

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

УДК 621.383.52: 534.29.66

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ НАНОГЕТЕРОСТРУКТУРЫ

© 2011 г. Е. К. Наими, О. И. Рабинович

НИТУ Московский институт стали и сплавов

E-mail: e.naimi@mail.ru, olegr@misis.ru

Поступила в редакцию 03.09.2010 г.

Приведены результаты исследования влияния ультразвукового воздействия на характеристики многокомпонентных наногетероструктур GaP и AlGaInN. Обнаружено, что воздействие ультразвука при частотах $\sim 10^5$ Гц в течение нескольких часов приводит к существенному изменению (деградации) характеристик многокомпонентных наногетероструктур, а также смещению спектрального максимума свечения светоизлучающих диодов на их основе. Дается качественное объяснение полученным результатам.

ВВЕДЕНИЕ

В связи с началом широкого использования полупроводниковых материалов и различных изделий на их основе в промышленности и электронике, актуальной становится задача создания высокоэффективных многокомпонентных наногетероструктур (МКНГ) с квантово-размерными точками и ямами. Среди материалов полупроводниковой электроники для создания приборов силовой, опто- и СВЧ-электроники (силовые диоды, транзисторы, приемные и излучающие диоды инфракрасного, видимого и ультрафиолетового диапазонов) доминируют широкозонные материалы типа $A^{III}B^V$ и $A^{IV}B^{VI}$ (например, AlGaInN, GaSb, SiC), устойчивые к радиационным, температурным, химическим и механическим воздействиям. Для них характерны высокие температуры Дебая, что определяет стойкость этих материалов по отношению к внешнему воздействию.

Квантово-размерные МКНГ на основе упомянутых выше соединений представляют повышенный интерес для изделий опто- и функциональной электроники. В частности, МКНГ на основе нитридных материалов уже находят широкое применение при создании высокоэффективных приемных и излучающих диодов в инфракрасной и видимой областях спектра из-за их уникальных свойств [1–5]. Одно из наиболее значимых преимуществ соединений $A^{III}B^V$ и $A^{IV}B^{VI}$, таких как GaN, InN, AlN, GaSb, GaP и их твердых растворов $In_xGa_{1-x}N$ и $Al_yGa_{1-y}N$ – это широкий диапазон ширины запрещенной зоны (E_g) от 1.95 до 6.3 эВ в зависимости от состава твердого раствора. Для выращивания МКНГ в основном используют хорошо зарекомендовавшие себя технологии молекулярно-лучевой эпитаксии и газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений. Многие вопросы, касающиеся фор-

мирования квантово-размерных структур с заданным набором свойств, являются проблемными. Особенно это касается структур на основе промежуточных фаз, образующихся в системах, которые характеризуются высокой упругостью паров и инконгруэнтным испарением. Поиск новых подходов в решении задач направленного формирования квантово-размерных структур, учитывающих особенности фазовых равновесий в системах с легколетучим компонентом, представляет важный практический интерес. Эффективным решением этой задачи может стать выращивание наноразмерных островков методом инконгруэнтного испарения материала состава B .

Среди первостепенных задач, стоящих перед разработчиками излучающих и силовых диодов нового поколения, следует выделить снижение скорости деградации МКНГ при их длительной эксплуатации в различных условиях. К настоящему времени проведено большое число исследований, в которых изучалось влияние различных факторов, главным образом тока и температуры, на деградацию характеристик МКНГ и светоизлучающих диодов (СИД) на их основе [3, 6, 7]. Возможность влияния на характеристики СИД высокочастотных механических колебаний (ультразвука) как нового фактора воздействия впервые была продемонстрирована в [8].

Настоящая работа посвящена исследованию влияния ультразвукового воздействия (УЗВ) на характеристики GaP и AlGaInN многокомпонентных наногетероструктур с учетом изменения квантово-размерной активной области материалов.

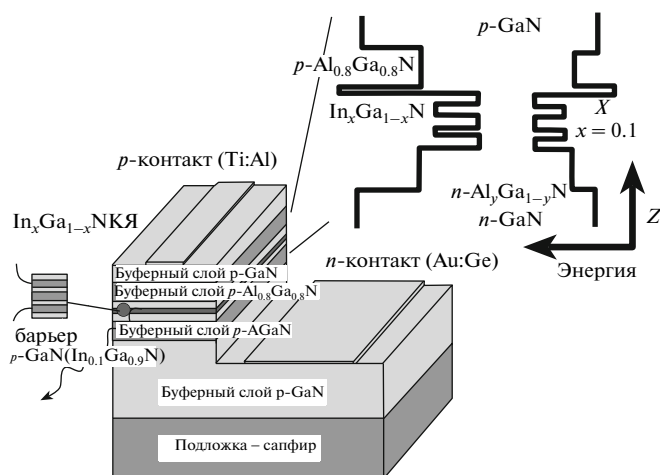


Рис. 1. Типичный вид многослойной наногетероструктуры AlGaInN.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектами исследования являлись образцы многослойных наногетероструктур типа $A^{III}B^V$ и $A^{IV}B^VI$, например GaP и AlGaInN, на подложках Al_2O_3 и SiC, и светоизлучающих диодов на их основе. Типичный вид многослойной наногетероструктуры AlGaInN с множественными квантово-размерными ямами (КЯ), специально выращенными областями для локализации носителей заряда с целью высокоинтенсивной излучательной рекомбинации, представлен на рис. 1.

Нитриды группы $A^{III}B^V$ и их твердые растворы представляют собой класс материалов с присутствием им спонтанной поляризации (СП) и внутренним пьезоэлектрическим полем (ВПЭП) [6, 7]. В большинстве материалов $A^{III}B^V$ и $A^{IV}B^VI$, являющихся пьезоэлектриками, СП всегда параллельна оси кристалла нижней сингонии – пьезоэлектрической оси. Среди тетраэдрических соединений у пьезоэлектриков наиболее часто встречается вюрцитная структура (рис. 2).

УЗВ на многослойные наногетероструктуры для СИД осуществлялось с помощью пьезоэлектрического преобразователя – кварцевого стержня X-среза, возбуждаемого на частоте первой гармоники, по методике, описанной в [9]. Применялись пьезокварцы с резонансными частотами $f_p = 64$ и 106 кГц, размерами $40 \times 4 \times 4$ и $26.8 \times 4.5 \times 4.5$ мм соответственно. Акустический контакт между кварцем и СИД создавался посредством тонкого промежуточного слоя – бакелито-фенольного клея, с помощью которого СИД прикреплялся к средней части пьезокварцевого стержня, где располагалась пучность стоячей продольной волны напряжения (деформации). Максимальная амплитуда механического напряжения в

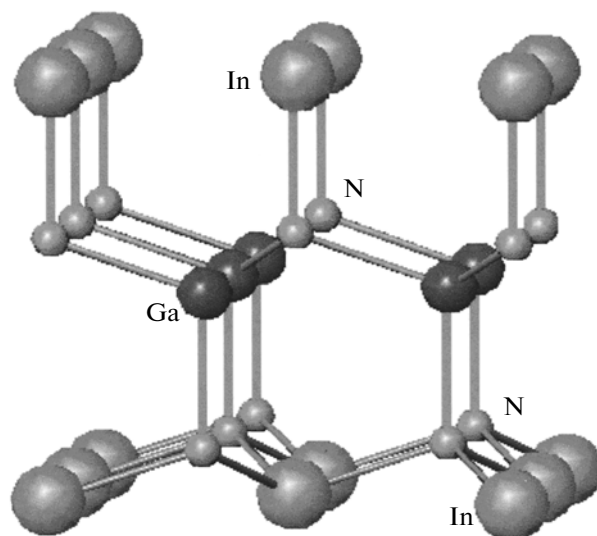


Рис. 2. Вюрцитная структура нитридных соединений.

пучности УЗ-волны составляла $\sigma_0 \approx 2.8$ МПа. Мощность УЗ-волны, действующей на МКНГ, для применявшихся пьезокварцев ($f_p = 64$ и 106 кГц) составляла соответственно 5.1 и 6.5 Вт.

Многослойные наногетероструктуры подвергались попеременному воздействию ультразвука с длительностью каждого цикла нагружения около 5 (для GaP(N)) и 1.5 (для AlGaInN) ч. После этого проводилась отклейка СИД от пьезокварца для исследования его характеристик на отдельных измерительных приборах. Интегральная продолжительность ультразвукового воздействия на GaP(N) МКНГ составила примерно 15 ч, а на AlGaInN МКНГ – 7 ч. Измерялись вольт-амперные характеристики (ВАХ), зависимости оптической мощности излучения СИД от плотности тока через кристалл, а также спектры электролюминесценции.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе длительной эксплуатации характеристики МКНГ ухудшаются (деградируют), что отражается на параметрах СИД. Одной из основных причин, приводящих к деградации параметров СИД, считается накопление в области p - n -перехода центров безызлучательной рекомбинации (ЦБИР) при протекании прямого тока [3]. Эта модель предполагает, что накопление ЦБИР в области p - n перехода происходит по двум причинам: за счет инжекции уже имеющихся ЦБИР из объема кристалла в активную область; за счет образования в активной области кристалла новых ЦБИР при переходе атомов примеси из узлов в междоузлия при локальном нагреве. Если эта гипотеза верна, то к аналогичному результату долж-

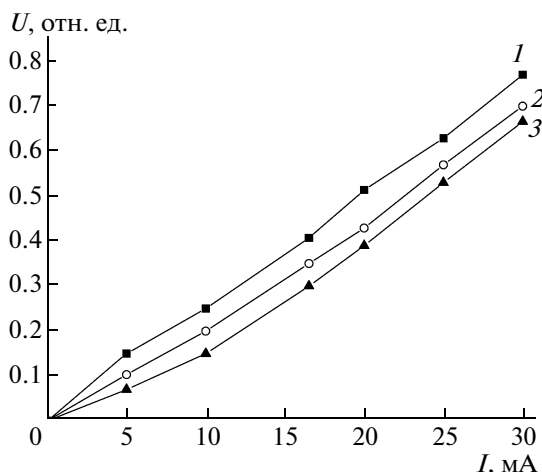


Рис. 3. Вольтамперные характеристики СИД на основе многокомпонентной наногетероструктуры GaP(N): 1 – исходная; 2 и 3 – после УЗВ в течение 5 и 10 ч, соответственно ($f_p = 106$ кГц).

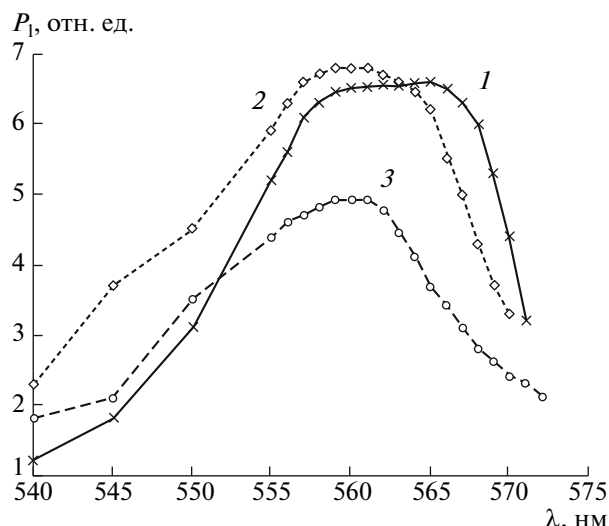


Рис. 4. Спектры излучения GaP МКНГ: 1 – исходный; 2 и 3 – после 5 и 10 ч УЗВ, соответственно ($f_p = 106$ кГц).

но приводить любое воздействие, в том числе ультразвуковое. Заметим, что УЗВ сводится в данном случае не столько к нагреву кристалла (что имеет место при применении ультразвука большой мощности), сколько к активации под действием ультразвуковых колебаний процессов миграции ЦБИР и их образования, например, при аннигиляции дислокаций, содержащих заряженные ступеньки, и ряда других процессов [9, 10].

Исследования показали, что УЗВ практически не влияет на наклон ВАХ GaP(N) СИД, т.е. на величину дифференциального сопротивления МКНГ по прямому току (рис. 3). Кроме того, было обнаружено, что с увеличением времени УЗВ выходная мощность излучения GaP МКНГ систематически понижается для каждого значения величины рабочего тока. Поскольку мощность излучения СИД падает – полученный результат означает, что УЗВ приводит к увеличению скорости безызлучательной рекомбинации. Одновременно с этим вследствие уменьшения количества областей с повышенным (относительно среднего значения) числом излучательных NN-центров в квантово-размерной активной области МКНГ спектральный максимум λ_m должен смещаться в сторону более коротких длин волн. Полуширины на половине максимума спектра также должны меняться из-за перераспределения расположения NN-центров в квантово-размерной активной области. И то и другое наблюдается в эксперименте (рис. 4).

Результатом влияния УЗВ на AlGaInN СИД стало то, что уже после первой экспозиции наблюдается заметная деградация ВАХ (рис. 5). Дальнейшее увеличение продолжительности УЗВ приводит к некоторому смещению ВАХ по оси

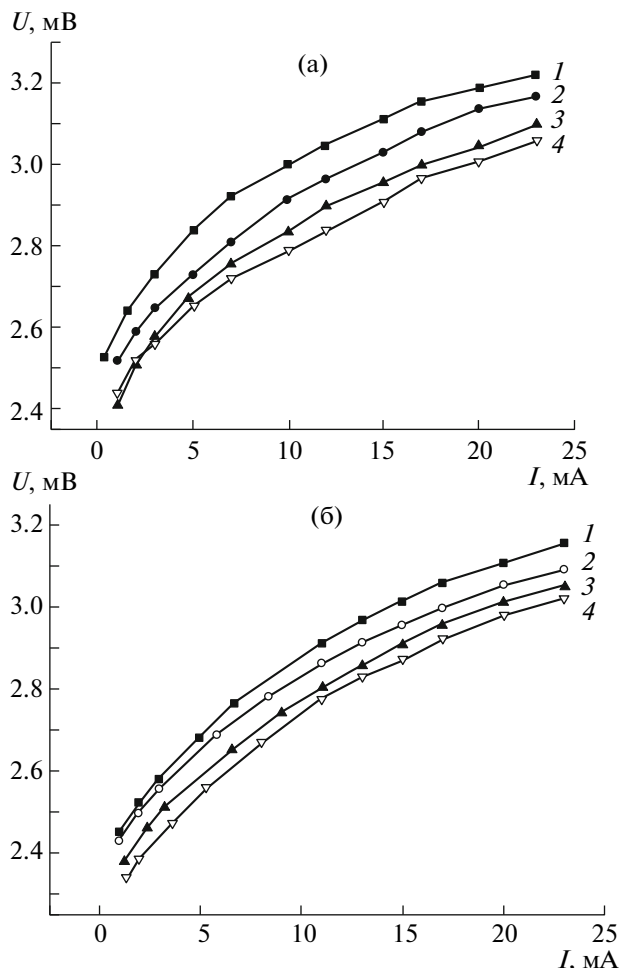


Рис. 5. Влияние УЗВ на вольтамперные характеристики СИД на основе многокомпонентных наногетероструктур AlGaInN: а – на подложке Al_2O_3 , б – на подложке SiC ($f_p = 64$ кГц); 1 – исходная, 2, 3, 4 – после каждого из последовательных циклов УЗВ по 1.5 ч (а); по 3 ч (б).

напряжений без существенного изменения угла их наклона.

Изменение ВАХ во всех случаях связано с влиянием СП и ВПЭП в МКНГ. В пироэлектриках СП обусловлена несовпадением геометрического центра распределения плотности электронов с центром положительных зарядов. В вюрцитных кристаллах пироэлектрическая ось параллельна направлению (0001) (рис. 2). В кубических полупроводниках характер связи между соседними атомами может быть изменен, если приложить напряжение к кристаллической структуре в направлении (111). В этом случае связь вдоль направления (111) укорачивается/удлиняется и совершенная симметрия sp^3 гибридизации разрушается – возникающая при этом поляризация является ВПЭП. Разница между спонтанной поляризацией и внутренним пьезоэлектрическим полем заключается лишь в причине, вызывающей поляризацию: внутренняя асимметрия в связях кристалла при равновесии – для СП и механическое напряжение – для ВПЭП. Поляризационные эффекты в КЯ проявляются как квантово-размерный эффект Штарка.

Замечено, что в соединениях типа $A^{III}B^V$ СП имеет отрицательное значение. За положительное направление СП в вюрцитных структурах обычно принимают направление связи Ga–N вдоль оси c от Ga к N. Сказанное означает, что электрический диполь, связанный с элементарной ячейкой соединения $A^{III}B^V$, ориентирован вдоль оси c , но в направлении от атома N к атому Ga (рис. 2). У нитридов типа $A^{III}B^V$, выращенных в направлении оси c , ВПЭП существенно воздействует на оптические и электрические свойства этого класса полупроводников. ВПЭП отталкивает электроны и дырки друг от друга, разделяя их в КЯ. Результатом такого разделения является уменьшение скорости излучательной рекомбинации, что влечет за собой уменьшение внутреннего квантового выхода. В итоге электроны и дырки будут совершать безызлучательную рекомбинацию.

Отмеченные виды поляризации появляются на границах слоев/поверхностей различного элементного состава (III и V, II и VI групп) вследствие напряжений несоответствия, возникающих из-за различия в постоянных кристаллической решетки [7]. Комбинированная (совместная) поляризация создает поляризационный электростатический заряд на поверхностях МКНГ. В структурах, содержащих InGaN множественные КЯ (рис. 1), наведенный заряд преобладает из-за пьезоэлектрического эффекта, возникающего вследствие большого различия параметров решетки эпитаксиальных слоев соединений (InN, GaN) и подложек (SiC, Al_2O_3), а также из-за напряжений

в материале, где имеет место изменение ширины E_g по длине МКНГ.

При УЗВ (вследствие рассогласования периодов кристаллических решеток подложек и выращенных на них эпитаксиальных слоев) появляются локальные площадки с большой напряженностью знакопеременного пьезоэлектрического поля (в наших экспериментах $\sim 5 \times 10^6$ В/см), образующие включения с каналами утечки. Проводимость таких элементов существенно выше, чем секторов барьерной структуры активной области, поэтому при больших плотностях тока через многокомпонентные наногетероструктуры крутизна ВАХ СИД будут определять именно эти элементы. При увеличении времени УЗВ каналы утечки будут возникать уже в других областях МКНГ, поскольку повышенная проводимость “пробитых” элементов препятствует созданию большей разности потенциалов в местах их нахождения – следовательно, дальнейшее изменение начальной крутизны ВАХ будет прогрессировать. Проявление пироэлектрических свойств СП при УЗВ может быть связано с локальным нагревом областей МКНГ вследствие выделения тепла за счет поглощения ультразвуковой мощности (теплопроводность, внутреннее трение, дефекты структуры и различные включения).

Спектры электролюминесценции AlGaInN МКНГ до и после нескольких циклов ультразвукового воздействия приведены на рис. 6. Причиной “красного” (длинноволнового) сдвига и изменения полуширины спектра электролюминесценции является то, что области, создающие коротковолновую часть излучения с низким (по сравнению с усредненным значением) содержанием атомов In, подвержены разрушению. Кроме того, атомы In в квантово-размерной области МКНГ перераспределяются как из-за протекания тока большой плотности, так и в результате наведенных УЗВ пьезоэлектрического поля и спонтанной поляризации, а также вследствие эффекта Штарка. Появляется больше областей с повышенным содержанием атомов In, следовательно, увеличивается длинноволновая составляющая спектра электролюминесценции. Данные представления согласуются с выводами [11–14].

Точечные дефекты и кластеры дефектов приводят к изменению электрических полей, что в свою очередь вызывает уширение электронных уровней. Вероятно, что УЗВ активирует примеси в AlGaInN МКНГ, в частности донор кислород, присутствующий в слоях $Al_yGa_{1-y}N$, который усиливает действие DX-центров и может замещать атомы азота в узлах решетки, что создает дополнительные дефекты. Вероятен распад комплексов Mg–H, что создает дополнительные паразитные сопротивления в МКНГ. Возможна также активация V-образных ростовых дефектов,

являющихся зародышами винтовых дислокаций в квантово-размерной активной области МКНГ. Усиление колебательных процессов атомов в МКНГ за счет взаимодействия их с “горячими” носителями заряда, появляющимися в результате действия наведенного ВПЭП, приводит к интенсификации диффузии атомов Mg и H, которые скапливаются вблизи дислокаций.

Степень деградации ВАХ и изменение состава спектров электролюминесценции СИД зависит от частоты УЗВ. Так, при частоте УЗВ 106 кГц для достижения схожих изменений характеристик СИД потребовалось в 2 раза меньше времени, чем при частоте 64 кГц. Снижение уровня электролюминесценции может быть связано с увеличением времени излучательной рекомбинации $\tau_{и}$, из-за снижения числа излучательных NN-центров и с уменьшением времени безызлучательной рекомбинации $\tau_{би}$, вследствие образования дефектов структуры. УЗВ создает в МКНГ периодическое электрическое поле, достаточное для разогрева носителей заряда. “Горячие” носители заряда создают точечные дефекты в собственной решетке и смещают атомы Mg и H, деактивируя их. Образование точечных дефектов при УЗВ приводит к возникновению в запрещенной зоне безызлучательных рекомбинационных уровней. Вследствие этого уменьшается время безызлучательной рекомбинации и оптическая мощность излучения, а ВАХ сдвигаются в область меньших напряжений смещения. Эффективность электролюминесценции η пропорциональна отношению общего времени рекомбинации τ ко времени излучательной рекомбинации $\tau_{и}$ и определяется по формуле

$$\tau = \frac{\tau_{и}\tau_{би}}{\tau_{и} + \tau_{би}}$$

Наблюдаемый сдвиг ВАХ, вероятнее всего, обусловлен уменьшением общего времени жизни носителей заряда и снижением числа излучательных NN-центров.

Следует иметь в виду, что при действии ультразвука на МКНГ атомы Ga могут переходить из узлов кристаллической решетки в междоузлия, тем самым увеличивая безызлучательную составляющую рекомбинации и соответственно уменьшая излучательную [3]. Измерения распределения зарядовых центров, выполненные по методике [15], показали, что в МКНГ, выращенной на подложке Al_2O_3 , структурные изменения происходят быстрее и более существенно, чем у образцов, выращенных на подложке SiC, вследствие большего рассогласования параметров решетки эпитаксиальных слоев и подложки, а также возникающих в данной части МКНГ напряжений. Данный эффект также виден по изменению характеристик (рис. 5, 6).

В заключение отметим, что одна и та же величина эффекта в многокомпонентных наногетероструктурах AlGaInN требует менее продолжительной (почти в 5 раз) ультразвуковой экспозиции, чем в GaP(N), что, очевидно, связано с более выраженными ВПЭП и СП в первых МКНГ по сравнению с последними.

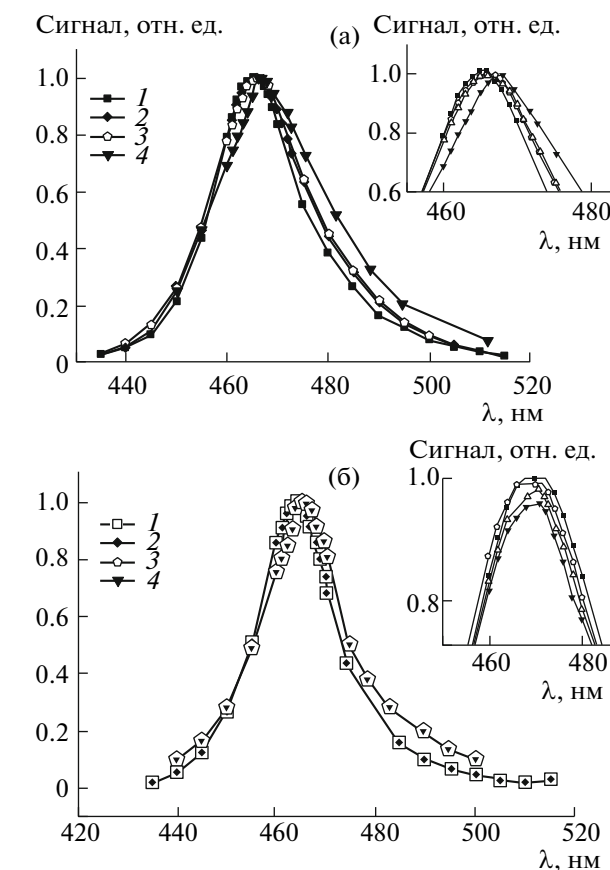


Рис. 6. Спектры электролюминесценции многокомпонентных наногетероструктур AlGaInN ($I = 20$ мА): а – на подложке Al_2O_3 , б – на подложке SiC ($f_p = 64$ кГц); 1 – исходная, 2, 3, 4 – после каждого из последовательных циклов УЗВ по 1.5 ч (а); по 3 ч (б).

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы создания и развития Национального исследовательского технологического университета “МИСиС”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Akasaki I. // J. Cryst. Growth. 2002. V. 237–239. P. 905.
2. Zhou Y. D. et al. // Sol. State Electr. 2005. V. 49. P. 1347.
3. Маняхин Ф.И. // Изв. вузов. Сер. Материалы электронной техники. 1998. № 1. С. 63.
4. Schubert E.F. Light-emitting diodes. Cambridge: Cambridge University Press, 2006. 422 p.
5. Morkoc H. Handbook of Nitride Semiconductors and Devices (V. 1–3). Wiley:VCH, 2008. 3563 p.
6. Piprek J. Nitride Semiconductor Devices. Principles and Simulation. Weinheim; Berlin; Wiley: VCH, Verlag GmbH and Co. KGaA, 2007. 497 p.

7. *Osinski M.* Gallium-Nitride-based Technologies. A Critical Review. Bellingham; Washington: SPIE-Optical Engineering Press, 2002. 270 p.
8. *Наими Е.К., Рабинович О.И., Сушков В.П.* // Изв. вузов. Сер. Материалы электронной техники. 2004. № 4. С. 61.
9. *Тяпунина Н.А., Наими Е.К., Зиненкова Г.М.* Действие ультразвука на кристаллы с дефектами М.: МГУ, 1999. 238 с.
10. *Bernardini F., Fiorentini V.* // Appl. Sur. Sci. 2000. V. 166. P. 23.
11. *Shi J.-J., Xia C.-X., Wei Sh.-X. et al.* // J. Appl. Phys. 2005. V. 97. P. 0837051.
12. *Гриняев С.Н., Разжувалов А.Н.* // ФТТ. 2001. Т. 43. № 3. С. 529.
13. *Leroux M., Grandjean P., Laugt M. et al.* // Phys. Rev. B. 1998. V. 58. P. R13371.
14. *Simon J., Langer R., Barski A. et al.* // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. P. 7211.
15. *Маняхин Ф.И., Наими Е.К., Рабинович О.И. и др.* // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2006. Т. 72. С. 20.