



ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ GaN/InGaN-МНОЖЕСТВЕННЫХ КВАНТОВЫХ ЯМ, СФОРМИРОВАННЫХ НА НАНОСТЕРЖНЯХ GaN

Н. Качалова, В. Войцехович, А. Мамута, В. Хоменко,
Институт физики НАН Украины, Киев,
fizyka@iop.kiev.ua;
В. Осинский, Н. Ляхова, А. Суший, Н. Суховий,
Институт Микроприборов НАН Украины, Киев,
Osinsky@imd.org.ua

Исследования спектров фотолюминесценции светодиодных полупроводниковых гетероструктур с множественными квантовыми ямами GaN/InGaN на "плоских" нанотемплатных слоях нитрида галлия и на наностержнях показали интересные результаты. Оказалось, что эффективность излучения фотолюминесценции множественных квантовых ям на "плоских" нанотемплатных слоях GaN на порядок ниже интенсивности, полученной на наностержнях. При этом максимум излучения от множественных квантовых ям на наностержнях был сдвинут на 67 нм в длинноволновую область по сравнению с контрольным "плоским" образцом.

Множественные квантовые ямы (МКЯ) InGaN/GaN обычно используют в качестве активных слоев GaN-светодиодов и лазеров благодаря их эффективной излучательной рекомбинации и способности излучения в широком спектральном диапазоне (видимая и ультрафиолетовая области спектра). Синие светодиоды на основе InGaN уже достигли внешней квантовой эффективности более 70%, но она значительно уменьшается в желто-зеленом диапазоне.

GaN/InGaN квантовые ямы до сих пор в основном выращиваются вдоль полярной (0001) кристаллографической ориентации, обуславливающей наличие интенсивного пьезоэлектрического поля ($\approx 0,3-1,5$ МВ/см). Индий сложнее встраивается на полярных плоскостях, чем на неполярных и полуполярных [1, 2].

Достижение высокой эффективности оптоэлектронных приборов на основе GaN зависит от параметров внутреннего и внешнего квантовых выходов. Увеличения параметра внутреннего квантового выхода достигается уменьшением плотности

PHOTOLUMINESCENCE OF GaN/InGaN-MULTIPLE QUANTUM WELLS FORMED ON THE GaN NANORODS

N. Kachalova, V. Voitsekhovich, A. Mamuta,
V. Khomenko,
Institute of Physics of the National Academy of Sciences
of Ukraine, Kiev, fizyka@iop.kiev.ua;
V. Osinsky, N. Lyakhova, A. Sushiy, N. Sukhoviiv,
Institute of Microdevices of the National Academy
of Sciences of Ukraine, Kiev, Osinsky@imd.org.ua

Optical properties of GaN/InGaN MQWs were investigated by PL spectrum. Emission from the GaN/InGaN MQWs on "planar" GaN nanotemplate was an order of magnitude lower in intensity compared to the InGaN MQWs grown on the GaN nanorods. Emission peak from the MQWs grown on the nanorod GaN shifted by 67 nm (to the longer wave side) compared with control "plane" MQWs sample.

Multiple InGaN/GaN quantum wells (MQWs) are often used as the active layers of GaN light-emitting diodes (LEDs) and lasers due to their efficient radiative recombination and radiating capacity within the wide spectral range (visible and ultraviolet spectral regions). However, attainment of high efficiency of optical-electronic devices on the basis of GaN remains the critical task which depends on the parameters of internal and external quantum efficiencies. Increase of the parameter of internal quantum efficiency is attained by decreasing the dislocations density in GaN layers, at the same time in order to increase the external quantum efficiency the templates with certain pattern and surface roughness as well as nanostructuring are used.

High level of disregistry of lattices and thermal-expansion coefficients between GaN layer and template upon the epitaxial film growth results in large amount of dislocations ($\sim 10^9-10^{10}$ cm⁻²) which are the centers of nonradiative recombination and decrease the internal quantum efficiency of LEDs. Besides,



дислокаций в слоях GaN, в то же время для увеличения внешнего квантового выхода используют подложки с определенным рисунком и шероховатостью поверхности. Высокая степень рассогласования решеток и коэффициентов теплового расширения между слоем GaN и подложкой при эпитаксиальном выращивании пленок приводит к большому количеству дислокаций ($\sim 10^9$ – 10^{10} см⁻²), которые являются центрами безызлучательной рекомбинации и уменьшают внутренний квантовый выход светодиодов. Кроме того, в излучателях света, работающих на токах высокой плотности, прорастающие дислокации приводят к сокращению срока службы приборов. Таким образом, задача устранения прорастающих дислокаций является важным этапом на пути увеличения внутренней квантовой эффективности.

Экспериментальные и теоретические исследования показали, что использование низкоразмерных структур способствует уменьшению плотности дефектов, благодаря чему сокращается количество центров безызлучательной рекомбинации и увеличивается внутренний квантовый выход светодиодов GaN. Релаксация механических напряжений при трехмерном наноструктурировании также снижает напряжения, обусловленные пьезоэлектрическим эффектом и, следовательно, обеспечивает повышение внутреннего квантового выхода. Кроме того, потенциал нанопотоники привлекает внимание возможностью повышения внешнего квантового выхода посредством отражения света от периодических наноструктур [3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Значительное снижение плотности прорастающих дислокаций (до $\sim 10^7$ см⁻²) на гетероэпитаксиальных структурах GaN обеспечивается с помощью ELOG-технологии [3]. При этом для достижения низкой плотности дефектов по всей площади пластины используется двухступенчатый процесс, который является достаточно сложным, дорогим и времязатратным.

Нами предложена малозатратная технология эпитаксии нитрида галлия на нанотемплатах с применением недорогих материалов на базе анодного оксида алюминия (АОА) для получения островково-сетчатых и столбиково-матричных наноструктур [4–6]. При этом получена плотность дислокаций $\sim 3 \times 10^6$ см⁻², определенная из диффузионной длины эпитаксиальных структур GaN ($L_d \approx 3,2$ мкм). На основе этой технологии были сформированы наностержни нитрида галлия после прецизионной передачи рисунка гексагональных нанопор темплата АОА на SiO₂ (рис.1). При этом слой

the threading dislocations in the light emitters operating with high-density currents cause the devices loss of life. Thus, the task to remove the threading dislocations is important stage on the way for increase of the internal quantum efficiency. Considerable decrease of the threading dislocations density (down to $\sim 10^7$ cm⁻²) on GaN hetero-epitaxial structures grown on SiO₂ can be provided using the processes of lateral silting of epitaxial layers. Only regions above the mask can be used as the materials with low density of defects. In order to attain the low density of defects along the whole area of plate, two-stage process which is quite complex, expensive and time-consuming is used.

Experimental and theoretical studies showed that use of low-dimensional structures favors the decrease of defects density and decreases the number of nonradiative recombination centers and increases the internal quantum efficiency of GaN LEDs. Also stress relief upon 3-dimensional nanostructuring decreases the stress caused by piezoelectric effect and thus provides the increase of internal quantum efficiency. Besides, the potential of nanophotonics draws attention with the capability of increase of the external

SiO₂ (0,1 мкм) наносился методом плазмохимического осаждения, на нём формировался темплат АОА (диаметр пор ≈60нм), через который слой SiO₂ травился в плазме CF₄ с образованием массива нанопор и отжигался в атмосфере азота. После этого темплат АОА селективно стравливался в 5%-ной фосфорной кислоте. Последующее зарастивание нитридом галлия образованного темплата SiO₂ проводилось методом осаждения из газовой фазы с использованием металлоорганических соединений при давлении 60 Торр и температуре 1010°C, газ-носитель – азот. При исследовании сечений массивов полученных наностержней GaN методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) было установлено, что наностержни имеют вертикальные боковые стенки в порах маски SiO₂, их высота определяется толщиной маски. Осаждение не было выше маски SiO₂ из-за низкого коэффициента прилипания GaN к SiO₂. В качестве источников галлия, индия и азота использовались триметил галлия (TMGa), триметил индия (TMIn) и аммиак, соответственно. Для удаления каких-либо поверхностных дефектов, вызванных плазменным травлением, наноструктурированные эпитаксиальные структуры отжигались в реакторе в атмосфере азота на протяжении 3 мин при 1020°C. При температуре 755°C выращивались четырехпериодные квантовые ямы InGaN/GaN на вершинах наностержней GaN и на "плоских" структурах (рис.1). Толщина ямы и барьера составляла ~25Å и 40Å, соответственно. Контраст ПЭМ-изображения показал резкую границу между InGaN и GaN, что характеризует достаточно хорошую однородность квантовых ям. При формировании МКЯ InGaN/GaN на фасетированных поверхностях наностержней GaN может также проходить образование массивов квантовых точек и нанокольца GaN и InGaN.

При исследовании массивов наностержней GaN методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) было также установлено, что наностержни имеют вертикальные боковые стенки в порах маски SiO₂. При этом их высота определяется толщиной маски. Осаждения нитрида галлия выше

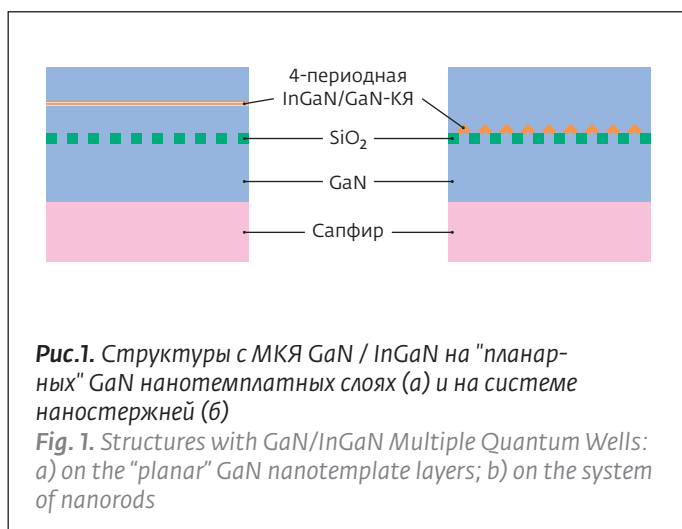


Рис.1. Структуры с МКЯ GaN / InGaN на "планарных" GaN нанотемплатных слоях (а) и на системе наностержней (б)

Fig. 1. Structures with GaN/InGaN Multiple Quantum Wells: a) on the "planar" GaN nanotemplate layers; b) on the system of nanorods

quantum efficiency via light reflection from periodic nanostructures [1].

EXPERIMENTAL PART

Samples of the LED structure with active layers based on 4-periodic InGaN/GaN quantum wells were grown by the method of gas-phase deposition using the metal-organic compounds upon the lateral silting of oriented mask of nanoporous SiO₂. Herewith, the arrays of GaN and InGaN nanodots and nanorings on GaN nanorods were formed. The growth conditions were selected on the basis of study of anode aluminum oxide nanotemplates including the estimation of diffuse length of epitaxial GaN structures (calculated effective diffuse length was $L_d \approx 3.2 \mu\text{m}$ which corresponded to the dislocations density of $\sim 3 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}$) [2-5].

When studying the GaN nanorods arrays using the method of transmission electron microscopy (TEM) it was determined that nanorods have vertical side walls in the pores of SiO₂ mask. Herewith, their height is determined by the mask thickness. Deposition of gallium nitride above the mask was not observed due to low coefficient

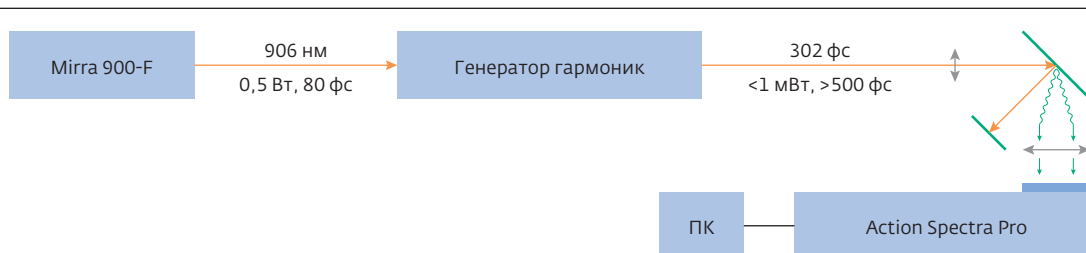


Рис.2. Блок-схема установки по исследованию люминесценции гетероструктур
Fig. 2. Flow-Diagram of the Facility for Study of Hetero-Structures Luminescence



маски не наблюдалось из-за низкого коэффициента его прилипания к SiO₂ (см. рис.1б).

На контрольных "плоских" нанотемплатах GaN (см. рис.1а) в одном цикле были также выращены четырехпериодные InGaN/GaN-МКЯ.

В данной работе были исследованы спектры фотолюминесценции эпитаксиальных структур с МКЯ GaN / InGaN на "планарных" GaN нанотемплатных слоях и на системе наностержней (б), представленных на рис.1. Измерения проводились на базе Центра коллективного пользования "Фемтосекундный лазерный комплекс" при Институте физики НАН Украины. На рис.2 приведена блок-схема экспериментальной установки.

Исследование спектров фотолюминесценции эпитаксиальных структур с четырехпериодными InGaN/GaN-МКЯ проводилось при температуре 20°C (рис.3). В качестве источника возбуждения (см. рис.2) использовалось излучение третьей гармоники (ТГ) фемтосекундного лазера Mira Optima 900-F, которое соответствовало длине волны 302 нм. Фемтосекундный лазер Mira Optima 900-F генерировал последовательность импульсов на длине волны 906 нм длительностью 80 фс и частотой повторения 76 МГц при средней мощности 500 мВт. Пиковая интенсивность возбуждающих импульсов ТГ составляла 25 Вт/см² при продолжительности импульсов больше 0,5 пс и средней мощности менее 1 мВт, при этом частота следования импульсов сохранялась неизменной. Регистрация фотолюминесценции проводилась спектрометром Action Spectra Pro 2500 с экспозицией 5 с с шагом 25 нм.

Как видно из рис.1а, эффективность излучения МКЯ "плоских" образцов на порядок ниже интенсивности структур на наностержнях GaN (рис.1б), что связано с сокращением числа центров безызлучательной рекомбинации за счет уменьшения плотности дислокаций, со снижением внутреннего отражения, а также, вероятно, с образованием массивов InGaN квантовых точек и наноклец на GaN-наностержнях. Кроме того, максимум излучения от МКЯ, выращенных на наностержнях, сдвинут на 67 нм в длинноволновую область (см. рис.3) по сравнению с контрольным "плоским" образцом из-за повышенной концентрации In в МКЯ. По-видимому, это связано с тем, что фасетированная поверхность GaN-наностержней может включать как неполярные, так и полуполярные плоскости. Активные области InGaN, сформированные на таких плоскостях, могут иметь пониженное пьезоэлектрическое поле [1, 2] и, следовательно, включать больше индия, так как деформации сжатия являются препятствием инкорпорирования атомов In в решетку InGaN.

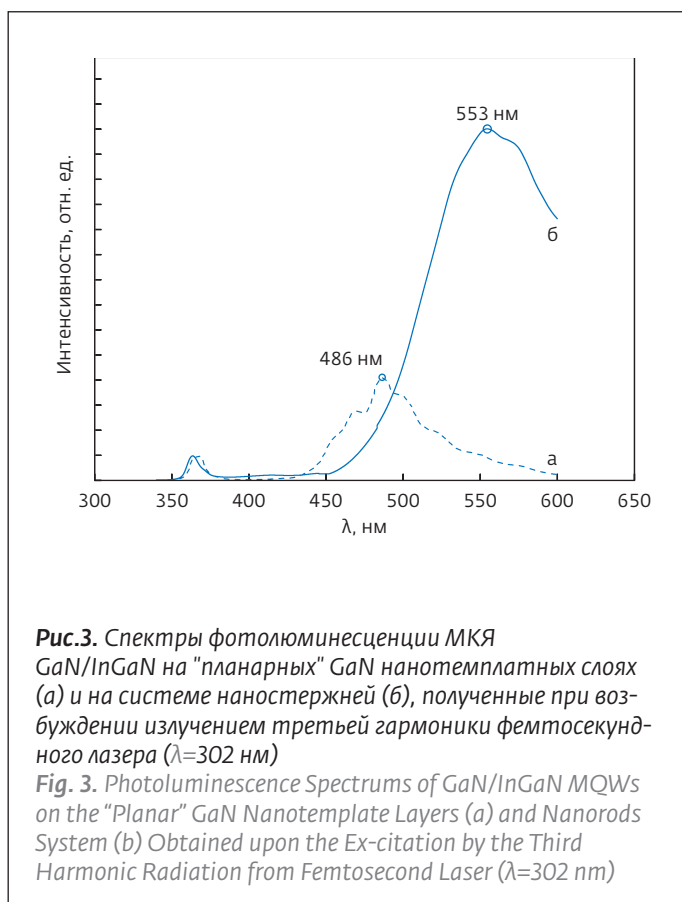


Рис.3. Спектры фотолюминесценции МКЯ GaN/InGaN на "планарных" GaN нанотемплатных слоях (а) и на системе наностержней (б), полученные при возбуждении излучением третьей гармоники фемтосекундного лазера ($\lambda=302$ нм)

Fig. 3. Photoluminescence Spectrums of GaN/InGaN MQWs on the "Planar" GaN Nanotemplate Layers (a) and Nanorods System (b) Obtained upon the Ex-citation by the Third Harmonic Radiation from Femtosecond Laser ($\lambda=302$ nm)

of its attachment to SiO₂. 4-periodic InGaN/GaN-MQW on "two-dimensional" samples and on GaN nanorods were grown on GaN nanotemplates (Fig. 1). In this research the photoluminescent characteristics of obtained epitaxial structures were studied. Measurements were performed at the site of Femtosecond Laser Complex Common Use Center under the Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine. Flow-diagram of the experimental facility is given in Fig. 2.

The photoluminescence spectrums of epitaxial structures with 4-periodic InGaN/GaN-MQW were obtained at the temperature 20°C (Fig. 3). Radiation of the third harmonic (TH) of Mira Optima 900-F femtosecond laser was used as the source of excitation which corresponded to the wavelength of 302 nm. Mira Optima 900-F femtosecond laser generated the pulses on the wavelength $\lambda = 906$ nm with duration of 80 fs and recurrence rate of 76 MHz, mean power of 500 mW. Peak intensity of TH excitation pulses was 25 kW/cm² upon the duration of pulses of more than 0.5 ps and mean power of less than 1 mW and the pulse recurrence rate remained constant.



ВЫВОДЫ

Продемонстрирована возможность эффективного роста GaN/InGaN МКЯ на наностержнях GaN методом газофазного осаждения с использованием металлоорганических соединений с возможностью формирования массивов квантовых точек GaN и InGaN и наноколец на наностержнях.

Исследование спектров фотолюминесценции показало, что массивы наностержней имеют ряд преимуществ перед обычными "плоскими" пленками, а именно:

- возможность большей концентрации индия в твердом растворе;
- увеличение экстракции света.

Следует отметить, что использование излучения фемтосекундного лазера в комбинации с генератором гармоник открывает возможность наблюдения спектров фотолюминесценции полупроводниковых гетероструктур в широком спектральном диапазоне.

Работа выполнена при поддержке Целевой комплексной программы исследований НАН Украины "Фундаментальные проблемы наноструктурных систем, наноматериалов, нанотехнологий" на 2010-2014 гг.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Sato H. et al.** Optical properties of yellow light-emitting diodes grown on semi-polar (11-22) bulk GaN substrates. – *Applied Physics Letters*, 2008, v.22, № 92, p. 382-388.
2. **Sato H. et al.** High power and high efficiency green light emitting diode on free-standing semipolar (11-22) bulk GaN substrate. – *Physica Status Solidi*, 2007, v.1, №4, p.162-164.
3. **Dong-Sing Wu, Hsueh-Wei Wu, Shih-Ting Chen, Tsung-Yen Tsai, Xinhe Zheng, and Ray-Hua Horng.** Defect reduction of laterally regrown GaN. – *Journal of Crystal Growth*, 2009, v.311, №10.
4. **Polyakov A.Y., Osinsky V. I., Gorokh G. G. et al.** Nonpolar GaN grown on Si by hydride vapor phase epitaxy using anodized Al nanomask. – *Appl. Phys. Lett.*, 2009, v.94, №2.
5. **Осинский В.И., Лабунюв П.В., Горох Г.Г. и др.** Темплетные слои для наногетероструктур Si/AzB5. – *Электроника и связь. Тематический выпуск "Проблемы электроники"*, 2008, №1-2, ч.1, с. 70-75.
6. **Ляхова Н.О.** Моделювання впливу темплетних розмірів на дислокаційність наноструктур при селективній епітаксії III-нітридів. – *Електроника и св'язь*, 2011, №3, с.39.

Luminescence registration was carried out by Acton Spectra Pro 2500 spectrometer with the exposition of 5s on 25 nm.

As is seen from Fig. 1a the radiation efficiency of the MQWs of "two-dimensional" samples is one order lower than the intensity of structures on GaN nanorods (Fig. 1b); it is connected with the reduction of number of nonradiative recombination centers at the expense of dislocations density decrease and decrease of the internal reflection of light and reduction of piezoelectric field. Besides, maximum of radiation from MQWs grown on nanorods is shifted by 67 nm (Fig. 3) in comparison with the check "two-dimensional" sample due to larger concentration of In in MQW. Apparently, it is connected with the fact that less strained structures can contain more indium during the process of InGaN growth because the compressive deformations prevent from the incorporation of In atoms into InGaN lattice.

CONCLUSION

The capability of effective growth of high-quality GaN layers is demonstrated through the method of gas-phase deposition using the metal-organic compounds upon the lateral silting of oriented mask of nanoporous SiO₂ as well as formation of dense arrays of GaN and InGaN nanodots and nanorings on GaN using the nanoporous SiO₂ masks.

The study of photoluminescence spectrums showed that the nanorod arrays have a number of benefits in comparison with the common "two-dimensional" films:

- Low dislocations density (which causes the increase of internal quantum efficiency);
- Capability of larger concentration of indium in solid solution;
- Extension of the visible range of photoluminescence radiation spectrum into the long-wavelength region; and
- Light extraction increase.

It should be noted that use of femtosecond laser in combination with the harmonics generator gives the opportunity to observe the spectrums of photoluminescence of semiconductor structures within the wide spectral range.

This paper was prepared upon the support of Target-Oriented Integrated Research Program of the National Academy of Sciences of Ukraine "Fundamental Problems of Nanostructural Systems, Nanomaterials, Nanotechnologies" for 2010-2014.