

Повышенная излучательная рекомбинация квантовых ям AlGaN, выращенных методом молекулярно-пучковой эпитаксии

© Б.А. Борисов, С.Н. Никишин, В.В. Курятков, В.И. Кучинский*[¶], M. Holtz, H. Temkin

Department of Electrical Engineering, Texas Tech University,
Lubbock, TX 79409, USA

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

(Получена 6 сентября 2005 г. Принята к печати 21 сентября 2005 г.)

Исследованы зависимости интенсивности катодолюминесценции множественных квантовых ям $\text{Al}_{0.55}\text{Ga}_{0.45}\text{N}/\text{Al}_{0.45}\text{Ga}_{0.55}\text{N}$, выращенных методом молекулярно-пучковой эпитаксии, от условий роста. Наблюдается увеличение почти на 2 порядка интенсивности пика катодолюминесценции с энергией 4.45 эВ при росте слоя квантовой ямы в режиме сильного обеднения по аммиаку. На картине дифракции быстрых электронов при этом появляется тенденция к режиму трехмерного роста, эффект интерпретируется в модели формирования квантовых точек AlGaN.

PACS: 78.67.De, 78.67.Hc, 81.15.Hi

1. Введение

Наметившийся в последние годы значительный прогресс в эпитаксиальном росте высококачественных слоев и гетероструктур на основе AlGaN при содержании AlN больше 40% привел к созданию светодиодов (СД) с излучением в дальней ультрафиолетовой области [1–6]. Однако, несмотря на достигнутую милливаттную мощность излучения и хорошие спектральные характеристики [5,6], внешний квантовый выход продолжает оставаться низким, $\sim 1\%$. Причина этого заключается в низком внутреннем квантовом выходе, обусловленном слабой эффективностью излучательной рекомбинации электронно-дырочных пар в широкозонных квантовых ямах (КЯ) AlGaN и высокой плотностью прорастающих дислокаций [5,7], являющихся сильным каналом безызлучательной рекомбинации.

Один из путей повышения эффективности излучательной рекомбинации лежит в формировании квантовых точек (КТ). Например, высокий квантовый выход в СД на основе InGaN обусловлен именно КТ, образованными областями с высоким содержанием InN [8]. Эти области формируются из-за плохой растворимости InN в GaN, приводящей к разделению фаз. Квантовые точки могут быть получены при переходе от двумерного (2D) к трехмерному (3D) режиму роста посредством использования сурфактанта [9] или вследствие больших внутренних напряжений, вызванных несоответствием параметров кристаллических решеток GaN и AlN [10–12]. Вопрос формирования КТ AlGaN в литературе освещен значительно меньше. В [13] сообщается о КТ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ на $\text{Al}_{0.38}\text{Ga}_{0.62}\text{N}$, полученных методом MOCVD низкого давления с использованием Si в качестве сурфактанта. Однако образование КТ привело лишь к снижению эффективности люминесценции.

В данной работе получено увеличение интенсивности катодолюминесценции множественных квантовых

ям (МКЯ) $\text{Al}_{0.55}\text{Ga}_{0.45}\text{N}/\text{Al}_{0.45}\text{Ga}_{0.55}\text{N}$ при переходе от 2D к 3D режиму роста слоя ямы. Это достигалось уменьшением потока аммиака $F_{\text{NH}_3}^w$ во время роста слоя ямы ниже минимального потока, при котором возможен рост объемного материала такого же состава. Полученные результаты объясняются с точки зрения формирования КТ.

2. Эксперимент

Исследованные в рамках данной работы структуры были выращены на сапфировых подложках с ориентацией (0001) методом молекулярно-пучковой эпитаксии в установке Riber 32P с использованием NH_3 в качестве источника элемента V группы. Силан служил источником Si для легирования *n*-типа. Ростовый процесс *in situ* контролировался по дифракции быстрых электронов (ДБЭ). Ряд узлов установки был модифицирован для обеспечения возможности работы в атмосфере аммиака в области высоких ростовых температур и больших газовых нагрузок. Измерения спектров катодолюминесценции (CL) выращенных образцов производились при комнатной температуре.

Были выращены две серии образцов, имеющих одинаковую активную область, но различный буферный слой. Активная область включает в себя слой $\text{Al}_{0.55}\text{Ga}_{0.45}\text{N}$ толщиной 70 нм, выращенный при температуре 820°C, 5 пар слоев КЯ $\text{Al}_{0.45}\text{Ga}_{0.55}\text{N}$ толщиной 2 нм и барьеров $\text{Al}_{0.55}\text{Ga}_{0.45}\text{N}$ толщиной 5 нм. Температура роста МКЯ изменялась в интервале 755–840°C. Поток аммиака был одинаковым при росте для всех барьерных слоев и составлял $F_{\text{NH}_3}^b = 20 \text{ sccm}$, что эквивалентно давлению на поверхности образца $\sim 1 \cdot 10^{-5}$ Торр, тогда как во время роста слоев ям для разных образцов поток аммиака менялся в интервале $F_{\text{NH}_3}^w = 4.5\text{--}15 \text{ sccm}$.¹ Сверху активная область заканчивается слоем AlN толщи-

[¶] E-mail: vladimir@kuch.ioffe.ru

¹ sccm — standart cubic centimeter per minute.

ной 10 нм. Перед началом роста буферного слоя поверхность сапфира нитрировалась при температуре 900°C в течение 30 мин. В первой серии в качестве буфера использовался слой AlN толщиной 120 нм, выращенный при 860°C. Все структуры в первой серии были нелегированными. Во второй серии буфер состоял из слоя AlN толщиной 50 нм и слоя Al_{0.65}Ga_{0.35}N толщиной 600 нм. В этой серии часть структур были легированы кремнием и имели концентрацию электронов ~ 1 · 10¹⁹ см⁻³, причем были легированы только барьерные слои. В обеих сериях перед началом роста МКЯ картина ДБЭ имела 2D характер и реконструкцию поверхности (1 × 1).

3. Результаты и обсуждение

Проведенные исследования показали, что значительное увеличение интенсивности катодолуминесценции может быть достигнуто при выращивании ямных слоев МКЯ в 3D режиме в условиях сильного обеднения азотом. Этот режим достигался снижением потока NH₃ до уровня ниже, чем минимальный, при котором возможен рост объемного слоя требуемого состава. В условиях нашего эксперимента минимальный возможный для роста толстого (> 100 нм) слоя Al_{0.45}Ga_{0.55}N поток составлял F_{NH₃}^w = 7 sccm. Поверхность таких слоев, выращенных при F_{NH₃}^w < 7 sccm, была покрыта каплями металла. На рис. 1 показаны картины ДБЭ, снятые во время роста слоя ямы при разных F_{NH₃}^w. В области потоков

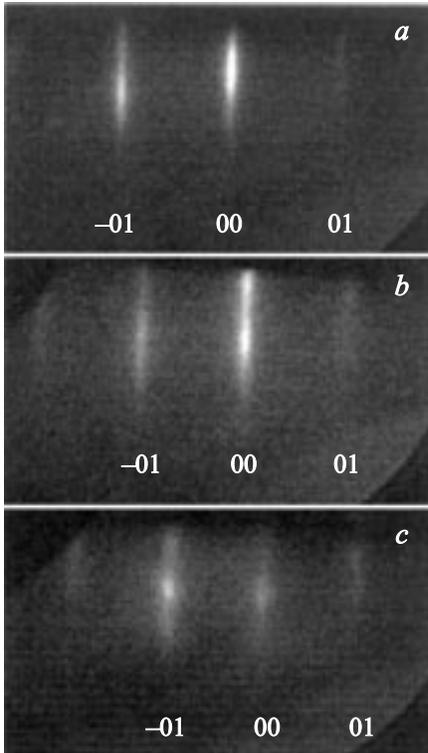


Рис. 1. Картина ДБЭ во время роста слоя ямы при различных потоках аммиака F_{NH₃}^w, sccm: *a* — 15, *b* — 6.5, *c* — 5.5. Температура роста T = 800°C.

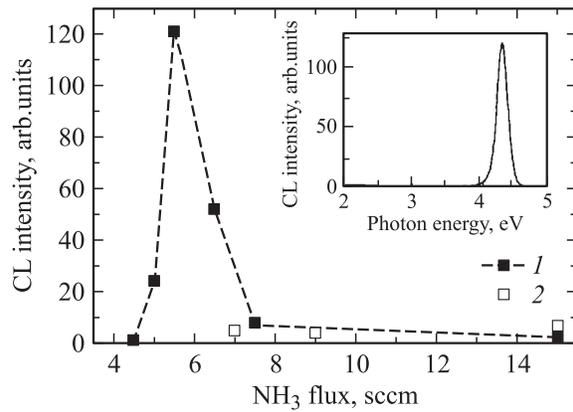


Рис. 2. Зависимость интенсивности катодолуминесценции МКЯ (1) и объемного слоя (2) от потока NH₃. На вставке — спектр образца, выращенного при потоке F_{NH₃}^w = 5.5 sccm и температуре T = 800°C.

F_{NH₃}^w > 7 sccm видны четкие линейные рефлексы, свидетельствующие о 2D режиме роста (рис. 1, *a*). Уменьшение потока до значения F_{NH₃}^w = 6.5 sccm приводит к появлению тенденции к 3D росту, и на картине ДБЭ наряду с линейными рефлексами появляются точки (рис. 1, *b*). Дальнейшее уменьшение F_{NH₃}^w еще больше усиливает 3D вид дифракционной картины (F_{NH₃}^w = 5.5 sccm, рис. 1, *c*). За время роста барьерного слоя картина ДБЭ полностью возвращалась к исходному 2D виду.

Рост МКЯ в трехмерных условиях оказывает сильное влияние на катодолуминесценцию. На рис. 2 показана зависимость интенсивности катодолуминесценции от F_{NH₃}^w для МКЯ, выращенных при температуре T = 800°C. На этом же рисунке для сравнения приведена зависимость интенсивности от потока аммиака для толстых слоев Al_{0.45}Ga_{0.55}N. Видно, что интенсивность катодолуминесценции объемного материала мало изменяется в интервале допустимых ростовых потоков NH₃, тогда как для МКЯ эта зависимость имеет довольно резкий характер. Максимальное значение интенсивности достигается при F_{NH₃}^w = 5.5 sccm, т.е. в области 3D режима роста. Диапазон потоков, в котором наблюдается интенсивная катодолуминесценция, составляет всего ±0.5 sccm. Характерный спектр катодолуминесценции структуры МКЯ, выращенной при F_{NH₃}^w = 5.5 sccm, приведен на вставке к рис. 2. В спектре присутствует только одна крайняя линия с энергией 4.25 эВ. Излучение в длинноволновой области, обусловленное дефектами, полностью подавлено, что приводит к высокой эффективности краевой излучательной рекомбинации в МКЯ.

На рис. 3 приведены зависимости интенсивности, ширины и энергии пика катодолуминесценции от температуры роста для двух потоков аммиака — 5.5 и 6.5 sccm. Максимум интенсивности катодолуминесценции для F_{NH₃}^w = 5.5 sccm находится при T_{max} = 795°C и сдвигается в область более высоких ростовых температур до T_{max} = 810°C с увеличением потока до 6.5 sccm (рис. 3, *a*). При этих же температурах достигается ми-

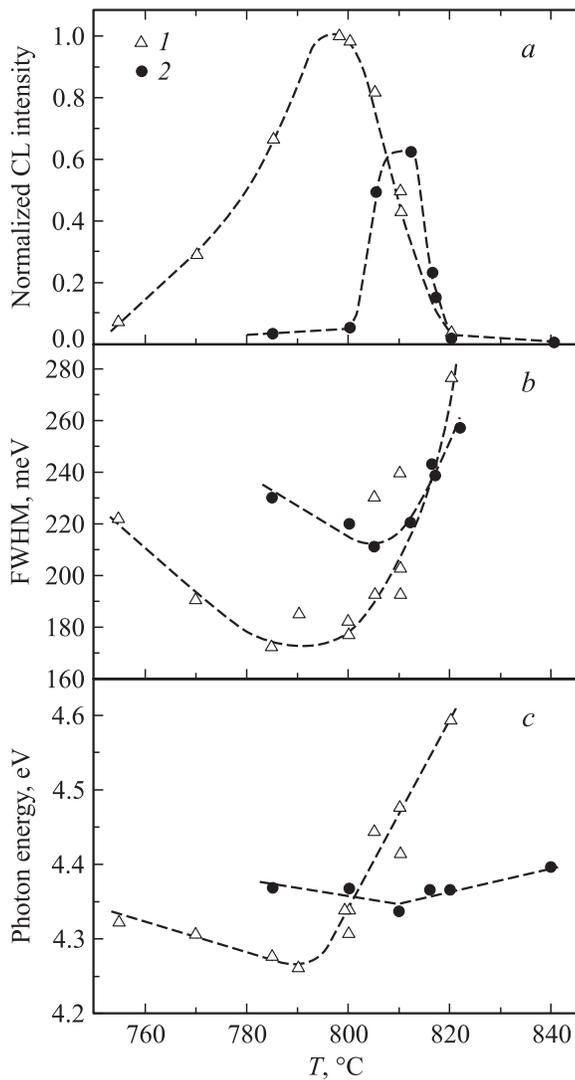


Рис. 3. Зависимость относительной интенсивности (a), ширины линии FWHM (b) и энергии пика (c) катодолуминесценции МКЯ от температуры роста. $F_{\text{NH}_3}^w$, sccm: 1 — 5.5, 2 — 6.5.

нимальная ширина пика катодолуминесценции (FWHM) (рис. 3, b). Величина FWHM хорошо коррелирует с интенсивностью — чем выше интенсивность, тем уже пик катодолуминесценции. Ростовая температура оказывает влияние и на энергию пика (рис. 3, c). Как видно из рисунка, эта зависимость тоже имеет экстремальный характер, и минимальные значения энергии пика катодолуминесценции находятся при тех же температурах, что и максимумы интенсивности. Для образцов, выращенных при $F_{\text{NH}_3}^w = 5.5$ sccm, увеличение температуры роста от 790 до 820°C сдвигает пик в коротковолновую область на 330 мэВ. При $F_{\text{NH}_3}^w = 6.5$ sccm температурная зависимость положения пика значительно слабее.

Перечисленные выше особенности катодолуминесценции МКЯ, а именно резкое возрастание эффективности излучения, большой коротковолновый сдвиг при увеличении ростовой температуры и экстремальное

поведение, не могут быть объяснены с точки зрения изменения параметров КЯ. Например, если предположить, что коротковолновый сдвиг 330 мэВ вызван изменением ширины и состава ямы за счет увеличения испарения Ga с возрастанием температуры от 790 до 820°C [14,15], то для этого, как показывают расчеты, ширина ямы должна быть меньше в ~ 2 раза. Однако в условиях нашего эксперимента, согласно [15], скорость десорбции GaN составляет ~ 2 нм/ч, что дает ничтожные изменения толщины и состава. Далее, хорошо известно, что в Ш-нитридах излучательная рекомбинация в КЯ подавлена за счет квантово-размерного эффекта Штарка (QCSE). Однако его влияние на эффективность излучения наиболее сильно в широких ямах, и для объяснения сильного возрастания интенсивности опять требуется значительное изменение ширины ямы [16,17].

Переход от 2D к 3D картине ДБЭ при $F_{\text{NH}_3}^w < 7$ sccm свидетельствует об образовании трехмерных островков на поверхности во время роста слоя ямы. Эти островки приводят к появлению пространственных флуктуаций потенциала — к образованию квантовых точек [9–12]. Во время роста барьера поверхность сглаживается, и картина ДБЭ быстро возвращается к исходному 2D виду. Таким образом, КТ оказываются заключенными в пределах одной ямы. Именно образование КТ приводит к сильному возрастанию интенсивности катодолуминесценции [8,10,11]. При температуре роста 790–800°C и потоке $F_{\text{NH}_3}^w = 5.5$ sccm создаются условия для формирования ансамбля КТ с оптимальными размерами. При этих же ростовых условиях достигается минимальная величина FWHM пика катодолуминесценции, составляющая 170 мэВ. Таким образом, при росте в оптимальных условиях происходит также некоторое упорядочение КТ по размерам. Следует отметить, что даже в минимуме FWHM довольно велика, что обычно имеет место в люминесценции КТ [11] и объясняется разбросом размеров КТ.

Характерной чертой Ш-нитридов является наличие большой спонтанной и пьезоэлектрической поляризации, приводящей к сильным электрическим полям в

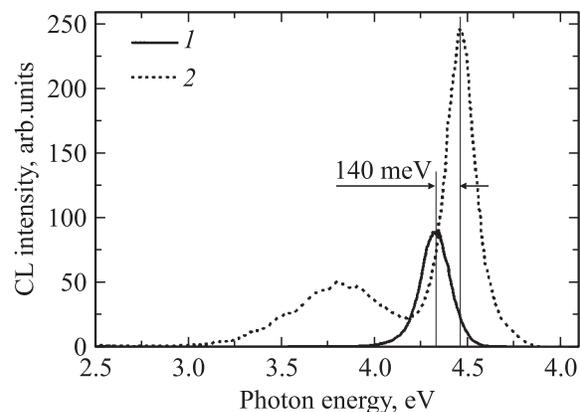


Рис. 4. Влияние легирования кремнием на спектр катодолуминесценции МКЯ: 1 — нелегированный образец, 2 — легированный образец с концентрацией электронов $\sim 1 \cdot 10^{19}$ см $^{-3}$.

области гетеропереходов. В этом случае имеет место QCSE, приводящий не только к уменьшению излучательной рекомбинации, но и к значительному смещению спектра люминесценции в длинноволновую область. Свободные носители, созданные в результате оптической генерации или легирования, экранируют электрическое поле и уменьшают влияние QCSE [17]. На рис. 4 показаны спектры катодолуминесценции двух образцов из второй серии, один из которых — нелегированный, а другой легирован кремнием до концентрации электронов $\sim 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Следует отметить, что в спектре легированного образца кроме пика краевой люминесценции КЯ присутствует широкий пик с максимумом при энергии 3.8 эВ. Этот пик относится к буферному слою и всегда наблюдается в AlGaN, легированном кремнием. Пик краевой люминесценции легированного образца имеет в 2 раза выше интенсивность и сдвинут на 140 мэВ относительно пика нелегированного образца. Это совершенно ясно показывает влияние легирования на QCSE в КТ. Согласно [17], уровень легирования $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ достаточен для полного экранирования электрического поля и устранения влияния QCSE. Таким образом, наблюдаемый в нашем случае сдвиг 140 мэВ должен соответствовать предельному сдвигу люминесценции КТ за счет QCSE. Для грубой оценки величины QCSE воспользуемся расчетами, выполненными в [17]. В предположении, что КТ имеет плоскую геометрию, линейная интерполяция данных для КЯ $\text{Al}_{0.55}\text{Ga}_{0.45}\text{N}/\text{Al}_{0.45}\text{Ga}_{0.55}\text{N}/\text{Al}_{0.55}\text{Ga}_{0.45}\text{N}$ дает величину встроенного электрического поля $\sim 9 \cdot 10^5 \text{ В/см}$, которое вызывает сдвиг люминесценции $\sim 170 \text{ эВ}$. Это значение находится в хорошем согласии с экспериментальной величиной сдвига катодолуминесценции.

4. Заключение

Переход от двумерного к трехмерному режиму в процессе роста ямных слоев в МКЯ вызывает увеличение интенсивности катодолуминесценции почти на 2 порядка. Наблюдается сильная зависимость параметров катодолуминесценции от температуры роста и потока аммиака. Этот эффект вызван формированием КТ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ в матрице твердого раствора с другим x . Сформированная в данной работе структура активной области может быть использована в светодиоде, что позволит получить высокую мощность излучения на длине волны $\sim 280 \text{ нм}$.

Работа выполнена при поддержке грантов NSF (ECS-0323640 и ECS-0304224) и фонда J.F. Maddox.

Список литературы

- [1] G. Kipshidze, V. Kuryatkov, B. Borisov, S. Nikishin, M. Holtz, S.N.G. Chu, H. Temkin. *Phys. Status Solidi A*, **192**, 286 (2002).
- [2] G. Kipshidze, V. Kuryatkov, K. Zhu, B. Borisov, M. Holtz, S. Nikishin, H. Temkin. *J. Appl. Phys.*, **93**, 1363 (2003).

- [3] S.A. Nikishin, V.V. Kuryatkov, A. Chandolu, B.A. Borisov, G.D. Kipshidze, I. Ahmad, M. Holtz, H. Temkin. *Jap. J. Appl. Phys.*, **42**, L1362 (2003).
- [4] K. Mayes, A. Yasan, R. McClintock, D. Shiell, S.R. Darvish, P. Kung, M. Razeghi. *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 1046 (2004).
- [5] A.J. Fischer, A.A. Allerman, M.H. Crawford, K.H.A. Bogart, S.R. Lee, R.J. Kaplar, W.W. Chow, S.R. Kurtz, K.W. Fullmer, J.J. Figiel. *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 3394 (2004).
- [6] V. Adivarahan, S. Wu, J.P. Zhang, A. Chitnis, M. Shatalov, V. Mandavilli, R. Gaska, M.A. Khan. *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 4762 (2004).
- [7] И.П. Сошников, Н.Н. Леденцов, А.Ф. Цацульников, А.В. Сахаров, В.В. Лундин, Е. Заварин, К.А. Фомин, Д. Литвинов, D. Hahn, D. Gerthsen. *ФТП*, **39** (1), 112 (2005).
- [8] S. Nakamura, G. Fasol. *The Blue Laser Diode* (Springer, Berlin, 1997).
- [9] S. Tanaka, S. Iwai, Y. Aoyagi. *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 4096 (1996).
- [10] B. Daudin, F. Widmann, G. Feuillet, Y. Samson, M. Arlery, J.L. Rouviere. *Phys. Rev. B*, **56**, R7069 (1997).
- [11] F. Widmann, B. Daudin, G. Feuillet, Y. Samson, J.L. Rouviere, N. Pelekanos. *J. Appl. Phys.*, **83**, 7618 (1998).
- [12] G. Salviati, F. Rossi, N. Armani, V. Grillo, O. Martinez, A. Vinattieri, B. Damilano, A. Matsuse, N. Grandjean. *J. Phys.: Condens. Matter*, **16**, S115 (2004).
- [13] H. Hirayama, Y. Aoyagi, S. Tanaka. *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.*, **4S1**, G9.4 (1999).
- [14] A.N. Alexeev, B.A. Borisov, V.P. Chaly, D.M. Demidov, A.L. Dudin, D.M. Krasovitsky, Yu.V. Pogorelsky, A.P. Shkurko, I.A. Sokolov, M.V. Stepanov, A.L. TerMartirosyan. *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.*, **4**, 6 (1999).
- [15] N. Grandjean, J. Massies, F. Semond, S.Yu. Karpov, R.A. Talalaev. *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 1854 (1999).
- [16] H. Hirayama, Y. Enomoto, A. Kinoshita, A. Hirata, Y. Aoyagi. *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 37 (2002).
- [17] V. Fiorentini, F. Bernardini. *Phys. Rev. B*, **60**, 8849 (1999).

Редактор Л.В. Шаронова

Enhanced radiative recombination from AlGa_{0.55}N quantum wells grown by molecular beam epitaxy

B.A. Borisov, S.A. Nikishin, V.V. Kuryatkov, V.I. Kuchinskiy*, M. Holtz, H. Temkin

Department of Electrical Engineering,
Texas Tech University,
Lubbock, TX 79409, USA

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

Abstract A dependence of the cathodoluminescence intensity of the $\text{Al}_{0.55}\text{Ga}_{0.45}\text{N}/\text{Al}_{0.45}\text{Ga}_{0.55}\text{N}$ multi-quantum-wells grown by molecular beam epitaxy on the growth condition is presented. We observed two orders of magnitude increase of cathodoluminescence intensity at the energy 4.45 eV when the wells were grown under ammonia deficit condition. The tendency to three-dimension growth mode was seen on the high energy electron diffraction image. We interpret this effect in terms of AlGa_{0.55}N quantum dots formation.