

# Внутренние микронапряжения, распределение состава и катодолуминесценции по шлифу эпитаксиальных слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ на сапфире

© А.С. Усиков, В.В. Третьяков, А.В. Бобыль, Р.Н. Кютт, В.В. Лундин, Б.В. Пушный, Н.М. Шмидт

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

(Получена 12 апреля 2000 г. Принята к печати 13 апреля 2000 г.)

Проведено исследование структурных свойств и пространственных неоднородностей слоев  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , выращенных на сапфировых подложках (0001) методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений. Обнаружено неравномерное распределение Al по толщине эпитаксиальных слоев, полученных при постоянных потоках ростовых компонент. На основе данных рентгенодифракционного анализа и катодолуминесценции предложена модель формирования слоев с композиционным профилем. Установлено, что однородные образцы удастся получить путем увеличения потока триметилалюминия на начальной стадии роста слоя относительно всего последующего процесса роста. Показано, что снижение скорости роста позволяет уменьшить напряжения в эпитаксиальном  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -слое. Обсуждается влияние напряжений на люминесцентные свойства выращенных слоев.

## 1. Введение

В последнее время эпитаксиальные слои смешанных твердых растворов  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  привлекают значительное внимание в связи с перспективностью их использования в оптоэлектронных приборах в ультрафиолетовой области спектра [1,2]. К настоящему времени наибольший прогресс достигнут в технологии выращивания соединений  $\text{Al}^{\text{III}}\text{N}$  на сапфировых подложках [2]. Слои  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , выращенные непосредственно на сапфировых подложках, могут использоваться в качестве широкозонных окон для вывода ультрафиолетового света из  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  — активной области излучателя. Кроме того, толстые слои  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  могут служить буферными слоями при выращивании компенсированных по напряжениям многослойных  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -структур [3]. Однако рост слоев на сапфировых подложках (как GaN, так и  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ) проводится в условиях больших напряжений. Для твердых растворов это приводит к формированию дополнительных по сравнению с GaN дефектов, связанных с глубокими центрами и пространственными композиционными неоднородностями в слое [4–6]. Кроме того, отмечаются ухудшение эффективности легирования  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  слоев [7] и наличие нелинейной зависимости ширины запрещенной зоны от состава твердого раствора, причем характер нелинейности связан с условиями роста [8–10]. Вследствие этого, несмотря на достаточно подробные исследования химических и транспортных процессов в ростовой камере [11,12], механизмов роста и формирования слоев твердых растворов  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  [13,14], исследования влияния условий роста толстых слоев  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  на их структурные, оптические и электрические свойства продолжают представлять несомненный интерес.

Цель настоящей работы — исследование пространственных неоднородностей слоев  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , выращенных на сапфировых подложках (0001) методом газо-

фазной эпитаксии из металлоорганических соединений (МО ГФЭ), изучение взаимосвязи структурных и люминесцентных свойств этих слоев и выяснение условий роста, обеспечивающих получение структурно более совершенных слоев  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ .

## 2. Образцы и методики измерений

Рост слоев проводился в горизонтальном реакторе с индуктивным нагревом при пониженном давлении (200 мбар) потока водорода [15]. Аммиак, триметилгаллий (ТМГ), триметилалюминий (ТМА) служили исходными компонентами. Моносилан ( $\text{SiH}_4$ ) применялся для легирования эпитаксиальных слоев кремнием. Процедура роста включала осаждение на (0001) сапфировую подложку тонкого зародышевого слоя AlGaN толщиной около 300 Å при низкой температуре ( $\sim 510^\circ\text{C}$ ). Затем при более высокой температуре ( $\sim 1040^\circ\text{C}$ ) происходил последовательно эпитаксиальный рост подслоя GaN и основного слоя  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . Как показали наши эксперименты, скорость роста эпитаксиальных слоев GaN находилась в линейной зависимости от потока ТМГ и слабо зависела от температуры. Рост зародышевого слоя, в отличие от роста эпитаксиального слоя, происходил в диффузионном режиме и его скорость не зависела от потока ТМГ. Общая толщина эпитаксиальных слоев была около 4–5 мкм. Полученные структуры были зеркально-гладкими. Технологические, структурные и люминесцентные параметры исследовавшихся образцов приведены в таблице. Образцы А303 и А436 отличались отношением мольных потоков ТМА/(ТМА + ТМГ) в газовой фазе при выращивании слоя твердого раствора  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . Образец А505 выращивался после предварительной нитридации поверхности подложки в потоке аммиака при температуре  $\sim 1000^\circ\text{C}$  и увеличенном (в 2 раза) отношении ТМА/(ТМА + ТМГ)

Параметры эпитаксиальных слоев  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  на сапфире (обозначения см. в тексте)

Параметры	Образец				
	A303	A436	A505	A601	A602
Толщина слоя $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , мкм	4.5	0.5	4.5	5.4	5.0
Легирование	Нелегирован	Нелегирован	Si, верх 3 $\mu\text{m}$	Si, верх 3 $\mu\text{m}$	Нелегирован
Толщина подслоя GaN, мкм	0.5	3.5	0.0	0.0	0.0
Состав слоя ( $x$ ) у поверхности	0.1	0.081	0.069	0.123	0.114
$\langle \varepsilon_{zz} \rangle$	8.3	3.65	4.24	2.11	1.3
$\langle \varepsilon_{zx} \rangle$	20.4	10.05	11.6	14.8	16.1
$\langle \varepsilon_{xx} \rangle$	8.74	7.22	10.4	7.9	8.1
$\langle \varepsilon_{xz} \rangle$	13.3	3.64	3.2	4.7	4.4
$t_z$ , нм	443	446	354	110	466
$t_x$ , нм	140	240	215	180	193
$I_{BB}$ ,	23000	26000	4000	18000	4000
$\langle I_{BB} \rangle^*$	0.5	0.3	0.45	0.2	0.1
$I_{DL}$ ( $\sim 2.9$ эВ), отн. ед.	950	550	500	350	1200
$\langle I_{DL} \rangle^*$	0.5	0.15	0.2	0.2	0.5
$I_Y$ ( $\sim 2.3$ эВ), отн. ед.	1300	100	800	1100	600
$\langle I_Y \rangle^*$	0.4	0.1	0.15	0.2	0.4

Примечание. \* — величины дисперсии интенсивностей катодолюминесценции на исходной поверхности образца. Мощность возбуждения  $\sim 350$  Вт/см<sup>2</sup>.

на начальной стадии роста слоя  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . Условия роста образцов A601 и A602 отличались от таковых для образца A505 наличием защитного покрытия из AlN на графитовом держателе подложек.

Распределение состава ( $x$ ) и спектры люминесценции как по поверхности, так и по косому шлифу образцов были исследованы методами рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) и микрокаодолюминесценции (МКЛ). Использовался микроанализатор "Camebax" и сопряженный с его оптической системой решеточный монохроматор со спектральной дисперсией  $\sim 2$  нм/мм. Косой шлиф изготавливался с помощью устройства подготовки образцов для просвечивающей микроскопии "Gatan dimple grinder". Процедура включала шлифовку под косым углом  $1-2^\circ$  (к плоскости подложки) с последующей полировкой на 1 мкм алмазной пасте. Измерение состава слоев проводилось при энергии зонда 5–10 кэВ с относительной ошибкой на уровне 5%.

Исследования МКЛ проводились при энергии электронного зонда от 2.5 до 10 кэВ и его тока  $\sim 5-100$  нА, пространственное разрешение метода составляло 5 мкм. Для получения спектров МКЛ в диапазоне температур 7–300 К использовался фотоумножитель ФЭУ-106 в режиме счета фотонов. В спектрах МКЛ наблюдались полосы краевого излучения ( $BB$ ), имеющие экситонную природу [2]. Зависимость их интенсивности от мощности возбуждения в логарифмических координатах имела наклон в пределах  $1.0 \pm 0.1$ . Наблюдались также так называемая [6] желтая полоса ( $Y$ ) с энергией максимума  $\sim 2.3$  эВ (зависимость интенсивности этой полосы от мощности возбуждения имела наклон в пределах  $0.55 \pm 0.05$ ) и полоса с энергией в максимуме излучения  $\sim 2.9$  эВ ( $DL$ ), обусловленные рекомбинацией через

центры, создающие глубокие уровни в запрещенной зоне (зависимость интенсивности этой полосы от мощности возбуждения имела такой же наклон, что для полосы краевого излучения — в пределах  $1.0 \pm 0.1$ ). Для слоев, легированных Si, наблюдалась также полоса донорно-акцепторной рекомбинации с энергией излучения в максимуме  $\sim 3.3$  эВ.

Рентгенодифракционные измерения были проведены на трехкристальном дифрактометре. В качестве монохроматора и анализатора были использованы монокристаллы Ge с отражением 111. Измерения проводились в трех разных геометриях дифракции от образца: симметричной брэгговской (рефлексы 0002 и 0004,  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение), симметричной Лауэ (рефлексы 10–10 и 20–20,  $\text{MoK}_\alpha$ ) и скользящей (11–20,  $\text{CuK}_\alpha$ ). Для каждого рефлекса измерялись дифракционные кривые в двух направлениях сечения узла обратной решетки: вдоль дифракционного вектора ( $\theta-2\theta$ -сканирование) и перпендикулярно ему ( $\theta$ -сканирование). Поскольку дифракционные пики были уширены по сравнению с собственной полушириной монокристалла, ожидаемой из динамической теории дифракции рентгеновского излучения, полученные данные анализировались на основе мозаичной (блочной) модели [16–18] для GaN. Такая структура имеет место и для слоев твердых растворов  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  [4]. Согласно модели, предложенной в [17,18], деформационное состояние и дефектная структура эпитаксиального слоя характеризуются компонентами тензора дисторсии  $\varepsilon_{ij}$ , среднеквадратичными флуктуациями этих компонент (микродисторсии)  $\langle \varepsilon_{ij} \rangle \equiv \{ \langle (\varepsilon_{ij})^2 \rangle \}^{1/2}$  и эффективными размерами областей когерентного рассеяния (блоков)  $t_x$  и  $t_z$  вдоль и поперек слоя. Как показали исследования, для большинства образцов ограниченные размеры  $t_x$  и

$t_z$  вносят заметно меньший вклад в уширение дифракционных рефлексов, поэтому не могут быть определены с большой точностью (в нашем случае не лучше чем 50 нм).

Отдельные компоненты тензора микродисторсии описывают разные типы искажения кристаллической решетки  $\langle \varepsilon_{zz} \rangle \equiv \{ \langle (\delta c/c)^2 \rangle \}^{1/2}$ ,  $\langle \varepsilon_{xx} \rangle \equiv \{ \langle (\delta a/a)^2 \rangle \}^{1/2}$ ,  $\langle \varepsilon_{xz} \rangle \equiv \{ \langle (\delta \xi/\xi)^2 \rangle \}^{1/2}$ ,  $\langle \varepsilon_{zx} \rangle \equiv \{ \langle (\delta \gamma/\gamma)^2 \rangle \}^{1/2}$ , где  $c$  и  $a$  — параметры элементарной ячейки вюрцитной структуры,  $\xi$  — угол между осью  $a$  локального участка пленки и поверхностью подложки,  $\gamma$  — угол между соответствующей  $c$  осью и нормалью к поверхности подложки. Краевые дислокации, нормальные к гетерогранице, должны вносить основной вклад в компоненты  $\langle \varepsilon_{xz} \rangle$  и  $\langle \varepsilon_{zx} \rangle$ . Компонента  $\langle \varepsilon_{xy} \rangle$ , определяемая разориентациями атомных плоскостей вокруг оси  $c$ , была примерно равна  $3 \cdot 10^{-3}$  для всех образцов и в дальнейшем не рассматривается. Перпендикулярные к гетерогранице винтовые дислокации вызывают сдвиговую деформацию с компонентой  $\langle \varepsilon_{zx} \rangle$  и искажают только атомные плоскости, параллельные поверхности. Дислокации краевого типа, параллельные гетерогранице, влияют на компоненты  $\langle \varepsilon_{zz} \rangle$ ,  $\langle \varepsilon_{xx} \rangle$ ,  $\langle \varepsilon_{xz} \rangle$  и  $\langle \varepsilon_{zx} \rangle$ . Компоненты  $\langle \varepsilon_{zz} \rangle$  и  $\langle \varepsilon_{xx} \rangle$  могут испытывать также влияние флуктуации состава пленок. Как показали исследования эпитаксиальных слоев GaN, в большинстве случаев для ориентационных компонент имеет место неравенство  $\langle \varepsilon_{zx} \rangle > \langle \varepsilon_{xz} \rangle$ , а составляющая  $\langle \varepsilon_{xz} \rangle$  много больше, чем  $\langle \varepsilon_{zz} \rangle$  [16]. Это дает возможность связать значения  $\langle \varepsilon_{zx} \rangle$  с винтовыми прорастающими дислокациями, а компоненту  $\langle \varepsilon_{xz} \rangle$  — с краевыми. Таким образом, в рамках блочной (мозаичной) модели тензор микродисторсии позволяет описать наличие различных дислокаций в эпитаксиальном слое.

### 3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Проведенные исследования показали, что слои  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , полученные в различных режимах роста, обладают разным структурным совершенством и свойствами. В таблице приведены описание слоев, а также параметры, полученные в результате исследований: состав, значения компонент тензора микродисторсии, относительные интенсивности основных полос излучения и величины дисперсии ( $\langle I \rangle = \{ \langle (\delta I/I)^2 \rangle \}^{1/2}$ ) по поверхности образцов. Для всех образцов компонента микродисторсии  $\langle \varepsilon_{zx} \rangle$  была заметно больше значения  $\langle \varepsilon_{xz} \rangle$ , поперечные размеры областей когерентного рассеяния меньше, чем в направлении нормали, что подтверждает столбчатое строение слоев.

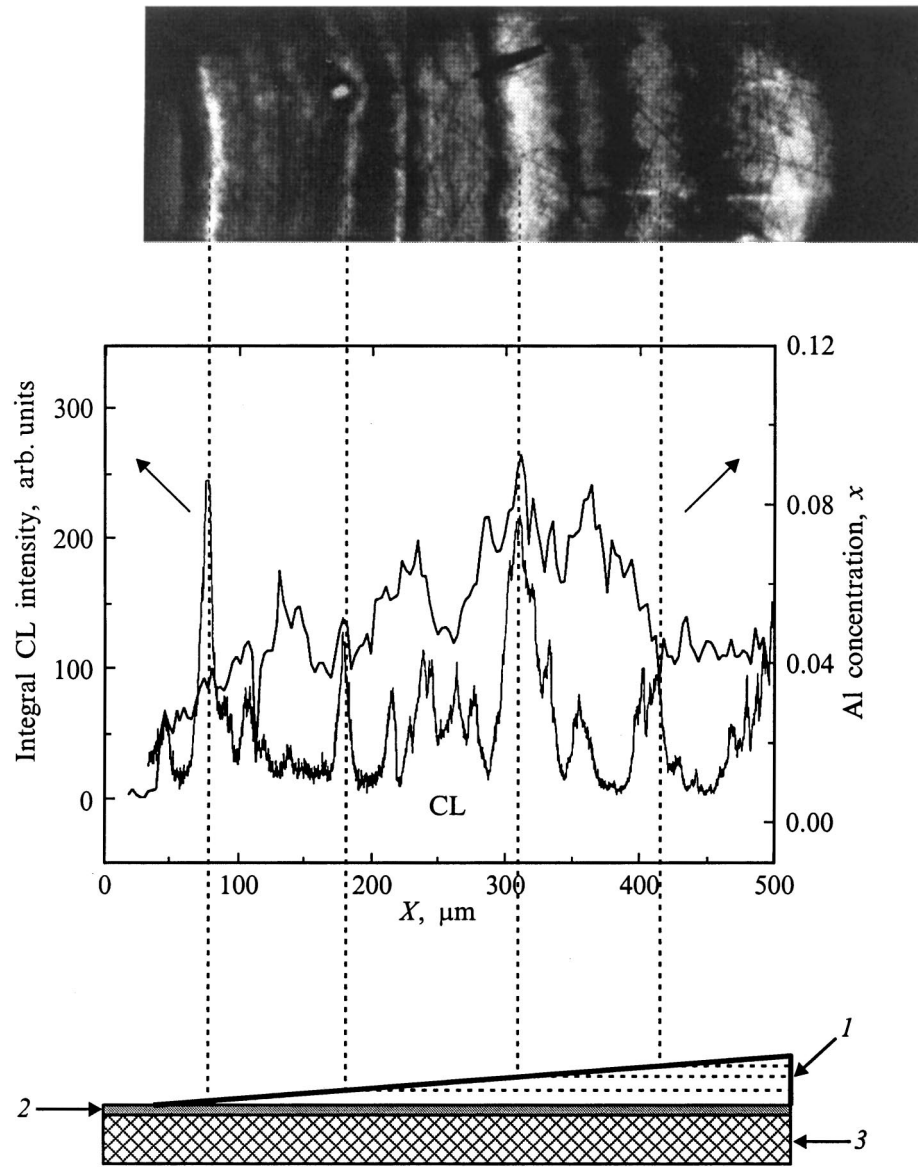
*Рост слоя в условиях постоянного соотношения потоков TMA/(TMA + TMG).* Исследования образца A303, выращенного на тонком ( $\sim 0.5$  мкм) промежуточном слое GaN при постоянных потоках TMA/(TMA + TMG), показали наличие в нем различного рода неоднородностей. В спектрах краевой МКЛ

наблюдалось несколько отдельных максимумов, в которых можно было выделить полосы со значениями  $E_{m1} \sim 3.56$  эВ (соответствует составу  $x \sim 7.5\%$ ) [8] и  $E_{m2} \sim 3.59$  эВ (соответствует  $x \sim 10\%$ , значению состава на поверхности пленки), их интенсивность и положение зависели от точки на поверхности слоя. Распределение состава (по данным РСМА) по поверхности слоя в пределах точности ( $\pm 0.5\%$ ) эксперимента было однородным. В то же время измерения состава по косому шлифу показали увеличение содержания Al от подложки к поверхности слоя (рис. 1). В полученном профиле были также обнаружены периодические флуктуации состава. Представление о характере распределения состава и интегральной интенсивности люминесценции по глубине можно получить на основании анализа рис. 1. Видно, что можно выделить субслои, в которых наблюдается корреляция изменений состава  $x$  и интенсивности люминесценции. Образец A303 отличался от других и по рентгенодифракционным характеристикам. На рис. 2 представлены кривые  $\theta-2\theta$ -сканирования рефлекса (0002) исследованных образцов. Положение максимума на шкале  $2\theta$  определяется составом слоев. Образец A303 характеризуется большей ( $\sim$  в 2 раза) шириной дифракционного пика отражения (рис. 2), а также большими значениями компонента микродисторсии  $\langle \varepsilon_{zz} \rangle$  и  $\langle \varepsilon_{xz} \rangle$  (см. таблицу). Эти особенности должны быть связаны с изменением состава по глубине пленки. Для проверки этого предположения был проведен расчет дифракционной кривой отражения от эпитаксиального слоя с градиентом состава.

Неравномерность распределения состава по глубине аппроксимировалась разбиением слоя на  $n$  подслоев с одинаковой толщиной  $t$  и постоянным составом внутри подслоя. В качестве толщины одного подслоя  $t$  была взята эффективная длина области когерентного рассеяния вдоль нормали к поверхности (равная 0.4 мкм), определенная из анализа величин  $\Delta(2\theta)$  для двух порядков отражения. Дифракция от одного подслоя рассчитывалась по формуле кинематической теории для тонкого кристалла, суммарная интенсивность получалась путем некогерентного сложения интенсивностей от всех  $n$  подслоев. Тогда зависимость интенсивности симметричного брэгговского отражения  $I$  от угла падения  $\theta$  может быть представлена в виде

$$I(\theta) = \sum_{k=1}^n \chi_{hk}^2 \frac{\sin^2[2\pi \cos \theta_k (\theta - \theta_k) t / \lambda]}{[(\theta - \theta_k) \sin 2\theta_k]^2} P_k. \quad (1)$$

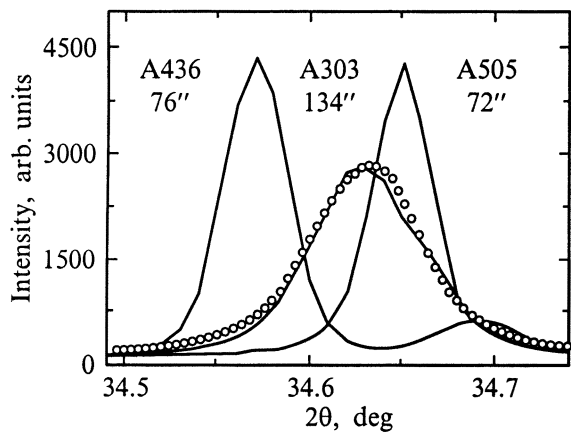
Здесь  $\chi_{hk}$  — фурье-компонента поляризуемости (пропорциональная соответствующему структурному фактору);  $\theta_k$  — центр отражения (брэгговский угол) для  $k$ -го подслоя, определяемые его средним составом;  $P_k = \exp(-\mu_k(2k-1)t)$  — фактор, учитывающий поглощение в вышележащих слоях;  $\mu_k$  — коэффициент фотоэлектрического поглощения. Учет поглощения при таком рассмотрении (линейное увеличение концентрации Al по



**Рис. 1.** Распределения концентрации Al ( $x$ ) и интегральной интенсивности люминесценции (CL) по косому шлифу образца A303. 1–3 — слои  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , GaN и сапфировая подложка соответственно. Значения CL получены по фотографии люминесценции шлифа (верх рисунка), возбуждаемой расфокусированным электронным пучком. Пунктирные прямые — пример дробления структуры на субслои, используемые для расчета дифракционной кривой отражения от эпитаксиального слоя с градиентом состава.

направлению от гетерограницы к поверхности) приводит к асимметрии формы кривой  $I(\theta)$  (эффективный вклад более глубоких слоев меньше). Однако наличие в эпитаксиальном слое структурных дефектов (в основном дислокаций) ведет не только к уменьшению эффективных размеров областей когерентного рассеяния, но и вызывает дополнительное увеличение ширины пика дифракционного отражения за счет локальных полей деформаций. Учет этого эффекта путем свертки рассчитанного по (1) распределения интенсивности  $I(\theta)$  с функцией Лоренца с полушириной, равной среднему значению  $2\theta$  уширения для остальных образцов, позволяет получить итоговую кривую, имеющую малую асимметрию и хорошо совпадающую с экспериментальной (точки на рис. 2).

Большая величина  $\langle \varepsilon_{xz} \rangle$  образца A303 указывает на повышенную плотность краевых дислокаций, параллельных границе слой–подложка. В этом случае формирование эпитаксиального слоя может быть представлено следующим образом. Поле упругих напряжений на начальной стадии роста приводит к генерации дислокаций, трехмерному механизму роста слоя  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , и к возникновению композиционных неоднородностей по поверхности образца. В процессе дальнейшего роста слоя происходит релаксация напряжений, в том числе через генерацию параллельных границе слой–подложка краевых дислокаций. Уменьшение напряжений в слое скачком приводит к двумерному росту слоя, уменьшению пространственных композиционных неоднородностей и



**Рис. 2.** Кривые  $\theta-2\theta$ -сканирования рефлекса (0002). Обозначения образцов соответствуют используемым в таблице; указаны полуширины кривых. Точки — расчет модели субслоистой структуры в образце A303.

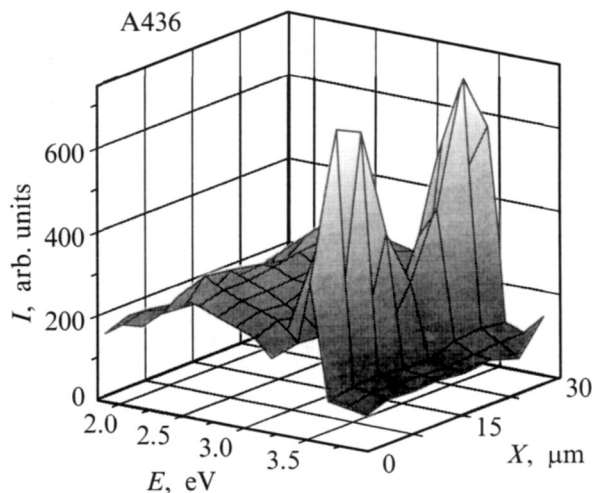
изменению его среднего состава. В конечном итоге такое изменение напряжений приводит к формированию субслоев переменного состава с разной концентрацией дефектов и неконтролируемых примесей по его толщине, что представлено на рис. 1. Спектры МКЛ, регистрируемые с поверхности таких слоев, представляют собой излучение через локализованные состояния в различных субслоях.

Обеднение области Al вблизи подложки и увеличение его содержания к поверхности в толстых слоях  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , выращенных в неизменных режимах роста, наблюдалась нами и ранее при различном соотношении ТМА/(ТМГ+ТМА) [19]. В работе [20] при исследовании распределения In в эпитаксиальных слоях  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  наблюдался эффект "затягивания состава". Исследование этого эффекта в зависимости от параметров подложки и слоя позволило связать его именно с наличием напряжений в растущем слое. Проведенные нами эксперименты также показали, что содержание Al в твердом растворе в начальный момент роста слоя  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  определяется как соотношением потоков ТМА/(ТМГ+ТМА), так и степенью рассогласования параметров слоя и подложки. Все это, как и в [20], позволяет связать содержание Al в твердом растворе с наличием напряжений во время роста слоя.

Для исследования влияния величины напряжений на распределение состава по толщине слой  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  толщиной 0.5 мкм был выращен на толстом подслое GaN толщиной 3.5 мкм (образец A436, см. таблицу). По данным микроанализа, в образце A436 наблюдалось равномерное распределение Al по толщине слоя, однако разброс значений превышал статистическую ошибку измерений. Размер переходной области GaN-слой  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , показывающий содержание Al в твердом растворе в начальный момент роста слоя  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , был не более 0.2 мкм. Дифракционные рефлексы от слоя  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

удалось наблюдать только в режиме сканирования  $\theta-2\theta$  (параметры для A436 в таблице приведены для слоя GaN), таким образом можно утверждать, что колончатая структура слоя  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  наследует параметр  $a$  подслоя GaN и имеет псевдоморфный характер. МКЛ по поверхности и по косому шлифу выявила наличие микровключений микронных размеров как в слое твердого раствора, так и в подслое GaN. Часть этих микровключений была упорядочена вдоль определенных направлений и связана с проявлением скрытых механических дефектов подложки. На рис. 3 приведена диаграмма спектров МКЛ, записанных с шагом в 3 мкм по шлифу образца. В средней части графика видно явное снижение интенсивности краевой люминесценции, связанное с мозаичной структурой слоя. Вместе с тем, в сравнении с образцом A303, наблюдается лишь незначительное уменьшение интенсивности люминесценции относительно предыдущего образца (см. таблицу). В целом выращивание слоя  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  на более толстом буферном слое GaN в образце A436 привело к заметному уменьшению всех компонент тензора микродисторсии, к уменьшению напряжений во всей структуре, что, как мы полагаем, способствовало более однородному распределению состава по его толщине. Однако в этом случае мозаичное строение буферного слоя влияет на формирование слоя  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ .

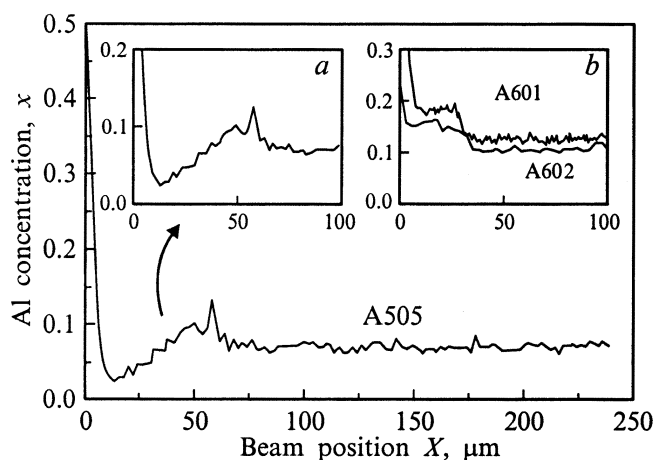
Известно, что одним из способов уменьшения напряжений в растущем слое является снижение скорости его роста. Для эпитаксиальных слоев GaN характерна линейная зависимость скорости роста от потока ТМГ. Поэтому можно полагать, что скорость роста слоев  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  с небольшим содержанием алюминия ( $x < 0.2$ ) также определяется потоком ТМГ. Тогда увеличение на начальном этапе роста отношения ТМА/(ТМГ+ТМА) за счет уменьшения только мольного потока ТМГ должно позволить уменьшить скорость роста слоя  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ .



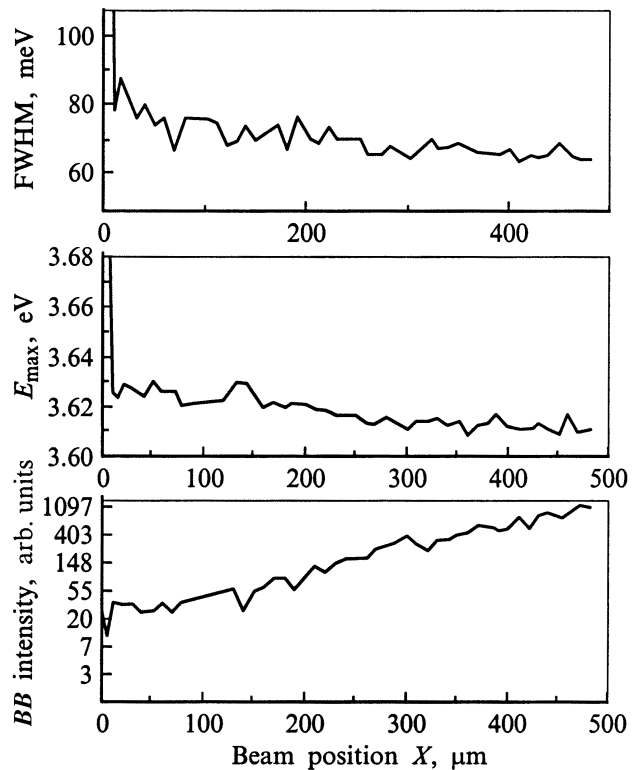
**Рис. 3.** Спектральное распределение катодолуминесценции по шлифу образца A436.

Это должно способствовать уменьшению напряжений, увеличению встраивания Al в слой на начальной стадии его роста и в конечном итоге выращиванию толстых слоев  $Al_xGa_{1-x}N$  с однородным распределением Al по толщине.

Рост слоя  $Al_xGa_{1-x}N$  при переменном отношении ТМА/(ТМА + ТМГ) на начальной стадии формирования слоя. Выращивание толстого слоя  $Al_xGa_{1-x}N$  в образце А505 проводилось при увеличенном (в 2 раза) отношении ТМА/(ТМА + ТМГ) на начальной стадии (0.5 мкм) роста слоя. По данным рентгенодифракционных исследований, этот слой имел примерно такую же величину тензора микродисторсии, как в образце А436 (см. таблицу). Распределение состава по глубине в образце А505, за исключением начального участка (рис. 4, а), выращенного при переменном отношении потоков ТМА/(ТМА + ТМГ), было однородным. Однако интенсивность краевого излучения  $I_{BB}$  в этом образце оказалась значительно ниже; кроме того, в нем были обнаружены макрообласти с разной концентрацией дефектов. На изображениях МКЛ в расфокусированном зонде, внутри слоя  $Al_xGa_{1-x}N$  наблюдались ростовые дефекты в виде шестигранных пирамид, в которых, по данным вольт-фарадных измерений, концентрация носителей была  $\sim 6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , а вблизи таких дефектов концентрация уменьшалась до  $10^{17} \text{ см}^{-3}$ . В спектрах, полученных на косом шлифе, по мере движения к поверхности интенсивность всех линий излучения увеличивалась. В спектрах, полученных вблизи такой пирамиды, наблюдалась низкая интенсивность краевого излучения при увеличенной интенсивности полосы  $I_{DL}$ . Рост таких скрытых дефектов, вероятно, связан с процессом предростовой нитридации подложки [21]. Снижение интенсивности краевой люминесценции может быть обусловлено большей по сравнению с другими образцами плотностью краевых прорастающих дислокаций.



**Рис. 4.** Распределение Al по косому шлифу структур А505. На вставке: а — представлена в большем масштабе переходная область на интерфейсе "сапфировая подложка–слой  $Al_xGa_{1-x}N$ "; б — вид переходной области для образцов А601, А602.



**Рис. 5.** Зависимость интенсивности краевой люминесценции (BB), ширины (FWHM) линии краевого излучения и положения пика люминесценции ( $E_{max}$ ) для разных точек на косом шлифе для образца А601. Измерения были получены через каждые 5 мкм.

Выращивание образцов А602 и А601 происходило с увеличенным на начальном этапе роста отношением ТМА/(ТМГ+ТМА) и, как отмечалось выше, с использованием держателя подложек, покрытого AlN. Это привело к увеличению содержания Al в начале роста (рис. 4, б) (см. таблицу). По данным вольт-фарадных измерений, концентрация носителей в А602 была  $\sim 5 \cdot 10^{16}$ , а в А601 —  $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . По толщине слоя наблюдалось экспоненциальное увеличение интенсивности краевого излучения. Также наблюдалось уменьшение полуширины линии краевого излучения и уменьшение значения положения  $E_{max}$  (рис. 5). По рентгеновским данным, наблюдалось уменьшение общей дефектности слоев при некотором увеличении компоненты  $\langle \epsilon_{xx} \rangle$ , связанной с винтовыми дислокациями. Можно полагать, что в этом случае улучшаются условия в газовой фазе за счет исключения паразитных реакций на поверхности держателя и увеличения потока азота вследствие каталитической природы разложения аммиака. В результате такие условия роста оказались наилучшими для уменьшения напряжений. В целом, анализируя значения компонент тензора микродисторсии, можно отметить, что наблюдается тенденция улучшения однородности люминесцентных свойств при уменьшении напряжений в слоях.

#### 4. Заключение

Проведено исследование корреляций между микрохарактеристиками (состав, катодолуминесценция) и структурными характеристиками (компоненты тензора микродисторсии) слоев  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , выращенных в различных условиях. Показано, что степень вхождения Al в твердый раствор на начальный момент роста слоя  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  определяется как соотношением потоков ТМА/(ТМГ+ТМА), так и степенью рассогласования параметров слоя и подложки; уменьшение напряжений в слоях  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  сопровождается более однородным распределением Al по толщине слоя. Наиболее однородные по составу слои  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  были получены при выращивании непосредственно на низкотемпературном зародышевом слое при увеличенном (в 2 раза) отношении ТМА/(ТМА+ТМГ) на начальной стадии (0.5 мкм) роста слоя (сапфировая подложка перед ростом подвергалась нитридации). Показано, что снижение скорости роста позволяет уменьшить напряжения в эпитаксиальном слое  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . Уменьшение напряжений приводит к улучшению однородности люминесцентных свойств выращенных слоев. Проведенные исследования могут служить основой создания широкозонных окон в светодиодах и фотодетекторах.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 98-02-18109).

#### Список литературы

- [1] F. Omnes, N. Marengo, B. Beaumot, Ph. de Mierry, E. Monroy, F. Calle, E. Munoz. *J. Appl. Phys.*, **86**, 5286 (1999).
- [2] I. Akasaki, H. Amano. *Jap. J. Appl. Phys.*, **36**, 5393 (1997).
- [3] I.L. Krestnikov, W.V. Lundin, A.V. Sakharov, V.A. Semenov, A.S. Usikov, A.F. Tsatsulnikov, Zh.I. Alferov, N.N. Ledentsov, A. Hoffmann, D. Bimberg. *Phys. St. Sol. (b)*, **216**, 511 (1999).
- [4] T.J. Kistenmacher, D.K. Wickenden, M.E. Hawley, R.P. Leavitt. *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 377(1995).
- [5] A.V. Polyakov, A.V. Govorkov, N.B. Smirnov, M.G. Milvidskii, J.M. Redwig, M. Shin, M. Skowronski, D.W. Greve. *Sol. St. Electron.*, **42**, 637 (1998).
- [6] A.V. Polyakov, M. Shin, J.A. Freitas, M. Skowronski, D.W. Greve, R.G. Wilson. *J. Appl. Phys.*, **80**, 6349 (1996).
- [7] C.G. Van de Walle, C. Stampfl, J. Neugebauer, M.D. McCluskey, N.M. Johnson. *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.*, **4S1**, G10.4 (1999).
- [8] H. Angerer, D. Brunner, F. Freudenberger, O. Ambacher, M. Stutzman, R. Hopler, T. Metzger, E. Born, G. Dollinger, A. Bergmaier, S. Karsch, H.J. Korner. *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 1504 (1997).
- [9] А.С. Зубрилов, Д.В. Цветков, В.И. Николаев, И.П. Никитина. *ФТП*, **30**, 2051 (1996).
- [10] А.М. Царегородцев, А.Н. Ефимов. *Письма ЖТФ*, **22**, 86 (1996).
- [11] G. Steude, T. Christmann, B.K. Meyer, A. Goeldner, A. Hoffmann, F. Bertram, J. Christen, H. Amano, I. Akasaki. *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.*, **4S1**, G3.26 (1999).

- [12] T.G. Mihopoulos, V. Gupta, K.F. Jensen. *J. Cryst. Growth.*, **195**, 733 (1998).
- [13] S. Ruffenach-Clur, O. Briot, B. Gil, R.-L. Aulombard. *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.*, **2**, article 27 (1997).
- [14] F. Nukamura, S. Hashimoto, M. Hara, S. Imanaga, M. Ikeda, H. Kawai. *J. Cryst. Growth.*, **195**, 280 (1998).
- [15] J. Christen, T. Hempel, F. Bertram, N.N. Ledentsov, D. Bimberg, A.V. Sakharov, M.V. Maximov, A.S. Usikov, W.V. Lundin, B.V. Pushnyi, Zh.I. Alferov. *Physica E*, **2**, 557 (1998).
- [16] D. Kapolnek, X.H. Wu, B. Heying, S. Keller, U.K. Mishra, S.P. den Baars, J.S. Speck. *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 1541 (1995).
- [17] A.V. Bobyl, R.N. Kyutt, V.V. Tretyakov. *Semicond. Sci. Technol.*, **14**, 589 (1999).
- [18] A. Usikov, V.V. Ratnikov, R. Kyutt, W.V. Lundin, B. Pushnyi, N.M. Shmidt, M.P. Scheglov. *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.*, **3**, 42 (1998).
- [19] W.V. Lundin, A.S. Usikov, B.V. Pushnyi, U.I. Ushakov, M. Stepanov, N.M. Shmidt, T.V. Shubina, A.V. Sakharov, N.N. Faleev, V.A. Solov'ev, A.A. Sitnikova, Yu. Kudriavtsev, B. Ya. Ber, Yu.M. Zadiranov. *Proc. 7<sup>th</sup> Int. Conf. on Silicon Carbide, III-nitrides and Related Materials-97* (Stockholm, Sweden, 1997) pt. 2, p. 1315.
- [20] K. Hiramatsu, Y. Kawaguchi, M. Shimizu, N. Sawaki, T. Zheleva, R.F. Davis, H. Tsuba, W. Taki, N. Kuwano, K. Oki. *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.*, **2**, article 6 (1997).
- [21] I. Akasaki, H. Amano, Y. Koide, K. Hiramatsu, N. Sawaki. *J. Cryst. Growth.*, **98**, 209 (1989).

Редактор В.В. Чалдышев

#### Internal micro-stresses, distribution of composition and cathodoluminescence over a metallographic specimen of epitaxial layers of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ on sapphire

A.S. Usikov, V.V. Tretyakov, A.V. Bobyl, R.N. Kyutt, W.V. Lundin, B.V. Pushnyi, N.M. Shmidt

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