

# Влияние водорода на локальную фазовую сепарацию в тонких слоях InGaN и свойства светодиодных структур на их основе

© А.Ф. Цацульников<sup>\*,†,¶</sup>, В.В. Лундин<sup>\*,+</sup>, Е.Е. Заварин<sup>\*,+</sup>, А.Е. Николаев<sup>\*,+</sup>, А.В. Сахаров<sup>\*,+</sup>,  
В.С. Сизов<sup>\*,+</sup>, С.О. Усов<sup>\*,+</sup>, Ю.Г. Мусихин<sup>×</sup>, D. Gerthsen<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  
при Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>×</sup> Laboratorium für Elektronenmikroskopie, Universität (TH) Karlsruhe,  
D-76128 Karlsruhe, Deutschland

(Получена 5 августа 2010 г. Принята к печати 16 августа 2010 г.)

Представлены результаты исследований влияния добавки водорода при росте тонких слоев ( $\sim 2-3$  нм) InGaN на их структурные свойства и свойства светодиодных структур, содержащих в активной области гетероструктуры InGaN/GaN. Показано, что, помимо известного эффекта уменьшения среднего состава по In, добавка водорода приводит к изменению локальной фазовой сепарации в слоях InGaN. Добавка водорода при росте InGaN изначально вызывает подавление локальной фазовой сепарации, а добавка водорода при прерываниях роста после осаждения InGaN приводит к уменьшению размеров сформированных локальных In-обогащенных областей и к некоторому увеличению в них локального содержания атомов In.

## 1. Введение

Хорошо известно, что выращивание эпитаксиальных слоев InGaN для активных областей светоизлучающих приборов должно производиться в безводородной атмосфере [1,2]. В то же время в работе [3] нами впервые было показано, что добавка малого количества водорода к несущему газу во время прерывания роста после выращивания InGaN-квантовой ямы приводит к существенному увеличению эффективности фото- и электролюминесценции структур InGaN/GaN. В дальнейшем данный эффект стал предметом более детальных исследований [3–6].

Добавка водорода при росте тонких слоев InGaN интенсивно изучается, что обусловлено влиянием водорода на структурные и оптические свойства InGaN. В данной работе проведены исследования изменения микроструктуры гетероструктур InGaN/GaN и оптических свойств светодиодных эпитаксиальных структур зеленого диапазона, в которых при росте активной области InGaN/GaN были проведены прерывания роста в атмосфере водорода после осаждения слоев InGaN.

## 2. Эксперимент

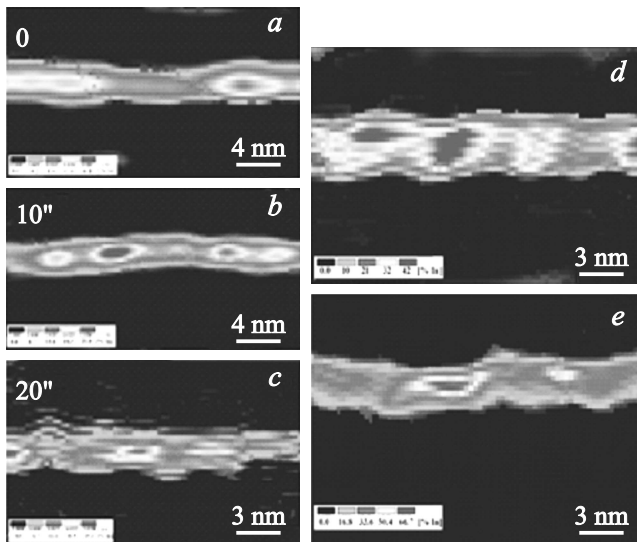
Эпитаксиальные структуры выращивались методом МОС-гидридной эпитаксии на сапфировых подложках ориентации (0001). Азот, водород и их смеси были использованы в качестве несущих газов. Аммиак, триметилгаллий (ТМГ), триэтилгаллий (ТЭГ), триметилиндий (ТМИ), триметилалюминий использовались в качестве соединений — источников, биспентациклодиенил магния ( $\text{Cp}_2\text{Mg}$ ) и силан ( $\text{SiH}_4$ ) использовались

для введения легирующих примесей. Для исследований структурных свойств на модифицированной установке Epiquip были выращены многослойные гетероструктуры InGaN/GaN. Рост слоев для светодиодных структур осуществлялся на установке Aixtron 2000HT. Для изучения фазовой сепарации в слоях InGaN была использована просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения с использованием методики цифрового анализа (DALI) [7]. Оптические свойства светодиодных структур были исследованы методом электролюминесценции и фотолюминесценции.

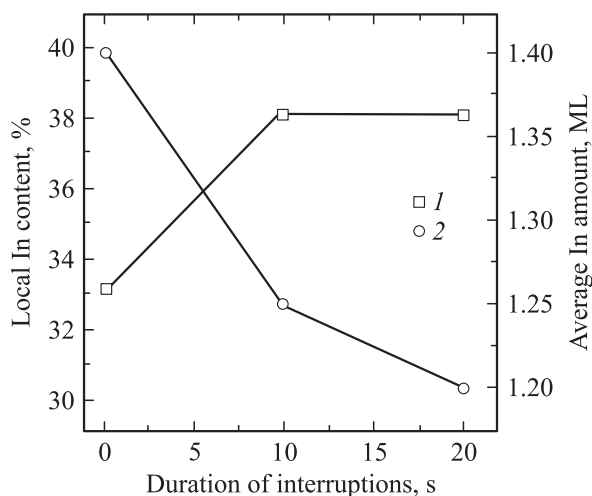
## 3. Результаты и обсуждение

Для исследования структурных свойств гетероструктур InGaN/GaN была выращена серия образцов, излучающих в диапазоне длин волн 400–410 нм, при росте которых водород подавался либо в течение прерываний роста после осаждения InGaN, либо во время осаждения InGaN. Необходимо отметить, что при выращивании всех исследуемых в данной работе структур прерывания роста проводились при подаче в реактор аммиака. В случае малых потоков аммиака в течение прерываний роста происходит трансформация поверхности с образованием квантовых точек (КТ) [8], причем плотность и размеры квантовых точек сильно зависят от потока аммиака [9]. Режимы роста структур, выращенных в данной работе, были выбраны такими, чтобы реализовать рост InGaN [10] без формирования КТ, описанных в вышеуказанных работах. На рис. 1, а–с приведены карты распределения концентрации атомов индия в структурах, выращенных на установке Epiquip, и содержащие 5 слоев InGaN толщиной 3 нм, разделенные барьерами GaN толщиной 8 нм. После осаждения каждого слоя InGaN

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



**Рис. 1.** Карты распределения локальной концентрации индия в слоях InGaN, выращенных с различными временами прерываний роста после осаждения InGaN (*a–c*, времена указаны на рисунках) и выращенных в атмосфере азота (*d*) и с подачей водорода (*e*) при росте InGaN.



**Рис. 2.** Зависимости структурных параметров слоев InGaN (*1* — общего количества индия, *2* — максимального локального состава индия) и положения максимума линии фотолюминесценции от времени прерывания.

была проведена остановка роста, длительность которой в различных образцах изменялась от 0 до 20 с. В течение такой остановки роста в реактор подавалось 50 sccm водорода. Температуры роста GaN и InGaN составляли 900 и 805°C соответственно.

Зависимости структурных параметров слоев InGaN (общего количества индия в слое InGaN и максимального локального состава индия) от времени прерывания приведены на рис. 2. Из полученных результатов можно сделать вывод, что прерывания роста в атмосфере водорода приводят к следующим изменениям в микро-

структуре слоев InGaN: уменьшению общего количества индия в слое, уменьшению размеров локальных In-обогащенных областей и, возможно, некоторому увеличению максимального содержания индия в локальных областях InGaN. Уменьшение общего количества индия в слое и уменьшение размеров локальных In-обогащенных областей обусловлено конвертацией слоя InGaN в GaN при прерываниях роста, что было продемонстрировано при формировании таким методом короткопериодных сверхрешеток InGaN/GaN в работе [11]. Совместные эффекты уменьшения размеров локальных областей и общего количества индия приводят к сдвигу линии излучения в область больших энергий фотонов  $\sim 40\text{--}60$  мэВ. Таким образом, прерывания роста после осаждения слоев InGaN в условиях добавки в атмосферу водорода приводят к исчезновению сформированных локальных In-обогащенных областей (через уменьшение их размеров), что обуславливает формирование более однородного по индию слоя InGaN. Аномальным является некоторое увеличение максимального локального содержания индия в In-обогащенных островках при описанных выше прерываниях роста. Этот эффект свидетельствует о том, что в случае незаряженного слоя InGaN при прерываниях роста существует транспорт атомов индия к In-обогащенным областям. Полученные результаты, как будет показано далее, согласуются с поведением электролюминесценции светодиодных структур, активная область которых была выращена подобным образом.

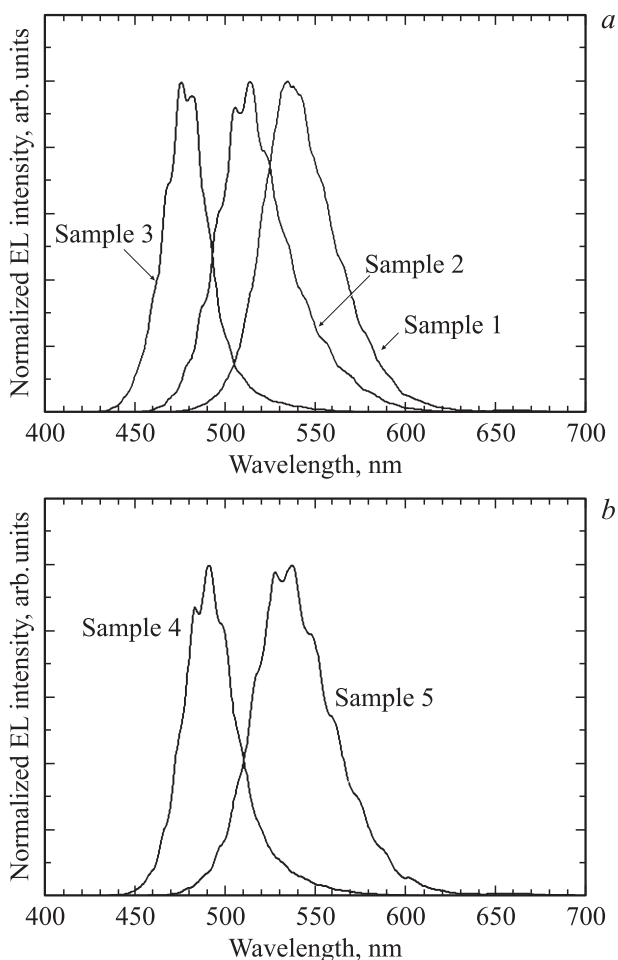
Были проведены исследования влияния добавки водорода непосредственно во время роста тонких слоев InGaN на их структурные свойства. На рис. 1, *d, e* приведены карты распределения атомов индия в тонких слоях InGaN, выращенных в атмосфере азота (рис. 1, *d*) и при добавке 50 sccm водорода (рис. 1, *e*). Температуры роста GaN и InGaN составляли в этих образцах 840 и 720°C соответственно. Видно, что добавка водорода в течение роста приводит к тому, что плотность локальных In-обогащенных областей значительно увеличивается. Сопоставляя полученные результаты с данными просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), полученными для структур, выращенных с прерываниями роста в атмосфере с добавкой водорода, которые были описаны выше, можно сделать следующий вывод. Прерывания роста приводят к исчезновению уже сформированных локальных In-обогащенных областей, в то время как добавка водорода во время роста изначально подавляет формирование таких областей. Данный эффект позволяет увеличить эффективность ультрафиолетового (УФ) излучения и синих светодиодов, однако в случае применения прерываний при росте светодиодов зеленого диапазона уменьшение концентрации индия может наложить ограничение на длину волны излучения.

Для детального исследования прерываний роста InGaN с подачей водорода была выращена серия светодиодных структур зеленого диапазона. Активные области этих структур состояли из одного слоя InGaN,

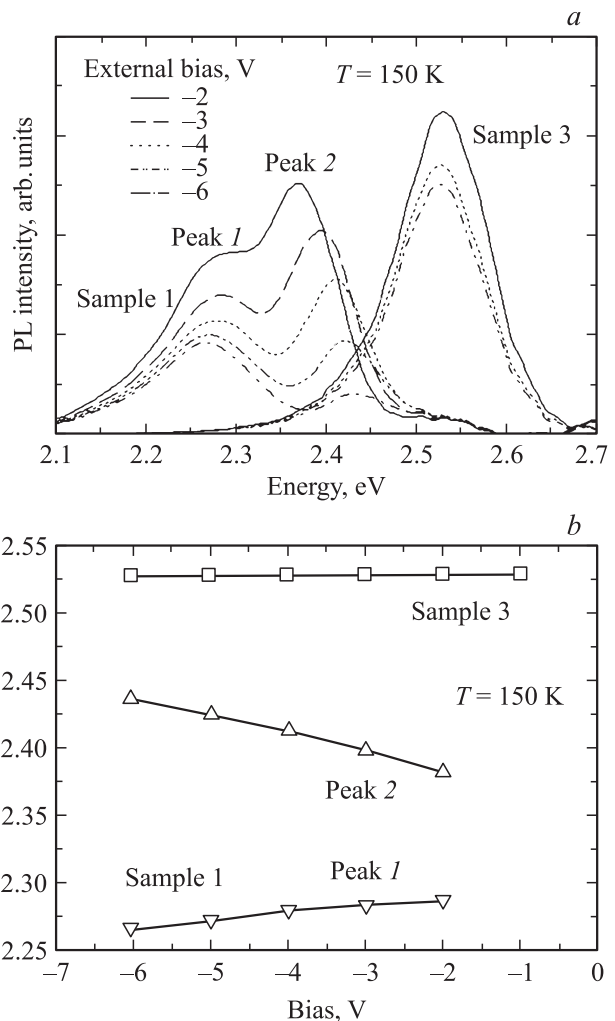
Образец	Температура роста InGaN, °C	Длительность прерывания, с	Поток водорода, slm
1	690	0	0
2	690	18	0
3	690	18	3.5
4	675	18	3.5
5	675	18	0.5

осажденного на короткопериодную сверхрешетку, содержащую 12 периодов InGaN/GaN с толщинами каждого слоя 1 нм. Прерывания роста проводились непосредственно после осаждения слоя InGaN. Температуры роста слоя InGaN, длительности прерывания роста и потока водорода во время прерывания для исследованных структур приведены в таблице.

Одной из проблем эпитаксиального роста таких структур является необходимость осаждения в активной обла-

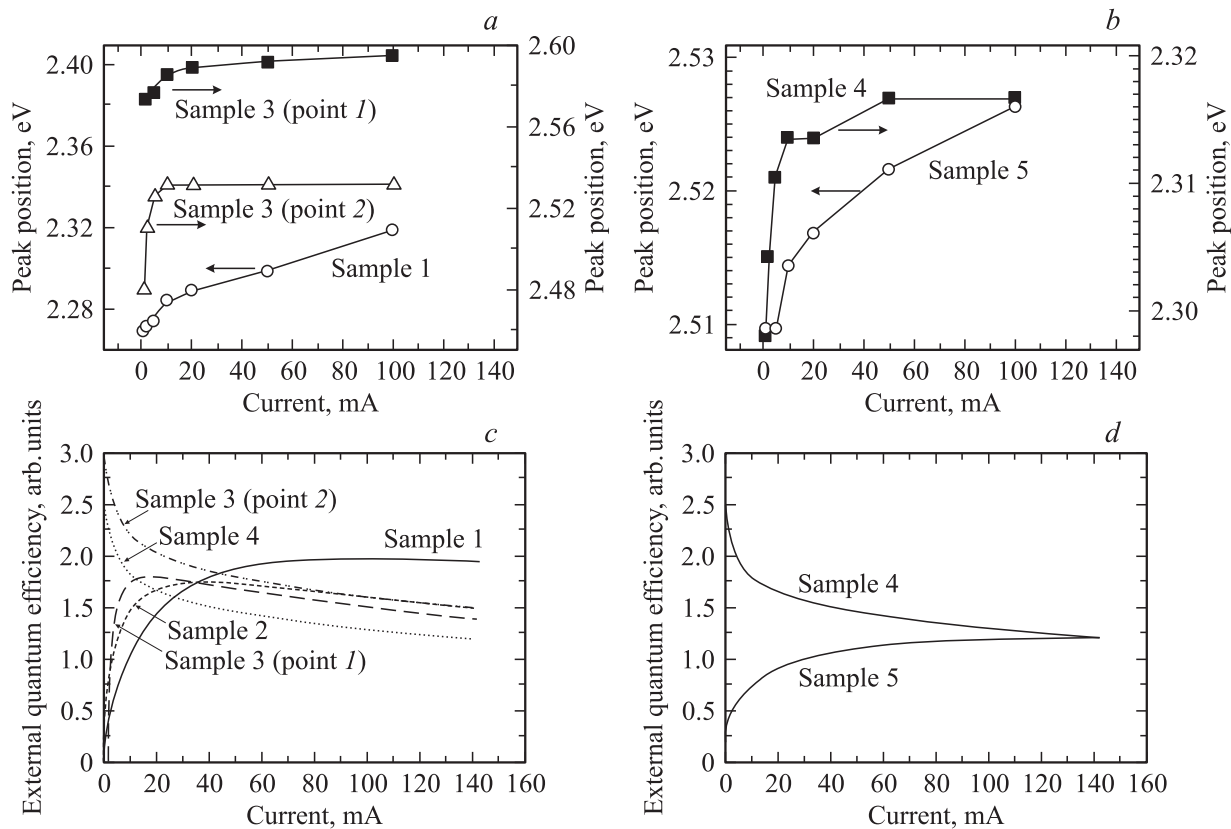


**Рис. 3.** Спектры электролюминесценции светодиодных структур, выращенных с и без прерываний роста (а), и спектры электролюминесценции светодиодных структур, выращенных с различным потоком водорода во время прерываний роста (б). Температуры роста слоя InGaN в активной области, потоки водорода и длительности прерываний роста указаны в таблице.



**Рис. 4.** Спектры фотолюминесценции при различных значениях обратного смещения (а) и зависимости максимумов фотолюминесценции от величины обратного смещения (б).

сти слоев InGaN, имеющих высокий состав по индию. Это приводит к тому, что на поверхности растущего слоя могут образовываться сильно обогащенные индием области, приводящие к образованию дислокаций. Прерывания роста с подачей водорода позволяют удалить эти области [2,3,5], повышая структурное качество активной области. Однако, как было отмечено выше, такие прерывания приводят к изменению внутренней структуры слоев InGaN, что отражается на оптических свойствах светодиодных структур. На рис. 3 приведены спектры электролюминесценции светодиодных структур, выращенные с применением различных прерываний роста. Из рис. 3, а видно, что прерывания роста после осаждения слоя InGaN приводят к коротковолновому сдвигу излучения, причем с увеличением количества водорода сдвиг линии электролюминесценции растет (рис. 3, б). Полученные результаты согласуются с данными ПЭМ и результатами предыдущих исследований [1,2], показывающими уменьшение состава по ин-



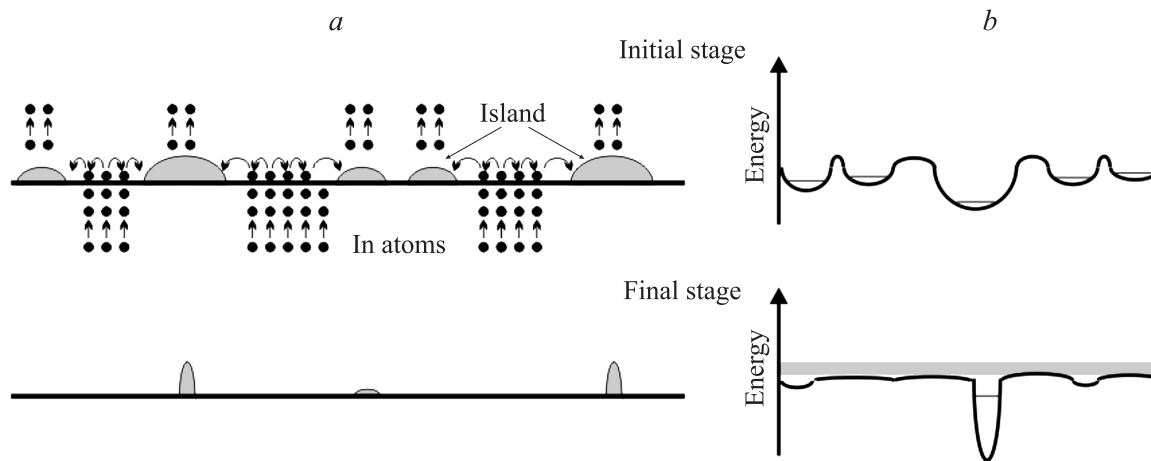
**Рис. 5.** Зависимости положения максимумов линии электролюминесценции (*a, b*) и квантовой эффективности (*c, d*) от тока для исследованных образцов.

дию при подаче водорода во время прерываний роста InGaN.

Исследования спектров фотолюминесценции структур при приложении обратного смещения показывают различное поведение ФЛ структур, выращенных без и с прерываниями роста с подачей водорода (рис. 4). В спектре образца 1 наблюдаются две линии, имеющие различную зависимость положения максимума от обратного смещения. Основной вклад в электролюминесценцию вносит линия 2 (peak 2). Линия 1 (peak 1) имеет малую интенсивность и может быть связана с рекомбинацией в областях вблизи дефектов. Приложение внешнего обратного смещения к квантовой яме InGaN/GaN приводит к увеличению изгиба зон, смещению линии излучения в коротковолновую сторону и падению ее интенсивности, что наблюдается для линии 2 в спектре излучения образца 1. В спектре ФЛ образца 3 наблюдается только одна линия и отсутствие смещения этой линии, а также малое изменение ее интенсивности при приложении обратного смещения свидетельствует о том, что рекомбинация в данной структуре происходит через локализованные состояния, в которых эффект Штарка подавлен. Этот вывод согласуется с описанными выше результатами исследований структур УФ диапазона.

Исследования зависимостей положения линии излучения и внешней квантовой эффективности (EQE) от

тока показали, что характер этих зависимостей также оказывается различным для структур, выращенных при различных потоках водорода (рис. 5). Во-первых, подача водорода во время прерываний роста приводит к значительному смещению максимума в зависимости EQE от тока в область меньших токов и к уменьшению величины EQE в области больших токов. Медленный рост EQE с током для образца, выращенного без прерываний роста, свидетельствует о достаточно большой плотности дефектов в этой структуре, имеющей высокий состав по индию и излучающей при 550 нм при малых токах. Во-вторых, при использовании прерываний роста в водороде наблюдается резкий коротковолновый сдвиг максимума линии излучения в области малых токов (10–20 мА). В области токов более ~20 мА для структур, выращенных с подачей водорода, сдвиг линии излучения с ростом тока значительно меньше по сравнению со структурами, выращенными без подачи водорода. Наиболее характерно данные эффекты видны для образца 3, в разных точках которого наблюдается либо медленный монотонный рост EQE с током, либо его быстрый рост в области малых значений токов с последующим падением с увеличением величины тока, протекающего через структуру. Поскольку зависимость положения линии излучения от тока во многом определяется неоднородностью распределения



**Рис. 6.** Схематическое изображение морфологической трансформации поверхности слоя InGaN при прерываниях роста (а) и изменение энергетического спектра в слоях InGaN, обусловленное этой трансформацией (b).

атомов индия в слое InGaN, изменение поведения данной зависимости свидетельствует об изменении в распределении атомов индия при используемых прерываниях.

Полученные результаты можно объяснить с помощью следующего механизма конвертации слоя InGaN в GaN при прерываниях роста. С одной стороны, прерывания роста (как в атмосфере с добавкой водорода, так и без этой добавки) приводят к испарению атомов индия с поверхности InGaN. С другой стороны, поскольку рост InGaN происходит с образованием плотного массива In-обогащенных островков, которые могут быть частично или полностью релаксированы в незаряженном состоянии, то при прерываниях роста атомы In мигрируют к этим островкам, что обусловлено уменьшением в них упругих напряжений. Полученные результаты согласуются с данными работы [12], в которой было показано, что исследованные составы по In соответствуют области несмешиваемости, для которой характерна значительная фазовая сепарация, при которой возможен транспорт атомов In в локальные In-обогащенные области. Таким образом, суммарный эффект данных двух процессов (рис. 6, а) приводит к уменьшению размеров островков или их полному исчезновению (т.е. плотность In-обогащенных островков уменьшается) и может привести (в определенных условиях) к увеличению максимального локального состава по индию в островках, что и наблюдалось по данным ПЭМ.

Такая морфологическая трансформация приводит к изменению энергетического спектра в слоях InGaN (рис. 6, b) и позволяет объяснить наблюдаемое изменение в поведении электролюминесценции. Повышение структурного качества слоев InGaN, выращенных с использованием прерываний роста, уменьшение плотности островков и улучшение транспорта носителей в таких слоях приводит к быстрому заселению со-

стояний оставшихся островков, что вызывает резкий коротковолновый сдвиг линии излучения с ростом тока и значительное увеличение EQE в области малых величин токов ( $I < 5\text{--}20\text{ мА}$  для различных образцов). При дальнейшем увеличении тока происходит полное заполнение состояний островков и за счет эффективного транспорта увеличивается доля носителей, попадающих в области дислокаций, прорастающих из буферного слоя, что приводит к падению EQE с ростом тока. Слабая зависимость положения максимума излучения от тока в этой области токов также свидетельствует об улучшении общей однородности распределения атомов индия в слоях InGaN.

#### 4. Заключение

Таким образом, проведенные исследования показали, что прерывания роста тонких слоев InGaN в атмосфере водорода оказывают влияние на формирование локальных, обогащенных атомами In областей, что определяет структурные и оптические свойства гетероструктур InGaN/GaN и светодиодов на их основе.

Авторы благодарны С.Ю. Карпову (компания STR Group) за плодотворные обсуждения.

Работа выполнена в рамках Государственного контракта № 02.523.12.3017 от 14 августа 2008 г.; проекта „Технология создания монолитного полихромного инжекционного источника белого света на основе квантово-размерных гетероструктур“ Федерального агентства по образованию; грантов РФФИ № 09-02-12449-офи\_м, 08-02-01344-а, 10-02-01044-а и программы фундаментальных исследований президиума РАН № 27 „Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов“.

## Список литературы

- [1] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh. Appl. Phys. Lett., **76** (12), 8189 (1994).
- [2] W.V. Lundin, A.V. Sakharov, V.A. Semenov, A.S. Usikov, M.V. Baidakova, I.L. Krestnikov, N.N. Ledentsov. Proc. 7th Symp. „Nanostructures: Physics and Technology“ (St. Petersburg, Russia, June 14–18, 1999) p. 485.
- [3] 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. Hoffman, D. Bimberg. Proc. IWN2000 (Nagoya, Sept. 24–27, 2000).
- [4] 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).
- [5] W. Liu, S.J. Chua, X.H. Zhang, J. Zhang. Appl. Phys. Lett., **83**, 914 (2003).
- [6] 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**, 6473D (2007).
- [7] D. Gerthsen, E. Hahn, B. Neubauer, A. Rosenauer, O. Schon, M. Heuken, A. Rizzi. Phys. Status Solidi, **177**, 145 (2000).
- [8] Seung-Kyu Choi, Jae-Min Jang, Sung-Hak Yi, Jung-A Kim, Woo-Gwang Jung. Proc. SPIE, **6479**, 64791F (2007).
- [9] J. Bai, Q. Wang, T. Wang, A.G. Cullis, P.J. Parbrook. J. Appl. Phys. Lett., **105**, 053 505 (2009).
- [10] 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., **8** (12), 2099 (2002).
- [11] Н.В. Кръжановская, В.В. Лундин, А.Е. Николаев, А.Ф. Цацульников, А.В. Сахаров, М.М. Павлов, Н.А. Черкашин, М.Д. Нютч, Г.А. Вальковский, М.А. Яговкина, С.О. Усов. ФТП, **44** (6), 857 (2010).
- [12] S.Yu. Karpov, N.I. Podolskaya, I.A. Zhmakin, A.I. Zhmakin. Phys. Rev. B, **70**, 235 203 (2004).

Редактор Т.А. Полянская

## Effect of hydrogen on local phase separation in thin InGaN layers and LED properties

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>, V.S. Sizov<sup>\*,+</sup>, S.O. Usov<sup>\*,+</sup>, Yu.G. Musikhin<sup>\*</sup>, D. Gerthsen<sup>×</sup>

<sup>\*</sup> Ioffe Physicotechnical Institute,

Russian Academy of Sciences,

194021 St. Petersburg, Russia

<sup>+</sup> Submicron Heterostructures for Microelectronics

Research & Engineering Center,

Russian Academy of Sciences,

194021 St. Petersburg, Russia

<sup>×</sup> Laboratorium für Elektronenmikroskopie,

Universität (TH) Karlsruhe,

D-76128 Karlsruhe, Deutschland

**Abstract** Effect of the admixing of hydrogen during growth of thin ( $\sim 2-3$  nm) InGaN layers on their structural properties of the LED structures containing in active region InGaN/GaN heterostructures was investigated. Besides decrease in average In content change in the local phase separation in the InGaN layers was revealed. Admixing of hydrogen during growth of the InGaN layers initially suppresses local separation. Admixing of hydrogen during growth interruptions after deposition of the InGaN layer leads to the decreasing of sizes of the local In-rich areas and some increase in the maximal local In content in these areas.