

УДК 538.911

## РОСТ ГЕТЕРОСТРУКТУР $\text{AlGaIn:Si}$ С БРЭГГОВСКИМИ ЗЕРКАЛАМИ ДЛЯ СИНЕ-ЗЕЛЁНОГО СПЕКТРАЛЬНОГО ДИАПАЗОНА

© И. В. Осинных, Т. В. Малин, Д. С. Милахин, И. А. Александров,  
К. С. Журавлев

*Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН,  
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 13  
E-mail: igor-osinnykh@isp.nsc.ru*

Представлены результаты расчёта и роста гетероэпитаксиальных структур с брэгговскими зеркалами на основе  $\text{AlGaIn}/\text{AlN}$  для сине-зелёного спектрального диапазона, соответствующего максимуму широкополосной люминесценции слоёв  $\text{AlGaIn:Si}$ , методом молекулярно-лучевой эпитаксии из аммиака. Выращены структуры с активной областью  $\text{AlGaIn:Si}$ , расположенной на одном нижнем брэгговском зеркале для длины волны 510 нм и между двумя брэгговскими зеркалами для длины волны 510 нм. Для обеих гетероэпитаксиальных структур продемонстрирована селекция излучения активного слоя в заданном спектральном диапазоне нижними брэгговскими зеркалами. Показано, что большая суммарная толщина гетероструктуры с двумя брэгговскими зеркалами приводит к появлению трещин и макроскопических дефектов на поверхности гетероэпитаксиальной структуры.

*Ключевые слова:*  $\text{AlGaIn}$ ,  $\text{GaN}$ ,  $\text{AlN}$ , аммиачная МЛЭ, брэгговские зеркала.

DOI: 10.15372/AUT20190513

**Введение.** Нитриды металлов группы III и их твёрдые растворы являются прямозонными полупроводниками с шириной запрещённой зоны, покрывающей широкий диапазон от 0,7 эВ для  $\text{InN}$  до 6,1 эВ для  $\text{AlN}$ , что соответствует длинам волн в диапазоне 200–1770 нм. Поэтому данные материалы используются для создания светоизлучающих приборов во всей видимой и ультрафиолетовой областях спектра [1, 2]. Однако если технология создания синих светодиодов и лазерных диодов на основе гетероструктур  $\text{InGaIn}/\text{GaN}$  хорошо отработана, вплоть до успешного внедрения в промышленное производство, то при движении в длинноволновую область существует ряд затруднений фундаментального характера. Так, для увеличения длины волны излучения необходимо повысить содержание индия, что весьма проблематично из-за принципиальных трудностей формирования малодефектных квантовых ям. Большое различие в постоянных решётки и низкая растворимость  $\text{InN}$  в  $\text{GaN}$  приводят к тому, что соединение  $\text{InGaIn}$  разделяется на бинарные фазы, и распределение атомов в нём становится неоднородным. Фазовый распад приводит к образованию локальных узкозонных обогащённых индием областей, вследствие чего ширина линии излучения увеличивается [3–6]. Ещё одной проблемой являются сильные встроенные электрические поля, обусловленные пьезоэлектрическим эффектом [7, 8]. Эти поля приводят к уменьшению перекрытия волновых функций электронов и дырок в квантовых ямах, что снижает эффективность излучения. В результате коммерчески доступные источники излучения на основе гетероструктур  $\text{InGaIn}/\text{GaN}$  в зелёном диапазоне имеют низкий КПД по сравнению с источниками излучения в синем диапазоне.

Альтернативным путём для реализации зелёных светодиодов и лазерных диодов является использование оптических переходов через уровни дефектов в широкозонном (с регулируемой шириной запрещённой зоны в диапазоне 3,4–6,2 эВ) твёрдом растворе  $\text{AlGaIn}$  [9–11], сильно легированном донорами. Широкий спектр излучения дефектов

в AlGaN даёт основание для создания источников света от сине-зелёного до ближнего инфракрасного диапазона спектра (практически весь видимый диапазон) и лазеров с уникальными параметрами: с перестраиваемой длиной волны в широком диапазоне и частотой до 500 ТГц. Для исследования эффектов усиления спонтанного излучения и возможности получения лазерной генерации необходимо синтезировать гетероэпитаксиальные структуры (ГЭС) с резонаторами. В работах [10, 11], направленных на измерение усиления стимулированного излучения при оптическом возбуждении, в ГЭС AlGaN:Si зеркалами резонатора являлись сколотые полированные поверхности структуры. Брэгговские зеркала имеют более узкую полосу отражения и больший коэффициент отражения, чем зеркала, полученные путём скола и полировки торцов ГЭС. Для вертикально-излучающих лазеров, работающих в ультрафиолетовом и синем спектральном диапазоне, продемонстрирована реализация брэгговских зеркал на основе AlGaN/AlN [12–15]. В данной работе представлены результаты расчёта брэгговских зеркал и роста ГЭС AlGaN:Si с брэгговскими зеркалами для спектрального диапазона, соответствующего зелёной люминесценции.

**Расчёт брэгговских зеркал.** Для определения конструкции брэгговских зеркал проведены расчёты толщин слоёв AlGaN и AlN. Рассчитаны стандартные брэгговские зеркала с толщиной каждого слоя, равной четверти длины волны, для которой нужно получить селекцию ( $\lambda$ ). Толщины слоёв с показателями преломления  $n_1$  и  $n_2$  определены как

$$d_1 = \frac{\lambda}{4n_1}; \quad d_2 = \frac{\lambda}{4n_2}. \quad (1)$$

Тогда коэффициент отражения брэгговского зеркала на длине волны  $\lambda$  равен

$$R = \left( \frac{1 - (n_1/n_2)^{2N}}{1 + (n_1/n_2)^{2N}} \right)^2, \quad (2)$$

где  $N$  — число пар четвертьволновых слоёв, из которых состоит брэгговское зеркало. Соотношение (2) показывает, что коэффициент отражения возрастает при повышении разности показателей преломления  $n_1$  и  $n_2$  и увеличении числа пар четвертьволновых слоёв  $N$ . Показатели преломления  $n_1$  и  $n_2$  соответствуют соединениям AlN и AlGaN, поэтому  $n_1 = n_{\text{AlN}}$  и  $n_2 = n_{\text{AlGaN}}$ . Показатель преломления AlGaN был взят в соответствии с законом Вегарда

$$n_{\text{AlGaN}} = xn_{\text{AlN}} + (1 - x)n_{\text{GaN}},$$

а показатели преломления  $n_{\text{AlN}}$  и  $n_{\text{GaN}}$  для различных длин волн в [16, 17] соответственно:

$$n_{\text{AlN}}^2 - 1 = 2,1399 + \frac{1,3786\lambda^2}{\lambda^2 - 0,1715^2} + \frac{3,861\lambda^2}{\lambda^2 - 15,03^2}, \quad (3)$$

$$n_{\text{GaN}}^2 - 1 = 2,1399 + \frac{1,75\lambda^2}{\lambda^2 - 0,256^2} + \frac{4,1\lambda^2}{\lambda^2 - 17,86^2}. \quad (4)$$

Таким образом, коэффициент отражения  $R$  является функцией переменных  $x$  и  $N$ . Для определения числа периодов брэгговских зеркал в системе координат  $\{x, N\}$  были построены кривые, соответствующие заданным значениям  $R$ .

Толщина брэгговского зеркала при выбранном значении  $N$  равна

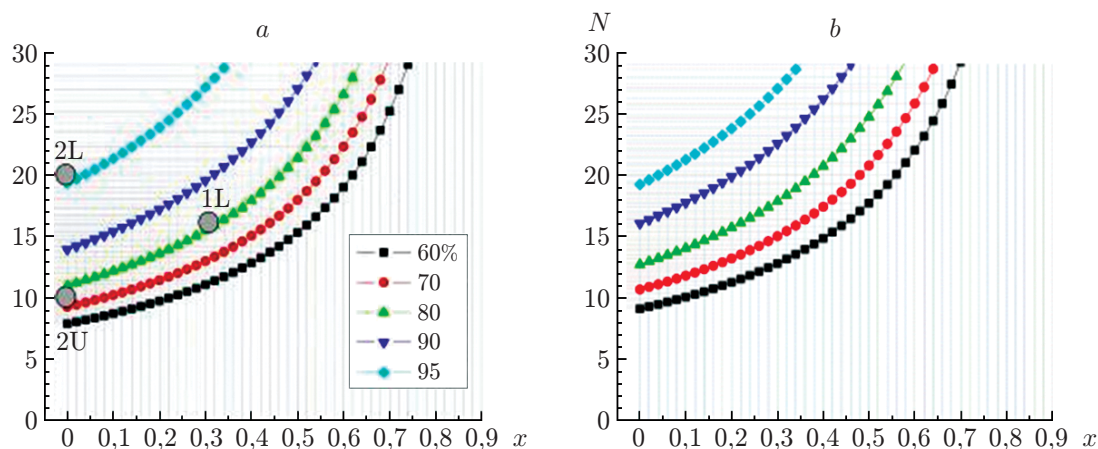
$$D = N(d_1 + d_2). \quad (5)$$

Таблица 1

**Гетероэпитаксиальная структура образца AlGaIn:Si,  
выращенного на брэгговском зеркале с 80 %-ным отражением**

| Слой                                 | Состав                                     | Толщина слоя |         |
|--------------------------------------|--------------------------------------------|--------------|---------|
| Активный слой                        | Al <sub>0,62</sub> Ga <sub>0,38</sub> N:Si | 640 нм       |         |
| Брэгговское зеркало<br>(16 периодов) | Al <sub>0,28</sub> Ga <sub>0,72</sub> N    | 54,2 нм      | 1810 нм |
|                                      | AlN                                        | 58,9 нм      |         |
| Буферный слой                        | AlN                                        | 200 нм       |         |
| Подложка                             | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>             | 430 мкм      |         |

**Рост гетероструктур с одним брэгговским зеркалом.** Эпитаксиальные слои гетероструктур AlGaIn:Si с брэгговскими зеркалами выращивались методом молекулярно-лучевой эпитаксии на установке Рибер-32 с применением аммиака в качестве источника активного азота на двусторонне полированных подложках (0001) сапфира. Легирование слоёв AlGaIn осуществлялось с использованием газового источника — моносилана в азоте с фиксированным эффективным потоком  $f = 0,0175$  ссм. Для отработки технологии роста гетероструктуры AlGaIn:Si с брэгговскими зеркалами на первом этапе была выращена ГЭС с одним брэгговским зеркалом (табл. 1) с отражением 80 % (согласно теоретическим расчётам). Выбранные состав слоёв и число периодов брэгговского зеркала обозначены на рис. 1 точкой 1L. Гетероэпитаксиальная структура состояла из буферного слоя AlN толщиной 200 нм, брэгговского зеркала  $\text{Al}_{0,28}\text{Ga}_{0,72}\text{N}/\text{AlN}$  и активного слоя  $\text{Al}_{0,62}\text{Ga}_{0,38}\text{N}:\text{Si}$  толщиной 640 нм. Рост буферного слоя AlN производился после процесса нитридации, оптимизированные условия которой позволяют выращивать слои AlN с гладкой морфологией поверхности и низкой плотностью инверсионных доменов [18]. Заданное содержание алюминия 0,62 в активном слое  $\text{Al}_{0,62}\text{Ga}_{0,38}\text{N}:\text{Si}$  соответствует положению максимума фотолуминесценции (ФЛ) в области 520 нм [19, 20]. Структура самого брэгговского зеркала состояла из 16 периодов чередующихся слоёв  $\text{Al}_{0,28}\text{Ga}_{0,72}\text{N}/\text{GaInN}$ .



*Рис. 1.* Кривые, соответствующие заданным значениям коэффициента отражения брэгговского зеркала  $R$ , как функции содержания Al в AlGaIn (ось  $x$ ) и числа периодов  $N$ : для  $\lambda = 510$  нм ( $a$ ) и  $\lambda = 530$  нм ( $b$ ). Точки 1L, 2L, 2U соответствуют нижнему брэгговскому зеркалу в первой выращенной структуре, нижнему и верхнему брэгговским зеркалам во второй выращенной структуре

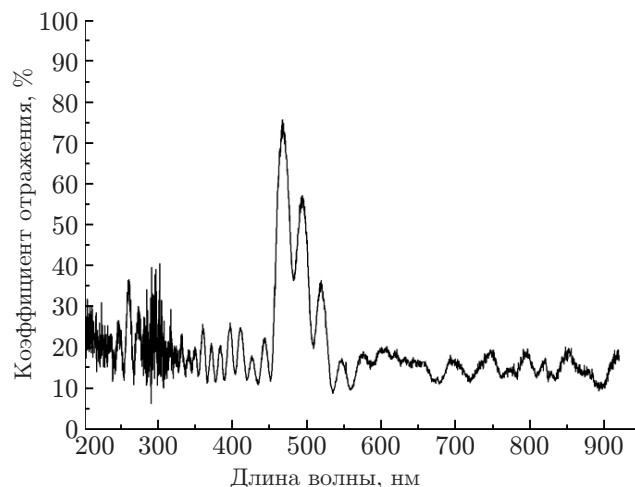


Рис. 2. Спектр отражения структуры с одним брэгговским зеркалом, измеренный со стороны подложки

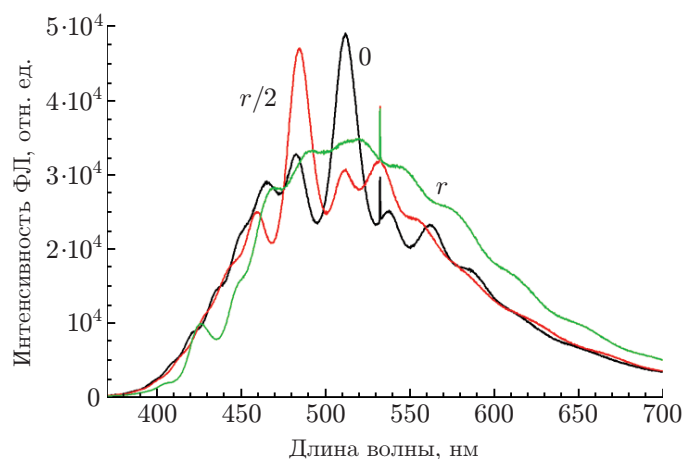


Рис. 3. Спектры ФЛ структуры с одним брэгговским зеркалом, снятые при разном удалении от центра образца: центр 0, половина радиуса  $r$ , край  $r$

Измерение спектра отражения сформированного брэгговского зеркала путём засветки со стороны сапфировой подложки показало коэффициенты отражения 75, 55 и 35 % для длин волн 475, 500, 525 нм (рис. 2). Измерение проводилось в точке, равноудалённой от края и центра образца (на половину радиуса). Также при возбуждении фотолюминесценции (ФЛ) с лицевой стороны ГЭС продемонстрировала селекцию излучения активного слоя. Спектры ФЛ, снятые в различных точках образца (центр, половина радиуса и край), приведены на рис. 3. Селекция наблюдалась в области длины волны 510 нм в центре образца, 475 нм в точке  $r/2$  и 430 нм в точке  $r$ . Такое смещение выбранной длины волны связано с неоднородностью эпитаксиального роста материала в центре и на краях подложки. В результате толщина слоёв  $\text{Al}_{0,28}\text{Ga}_{0,72}\text{N}/\text{AlN}$  брэгговского зеркала уменьшилась с 54,2/58,9 в центре до 46,7/50,0 нм на краю образца и, как следствие, рабочая длина волны пропорционально сократилась с 510 в центре до 430 нм на краю образца. Таким образом, в процессе роста на одной подложке получается набор образцов с брэгговскими зеркалами, работающими на разных длинах волн. Толщина активной области также пропорционально уменьшилась от центра образца к краю, однако это могло привести к снижению интенсивности ФЛ, но не могло сказаться на форме и положении спектров ФЛ.

Таблица 2

**Гетероэпитаксиальная структура образца AlGaIn:Si, сформированного между двумя брэгговскими зеркалами с 96 и 75 %-ным отражением**

| Слой                                 | Состав                                     | Толщина слоя |         |
|--------------------------------------|--------------------------------------------|--------------|---------|
| Брэгговское зеркало<br>(10 периодов) | GaN                                        | 51,6 нм      | 1094 нм |
|                                      | AlN                                        | 57,8 нм      |         |
| Активный слой                        | Al <sub>0,62</sub> Ga <sub>0,38</sub> N:Si | 1200 нм      |         |
| Брэгговское зеркало<br>(20 периодов) | GaN                                        | 51,6 нм      | 2188 нм |
|                                      | AlN                                        | 57,8 нм      |         |
| Буферный слой                        | AlN                                        | 400 нм       |         |
| Подложка                             | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>             | 430 мкм      |         |

**Рост оптимизированных гетероструктур с двумя брэгговскими зеркалами.** В качестве оптимизации гетероструктуры с брэгговскими зеркалами чередующиеся слои AlGaIn/AlN были заменены слоями AlN/GaN, поскольку использование бинарных соединений характеризуется большей разницей показателей преломления, что приводит к большей отражательной способности зеркала в случае использования такого же количества слоёв. Толщина активного слоя Al<sub>0,62</sub>Ga<sub>0,38</sub>N:Si также была увеличена до 1200 нм для повышения интенсивности излучения активной области. Конструкция второй структуры включала в себя два зеркала (табл. 2): нижнее с 96 %-ным отражением и верхнее с 75 %-ным отражением (согласно теоретическим расчётам). Выбранные состав слоёв и число периодов нижнего и верхнего брэгговских зеркал обозначены на рис. 1 точками 2L и 2U соответственно. Так как суммарная толщина слоёв GaN в верхнем зеркале при данной конструкции гетероструктуры составляет 516 нм, то возбуждающее излучение со стороны лицевой поверхности образца полностью поглощается в слоях GaN, входящих в состав верхнего зеркала, поэтому планировалось возбуждение ФЛ путём засветки активной области с торцевой части образца.

Суммарная толщина оптимизированной гетероструктуры с двумя брэгговскими зеркалами составила около 5 мкм, что значительно превышает стандартные толщины слоёв, синтезируемых методом МЛЭ на сапфире. Бóльшая суммарная толщина гетероструктуры с учётом рассогласования параметров решётки сапфира и AlN-нитридов 13% привела к де-

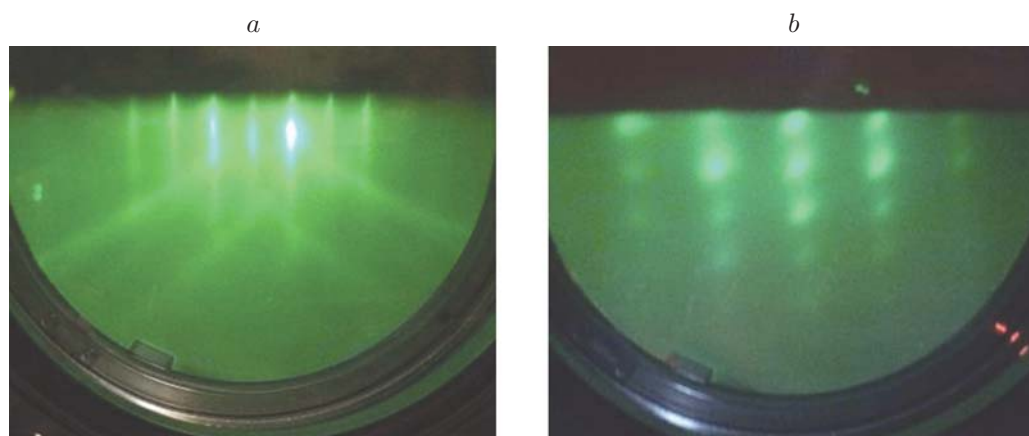


Рис. 4. Дифракционные картины от поверхности растущей структуры в направлении [11–20]: до (а) и после (b) роста верхнего зеркала

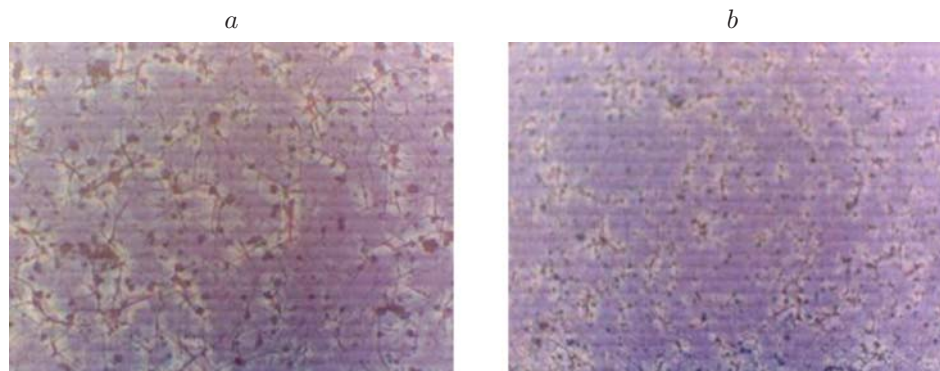


Рис. 5. Фотографии поверхности гетероструктуры с двумя брэгговскими зеркалами, полученные с помощью оптического микроскопа в светлом поле: с увеличением в 50 раз (а) и 25 раз (b)

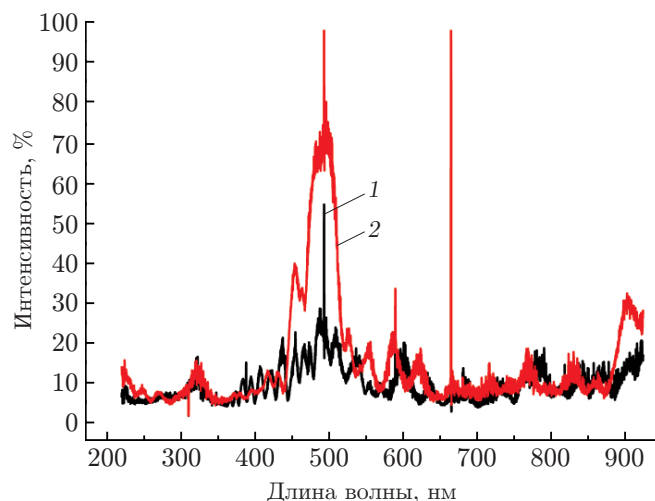


Рис. 6. Спектры отражения гетероструктуры с двумя брэгговскими зеркалами, измеренные с лицевой стороны (1) и со стороны подложки (2)

градации структуры. В процессе роста второго зеркала зафиксирован переход от 2D-моды роста в 3D-моду методом RHEED. Дифракционные картины, иллюстрирующие переход от двумерной моды роста, характеризующегося отражательной дифракционной картиной с типичными вытянутыми рефlekсами, к трёхмерной моде роста, обладающей трансмиссионной дифракционной картиной, представлены на рис. 4.

На фотографиях поверхности структуры, выполненных с помощью оптического микроскопа, отчётливо видны трещины и макроскопические дефекты (рис. 5).

Измерение спектра отражения нижнего брэгговского зеркала путём засветки со стороны сапфировой подложки показало коэффициент отражения 75 % на длине волны около 500 нм (рис. 6). Отклонение от теоретического значения вызвано шероховатостью поверхности со стороны подложки. Таким образом, сформированное нижнее брэгговское зеркало является пригодным. При засветке с лицевой стороны коэффициент отражения был менее 30 % на длине волны около 500 нм, что связано с рассеянием засвечивающего излучения в трещинах и макроскопических дефектах в объёме гетероструктуры. Трещины образуют границу раздела кристалл — воздух. Отражённое от слоёв брэгговского зеркала

излучение падает на эту границу под углом, превышающим угол полного внутреннего отражения, и не выходит наружу. Поскольку трещинами и макроскопическими дефектами покрыто примерно 40 % поверхности ГЭС, то коэффициент отражения должен составлять  $75 \times 0,4 = 45$  %. Меньшее измеренное экспериментальное значение связано с тем, что часть дефектов не доходит до поверхности.

Поскольку срыв роста произошёл при формировании слоёв верхнего зеркала, в дальнейшем для успешной реализации такой структуры потребуется провести оптимизацию конструкции буферного слоя в целях подавления сжимающих напряжений в выращиваемых слоях.

**Заключение.** В данной работе проведены теоретические расчёты спектров отражения полупроводниковых гетероструктур с брэгговскими зеркалами на основе AlGaIn/AlN для сине-зелёного спектрального диапазона. Исходя из результатов расчётов были выращены ГЭС с одним (нижним) и двумя (верхним и нижним) брэгговскими зеркалами (Al)GaIn/AlN, настроенными на длину волны 510 нм. Измерения спектров отражения показали работоспособность нижних брэгговских зеркал. Однако из-за большой суммарной толщины гетероструктур с двумя брэгговскими зеркалами было обнаружено появление трещин и макроскопических дефектов в верхнем зеркале вследствие нарастания механических напряжений, вызванных разницей параметров решёток подложки и ГЭС, что приводит к деградации структуры в целом.

**Благодарности.** Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-52-00008).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jones K. A., Chow T. P., Wraback M. et al. AlGaIn devices and growth of device structures // Journ. Mater. Sci. 2015. **50**, Is. 9. P. 3267–3307.
2. Tsao J. Y., Chowdhury S., Hollis M. A. et al. Ultrawide-bandgap semiconductors: Research opportunities and challenges // Adv. Electron. Mater. 2018. **4**, Is. 1. 1600501.
3. Phillips J. M., Coltrin M. E., Crawford M. H. et al. Research challenges to ultra-efficient inorganic solid-state lighting // Laser Photon. Rev. 2007. **1**, Is. 4. P. 307–333.
4. Tsao J. Y., Crawford M. H., Coltrin M. E. et al. Toward smart and ultra-efficient solid-state lighting // Adv. Opt. Mater. 2014. **2**, Is. 9. P. 809–836.
5. Ponce F. A., Srinivasan S., Bell A. et al. Microstructure and electronic properties of InGaIn alloys // Phys. Status Solidi B. 2003. **240**, Is. 2. P. 273–284.
6. Ho I. H., Stringfellow G. B. Solid phase immiscibility in GaInN // Appl. Phys. Lett. 1996. **69**, Is. 18. P. 2701–2703.
7. Chichibu S. F., Abare A. C., Mack M. P. et al. Optical properties of InGaIn quantum wells // Mater. Sci. Eng. B. 1999. **59**, Is. 1–3. P. 298–306.
8. Narukawa Y., Kawakami Y., Funato M. et al. Role of self-formed InGaIn quantum dots for exciton localization in the purple laser diode emitting at 420 nm // Appl. Phys. Lett. 1977. **70**, Is. 8. P. 981–983.
9. Zhuravlev K. S., Osinnykh I. V., Protasov D. Yu. et al. Characterization of MBE-grown AlGaIn layers heavily doped using silane // Phys. Status Solidi C. 2013. **10**, Is. 3. P. 315–318.
10. Bokhan P. A., Gugin P. P., Zakrevsky D. E. et al. Luminescence and superradiance in electron-beam-excited  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  // Journ. Appl. Phys. 2014. **116**, Is. 11. 113103.
11. Bokhan P. A., Fateev N. V., Malin T. V. et al. Luminescence properties of heavily doped  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{AlN}$  films grown on sapphire substrate // Journ. Luminescence. 2018. **203**. P. 127–134.

12. **Waldrip K. E., Han J., Figiel J. J. et al.** Stress engineering during metalorganic chemical vapor deposition of AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> distributed Bragg reflectors // Appl. Phys. Lett. 2001. **78**, Is. 21. P. 3205–3207.
13. **Natali F., Byrne D., Dussaigne A. et al.** High-Al-content crack-free AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> Bragg mirrors grown by molecular-beam epitaxy // Appl. Phys. Lett. 2003. **82**, Is. 4. P. 499–501.
14. **Nakada N., Ishikawa H., Egawa T., Jimbo T.** Suppression of crack generation in Ga<sub>N</sub>/AlGa<sub>N</sub> distributed Bragg reflector on sapphire by the insertion of Ga<sub>N</sub>/AlGa<sub>N</sub> superlattice grown by metal-organic chemical vapor deposition // Jap. Journ. Appl. Phys. 2003. **42**, Is. 2B. P. L144–L146.
15. **Li Zh.-Yu, Lu T.-Ch., Kuo H.-Ch. et al.** HRTEM investigation of high-reflectance Al<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> distributed Bragg-reflectors by inserting Al<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> superlattice // Journ. Cryst. Growth. 2009. **311**, Is. 10. P. 3089–3092.
16. **Pastrňák J., Roskocová L.** Refraction index measurements on Al<sub>N</sub> single crystals // Phys. Status Solidi B. 1966. **14**, Is. 1. P. K5–K8.
17. **Barker Jr. A. S., Ilegems M.** HRTEM investigation of high reflectance Al<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> Distributed Bragg Reflectors by inserting Al<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> supelattice // Journ. Cryst. Growth. 2009. **311**, Is. 10. P. 3089–3092.
18. **Малин Т. В., Милахин Д. С., Мансуров В. Г. и др.** Влияние степени нитридации сапфира и обогащения алюминием зародышевого слоя на структурные свойства слоёв Al<sub>N</sub> // Физ. и техн. полупроводников. 2018. **52**, № 6. С. 643–650.
19. **Osinnikh I. V., Malin T. V., Plyusnin V. F. et al.** Characterization of the green band in photoluminescence spectra of heavily doped Al<sub>*x*</sub>Ga<sub>1–*x*</sub>N:Si with the Al content  $x > 0,5$  // Jap. Journ. Appl. Phys. 2016. **55**. 05FG09.
20. **Osinnikh I. V., Malin T. V., Milakhin D. S. et al.** Donor-acceptor pair emission via defects with strong electron-phonon coupling in heavily doped Al<sub>*x*</sub>Ga<sub>1–*x*</sub>N:Si layers with Al content  $x > 0,5$  // Jap. Journ. Appl. Phys. 2019. **58**. SCCB27.

*Поступила в редакцию 12.08.2019*

*После доработки 26.08.2019*

*Принята к публикации 03.09.2019*