Влияние облучения электронами низких энергий на оптические свойства структур с множественными квантовыми ямами InGaN/GaN

© П.С. Вергелес † , Е.Б. Якимов $^{\dagger *}$ ¶

- † Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук,
- 142432 Черноголовка, Россия
- * Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
- 119049 Москва, Россия

(Получена 23 мая 2014 г. Принята к печати 16 июня 2014 г.)

Приведены результаты исследований температурной зависимости интенсивности катодолюминесценции в необлученных и облученных электронами с подпороговой энергией структур с множественными квантовыми ямами InGaN/GaN в интервале температур 80—300 К. Показано, что в результате облучения температурная зависимость становится более слабой. Анализ этих и полученных ранее результатов позволяет предположить, что облучение электронами приводит к релаксации напряжений в квантовых ямах, обусловленных несоответствием параметров решеток InGaN и GaN.

1. Введение

Энергия электронов в растровом электронном микроскопе (РЭМ) не превышает 30-40 кэВ и на несколько порядков ниже энергий, необходимых для образования дефектов за счет столкновения электронов с атомами решетки. Тем не менее во многих полупроводниковых материалах и структурах под воздействием таких электронов с подпороговыми энергиями наблюдаются существенные изменения электрических и оптических свойств. Такие изменения наблюдались и на структурах с множественными квантовыми ямами (МКЯ) InGaN/GaN, выращенными в направлении полярной оси с [1-15]. Облучение структур электронами с энергией $\sim 10\, \text{кэВ}$, как правило, приводило к повышению интенсивности люминесценции и сдвигу полосы излучения, связанной с квантовыми ямами (КЯ), к большим энергиям. В структурах с МКЯ InGaN/GaN, выращенных вдоль оси с, из-за несоответствия параметров решетки GaN и InGaN в КЯ возникают сжимающие тангенциальные напряжения, которые увеличивают энергию межзонного перехода. Кроме того, эти напряжения приводят к возникновению поля пьезоэлектрической поляризации, напряженность которого может превышать 1 МВ/см. Это поле уменьшает энергию излучения за счет квантоворазмерного эффекта Штарка. Как показано в [16], суммарное влияние напряжений в основном определяется полем пьезоэлектрической поляризации и должно приводить к уменьшению энергии излучения. Это поле может частично компенсироваться полем спонтанной поляризации и электрическим полем в области объемного заряда, а также экранироваться носителями заряда в КЯ. Поэтому в большинстве работ наблюдаемые изменения спектра люминесценции при облучении электронами низкой энергии объясняли уменьшением электрического поля в КЯ и соответственно подавлением квантоворазмерного эффекта Штарка за счет десорбции при электронном облучении поверхностного заряда, компенсирующего поле спонтанной поляризации [1,7], либо активацией доноров и акцепторов, экранирующих электрическое поле в КЯ [2,3]. Поскольку, как показано в [1,7], оптические свойства структур восстанавливались при выдержке облученных образцов на воздухе за время от нескольких часов до нескольких дней, такие процессы несомненно следует учитывать. Однако в [4,5,8] было показано, что полоса излучения не смещается монотонно при облучении, как предполагалось в [1-3,7], а формируется новая полоса излучения, смещенная к большим энергиям относительно исходной полосы, и ее интенсивность растет с повышением дозы облучения. Кроме того, было показано [5,10], что скорость изменения оптических свойств квантовых ям определяется концентрацией неравновесных носителей заряда в области квантовых ям, что согласуется с данными, приведенными в [7], и противоречит предположению об определяющей роли поверхностных явлений в наблюдаемых эффектах. Было также показано [5], что степень восстановления исходных оптических свойств зависит от дозы облучения и полное восстановление не достигается даже при хранении облученных образцов на воздухе в течение нескольких месяцев. Таким образом, для объяснения изменений оптических свойств структур с множественными КЯ InGaN/GaN при их облучении электронами с подпороговыми энергиями необходимо учитывать и другие процессы, протекающие, по-видимому, в активной области с КЯ.

В настоящей работе на основе экспериментальных данных о температурной зависимости интенсивности катодолюминесценции исходных и облученных электронами с подпороговой энергией структур с МКЯ InGaN/GaN и анализа полученных ранее результатов сделан вывод о том, что изменение оптических свойств таких структур в значительной степени определяется стимулированной облучением релаксацией напряжений в квантовых ямах InGaN.

 $[\]P$ E-mail: yakimov@iptm.ru

2. Методика эксперимента

Исследования проводились на большой серии светоизлучающих структур с МКЯ InGaN/GaN, выращенных методом MOCVD (metalloorganic chemical vapor deposition) на сапфире с ориентацией (0001), с различным содержанием In в квантовых ямах, разным уровнем легирования и разным квантовым выходом. Большинство исследованных структур состояли из нижнего слоя n-GaN толщиной ~ 3 мкм, легированного кремнием (концентрация $N_d \approx 5 \cdot 10^{18} \, \text{cm}^{-3}$). Затем выращивался активный слой, как правило, содержащий 5 КЯ (3 нм InGaN и 12 нм GaN). После этого выращивался верхний слой p^+ -GaN толщиной ~ 0.1 мкм, легированный Mg до концентрации $\sim 10^{20}\,{\rm cm}^{-3}$. В большинстве исследованных структур содержание Іп в КЯ было ~ 20%, однако исследовались структуры и с другим составом КЯ, а также структуры, содержащие 1 и 3 КЯ [6]. Ширина области пространственного заряда была ~ 100 нм и в разных структурах она изменялась не более чем в 1.5 раза. Изменения оптических свойств в исследованных структурах при облучении их электронами качественно не различались. Кроме того, исследовались похожие структуры с меньшим содержанием In, на которых реактивным ионным травлением через маску из наноточек Ni получали наностолбики [15]. Более подробно эти структуры и метод формирования наностолбиков описаны в [15] и в ссылках, приведенных в этой работе. Здесь мы только отметим, что диаметр наностолбиков равен $\sim 200\,\mathrm{hm}$, высота ~ 700 нм и плотность $\sim 10^9$ см⁻².

Облучение проводилось при комнатной температуре в РЭМ JSM 6490 (Jeol) при энергии электронного пучка $10 \text{ кэВ и токе пучка } 10^{-10} - 10^{-9} \text{ А. Облучалась область}$ площадью порядка нескольких десятков мкм², при этом сканирование проводилось в телевизионном режиме. Измерение катодолюминесценции (КЛ) проводили в том же микроскопе, используя систему для измерения КЛ Gatan MonoCL3 с фотоумножителем в качестве детектора, в диапазоне температур от температуры жидкого азота до комнатной, при энергии пучка 10 кэВ и токе пучка $\sim 10^{-10}$ А. За время измерения спектра (~ 2 мин) доза облучения не превышала $(4-5) \cdot 10^{-2} \, \text{Кл/см}^2$, при этом в большинстве структур изменения оптических свойств еще не наблюдалось. Исходные спектры снимались с большей площади, при этом доза облучения при измерении была на несколько порядков ниже.

3. Результаты и обсуждение

Основные особенности изменения оптических свойств структур с КЯ InGaN/GaN при облучении электронами низкой энергии видны из рис. 1, на котором представлены типичные спектры КЛ КЯ, измеренные при комнатной температуре и температуре жидкого азота на необлученном участке и участке, облученном электронами с дозой $\sim 1~{\rm K}{\rm J/cm}^2$. На рис. 2 представлена трансформация измеренного при комнатной температуре спектра КЛ с

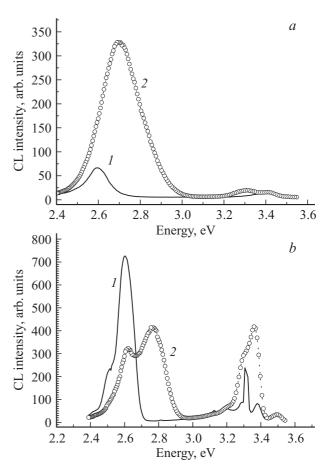


Рис. 1. Спектры катодолюминесценции (CL) исходной структуры (I) и облученной области (2) при комнатной температуре (a) и при $80\,\mathrm{K}$ (b).

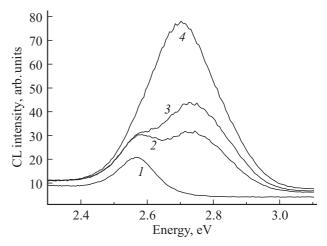


Рис. 2. Спектры катодолюминесценции (CL) КЯ до облучения (I) и после облучения с дозой 0.8 (2), 1 (3) и 2.7 Кл/см 2 (4) при комнатной температуре.

повышением дозы облучения. Из рис. 2 видно, что при комнатной температуре в результате облучения появляется новая полоса излучения, смещенная к большим энергиям, и ее интенсивность растет с дозой. При

больших дозах интенсивность новой полосы излучения существенно превышает интенсивность исходной. При комнатной температуре разрешить эти полосы удалось лишь на нескольких структурах [1-3,7], а на остальных эти полосы излучения удается разделить лишь путем разложения спектра на гауссовы кривые. Однако при низкой температуре две полосы хорошо различимы (рис. 1), и видно, что после облучения в спектре излучения доминируют исходная полоса и смещенная в область больших энергий полоса, появляющаяся в результате облучения. Смещение новой полосы излучения из КЯ относительно исходной может достигать нескольких десятых эВ. Похожие результаты были получены и в большинстве исследований других групп [1-3,8,9]. При этом в некоторых работах смещение максимума излучения достигало 0.5 эВ, а интенсивность возрастала на 2 порядка [1]. Поэтому такие изменения оптических свойств структур с МКЯ InGaN/GaN под действием облучения электронами подпороговой энергии можно считать характерным свойством этих структур.

На структурах с МКЯ InGaN/GaN энергия основной полосы излучения из КЯ обычно имеет S-образную зависимость от температуры (энергия уменьшаетсяувеличивается-уменьшается), что связывают с локализацией неравновесных носителей заряда в минимумах потенциального рельефа, обусловленного флуктуациями состава и/или толщины КЯ, либо дефектами [17,18]. Интенсивность основной полосы излучения при повышении температуры до некоторого значения практически не зависит от температуры, а затем экспоненциально уменьшается. Из этой экспоненты обычно и оценивают энергию локализации. Для необлученных структур в наших исследованиях температурные зависимости интенсивности вели себя подобным же образом. При этом аппроксимация температурной зависимости интенсивности КЛ (рис. 3, кривая *I*) выражением $[1 + A \exp(-\Delta E/k_{\rm B}T)]^{-1}$, где $k_{\rm B}$ — постоянная Больцмана, T — температура, дает для ΔE величину ~ 100 мэВ. Положение максимума

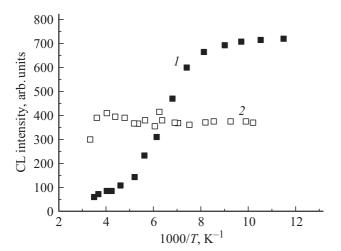


Рис. 3. Температурные зависимости интенсивности катодолюминесценции (CL) для исходной структуры (1) и облученной области (2).

полосы излучения в диапазоне температур 90-300 К в разных структурах могло сдвигаться как к большим, так и к меньшим энергиям, но всегда изменение положения максимума было значительно меньше, чем ожидаемое изменение ширины запрещенной зоны и измеренное изменение энергии межзонного перехода GaN (~ 75 мэВ). Таким образом, можно предположить, что в связи с ограниченным диапазоном температур в разных структурах наблюдались разные участки S-образной зависимости. На облученных участках температурная зависимость положения новой линии излучения, как правило, была спадающей, однако сдвиг положения максимума не превышал 30-40 мэВ. При этом температурная зависимость ее интенсивности во всех исследованных структурах была значительно слабее, чем зависимость интенсивности излучения из КЯ в необлученных структурах (рис. 3, кривая 2). Интенсивность исходной линии излучения в облученных структурах качественно не отличалась от зависимости до облучения, но в некоторых структурах область экспоненциального спада смещалась к более высоким температурам. Если, как обычно, предположить, что величина ΔE связана с барьером для локализованных носителей заряда, то можно сделать вывод об увеличении высоты этого барьера при облучении, особенно для новой линии излучения.

Таким образом, облучение электронами с энергией от нескольких единиц до 10 кэВ приводит к изменению потенциального рельефа в КЯ. При этом высота барьера для локализованных носителей заряда увеличивается и энергия излучения также увеличивается. Если предположить, что возрастание энергии излучения связано с формированием областей с более низкой концентрацией In, подобных квантовым точкам, не очень понятно, как может повышаться степень локализации и почему интенсивность свечения из этих областей такая высокая, поскольку неравновесные носители заряда должны уходить из областей с большей шириной запрещенной зоны.

Возможное объяснение этого кажущегося противоречия следует из результатов экспериментов с наностолбиками, изготовленными из структур с МКЯ [15]. На рис. 4 приведены зависимости энергии наиболее интенсивной компоненты излучения из КЯ для планарной структуры и изготовленных из нее наностолбиков от дозы облучения в РЭМ, измеренные при комнатной температуре. Видно, что процесс формирования наностолбиков путем реактивного ионного травления приводит к смещению полосы излучения КЯ примерно на 70 мэВ в сторону больших энергий. Как было показано в [19-21], в процессе такого травления происходит существенная (80% и более) релаксация напряжений в КЯ, что должно приводить к уменьшению пьезоэлектрического поля, а значит, и квантово-размерного эффекта Штарка. Это в свою очередь должно приводить к сдвигу полосы излучения в более коротковолновую область. Поэтому естественно предположить, что наблюдаемый сдвиг полосы излучения связан с релаксацией упругих напряжений в КЯ в

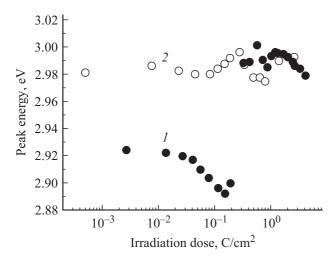


Рис. 4. Зависимости положения максимума основного пика катодолюминесценции для исходной структуры (1) и наностолбиков (2) от дозы облучения.

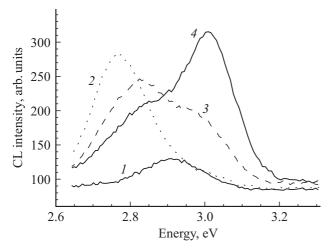


Рис. 5. Спектры катодолюминесценции (CL) планарной структуры до облучения (I) и после облучения с дозой 0.4 (2), 1 (3) и 2.15 Кл/см² (4) при комнатной температуре.

процессе реактивного ионного травления. При облучении электронами положение этой линии практически не изменяется (рис. 4, кривая 2), от дозы облучения зависит только ее интенсивность [15]. В планарной структуре изменения спектра КЛ при облучении были более сложными (рис. 5). При повышении дозы облучения сначала полоса излучения смещалась в область меньших энергий и ее интенсивность повышалась, что может быть связано, например, с формированием локальных областей с большей концентрацией In. При дальнейшем повышении дозы облучения появлялась новая полоса, смещенная к большим энергиям, и ее интенсивность возрастала (кривые 3 и 4). Таким образом, энергия наиболее интенсивной полосы излучения в планарной структуре сначала уменьшается при повышении дозы облучения, а при дозе $\sim 0.3 \, \text{Кл/см}^2$ приближается к энергии линии излучения в наностолбиках и далее

практически не зависит от дозы (рис. 4, кривая 1). Как видно из рис. 5, резкое изменение энергии наиболее интенсивной полосы излучения при дозе $\sim 0.3\,\mathrm{Kn/cm^2}$ связано с тем, что при таких дозах интенсивность полосы излучения, возникающей в результате облучения электронами, начинает превышать интенсивность остальных компонент излучения. Поэтому доза, при которой наблюдается резкое изменение энергии основной полосы излучения, достаточно условна и изменяется при изменении температуры. Кривая 1 на рис. 4 просто показывает, что при достаточно большой дозе облучения энергия наиболее интенсивной полосы излучения практически совпадает с энергией излучения из квантовых ям с релаксированными упругими напряжениями. Это позволяет предположить, что и в планарных структурах при достаточно больших дозах облучения электронами происходит релаксация упругих напряжений в КЯ. Более того, такое предположение позволяет объяснить и повышение высоты барьера для локализованных носителей заряда. Как показывают эксперименты и расчеты [22], разрыв зоны проводимости в гетеросистеме InGaN/GaN больше, чем разрыв валентной зоны. Поэтому можно предполагать, что локализация неравновесных носителей заряда в основном определяется разрывом валентной зоны, в том числе и для областей с разной концентрацией In. Релаксация упругих напряжений приводит к увеличению разрыва валентной зоны [23,24]. Вследствие этого степень локализации может повышаться даже без локального изменения концентрации In.

Для объяснения того, что полоса излучения не смещается монотонно с дозой облучения, а формируется новая полоса, дополнительно к существующей в исходном состоянии (рис. 1,b), можно сделать следующее естественное предположение: релаксация напряжений происходит только в локальных областях структуры, например, вблизи протяженных дефектов, а с дозой облучения растет относительный объем областей с релаксацией напряжений.

Как показано в [25,26], в структурах с МКЯ InGaN/GaN инжекция носителей заряда не приводит к размножению дислокаций, хотя при облучении таких структур в просвечивающем электронном микроскопе движение дислокаций в базисной плоскости может происходить даже при комнатной температуре. Поэтому маловероятно, что релаксация напряжений происходит за счет формирования дислокаций несоответствия. Наиболее вероятным механизмом релаксации напряжений при облучении электронами с подпороговой энергией представляется рождение и(или) перераспределение точечных дефектов. Релаксация напряжений в процессе сухого травления, по-видимому, также происходит в результате генерации собственных точечных дефектов, которая наблюдалась, например, при травлении кремния [27]. В этой связи следует отметить, что в структурах на основе GaN ранее наблюдалась стимулированная облучением электронами подпороговой энергии диссоциация пар Н-Мg [28,29], активация ростовых вакансий Ga [30] и диффузия Al [31]. Более того, проведенные нами ранее исследования зависимости наведенного тока от энергии электронов показали [8], что облучение электронами приводит не только к уменьшению вероятности прохождения неравновесных носителей заряда через область с КЯ (т.е. к более эффективной их локализации в КЯ), но и к увеличению диффузионной длины в р-области и повышению концентрации доноров в области пространственного заряда. Это можно объяснить диффузией водорода, освободившегося при диссоциации пар H-Mg, и пассивацией как центров безызлучательной рекомбинации, так и акцепторов. Таким образом, предположение о релаксации напряжений за счет точечных дефектов при облучении электронным пучком представляется вполне разумным. Казалось бы, генерация точечных дефектов должна была бы проявляться в повышении скорости безызлучательной рекомбинации и соответственно в уменьшении интенсивности КЛ. К сожалению, как следует из данных, полученных в [28-30], вероятнее всего, при облучении происходит перераспределение "запасенных" в структуре дефектов. Такое перераспределение может приводить к релаксации напряжений, но трудно сказать, как оно влияет на скорость рекомбинации. Кроме того, подавление эффекта Штарка и пассивация центров рекомбинации водородом, наоборот, должны приводить к повышению интенсивности КЛ, что может маскировать повышение концентрации центров безызлучательной рекомбинации. При больших дозах облучения нами наблюдалось понижение интенсивности КЛ, но оно может быть связано как с формированием новых центров безызлучательной рекомбинации, так и с образованием углеродной пленки на поверхности образца при его облучении и поэтому не может рассматриваться как доказательство генерации точечных дефектов.

4. Заключение

Таким образом, в работе представлены результаты измерений температурной зависимости интенсивности катодолюминесценции в необлученных и облученных электронами с подпороговой энергией участков структур с множественными квантовыми ямами InGaN/GaN. На основе анализа этих и ранее полученных результатов сделан вывод о том, что облучение электронами приводит к релаксации напряжений в локальных областях квантовых ям, которая, скорее всего, обусловлена генерацией и(или) перераспределением точечных дефектов.

Список литературы

- [1] O. Gfrörer, C. Gemmer, J. Off, J.S. Im, F. Scholz, A. Hangleiter. Phys. Status Solidi B, **216**, 405 (1999).
- [2] U. Jahn, S. Dhar, H. Kostial, I.M. Watson, K. Fujiwara. Inst. Phys. Conf. Ser., 180, 337 (2003).
- [3] U. Jahn, S. Dhar, H. Kostial, I.M. Watson, K. Fujiwara. Phys. Status Solidi C, **0**, 2223 (2003).

- [4] N.M. Shmidt, P.S. Vergeles, E.E. Yakimov, E.B. Yakimov. Sol. St. Commun., 151, 208 (2011).
- [5] N.M. Shmidt, P.S. Vergeles, E.E. Yakimov, E.B. Yakimov. Phys. Status Solidi C, 8, 1265 (2011).
- [6] P.S. Vergeles, E.B. Yakimov. J. Physics: Conf. Ser., 281, 012 013 (2011).
- [7] M. Thomsen, H. Jönen, U. Rossow, A. Hangleiter. J. Appl. Phys., 109, 123 710 (2011).
- [8] П.С. Вергелес, Н.М. Шмидт, Е.Б. Якимов. Поверхность, № 10, 33 (2011).
- [9] N.M. Lockrey, M.R. Phillips. J. Semicond., 32 (1), 012 001 (2011).
- [10] П.С. Вергелес, Н.М. Шмидт, Е.Б. Якимов. Поверхность, № 11, 22 (2012).
- [11] H. Nykänen, P. Mattila, S. Suihkonen, J. Riikonen, M. Sopanen. Phys. Status Solidi C, 9 (7), 1563 (2012).
- [12] E.B. Yakimov. Internat. J. Nanoparticles, 6, 191 (2013).
- [13] P.S. Vergeles, N.M. Shmidt, E.B. Yakimov. Phys. Status Solidi C, 10 (3), 464 (2013).
- [14] Y. Kuznetsova, M. Zamoryanskaya. Jpn. J. Appl. Phys., 52, 08JJ06 (2013).
- [15] E.B. Yakimov, P.S. Vergeles, A.Y. Polyakov, Han-Su Cho, Lee-Woon Jang, In-Hwan Lee. J. Vac. Sci. Technol. B, 32 (1), 011 207 (2014).
- [16] A.M. Emara, E.A. Berkman, J. Zavada, N.A. El-Masry, S.M. Bedair. Phys. Status Solidi C, 8 (7–8), 2034 (2011).
- [17] P.G. Eliseev, P. Perlin, J. Lee, M. Osinski. Appl. Phys. Lett., 71, 569 (1997).
- [18] C. Netzel, C. Mauder, T. Wernicke, B. Reuters, H. Kalisch, M. Heuken, A. Vescan, M. Weyers, M. Kneissl. Semicond. Sci. Technol., 26, 105 017 (2011).
- [19] J.H. Zhu, L.J. Wang, S.M. Zhang, H. Wang, D.G. Zhao, J.J. Zhu, Z.S. Liu, D.S. Jiang, Y.X. Qiu, H. Yang. J. Phys. D: Appl. Phys., 42, 235 104 (2009).
- [20] Q. Wang, J. Bai, Y.P. Gong, T. Wang. J. Phys. D: Appl. Phys., 44, 395 102 (2011).
- [21] E.Y. Xie, Z.Z. Chen, P.R. Edwards, Z. Gong, N.Y. Liu, Y.B. Tao, Y.F. Zhang, Y.J. Chen, I.M. Watson, E. Gu, R.W. Martin, G.Y. Zhang, M.D. Dawson. J. Appl. Phys., 112, 013 107 (2012).
- [22] B. Monemar, G. Pozina. Progr. Quant. Electron., 24, 239 (2000).
- [23] C.G. Van de Walle, J. Neugebauer. Appl. Phys. Lett., 70 (19), 2577 (1997).
- [24] L. Dong, J.V. Mantese, V. Avrutin, Ü. Özgür, H. Morkoç, S.P. Alpay. J. Appl. Phys., 114, 043 715 (2013).
- [25] S. Tomiya, S. Goto, M. Takeya, M. Ikeda. Phys. Status Solidi A, 200 (1), 139 (2003).
- [26] S. Tomiya, M. Takeya, S. Goto, M. Ikeda. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 831, E1.1 (2005).
- [27] S.V. Koveshnikov, E.B. Yakimov, N.A. Yarykin, V.A. Yunkin. Phys. Status Solidi A, 111, 81 (1989).
- [28] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, I. Akasaki. Jpn. J. Appl. Phys., 28, L2112 (1989).
- [29] C.H. Seager, S.M. Myers, B. Vaandrager, J.S. Nelson. Appl. Phys. Lett., 80, 2693 (2002).
- [30] H. Nykanen, S. Suihkonen, L. Kilanski, M. Sopanen, F. Tuomisto. Appl. Phys. Lett., 100, 122 105 (2012).
- [31] B. Sieber. Springer Proc. Phys., 120, 459 (2008).

Редактор Л.В. Шаронова

Low energy electron irradiation effect on optical properties of InGaN/GaN multiple quantum wells structures

P.S. Vergeles[†], E.B. Yakimov[†]*

† Institute of Micrielectronics Technology, Russian Academy of Sciences, 142432 Chernogolovka, Russia

* National University of Science and Technology «MISIS».

119049 Moscow, Russia

Abstract The results of studies of cathodoluminescence intensity in structures containing InGaN/GaN multiple quantum wells nonirradiated and irradiated with subthreshold energy electrons in dependence on the temperature in the range from 80 to 300 K are presented. It is shown that after irradiation the temperature dependence becomes weaker. An analysis of these and previously obtained results allows to assume that electron irradiation leads to relaxation of strains originated from lattice mismatch between InGaN and GaN quantum wells.