

## Композитные InGaN/GaN/InAlN-гетероструктуры, излучающие в желто-красной области спектра

© А.Ф. Цацунников<sup>\*†¶</sup>, В.В. Лундин<sup>\*†</sup>, Е.Е. Заварин<sup>\*†</sup>, А.Е. Николаев<sup>\*†</sup>, А.В. Сахаров<sup>\*†</sup>,  
М.М. Рожавская<sup>\*†</sup>, С.О. Усов<sup>\*†</sup>, П.Н. Брунков<sup>\*</sup>, М.А. Сеницын<sup>\*†</sup>, Д.В. Дадыдов<sup>\*†</sup>,  
М.Н. Мизеров<sup>†</sup>, Н.А. Черкашин<sup>\*</sup>

<sup>\*</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>†</sup> Научно-технологический центр микроэлектроники и субмикронных гетероструктур Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>\*</sup> Center for Material Elaboration & Structural Studies (CEMES) of the National Scientific Research (CNRS),  
31055 Toulouse, France

(Получена 5 марта 2012 г. Принята к печати 15 марта 2012 г.)

Представлены результаты исследований свойств композитных гетероструктур InGaN/GaN/InAlN. Показано, что в слое InAlN наблюдается значительная фазовая сепарация, которая приводит к формированию трехмерных островков, состоящих из областей AlN–InAlN–AlN. Размеры этих островков зависят как от толщины слоя InAlN, так и от условий эпитаксиального роста. Использование прерываний во время роста InAlN позволяет влиять на структурные свойства островков InAlN. Использование композитных гетероструктур InGaN/GaN/InAlN со слоем InGaN высокого состава в качестве активной области светодиодных структур позволяет получить излучение в желто-красном диапазоне длин волн 560–620 нм.

### 1. Введение

Несмотря на то что гетероструктуры на основе соединений нитрида галлия позволяют перекрыть весь видимый диапазон излучения, к настоящему времени созданы эффективные светодиоды, длина волны излучения которых не превышает  $\sim 530$  нм. Однако для создания RGB светодиодов без люминофорного покрытия, в том числе и монолитных белых светодиодов, необходимо реализовать излучение во всем видимом диапазоне длин волн. Расширение спектрального диапазона излучения в желто-красную область упирается в проблему формирования дефектов в InGaN высокого состава, обусловленную значительным рассогласованием параметров кристаллических решеток InGaN и GaN. Другой проблемой является увеличение встроенных пьезоэлектрических полей в гетероструктурах InGaN/GaN при возрастании содержания индия, которые приводят к пространственному разделению электронов и дырок и уменьшению эффективности излучения. Одним из способов преодоления падения эффективности излучения является использование в активной области светоизлучающих структур не сплошных слоев InGaN, а массива островков InGaN, имеющих локально увеличенное содержание атомов индия. Такие структуры позволяют расширить спектральный диапазон излучения гетероструктур на основе InGaN, поскольку длина волны излучения в них определяется размером островков и концентрацией в них атомов индия. Кроме того, формирующиеся островки ограничивают транспорт носителей в плоскости слоя InGaN. В этом случае вероятность захвата носителей центрами безызлучательной рекомбинации значительно уменьшается, что позволя-

ет увеличить эффективность излучения. Среди способов формирования квантовых точек (КТ) наибольший интерес представляют методы, позволяющие получать КТ непосредственно в ходе эпитаксиального процесса путем намеренной трансформации сплошного тонкого слоя InGaN в массив КТ [1,2]. В работе [3] был предложен способ получения КТ InGaN, основанный на осаждении тонкого слоя InGaN на поверхность InAlN островков, имеющих большую по сравнению с InGaN ширину запрещенной зоны. Было показано, что оптические свойства композитных КТ InGaN/GaN/InAlN сильно зависят от толщин слоя InAlN и барьера GaN, что связано с особенностями роста слоев InAlN.

В данной статье проведены детальные исследования зависимости структурных свойств композитных КТ InGaN/GaN/InAlN от толщины слоев InAlN и технологических условий их синтеза и показано, что использование таких КТ в качестве активной области светодиодных структур позволяет получить излучение в красной области спектра.

### 2. Эксперимент

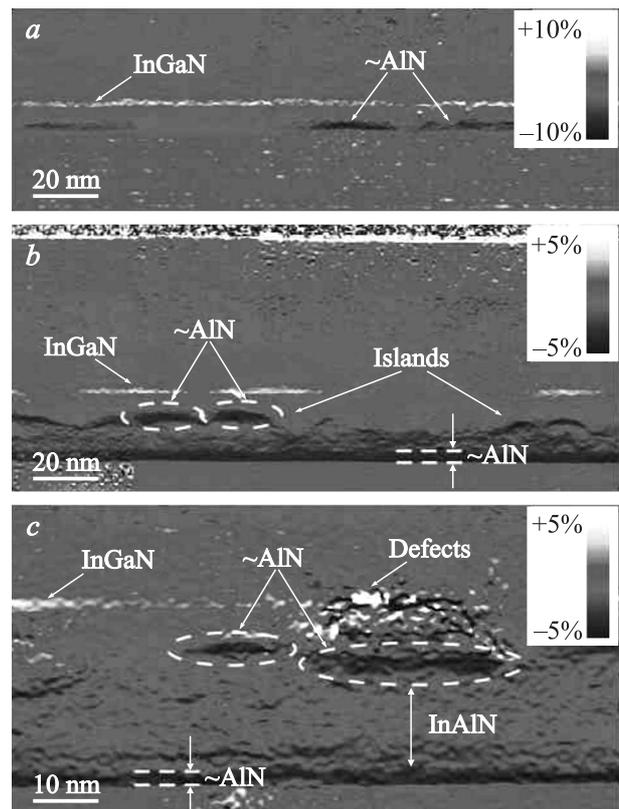
Эпитаксиальные структуры выращивались методом МОС-гидридной эпитаксии на сапфировых подложках ориентации (0001). Азот, водород и их смеси использовались в качестве несущих газов. Аммиак, триметилгаллий (ТМГ), триэтилгаллий (ТЭГ), триметилиндий (ТМИ), триметилалюминий использовались в качестве соединений-источников. Свойства выращенных структур были исследованы с помощью атомно-силовой микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ) и с помощью оптических методов.

<sup>¶</sup> E-mail: andrew@beam.ioffe.rssi.ru

Активные области исследованных структур состояли из слоя InAlN, выращенного на буферном слое GaN толщиной 4 мкм, барьера GaN толщиной 6 нм, слоя InGaN толщиной 3 нм и слоя GaN толщиной 15 нм. Толщины слоев InAlN в различных структурах изменялись в диапазоне 2–18 нм. Поверх активной области были осаждены слой  $Al_{0.2}Ga_{0.8}N$ , имеющий толщину 15 нм, и слой GaN толщиной 40 нм. Для исследования структурных свойств слоев InAlN методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) были выращены структуры, содержащие слой InAlN различной толщины, осажденный на буферном слое GaN.

### 3. Результаты и обсуждение

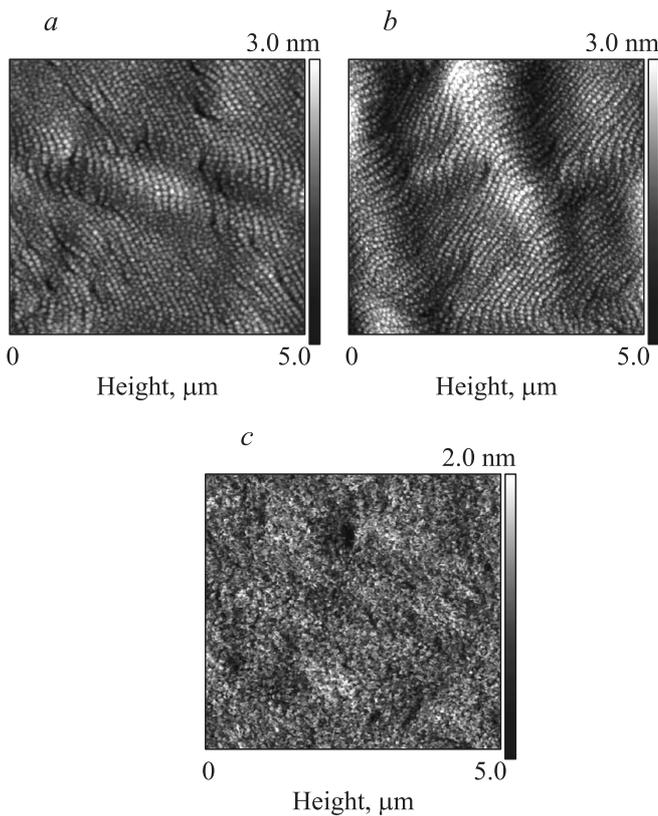
Для исследования влияния толщины слоя InAlN на структурные свойства композитных гетероструктур InGaN/GaN/InAlN была выращена и исследована серия образцов, в которых толщины слоев InGaN и барьера GaN не изменялись и составляли 3 и 6 нм соответственно, а толщина слоя InAlN изменялась в пределах 2–18 нм. На рис. 1 приведены изображения распределения деформации в вертикальном направлении относительно недеформированной решетки GaN (в дальнейшем для краткости именуемые полями вертикальной деформации), полученные с помощью метода анализа геометрических фаз изображений ПЭМ высокого разрешения [4,5], структур InAlN/GaN/InGaN, с различной толщиной слоев InAlN. Эффект частичной упругой релаксации напряжений в тонкой ПЭМ пленке учитывался с помощью моделирования конечными элементами [6]. Количественный состав индия и алюминия в слоях оценивался из полученных значений параметров решетки с использованием закона Вегарда. Технологические параметры роста всех слоев InAlN в работе были одинаковы, при росте толстых слоев они приводили к содержанию индия 17% (по данным рентгеноструктурного анализа). При данном содержании индия параметр гексагональной решетки  $InAlN-a^{InAlN}$  близок параметру решетки  $GaN-a^{GaN}$ . Плотность дислокаций измерялась по изображениям ПЭМ, полученным в темном поле в слабом пучке при соответствующих дифракционных векторах с использованием критериев видимости дислокаций [7]. Плотность дислокаций в активной области исследованных структур определяется плотностью прорастающих дислокаций во всем слое, которая найдена равной  $7-8 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$ , и плотностью дополнительных дислокаций, связанных с ростом активной области. Дополнительные дислокации отсутствовали в InAlN/GaN/InGaN-области только для образца с толщиной InAlN слоя, равной 2 нм. В образцах с толщиной слоя InAlN 9 и 18 нм наблюдалось формирование дополнительных краевых дислокаций с плотностью  $7-8 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$  и  $1-2 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$  соответственно. Наличие дополнительных краевых дислокаций подтверждает частичную пластическую релаксацию напряжений



**Рис. 1.** Изображения распределения деформации в вертикальном направлении относительно недеформированной решетки GaN, полученные с помощью метода анализа геометрических фаз изображений ПЭМ высокого разрешения в композитных гетероструктурах InAlN/GaN/InGaN с толщинами слоев InAlN, нм: *a* — 2, *b* — 9, *c* — 18. Толщины слоев GaN и InGaN во всех структурах составляли 6 и 3 нм.

в активной области. В образце с толщиной слоя InAlN, равной 2 нм, наблюдается формирование изолированных островков AlN высотой  $\sim 3$  нм и размерами 25–30 нм. Следовательно, при осаждении тонкого слоя InAlN индий в этот слой не входит, что может быть связано с значительным фазовым распадом в InAlN и большими полями напряжений. В слое InGaN распада на островки, стимулированного островками AlN, не наблюдается. При этом слой InGaN является неоднородным по составу, в нем наблюдаются In-обогащенные островки с максимальным составом In около 42% при среднем составе In в слое  $18 \pm 7\%$ .

Увеличение толщины слоя InAlN до 9 нм приводит к значительному изменению структурных свойств композитной InAlN/GaN/InGaN-гетероструктуры (рис. 1, *b*), что было исследовано в работе [3]. Слой InAlN с номинальной толщиной осаждения 9 нм достигает максимальной толщины 17 нм и состоит из трех областей, различающихся по морфологии и распределению In и Al в направлении роста. Сначала формируется слой AlN, который является непрерывным двумерным с толщиной 3–4 нм и небольшим содержанием атомов ин-



**Рис. 2.** Изображения атомно-силовой микроскопии слоев InAlN толщиной 20 нм, выращенных: *a* — без прерываний роста, *b* — с четырьмя прерываниями роста длительностью 16 с и потоком водорода  $200 \text{ см}^3/\text{с}$  и *c* — с четырьмя прерываниями длительностью 48 с и потоком водорода  $200 \text{ см}^3/\text{с}$ .

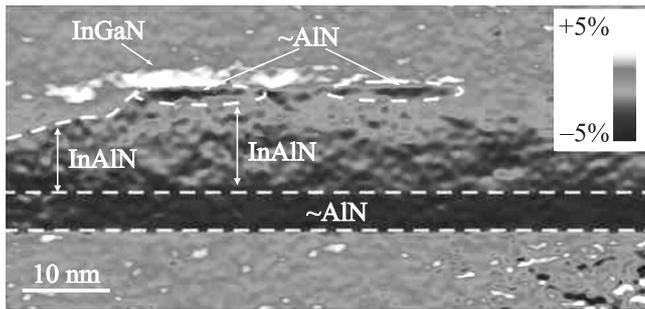
дия (около 2%), имеющим достаточно резкие границы. Следующей областью в слое InAlN является область, которая также является двумерной, но с неоднородным распределением In (и Al) по толщине. Сначала формируется слой InAlN с эффективной толщиной  $\sim 2.5 \text{ нм}$ , в котором концентрация атомов индия увеличивается в направлении роста от 2 до 17%. Затем наблюдается падение концентрации атомов In до  $\sim 10\%$  с последующим ее увеличением в направлении роста до 22%. На этом слое наблюдается формирование массива трехмерных островков InAlN, имеющих форму усеченной пирамиды, с плоскими поверхностями и боковыми гранями, с размером основания  $\sim 20\text{--}30 \text{ нм}$  и высотой 4–5 нм. Содержание индия в островках InAlN составляет 2–5% и постоянно по толщине островка. Зарастание слоя InAlN островков тонким слоем GaN и последующее осаждение InGaN толщиной  $\sim 3 \text{ нм}$  приводит к формированию массива изолированных островков InGaN, имеющих средний латеральный размер  $\sim 30 \text{ нм}$ , высоту 2.2 нм со средним расстоянием между островками  $\sim 10 \text{ нм}$ . Средний состав In в них составляет 20–22%. При этом островки InGaN формируются непосредственно над поверхностью островков InAlN.

Дальнейшее увеличение толщины слоя InAlN до 18 нм (рис. 1, *c*) приводит к тому, что сложная структура InAlN, обусловленная значительным фазовым распадом, сохраняется, но островки InAlN увеличиваются в размерах. Кроме того, наблюдается формирование дефектов в островках. Рост InAlN также начинается с образования тонкого слоя AlN толщиной около 2 нм, имеющего резкие границы. Однако в отличие от образца со слоем InAlN толщиной 9 нм, в котором после образования тонкого слоя AlN происходило формирование слоя InAlN, имеющего сложную структуру, в данном образце содержание индия в слое InAlN составляет 17–19% в ее центре, спадая до 13% на нижнем и верхнем интерфейсах.

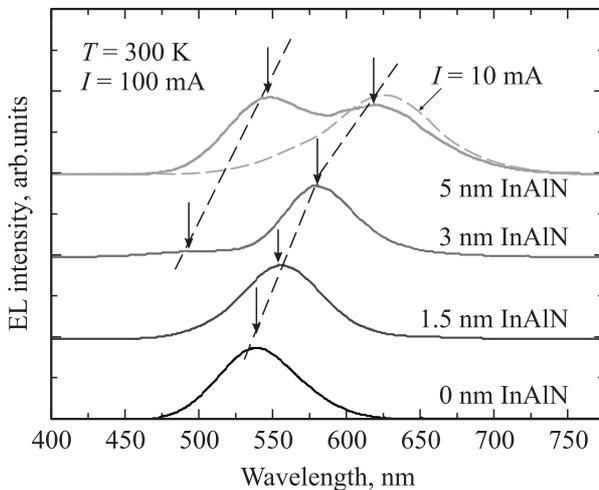
Полученные результаты подтверждаются данными АСМ. На изображениях АСМ образца с незарощенным слоем InAlN толщиной 20 нм, выращенным без прерываний роста, видно образование плотного массива островков с латеральными размерами 40–80 нм и плотностью  $9\text{--}11 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$  (рис. 2, *a*). Для изучения способов контроля структурных параметров островков InAlN было исследовано влияние прерываний в водородсодержащей атмосфере при росте InAlN. Использование водородсодержащей атмосферы при прерываниях роста InGaN приводит к уменьшению состава индия и количества дефектов в InGaN [8–11] и к изменению структурных свойств InGaN [12]. Кроме того, такие прерывания, в случае формирования локальных In-обогащенных островков в InGaN, сильно влияют на их структурные свойства [13,14]. В образце, содержащем 20 нм слой InAlN, при росте которого через равные промежутки времени были проведены четыре прерывания длительностью 16 с и потоком водорода  $200 \text{ см}^3/\text{с}$ , наблюдается уменьшение размеров островков (латеральные размеры островков не превышают  $\sim 60 \text{ нм}$ ) при сохранении их плотности (рис. 2, *b*). Увеличение длительности прерываний до 48 с (рис. 2, *c*) приводит к исчезновению островков InAlN.

Таким образом, проведенные исследования показали, что рост InAlN начинается с образования сплошного слоя AlN толщиной несколько нанометров (2–4 нм), который затем трансформируется в массив островков InAlN, которые имеют сложную структуру, представляя собой по сути последовательность областей AlN–InAlN–AlN. Из изображения ПЭМ образца со слоем InAlN толщиной 9 нм (рис. 1, *b*) видна непосредственная корреляция между наличием высоких InAlN-островков и последующим формированием InGaN-островков над ними. Очевидно, что в областях локального увеличения параметра решетки формирование InGaN более выгодно.

Наличие сложных трехмерных полей деформаций вокруг зарощенных слоем GaN островков InAlN приводит к образованию островков InGaN. Однако нельзя пока однозначно дать ответ на вопрос, должны ли островки InGaN формироваться непосредственно над InAlN-островками или между ними. Для более детального исследования данного эффекта была выращена



**Рис. 3.** Изображение распределения деформации в вертикальном направлении относительно недеформированной решетки GaN, полученное с помощью метода анализа геометрических фаз изображения ПЭМ высокого разрешения в композитной гетероструктуре InAlN/InGaN с толщиной слоя InAlN 18 нм и толщиной слоя InGaN 3 нм.



**Рис. 4.** Спектры ЭЛ светодиодных структур с активной областью на основе композитных гетероструктур InAlN/GaN/InGaN различной толщиной слоя InAlN при величине тока 100 мА.

структура, в которой слой GaN между слоями InGaN и InAlN отсутствовал, т.е. слой InGaN осаждался непосредственно на островки InAlN. Из изображения поля вертикальной деформации, полученного для этого образца (рис. 3), видно, что образование островка InGaN происходит действительно непосредственно на поверхности InAlN-островка и частично на его боковой грани (рис. 3). Наличие данного эффекта позволяет предположить, что сложное распределение индия внутри InAlN-островка и упругая (и/или частично пластическая) латеральная релаксация напряжений внутри него приводят к сложному локальному пространственно неоднородному изменению параметра решетки непосредственно над островком. Это в свою очередь вызывает локально-неоднородное (в пределах поверхностной области островка) распределение атомов индия в слое InGaN, приводящее к наблюдаемой корреляции в положении островка InGaN и граней и поверхности островка InAlN.

Для исследования свойств светодиодных структур с активной областью на основе композитных гетероструктур InAlN/GaN/InGaN была выращена серия образцов, в которых толщины слоев InGaN и GaN составляли 3 и 8 нм соответственно, а слой InAlN имел различную толщину, не превышающую 5 нм. Технологические условия роста контрольной структуры (без слоя InAlN) были выбраны такими, чтобы обеспечить длину волны излучения в „глубокой“ зеленой области спектра (540–550 нм), что необходимо, как отмечалось выше, для создания RGB источников белого света и, в частности, монолитных белых светодиодов. Спектры ЭЛ выращенных светодиодных структур приведены на рис. 4. Видно, что осаждение слоя InAlN в активной области приводит к длинноволновому сдвигу линии излучения, что свидетельствует об увеличении содержания индия в слое InGaN. Этот эффект может быть объяснен изменением упругих напряжений в нижележащих слоях InAlN/GaN, на которые осаждается слой InGaN. Похожий эффект наблюдался при росте многослойных InGaN/GaN-гетероструктур с высоким содержанием индия [15]. Данный эффект приводит к увеличению вхождения индия в InGaN и соответственно к длинноволновому сдвигу максимума линии излучения вплоть до длины волны  $\sim 620$  нм, соответствующей красной области спектра. При увеличении толщины слоя InAlN более 3 нм наблюдается расщепление полосы излучения на две линии, причем при малых токах при комнатной температуре доминирует длинноволновая линия. Этот эффект может быть объяснен началом трансформации сплошного слоя InGaN в массив островков InGaN, что согласуется с данными ПЭМ (рис. 1). В этом случае зависимость оптических свойств светодиодов будет сильно зависеть от плотности формирующихся островков InAlN, что требует дальнейшей разработки способов управления плотностью таких островков, что, например, было продемонстрировано для КТ InAs/GaAs [16].

Таким образом, проведенные исследования показывают, что использование композитной InAlN/GaN/InGaN-гетероструктуры позволяет трансформировать сплошной слой InGaN в массив островков и сдвинуть максимум линии излучения с  $\sim 540$  нм до  $\sim 620$  нм, т.е. реализовать излучение в красной области спектра. Структурные свойства островков InAlN и InGaN (их размеры и состав индия) могут контролироваться технологическими условиями их роста, например прерываниями роста.

Работа проведена при поддержке государственных контрактов с Министерством образования и науки РФ № 16.513.12.3018 от 4 октября 2011 г. и № 16.552.11.7002 от 29 апреля 2011 г., грантов РФФИ № 11-02-01048-а, 11-02-12162-офи-м-2011, программы президиума РАН „Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов“.

Авторы выражают благодарность ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“ на базе ФТИ им. А.Ф. Иоффе за проведение структурных исследований.

## Список литературы

- [1] S. Chichibu, T. Azuhata, T. Sota, S. Nakamura. *Appl. Phys. Lett.* **69**, 4188 (1996).
- [2] 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.*, **83** (12), 2099 (2002).
- [3] А.Ф. Цацульников, Е.Е. Заварин, Н.В. Крыжановская, В.В. Лундин, А.В. Сахаров, С.О. Усов, П.Н. Брунков, В.В. Гончаров, Н.А. Черкашин, М. Нутч. *ФТП*, **44** (10), 1382 (2010).
- [4] M.J. Hÿtch, E. Snoeck, R. Kilaas. *Ultramicroscopy*, **74**, 131 (1998).
- [5] HREM Research, <http://www.hremresearch.com>.
- [6] N. Cherkashin, M.J. Hÿtch, E. Snoeck, F. Hÿe, J.M. Hartmann, Y. Bogumilowicz, A. Claverie. *NIMB B* **253** (1–2), 145 (2006).
- [7] J.P. Hirth, J. Lothe. *Theory of Dislocations* (Mac Graw-Hill, N. Y., 1968).
- [8] B. VanDaele, G. VanTendeloo, K. Jacobs, I. Moerman, M.R. Leys. *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 4379 (2004).
- [9] H.K. Cho, J.Y. Lee, N. Sharma, C.J. Humphreys, G.M. Yang. *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 2594 (2001).
- [10] Yong-Tae Moon, Dong-Joon Kim, Keun-Man Song, Chel-Jong Choi, Sang-Heon Han, Tae-Yeon Seong, Seong-Ju Park. *J. Appl. Phys.*, **89** (11), 6514 (2001).
- [11] A.V. Sakharov, W.V. Lundin, I.L. Krestnikov, D.A. Bedarev, A.F. Tsatsul'nikov, A.S. Usikov, Zh.I. Alferov, N.N. Ledentsov, A. Hoffmann, D. Bimberg. *Proc. IWN2000*, Nagoya, Sept. 24–27, 2000.
- [12] E.V. Yakovlev, R.A. Talalaev, A.S. Segal, A.V. Lobanova, W.V. Lundin, E.E. Zavarin, M.A. Sinitsyn, A.F. Tsatsulnikov, A.E. Nikolaev. *J. Cryst. Growth*, **310** (23), 4862 (2008).
- [13] Ta-Chuan Kuo, Wei-Jen Chen, Chih-Chun Ke, Cheng-Wei Hung, Hui-Tang Shen, Jen-Cheng Wang, Ya-Fen Wu, Tzer-En Nee. *Proc. SPIE*, **6473**, 64730D (2007).
- [14] А.Ф. Цацульников, В.В. Лундин, Е.Е. Заварин, А.Е. Николаев, А.В. Сахаров, В.С. Сизов, С.О. Усов, Ю.Г. Мусихин, D. Gerthsen. *ФТП*, **45** (2), 274 (2011).
- [15] 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. Нутч, F. Hue, E.B. Яковлев, А.В. Лобанова, А.Ф. Цацульников. *ФТП*, **43** (6), 841 (2009).
- [16] A.E. Zhukov, V.M. Ustinov, A.R. Kovsh, A.Yu. Egorov, N.A. Maleev, N.N. Ledentsov, A.F. Tsatsul'nikov, M.V. Maximov, Yu.G. Musikhin, N.A. Bert, P.S. Kop'ev, D. Bimberg, Zh.I. Alferov. *Semicond. Sci. Technol.*, **14**, 575 (1999).

Редактор Л.В. Беляков

## Composite InGaN/GaN/InAlN Heterostructures Emitting in a Yellow-Red Optical Range

A.F. Tsatsulnikov<sup>\*,+</sup>, W.V. Lundin<sup>\*,+</sup>, E.E. Zavarin<sup>\*,+</sup>, A.E. Nikolaev<sup>\*,+</sup>, A.V. Sakharov<sup>\*,+</sup>, M.M. Rozhavskaia<sup>\*,+</sup>, S.O. Usov<sup>\*,+</sup>, P.N. Brunkov<sup>\*</sup>, M.A. Synitsin<sup>\*,+</sup>, D.V. Davydov<sup>\*,+</sup>, M.N. Mizerov<sup>+</sup>, N.A. Cherkashin<sup>•</sup>

\* Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences, 194021 St. Petersburg, Russia  
 + Submicron Heterostructures for Microelectronics Research and Engineering Center, Russian Academy of Sciences, 194021 St. Petersburg, Russia  
 • Center for Material Elaboration & Structural Studies (CEMES) of the National Center for Scientific Research (CNRS), 31055 Toulouse, France

**Abstract** The paper presents the results of studies of the properties of composite InGaN/GaN/InAlN heterostructures. It was shown that significant phase separation in the InAlN layers leads to the formation of three-dimensional islands, consisting of areas of AlN–InAlN–AlN. The sizes of these islands depend on the thickness of the InAlN layer and conditions of epitaxial growth. Use of interruptions during the growth of the InAlN layers can affect the structural properties of the InAlN islands. Using of the composite InGaN/GaN/InAlN heterostructures containing InGaN layer with a high In composition as the active region of LED structures allows to obtain emission in the yellow-red optical range of 560–620 nm.