

Исследование характеристик ультрафиолетовых светодиодов на основе гетероструктур GaN/AlGaIn, выращенных методом хлоридно-гидридной эпитаксии

© А.В. Соломонов*, С.А. Тарасов*[†], Е.А. Менькович*, И.А. Ламкин*, С.Ю. Курин⁺, А.А. Антипов⁺, И.С. Бараш⁺, А.Д. Роенков⁺, Х. Хелава[•], Ю.Н. Макаров⁺

* Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“ им. В.И. Ульянова (Ленина), 197376 Санкт-Петербург, Россия

⁺ ООО Группа компаний „Нитридные кристаллы“, 194156 Санкт-Петербург, Россия

[•] Nitride Crystals Inc., 11729 Нью-Йорк, США

(Получена 29 мая 2013 г. Принята к печати 4 июня 2013 г.)

Представлены результаты работы по созданию и исследованию УФ-светодиодов на основе гетероструктур GaN/AlGaIn, полученных на подложках Al₂O₃ (0001) хлоридно-гидридной эпитаксией. Максимум спектра электролюминесценции находился в диапазоне длин волн 360–365 нм, а его полуширина составила 10–13 нм. При рабочем токе 20 мА оптическая мощность и КПД УФСД имели значения 1.14 мВт и 1.46% соответственно.

1. Введение

Светодиоды ближнего ультрафиолетового (УФ) диапазона на основе полупроводниковых соединений нитридов III группы в настоящее время очень востребованы благодаря миниатюрности, длительному сроку службы, экологичности и низким эксплуатационным расходам. Особенно перспективно применение УФ светодиодов (УФСД) для фотокаталитической очистки воды и воздуха, а также для фотополимеризации.

Несмотря на востребованность УФСД, они еще не представлены на мировом рынке в достаточном количестве. В настоящее время основным препятствием при создании полупроводниковых УФ излучателей является низкая эффективность люминесценции в эпитаксиальных гетероструктурах (ГС), что обычно связывают со значительной плотностью дислокаций и высокой концентрацией фоновых примесей [1,2]. Кроме того, при высоких плотностях тока возникает самонагрев активной области (АО) излучателя, приводящий к снижению оптической мощности излучения УФСД и срока его службы [3]. Другим ограничением является высокая себестоимость структур УФСД, традиционно получаемых эпитаксией из металлоорганических соединений (MOCVD, MOGЭ).

В работе предложена конструкция эпитаксиальной гетероструктуры, позволяющая обеспечить стабильную работу УФСД при высоких плотностях тока, а также технология ее создания на основе метода хлоридно-гидридной эпитаксии (HVPE, ХГЭ). ХГЭ обладает рядом преимуществ по сравнению с технологией MOCVD. Прежде всего это широкий диапазон регулирования скоростей роста эпитаксиальных слоев (1–150 мкм/ч) и возможность их выращивания без низкотемпературного буферного слоя. Важной особенностью метода

является возможность потенциального увеличения оптической мощности излучения и эффективности УФСД вследствие низкой концентрации фоновых примесей в эпитаксиальных слоях гетероструктур [4]. Кроме того, ХГЭ в отличие от MOGЭ позволяет существенно снизить себестоимость производства гетероструктур за счет уменьшения потребления газовых реагентов, высокой скорости роста и, как следствие, сокращения продолжительности ростового процесса, снижения затрат на приобретение и эксплуатацию оборудования.

В работе представлен комплексный анализ характеристик и параметров УФСД, причем особое внимание уделено процессам самонагрева АО и их влиянию на мощность излучения и другие характеристики СД. Исследования проводились с использованием тест-системы комплексной диагностики основных характеристик светодиодов и светодиодных изделий [5].

2. Описание конструкции гетероструктуры УФСД

УФСД на основе нитридов металлов III группы обладают рядом особенностей, которые необходимо учитывать при оптимизации технологического процесса роста гетероструктур.

Активные слои УФСД, излучающих на длине волны около 365 нм или короче, можно изготовить из материалов, не содержащих индия. В этом случае рассогласование постоянных решеток материалов гетероструктуры оказывается сравнительно мало, что позволяет выращивать толстые активные области без релаксации напряжений, вызывающих образование дислокаций [6,7].

Выбор однородного слоя толщиной 100 нм в качестве АО продиктован проведенным ранее моделированием, показавшим, что при указанной толщине максимум внутренней квантовой эффективности (ВКЭ) достигается

[†] E-mail: satarasov@mail.ru

при высоких плотностях тока (более 100 А/см^2). При таких значениях использование в качестве АО структур с множественными квантовыми ямами (МКЯ) для УФСД представляется нецелесообразным, поскольку в них трудно обеспечить однородность инжекции электронов и дырок в отдельные ямы [8]. Другой проблемой АО с МКЯ является падение ВКЭ уже при низких плотностях тока ($10\text{--}20 \text{ А/см}^2$) в результате ее самонагрева, утечки носителей и оже-рекомбинации [9].

Конструкция гетероструктуры УФСД представлена на рис. 1. Считая от поверхности сапфировой (0001) подложки, ГС включает в себя следующие эпитаксиальные слои:

- нуклеационный слой (NL, НС) AlN;
- переходную структуру (GS, ПС) AlGa_n/AlGa_n, выращенную с целью снижения плотности проникающих дислокаций в активной области, возникающих из-за несоответствия периодов решеток подложки и эпитаксиальных слоев AlGa_n;
- дырочно-блокирующий слой (HBL, ДБС) *n*-AlGa_n, выполняющий также роль *n*-контактного слоя, который, с одной стороны, препятствует утечке дырок из активной области, с другой — является инжектором электронов;
- нелегированную активную область (AL, АО) AlGa_n;
- электронно-блокирующий слой (EBL, ЭБС) *p*-AlGa_n, препятствующий утечке электронов из активной области и являющийся инжектором дырок;
- контактный слой (CL, КС) *p*-Ga_n.

Суммарная толщина вышеперечисленных слоев составляла около 5 мкм. Для формирования *n*-контакта в дальнейшем производилось вытравливание мезы до ДБС.

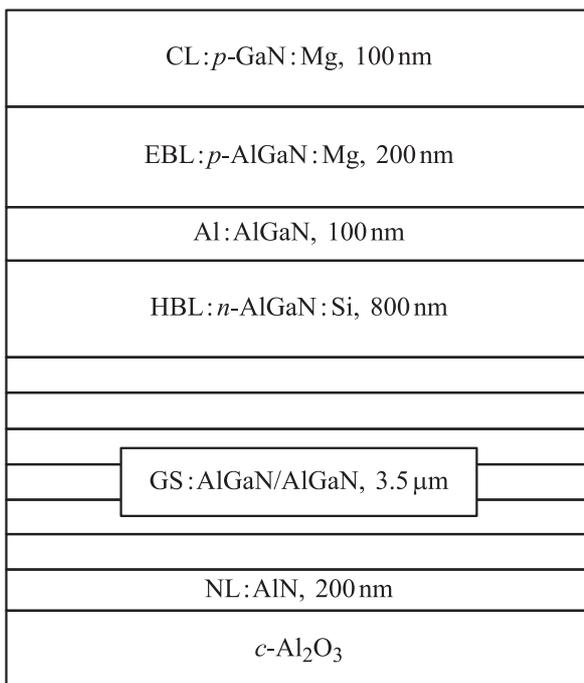


Рис. 1. Конструкция гетероструктуры УФ светодиода.

Состав ЭБС выбирался таким образом, чтобы, с одной стороны, подавить утечку электронов в *p*-область, а с другой — сохранить необходимый уровень инжекции дырок в АО. В настоящей работе использован ЭБС с постепенным убыванием концентрации алюминия по толщине слоя с 15 до 6% при удалении от АО. Снижение концентрации алюминия (ниже 13–15%) вблизи границы ЭБС и АО приводит к увеличению тока утечки электронов. С другой стороны, увеличение концентрации алюминия в ЭБС (свыше 15–17%) повышает сопротивление ЭБС без дополнительного улучшения электронного ограничения.

Планарные чипы были изготовлены с размерами $0.31 \times 0.31 \text{ мм}$ и установлены в корпус. Для электродов *n*- и *p*-типа использовались металлические композиции Ti/Al и Ni/Au соответственно. Изготовление и корпусирование образцов осуществлялось с привлечением сторонних исполнителей.

3. Технология роста гетероструктур УФСД

Гетероструктуры формировались в ХГЭ-реакторе горизонтального типа, позволяющем осаждать на подложках диаметром 2 дюйма слои нитридов металлов III группы, включая GaN, AlN, InN и их твердые растворы. Реактор оборудован шестизонным резистивным нагревателем, обеспечивающим необходимый температурный профиль по рабочим зонам: 480–610–780°C (три зоны источников металлов III группы), 1020–1040–1025°C (зона стабилизации газовых потоков, реакционная зона и зона прерывания роста соответственно).

Гетероструктуры выращивались на подложках Al₂O₃ ориентации (0001) при атмосферном давлении и температуре ~ 1040°C. Аммиак (NH₃), хлорид галлия (GaCl) и трихлорид алюминия (AlCl₃) использовались для формирования основных материалов, кремний (Si) и магний (Mg) — в качестве легирующих примесей. Соединения GaCl и AlCl₃ образовывались при прохождении газообразного хлорида водорода через контейнеры с галлием и алюминием. В качестве газа-носителя использовался аргон. Рост эпитаксиальных слоев GaN и AlGa_n на подложке осуществлялся за счет реакций GaCl и NH₃ и (GaCl + AlCl₃) и NH₃ соответственно.

4. Описание измерительных установок

Параметры и характеристики полученных гетероструктур GaN/AlGa_n УФСД исследовались методами рентгеновской дифрактометрии (XRD, РДА), вторичной ионной масс-спектрометрии (SIMS, ВИМС), атомно-силовой микроскопии (AFM, АСМ), фотolumинесценции (PL, ФЛ) и электролюминесценции (EL, ЭЛ) при различных прямых токах и температурах.

Для исследования кристаллического совершенства гетероструктур УФСД методом РДА использовался рентгеновский дифрактометр D8 Discover (изготовитель — фирма Bruker AXS, Германия) в режиме сканирования $\omega - 2\theta$. Профили распределения примеси и элементного состава гетероструктур определялись методом ВИМС на установке Cameca IMS-4F (Франция). Для визуализации и расчета плотности проникающих дислокаций на поверхности ГС применялся метод АСМ с использованием зондовой нанолаборатории „ИНТЕГРА Прима“ (НТ-МДТ, Россия) в полуконтактном режиме.

Спектры ФЛ регистрировались на установке Ascent RPM Sigma, позволяющей получать карту распределения длины волны, интенсивности ФЛ и других оптических характеристик по поверхности полупроводниковой пластины с оптическим разрешением 0.52 нм.

Исследование ЭЛ экспериментальных образцов и определение их рабочих параметров проводилось с использованием разработанной авторами автоматизированной тест-системы комплексной диагностики основных характеристик светодиодов и светодиодных изделий [5]. Эта система позволяет измерять все основные характеристики светодиодных излучателей и изделий на их основе (спектральные, ватт-, вольт-амперные, тепловые и цветовые характеристики, диаграмму направленности), а также определять их рабочие параметры. Важнейшей особенностью тест-системы является возможность быстрого определения температуры АО кристалла УФСД, базирующаяся на разработанной неразрушающей методике [10]. Методика является бесконтактной и позволяет исследовать светодиодные кристаллы, корпусированные СД, а также отдельные излучатели, входящие как в состав неразделенных пластин, так и в состав сложных светодиодных изделий. В системе предусмотрена возможность использования криостата с гелиевым охлаждением замкнутого цикла, что позволяет расширить диапазон изменения температуры до 10–500 К. Исследование параметров СД при криогенных температурах не только дает новую информацию о тепловой стабильности излучателей и особенностях изменения вероятностей оптических переходов в них, но и выявляет факторы, влияющие на их качество [11]. Подобная информация позволяет существенно дополнить данные, получаемые фотоэлектрическими [12] и адмиттансными [13] методами, в том числе при изучении поведения локализованных центров в светоизлучающих гетероструктурах [14]. В установке реализована система для исследования оптических характеристик светодиодов и светодиодных ламп в соответствии с международным стандартом CIE 127:2007 и ГОСТ 17616-82. Тест-система позволяет определять абсолютные значения мощности, яркости, эффективности и светоотдачи, а также измерять важнейшие оптические и электрические характеристики любых светоизлучающих диодов и изделий на их основе в следующих диапазонах: рабочие длины волн излучателей — 200–1100 нм; сила пропускаемого тока — 10^{-8} –10 А; напряжения — 0–250 В; температура — 10–500 К.

5. Результаты эксперимента

Основными задачами экспериментов было исследование структурного совершенства и особенностей распределения примесей в структурах УФ светодиодов, созданных методом ХГЭ, а также определение их важнейших рабочих параметров, включая мощность излучения, температуру АО и эффективность.

На ВИМС-профиле гетероструктуры GaN/AlGaN (рис. 2) приведены концентрации атомов основных элементов (Ga и Al), легирующих примесей (Si и Mg) и фоновых примесей (H и C). Общая толщина структуры составляла 4 мкм. Концентрация атомов Mg (примесь *p*-типа) достигла 10^{20} см⁻³, что превышает значение 10^{19} см⁻³, представленное в [15], где также рассматривался метод ХГЭ для роста эпитаксиальных слоев нитридов, что позволило обеспечить более эффективную инжекцию дырок в активную область. Это значение соизмеримо с лучшими результатами, достигнутыми при использовании метода MOCVD. Следует особо отметить, что удалось достичь весьма низких значений концентрации фоновых примесей, что способствовало повышению эффективности легирования (особенно легирования Mg), уменьшению вероятности безызлучательной рекомбинации и повышению эффективности УФСД в целом.

Хорошее качество созданных структур было подтверждено при исследовании образцов методом РДА. Полуширина пика, соответствующего АО структуры на кривой качания, полученной в симметричном отражении (0002), была менее 150'', что свидетельствует о ее высоком кристаллическом совершенстве.

Сравнительно невысокой была и плотность прорастающих дислокаций, которая определялась по числу маркерных ямок на единице площади АСМ-скана поверхности кристалла. Она варьировалась в диапазоне $8 \cdot 10^7$ – $9 \cdot 10^8$ см⁻², что типично для тонких эпитакси-

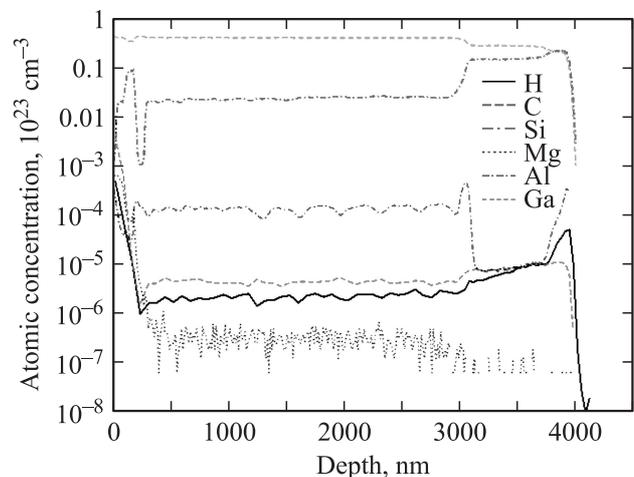


Рис. 2. ВИМС-профиль гетероструктуры GaN/AlGaN, излучающей в УФ диапазоне.

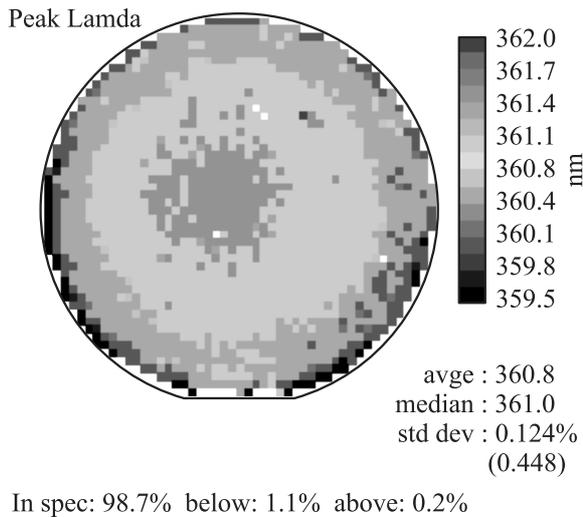


Рис. 3. Распределение длины волны в максимуме спектра ФЛ по поверхности пластины.

альных слоев нитридов, выращенных на сапфировых подложках.

Высокая интенсивность ФЛ была достигнута по всей поверхности рабочей пластины (рис. 3). Максимум спектра ФЛ располагался в диапазоне длин волн 359.5–362 нм, средняя полуширина спектра составляла 11 нм. Важно, что положение максимума и полуширины спектров ФЛ практически совпадали для участков, расположенных в разных точках на поверхности пластины (отклонение от среднего значения не превышает 1% для максимума и 2.5% для полуширины спектра ФЛ). Это говорит о высокой однородности полученных эпитаксиальных слоев, как с точки зрения состава твердого раствора, так и с точки зрения распределения дефектов.

Таким образом, результаты, полученные на первом этапе исследований, показали, что при использовании быстрого и недорогого метода ХГЭ удастся достичь высокой степени структурного совершенства эпитаксиальных структур.

При изучении рабочих параметров созданных УФСД основное внимание было уделено исследованию спектральных, ватт-амперных и вольт-амперных характеристик (ВАХ), определению мощности и эффективности излучения, а также изучению влияния на них пропускаемого прямого тока и температуры окружающей среды. Конструкция чипа СД была ориентирована на вывод света через поверхность.

Длина волны максимума излучения в спектрах ЭЛ (рис. 4) соответствовала ширине запрещенной зоны твердого раствора AlGaIn в АО и для разных образцов при рабочем токе $I_f = 20$ мА и комнатной температуре находилась в пределах 360–365 нм. Полуширина спектральных характеристик была приблизительно равна 10 нм при I_f и увеличивалась почти в 3 раза при повышении тока до 140 мА. Удлинение длинноволнового края спектра может свидетельствовать об участии

в формировании спектральной характеристики в этой энергетической области квазимежзонных переходов с участием примесных подзон, появление которых обусловлено высоким легированием эмиттерных областей структуры.

Высокая гладкость спектра и отсутствие дополнительных максимумов излучения свидетельствуют о хорошем контроле состава твердого раствора AlGaIn в структуре и его высокой однородности в АО. Большая ширина активной области позволяет избежать влияния негативных эффектов, наблюдаемых в структурах с МКЯ. В частности, отсутствует коротковолновый сдвиг спектра при малых токах, обусловленный перераспределением носителей в хвостах плотности состояний для уровней размерного квантования в КЯ. Гладкость спектральной характеристики предложенных светодиодов упрощает работу с этими излучателями в составе

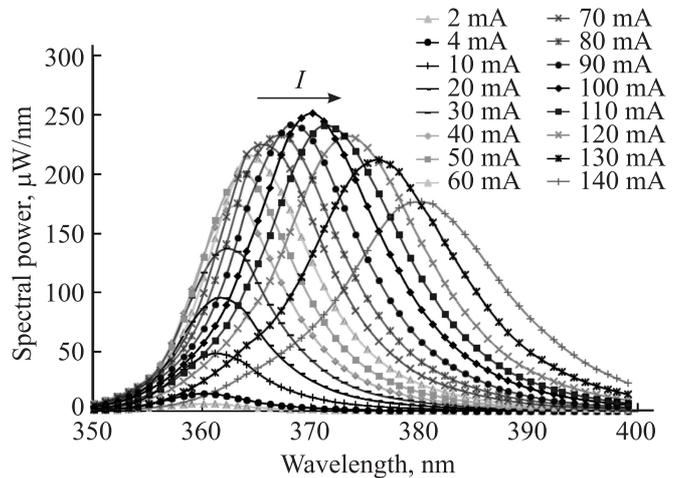


Рис. 4. Спектры электролюминесценции УФСД при различных значениях пропускаемого прямого тока.

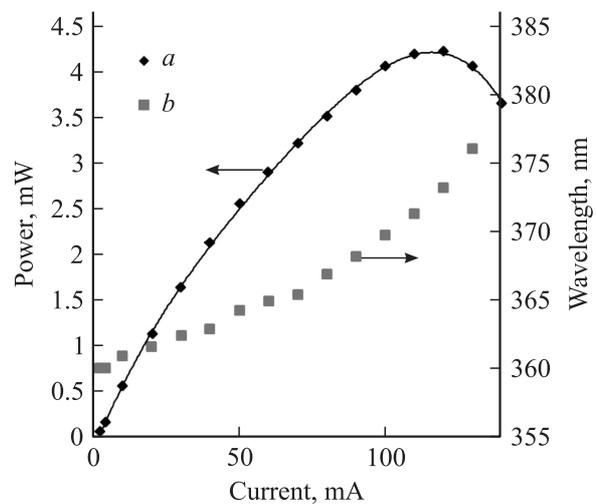


Рис. 5. Ватт-амперная характеристика (a) и зависимость длины волны в максимуме спектральной характеристики (b) от величины пропускаемого прямого тока.

сложных оптоэлектронных изделий, в частности при накачке люминофорных слоев.

Исследованные структуры продемонстрировали достаточно высокие значения выходной оптической мощности (рис. 5). При I_f она составила 1.15 мВт и достигала максимального значения 4.2 мВт при токе 120 мА. Отклонение ватт-амперной характеристики от линейности наблюдалось при токах более 30 мА. Предложенные УФСД показали свою работоспособность в непрерывном режиме работы вплоть до значений прямого тока 140 мА. Полученные значения оптической мощности излучения значительно превосходят данные [16] для УФСД с длиной волны 340–341 нм, созданных на основе AlGaN-гетероструктур, выращенных методом ХГЭ. По порядку величины они сопоставимы с параметрами коммерчески доступных УФ светодиодов (например, NSSU100С фирмы Nichia, Япония). При этом полуширина и форма спектральной характеристики идентичны.

При высоких плотностях прямого тока наблюдался сильный самонагрев структуры, что определяло отклонение ватт-амперной характеристики от линейности и температурное гашение люминесценции. Из зависимости длины волны в максимуме спектра люминесценции от величины тока (рис. 5) видно, что сдвиг спектральных характеристик в длинноволновую область ускоряется при повышении тока. Этот эффект обусловлен резким увеличением температуры кристалла, приводящим к уменьшению ширины запрещенной зоны полупроводника. В целом смещение длины волны в максимуме излучения при изменении тока от 2 до 140 мА составило примерно 20 нм.

Исследование влияния изменения температуры окружающей среды на спектральные характеристики структур показало, что при повышении температуры наблюдается равномерный сдвиг спектра люминесценции в длинноволновую область (примерно на 0.5 нм при увеличении температуры на 10 градусов).

Особое внимание уделялось изучению влияния прямого тока на температуру АО структуры. Температура $p-n$ -перехода t_j при рабочем токе (20 мА) составляла 43°C (рис. 6), что выше значений, характерных для синих излучателей на основе InGaN. При повышении тока до 60 мА t_j превышала 100°C и далее температура возрастала нелинейно. Сравнение ватт-амперных характеристик и зависимостей длины волны и температуры от тока позволяет заключить, что именно самонагрев является основным процессом, снижающим мощность излучения созданных структур. К другим вероятным механизмам, ответственным за снижение выходной оптической мощности, можно отнести утечки носителей и безызлучательную рекомбинацию. Тепловые сопротивления образцов при I_f достигают 250°C/Вт.

Исследования ВАХ показали, что при рабочем токе падение напряжения на диоде составляет около 3.9 В, что в целом соответствует величине, определяемой шириной запрещенной зоны полупроводника. Величина обратного тока составила 3.6 мкА.

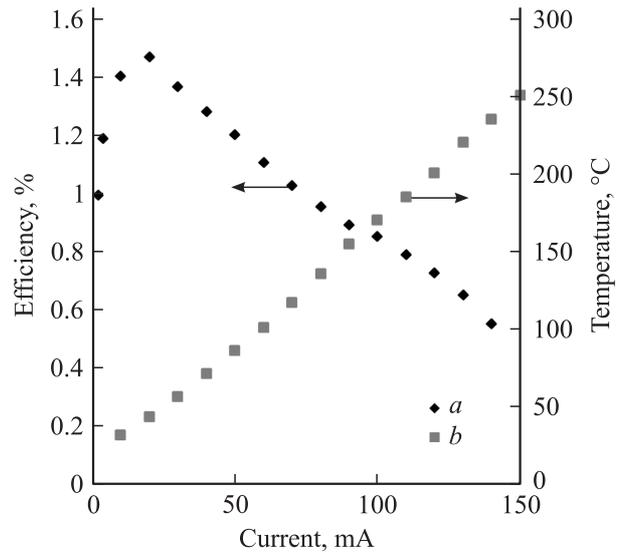


Рис. 6. Зависимость КПД (a) и температуры активной области УФСД (b) от пропускаемого прямого тока.

Максимальный коэффициент полезного действия (КПД) достигался при рабочем токе 20 мА и составлял примерно 1.5% (рис. 6). При 100 мА КПД снижался примерно в 2 раза.

Ускоренная деградация исследуемых образцов, проведенная с целью определения срока службы, показала, что после 100 ч работы оптическая мощность излучения снизилась примерно на 4%. Из этого можно заключить, что ожидаемый срок службы (время падения оптической мощности на 30%) составит 800 ч при токе 30 мА и комнатной температуре. Следовательно, при эксплуатации УФСД на рабочем токе 20 мА ожидаемый срок службы может превысить 1000 ч.

6. Заключение

Результаты исследований показывают, что метод ХГЭ позволяет создать излучающие гетероструктуры высокого качества, сопоставимые по характеристикам со структурами, выращенными более дорогим методом МОГФЭ. Максимум спектра электролюминесценции УФ СД находился в диапазоне 360–365 нм, а его полуширина была на уровне 10–13 нм. При рабочем токе 20 мА температура активной области t_j составляла 43°C, выходная оптическая мощность и КПД — 1.14 мВт и 1.46% соответственно. УФ светодиоды сохраняли работоспособность в непрерывном режиме возбуждения вплоть до значения прямого тока 135 мА. Ожидаемый срок службы превысил 1000 ч.

Измерения ВИМС были проведены с использованием оборудования регионального ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“ (ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия).

Список литературы

- [1] Ф.Е. Шуберт. *Светодиоды* (М., Физматлит, 2008).
- [2] M. Kneissl, T. Kolbe, C. Chua, V. Kueller, N. Lobo, J. Stellmach, A. Knauer, H. Rodriguez, S. Einfeldt, Z. Yang, N.M. Johnson, M. Weyers. *Semicond. Sci. Technol.*, **26**, 014036 (2011).
- [3] Ф.И. Маняхин. ИВУЗ. МЭТ, **2** (50), 54 (2010).
- [4] V. Dmitriev, A. Usikov. *Hydride Vapor Phase Epitaxy of Group III Nitride Materials*, III-Nitride Semiconductor Materials (London, Imperial College Press, 2006) chap. 1.
- [5] Е.А. Менькович, И.А. Ламкин, С.А. Тарасов. *Известия СПбГЭТУ „ЛЭТИ“*, **10**, 17 (2012).
- [6] А.А. Антипов, И.С. Бараш, В.Т. Бублик, С.Ю. Курин, Ю.Н. Макаров, Е.Н. Мохов, С.С. Нагалюк, А.Д. Роенков, Т.Ю. Чемекова, К.Д. Щербачев, Х. Хелава. ИВУЗ. МЭТ, **1** (57), 52 (2012).
- [7] V.F. Murnin, K.A. Bulashevich, N.I. Podolskaya, S.Yu. Karpov. *J. Cryst. Growth*, **281** (1), 115 (2005).
- [8] K. Bulashevich, M. Ramm, S. Karpov. *Phys. Status Solidi C*, **6** (S2), S804 (2009).
- [9] S. Kurin, A. Antipov, I. Barash, A. Roenkov, H. Helava, S. Tarasov, E. Menkovich, I. Lamkin, Yu. Makarov. *Phys. Status Solidi C*, **10** (3), 289 (2013).
- [10] С.А. Тарасов, Е.А. Менькович, А.Н. Пихтин. Патент № 2473149 зарегистрирован 20 января 2013 „Способ определения температуры активной области светодиода“. Заявка № 22011147653 приоритет 23 ноября 2011.
- [11] Е.А. Menkovich, S.A. Tarasov, I.A. Lamkin. *Funct. Mater.*, **2**, 233 (2012).
- [12] М.В. Барановский, Г.Ф. Глинский. *Письма ЖТФ*, **39** (10), 22 (2013).
- [13] O.V. Kucherova, V.I. Zubkov, A.V. Solomonov, D.V. Davydov. *Semiconductors*, **44** (3), 335 (2010).
- [14] O.V. Kucherova, V.I. Zubkov, E.O. Tsvelev, I.N. Yakovlev, A.V. Solomonov. *Inorg. Mater.*, **47** (14), 1574 (2011).
- [15] A. Usikov, O. Kovalenkov, V. Soukhoveev, V. Ivantsov, A. Syrkin, V. Dmitriev, A. Davydov. *Phys. Status Solidi C*, **5** (6), 1829 (2008).
- [16] G. Smith, T. Dang, T. Nelson, J. Brown, D. Tsvetkov, A. Usikov, V. Dmitriev. *J. Appl. Phys.* **95**, 8247 (2004).

Редактор Т.А. Полянская

Investigation characteristics of ultra-violet light-emitting diodes based on GaN/AlGaIn grown by chloride-hydride vapor phase epitaxy

A.V. Solomonov*, S.A. Tarasov*, E.A. Men'kovich*, I.A. Lamkin*, S.Yu. Kurin⁺, A.A. Antipov⁺, I.S. Barash⁺, A.D. Roenkov⁺, H. Helava[•], Yu.N. Makarov^{+•}

⁺ St.-Petersburg Electrotechnical University „LETI“, 197376 St. Petersburg, Russia

⁺ Nitride Crystals Ltd., 194156 St. Petersburg, Russia

[•] Nitride Crystals Inc., 11729 New York, USA

Abstract The paper presents the results of the development of ultra-violet (UV) light-emitting diodes (LED) based on GaN/AlGaIn heterostructures grown on Al₂O₃ (0001) substrates by chloride-hydride vapor phase epitaxy. The peak wavelengths were in the range of 360–365 nm with a FWHM spectral width of 10–13 nm. At 20 mA operating current the UV LED dies had an output power and WPE of 1.14 mW and 1.46%, respectively.

SIMS measurements were made on the equipment of the Joint Research Centre „Material science and characterization in advanced technology“ (Ioffe Institute, St. Petersburg, Russia).