

Особенности пространственного распределения In в эпитаксиальных слоях InGaN, выращенных молекулярно-пучковой эпитаксией с плазменной активацией

© В.Н. Жмерик[¶], А.М. Мизеров, Т.В. Шубина, Д.С. Плотников, М.В. Загорянская, М.А. Яговкина, Я.В. Домрачева, А.А. Ситникова, С.В. Иванов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 25 сентября 2007 г. Принята к печати 17 октября 2007 г.)

Исследованы процессы, ведущие к формированию пространственно неоднородного распределения In в слоях $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ с $x = 0-0.6$, выращенных молекулярно-пучковой эпитаксией с плазменной активацией азота при относительно низких температурах роста ($590-630^\circ\text{C}$). Обнаружено, что при небольших значениях $x < 0.1$ рост происходит псевдоморфно (по крайней мере до толщины 70 нм), и эти слои характеризуются высокой однородностью распределения In, что подтверждает их термодинамическую стабильность. При повышении x до ~ 0.3 наблюдаются признаки неоднородного распределения In, что связывается с релаксацией механических напряжений, облегчающей развитие фазового распада. Показано, что слои с более неоднородным распределением In имеют более интенсивную фотолюминесценцию в области энергий 2.0–2.5 эВ. Для слоев с $x \approx 0.6$ наблюдается полный фазовый распад с образованием нескольких фаз с широким спектром составов, включая область вблизи бинарного соединения InN.

PACS: 81.40.Tv, 81.05.Ee, 81.15.Gh

1. Введение

За последнее десятилетие массовое производство светоизлучающих и лазерных диодов на основе широкозонных соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{N}$ стало важным сегментом полупроводниковой промышленности. Считается, что ключевую роль в быстром развитии технологий этих приборов сыграли уникальные свойства наногетероструктур $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$, используемых в активной области лазеров. Эти свойства связаны прежде всего с существованием в соединении InGaN эффекта локализации носителей заряда, возникающего вследствие пространственно неоднородного распределения содержания In в слоях (агрегации In) относительно среднего содержания In (x) [1]. Происходящее при этом развитие потенциального рельефа ограничивает латеральный транспорт неравновесных носителей заряда, что приводит к возрастанию эффективности излучательной рекомбинации в приборных структурах даже при относительно высокой плотности прорастающих дислокаций (до $\sim 10^9 \text{ см}^{-2}$), являющихся центрами безызлучательной рекомбинации.

В настоящее время промышленные светоизлучающие диоды на основе $\text{A}^{\text{III}}\text{N}$ выпускаются с максимальной рабочей длиной волны излучения (λ_{max}) до 525 нм [2]. Хотя в литературе сообщалось об изготовлении опытных образцов диодов с $\lambda_{\text{max}} = 645$ нм, однако эти приборы имели существенно меньшие значения квантовой эффективности и выходной оптической мощности [3,4]. Для промышленных лазерных диодов значение λ_{max} составляет 440 нм, а для лучших лабораторных образцов ее значение достигает 485 нм [5]. Таким образом, приведенные значения λ_{max} для светоизлучающих и лазерных

диодов лежат существенно ниже потенциально возможного, которое для приборов на основе $\text{A}^{\text{III}}\text{N}$ лежит в инфракрасной области спектра с $\lambda \approx 1800$ нм.

Для расширения диапазона эффективной работы диодов в длинноволновую область спектра ($\lambda > 525$ нм) необходимо использование соединений $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ с повышенным содержанием In ($x > 0.20$). Существенной особенностью этих слоев является усиление пространственной неоднородности распределения In с возрастанием x . Это обусловлено развитием целого ряда процессов, среди которых в первую очередь необходимо отметить явление фазового распада (ФР) твердых растворов InGaN, а также процессы поверхностной и объемной сегрегации In; аккумуляцию In на различных дефектах, включая дислокации, межзеренные границы, кластеры металлического In и др. Недостаточное понимание и плохой контроль этих процессов приводят к формированию сильнодефектной кластерной структуры InGaN с низкой эффективностью излучательной рекомбинации. Поэтому в настоящее время актуальной задачей является получение не только материалов с заданным значением x , но и управление пространственным распределением In, включая разработку методов формирования в широком диапазоне x когерентных (бездефектных) кластеров InGaN с контролируемым размером и повышенным содержанием In относительно матрицы.

Основное внимание в проводившихся теоретических и экспериментальных исследованиях неоднородного распределения In в InGaN было привлечено к изучению ФР. В результате были построены термодинамические фазовые диаграммы, определяющие области несмешиваемости слоев InGaN в зависимости от температуры роста и механических напряжений в случае гетеро-

[¶] E-mail: jmerik@pls.ioffe.ru

эпитаксиального роста на барьерных или буферных слоях [6–9]. Было обнаружено, что возникающие в системе InGaN/GaN сжимающие напряжения приводят к существенному смещению зоны несовместимости в область больших x . При этом необходимо учитывать, что процессы релаксации напряжений в соединениях $A^{III}N$ сильно отличаются от аналогичных процессов в других полупроводниковых соединениях [10]. Также в ряде работ демонстрировалось сильное влияние кинетических факторов эпитаксиального роста на развитие ФР. Например, в работе R. Singh et al. [7] ограничение развития процессов ФР (вплоть до его полного подавления) при снижении температуры подложки (T_s) объяснялось происходящим при этом сильным уменьшением поверхностной подвижности атомов растущего слоя.

Для роста слоев InGaN и наногетероструктур на их основе наиболее часто используются методы газовой эпитаксии из металлорганических (ГФЭ МО) или хлоргидридных соединений. Несколько меньшее распространение получила технология молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) с использованием для получения химически активного азота или плазменной активации молекулярного азота (МПЭ ПА), или высокотемпературного крекинга аммиака (NH_3 -МПЭ). Необходимо отметить, что для роста слоев InGaN с помощью газовой технологии используются значительно более высокие значения температуры подложки $T_s > 750^\circ C$, чем при МПЭ ($T_s < 650^\circ C$). Поэтому с учетом кинетических особенностей роста InGaN это должно приводить к существенной разнице в пространственном распределении In в слоях, выращенных этими технологиями.

В настоящее время лучшие параметры оптоэлектронных приборов на основе InGaN достигнуты с использованием ГФЭ МО и максимальные значения x не превышают 0.2. В отношении приборов на основе $In_xGa_{1-x}N$ с более высоким значением x (и соответственно более длинноволновых) пока ни одна технология не демонстрирует удовлетворительных результатов, и поэтому однозначного выбора наилучшей технологии для этой области составов не существует. Отметим также, что лучшие результаты по эпитаксиальному росту InN в настоящее время получены с использованием низкотемпературной МПЭ ПА [11].

В большинстве работ, посвященных пространственному распределению In в InGaN, исследовались эпитаксиальные слои, выращенные с помощью ГФЭ МО [12–14], а работ с использованием МПЭ опубликовано сравнительно немного [15]. Более того, в известных нам работах по росту слоев InGaN методом МПЭ использовались относительно низкие значения $T_s < 590^\circ C$, а слои, выращенные при более высоких температурах, практически не исследовались, хотя, как нами уже было показано в работе [16], это может приводить к существенному усилению интенсивности наблюдаемой фотолуминесценции.

В данной работе исследовались основные процессы, определяющие пространственное распределение In в

слоях InGaN с различным содержанием In ($x < 0.6$), выращенных методом МПЭ ПА при температурах роста 590 – $630^\circ C$. Специально исследовалась взаимосвязь между пространственным распределением In в слоях и их оптическими свойствами.

2. Эксперимент

Слои InGaN были выращены на установке МПЭ ПА Compact 21T (Riber, Франция) на подложках $c-Al_2O_3$ с буферным слоем GaN, как уже подробно описывалось в [16]. Основные параметры процесса роста исследованных образцов приведены в таблице. Для оценки абсолютных потоков ростовых элементов, поступающих на подложку, нами использовались значения максимально достижимых скоростей роста бинарных соединений GaN и InN при относительно низких значениях T_s , равных 680 и $480^\circ C$ соответственно. При этом для определения потоков атомов III группы использовались данные ростовых процессов, проводившихся в азотобогащенных, а для определения потока активированного азота — в металлообогащенных условиях. Буферные слои GaN толщиной от 0.2 до 1.2 мкм были выращены на этой же установке, непосредственно перед ростом InGaN, при $T_s = 700^\circ C$ и стехиометрических условиях с близким к единичному отношению потоков Ga и активированного азота ($F_{Ga}/F_{N^*} \leq 1.1$), что обеспечивало двумерный (2D) механизм роста и планарную поверхность слоя [17]. В случае роста образца с196 (см. таблицу) использовался так называемый темплейт — c -сапфировая подложка со слоем GaN толщиной 3 мкм, выращенным ГФЭ МО. В случае роста слоя с147 на стандартном буферном слое GaN (МПЭ ПА) выращивался дополнительный метаморфный буферный слой $In_xGa_{1-x}N$ толщиной 100 нм с плавно возрастающим содержанием In до $x = 0.6$.

Для измерений T_s использовался инфракрасный пирометр Micron M680, который позволял определить, что в центре подложки (использовались четверти от подложек с диаметром 50.7 мм) значение T_s на 20 – $30^\circ C$ меньше значений вблизи краев подложки. Характеризация процессов роста и свойств слоев InGaN проводилась с помощью методов дифракции отраженных быстрых электронов (ДОБЭ) с энергией пучка до 30 кэВ и лазерной интерферометрии (ЛИ) на длине волны 660 нм. Использование данной комбинации методов в рамках разработанного нами ранее комплексного подхода позволяет изучать особенности кинетики роста InGaN, включая непосредственное определение скорости роста эпитаксиальных слоев InGaN, их среднего состава и эффективности встраивания In [16]. Для исследования морфологии и структуры образцов использовались растровая (РЭМ) и просвечивающая (ПЭМ) электронная микроскопия, а также атомно-силовая микроскопия (АСМ). При измерениях методом ПЭМ применялась селективная угловая дифракция. Для определения x применялся локальный метод рентгеноспектрального

Параметры роста эпитаксиальных слоев InGaN

Образец	T_s	Поток F_{Ga} , мкм/ч	Поток F_{In} , мкм/ч	ВЧ мощность, Вт	Поток азота F_{N^*} , мкм/ч	Толщина буферного слоя GaN, выращенного методом МПЭ ПА, мкм	Толщина InGaN, нм
c196	630	0.13	0.43	130	0.36	0.2	70
c186	630	0.12	0.44	130	0.36	1.2	160
c187	630	0.12	0.44	130	0.36	1.2	60
c147	590	0.15	0.50	180	0.71	1.0	180

микроанализа (РСМА) с энергией пучка электронов 4 кэВ, глубина проникновения которого в InGaN составляет около 50 нм [18]. Измерения спектров микрокатодolumинесценции (КЛ) проводились при энергиях электронов до 5 кэВ с пространственным разрешением ~ 1 мкм. Также применялись рентгенодифракционный анализ (РДА) кривых качания ω и $\theta-2\theta$ симметричного пика отражения (0002), а также измерение спектров фотолуминесценции (ФЛ) и возбуждения ФЛ (ВФЛ) в широком температурном диапазоне (25–300 К) с использованием He–Cd-лазера с $\lambda = 325$ нм и мощностью 10 мВт. Для измерений спектров ФЛ в инфракрасном (ИК) диапазоне использовался лазерный InGaAs-диод с $\lambda = 809$ нм.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Слой $In_xGa_{1-x}N$ с низким содержанием In ($x \approx 0.1$)

Измерения содержания In в различных точках поверхности образца c196 с помощью метода РСМА обнаружили значения $x = 0.08-0.11$, которые плавно изменялись в соответствии с градиентом T_s по подложке, но на характерных расстояниях в несколько микрон разброс значений x соответствовал точности его определения (± 0.005). Согласно данным РДА, рефлекс (0002) данного образца характеризовался симметричной формой

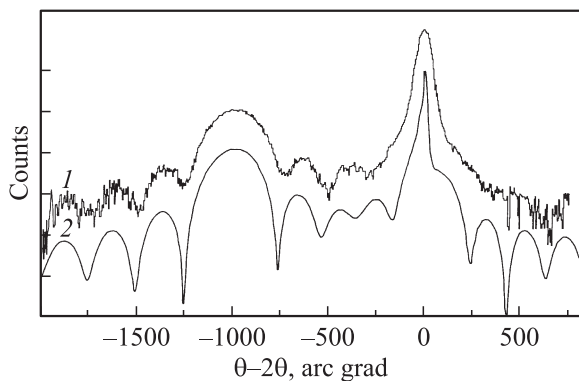


Рис. 1. $\theta-2\theta$ -кривые качания РДА слоя $In_xGa_{1-x}N$ толщиной 70 нм, выращенного на GaN-темплейте (c196): 1 — эксперимент, 2 — результаты моделирования в предположении псевдоморфного роста слоя с $x = 0.10$ и толщиной 70 нм.

$\theta-2\theta$ -кривой с полушириной $218''$, а для ω -кривой полуширина составляла $345''$, что позволяет говорить о высоком структурном совершенстве слоя. Поскольку симметричная форма $\theta-2\theta$ -кривой свидетельствует о незначительной релаксации напряжений в слое, оценка содержания In по положению максимума этой кривой проводилась в предположении псевдоморфного роста InGaN. Согласно этой оценке значение $x = 0.10$ [19]. На рис. 1 приводятся две $\theta-2\theta$ -кривые, одна из которых с хорошо различимыми интерференционными максимумами получена экспериментально, а вторая рассчитана для слоя с $x = 0.1$ и толщиной 70 нм, независимо измеренной с помощью ПЭМ.

Исследования морфологии слоя c196 с помощью РЭМ (рис. 2, а), АСМ и ПЭМ показали, что данный образец имеет атомарно-гладкую поверхность (со среднеквадратичным отклонением ~ 1 монослоя в пределах поля 200×200 нм) и однородный контраст изображения поперечного скола, как показано на рис. 2, б. Это согласуется с наблюдением линейчатой картины ДОБЭ на протяжении всего роста слоя c196. Однако в некоторых точках образца наблюдались микродефекты — ямки диаметром ~ 1 мкм, плотность которых была невысокой и составляла $\sim 10^7$ см $^{-2}$. Измерения характеристик КЛ в различных точках поверхности образца показали, что этим дефектам соответствуют спектры, имеющие единственный широкий пик с энергией ~ 2.2 эВ (спектр 1 на рис. 3, а). В областях с атомарно-гладкой морфологией поверхности характерные спектры КЛ лежат при больших энергиях и представляют собой суперпозицию двух пиков с энергией максимумов 3.12 и 2.90 эВ, существенно отличающихся спектральной шириной (спектр 2). На рис. 3, б (кривая 2) приводятся спектры ФЛ этого образца, которые лежат практически в том же спектральном диапазоне. При $T = 25$ К высокоэнергетичный пик с энергией 3.22 эВ имеет полуширину ~ 50 мэВ, а линия с энергией максимума 2.9 эВ — на порядок большую ширину. Контраст коэффициента преломления света на границе сапфира и эпитаксиальной структуры InGaN/GaN приводит к появлению интерференционной картины длинноволновой части спектра ФЛ в области прозрачности эпитаксиальной пленки. Для выяснения природы обоих пиков был измерен спектр ВФЛ с энергией регистрации в области низкоэнергетичной полосы ФЛ, который представлен на рис. 3, б (кривая 2). Спектр демонстрирует отчетливо выраженный

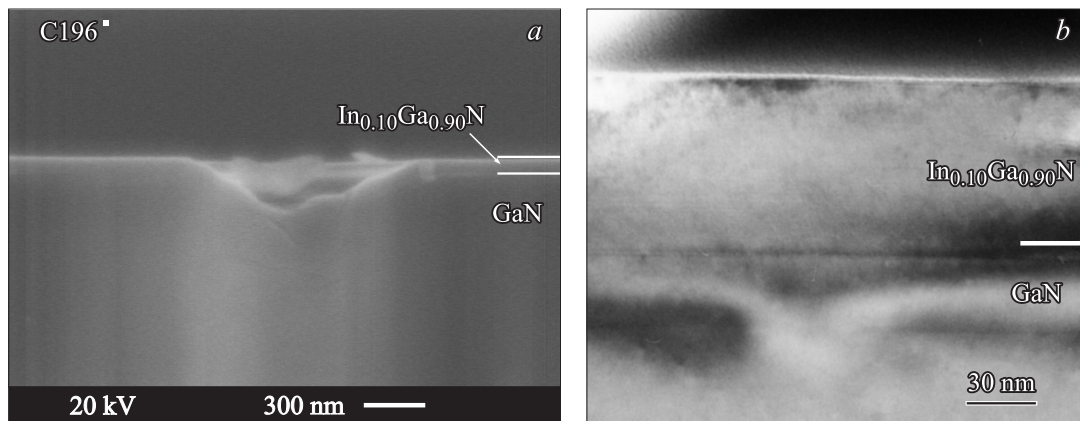


Рис. 2. Изображения скола слоя $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ толщиной 70 нм с $x = 0.10$ (с196), полученные с помощью РЭМ (а) и ПЭМ в отражении [0004] (b). На РЭМ-изображении присутствует характерный микродефект.

край поглощения, энергия которого составляет 3.28 эВ при 25 К. Незначительная затянутость края поглощения в область меньших энергий позволяет сделать вывод о слабой неоднородности слоя по составу. В области энергий < 3.2 эВ заметная плотность состояний отсутствует. Из представленных данных следует, что широкая линия в спектрах КЛ и ФЛ с энергией максимума 2.8–2.9 эВ соответствует излучательной рекомбинации с участием глубоких центров, в то время как более узкий пик (3.1–3.2 эВ) может быть, по-видимому, приписан краевой люминесценции, смещенной в сторону меньших энергий относительно края поглощения (стоксов сдвиг ФЛ) на ~ 60 –70 мэВ из-за локализации носителей в областях, обусловленных относительно слабой неоднородностью слоя по составу.

Таким образом, совокупность структурных и оптических данных свидетельствует об отсутствии в этом слое $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ (с196) явных признаков ФР и релаксации механических напряжений. Это соответствует теоретическим фазовым диаграммам несмешиваемости твердых растворов InGaN с учетом сжимающих напряжений [8]. Отметим, что отсутствие релаксации в данном слое согласуется со значением критической толщины, рассчитанным согласно модели Peole–Beap, которое для слоя $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ превышает 100 нм [20]. Наблюдавшийся во время роста данного слоя непрерывный двумерный рост согласуется с экспериментальными результатами других авторов по определению критических толщин и составов объемных слоев InGaN, соответствующих переходу от 2D к 3D росту, которые были получены при росте слоев различными технологиями, включая ГФЭ МО [10], NH_3 –МПЭ [21] и МПЭ ПА [22].

Несмотря на то что приведенные выше данные свидетельствуют об относительно высоком структурном совершенстве данного слоя $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ на уровне до нескольких нанометров, его оптические свойства позволяют предположить наличие еще более мелкомасштабной неоднородности слоя по составу, вызванной, веро-

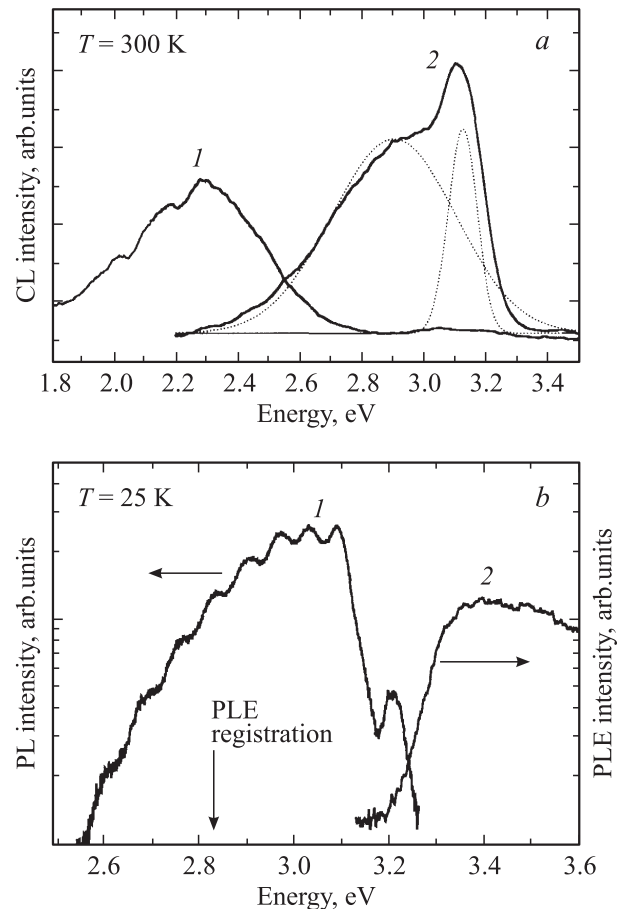


Рис. 3. а — спектры катодолуминесценции, измеренные в различных точках поверхности слоя $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ (с196): 1 — в области микродефекта, 2 — в точках поверхности с атомарно-гладкой морфологией (пунктирные линии — представление спектра в виде суперпозиции двух пиков в приближении Гаусса). б — спектры фотолюминесценции (1) и возбуждения фотолюминесценции (2) слоя $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ (с196).

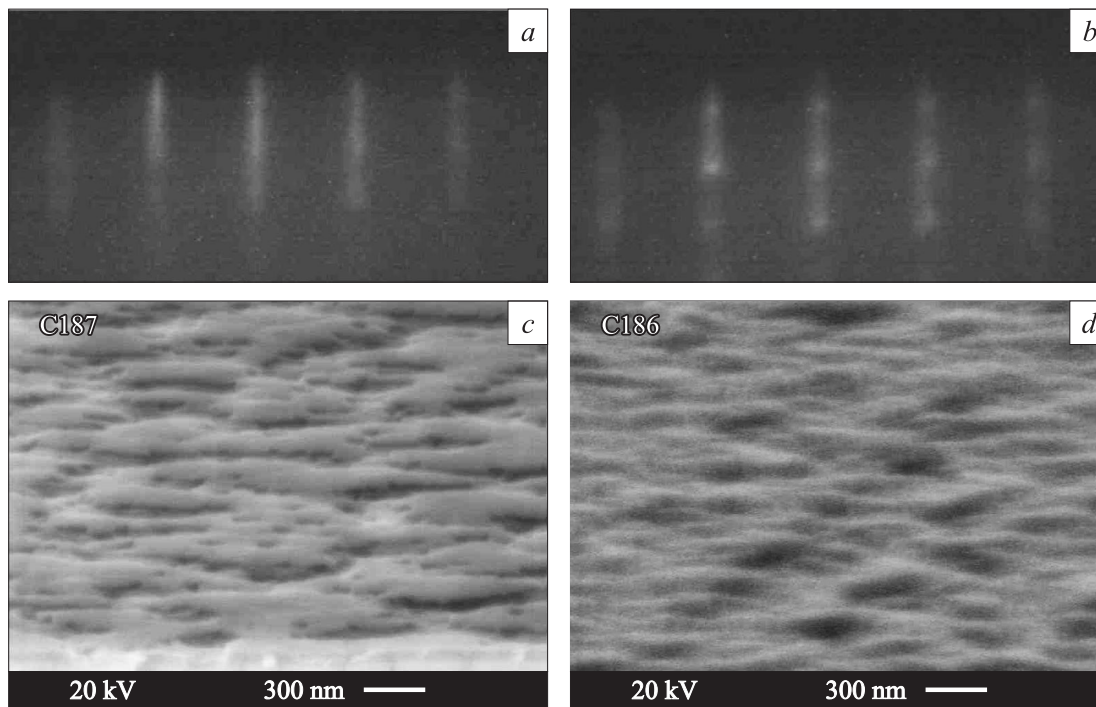


Рис. 4. Картины ДОБЭ- и РЭМ-изображения (*a, b* и *c, d* соответственно) поверхности слоев $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ с толщинами, нм: *a, c* — 60 (образец с187) и *b, d* — 160 (образец с186).

ятно, кластеризацией нескольких атомов In согласно модели, предложенной в [1].

3.2. Слои $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ со средним содержанием In ($x \approx 0.3$)

Использование в данной серии ростов в качестве подложек *c*-сапфира подтвердило сделанный нами в [16] предварительный вывод о большей эффективности встраивания In в растущий слой по сравнению со слоями, выращенными при тех же параметрах роста, но на темплейтах. В данной работе этот вывод подтверждается измерениями значений x методом РСМА, которые обнаружили более чем двукратное возрастание x в слоях с186, с187 по сравнению со слоем с196. Однако определенное этим методом для данных слоев значение $x = 0.24$ следует считать нижней оценкой. Причиной этого является блочная структура слоев $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ с характерным размером блоков в несколько сотен нанометров, что иллюстрируется на рис. 4. Наличие межблочных границ с шириной несколько десятков нанометров должно существенно влиять на регистрируемые сигналы характеристического излучения атомов Ga и In, поскольку меньшая толщина пленки в пределах этих границ обуславливает более глубокое проникновение электронного пучка в буферный слой GaN. Следовательно, при наличии развитых границ должно происходить возрастание сигнала от атомов Ga и измеряемое значение $x = 0.24$ оказывается меньше истинного.

С другой стороны, в использовавшемся нами в [16] *in-situ*-методе определения скорости роста и среднего состава слоев InGaN, основанном на оптической рефлексомерии, использовался сигнал, отраженный от плоских вершин блоков. В случае развитой блочной структуры слоев это приводит к использованию в расчетах несколько завышенной толщины слоя по сравнению с необходимым для точной оценки значением, усредненным по поверхности слоя с учетом межблочных границ и неровностей поверхности. В результате значение x оказывается больше реального, и значение $x = 0.35$, полученное из этих измерений, следует считать верхней оценкой среднего содержания In в слоях. Таким образом, для этих слоев можно принять значение $x = 0.30 \pm 0.05$, что свидетельствует о трехкратном увеличении встраивания In по сравнению с ростом слоев InGaN на темплейте GaN-ГФЭ МО.

Исследовавшиеся слои с186 и с187 выращивались при одинаковых технологических параметрах и отличались только продолжительностью роста, что позволило исследовать эффекты, связанные с релаксацией напряжений в слоях. Исследования морфологии слоев с помощью РЭМ показали, что эти слои имеют блочную структуру, которая претерпевает существенные изменения в процессе роста. В обоих слоях в течение первых ~ 50 нм наблюдается рост относительно крупных (до нескольких сотен нанометров) блоков, на вершинах которых реализуется 2D механизм роста с атомарно-гладкой поверхностью, о чем свидетельствует линейчатая картина ДОБЭ (рис. 4, *a*). Данный характер поверхности

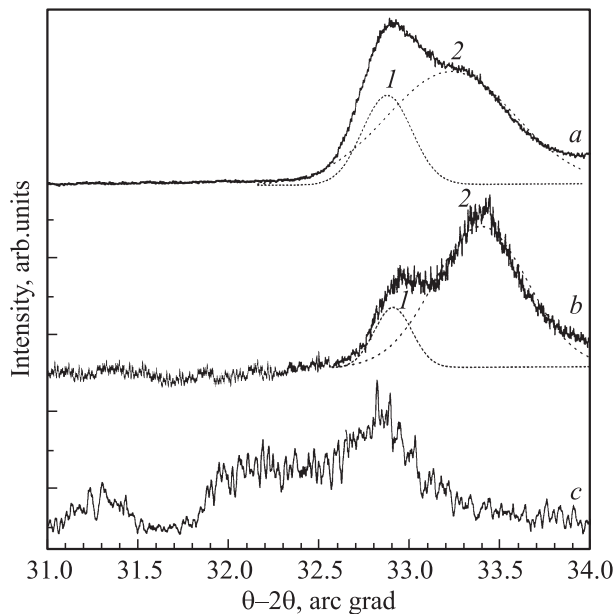


Рис. 5. θ - 2θ -кривые качания РДА для различных слоев $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$: *a* — $x = 0.3$, толщина 60 нм (с187), *b* — $x = 0.3$, толщина 160 нм (с186), *c* — $x = 0.6$, толщина 180 нм (с147). Пунктирные линии — представление кривых в виде суперпозиции двух пиков (1 и 2) в приближении Гаусса.

сохранялся в течение всего роста „тонкого“ слоя (с187) и в начале роста „толстого“ слоя (с186). В последнем случае после достижения слоем толщины 60–70 нм в течение нескольких минут, соответствующих росту 5–10 нм слоя, наблюдался переход к точечной картине ДОБЭ (рис. 4, *b*). По окончании роста „тонкого“ слоя блоки имели атомарно-гладкие террасообразные вершины с характерным латеральным размером 500–1000 нм и межблочными долинами шириной до 100 нм (рис. 4, *c*). „Толстый“ слой имел более развитую трехмерную морфологию поверхности и состоял из блоков со средним размером ≤ 100 нм (рис. 4, *d*).

На рис. 5 приводятся θ - 2θ -кривые РДА этих слоев, которые могут быть представлены через суперпозицию двух пиков. Положение пика 1 на рис. 5, *a* в двух приближениях нерелаксированного слоя (псевдоморфного роста) и полностью релаксированного слоя дает $x = 0.29$ и 0.48 соответственно. Относительно небольшая полуширина этого пика позволяет оценить толщину этого слоя 40 ± 5 нм в предположении $x = 0.29$. Положение пика 2 в предположении полной релаксации слоя соответствует содержанию In от $x = 0.20$ до 0.33 с максимумом при $x = 0.27$ (к сожалению, относительно большая полуширина этого пика не позволяет сделать более точные оценки). Важно также отметить, что интенсивность пика 1 в обоих слоях (с186 и с187) практически одинакова, а относительная интенсивность пика 2 в „толстом“ слое (с186) существенно возрастает по сравнению с „тонким“ слоем с187.

Вышеприведенные данные свидетельствуют о сложной зависимости морфологии слоя и процессов фазового распада (ФР) от релаксации механических напряжений в системе InGaN/GaN, которая протекает в несколько стадий. Можно предположить, что в начале роста InGaN-слоев происходит лишь частичная упругая релаксация напряжений через образование относительно крупных блоков (с латеральным размером сотни нм) с атомарно-гладкой поверхностью (с187). В этих блоках механические напряжения практически сохраняются до достижения слоем толщины 60–70 нм, после чего наступает сильная пластическая релаксация напряжений в блоках, сопровождаемая также переходом к трехмерному механизму роста с характерным размером неровностей поверхности на уровне нескольких десятков нанометров (с186).

Сильное влияние релаксации напряжений на морфологию поверхности InGaN слоев может быть вызвано несколькими причинами. Во-первых, необходимо учитывать влияние напряжений в слое на стехиометрические условия его роста. Поскольку, согласно термодинамическим представлениям [23], упругие напряжения ослабляют энергию связи за счет уменьшения свободной энергии Гиббса на величину, пропорциональную $(\Delta a/a)^2$, в условиях роста InGaN/GaN вблизи In-Ga-ликвидуса это приводит к увеличению равновесного давления азота над InGaN, другими словами, увеличению десорбции азота. Релаксация напряжений „выключает“ это дополнительное переиспарение азота, и падающий поток азота становится избыточным. Таким образом, можно предположить реализацию слегка A^{III} -обогащенных условий в течение псевдоморфного роста тонкого слоя и начальных ~ 50 нм толстого слоя, и переход к N-обогащенным условиям после релаксации напряжений. Таким образом, наблюдавшийся нами переход от линейчатой к точечной картине ДОБЭ (рис. 4, *c*) можно объяснить изменением металлообогащенных условий роста на N-обогащенные, приводящим в случае МПЭ ПА соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{N}$ к росту слоев с планарной или колончатой морфологией соответственно [24]. В этом смысле морфология поверхности служит индикатором релаксации напряжений.

Кроме того, с кинетической точки зрения более планарный рост напряженных слоев InGaN/GaN можно объяснить повышенной поверхностной подвижностью адатомов в результате снижения высоты энергетических барьеров поверхностной диффузии в случае реализующихся в данной системе сжимающих напряжений, как теоретически было описано в [25].

Наблюдающееся уширение пика РДА в „толстом“ слое с186 по сравнению с „тонким“ слоем с187 свидетельствует как о возрастающей по мере роста дефектности слоев, так и о повышении неоднородности распределения In, т. е. об образовании кластеров InGaN с различным составом. В качестве причин кластерообразования в слое с186 в первую очередь следует рассматривать ФР, возможность развития которого следует из термодинамической неустойчивости $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ с $x \approx 0.3$ в

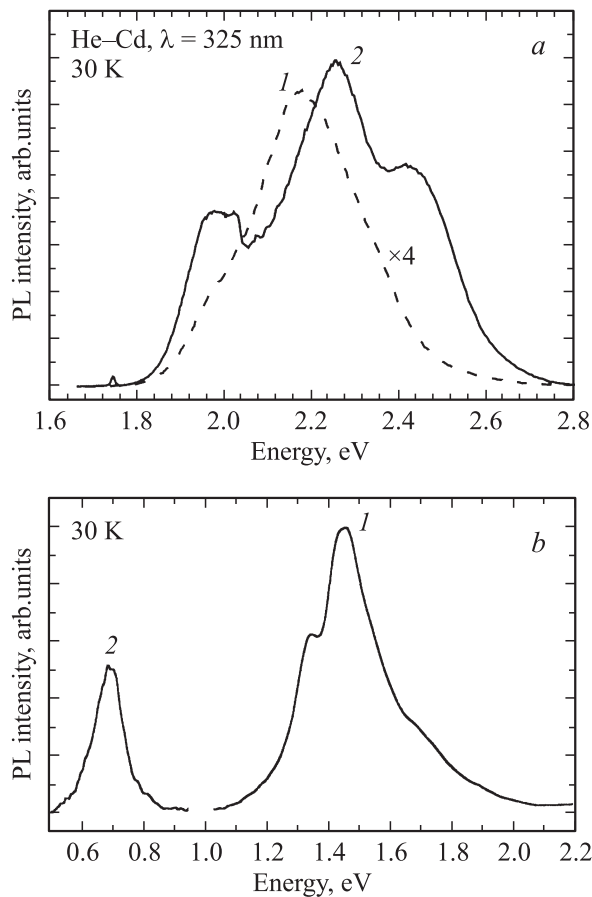


Рис. 6. *a* — низкотемпературные (30 К) спектры фотолюминесценции слоев $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$, выращенных при одинаковых условиях и с толщинами 60 нм (с187) — 1 и 160 нм (с186) — 2. *b* — спектры фотолюминесценции слоя $\text{In}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ (с147), измеренные при возбуждении с помощью He-Cd-лазера (1) или InGaAs-лазера (2).

условиях, когда за счет релаксации снижаются сжимающие упругие напряжения, ограничивающие развитие ФР. Однако для данного слоя нельзя утверждать о сильном развитии ФР, поскольку в $\theta-2\theta$ -кривой РДА отсутствует характерный пик в области бинарного InN — конечной точки ФР. Это, вероятно, обусловлено кинетическими ограничениями достижения распадающимся раствором термодинамически стабильных фаз InGaN из-за относительно небольших температур роста ($T_s = 630^\circ\text{C}$). Таким образом, в данном случае следует говорить о начальном или слабом развитии ФР, который сопровождается лишь усилением неоднородности состава в растущем слое InGaN.

Исследования оптических свойств слоев с различной толщиной обнаружили существенные различия в форме и интенсивности спектров ФЛ и КЛ этих слоев в спектральной области 1.9–2.6 эВ (480–650 нм). Во-первых, как показано на рис. 6, *a*, в то время как в спектре ФЛ „тонкого“ слоя (с187) наблюдается только один основной пик (спектр 1) с энергией максимума 2.16 эВ,

„толстый“ слой имеет несколько пиков с энергиями 1.96, 2.24 и 2.42 эВ (спектр 2), что подтверждает выводы РДА о более неоднородном распределении In в этом слое. Можно предположить, что данным пикам отвечают кластеры InGaN с различным относительным содержанием In (по отношению к окружающей матрице) и размером. Во-вторых, толстый слой характеризуется более чем на порядок большей интенсивностью интегральной ФЛ по сравнению с тонким слоем. Это, на наш взгляд, можно объяснить эффективной локализацией носителей в когерентных кластерах InGaN, обогащенных In, образование которых дополнительно стимулируется 3D ростом в N-обогащенных условиях.

3.3. Слои $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ с высоким содержанием In ($x \approx 0.6$)

Для роста слоя с максимальным в этой серии содержанием In (с147) использовались относительно низкие значения $T_s = 590^\circ\text{C}$ (см. таблицу), что должно приводить к увеличению вхождения In в растущий слой [16]. Действительно, содержание In в этом слое, определенное с помощью лазерной интерферометрии, составило $x = 0.6 \pm 0.1$. Это же значение x было определено и методом РСМА. Исследования морфологии слоя показали, что данный слой, так же как и описанные выше слои, имел блочную структуру со средним размером блоков 100–200 нм, которые имели относительно плоские вершины. Кроме того, зондовыми методами были выявлены крупномасштабные (3–4 мкм) неоднородности в распре-

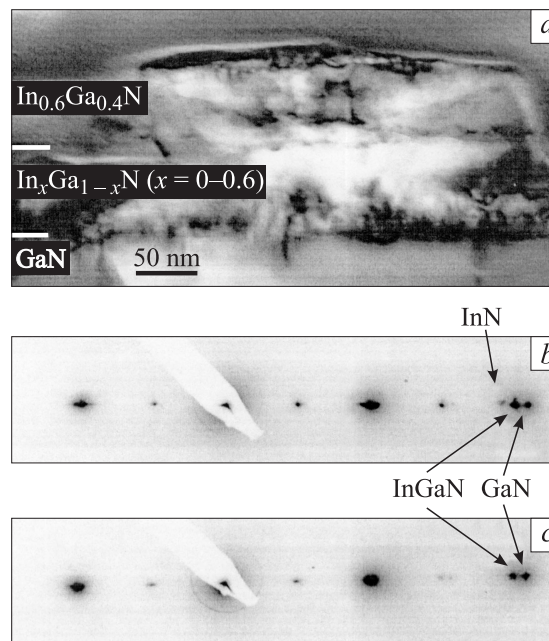


Рис. 7. *a* — ПЭМ-изображение в отражении [0004] для структуры $\text{In}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}/\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0-0.6$)/GaN (с147) и картины селективной угловой дифракции, измеренные для основного слоя $\text{In}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ (*b*) и буферного метаморфного слоя (*c*).

делении In по поверхности слоя. В данных областях наблюдалось обогащение индием.

На рис. 5, *c* приводится $\theta-2\theta$ -кривая РДА этого слоя, которая свидетельствует о существовании различных фаз InGaN, включая широкую полосу в области средних составов $x = 0.45-0.65$ (оценка в предположении полной релаксации) и твердый раствор в области бинарного InN. Последнее наблюдение прямо свидетельствует о сильном развитии процесса ФР. Это явление было подтверждено данными ПЭМ, которые не только выявили на изображениях поперечных сколов образца сильный контраст, соответствующий различным кластерным образованиям $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (рис. 7, *a*), но и обнаружили на картине селективной угловой дифракции дополнительные рефлексы, характерные для фазы InN (рис. 7, *b*, *c*) [22].

И наконец, измерения спектров ФЛ данного слоя (рис. 6, *b*) обнаружили в каждой точке измерений наличие двух пиков 1 и 2 в различных спектральных областях — первый вблизи границы видимого спектра $\lambda = 700-900$, а второй в инфракрасной области с $\lambda = 1700-1800$ нм. Поскольку пик 2 обычно наблюдается в спектрах ФЛ бинарного соединения InN, его обнаружение может рассматриваться, как дополнительное свидетельство близкого к завершению ФР в слое. Однако интенсивность обоих пиков существенно меньше интенсивности ФЛ, наблюдавшейся в слоях с малым и средним содержанием In.

4. Заключение

В результате проведенных исследований были установлены особенности формирования пространственно неоднородного распределения In в слоях $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ с различным содержанием In ($x = 0.1-0.6$), выращенных МПЭ ПА при относительно низких температурах роста ($590-630^\circ\text{C}$).

Установлено, что при низком содержании In ($x \approx 0.1$) рост слоев происходит псевдоморфно (по крайней мере до толщины 70 нм) и эти слои характеризуются высокой однородностью морфологии на нано- и микроуровне, что подтверждает их термодинамическую стабильность. При этом измерения спектров ФЛ и КЛ слоев свидетельствуют об образовании локализованных состояний вблизи края запрещенной зоны и формировании глубоких уровней дефектов с существенно меньшей концентрацией.

В слоях со средним значением $x \approx 0.3$ наблюдаются признаки неоднородного распределения In, что связывается с релаксацией механических напряжений и началом ФР. Обнаружено, что релаксация слоев протекает через несколько стадий с образованием в начале роста блочной структуры слоя с латеральным размером блоков до 1000 нм, которые имеют атомарно-гладкую поверхность. После достижения толщины слоя 50–70 нм происходит переход от планарной к трехмерной поверхности вершин блоков и уменьшение ха-

рактерного размера блоков. Это связывается нами с изменением стехиометрических условий роста от $\text{A}^{\text{III}}\text{-N}$ -обогащенным за счет резкого снижения переиспарения N из InGaN после релаксации сжимающих упругих напряжений. Кроме того, наблюдение планарной поверхности в начале роста может быть связано со сжимающим характером напряжений в системе InGaN/GaN, приводящих к повышению поверхностной подвижности адатомов. Показано, что слои с более неоднородным распределением In имеют более интенсивную ФЛ в области энергий 2.0–2.2 эВ. Однако отсутствие в этих слоях признаков образования фазы с составом вблизи бинарного InN говорит о неполном ФР, что вследствие низких температур роста, по-видимому, обусловлено влиянием кинетических ограничений на развитие этого процесса.

Для слоев с большим значением $x \approx 0.6$ можно утверждать о практически полном ФР с образованием в том числе фазы с составом вблизи InN, что подтверждалось наблюдением двух пиков как в РДА (один в области бинарного InN), так и в ФЛ (один пик находится вблизи границы видимого спектра $\lambda = 700-900$ нм, а второй — в инфракрасной области с $\lambda = 1700-1800$ нм).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 05-02-16934, 06-02-17306, 07-02-12233-офи) и Программы фундаментальных исследований президиума РАН „Квантовые наноструктуры“.

Список литературы

- [1] S.F. Chichibu, A. Uedono, T. Onuma, B.A. Haskell, A. Chakraborty, T. Koyama, P.T. Fini, S. Keller, S.P. Denbaars, J.S. Speck, U.K. Mishra, S. Nakamura, S. Yamacuchi, S. Kamiyama, H. Amano, I. Akasaki, J. Han, T. Sota. *Nature Mater.*, **5**, 810 (2006).
- [2] C. Wetzel, T. Detchprohm. *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.*, **10**, 2 (2005).
- [3] M. Yamada, Y. Narukawa, T. Mukai. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, L246 (2002).
- [4] A. Kikuchi, M. Tada, K. Miwa, K. Kishino. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43** (12A), L1524 (2004).
- [5] O.H. Ham, K.H. Ha, S.N. Lee, H.Y. Ryu, T. Jang, J.K. Son, H.S. Paek, Y.J. Sung, K.S. Kim, H.G. Kim, S.H. Chae, Y.H. Kim, K.K. Choi, J.H. Chae, T. Sakong, Y.J. Park. *Proc. Int. Workshop on Nitride Semicond. 2006* (Kyoto, Japan, 2006) p. 70.
- [6] I. Ho, G.B. Stringfellow. *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 2701 (1996).
- [7] R. Singh, D. Doppalapudi, T.D. Moustakas, L.T. Romano. *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 1089 (1997).
- [8] S.Y. Karpov. *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.*, **3**, 16 (1998).
- [9] M. Rao, D. Kim, S. Mahajan. *Appl. Phys. Lett.*, **85** (11), 1961 (2004).
- [10] C.A. Parker, J.C. Roberts, S.M. Bedair, M.J. Reed, S.X. Liu, N.A. El-Masry. *Appl. Phys. Lett.*, **75** (18), 2776 (1999).
- [11] X. Wang, S.B. Che, Y. Ishitani, A. Yoshikawa. *J. Appl. Phys.*, **99**, 073 512 (2006).

- [12] Y.T. Moon, D.J. Kim, J.S. Park, J.T. Oh, J.M. Lee, Y.W. Ok, H. Kim, S.J. Park. *Appl. Phys. Lett.*, **79** (5), 599 (2001).
- [13] S. Pereira, M.R. Coreia, E. Pereira, C. Trager-Cowan, F. Sweeney, K.P. O'Donnell, E. Alves, N. Franco, A.D. Sequeira. *Appl. Phys. Lett.*, **80** (1), 3913 (2002).
- [14] S.W. Feng, T.Y. Tang, Y.C. Lu, S.J. Liu, E.C. Lin, C.C. Yang, K.J. Ma, C.H. Shen, L.C. Chen, K.H. Kim, J.Y. Lin, H.X. Jiang. *J. Appl. Phys.*, **95** (10), 5388 (2004).
- [15] F.B. Naranjo, M.A. Sanchez-Garcia, F. Calle, E. Calleja, B. Jenichen, K.H. Ploog. *Appl. Phys. Lett.*, **80** (2), 231 (2002).
- [16] S.V. Ivanov, V.N. Jmerik, T.V. Shubina, S.B. Listoshin, A.M. Mizerov, A.A. Sitnikova, M.H. Kim, M. Koike, B.J. Kim, P.S. Kop'ev. *J. Cryst. Growth*, **301–301**, 465 (2007).
- [17] В.Н. Жмерик, А.М. Мизеров, Т.В. Шубина, С.Б. Листошин, С.В. Иванов. *Письма ЖТФ*, **33** (8), 36 (2007).
- [18] Ya.V. Domracheva, L.A. Bakaleinikov, E.Yu. Flegontova, T.B. Popova, M.V. Zamoryanskaya. *Proc. EMAS 2007 10th European Workshop on Modern Developments and Applications in Microbeam Analysis* (Antwerp, Belgium, 2007).
- [19] K.P. O'Donnell, J.F.W. Mosselmanns, R.W. Martin, S. Pereira, M.E. White. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **13**, 6977 (2001).
- [20] R. People, J.C. Bean. *Appl. Phys. Lett.*, **47**, 322 (1985).
- [21] N. Grandjean, B. Damilano, J. Massies. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **13**, 6945 (2001).
- [22] C. Adelman, J. Simon, G. Feuillet, N.T. Pelekanos, B. Daudin, G. Fishman. *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 1570 (2000).
- [23] S.V. Ivanov, P.D. Altukhov, T.S. Argunova, A.A. Bakun, A.A. Boudza, V.V. Chaldyshev, Yu.A. Kovalenko, P.S. Kop'ev, R.N. Kutt, B.Ya. Meltser, S.S. Ruvimov, S.V. Shaposhnikov, L.M. Sorokin, V.M. Ustinov. *Semicond. Sci. Technol.*, **8**, 347 (1993).
- [24] J. Neugebauer, T. Zywietz, M. Scheffler. *J. Northrup. Appl. Surf. Sci.*, **159–160**, 355 (2000).
- [25] M. Shroeder, D.E. Wolf. *Surf. Sci.*, **375**, 129 (1997).

Редактор Т.А. Полянская

Peculiarities of the spatial distribution of indium in InGaN epitaxial layers grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy

V.N. Jmerik, A.M. Mizerov, T.V. Shubina, D.S. Plotnikov, M.V. Zamoryanskaya, M.A. Yagovkina, Ya.V. Domracheva, A.A. Sitnikova, S.V. Ivanov

loffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Peculiarities of spatial distribution of In in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ epitaxial layers ($x = 0–0.6$) grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy at relatively low growth temperatures ($590–630^\circ\text{C}$) have been studied. Homogeneous In distribution and pseudomorphic growth mode of the layers with low In content ($x < 0.1$) and thickness (below 70 nm) confirm thermodynamic stability of these layers. Increase of In content up to 0.3 results in occurrence of inhomogeneous In distribution in the layers, that is explained by the strain relaxation facilitating development of the phase separation. For the layers, more intense photoluminescence within the energy range of 2.0–2.5 eV has been observed. The layers with $x \approx 0.6$ exhibit practically complete phase separation with formation of different phases within a wide composition range including the region in the vicinity of binary compound InN.