

# ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ СЛОИ И МНОГОСЛОЙНЫЕ КОМПОЗИЦИИ

УДК 621.315.592

## НОВЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫХ СВЕТОДИОДОВ

© 2011 г. А. А. Антипов<sup>1</sup>, И. С. Бараш<sup>1</sup>, В. Т. Бублик<sup>2</sup>, С. Ю. Курин<sup>1,3</sup>,  
Ю. Н. Макаров<sup>1</sup>, Е. Н. Мохов<sup>1</sup>, С. С. Нагалюк<sup>1</sup>, А. Д. Роенков<sup>1</sup>,  
Т. Ю. Чемякова<sup>1</sup>, К. Д. Щербачев<sup>2</sup>, Х. Хелава<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>ООО «Нитридные кристаллы»,  
<sup>2</sup>ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский  
технологический университет «МИСиС»,  
<sup>3</sup>Академический университет Российской академии наук

Представлены результаты по созданию ультрафиолетовых светодиодов на основе гетероструктур GaN/AlGaIn, выращенных на подложках AlN методом хлоридно-гидридной эпитаксии. Пиковые длины волн находятся в диапазоне 360–365 нм, ширина спектральной кривой составляет 10–13 нм, выходная оптическая мощность чипов светодиодов — 50 мВт при токе 350 мА.

**Ключевые слова:** ультрафиолетовый светодиод, нитрид алюминия, хлоридно-гидридная эпитаксия, гетероструктура, чип.

### Введение

Ультрафиолетовое (УФ) излучение широко используют в ряде отраслей промышленности, медицине, измерительной аппаратуре. В диапазоне 320–390 нм (ближний УФ) особенно актуально применение УФ-излучения для фотополимеризации и фотокаталитической очистки воды и воздуха. В настоящее время в качестве источника УФ-излучения в основном используют ртутные лампы. Замена ртутных ламп на УФ-светодиоды позволит в десятки раз увеличить срок службы УФ-приборов, значительно снизит их энергопотребление, уменьшит загрязнение окружающей среды ртутью.

Основными проблемами создания УФ-светодиодов с высокими техническими характеристиками (низкой потребляемой мощностью, низким рабочим напряжением, длительным сроком службы и высоким КПД) в настоящее время являются низкое качество эпитаксиальных гетероструктур, которые имеют высокую плотность структурных дефектов, а также высокая себестоимость

их выращивания традиционными эпитаксиальными методами. Для решения этих проблем ниже будут рассмотрены новые технологические направления.

Одним из таких направлений является использование подложек нитрида алюминия (AlN) для эпитаксии гетероструктур светодиодов. Преимуществом таких подложек перед традиционными сапфировыми подложками (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), широко используемыми в гетероэпитаксии нитридов, является гораздо лучшее согласование параметров решетки и коэффициентов термического расширения (КТР) с соответствующими параметрами эпитаксиальных слоев, а также более высокая теплопроводность, что чрезвычайно важно для оптимизации работы мощных приборов и улучшения их характеристик благодаря более низкой плотности дислокаций и других протяженных дефектов [1, 2].

Другое технологическое направление основано на применении метода хлоридно-гидридной эпитаксии (ХГЭ) для выращивания эпитаксиальных гетероструктур УФ-светодиодов. Этот метод имеет ряд

технологических преимуществ перед традиционной технологией газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений (МОГФЭ), а также позволяет добиться значительного снижения себестоимости производства УФ-светодиодов.

### Технология изготовления подложек AlN

Нитрид алюминия (AlN) является перспективным материалом для создания приборов мощной, высокочастотной и биосенсорной электроники. В настоящее время большинство нитридных структур изготавливают путем эпитаксиального осаждения на инородные подложки (в первую очередь на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Как известно, параметры решеток кристаллов AlN и нитрида галлия (GaN) различаются примерно на 3 %, в то время как кристаллов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и GaN — на 16 %. Значения КТР GaN и AlN достаточно близки ( $3,2 \cdot 10^{-6}$  и  $5,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  для GaN и AlN соответственно), в то время как КТР  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в 1,5—2 раза выше (в зависимости от кристаллографического направления). Теплопроводность AlN почти в 10 раз выше теплопроводности  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Другой подложкой, близкой по параметру решетки и КТР к AlN и GaN, является карбид кремния политипа 6H (6H-SiC), но использование этого материала для получения УФ-светодиодов приводит к проблемам с выводом излучения из-за более узкой запрещенной зоны 6H-SiC ( $E_g = 3,2 \text{ эВ}$ ) по сравнению с GaN ( $E_g = 3,4 \text{ эВ}$ ) и AlN ( $E_g = 6,2 \text{ эВ}$ ) [3]. Поэтому AlN является наиболее эффективным подложечным материалом для производства УФ-светодиодов как с точки зрения близости параметров решетки и КТР к соответствующим параметрам эпитаксиальных слоев (что приводит к значительному снижению плотности дислокаций в активных областях гетероструктур светодиодов), так и с точки зрения эффективности вывода света из гетероструктуры.

Для получения подложек AlN применяли сублимационный метод [2, 4, 5]. Процесс роста объемных кристаллов AlN состоял из двух стадий. На первой стадии проводили рост на затравке 6H-SiC. После выращивания кристалла AlN длиной 2 мм процесс останавливали, AlN отрезали от SiC и использовали в качестве подложки для роста на второй стадии. Ростовой процесс позволяет получать монокристаллические подложки AlN диаметром 2 дюйма (1 дюйм = 2,54 см).

Высокое качество обработки поверхности подложки играет важную роль для создания эпитаксиальных гетероструктур оптоэлектронных приборов. При росте эпитаксиальных слоев на шероховатой подложке, отполированной с недостаточной степенью совершенства, слоевой механизм роста сменяется на столбчатый. В этом случае образуется дефектная структура с широкими межслойными границами, нарушается локализация носителей, что в конечном счете приводит к значительному ухудшению рабо-

чих характеристик оптоэлектронных приборов. Для подготовки поверхности эпитаксиального качества использовали процесс химико-механической полировки (ХМП), который применяли для прецизионного выравнивания поверхности полупроводниковой подложки. В определенной степени ХМП улучшает структуру подложки с помощью подавления инверсионных доменов в AlN [1].

### Технология изготовления гетероструктур ультрафиолетовых светодиодов

В отличие от светодиодов видимого диапазона на основе нитридов металлов III группы, УФ-светодиоды, выполненные из тех же материалов, обладают рядом особенностей, которые необходимо учитывать при оптимизации технологического процесса роста гетероструктур УФ-светодиодов.

Для изготовления гетероструктур УФ-светодиодов с длиной волны 360—365 нм применяют специальную технологию. Активные слои УФ-светодиодов с длиной волны менее 365 нм можно изготовить из материалов, не содержащих индия (In). В этом случае рассогласование постоянных решеток полупроводниковых материалов, составляющих гетероструктуру, оказывается сравнительно малым, что позволяет выращивать толстые активные области без релаксации напряжений, протекающей с образованием дислокаций [6].

Выбор одиночного слоя толщиной более 100 нм в качестве активной области продиктован следующими соображениями. Во-первых, при использовании указанной активной области максимум внутренней квантовой эффективности (ВКЭ) достигается при высоких плотностях тока (более  $100 \text{ А/см}^2$ ). Во-вторых, использование структур с множественными квантовыми ямами (МКЯ) в качестве активных областей гетероструктур УФ-светодиодов является нецелесообразным для работы при высоких плотностях тока, так как в подобных структурах не до конца решены проблемы с неоднородностью инжекции электронов и дырок в различные ямы, а также наблюдается падение ВКЭ уже при небольших плотностях тока вследствие разогрева активной области, утечки носителей и Оже-рекомбинации [7].

Оптимальным для роста толстых слоев переходной структуры и тонкой активной области является метод ХГЭ, который, в отличие от традиционного метода МОГФЭ, обеспечивает возможность управления скоростью роста в широких пределах: от долей микрометра до десятков и сотен микрометров в час. Благодаря этому в рамках одного процесса можно вырастить как толстые (толщиной несколько микрометров) буферные слои (переходную структуру — ПС), так и тонкие (единицы—десятки нанометров) слои активной области. В МОС-гидридной эпитаксии скорости роста низкие (как правило, до 3—4 мкм/ч), поэтому получение толстых буферных слоев ста-

новится довольно сложной задачей. И во многих случаях для роста гетероструктур используют заранее приготовленные темплейты (гетероструктуры  $\text{AlGaIn}/\text{Al}_2\text{O}_3$  с толщиной эпитаксиального слоя  $\text{AlGaIn}$ , как правило, несколько микрометров), которые выполняют роль буфера. В этом случае процесс роста гетероструктуры светодиода разбивается на два этапа:

- изготовление темплейта (например, методом ХГЭ);
- непосредственно рост гетероструктуры на темплейте методом МОС–гидридной эпитаксии.

Кроме того, метод ХГЭ позволяет получать эпитаксиальные слои высокого кристаллического качества с высоким уровнем легирования, ограниченным для магния только инвертированием типа проводимости: в настоящее время продемонстрированы слои нитрида галлия ( $\text{GaIn}$ )  $p$ -типа проводимости с концентрацией магния  $3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  [8]. В дополнение к этому себестоимость технологического процесса ХГЭ гораздо ниже, чем МОСФЭ.

Эпитаксиальные процессы роста гетероструктур светодиодов проведены на одноподложечном реакторе ХГЭ, позволяющем осаждать на подложках диаметром 2 дюйма слои нитридов металлов III группы, включая  $\text{GaIn}$ ,  $\text{AlIn}$  и их твердые растворы. Реактор оборудован шестизонным резистивным нагревателем, обеспечивающим необходимый температурный диапазон в реакционной зоне.

Для эпитаксиальных процессов роста гетероструктур УФ–светодиодов использовали подложки  $\text{AlIn}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ориентации (0001). Эпитаксиальные процессы проводили при давлении, близком к атмосферному. Аммиак ( $\text{NH}_3$ ), хлорид галлия ( $\text{GaCl}$ ) и трихлорид алюминия ( $\text{AlCl}_3$ ) использовали в качестве соединений–источников; кремний ( $\text{Si}$ ) и магний ( $\text{Mg}$ ) — в качестве легирующих примесей; аргон — в качестве несущего газа. После нитридации поверхности подложки для уменьшения плотности проникающих дислокаций были выращены слои ПС. Далее происходил рост инжекционного слоя (дырочно–блокирующего слоя — ДБС)  $\text{AlGaIn}$   $n$ -типа проводимости. Затем осаждали активный слой (АС)  $\text{AlGaIn}$ , а после него — электронно–блокирующий слой (ЭБС)  $\text{AlGaIn}$   $p$ -типа. Далее выращивали контактный слой (КС)  $\text{GaIn}$   $p$ -типа. Состав ЭБС должен быть выбран таким образом, чтобы, с одной стороны, подавить утечку электронов в  $p$ -область, а с другой — сохранить необходимый уровень инжекции дырок в активную область. При этом необходимо принимать во внимание существенный рост энергии ионизации акцепторов при увеличении содержания  $\text{Al}$  в твердом растворе  $\text{AlGaIn}$ . Ниже предложено использовать ЭБС с линейным убыванием концентрации  $\text{Al}$  при удалении от активной области от 15 до 6 %. В работе [9] показано, что применение градиентного ЭБС с линейным убыванием концентрации  $\text{Al}$  позволяет увеличить эффективность, по крайней мере в 2 раза.

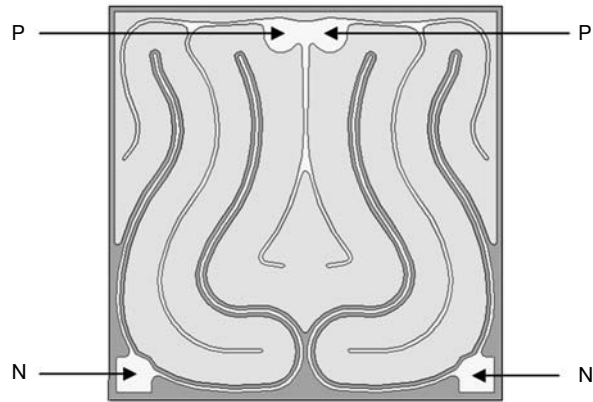


Рис. 1. Шаблон процессирования чипа светодиода. P, N — контакты  $p$ - и  $n$ -типа соответственно

Снижение концентрации  $\text{Al}$  (< 13—15 %) вблизи границы ЭБС и АС сопровождается увеличением тока утечки электронов и создает предпосылки для нежелательной диффузии  $\text{Mg}$  в активный слой. С другой стороны, повышение концентрации  $\text{Al}$  в ЭБС (> 15—17 %) приводит к увеличению сопротивления без дополнительного улучшения электронного ограничения. ДБС также имеет переменный состав (концентрация  $\text{Al}$  изменяется от 5 до 10 %). Однако следует отметить, что негативные эффекты, связанные с утечкой носителей, проявляются здесь в гораздо меньшей степени, чем в ЭБС, так как подвижность дырок более чем на порядок ниже подвижности электронов (ток утечки дырок значительно ниже тока утечки электронов).

После получения гетероструктур были изготовлены планарные чипы УФ–светодиодов размером  $1 \times 1 \text{ мм}^2$  по шаблону процессирования, приведенному на рис. 1. Шаблон процессирования представляет собой полимерную пленку со сформированным на ее поверхности рисунком элементов (контакты  $p$ - и  $n$ -типа проводимости, пассиватор), которую применяют для изготовления чипа светодиода.

### Результаты и их обсуждение

При анализе совершенства подложек  $\text{AlIn}$  установлено, что они имеют блочную структуру с характерным размером блока от нескольких десятков до нескольких сотен микрометров. В настоящее время плотность дислокаций, измеренная как плотность дислокационных ямок травления, составляет  $10^8 \text{ см}^{-2}$  в доменных границах, но очень низка ( $10^2$ — $10^4 \text{ см}^{-2}$ ) в самих блоках.

Разработанный процесс ХМП подложек позволяет получать полированную поверхность с шероховатостью не более 0,2—0,3 нм, что соответствует качеству поверхности подложек «для эпитаксиального наращивания» (epi-ready). Морфология обработанной поверхности диагностирована с помощью атомно–силовой микроскопии (АСМ) высокого разрешения (рис. 2).

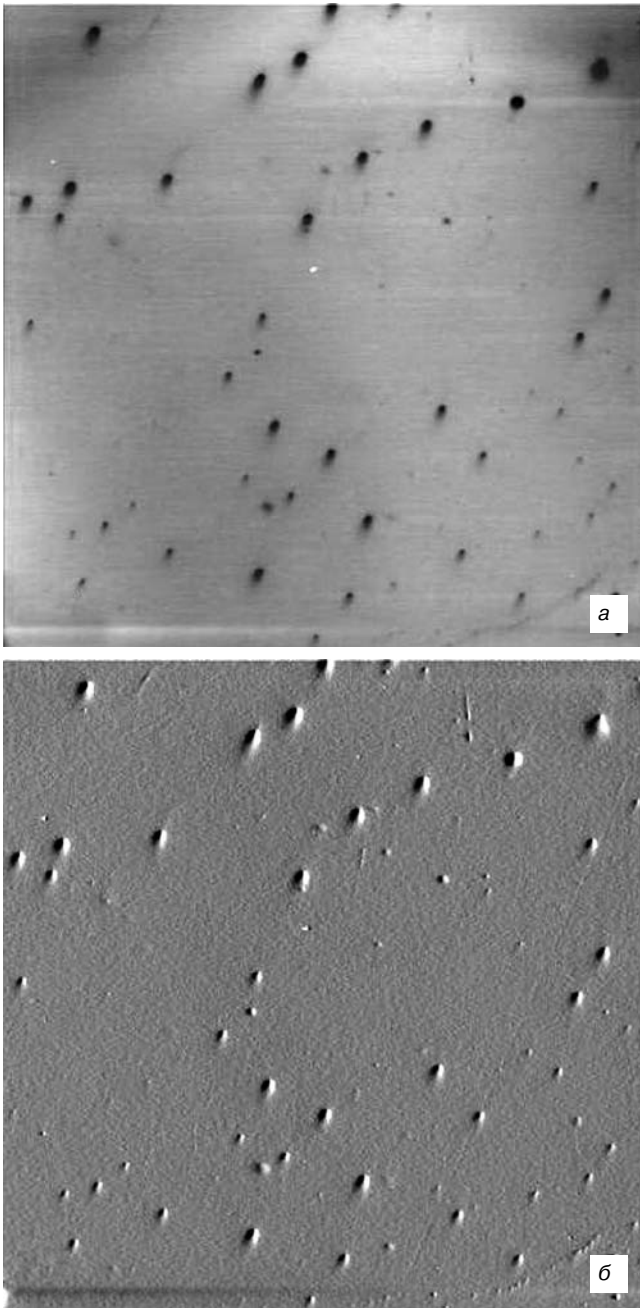


Рис. 2. АСМ-изображение поверхности подложки AlN после финишной ХМП (область сканирования —  $20 \times 20 \text{ мкм}^2$ , шероховатость —  $0,294 \text{ нм}$ ): а, б — до и после обработки средствами программного модуля обработки изображений соответственно

Полученные на подложках AlN гетероструктуры УФ-светодиодов исследованы методами рентгеновской дифрактометрии (РД), вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС), АСМ, локальной электролюминесценции (ЭЛ). На рис. 3 приведен спектр ЭЛ. Пиковая длина волны гетероструктур УФ-светодиодов находится в диапазоне  $360\text{—}365 \text{ нм}$ , полуширина спектра излучения —  $10\text{—}13 \text{ нм}$ . Профили концентраций легирующих примесей, полученные с помощью ВИМС, приведены на рис. 4. Полуширина пика рентгеновской дифракции в симметричном отражении (0002) составляет менее  $400''$ , что свидетельствует о высоком структурном совершенстве

эпитаксиальных слоев гетероструктуры. Плотность дислокаций в лучших образцах находится в диапазоне от  $9 \cdot 10^6$  до  $1 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$ , что значительно ниже плотности дислокаций в гетероструктурах, выращенных на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\sim 10^8\text{—}10^9 \text{ см}^{-2}$ ).

Выходная оптическая мощность чипов, изготовленных из гетероструктур, выращенных на подложках AlN, составила  $50 \text{ мВт}$  при рабочем токе  $350 \text{ мА}$  (плотности тока  $35 \text{ А/см}^2$ ). Рабочее напряжение чипов —  $5,8 \text{ В}$ , что несколько выше ожидаемого значения  $4 \text{ В}$ . Это объясняется тем, что при изготовлении чипа применяли планарную технологию (подложку AlN не отделяли от гетероструктуры). Для уменьшения рабочего напряжения требуется создать вертикальный чип путем лазерного отделения подложки AlN. Плотность тока  $35 \text{ А/см}^2$  превышает типичные значения для структур с МКЯ ( $\sim 10 \text{ А/см}^2$ ), но все еще ниже значения, рассчитанного в работе [7], при котором достигается максимум ВКЭ. Ожидаемый срок службы (время падения оптической мощности на  $30 \%$ ) определяли для чипов, изготовленных из гетероструктур, выращенных на подложках  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

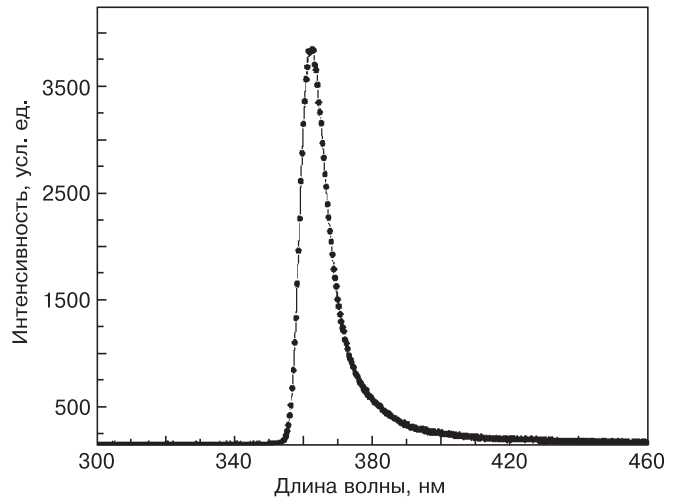


Рис. 3. Спектр ЭЛ гетероструктуры УФ-светодиода с пиковой длиной волны  $\lambda = 362 \text{ нм}$

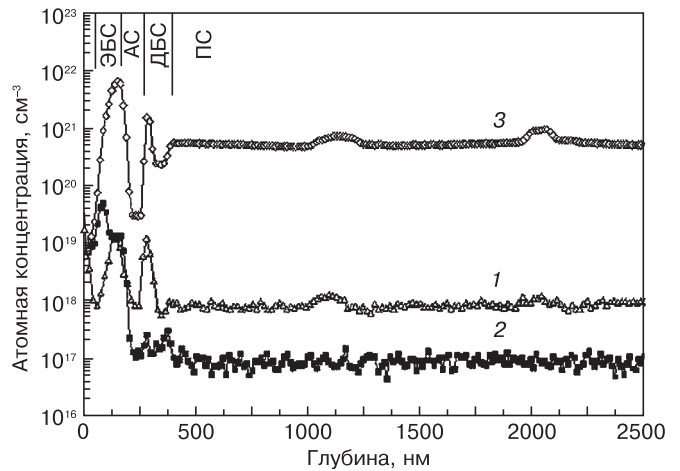


Рис. 4. Профили концентраций легирующих примесей Si (1) и Mg (2) для гетероструктуры УФ-светодиода с пиковой длиной волны  $\lambda = 362 \text{ нм}$ ; профиль Al (3) показывает местоположение слоев гетероструктуры

**Ресурсные и технологические факторы, влияющие на снижение цены  
и повышение качества УФ–светодиодов**

Факторы	Технологические направления	Выводы
Эпитаксиальный метод	ХГЭ или МОГФЭ	Эпитаксиальный метод ХГЭ позволяет в несколько раз снизить себестоимость производства УФ–светодиодов за счет: – десятикратного (по сравнению с МОГФЭ) снижения потребления основного сырья — аммиака — в процессе создания УФ–светодиода; – использования относительно дешевых металлических источников взамен дорогой металлорганики, применяемой в МОГФЭ; – отсутствия дорогостоящей системы поддержания пониженного давления (все процессы проводятся при атмосферном давлении)
Материал подложки	AlN или Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Использование подложки AlN вместо подложек Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> позволяет увеличить КПД УФ–светодиодов и их срок службы за счет снижения плотности дислокаций в активной области гетероструктуры УФ–светодиода

Он составил 1850 ч при токе 500 мА, а в пересчете (с использованием линейного приближения) на рабочий ток 350 мА — более 2500 ч.

В таблице приведено сопоставление основных ресурсных и технологических факторов, влияющих на снижение цены и повышение качества УФ–светодиодов.

### Заключение

Показано, что технология ХГЭ позволяет получать гетероструктуры GaN/AlGaIn субмикронной толщины, а на их основе — УФ–светодиоды, которые показали свою работоспособность при плотностях тока до 50 А/см<sup>2</sup>.

Установлено, что использование подложки AlN вместо Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> значительно снижает плотность дислокаций в гетероструктурах светодиодов (до уровня 10<sup>7</sup> см<sup>-2</sup>), что способствует подавлению паразитных каналов рекомбинации, а следовательно, приводит к увеличению ВКЭ.

Дизайн гетероструктур УФ–светодиодов разработан с учетом требования по достижению максимума ВКЭ при высоких плотностях тока. Для выполнения данного требования в качестве активной области предложено использовать одиночный слой толщиной более 100 нм. Показано, что применение инжекционных слоев переменного состава позволяет уменьшить утечку носителей, что приводит к увеличению ВКЭ.

Дальнейшее развитие технологии производства высокоэффективных УФ–светодиодов может быть направлено на создание вертикального чипа путем лазерного отделения подложки AlN с целью уменьшения рабочего напряжения УФ–светодиода, а следовательно, его энергопотребления. Кроме того, лазерное отделение позволит многократно использовать подложку AlN в процессах эпитаксиального

роста гетероструктур УФ–светодиодов, что обеспечит дополнительное снижение себестоимости производства УФ–светодиодов.

### Библиографический список

1. Макаров, Ю. Н. Подложка нитрида алюминия диаметром 2 дюйма для приборов оптоэлектроники / Ю. Н. Макаров // VIII Всеросс. конф. «Нитриды галлия, индия и алюминия — структуры и приборы». — СПб: ФТИ им. Иоффе, 2011. — С. 59—62.
2. Поляков, А. Я. Структурные и электрические свойства подложек AlN, используемых для выращивания светодиодных гетероструктур / А. Я. Поляков, Н. Б. Смирнов, А. В. Говорков, И. А. Белогорохов, К. Д. Щербачев, В. Т. Бублик, О. А. Авдеев, Т. Ю. Чемякова, Е. Н. Мохов, С. С. Нагалюк, Х. Хелава, Ю. Н. Макаров // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. — 2010. — № 2. — С. 58—62.
3. New semiconductor materials. Characteristics and properties: <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/rintroduction.html>
4. Chemekova, T. Yu. Sublimation growth of 2-inch diameter bulk AlN crystals / T. Yu. Chemekova, O. V. Avdeev, I. S. Barash, E. N. Mokhov, S. S. Nagalyuk, A. D. Roenkov, A. S. Segal, Yu. N. Makarov, M. G. Ramm, G. Davis, G. Huminic, H. Helava // Phys. status solidi (c). — 2008. — V. 5, Iss. 6. — P. 1612—1614.
5. Makarov, Yu. N. Experimental and theoretical analysis of sublimation growth of AlN bulk crystals / Yu. N. Makarov, O. V. Avdeev, I. S. Barash, D. S. Bazarevskiy, T. Yu. Chemekova, E. N. Mokhov, S. S. Nagalyuk, A. D. Roenkov, A. S. Segal, Yu. A. Vodka, M. G. Ramm, S. Davis, G. Huminic, H. Helava // J. Cryst. Growth. — 2008. — V. 310, N 5. — P. 881—886.
6. Курин, С. Ю. Получение AlGaIn/GaN гетероструктур ультрафиолетовых светодиодов с длиной волны 360—365 нм методом хлоридно–гидридной эпитаксии / С. Ю. Курин, И. С. Бараш, А. Д. Роевков, М. Г. Агапов, А. А. Антипов, Т. Ю. Чемякова, Х. Хелава, Ю. Н. Макаров // VIII Всеросс. конф. «Нитриды галлия, индия и алюминия — структуры и приборы». — СПб: ФТИ им. Иоффе, 2011. — С. 180—181.
7. Bulashevich, K. A. Assessment of various LED structure designs for high-current operation / K. A. Bulashevich, M. S. Ramm, S. Yu. Karpov // Phys. status solidi (c). — 2009. — V. 6, Iss. 2. — P. S804—S806.
8. Usikov, A. Electrical and optical properties of thick highly doped p-type GaN layers grown by HVPE / A. Usikov, O. Kovalenkov, V. Soukhovoev, V. Ivantsov, A. Syrkin, V. Dmitriev, A. Yu. Nikiforov, S. G. Sundaresan, S. J. Jeliakov, A. V. Davydov // Ibid. — 2008. — V. 5, Iss. 6. — P. 1829—1831.
9. Булашевич, К. А. Моделирование оптоэлектронных приборов на основе нитридов III группы / К. А. Булашевич, С. Ю. Карпов, В. Ф. Мымрин // VI Межд. конф. «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии». — Кисловодск; Ставрополь: СевКавГТУ, 2006. — С. 510.

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства науки и образования Российской Федерации (государственный контракт от 16 ноября 2009 г. № 02.523.12.3028).*

*Рентгенодифрактометрические исследования выполнены на оборудовании ЦКП «Материаловедение и металлургия» НИТУ «МИСиС».*