляет около  $13\text{ нм/мин}$  при температуре  $520\text{ }^{\circ}\text{C}$ . При этих оптимальных условиях формируется слой GaN с толщиной порядка  $50\text{ нм}$  и с такими размерами и плотностью распределения зародышей, которые на последующем этапе подъема температуры перекристаллизуются и образуют сплошное покрытие с низкой плотностью дефектов, что в последующем буферном слое GaN, выращиваемом при высокой температуре, обеспечивается его высокое качество. Установлено, что на формирование сплошного слоя GaN с низкой плотностью дефектов также существенно влияет скорость перекристаллизации при изменении температуры от  $540\text{ }^{\circ}\text{C}$  до температуры роста основного буферного слоя GaN, равной  $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

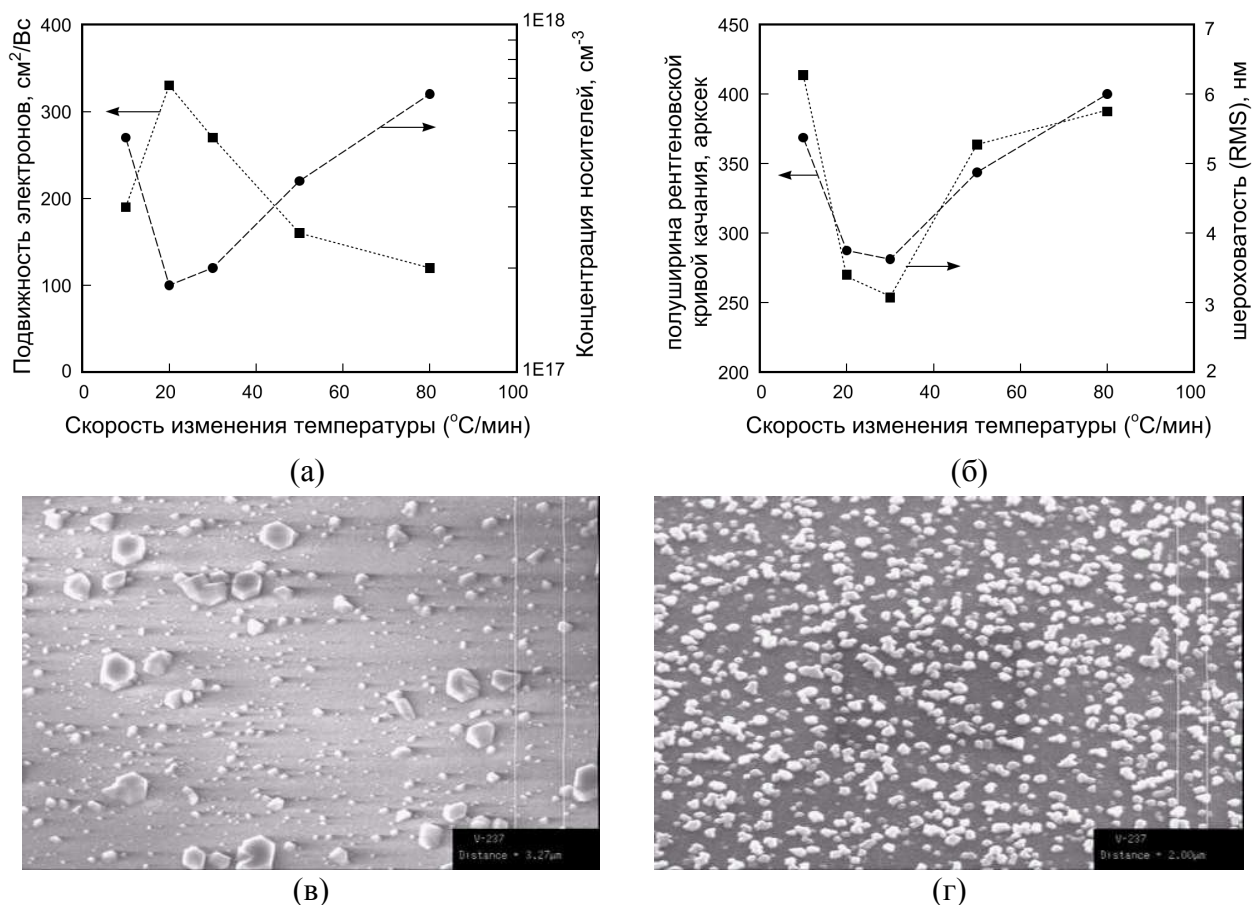
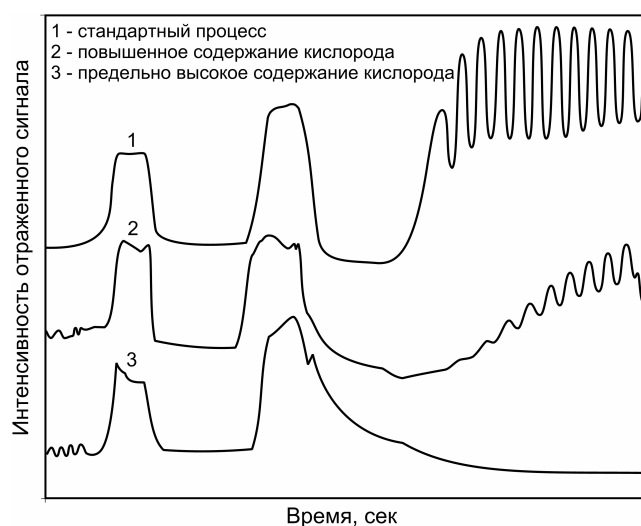


Рис. 3 Зависимость электрофизических характеристик и вид поверхности слоев GaN от скорости перекристаллизации

Как видно из рис. 3а и рис. 3б, оптимальная скорость изменения температуры составляет 25-30 град/мин, при такой скорости перекристаллизации в буферном слое достигается низкая концентрация неконтролируемых доноров (по-видимому, вакансий азота) и максимальная величина подвижности электронов, что свидетельствует о высоком кристаллическом совершенстве получаемого слоя. Последнее подтверждается малой величиной ширины кривых качания (рис. 3б). Кроме того, морфология поверхности для такого режима перекристаллизации характеризуется минимальной величиной шероховатости (рис. 3в – неоптимизированные и рис. 3г – оптимизированные условия перекристаллизации), что важно для последующего выращивания активной области излучающей структуры на втором этапе технологии.

Содержание водорода в процессе перекристаллизации также влияет на свойства зародышевого слоя. Более продолжительный подъем температуры и повышенное содержание водорода приводит к повышенному испарению зародышей, образованных на этапе осаждения, и приводит к образованию пор в сплошном слое GaN, что ведет к высокой дефектности последующих слоев. С другой стороны, при быстром подъеме температуры не происходит достаточного преобразования отдельных зародышей в сплошной слой, и полученный таким образом слой характеризуется повышенной шероховатостью. Оптимальная скорость подъема температуры составляет 25-30 град/мин.

В ходе проведения данной работы было обнаружено, что наличие кислорода на начальной стадии гетероэпитаксиального роста драматически сказывается на кристаллических свойствах получаемых слоев. Возможными источниками кислорода являются повышенное его содержание в поступающих газах, а также низкая вакуумная плотность газопроводов. Проведенные эксперименты показали, что при наращивании зародышевого и буферного слоёв GaN при повышенном содержании кислорода (более  $5 \cdot 10^{-5}$  –  $7 \cdot 10^{-5}$  объёмной доли) получаемые буферные слои GaN характеризуются крайне низким кристаллическим совершенством (что подтверждено рентгенометрическими измерениями) (рис. 4а, кривая 2) и на поверхности пластины возникают характерные матовые области (рис. 4б). При содержании кислорода более  $10^{-4}$  об. доли рост монокристаллического буферного слоя полностью отсутствует (см. рис. 4а, кривая 3). Проблему удалось решить введением газоанализирующих систем контроля и повышенным вниманием к состоянию газового оборудования.



(а)



(б)

Рис. 4 Рефлектограммы процессов роста при различном содержании кислорода (а) и изображение пластины с матовой областью (б)

Первый этап технологии заканчивается выращиванием буферного слоя GaN. Было установлено, что оптимальная величина скорости роста буферного слоя с высокими структурными и электрофизическими характеристиками составляет 2 мкм/час. Более медленные скорости роста приводят к формированию слоев с значительным уровнем дефектности из-за образования вакансий азота, повышенные скорости приводят к загроблению поверхности. Оптимизированная толщина буферного слоя составляла 2,2 – 2,4 мкм. Зародышевый и буферный слои в процессе роста были легированы примесью кремния. Концентрация электронов в n-GaN буферном слое составляла  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ .

На втором этапе разработки технологии выращивания светодиодных гетероструктур проведена оптимизация конструкции и технологии выращивания активной области излучающей структуры, состоящей из набора квантоворазмерных ям  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  и более широкозонных барьеров GaN с определенной длиной волны в максимуме спектра излучения. У структур, используемых при изготовлении кристаллов для синих и белых светодиодов,

необходимая длина волны в максимуме спектра излучения и её разброс по всей площади структуры должны составлять  $460 \pm 5$  нм. Поэтому прежде всего было необходимо выяснить, как эти характеристики зависят от технологических параметров эпитаксии. Известно, что длина волны излучения определяется шириной запрещенной зоны  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , зависящей как от мольной доли индия в квантовых ямах, так и от толщины КЯ.

Выше было показано (рис. 1(б)), что получение слоёв  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  с контролируемым содержанием индия необходимо проводить при температурах ниже  $800^\circ\text{C}$ . Однако, при слишком низких температурах возникают трудности с ростом эпитаксиальных слоев высокого кристаллического качества. Это связано с одной стороны с уменьшением доли диссоциировавшего аммиака, а с другой стороны с уменьшением длины поверхностной диффузии атомов индия. В итоге было установлено, что температура роста слоёв КЯ с необходимым содержанием индия  $X=0,1-0,15$  и гладкой морфологией поверхности должна находиться в диапазоне температур  $720 - 770^\circ\text{C}$ .

Была проведена серия процессов получения гетероструктур при разных условиях роста их активной области с целью установления зависимостей длины волны в максимуме спектра излучения от содержания индия в слоях КЯ и их толщины. Определение толщины слоёв КЯ и содержание индия в них осуществлялось методом рентгеновской дифрактометрии. Зависимость длины волны в максимуме спектра излучения от содержания индия в слоях КЯ построена на основе данных для гетероструктур, имеющих одинаковую толщину слоёв, равную 2,5 нм (рис. 5). Зависимость длины волны в максимуме спектра излучения от толщины слоёв КЯ построена на основе данных для гетероструктур, имеющих примерно одинаковое содержание индия в КЯ вблизи  $X=0,1$  (рис. 6). Как видно, обе экспериментальные зависимости имеют практически линейный характер. Видно, что длину волны излучения можно отдельно контролировать как с помощью величины содержания In в квантовых ямах, так и временем получения слоёв КЯ при одинаковой скорости их роста.

Хотя процессы выращивания всех КЯ с одинаковой толщиной 2,5 нм и одинаковым содержанием индия  $X=0,1$  проводились при одинаковой температуре в наборе ям (МКЯ), разброс длины волны излучения от процесса к процессу достигал 10 – 15 нм. Причиной этому были неконтролируемые изменения (осцилляции) температуры в диапазоне  $\pm 3 - 7^\circ$  при переходе от выращивания барьера к выращиванию последующей ямы. Для повышения воспроизводимости получения структур с заданными характеристиками было решено отказаться от такого режима роста МКЯ. Был найден оптимальным режим роста, при котором температура роста КЯ, которые находились ближе к буферному n-слою GaN, была на  $10 - 20^\circ$  выше и постепенно понижалась до требуемой величины в  $727 - 725^\circ\text{C}$  при выращивании последней ямы. Таким образом удалось снизить разброс длины волны излучения до 3 – 7 нм по всей поверхности гетероструктуры. В перспективе разброс длины волны можно уменьшить ещё путём тонкой настройки индивидуальной ширины каждой ямы в активной области.

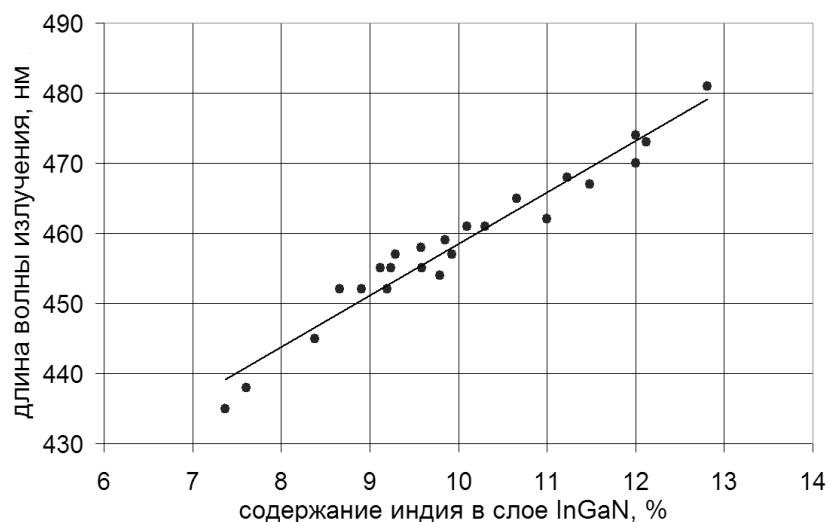


Рис. 5. Зависимость длины волны в максимуме спектра от содержания In в МКЯ

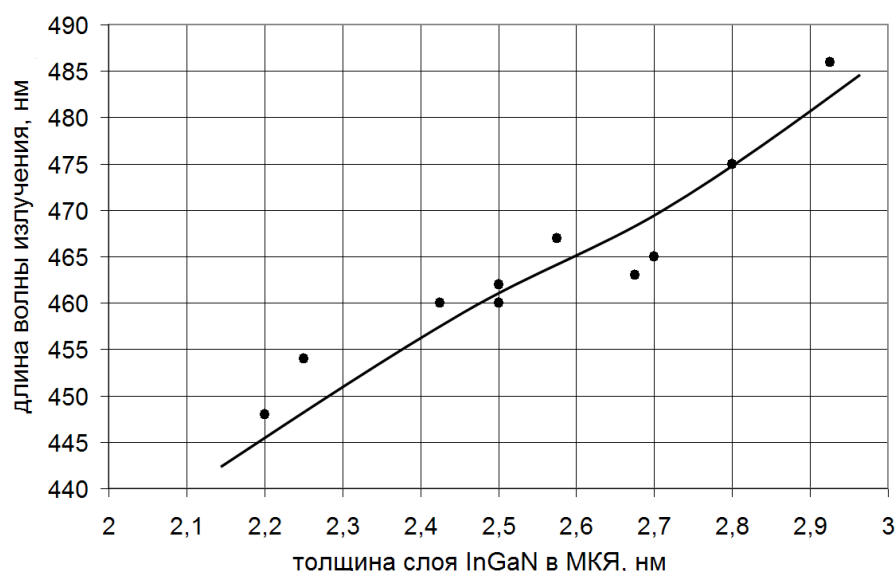


Рис. 6. Зависимость длины волны в максимуме спектра от толщины КЯ

В публикациях часто обсуждается вопрос об оптимальном количестве КЯ в активной области. Поэтому было важно изучить влияние различного числа КЯ в структурах, полученных в сравнимых ростовых условиях на данной ростовой установке, на их излучательные характеристики. Результаты настоящих исследований показали, что для достижения наибольшей эффективности излучения количество КЯ составляет от 4 до 5. Наилучшая однородность длины волны излучения по площади структуры достигается при числе КЯ от 5 до 7, следовательно оптимальное количество квантовых ям равно 5.

В работе была поставлена и решалась задача по исследованию различных конструкций квантовых ям для установления влияния её параметров на излучательные характеристики приборов. Было проведено исследование влияния различного профиля распределения индия

в квантовых ямах на внешний квантовый выход, однородность длины волны излучения в максимуме спектра и однородность распределения мощности излучения по площади структуры. На рис. 7 приведены экспериментальные данные для трёх профилей распределения индия: «прямоугольного» (резкие границы раздела между ямами и барьерами), «трапецевидного» (плавное распределение с градиентом 0,2 об.доли In/нм) и «треугольного» (ещё более плавное распределение с градиентом 0,12 об.доли In/нм). Как видно из рис. 7, наилучшие результаты получены при трапецевидном распределении. При таком распределении индия величина квантового выхода была на 10 – 20% больше, чем при обычном прямоугольном, что, вероятно связано с меньшими механическими напряжениями на границах раздела между ямами и барьерами.

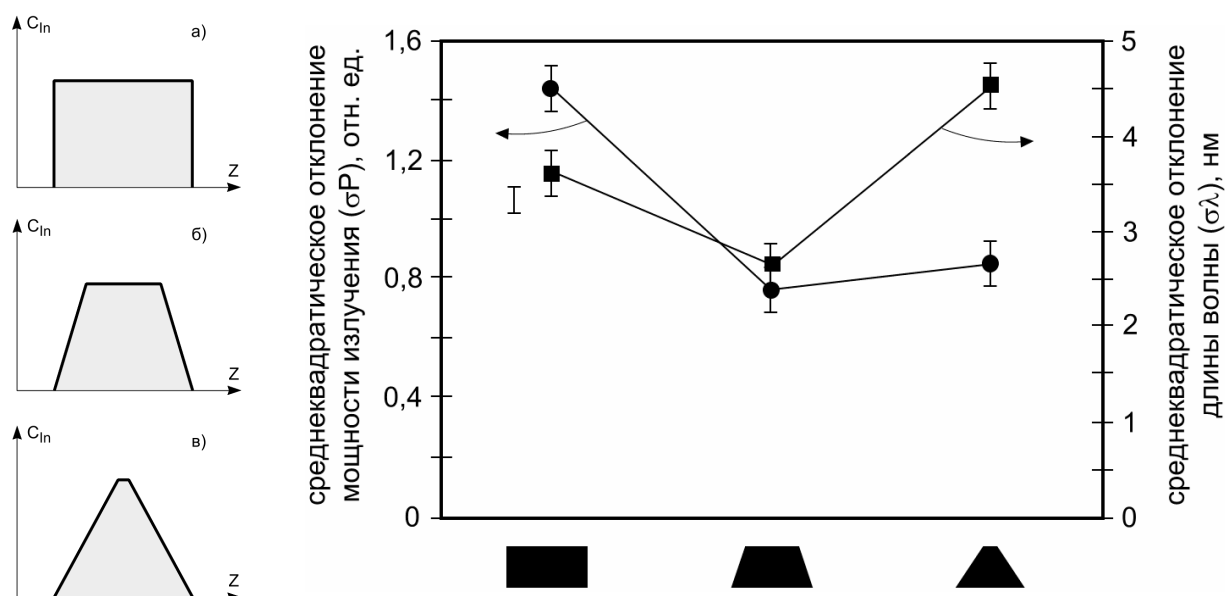


Рис. 7. Зависимость излучательных характеристик от профиля распределения индия в КЯ

На заключительном этапе технологии выращивания светодиодной гетероструктуры необходимо получить р-слои  $Al_xGa_{1-x}N$  и GaN с требуемой высокой концентрацией дырок. Слой  $Al_xGa_{1-x}N$ , блокирующий инжекцию электронов из активной области и выполняющий роль эмиттера дырок, выращивался при  $T=920^\circ C$  и давлении в реакторе 200 мм рт.ст (рис. 1(a)). Толщина слоя составляла 40 нм, содержание алюминия  $X=0,15$ . Контактный слой GaN имел толщину около 0,1 мкм. Оба слоя легированы примесью магния, при этом с помощью масс-спектрометрии было установлено, что максимальная концентрация магния около  $7 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  достигается при скорости потока МОС Mg около 25 л/час (рис. 8). Дальнейшее увеличение скорости потока не приводит к увеличению содержания Mg в растущих слоях, что, по-видимому, обусловлено увеличением продуктов распада металлоорганических соединений.



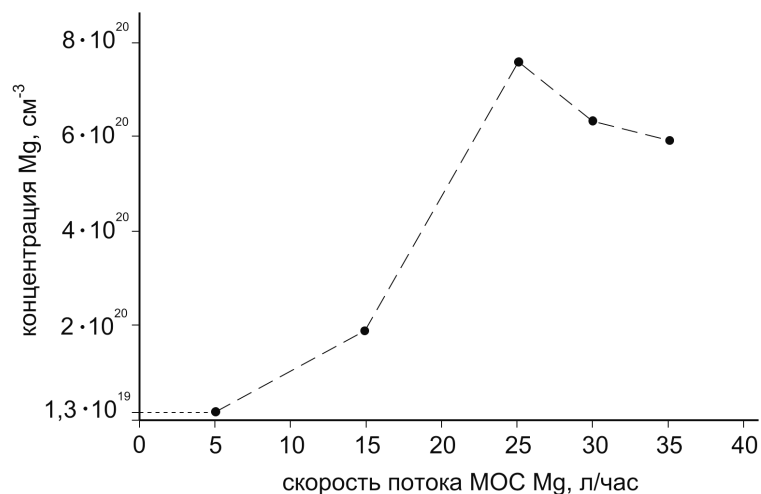


Рис. 8 Содержание Mg в р-слое в зависимости от расхода МОС-Mg

Как известно, из-за образования нейтральных комплексов  $[\text{Mg-H}]^{\circ}$  выращенные р-слои имеют низкую концентрацию дырок, порядка  $10^{16} - 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , несмотря на то, что концентрация атомов магния в слое составляет  $10^{19} - 6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . В работах Ш. Накамуры было предложена технология постростовой активации акцепторов с помощью кратковременного нагрева полученных гетероструктур в атмосфере азота, разрушающего нейтральные комплексы  $[\text{Mg-H}]^{\circ}$  и, как следствие, увеличивающего концентрацию дырок.

В настоящей работе установлен оптимальный режим термообработки для получения гетероструктур с максимальной концентрацией дырок максимальным квантовым выходом излучения: ИК-лучевой нагрев в течение 1 мин до температуры  $790 - 800^{\circ}\text{C}$ , отжиг при этой температуре в течение 2 мин и охлаждение в течение 1 мин в потоке азота 3 - 5 л/мин. Кроме того, для подавления процесса разложения приповерхностных слоев при нагреве из-за перехода азота в газовую фазу, отжиг структур проводился парами, положенных «лицом к лицу» (так называемый технологический сэндвич). Важным элементом технологии является также продувка камеры активации азотом с целью уменьшения содержания кислорода, наличие которого приводит к образованию высокоомного приповерхностного р-слоя GaN.

Заключительным этапом настоящей работы стало исследование излучательных характеристик получаемых гетероструктур во взаимосвязи с исследованием улучшения структурного совершенства слоев, достигнутого в описанном процессе оптимизации технологии. Известно, что дефекты кристаллической структуры в квантовых ямах и барьерах активной области гетероструктур приборов отрицательно влияют на их излучательные характеристики. Наличие локальных неоднородностей, включений и особенно дислокаций приводит к формированию глубоких энергетических уровней в запрещенной зоне и увеличивает безызлучательную рекомбинацию инжектированных носителей. Гетероэпитаксиальные слои GaN, выращенные на сапфире, из-за различия в параметрах кристаллических решеток и ТКР имеют достаточно высокую плотность дислокаций в диапазоне  $5 \cdot 10^7 - 8 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$ . Используя созданный метрологический комплекс, стало возможным установить количественную зависимость внешнего квантового выхода от плотности дислокаций в выращенных гетероструктурах.

Плотность дислокаций  $\rho$  рассчитывалась по формуле (5), предложенной Хиршем, по данным рентгенодифрактометрических измерений параметров активной области гетероструктур.

$$\rho = \beta^2 / (9b^2) \quad (5)$$

где:  $\beta$  – полуширина кривой качания;  $b$  – вектор Бюргерса.

Внешний квантовый выход был измерен по методике, описанной выше, и рассчитан по формуле (2).

В таблице 1 представлены результаты измерений для каждой из 5 исследованных областей неоптимизированной и оптимизированной структуры.

Таким образом, по измерениям рентгеновских кривых качания можно достаточно уверенно прогнозировать излучательные характеристики структур, что является эффективным бесконтактным экспресс-методом оценки их качества в условиях промышленного производства.

Таблица 1. Результаты измерений для 5 областей неоптимизированной и оптимизированной структуры

№ области	Плотность дислокаций $\rho$ , см <sup>-2</sup>		Внешний квантовый выход излучения $\eta$ при токе 10 мА, %	
	до оптимизации	после оптимизации	до оптимизации	после оптимизации
1	$2,6 \cdot 10^8$	$8,9 \cdot 10^7$	5,0	10,6
2	$2,4 \cdot 10^8$	$8,8 \cdot 10^7$	6,8	11,4
3	$3,6 \cdot 10^8$	$9,0 \cdot 10^7$	3,7	11,1
4	$2,1 \cdot 10^8$	$8,8 \cdot 10^7$	8,7	11,5
5	$2,2 \cdot 10^8$	$8,9 \cdot 10^7$	8,3	11,7

## Выводы диссертационной работы:

1. Разработаны основы технологии изготовления гетероструктур для светодиодов, содержащих эпитаксиальные слои GaN и слои твёрдых растворов  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  и  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  методом газовой фазной эпитаксии из металлоорганических соединений и организован выпуск их опытных партий в ЗАО «Элма-Малахит» по ТУ ГК 6541-004-40363540-08 (Акт внедрения прилагается).
2. Выявлено, что критическим условием для обеспечения устойчивости гетероэпитаксиального роста является наличие вакуумной плотности газовой среды, не допускающей натекания кислорода из окружающей среды и достоверно установлено, что чистота газов, а также источников элементов III и V групп по содержанию примесей (в основном кислорода) критическим образом определяет структурные свойства получаемых слоев, в особенности на стадии зародышеобразования GaN на подложке сапфира.

3. Свойства буферных слоев GaN определяются характеристиками переходного процесса от трехмерного зародышеобразования к двумерному росту, который в свою очередь определяется технологическими параметрами (составом газовой фазы, диапазоном температур и, в особенности, скоростью подъёма температуры ).
4. Предложена новая конструкция активной области излучающих структур с оптимальным трапецевидным профилем распределения индия в квантовых ямах  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . Трапецевидное распределение индия повышает локализацию инжектированных носителей заряда и увеличивает внутренний квантовый выход излучения благодаря уменьшению механических напряжений на границах раздела КЯ и барьеров. Наилучшие результаты получены при трапецевидном плавном распределении индия с градиентом 0,2 объёмной доли In/нм. Установлены оптимальные значения диапазона температур и скорости роста набора КЯ в активной области, обеспечивающие высокую однородность длины волны и эффективности излучения по гетероструктур. Разработанная конструкция и технология позволили увеличить эффективность излучения примерно на 30%.
5. Определены оптимальные значения температуры и состава атмосферы при постростовой термообработке гетероструктур, обеспечивающие получение низкоомных р-слоёв  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  и GaN с высокими концентрациями активных акцепторов магния, необходимых для эффективного блокирования инжекции электронов из активной области и для формирования низкоомных контактов к р-области. В процессе активации акцепторной примеси магния впервые применено попарное расположение гетероструктур «сэндвич-методом», способствующее созданию избыточного давления азота в промежутке между слоями р-GaN, предотвращающего разложение их поверхности.
6. Создан метрологический комплекс для изучения структурных и оптических свойств квантоворазмерных гетероструктур для светодиодов. Разработан неразрушающий бесконтактный метод прогнозирования будущей эффективности излучения светодиодных чипов, изготовленных из разных областей гетероструктуры, по экспериментальным данным рентгенодифракционных измерений полуширины кривых качания (ПШКК) в этих областях.
7. Разработанные технологические режимы выращивания слоёв светодиодных гетероструктур позволили получить заданные излучательные характеристики при измерениях на пластине, такие, как внешний квантовый выход излучения не менее 10 %, длина волны излучения в максимуме спектра  $460 \pm 5$  нм, малый разброс этой характеристики в пределах  $\pm 5$  нм для разных областей пластины.

### Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

1. И.Г. Ермошин, В.П. Сушков, «Метрология светодиодов», Сборник тезисов МИСиС 2006, С.31-33
2. И.Г. Ермошин, «Практическая электролюминесценция светодиодных структур», Труды IV российско-японского семинара "Перспективные технологии и оборудование для материаловедения, микро- и нанoeлектроники", 2006, С.325-330
3. I. Ermoshin «Determination of the indium content and layer thicknesses in InGaN/GaN MQW using X-ray», SILICON 2006. The tenth scientific and business conference, С.444-450
4. И.Г. Ермошин «Зависимость между формой кривой спектра люминесценции и распределением концентрации индия в квантовых ямах в синих светодиодах», 62-е дни науки студентов МИСиС - международные, межвузовские и институтские научно-технические конференции, 2007, С.150
5. И.Г. Ермошин, В.П. Сушков, «Изучение основных свойств светодиодных структур на основе квантовых ям GaNInGaN с помощью рентгеновской дифрактометрии», Труды V российско-японского семинара "Перспективные технологии и оборудование для материаловедения, микро- и нанoeлектроники", 2007, С.823-830
6. И.Г. Ермошин, Ю.Н. Свешников, Р.В. Харламов, «Зависимость длины волны излучения от толщины слоя InGaN в квантовых ямах», Тезисы докладов 5-й всероссийской конференции - нитриды галлия, индия и алюминия - структуры и приборы. С-Пб, 2007, С.68
7. **И.Г. Ермошин, И.Н. Цыпленков, Ю.Н. Свешников, «Оптимизация технологии получения гетероструктур нитрида галлия на основе квантовых ям InGaN/GaN с использованием данных дифрактометрического анализа», Известия ВУЗов "Электроника", 2008, С.49-51**
8. А.А. Арендаренко, И.Г. Ермошин, Ю.Н. Свешников, И.Н. Цыпленков, «Локализация области электролюминесценции в гетероструктурах GaN/InGaN с системой множественных квантовых ям», Тезисы докладов 6-й всероссийской конференции - нитриды галлия, индия и алюминия - структуры и приборы. С-Пб, 2008, С.123-124
9. И.Г. Ермошин, Ю.Н. Свешников, И.Н. Цыпленков, «Гетероэпитаксиальные структуры на основе нитрида галлия для полевых транзисторов», Тезисы докладов 6-й всероссийской конференции - нитриды галлия, индия и алюминия - структуры и приборы. С-Пб, 2008, С.142-143
10. И.Г. Ермошин, В.П. Сушков, «Метрология наноразмерных структур на основе нитрида галлия с привлечением высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии», журнал "Приборы" №9 (99) 2008, С.46-51
11. И.Г. Ермошин, В.П. Сушков, И.Н. Цыпленков, Ю.Н. Свешников, «Применение рентгенодифрактометрических измерений параметров гетероструктур AlGaIn/InGaIn/GaN для прогнозирования эффективности излучения синих светодиодов», Известия ВУЗов "Материалы электронной техники", 2009, С.28-31