

Исследования оптических и структурных свойств короткопериодных сверхрешеток InGaN/GaN для активной области светоизлучающих диодов

© Н.В. Крыжановская^{*,+,•,†}, В.В. Лундин^{*,+,†}, А.Е. Николаев^{*,+,†}, А.Ф. Цацульников^{*,+,†}, А.В. Сахаров^{*,+,†}, М.М. Павлов[†], Н.А. Черкашин[^], М.Ж. Нйтч[^], Г.А. Вальковский^{*}, М.А. Яговкина^{*}, С.О. Усов⁺

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

⁺ Научно-технологический центр микроэлектроники и субмикронных гетероструктур Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

[•] Санкт-Петербургский физико-технологический научно-образовательный центр Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

[^] Center for Material Elaboration & Structural Studies of the National Center for Scientific Research, 31055 Toulouse, France

(Получена 17 ноября 2009 г. Принята к печати 23 ноября 2009 г.)

Представлены результаты исследований структурных и оптических свойств короткопериодных сверхрешеток InGaN/GaN, синтезированных методом МОС-гидридной эпитаксии на сапфировых подложках. Для формирования сверхрешеток использовался метод периодического прерывания роста слоя InGaN с подачей водорода в реактор. Показано, что при использовании предложенного метода происходит формирование периодической структуры InGaN/GaN с развитыми интерфейсами и областями смыкания соседних слоев InGaN, не коррелированными в вертикальном направлении. Формирование таких областей приводит к сильной зависимости формы спектров излучения сверхрешеток от числа периодов в диапазоне 400–470 нм.

1. Введение

Сильный интерес к III–N соединениям обусловлен широкими возможностями их применения для создания различных приборов электроники и оптоэлектроники, обладающих высокой радиационной и термической стойкостью. Особое место в исследованиях занимает твердый раствор InGaN, благодаря которому возможно получить излучение во всем видимом диапазоне [1]. На основе InGaN/GaN-квантовых ям в настоящее время созданы высокоэффективные светодиоды и лазеры [2]. Несмотря на достигнутые успехи, остается множество проблем, связанных с отсутствием подложек, решеточно-согласованных с GaN, и с сильным рассогласованием по постоянной решетки между InN и GaN (~11%), что приводит к фазовому распаду слоев InGaN и формированию дефектов, ухудшающих свойства полупроводниковых устройств.

Использование сверхрешеток InGaN/GaN в светодиодах гетероструктурах позволяет существенно улучшить их характеристики [3,4]. Недавно нами был разработан метод формирования короткопериодных InGaN/GaN-сверхрешеток (1 нм/1 нм) с помощью периодического прерывания роста слоя InGaN с подачей водорода в реактор [5]. Использование таких InGaN/GaN-сверхрешеток в активной области светодиодов позволило нам увеличить внешнюю квантовую эффективность излучения. Одними из механизмов данного эффекта являются улучшение сбора носителей в активную область и уменьшение числа дефектов в активной области, вызванных диффузией атомов Mg [6]. Однако детальных исследований

свойств InGaN/GaN-сверхрешеток, благодаря которым происходит улучшение характеристик светодиодов, нами не проводилось. В данной работе нами исследованы структурные свойства InGaN/GaN-сверхрешеток и особенности транспорта носителей в слоях InGaN/GaN-сверхрешеток с различным количеством периодов.

2. Эксперимент

Исследованные структуры выращивались методом МОС-гидридной эпитаксии на сапфировых подложках ориентации [0001] на установке AIXTRON. Азот, водород и их смеси использовались в качестве несущих газов. Аммиак, триметилгаллий (ТМГ), триэтилгаллий (ТЭГ), триметилиндий (ТМИ) использовались в качестве соединений-источников. Подаваемые в реактор газы очищались соответствующими системами очистки Aegonex. Эпитаксиальный процесс начинался с отжига подложки при температуре 1030°C в водородной атмосфере. После осаждения зародышевого слоя GaN при температуре 510°C и его отжига в водород-аммиачной атмосфере при температуре 1040°C последовательно выращивались эпитаксиальные слои структур. Последовательность слоев в структурах следующая: буферный слой GaN толщиной 4 мкм, сверхрешетка, содержащая n периодов 1 нм InGaN/1 нм GaN, слой GaN толщиной 2 нм.

Для формирования слоев сверхрешетки InGaN/GaN использовался метод конвертации слоя InGaN в GaN в атмосфере водорода. В этом методе используются две фазы: фаза роста слоя InGaN с подачей в реактор TEGa

[†] E-mail: kryj@mail.ioffe.ru

и TmIn и фаза прерывания роста с подачей водорода в реактор. Во время фазы прерывания роста происходит травление (декомпозиция) приповерхностного слоя InGaN и удаление In с поверхности. Таким образом, при циклическом повторении двух фаз (роста и прерывания) происходит формирование сверхрешетки, состоящей из слоев InGaN и GaN. В данной работе сверхрешетки InGaN/GaN формировались путем циклического осаждения 2 нм $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ с последующим прерыванием роста в течение 20 с в атмосфере $\text{N}_2 : \text{H}_2 = 7 : 3$. В течение этих прерываний происходила декомпозиция поверхностного слоя InGaN с образованием слоя GaN толщиной ~ 1 нм. Для исследований были выращены четыре структуры, А, В, С, в которых количество периодов составляло 6, 30 и 60 соответственно; кроме того, была выращена структура В', в которой толщина последнего слоя GaN в структуре составила 10 нм.

Исследование структурных свойств проводилось методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения. Описание методики исследования методом ПЭМ приведено в [6]. Исследования фотолюминесценции проводились при возбуждении He–Cd-лазером (325 нм, 25 мВт/см²). Для исследований в диапазоне температур 10–300 К образцы помещались в гелиевый криостат замкнутого цикла Cryodyne 22. Рентгенодифракционные исследования проводились на рентгеновском дифрактометре высокого разрешения D8Discover (Bruker AXS, Германия). Высокое разрешение обеспечивается асимметричным двухкристалльным четырехкратным Ge(220)-монохроматором с прорезным каналом и германиевым кристаллом-анализатором трехкратного отражения перед детектором. Источником рентгеновских лучей является рентгеновская трубка с вращающимся медным анодом мощностью 6 кВ. Для получения исчерпывающей информации о структуре изучаемого объекта использовались различные методы исследования: рентгеновская дифрактометрия и получение карт рассеяния рентгеновских лучей в обратном пространстве в трехкристалльной геометрии в области углов отражения от плоскостей (0002) и (11 $\bar{2}$ 4) в геометрии скользящего отражения; рефлектометрия и получение карт рассеяния рентгеновских лучей в области нулевого отражения.

3. Результаты и обсуждение

Полученные дифракционные кривые приведены на рис. 1. На всех кривых виден пик буферного слоя GaN, положение которого соответствует брегговскому отражению от плоскости (0002) стехиометрического нитрида галлия. Дифракционные кривые демонстрируют достаточно яркую интерференционную картину. Слева от пика буферного слоя располагается пик SL0, являющийся центром интерференционной картины. На кривых, полученных от образцов В, В' и С, присутствуют интерференционные максимумы различной периодичности: осцилляции, соответствующие сумме толщин слоев GaN

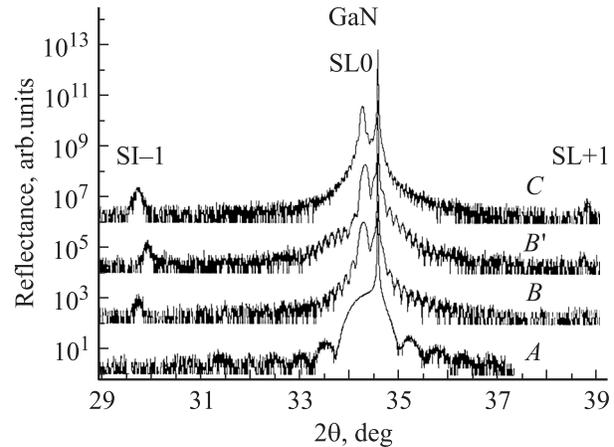


Рис. 1. Дифракционные кривые образцов в области углов отражения (0002). Кривые на рисунках смещены друг относительно друга по вертикали для наглядности.

и InGaN (SL–1 и SL + 1), а также короткопериодные осцилляции, полученные от всей структуры в целом. На дифракционной кривой для образца В' короткопериодные осцилляции осложнены дополнительной модуляцией, связанной с толщиной верхнего слоя GaN, которая больше, чем в остальных образцах. На рис. 1 отчетливо видно изменение частоты короткопериодных осцилляций в зависимости от количества пар слоев GaN–InGaN в структуре для разных образцов. Подобные дифракционные кривые характерны для периодических структур с хорошо развитым в латеральном направлении интерфейсом. Дифракционная кривая для образца А имеет осцилляции только одного периода, соответствующие толщине всей структуры. Интерференционные максимумы SL–1 и SL + 1 не проявляются, вероятнее всего из-за малой интенсивности.

На рис. 2 приведен характерный пример карт рассеяния рентгеновских лучей в пространстве обратной решетки (КРОО) в области плоскостей (0002) и (11 $\bar{2}$ 4) в координатах волновых векторов q_x и q_z для образца В'. Векторы соответствуют направлениям, параллельному (q_x) и перпендикулярному (q_z) поверхности образца. Обозначения на картах и дифракционных кривых аналогичны. Диагональная полоса на КРОО симметричного отражения, идущая из правого нижнего угла в левый верхний, является бликом кристалла анализатора. Максимум от буферного слоя GaN сильно вытянут вдоль вектора q_x на карте рассеяния в области симметричного отражения (0002). Интерференционные максимумы располагаются вдоль вектора q_z и имеют более округлую форму. Разница в форме пятен максимумов рассеяния от GaN и SL0 свидетельствует о существенных различиях в степени анизотропии узлов обратной решетки между нитридом галлия и средним составом периодической структуры. На КРОО в области асимметричного отражения от плоскости (11 $\bar{2}$ 4) видно, что максимумы рассеяния GaN, SL0 и SL–1 располага-

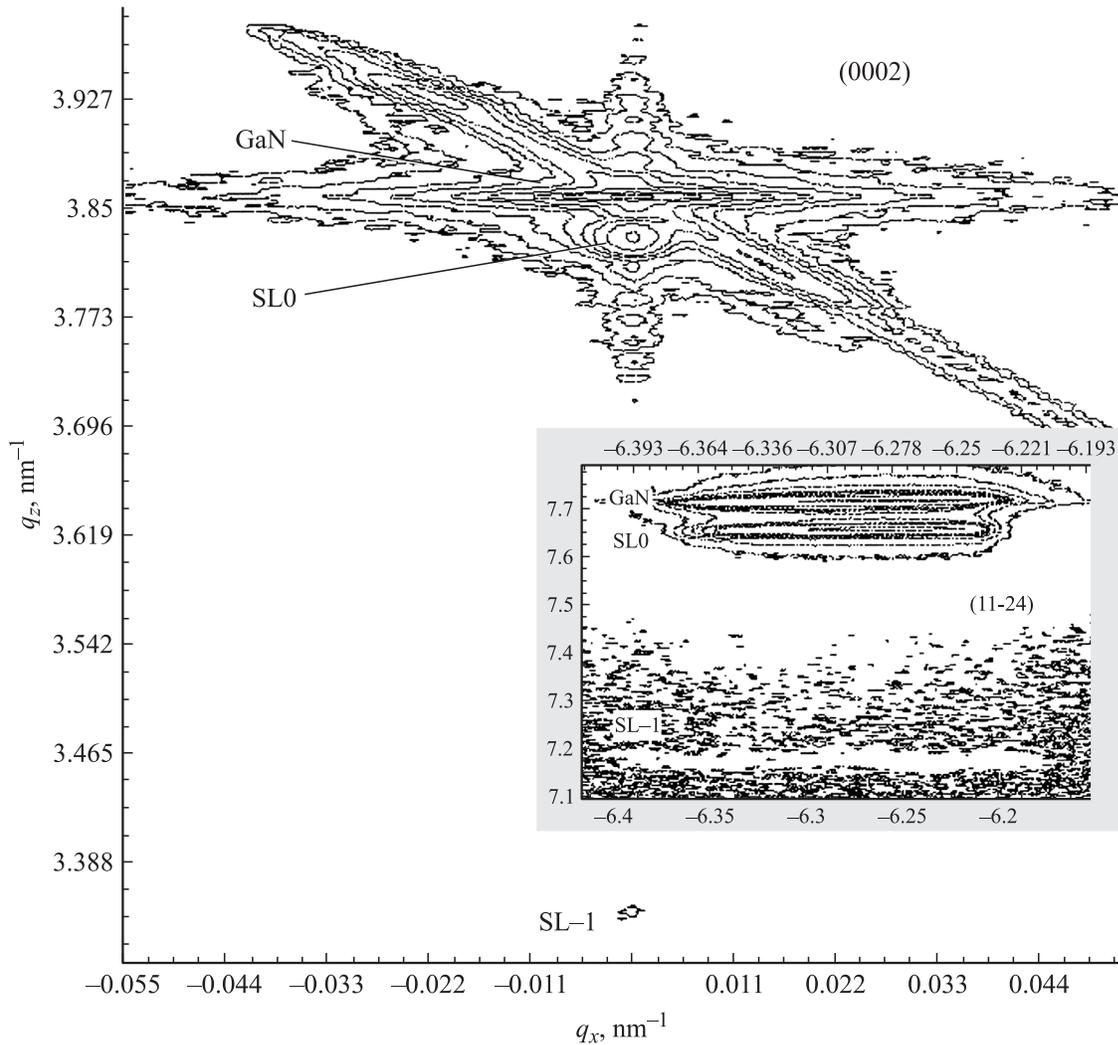


Рис. 2. Карта рассеяния рентгеновских лучей в пространстве обратной решетки в области плоскостей (0002) и (11 $\bar{2}$ 4), образец В.

ются строго вдоль вектора q_z , что свидетельствует об отсутствии релаксации в структуре.

В таблице приведены результаты анализа полученных карт и дифракционных кривых. Результаты вычислений, проведенных по дифракционным кривым по известным формулам [7], проверялись путем построения модельных

кривых при помощи программного пакета „Leptos“ фирмы Брукер. Алгоритм расчета основывался на динамической теории в модели Такаги–Топэна. Моделируемыми параметрами были толщины и состав слоев. Результаты, полученные разными способами вычисления, совпали в пределах ошибки.

Образец	$\Delta c/c$	Содержание In, % по SL0	Полуширины УШПМ, град				Толщина периода, нм	Толщина периодической структуры, нм
			GaN-2 мкм		SL0			
			θ	$\theta-2\theta$	θ	$\theta-2\theta$		
A	$5.56 \cdot 10^{-3}$	4.5 ± 0.5					2.5 ± 0.1	15 ± 1
B	$8.08 \cdot 10^{-3}$	5.0 ± 0.5	0.12	0.01	0.067	0.134	2.1 ± 0.1	63 ± 1
B'	$7.32 \cdot 10^{-3}$	5.0 ± 0.5			0.061	0.121	2.0 ± 0.1	60 ± 1
C	$8.77 \cdot 10^{-3}$	5.5 ± 0.5			0.067	0.075	2.0 ± 0.1	120 ± 1

Примечание. При моделировании дифракционной кривой для образца А одинаково хорошее совпадение показали две модели. В первой модели структура описывалась как сверхрешетка с шестью повторениями пар слоев GaN/InGaN общей толщиной 2.5 нм, а во второй задавался только один слой твердого раствора InGaN толщиной 15 нм.

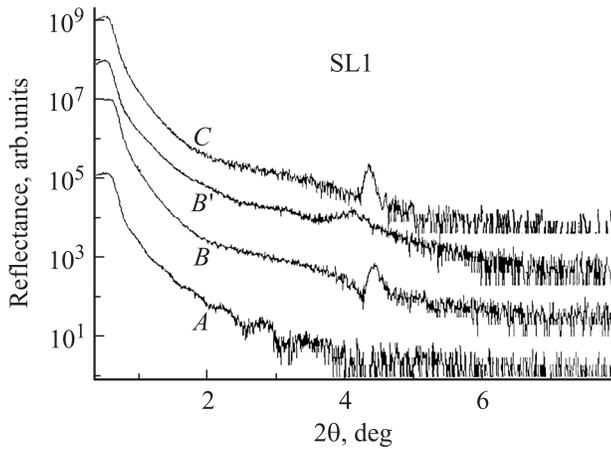


Рис. 3. Рефлектометрические кривые образцов в области углов отражения (0000).

Для детального анализа распределения индия внутри периода, а также для выяснения состояний интерфейсов в исследуемых образцах использовался метод рефлектометрии и были получены карты рассеяния в обратном пространстве вблизи нулевого пика. На рис. 3 приведены кривые, полученные методом рефлектометрии. Отчетливо видно, что кривые для образцов В и С чрезвычайно близки и различаются только интенсивностью пика толщиной осцилляции SL1. На кривой для образца В' этот пик сильно размыт. На кривой для образца А присутствуют осцилляции, связанные со слоем GaN, а доказательства наличия периодичности в структуре отсутствуют. Так же, как и для дифракционных кривых, для кривых малоуглового рассеяния проводилось построение модельных кривых при помощи программного пакета „Leptos“. Изменяемыми параметрами в этом случае являлись: состав слоев, распределение индия в пределах периода, среднеквадратичное значение амплитуды шероховатости и средняя плотность слоев. Из полученных данных следует, что для всех образцов характерно плавное изменение содержания индия в пределах периода — сначала его концентрация возрастает с 6 до 10–12%, а затем падает практически до нуля.

Карты рассеяния вблизи нулевого пика для всех образцов имеют сходный вид. Так называемые „крылья Ионеды“ имеют закругленную форму и практически полностью затухают в области углов 2θ , равных 3° . Зеркальный максимум также имеет размытую конфигурацию. Толщинный спутник SL1 имеет округлую форму, т.е. на карте отсутствуют резонансные полосы. Все вышперечисленное свидетельствует о том, что внутренние интерфейсы периодической структуры имеют волнообразную шероховатость, некоррелированную в вертикальном направлении. Для кривых диффузного рассеяния, которые были получены из сечения карт рассеяния в направлении, перпендикулярном зеркальному пику, также проводилось построение модельных кривых с использованием программного пакета „Leptos“.

Анализ модельных кривых диффузного рассеяния в области спутника SL1 показал, что среднеквадратичное значение амплитуды шероховатости составляет не более 1 \AA , в то время как латеральная длина корреляции составляет более 400 нм. Отсутствие резонансных полос на карте в области спутника SL1 является дополнительным свидетельством отсутствия резких границ внутри периода. Таким образом, исследованные образцы представляют собой хорошо сформированные периодические структуры, обладающие высоким структурным совершенством, сложным градиентным распределением индия внутри периода и волнообразными внутренними интерфейсами.

Слои сверхрешетки InGaN/GaN в образце с 30 периодами были исследованы методом ПЭМ высокого разрешения. На полученных изображениях наблюдалось периодическое изменение контраста, соответствующее периоду сверхрешетки InGaN/GaN. Для количественного анализа межплоскостных расстояний и распределения химического состава слоев изображение, полученное с помощью ПЭМ высокого разрешения, было обработано с помощью метода анализа геометрических фаз (рис. 4).

На изображении наблюдается периодическое изменение контраста изображения, соответствующее изменению состава слоев. Видно, что слои InGaN являются неоднородными — внутри слоев наблюдается формирование локальных областей, обогащенных по In и имеющих размер $\sim 2\text{--}4 \text{ нм}$. Формирование подобных областей наблюдалось ранее также в тонких слоях InGaN толщиной $\sim 3 \text{ нм}$ [8]. Была проведена оценка двумерного распределения напряжений в слоях относительно матрицы GaN и, используя закон Вегарда, было получено, что средняя концентрация In в каждом слое InGaN составляет 8–11%, что хорошо согласуется с данными рентгеновского анализа. Помимо образования островков в отдельных слоях InGaN, происходит формирование областей, в которых наблюдается смыкание соседних слоев InGaN. Данный эффект может быть объяснен локальной неоднородностью конвертации InGaN при прерываниях роста в атмосфере водорода.

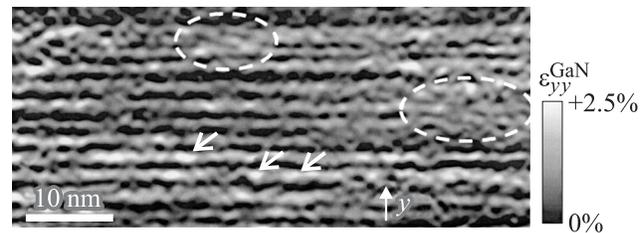


Рис. 4. Анализ геометрических фаз изображения части сверхрешетки, полученного с помощью ПЭМ высокого разрешения вдоль оси зоны $[-15 - 40]$: деформация относительно GaN, $\varepsilon_{yy}^{\text{GaN}}$ (разрешение 1 нм) в направлении $y = [0001]$. Темные полосы — слои GaN, светлые полосы — слои InGaN. Островки с высоким содержанием индия и области смыкания соседних слоев InGaN помечены стрелочками и штриховыми овалами соответственно.

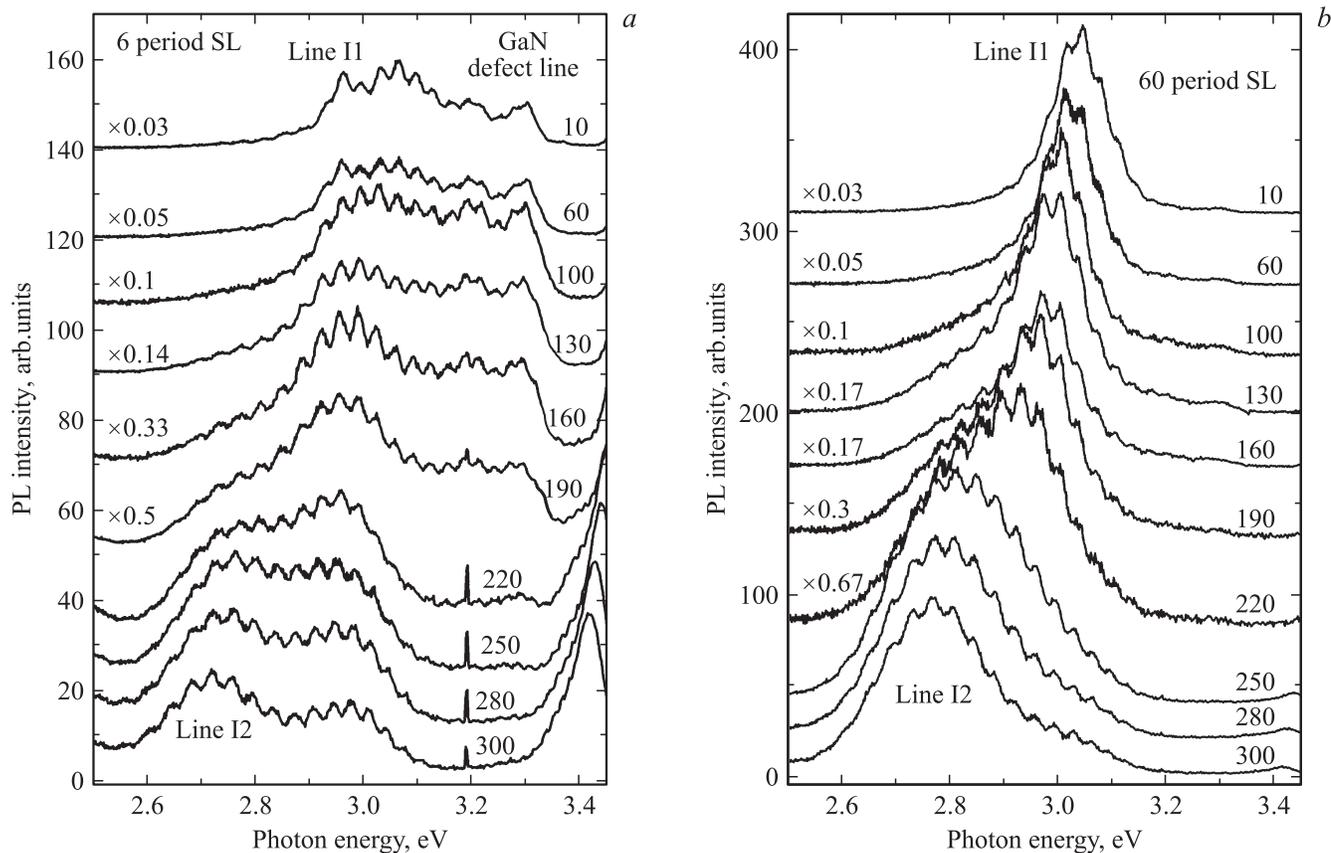


Рис. 5. Спектры ФЛ, полученные при различных температурах; число периодов в структурах: *a* — 6, *b* — 60. Справа на спектрах приведена температура измерения в Кельвинах.

На рис. 5 представлены спектры фотолюминесценции (ФЛ) исследованных структур, записанные при различных температурах. Для удобства восприятия спектры сдвинуты по оси координат. Модуляция интенсивности спектров фотолюминесценции обусловлена модами микрорезонатора Фабри–Перо, образованного гетерограницей GaN/Al₂O₃ и поверхностью структуры GaN/воздух. Линия спектра ФЛ на 363 нм (3.413 эВ) соответствует излучению из слоев GaN. Излучению из сверхрешетки InGaN/GaN соответствуют две линии на полученных спектрах ФЛ: одна линия — коротковолновая (*I1*) $\lambda \approx 420$ нм (2.95 эВ), другая линия — длинноволновая (*I2*) $\lambda \approx 450$ нм (2.753 эВ). Положение линии *I1* соответствует длине волны излучения твердого раствора In_{*x*}Ga_{1-*x*}N при $x \approx 0.1$, что хорошо согласуется с результатами структурного анализа. Мы полагаем, что более длинноволновая линия *I2* связана с излучением из областей сверхрешетки, в которых произошло смыкание соседних слоев InGaN, что привело к образованию локальных потенциальных минимумов.

Видно, что по мере увеличения количества периодов в сверхрешетке от 6 до 60 происходят насыщение линии *I1* и увеличение интенсивности линии *I2*. Положение максимума *I2* ФЛ при 300 К практически не зависит от количества периодов сверхрешетки. По мере увеличения температуры наблюдения от 300 до 10 К в

образцах наблюдались гашение линии *I2* и увеличение интенсивности линии *I1* (рис. 5). Такое поведение спектров ФЛ связано с уменьшением транспорта носителей в слоях сверхрешетки по мере охлаждения образца и уменьшением захвата носителей в потенциальных минимумах, которые, как отмечалось выше, могут быть обусловлены областями смыкания соседних слоев сверхрешетки.

Также были проведены исследования ФЛ от плотности оптической накачки при низкой температуре (10 К). Полученные от всех структур спектры приведены на рис. 6. На приведенных спектрах структуры с 6 периодами сверхрешетки (рис. 6, *a*) наблюдаются линии ФЛ (GaN, BL, 1LO, 2LO), спектральное положение которых не зависит от плотности оптической накачки. Линия, максимум которой приходится на 3.495 эВ, соответствует излучению GaN-матрицы. Линия, обозначенная как BL (3.304 эВ), связана с излучением различных точечных дефектов в GaN [9,10]. Этой линии соответствуют два фоновых повторения (на рисунке обозначены как 1LO, 2LO), отстоящих на 92 и 184 мэВ от основного пика. Линия SL связана с излучением из слоев сверхрешетки (линия *I1*). С уменьшением плотности оптической накачки максимум этой линии смещается в длинноволновую область, а ее интенсивность быстро уменьшается. На спектрах ФЛ структур с

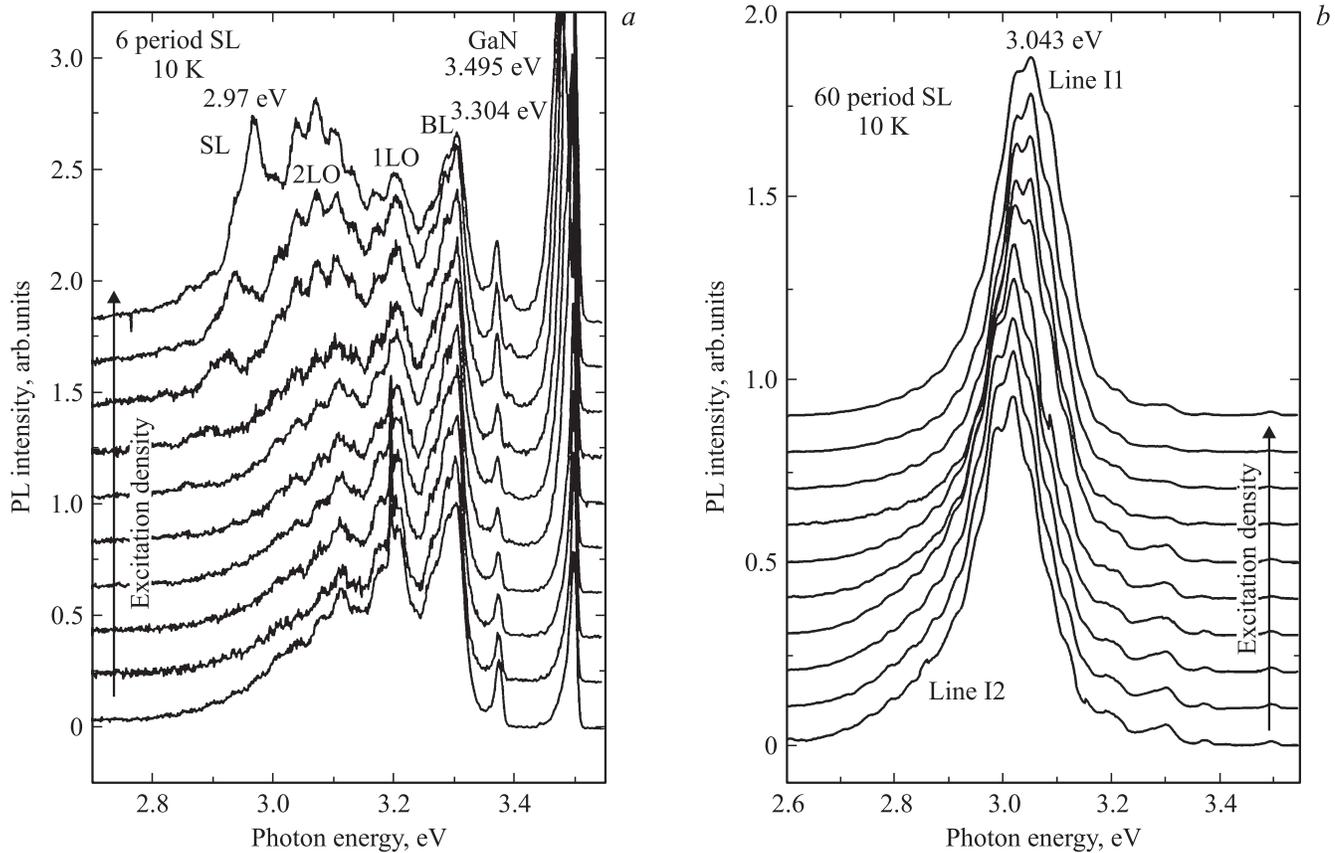


Рис. 6. Спектры ФЛ, полученные при различной плотности оптической накачки. $T = 10$ К, число периодов в структурах: *a* — 6, *b* — 60.

большим количеством периодов сверхрешетки (рис. 6, *b*) линия *I1* доминирует во всем диапазоне накачек. При низких плотностях возбуждения на спектрах наблюдается плечо *I2*, соответствующее излучению из потенциальных минимумов, образованных смыканием соседних слоев сверхрешетки. По мере увеличения плотности возбуждения линия *I2* насыщается, линия *I1* испытывает смещение в область меньших длин волн, что связано с постепенным насыщением локализованных состояний сверхрешетки.

4. Заключение

В работе проведено исследование свойств сверхрешеток InGaN/GaN, полученных новым оригинальным методом периодического прерывания роста слоя InGaN с подачей водорода в реактор. Показано, что формирующиеся структуры обладают заданной периодичностью. Однако слои GaN несплошны, что объясняется неоднородностью конвертации поверхности InGaN в момент прерывания роста. Данные просвечивающей электронной микроскопии показывают формирование областей смыкания соседних слоев InGaN. Данный эффект приводит к возникновению связанной с этими областями линии излучения, которая становится доминирующей в спектре при увеличении числа слоев в сверхрешетке. Полученные данные свидетельствуют о том, что

исследованные сверхрешетки, благодаря модификации их энергетического спектра с изменением числа периодов, могут быть использованы в активной области светодиодных структур для обеспечения вертикального транспорта носителей.

Работа проведена при поддержке Федерального агентства по образованию, проект „Технология создания монолитного полихромного инжекционного источника белого света на основе квантово-размерных гетероструктур“, и Государственного контракта № 02.523.12.3017 от 14 августа 2008 г. Автор (НВК) благодарит Комитет по науке и высшей школе Санкт-Петербурга, договор „Технология синтеза и свойства высокоэффективных твердотельных источников света с широким спектральным диапазоном“. Рентгенодифракционный анализ выполнен на оборудовании ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“. Работа частично поддержана Аналитической ведомственной целевой программой „Развитие научного потенциала высшей школы“ 2.1.1/988.

Список литературы

- [1] J. Wu. *J. Appl. Phys.*, **106**, 011 101 (2009).
- [2] Ф. Шуберт. *Светодиоды*, пер. с англ. под ред. А.Э. Юновича. 2-е изд. (М., Физматлит, 2008).

- [3] Sh. Li, Q. Wu, G. Fan, T. Zhou, Y. Zhang, Y. Yian, M.He, J. Cao, J. Su. *Semicond. Sci. Technol.*, **24**, 085 016 (2009).
- [4] C.H. Liu, Y.K. Su, L.W. Wu, S.J. Chang, R.W. Chuang. *Semicond. Sci. Technol.*, **18**, 545 (2003).
- [5] W.V. Lundin, E.E. Zavarin, M.A. Sinitsyn, A.E. Nikolaev, A.V. Sakharov, A.F. Tsatsulnikov, E.V. Yakovlev, R.A. Talalaev, A.V. Lobanova, A.S. Segal. Extended abstracts 13th Europ. Workshop on Metalorganic Vapour Phase Epitaxy, Ulm, Germany, 7–10 June 2009.
- [6] А.Ф. Цацуньников, В.В. Лундин, А.В. Сахаров, Е.Е. Зава-рин, С.О. Усов, А.Е. Николаев, Н.А. Черкашин, Б.Я. Бер, Д.Ю. Казанцев, М.Н. Мизеров, Hee Seok Park, М. Нютч, F. Ние. *ФТП*, **44**, 96 (2010).
- [7] Д.К. Боуэн, Б.К. Таннер. *Высокоразрешающая рентгенов-ская дифрактометрия и топография* (СПб., Наука, 2002).
- [8] Yu.G. Musikhin, D. Gerthsen, D.A. Bedarev, N.A. Bert, W. . Lundin, A.F. Tsatsul'nikov, A.V. Sakharov, A.S. Usikov, Zh. . Alferov, I.L. Krestnikov, N.N. Ledentsov, A. Hoffmann, D. Bimberg. *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 2099 (2002).
- [9] M.A. Reshchikov, H. Morkoc. *Physica B*, **376–377**, 428 (2006).
- [10] L. Macht, J.L. Weyher, A. Grzegorzcyk, P.K. Larsen. *Phys. Rev. B*, **71**, 073 309 (2005).

Редактор Л.В. Беляков

Optical and structural properties of InGaN/GaN short period superlattices for light emitting diodes active region

N.V. Kryzhanovskaya^{+,•}, W.V. Lundin*^{+,•},
A.E. Nikolaev*^{+,•}, A.F. Tsatsul'nikov*^{+,•},
A.V. Sakharov*^{+,•}, M.M. Pavlov⁺, N.A. Cherkachin[^],
M.J. Hÿtch[^], G.A. Valkovsky*, M.A. Yagovkina*,
S.O. Usov⁺*

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

+ Submicron Heterostructures for Microelectronics
Research & Engineering Center,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

• St. Petersburg Physics and Technology Centre
for Research and Education,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

^ Center for Material Elaboration & Structural Studies,
National Center for Scientific Research,
31055 Toulouse, France

Abstract This work presents the results of the investigation of the structural and optical properties of InGaN/GaN short-period superlattices. The superlattices were grown by MOCVD on sapphire substrates using a method of periodical InGaN layer growth interruptions accompanied with a hydrogen supply to the reactor. Formation of periodical InGaN/GaN structures with rough interfaces and regions of neighboring InGaN layers coalescence is observed. These regions are non-correlated in the vertical direction. The coalescence of neighboring InGaN layers results in the dependence of a PL line shape on the number of periods in the superlattice in the 400–470 nm spectral range.