

07:08

## **Свойства гетероструктур InGaN/GaN, сформированных с помощью прерываний роста в различных условиях**

© В.В. Лундин, А.Е. Николаев, А.В. Сахаров, М.А. Яговкина,  
А.Ф. Цацульников

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург  
E-mail: lundin.vpegroup@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 29 октября 2013 г.

Изучена конвертация приповерхностных областей InGaN в GaN во время прерываний роста. Установлено, что процесс насыщается во времени, развивается на глубину менее 2 nm и протекает сходным образом при наличии и отсутствии водорода в реакторе, однако водород его существенно ускоряет. У структур InGaN/GaN, выращенных с прерываниями роста, обнаружено возникновение дополнительной линии фотолуминесценции с большей длиной волны, чем у аналогичного сплошного слоя InGaN. Показано, что прерывание роста в безводородной атмосфере предпочтительнее для формирования светоизлучающих гетероструктур зеленого диапазона.

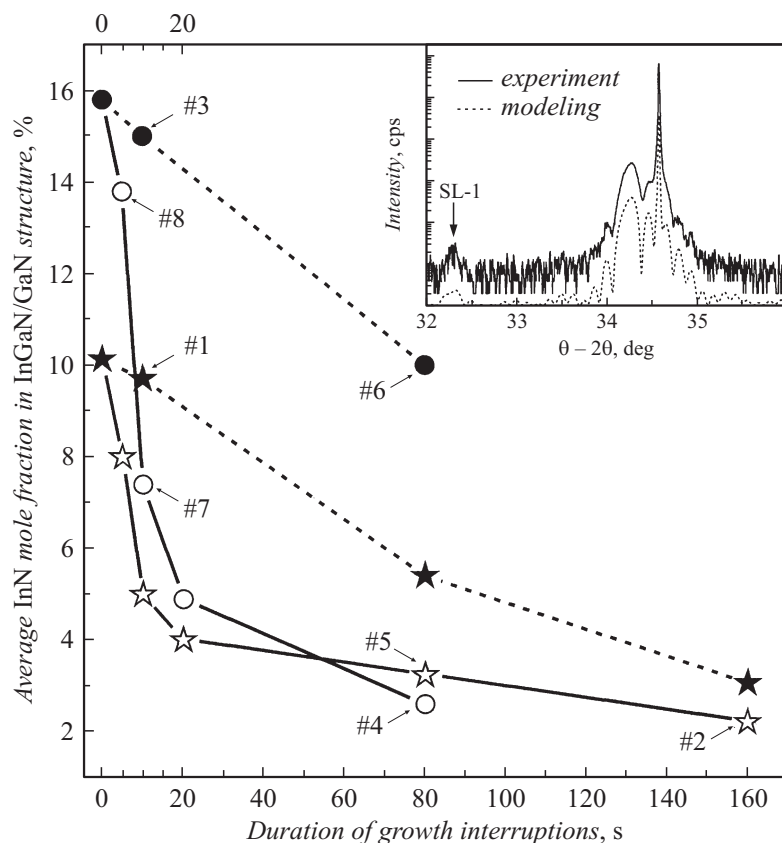
Низкая стабильность InGaN в типичных условиях МОС-гидридной эпитаксии этого материала приводит к его частичному разложению при любых прерываниях роста. Это явление, как было показано несколькими группами, позволяет управлять свойствами гетероструктур InGaN/GaN [1–5]. Однако отсутствие полного понимания деталей этого явления существенно осложняет технологию формирования интерфейсов InGaN/GaN, и это особенно сильно проявляется в случае изготовления светодиодов зеленого диапазона из-за снижения стабильности InGaN с увеличением содержания индия.

В данной работе в качестве объекта для исследования использовались слои InGaN толщиной  $\sim 60$  nm, при росте которых производились периодические прерывания роста (отключалась подача источников III группы). Тем самым многократно повторялся сценарий технологического перехода от роста InGaN к росту GaN. Ранее мы показали, что конвертация InGaN в GaN при прерываниях роста с добавкой водорода позволяет формировать сверхрешетки InGaN/GaN, и подробно описали их свойства [6]. Теперь аналогичные эксперименты были проведены в широком диапазоне условий.

Структуры выращивались в реакторе Aix2000HT. Триметилгаллий, триметилиндий, аммиак, водород (при росте GaN) и азот (при росте InGaN) использовались как источники и несущий газ. Температура и скорость роста измерялись системой EpiCurve TT. На буферных слоях GaN на подложках Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> со скоростью 0.045 nm/s выращивались слои InGaN полной толщиной  $\sim 60$  nm, при росте которых производилось 24 прерывания роста длительностью 0, 5, 10, 20, 80 и 160 s. Во время прерываний роста атмосфера в реакторе оставалась постоянной или 35% потока азота заменялось на водород. В первом случае разложение InGaN происходило только из-за его нестабильности при высокой температуре, во втором случае процесс дополнительно активировался присутствием водорода [7]. Структуры InGaN формировались при температуре подложки 780°C (высокотемпературная серия) и 755°C (низкотемпературная серия). Структуры изучались методами рентгеновской дифрактометрии высокого разрешения (HR-XRD), спектроскопии фотолюминесценции (ФЛ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ). Обсуждаемые в статье структуры обозначены на рисунках как #1–#8.

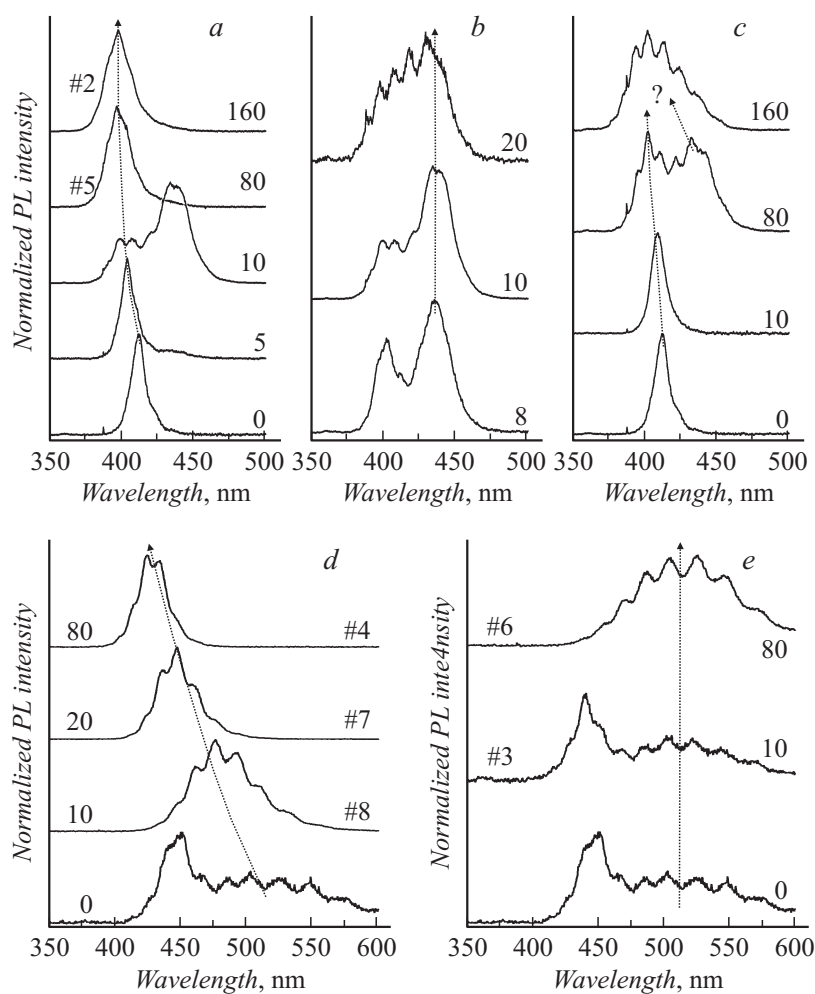
Согласно результатам HR-XRD, во всех структурах, как и в аналогичных, описанных в [6], релаксация механических напряжений отсутствует. Рис. 1 демонстрирует, что с увеличением длительности прерываний роста как в безводородной атмосфере, так и с добавкой в нее водорода средняя по всему слою InGaN мольная доля InN по данным HR-XRD монотонно снижается подобным образом. Однако следует отметить примерно 8-кратное ускорение этого процесса в присутствии водорода.

На рис. 2, а представлена эволюция спектров ФЛ структур высокотемпературной серии с прерываниями роста в присутствии водорода. Основная линия излучения с увеличением длительности прерываний роста монотонно сдвигается в сторону меньших длин волн и уширяется.



**Рис. 1.** Зависимость средней мольной доли InN в структуре InGaN/GaN от условий технологического процесса. Окружности — температура подложкодержателя 755°C, звездочки — 780°C, заполненные символы — прерывания роста в безводородной атмосфере, незаполненные символы — в присутствии водорода. На вставке — типичная кривая рентгеновской дифракции структуры, выращенной с прерываниями роста.

Однако этот сдвиг существенно меньше, чем должен был бы быть для однородных по толщине слоев InGaN с соответствующим средним содержанием In (рис. 1). Поэтому можно предположить, что снижение



**Рис. 2.** Снятые при комнатной температуре спектры ФЛ структур InGaN/GaN, сформированных при температуре  $780^\circ$  (*a, b, c*) и  $755^\circ\text{C}$  (*d, e*). Длительности прерываний роста (в секундах) указаны на спектрах. Пунктирными линиями показаны смещения спектрального положения линий люминесценции при изменении условий формирования структуры. *a, b, d* — прерывания роста в водородсодержащей атмосфере. *c, e* — прерывания роста в безводородной атмосфере.

среднего содержания In в InGaN связано с трансформацией очень тонких приповерхностных слоев InGaN в GaN во время прерываний роста, а свойства ФЛ определяются более глубокими слоями InGaN, состав которых во время прерываний роста практически не изменяется. Другими словами, при циклически повторяющихся прерываниях роста формируется слоистая структура.

Действительно, для всех выращенных с прерываниями роста структур, кроме структуры #1 (сочетание низкого исходного содержания индия и минимального воздействия прерываний роста), на кривых рентгеновской дифракции наблюдались сверхструктурные осцилляции (SL-1 на вставке к рис. 1), подтверждающие формирование сверхрешеток. Их период составляет 2.1–2.7 nm и снижается вместе со средней долей InN в структуре, отражая уменьшение полного количества материала в слое при испарении индия. Однако модель процесса, состоящая в формировании сверхрешеток InGaN/GaN с резкими планарными интерфейсами, слишком примитивна для объяснения исследуемого эффекта. Во-первых, она не очень хорошо соотносится с данными о среднем составе структур. Например, в рамках такой модели толщина слоев InGaN в структуре #2 должна быть 0.47 nm, что слишком мало для наблюдаемой длины волны. Во-вторых, разница между толщинами слоев InGaN в структурах измерялась бы единицами ангстрем, что не имеет физического смысла. Поэтому следует рассматривать эффективную глубину конвертации, не превышающую 1.5–2 nm, понимая, что, согласно результатам наших предшествующих исследований [6], реально формируются не вполне планарные и резкие интерфейсы InGaN/GaN. Это способствует уменьшению сдвига длины волны ФЛ с увеличением длительности прерываний роста за счет локализации возбужденных носителей в областях с большей толщиной и/или большим содержанием индия.

Помимо сдвига основной линии ФЛ, в спектрах структур этой серии, выращенных при промежуточных длительностях прерываний роста, наблюдается вторая линия люминесценции с длиной волны, существенно большей, чем у основной линии ФЛ слоя InGaN, выращенного при той же температуре без прерываний роста. Эволюция спектров ФЛ в этом узком диапазоне длительности прерываний роста представлена на рис. 2, *b*. В работе [6] мы описывали подобную линию, но развитие процесса ее формирования изучено впервые.

Аналогичное поведение демонстрируют спектры ФЛ структур, выращенных при той же температуре с прерываниями роста в безводородной

атмосфере (рис. 2, *c*). Однако в хорошем согласии с представленными на рис. 1 результатами характерные длительности прерываний роста, приводящие к подобным трансформациям спектров ФЛ, оказываются больше, чем при прерываниях роста с добавкой водорода. Например, два пика в спектре ФЛ наблюдаются при длительности прерываний роста 80, а не 10 с.

Возникновение длинноволновой линии ФЛ не может быть объяснено морфологическими дефектами в InGaN, так как по данным АСМ все структуры имеют практически одинаковую морфологию, близкую к атомно-гладкой, с амплитудой шероховатости поверхности порядка одного нанометра. На поверхности наблюдаются также выходы дислокаций, но их плотность практически одинакова для всех структур.

Мы предлагаем два объяснения природы возникновения длинноволновой полосы ФЛ. Во-первых, если при прерывании роста на поверхности остаются области, в которых конвертации InGaN в GaN не происходит, то в структуре формируются островки InGaN толщиной  $\sim 4$  nm, ограниченные слоями GaN. В таких объектах из-за рассогласования параметров решетки GaN и InGaN возникают пьезополя, приводящие к длинноволновому сдвигу люминесценции (эффект Штарка). Во-вторых, при любом прерывании роста структура стремится перейти к более равновесному состоянию. В [8] мы описывали увеличение флуктуаций состава в эпитаксиальных слоях InGaN при их высокотемпературном отжиге, что связано с низкой растворимостью InN в GaN, приводящей к его фазовой сепарации. Можно предположить, что во время прерываний роста вблизи поверхности за счет миграции атомов также возникают области с более высоким содержанием индия. В обоих случаях (возможно и их сосуществование) очевидно отсутствие прямой взаимосвязи между средним содержанием индия в структуре и ее люминесцентными свойствами.

В пользу второй гипотезы косвенно свидетельствуют результаты исследования структур низкотемпературной серии. Спектры ФЛ этих структур развиваются с увеличением длительности прерываний роста несколько иначе (рис. 2, *d, e*). Во-первых, в спектре соответствующего сплошного слоя InGaN уже присутствует слабая длинноволновая полоса, которая может быть связана с начавшейся в слое фазовой сепарацией, приводящей к формированию In-обогащенных областей. Во-вторых, за исключением структуры #3, выращенной с минимальным воздействием прерываний роста, в спектрах ФЛ наблюдается только

одна полоса. Если предположить, что ее природа совпадает с природой слабой длинноволновой полосы в спектре сплошного слоя InGaN, то прерывания роста стимулируют развитие локализирующих центров, эффективность которых оказывается достаточной для подавления коротковолновых линий ФЛ.

В третьих, отсутствие прямой взаимосвязи между средним составом и длиной волны излучения в этих структурах иллюстрируется также сравнением свойств структур #4 и #5: структура #4 заметно более длинноволновая, несмотря на меньший средний состав. Кроме того, у выращенных с прерываниями роста структур этой серии интенсивность ФЛ очень высока и находится на одном уровне с ФЛ структур с квантовыми ямами InGaN/GaN, оптимизированными для светодиодных применений. Однако их эффективность оказалась в несколько раз ниже, чем у аналогичных светодиодов с активной областью на основе квантовых ям InGaN/GaN [3], что свидетельствует о необходимости оптимизации нового метода создания активной области светодиодов.

Следует отметить еще одно важное обстоятельство. В структурах высокотемпературной серии длительность прерываний роста и наличие водорода не влияли на спектральное положение длинноволновой полосы ФЛ. Для структур низкотемпературной серии, с большим исходным содержанием индия, присутствие водорода в реакторе во время прерываний роста приводило к коротковолновому сдвигу полосы ФЛ, нараставшему с длительностью прерываний роста. Этот эффект связан не с изменением среднего состава, а с нестабильностью локализирующих центров с большим содержанием индия: среднее содержание In в структуре #6, сформированной в безводородной атмосфере, больше, чем в структуре #7, но меньше, чем в структуре #8. В то же время структуры #7 и 8, сформированные с прерываниями роста в присутствии водорода, демонстрировали заметно более коротковолновую ФЛ.

Таким образом, для формирования светоизлучающих структур зеленого диапазона прерывания роста в безводородной атмосфере имеют потенциальные преимущества как обеспечивающие большую стабильность локализирующих областей с высоким содержанием индия. Высокая интенсивность длинноволновой полосы ФЛ и сильная чувствительность ее спектрального положения к условиям в реакторе означает также, что она не связана с глубокими дефектными центрами в InGaN. Кроме того, можно утверждать, что при формировании структур InGaN/GaN методом конвертации InGaN в GaN при прерываниях роста изменение

среднего состава и трансформация свойств ФЛ определяются разными (хотя, может быть, и взаимосвязанными) процессами. Для получения однозначного ответа об их механизмах в настоящее время проводятся дополнительные исследования, о результатах будет сообщено в дальнейшем.

Работа выполнена при поддержке программы № 24 президиума РАН и проекта „Nanostructured Efficient White LEDs based on short-period superlattices and quantum dots“ (NEWLED) с использованием оборудования регионального ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“ при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ.

## Список литературы

- [1] *Van Daele B., Van Tendeloo G., Jacobs K., Moerman I., Leys M.R.* // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 85. P. 4379.
- [2] *Cho H.K., Lee J.Y., Sharma N., Humphreys C.J., Yang G.M.* // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 79. P. 2594.
- [3] *Lundin W.V., Sakharov A.V., Tsatsulnikov A.F., Ustinov V.M.* // Semicond. Sci. Technol. 2011. V. 26(1). P. 014039.
- [4] *Lundin W.V., Nikolaev A.E., Sakharov A.V., Zavarin E.E., Valkovskiy G.A., Yagovkina M.A., Usov S.O., Kryzhanovskaya N.V., Sizov V.S., Brunkov P.N., Zakgeim A.L., Cherniakov A.E., Cherkashin N.A., Hytch M.J., Yakovlev E.V., Bazarevskiy D.S., Rozhavskaya M.M., Tsatsulnikov A.F.* // J. Cryst. Growth. 2011. V. 315. P. 267.
- [5] *Zhu T., El-Ella H.A.R., Reid B., Holmes M.J., Taylor R.A., Kappers M.J., Oliver R.A.* // J. Cryst. Growth. 2012. V. 338. P. 262.
- [6] *Крыжановская Н.В., Лундин В.В., Николаев А.Е., Цацульников А.Ф., Сахаров А.В., Павлов М.М., Черкашин Н.А., Яговкина М.А., Усов С.О.* // ФТП. 2010. Т. 44. В. 6. С. 857.
- [7] *Yakovlev E.V., Talalaev R.A., Kondratyev A.V., Segal A.S., Lobanova A.V., Lundin W.V., Zavarin E.E., Sinitsyn M.A., Tsatsulnikov A.F., Nikolaev A.E.* // J. Cryst. Growth. 2008. V. 310. P. 4862.
- [8] *Sakharov A.V., Lundin W.V., Krestnikov I.L., Zavarin E.E., Usikov A.S., Tsatsul'nikov A.F., Ledentson N.N., Hoffmann A., Bimberg D., Alferov Zh.I.* // Proc. of 8th Int. Symp. Nanostructures: Physics and Technology St. Petersburg, Russia, June 19–23 2000. P. 216–218.