

Наблюдение локализованных центров с аномальным поведением в светоизлучающих гетероструктурах с множественными квантовыми ямами InGaN/GaN

© О.В. Кучерова[¶], В.И. Зубков^{¶¶}, А.В. Соломонов, Д.В. Давыдов^{*+}

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“,
197376 Санкт-Петербург, Россия

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

+ ЗАО „Светлана-Оптоэлектроника“,
194156 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 9 июля 2009 г. Принята к печати 8 августа 2009 г.)

Впервые с помощью комплекса адмиттансной спектроскопии в широком интервале температур 6–300 К исследовались светоизлучающие гетероструктуры с множественными квантовыми ямами InGaN/GaN. В спектрах проводимости обнаружены три пика, соответствующие эмиссии носителей заряда из квантовых ям и из точечных дефектов, распределенных в объеме полупроводника. Два низкотемпературных пика обладают аномальным поведением: пик с малым значением наблюдаемой энергии активации (17 мэВ) оказывается смещенным в область больших температур по сравнению с более высокоэнергетичным пиком (30 мэВ). Последний ассоциируется с объемным дефектом, имеющим аномально большое сечение захвата $\sigma_n = 1.5 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2$.

1. Введение

Сегодня все больше и больше внимания уделяется поиску альтернативных эффективных источников света для замены существующих ламп накаливания. За последние несколько лет промышленное производство синих и белых светодиодов на основе гетероструктуры InGaN/GaN стало важным сегментом рынка полупроводниковых приборов. Немалую роль в этом сыграло наличие уникальных физических свойств нитрида галлия и гетеропары InGaN/GaN, из которой изготавливают активную область мощных синих светодиодов.

Типичные современные коммерческие приборные структуры данного типа выращиваются на подложках из монокристаллического сапфира, их активная область содержит от одной до десяти квантовых ям (КЯ), каждая толщиной не более 3 нм, содержащих в твердом растворе InGaN не более 20% индия. Эти ограничения по толщине и составу КЯ обуславливаются большим различием постоянных решетки материалов гетеропары и стремлением удержать размеры выращиваемых слоев в пределах критической толщины псевдоморфного роста тройного раствора InGaN на GaN [1]. Тем не менее в подобной гетероструктуре неизбежно помимо уровней размерного ограничения в квантовой яме должны наблюдаться уровни, вызванные другими локализованными состояниями, точечными и протяженными дефектами. Их одновременное присутствие в приборе и взаимодействие друг с другом создает различные каналы безызлучательной рекомбинации, конкурирующие с излучательными переходами. Для анализа данных процессов в данной работе применялся комплекс методов спектро-

скопии адмиттанса (полной проводимости) [2], включающий температурные, частотные спектры и измерения в интервале приложенных к структуре смещений.

2. Образцы и методика эксперимента

Объектом исследования являлись светоизлучающие гетероструктуры производства ЗАО „Светлана-Оптоэлектроника“, изготовленные в виде кристаллов прямоугольной формы размером 300×480 мкм. Активная область содержала 5 квантовых ям InGaN толщиной по 3 нм, разделенных барьерами GaN толщиной 10–11 нм. Данные структуры имели максимум излучения на длине волны 460 нм. В процессе выращивания на подложке из монокристаллического сапфира методом газофазной эпитаксии из паров металлоорганических соединений осаждался буферный слой n -GaN с концентрацией электронов $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и далее формировалась активная область из множественных квантовых ям (МКЯ), поверх которой выращивался слой p^+ -GaN с концентрацией магния 10^{19} см^{-3} . Кристаллы со сформированной гетероструктурой были смонтированы в корпус по технологии „флип-чип“ [3,4], которая обеспечивала эффективную теплопередачу между активной областью светодиода и хладопроводом криостата, так как тонкий слой GaN имеет малое тепловое сопротивление, в отличие от подложки из объемного Al_2O_3 . Выбор такой конструкции позволил быстрее достигать требуемой для измерений температуры в активной области и улучшить точность определения температуры образца.

Измерения производились в широком диапазоне температур от 6 до 325 К на автоматизированной установке спектроскопии адмиттанса, не имеющей аналогов в России по своим техническим характеристикам [5,6].

[¶] E-mail: koucheroval@mail.ru

^{¶¶} E-mail: VIZubkov@mail.eltech.ru

Аппаратно-программный комплекс адмиттанса состоит из LCR-метра Agilent E4980A, гелиевого криостата замкнутого цикла Janis, включающего в себя: криокулер, в котором крепится охлаждаемый образец, криокомпрессор, контроллер температуры LakeShore и вакуумный пост Pfeiffer. LCR-метр и контроллер температуры автоматизированы с помощью встраиваемой в компьютер PCI-GPIB платы National Instruments. Программа автоматизации разработана в графической среде программирования LabVIEW 8.5. Точность криостатирования составляет 0.1 К, базовая погрешность измерений адмиттанса равна 0.05%.

Комплекс квазистатических и температурных методов спектроскопии адмиттанса, реализуя температурную развертку и смещение границы области объемного заряда, сочетает в себе пространственное разрешение по координате образца и информацию об энергетическом спектре квантово-размерной системы. Вольт-фарадные ($C-V$) характеристики гетероструктуры с множественными КЯ показывают систему горизонтальных плато. Каждое плато соответствует области обогащения носителями заряда, аккумулированными в отдельной яме. В результате дифференцирования $C-V$ -зависимости получают концентрационные профили основных носителей заряда в гетероструктуре, по которым можно определить число КЯ, их пространственное положение и период. С другой стороны, температурные спектры проводимости (или емкости) позволяют изучать активационные характеристики эмиссионных центров. Одновременное измерение в рамках единого цикла сканирования различных откликов анализируемого образца дает возможность осуществлять комплексную диагностику электрофизических параметров полупроводниковых структур.

3. Результаты экспериментальных исследований

На вольт-фарадных зависимостях исследованных структур, измеренных в диапазоне $+2.5$ – (-20) В, наблюдалось два плато, соответствующие областям обогащения подвижными носителями заряда. Ширина области объемного заряда (ООЗ) при $T = 296$ К в равновесии ($U = 0$) составляла 65 нм и включала все квантовые ямы. Поскольку концентрация примеси в p -области диода значительно превышает концентрацию в слабо легированной активной области светодиода с МКЯ, можно без существенной погрешности говорить, что область объемного заряда всецело распространяется в слабо легированную n -базу. Тогда ширина области объемного заряда w практически соответствует координате границы ООЗ относительно металлургического контакта. На пересчитанном из $C-V$ -зависимостей концентрационном профиле основных носителей заряда наблюдаются два пика при w , равной 25 и 38 нм соответственно (рис. 1). Мы связываем эти пики с

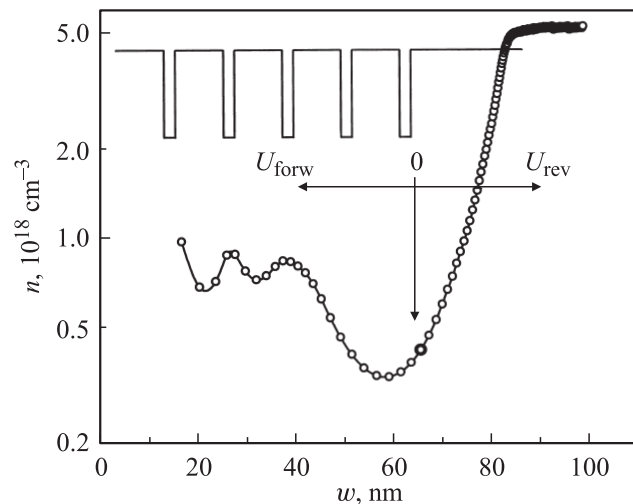


Рис. 1. Наблюдаемый концентрационный профиль носителей заряда при $T = 296$ К и распределение квантовых ям в образце с множественными квантовыми ямами InGaN/GaN. Отсчет идет от металлургической границы $p-n$ -перехода.

двумя квантовыми ямами в активной области, которые при $U = 0$ лежат внутри ООЗ. Таким образом, из пяти выращенных квантовых ям на концентрационном профиле данного образца полностью прописываются только две КЯ. Если учесть, что период квантовых ям составляет 13–14 нм, а толщина области объемного заряда при максимальном измеренном прямом смещении равна 16.5 нм, то первая КЯ, ближайшая к металлургической границе $p-n$ -перехода, по-видимому, всегда находится в обедненной области и не может быть профилирована. Вторая и третья КЯ наблюдаются в измеренном концентрационном профиле. Четвертая и пятая квантовые ямы, которые выполняют роль буфера дислокаций и подготавливают когерентный рост последующих слоев электрически и оптически активных КЯ, не наблюдаются при $C-V$ -профилировании.

Концентрационные профили при низких температурах практически не испытывают модификации. Отсутствие резких концентрационных пиков от квантовых ям, в том числе и при низких температурах, свидетельствует о том, что исследуемая система множественных квантовых ям с узкими барьерами не является эффективным накопителем носителей заряда по сравнению с образцами высококачественных промышленных диодов, в которых наблюдаются явно выраженные концентрационные пики от отдельных квантовых ям [6].

При вольт-фарадных измерениях структуры в интервале от $+2.5$ до -3.4 В ширина области объемного заряда достаточно быстро прирастает за счет прохождения слабо легированной активной области с МКЯ. Однако при достижении сильно легированной области с концентрацией порядка $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ приращение толщины ООЗ становится очень медленным и при изменении напряжения на 16.5 В профилируется участок шириной всего 18 нм (рис. 1).

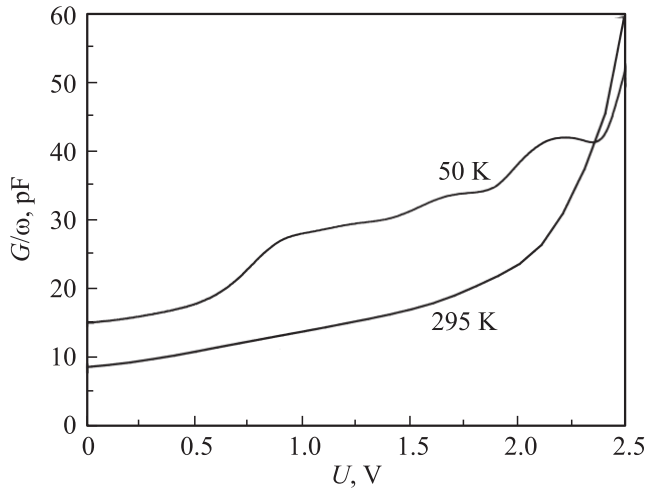


Рис. 2. Активная проводимость структуры с квантовыми ямами InGaN/GaN в зависимости от приложенного напряжения смещения при различных температурах.

Прохождение границей расширяющейся области объемного заряда с увеличением обратного смещения очередной квантовой ямы вызывает полное термополевое опустошение этой ямы из-за изгиба энергетических зон, вызванного приложенным электрическим полем [2,7]. Опустошенная квантовая яма далее не участвует в процессе токопереноса. Это явление наблюдается в виде ступенек на зависимости $G/\omega = f(U)$ (рис. 2), особенно заметных при низких температурах.

Исследуя емкость и проводимость образца с квантово-размерными слоями при температурах от гелиевых до комнатных, оказывается возможным наблюдать отклики от различных глубоких центров, вызванные термоэмиссией носителей заряда с локализованных уровней. В зависимости от частоты ω вынуждающего тестового сигнала максимальный выброс носителей заряда будет происходить при разных температурах, соответствуя условию оптимальной эмиссии носителей с энергетического уровня:

$$\omega = e_n, \quad (1)$$

при этом скорость термической эмиссии носителей e_n с уровня равна

$$e_n = AT^p \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (2)$$

где A — коэффициент, не зависящий от температуры, E_a — энергия активации носителей заряда, k — постоянная Больцмана. Значение степени p определяется природой эмитирующего центра и является различным для глубокого центра в объемном полупроводнике ($p = 2$) и уровня квантования в квантовой яме ($p = 1/2$) [8–10].

В температурных спектрах проводимости исследуемой гетероструктуры с МКЯ InGaN/GaN в интервале 6–300 К наблюдаются три пика, температурные максимумы которых находятся в диапазонах: I — 18–26,

II — 23–94 и III — 80–310 К для допустимого интервала частот измерителя RLC . При увеличении частоты вынуждающего тестового сигнала для выполнения условия (1) пики G/ω сдвигаются в область больших температур (рис. 3), что является признаком термоактивного процесса.

Энергия активации носителей заряда с уровней определялась по графику температурной зависимости скорости эмиссии, построенному в координатах Аррениуса (без учета множителя T^p) (рис. 4). В отсутствие приложенного смещения (в равновесии) первые два уровня имеют энергии активации, равные 34 и 17 мэВ соответственно, и аномальное (на 6 порядков) различие в коэффициенте A ($1.9 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1} \text{ K}^{-2}$ для первого уровня и $3.8 \cdot 10^7 \text{ c}^{-1} \text{ K}^{-2}$ для второго).

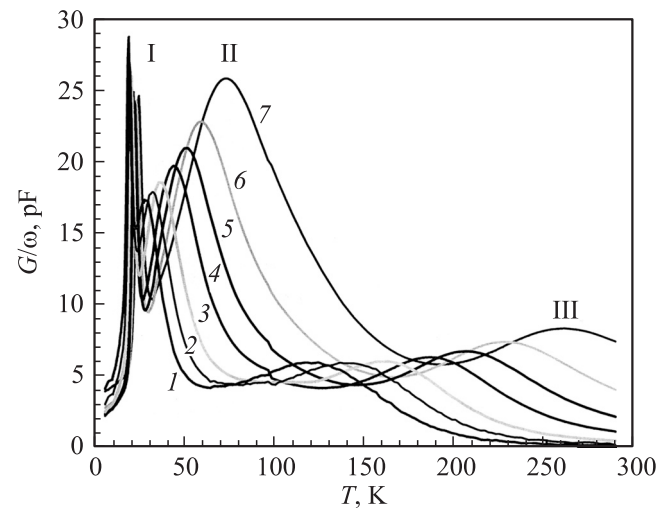


Рис. 3. Температурные спектры проводимости структуры с множественными квантовыми ямами InGaN/GaN при $U = 0$. Частоты измерений, кГц: 1 — 5, 2 — 10, 3 — 20, 4 — 50, 5 — 100, 6 — 200, 7 — 500.

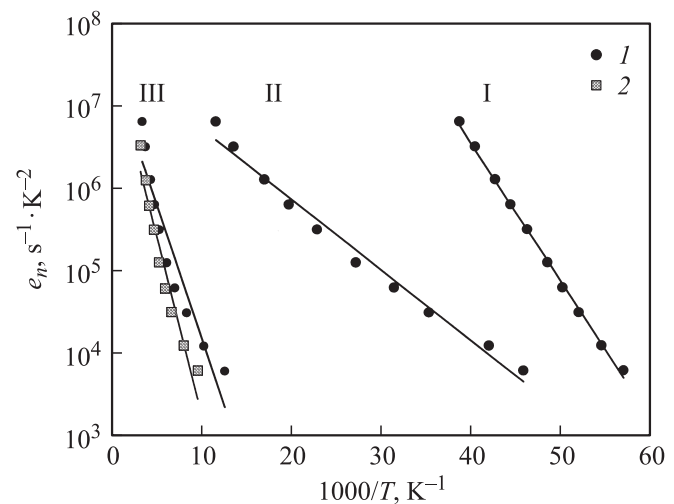


Рис. 4. Графики Аррениуса в координатах $\lg(e_n) = f(1/T)$. Энергии активации пиков E_a , мэВ: I — 34, II — 17, III — 60–90. Приложенное прямое смещение U , В: 1 — 0, 2 — 2.0.

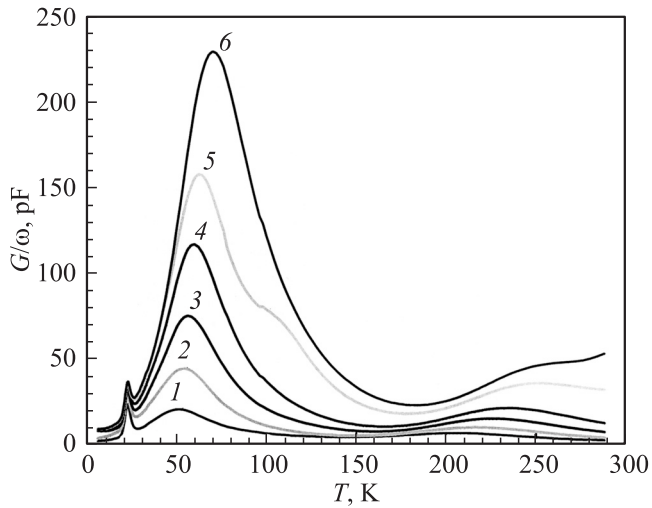


Рис. 5. Температурные спектры проводимости структуры с квантовыми ямами InGaN/GaN при частоте сигнала 100 кГц. Приложенное прямое смещение U , В: 1 — 0, 2 — 0.8, 3 — 1.6, 4 — 2.0, 5 — 2.3, 6 — 2.5.

Именно такое колоссальное различие предэкспоненциального множителя приводит к инверсному положению откликов от этих двух пиков на шкале температур: уровень с меньшим значением энергии активации (II) оказывается смещенным в область больших температур по сравнению с более высокоэнергетичным пиком I. Следует заметить, что положение температурных максимумов первых двух низкотемпературных пиков при фиксированной частоте тестового сигнала не зависит от приложенного смещения вплоть до наступления инжекции (больше +2В) (рис. 5).

Анализ показал, что энергия активации для первого и второго пиков также не зависят от приложенного смещения. В отличие от этого рассчитанная энергия активации третьего пика сильно зависит от приложенного напряжения, монотонно возрастающая с увеличением прямого смещения от 60 до 90 мэВ. График Аррениуса этого пика существенно отклонен от линейной зависимости, что может свидетельствовать о его сильном уширении [11,12].

4. Интерпретация результатов

Первый низкотемпературный пик в спектре проводимости (I на рис. 3), амплитуда которого практически не зависит от приложенного смещения, мы интерпретируем как эмиссию носителей заряда с мелкого донорного уровня в запрещенной зоне, принадлежащего равномерно распределенной в объеме активной области примеси (либо микрокластеру, связанному с этой примесью) [13,14]. Сигнал проводимости возникает вследствие перезарядки носителей с уровня, когда он находится в интервале энергий примерно $\pm 3kT$ относительно уровня Ферми. Изменение изгиба энергетических зон при при-

ложении к структуре обратного смещения обеспечивает перемещение точки пересечения глубокого уровня и уровня Ферми вглубь от металлургического контакта. Поэтому для равномерно распределенного по структуре глубокого центра в эксперименте не будет наблюдаться в спектре проводимости зависимость отклика от смещения в отличие, например, от связанных уровней в квантовой яме, которые располагаются локально, и отклик проводимости от которых будет испытывать сильное влияние приложенного напряжения. Кроме того, отсутствие какого-либо уширения исследуемого пика дает основания утверждать, что он не связан с макродефектами типа дислокации. Если принять показатель p в выражении (2) равным 2, как это обычно используется для объемного точечного дефекта, энергия активации для него может быть уточнена как равная 30 мэВ, а раскрывая предэкспоненциальный множитель A как

$$AT^2 = \sigma_n v_t N_c, \quad (3)$$

можно оценить эффективное сечение захвата этого центра $\sigma_n = 1.5 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2$. Большое значение сечения захвата свидетельствует о существенной роли обнаруженного точечного центра в процессах захвата и эмиссии носителей заряда, особенно при низких температурах. В формуле (3) $v_t = (3kT/m)^{1/2}$ — тепловая скорость носителей заряда с эффективной массой m , N_c — эффективная плотность состояний в зоне проводимости GaN.

Заметим здесь, что уровень с энергией активации 30 мэВ уместно называть „глубоким“ только с точки зрения его неполной ионизации вследствие близкого расположения по энергии с уровнем Ферми; это происходит при низкотемпературных измерениях, когда динамика перезарядки уровня существенно замедляется, чтобы быть зарегистрированной RLC-измерителем.

В отличие от первого низкотемпературного пика амплитуда второго пика с $E_a = 17 \text{ мэВ}$ испытывает резкую зависимость (на 2 порядка) от приложенного смещения, спадая практически до нуля при $U \leq 0$ в полном соответствии с рис. 1, из которого следует, что при обратном смещении ямы оказываются глубоко внутри области объемного заряда, являются полностью опустошенными и в связи с этим не участвуют в токопереносе. Кроме того, график Аррениуса данного пика отклоняется от линейной зависимости. Совокупность этих особенностей позволяет связать данный пик с эмиссией носителей заряда непосредственно из квантовой ямы. Появление дополнительного плеча на пике в узком интервале приложенных смещений (2.2–2.3 В), что характерно для условия квантово-механической прозрачности барьера и туннельного механизма эмиссии, свидетельствует в пользу этого предположения.

Малая энергия активации, экспериментально полученная для эмиссии носителей заряда из квантовых ям, существенно меньше глубины уровней квантования в КЯ и требует отдельного обоснования. Дело в том, что процедура определения энергии активации по наклону графика Аррениуса базируется только на термоактивационной

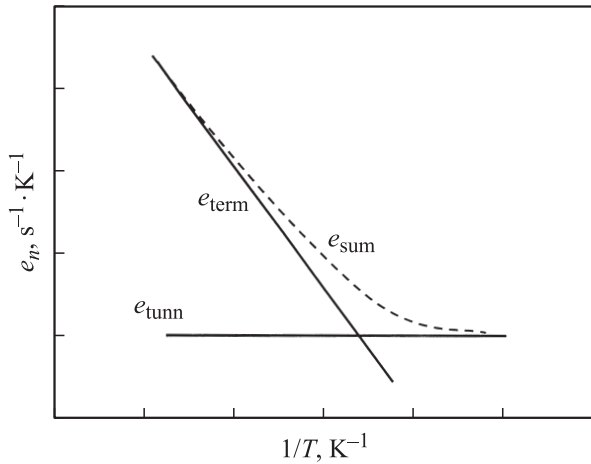


Рис. 6. К расчету „наблюдаемой“ из графика Аррениуса энергии активации E_a при наличии туннельной составляющей эмиссии носителей заряда. Кривые на графике рассчитаны с использованием скоростей: e_{tunn} — скорость туннельной эмиссии, e_{term} — скорость термоактивационной эмиссии, e_{sum} — суммарная скорость эмиссии.

интерпретации эмиссии носителей заряда. Наличие же конкурирующего туннельного механизма с независимой от температуры скоростью эмиссии [15] увеличивает суммарную скорость эмиссии, особенно при низких температурах, когда вклад туннельной составляющей велик. Это иллюстрирует рис. 6: определяемая из эксперимента результирующая зависимость $\ln(e_n) = f(1/T)$ (показана пунктиром) испытывает отклонение от прямой в области низких температур, а ее стандартная обработка методом наименьших квадратов приводит к заниженному значению E_a . Поэтому следует рассматривать найденные из спектров проводимости с помощью построения графиков Аррениуса энергии активации носителей заряда из квантовых ям только как „наблюдаемые“ величины, не позволяющие без специального моделирования определить глубину уровней квантования в яме. В отличие от этого, глубина залегания точечного дефекта корректно характеризуется энергией активации, полученной из графика Аррениуса.

5. Заключение

Комплексом экспериментальных методов адмиттанса, включая вольт-фарадное профилирование и температурную спектроскопию проводимости в широком диапазоне температур (6–320 К), частот (1 кГц–1 МГц) и приложенных смещений (+2.3–(–20) В), исследовались светодиодные гетероструктуры с множественными квантовыми ямами InGaN/GaN. В спектрах проводимости обнаружены низкотемпературные пики с аномальным поведением: пик II с меньшей энергией активации (17 мэВ) наблюдался при больших температурах по сравнению с более высокоэнергетичным пиком I (30 мэВ). Особенно

сти поведения температурных пиков в зависимости от приложенного к структуре смещения позволили связать обнаруженный пик I с эмиссией носителей заряда из объемно распределенного точечного дефекта, а пики II и III — с эмиссией из квантовых ям.

Работа выполнена в рамках приоритетного национального проекта „Образование“, при финансовой поддержке Федерального агентства по науке и инновациям (государственный контракт 02.740.11.0213) и аналитической ведомственной целевой программы „Развитие научного потенциала высшей школы на 2009–2010 гг.“ (рег. № 2.1.1/2503).

Список литературы

- [1] S.C. Jain, M. Willander, J. Narayan, R. Van Overstraeten. *J. Appl. Phys.*, **87**, 965 (2000).
- [2] В.И. Зубков. *Диагностика полупроводниковых наногетероструктур методами спектроскопии адмиттанса* (СПб., Элмор, 2007).
- [3] J.J. Wierer, D.A. Steigerwald, M.R. Krames, J.J. O’Shea, M.J. Ludowise, G. Christenson, Y.-C. Shen, C. Lowery, P.S. Martin, S. Subramanya, W. Götz, N.F. Gardner, R.S. Kern, S.A. Stockman. *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 3379 (2001).
- [4] Д.А. Закгейм, И.П. Смирнова, И.В. Рожановский, С.А. Гуревич, М.М. Кулагина, Е.М. Аракчеева, Г.А. Онушкин, А.Л. Закгейм, Е.Д. Васильева, Г.В. Иткинсон. *ФТП*, **39**, 886 (2005).
- [5] О.В. Кучерова, В.И. Зубков, Е.О. Цвелев, А.В. Соломонов. *Тез. докл. 6-й Всеросс. конф. „Нитриды галлия, индия и алюминия — структуры и приборы“* (СПб., ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, 2008) с. 181.
- [6] О.В. Кучерова, В.И. Зубков. *Тез. докл. 3-й Всеросс. конф. по наноматериалам НАНО 2009*. Екатеринбург, 20–24 апреля 2009 г. (Екатеринбург, Уральское изд-во, 2009) с. 566.
- [7] В.И. Зубков. *ФТП*, **41** (3), 331 (2007).
- [8] D.V. Singh, K. Rim, T.O. Mitchell, J.L. Hoyt, J.F. Gibbons. *J. Appl. Phys.*, **85**, 985 (1999).
- [9] D.J. Kim. *J. Appl. Phys.*, **88**, 1929 (2000).
- [10] K. Schmalz, I.N. Yassievich, H. Rucker, H.G. Grimmeiss, H. Frankenfeld, W. Mehr, H.J. Osten, P. Schley, H.P. Zeindl. *Phys. Rev. B*, **50**, 14 287 (1994).
- [11] В.И. Зубков, Ким Ха Ен, А.А. Копылов, А.В. Соломонов. *ФТП*, **25**, 2163 (1991).
- [12] А.В. Соломонов. *Емкостная спектроскопия полупроводниковых твердых растворов* (СПб., Изд-во СПбГЭТУ „ЛЭТИ“, 2000).
- [13] M.E. Levinshtein, S.L. Rumyantsev, M. Shur. *Properties of advanced semiconductors materials: GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe* (Wiley-IEEE, 2001).
- [14] W. Götz, N.M. Johnson, C. Chen, C. Chen, H. Liu, C. Kuo, W. Imler. *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 3144 (1996).
- [15] С.М.А. Kapteyn, F. Heinrichsdorff, O. Stier, R. Heitz, M. Grundmann, N.D. Zakharov, D. Bimberg, P. Werner. *Phys. Rev. B*, **60** 14 265 (1999).

Редактор Т.А. Полянская

Observation of localized centers with abnormal behavior in light emitting heterostructures with multiple quantum wells InGaN/GaN

*O.V. Kucheroва, V.I. Zubkov, A.V. Solomonov,
D.V. Davydov^{*+}*

St. Petersburg State Electrotechnical University „LETI“,
197376 St. Petersburg, Russia

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

⁺ „Svetlana-Optoelectronika“,
194156 St. Petersburg, Russia

Abstract For the first time light emitting heterostructures with multiple quantum wells InGaN/GaN were investigated with the help of a complex of admittance spectroscopy in a wide temperature range 6–300 K. In conductance spectra three peaks are obtained, which correspond to carrier emission from quantum wells and from a point defect, distributed in the volume of the semiconductor. Two low temperature peaks possess an abnormal behavior: the peak with small apparent activation energy (17 meV) is displaced to the greater temperatures in comparison with the peak of higher energy (30 meV). The last is associated with the volume defect having an abnormally large capture section of $1.5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2$.