

Влияние релаксации напряжений на формирование активной области гетероструктур InGaN/(Al)GaN для светодиодов зеленого диапазона

© А.В. Сахаров^{*,†}, В.В. Лундин^{*,†}, Е.Е. Заварин^{*,†}, М.А. Синицын^{*,†}, А.Е. Николаев^{*,†},
С.О. Усов^{*,†}, В.С. Сизов^{*,†}, Г.А. Михайловский^{*,†}, Н.А. Черкашин^{*,×}, М. Нutch[×],
Ф. Ние[×], Е.В. Яковлев^{*}, А.В. Лобанова^{*}, А.Ф. Цацульников^{*,†}

* Научно-технологический центр микроэлектроники и субмикронных гетероструктур при ФТИ им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

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

× Center for Material Elaboration & Structural Studies (CEMES) of the National Center for Scientific Research (CNRS), 31055 Toulouse, France

• ООО „Софт-Импакт“, 194156 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 29 октября 2008 г. Принята к печати 6 ноября 2008 г.)

Исследованы процессы формирования активных областей для зеленых светодиодов на основе многослойных напряженных наногетероструктур InGaN/GaN. Показано, что на формирование таких структур существенное влияние оказывает релаксация упругих напряжений, приводящая к повышению встраивания индия в слои InGaN. Для структур, излучающих в синем спектральном диапазоне, увеличение числа квантовых ям от 1 до 10 не приводит к релаксации напряжений и сдвигу длины волны излучения, в то время как для структур, излучающих в зеленом диапазоне, увеличение числа квантовых ям от 1 до 5 приводит к монотонному увеличению длины волны излучения.

PACS: 85.60.Jb, 81.15.Gh, 68.55.ag, 81.10.Aj, 81.05.Ea

1. Введение

Стремительный рост эффективности светодиодов видимого диапазона в течение последних двух десятилетий позволил значительно расширить область их применения [1]. Однако до сих пор не созданы эффективные светодиоды, излучающие в диапазоне длин волн 530–580 нм, крайне необходимые для создания полноцветных источников белого света [2] с высоким индексом цветопередачи.

Все успехи в практическом применении светодиодов видимого диапазона связаны с двумя материальными системами: AlInGaP (в оранжево-красной области) и AlInGaN (в сине-зеленой области), технология синтеза которых не позволяет пока что реализовать эффективные светодиоды диапазона 530–580 нм. Возможность решения данной проблемы путем использования иных материальных систем на сегодня представляется далекой от практического применения. Возможные варианты или принципиально не могут обеспечить высокую эффективность в силу не прямой зонной структуры (GaP, SiC), или не позволяют получить приемлемое время жизни прибора ($A^{IV}B^{VI}$), или пока находятся на уровне материаловедческих исследований (оксиды II группы, нитриды редкоземельных элементов). В материальной системе AlInGaP созданию излучателей с длиной волны менее 580 нм препятствуют фундаментальные проблемы перехода зонной структуры от прямой к не прямой при увеличении содержания алюминия [3,4].

Поэтому при всем кажущемся многообразии вариантов альтернативы материалам $A^{III}N$ для создания светодиодов длинноволнового зеленого диапазона на данный момент нет. В материальной системе AlInGaN нет фундаментальных ограничений, препятствующих увеличению длины волны излучения. Все бинарные соединения и их твердые растворы являются прямозонными полупроводниками и перекрывают диапазон, намного более широкий, чем видимый спектр. В то же время на данный момент достаточно эффективных светодиодов с длиной волны более 530 нм на основе соединений $A^{III}N$ не создано.

Увеличение содержания индия в слоях InGaN в активной области светодиода, необходимое для сдвига излучения в длинноволновую сторону, осложнено в первую очередь большим рассогласованием параметров кристаллической решетки в системе GaN–InN, приводящим к возникновению значительных механических напряжений. С одной стороны, наличие напряжений в слое InGaN смещает химическое равновесие в сторону усиления десорбции индия, снижая эффективность вхождения индия в растущий слой [5], а с другой — большое содержание индия в слоях InGaN приводит к образованию дислокаций несоответствия. Данная статья посвящена исследованию взаимосвязи этих двух явлений.

2. Эксперимент

Эпитаксиальные структуры выращивались методом МОС-гидридной эпитаксии на сапфировых подложках

[†] E-mail: val@beam.ioffe.rssi.ru

ориентации (0001). Азот, водород и их смеси использовались в качестве несущих газов. Аммиак, триметилгаллий (ТМГ), триэтилгаллий (ТЭГ), триметилиндий (ТМИ), триметилалюминий, моносилан и биспентациклодиенил магния 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 светодиодной структуры. Активные области этих структур состояли из одной или нескольких квантовых ям InGaN, разделенных барьерами GaN, и были заключены между слоем *n*-GaN и слоем *p*-AlGaIn.

Выращенные структуры исследовались методами фотолюминесценции (ФЛ), электролюминесценции (ЭЛ) и рентгеновской дифрактометрии. Дислокационная структура, толщины и локальный состав слоев исследовались методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Для этого образцы приготавливались в геометрии поперечного сечения вдоль направлений $\langle 2\bar{1}10 \rangle$ и $\langle 10\bar{1}0 \rangle$. Использовалась стандартная процедура механической плоскопараллельной шлифовки и полировки образца триподом (Tripod) до толщины порядка 10 мкм с последующим распылением ионами Ar^+ материала на установке PIPS при 3 кэВ под $6-7^\circ$ к поверхности. Относительно небольшое ускоряющее напряжение и малые токи позволяли избегать локального нагревания образца во время ионного травления, сохраняя локальную температуру ниже 300°C. Для визуализации дислокаций на микроскопе Jeol 2010 получались темнопольные изображения в слабом пучке. Изображения высокого разрешения были получены на микроскопе Tesla, работающем при 200 кэВ и оборудованием корректором сферической аберрации. Далее эти изображения обрабатывались с помощью метода анализа геометрических фаз (GPA) [6,7], позволяющего получить двумерное распределение деформации в напряженных слоях относительно недеформированной матрицы GaN и далее, используя закон Вегарда, рассчитать распределение индия и алюминия в слоях твердых растворов.

Для моделирования эпитаксиального процесса использовался подход, включающий в себя два этапа расчетов. На первом этапе проводились двумерные расчеты, учитывающие течение, теплообмен и массоперенос, а также химические реакции в объеме реактора и на ростовой поверхности. В расчетах учитывались дополнительные процессы, определяющие содержание индия в слое: образование индиевых частиц в газовой фазе, десорбция индия с ростовой поверхности и влияние напряжений, возникающих в слое, на эффективность вхождения индия. В результате расчетов были получены стационарные (не учитывающие эффекта сегрегации индия) значения скоростей роста и состава растущих

слоев. На втором этапе, основываясь на известных из двумерных расчетов значениях скорости роста, проводились расчеты профиля состава квантовых ям в направлении роста с учетом сегрегации индия.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Светодиоды синего диапазона на основе AlInGaIn

Как отмечалось во Введении, создание эффективных светодиодов синего и фиолетового спектрального диапазонов на основе AlInGaIn не представляет существенных трудностей. Типичные светодиоды такого типа имеют активную область на основе одной или нескольких квантовых ям (КЯ). Нами неоднократно выращивались и исследовались серии светодиодных структур различного дизайна, отличающихся количеством КЯ (от 1 до 10) в активной области при неизменных режимах роста и дизайне остальных частей структуры в серии. При этом было установлено, что для светодиодов с длиной волны излучения менее 460 нм число КЯ оказывает некоторое влияние на эффективность светодиода и ее зависимость от плотности тока, однако практически не влияет на спектр излучения. Это связано с тем, что сочетание малых толщин КЯ (1.5–2.5 нм) и умеренного содержания индия в них ($< 20\%$) не приводит к релаксации напряжений даже в структурах с большим числом КЯ. В результате при сохранении неизменных условий роста КЯ они формируются с одинаковым содержанием индия. Кроме того, в этих светодиодах, вне зависимости от числа КЯ в активной области, при характерной для светодиодов плотности тока $10-50 \text{ А/см}^2$, практически

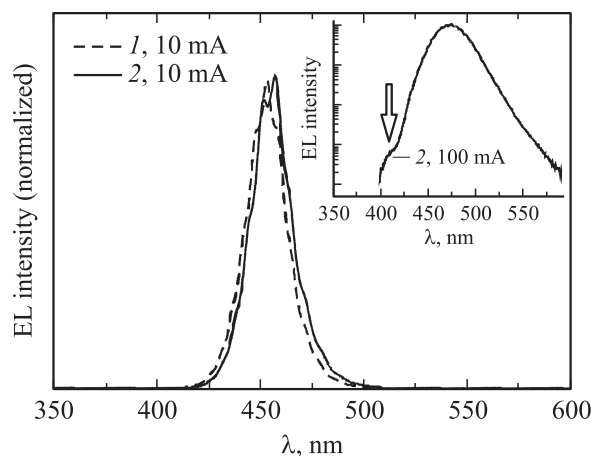


Рис. 1. Спектры электролюминесценции светодиодных гетероструктур синего диапазона с различным дизайном активной области: 1 — структура с 5 одинаковыми квантовыми ямами, квантовой ямой, 2 — структура с верхней излучающей на длине волны 455 нм, и 4 нижележащими квантовыми ямами, излучающими на длине волны 410 нм. На вставке — спектр электролюминесценции структуры 2 при большом токе инжекции.

вся рекомбинация протекает в ближайшей к p -области прибора квантовой яме. Аналогичные наблюдения сделаны и другими исследователями [8]. Как следствие этих двух особенностей, спектр излучения светодиодов синеволнового диапазона, для которых характерно небольшое содержание индия в активной области, определяется в основном режимами роста последней (верхней) квантовой ямы и не зависит ни от полного числа квантовых ям в структуре, ни от содержания индия в нижележащих ямах (рис. 1). Однако при более высоких плотностях тока происходит инжекция дырок и в нижележащие ямы, что хорошо видно в спектрах ЭЛ структур с активной областью, сформированной из квантовых ям с преднамеренно различным содержанием индия в КЯ (см. вставку на рис. 1).

3.2. Светодиоды зеленого диапазона на основе AlInGaN

В отличие от описанного в разд. 3.1 случая, сдвиг спектра излучения в зеленую область, требующий увеличения содержания индия в активной области, приводит к значительно более сложной зависимости свойств многослойной AlInGaN-гетероструктуры от ее дизайна.

На рис. 2 приведены спектры ЭЛ светодиодных структур, содержащих 1, 3 или 5 КЯ, выращенных в одинаковых технологических режимах (структуры G1, G3, G5). Режимы роста этих структур отличались от аналогичных для светодиодов с длиной волны излучения 460 нм только пониженной на 50°C температурой роста активной области, что приводит к увеличению эффективности вхождения индия. Светодиодная структура G1 с одной КЯ имеет длину волны излучения 500 нм, что соответствует ожидаемой при вышеуказанном снижении температуры. В то же время светодиодная структура G3 с тремя КЯ имеет длину волны излучения 550 нм, а G5 — уже 590 нм.

Таким образом, можно предположить, что, несмотря на одинаковые условия в реакторе, содержание индия в описываемых структурах нарастает от ямы к яме. В спектрах ЭЛ структур с G3 и G5, особенно при больших плотностях тока (рис. 2, *b*), отчетливо видны дополнительные коротковолновые линии люминесценции. Эти линии могут быть связаны с излучением из нижележащих КЯ с меньшим содержанием индия, что подкрепляет выше сделанное предположение.

Так как описываемый эффект наблюдается только для структур с относительно высоким содержанием индия и нарастает с увеличением числа КЯ, можно предположить, что он связан с релаксацией упругих напряжений. Для понимания данного эффекта необходимо более детальное рассмотрение процессов, происходящих при росте InGaN-КЯ.

Как уже отмечалось выше, эффективность вхождения индия в слои InGaN зависит от величины упругих напряжений. Более того, при одновременном пуске в реактор ТМИ и ТЭГ (или ТМГ) формируется КЯ с нарастающим

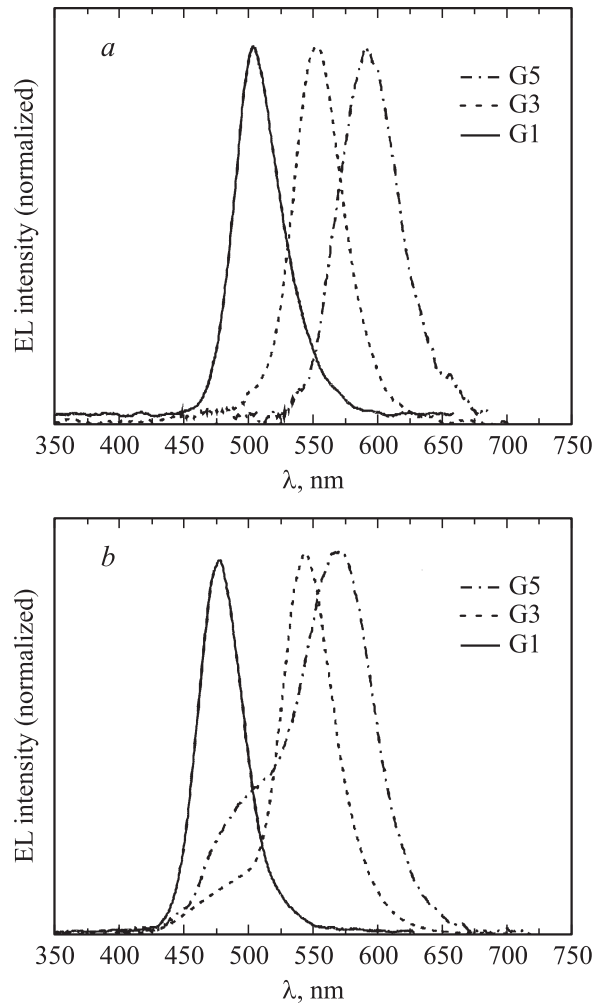


Рис. 2. Спектры электролюминесценции светодиодных гетероструктур G1, G3 и G5 с различным числом квантовых ям в активной области при токе 10 (*a*) и 100 мА (*b*).

по толщине содержанием индия. Это явление связано с сегрегацией индия на поверхности и характерно не только для InGaN, но и для InGaAs [9].

Для изучения влияния данных эффектов на формирование КЯ в структурах с повышенным содержанием индия было произведено численное моделирование эпитаксиального процесса. На рис. 3 показаны профили состава КЯ, рассчитанные с учетом и без учета напряжений. Как видно, расчеты предсказывают существенное подавление вхождения индия при наличии напряжений. Полученные в этом случае расчетные значения содержания индия в InGaN находятся в хорошем соответствии с приводимыми в литературе данными о содержании индия в КЯ с длиной волны излучения 480–500 нм, т. е. соответствуют исследуемой структуре с одной КЯ.

В то же время расчеты, выполненные в предположении отсутствия напряжений (что примерно соответствует случаю полностью релаксированной КЯ), дают неправдоподобно большое значение состава КЯ. Логично предположить, что в исследуемых структурах

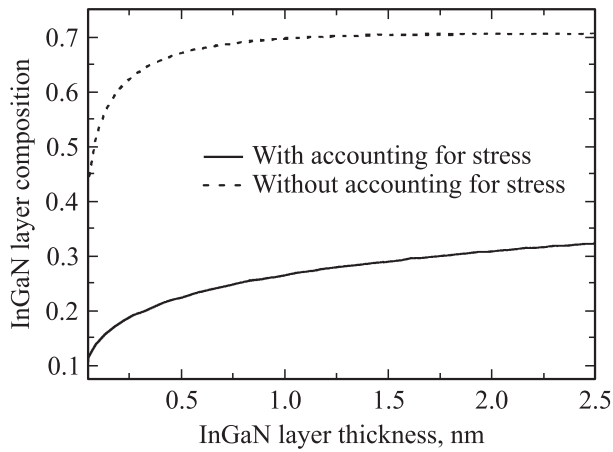


Рис. 3. Профили состава InGaN в квантовых ямах, рассчитанные с учетом и без учета напряжений.

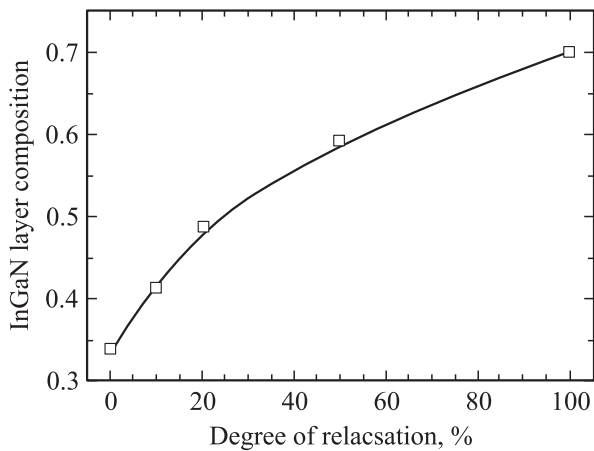


Рис. 4. Зависимость состава слоя InGaN, изготовленного в установившемся режиме роста, от степени релаксации.

имеет место частичная релаксация напряжений, нарастающая с увеличением числа КЯ в структуре. На рис. 4 показана расчетная зависимость состава толстых КЯ (более 2.5–3 нм, т.е. в установившемся режиме роста) от степени релаксации напряжений. Видно, что в зависимости от степени релаксации напряжений слой InGaN, выращенный при одних и тех же условиях, может иметь существенно различный состав.

Для проверки приведенных предположений структуры были исследованы с помощью просвечивающей электронной микроскопии. На рис. 5 показано темнопольное изображение верхней части структуры G3 в поперечном сечении (01 $\bar{1}$ 0), полученное в режиме слабого пучка с использованием дифракционного вектора $\mathbf{g} = [2\bar{1}\bar{1}0]$. В активной области структуры отчетливо видны дополнительные прорастающие дислокации (помеченные белыми стрелочками) с плотностью $(3-5) \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$, берущие начало на поверхности структуры и доходящие до двух верхних КЯ. Сравнение данного изображения с аналогичным, полученным с использованием дифрак-

ционного вектора $\mathbf{g} = [0002]$ (не показано), позволило однозначно определить краевой характер данных дислокаций, т.е. имеющих вектор смещения в плоскости роста. Таким образом, данные прорастающие дислокации являются частями дислокационных полупетель, локально зародившихся изначально на поверхности 2–3-й КЯ вследствие частичной релаксации упругих напряжений в них. Последующее зарастание КЯ привело к скольжению каждой полупетли до интерфейса GaN/InGaN во 2–3-й КЯ с ее последующим разделением на дислокацию несоответствия, локализованную в плоскости интерфейса и на 2 прорастающие дислокации. В аналогичных структурах с еще более высоким содержанием индия плотность дислокаций, возникающих в активной области, достигает 10^{10} см^{-2} , что на порядки превышает плотность прорастающих дислокаций в буферном слое GaN. В то же время в структурах синего диапазона генерации дислокаций в активной области не наблюдается.

Определение локального содержания индия в квантовых ямах проводилось путем сравнения параметров решетки в КЯ, полученных методом математической обработки ПЭМ-изображений высокого разрешения [7] с использованием закона Вегарда. На рис. 6, а представлена двумерная карта распределения локальных деформаций кристаллической решетки по отношению к ненапряженной матрице GaN в направлении [0001] в районе активной области для структуры G3. Более светлые участки соответствуют большему межплоскостному расстоянию, а значит — большему содержанию индия. Отчетливо видно увеличение содержания индия от ямы к яме, а также существенные флуктуации распределения индия в плоскости ямы, наблюдавшиеся ранее и для структур синего диапазона [10].

На рис. 6, б приведен профиль распределения деформации по отношению к ненапряженной матрице GaN в направлении роста структуры [0001], полученный путем усреднения результатов измерения в плоскости структуры на интервале 100 нм. Данные значения получены в тонком образце, приготовленном для ПЭМ, т.е. с

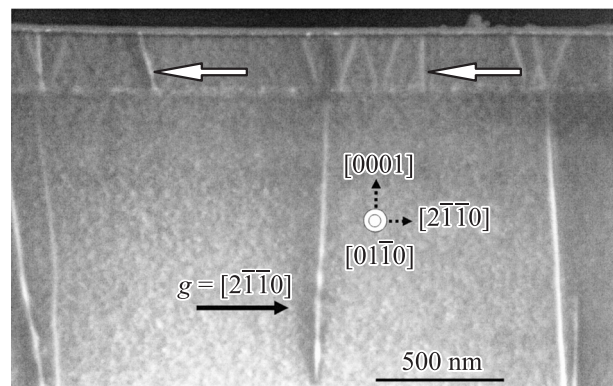


Рис. 5. Темнопольное изображение верхней части структуры G3 в поперечном сечении (01 $\bar{1}$ 0), полученное в режиме слабого пучка с использованием направления $\mathbf{g} = [2\bar{1}\bar{1}0]$.

Параметры квантовых ям в структуре G3

Номер квантовой ямы, начиная от подложки	Среднее содержание In в квантовой яме, %	Максимальное локальное содержание In в квантовой яме, %
1	30 ± 4	55
2	32 ± 6	61
3	34 ± 8	67

наличием частичной упругой релаксации напряжений, возникающей из-за присутствия двух свободных поверхностей образца. Учет данного эффекта был произведен с использованием метода конечных элементов. Содержание индия в КЯ, рассчитанное из уточненных для случая двухосевого сжатия параметров решетки, приведено в таблице. Следует отметить, что в таблице указаны усредненные значения со стандартным математическим отклонением; реальная ошибка измерений намного ниже и соответствует примерно $\pm 1\%$ по содержанию индия в InGaN-квантовых ямах.

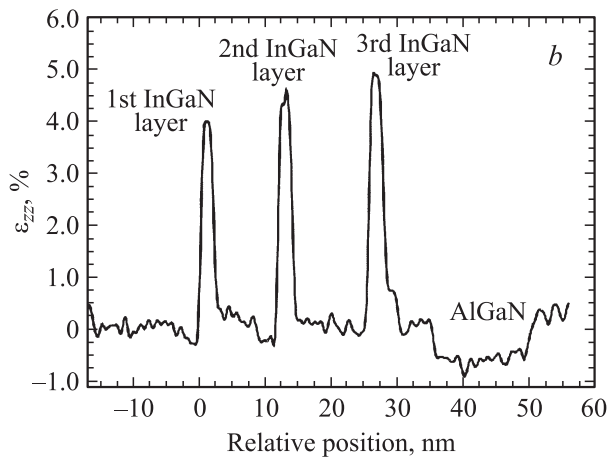
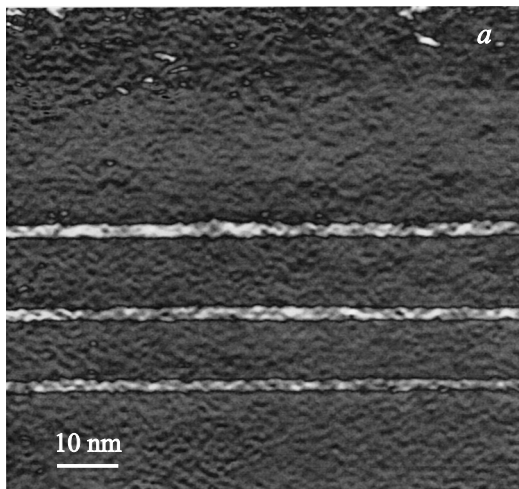


Рис. 6. Карта распределения локальных деформаций кристаллической решетки по отношению к ненапряженной матрице GaN в направлении роста структуры [0001] (a) и профиль распределения деформации в направлении роста структуры (b) в районе активной области для структуры G3.

Из сопоставления данных ПЭМ, приведенных в таблице и на рис. 5, а также данных математического моделирования, приведенных на рис. 4, мы можем говорить о частичной (в пределах десятков процентов) релаксации упругих напряжений в структуре G3, приводящей к увеличению вхождения индия в КЯ.

Такая релаксация напряжений происходит с образованием дислокаций, снижающих эффективность люминесценции. Однако локализация носителей на флуктуациях состава позволяет достичь приемлемой эффективности излучения даже при высокой плотности дислокаций, которая в свою очередь может быть снижена в результате дальнейшей оптимизации процесса роста.

4. Заключение

В результате проведенных исследований показано, что при росте структур InGaN/GaN с несколькими КЯ с содержанием индия более 25% наблюдается сложная зависимость свойств гетероструктуры от ее дизайна. Незначительное понижение температуры роста приводит к возрастанию содержания индия в КЯ, что, с увеличением количества КЯ, приводит к нарастающей неупругой релаксации напряжений, в свою очередь увеличивающей содержание индия в последующих КЯ. В результате такого автокаталитического процесса очень сильно усиливается зависимость свойств структуры от режима роста, в частности от температуры роста КЯ и их толщин. С другой стороны, это предъявляет повышенные требования к точности разработки и поддержания технологических режимов, а с другой — позволяет выращивать структуры InGaN/GaN зеленого, желтого и даже оранжевого диапазона при относительно высоких температурах в реакторе. Это открывает перспективы развития новых подходов к формированию наноразмерных гетероструктур для светодиодов зеленого диапазона.

Работа выполняется в рамках Государственного контракта № 02.523.12.3017 от 14 августа 2008 г.

Список литературы

- [1] E.F. Schubert. *Light-emitting diodes* (Cambridge University Press, 2003).
- [2] A. Zukauskas, M. Shur, R. Gaska. *Introduction to Solid-State Lighting* (J. Wiley & Sons, N.Y., 2002).
- [3] Х. Кейси, М. Паниш. *Лазеры на гетероструктурах* (М., Мир, 1981) т. 2.

- [4] <http://compoundsemiconductor.net/cws/article/magazine/34344>
- [5] S.Yu. Karpov, R.A. Talalaev, E.V. Yakovlev, Yu.N. Makarov. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 639 (2001) G3.18.
- [6] M.J. Hytch, E.Snoeck, R. Kilaas. Ultramicroscopy, **74**, 131 (1998).
- [7] HREM Research, <http://www.hremresearch.com>.
- [8] А.А. Арндаренко, И.Г. Ермошин, Ю.Н. Свешников, И.Н. Цыпленков. Тез. докл. 6-й Всеросс. конф. „Нитриды галлия, индия и алюминия“ (СПб, 2008) с. 123.
- [9] S.Yu. Karpov, Yu.N. Makarov. Thin Sol. Films, **380** (1/2), 71 (2000).
- [10] Yu.G. Musikhin, D. Gerthsen, D.A. Bedarev, N.A. Bert, W.V. Lundin, A.F. Tsatsul'nikov, A.V. Sakharov, A.S. Usikov, Zh.I. Alferov, I.L. Krestnikov, N.N. Ledentsov, A. Hoffmann, D. Bimberg. Appl. Phys. Lett., **80** (12), 2099 (2002).

Редактор Т.А. Полянская

Effect of strain relaxation on formation of active region of InGaN/(Al)GaN heterostructures for green range LEDs

A.V. Sakharov+, W.V. Lundin*+, E.E. Zavarin*+, M.A. Sinityn*+, A.E. Nikolaev*+, S.O. Usov*+, V.S. Sizov*+, G.A. Mikhailovsky*+, N.A. Cherkashin+×, M. Hytch×, F. Hue×, E.V. Yakovlev•, A.V. Lobanova•, A.F. Tsatsulnikov*+*

* Center for Microelectronics
at Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

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

× Center for Material Elaboration & Structural Studies
(CEMES),
National Center for Scientific Research (CNRS),
31055 Toulouse, France

• Restricted Liability Company „Soft-Impact“,
194156 St. Petersburg, P.O. Box 83, Russia

Abstract Function of strained multilayer InGaN/GaN active regions for green LEDs has been investigated. Significant increase of indium incorporation efficiency in these structures with strain relaxation is demonstrated. For structures emitting in blue range increase of number of quantum wells from 1 to 10 does not result in strain relaxation and shift of emission wavelength. In contrast, for green-range structures increase of the number of quantum wells results in monotonic increase of the emitting wavelength.