

Особенности формирования внедрений $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ в матрице GaN при выращивании методом MOCVD

© И.П. Сошников, В.В. Лундин, А.С. Усиков, И.П. Калмыкова, Н.Н. Леденцов,
А. Rosenauer*, В. Neubauer*, D. Gerthsen*

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

* Laboratorium für Elektronenmikroskopie, Universität Karlsruhe, Germany

(Получена 29 декабря 1999 г. Принята к печати 29 декабря 1999 г.)

Проведено исследование методами просвечивающей электронной микроскопии гетероструктур с одним или несколькими слоями $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ в матрице GaN, выращенных методом газовой фазной эпитаксии из металлоорганических соединений (MOCVD). Показано, что в гетероструктурах с толстыми слоями InGaN (~ 40 нм) наблюдается образование некогерентной системы слоистых доменов с характерными латеральными размерами порядка толщины слоя (~ 50 нм). В случае сверхтонких внедрений InGaN формируются нанодомены, когерентные с матрицей GaN. Определенное с помощью DALI-методики содержание In в островках достигает значений $x \approx 0.6$ и более, что существенно выше, чем среднее содержание индия. Плотность образующихся нанодоменов в исследованных структурах составляет $n \approx (2-5) \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$. В структурах со сверхтонкими внедрениями InGaN отмечено образование нанодоменов с двумя характерными размерами (3–6 и 8–15 нм).

Исследование процессов образования и изучение свойств гетероструктур на основе InGaN представляют значительный интерес, что, с одной стороны, связано с перспективами расширения рабочего диапазона приборов микро- и оптоэлектроники в зеленую, синюю и ближнюю ультрафиолетовую область, и, с другой стороны, в таких структурах могут наблюдаться эффекты самоорганизации [1,2].

Структурные и оптические свойства нитридов $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ сильно зависят от условий роста: температуры подложки, потоков реагентов и др. В работах [3–5] было показано, что методом газовой фазной эпитаксии из металлоорганических соединений (MOCVD) при определенных условиях можно получить высококачественные гетероструктуры на основе InGaN, которые обладают высокой эффективностью излучательной рекомбинации. Вместе с тем до последнего времени предпринимались лишь ограниченные попытки связать оптические свойства с особенностями структуры: морфологией, распределением состава и их взаимосвязью с геометрией структур. Этот факт объясняется трудностями в методах структурных исследований, возникающими при излучении состава и морфологии объектов нанометрового масштаба. Развитая в работах [6,7] методика численного анализа электронно-микроскопических изображений поперечных сечений для определения распределения состава и программный комплекс DALI позволяет в ряде случаев преодолеть эти проблемы. В представленной работе проводится сравнительное исследование процессов формирования и свойств включений InGaN в матрице GaN в зависимости от средней толщины InGaN.

Выращивание образцов для исследования проводилось методом MOCVD на модифицированной установке VP-50 RP (Epiquip) с горизонтальным реактором индуктивного нагрева. Детальное описание процесса роста

приведено в [8,9]. В качестве подложечного материала использовались сапфировые пластины толщиной ~ 400 мкм с ориентацией поверхности [0001]. Отметим, что квантовые ямы формировались при постоянных потоках триметилиндия (ТМИ) и триметилгаллия (ТМГ) варьированием температуры подложки от 730 до 850 °С. Изменение потоков ТМИ и ТМГ при таком подходе оказывается излишним, так как вхождение In в слой InGaN при низких скоростях роста сильно снижается с повышением температуры. Обобщенная схема исследуемых образцов приведена на рис. 1.

Исследования методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводились на электронном микроскопе CM200FEG (Philips). Образцы для исследований подготавливались по стандартной методике с использованием на финишном этапе травления ионами Ar^+

GaN
$\text{In}_{0,01}\text{Ga}_{0,99}\text{N}$
InGaN
$\text{In}_{0,01}\text{Ga}_{0,99}\text{N}$
GaN
Al_2O_3 substrate

Рис. 1. Обобщенная схема структуры образцов. Параметры слоя InGaN см. в таблице.

Описание структуры образцов и результаты ПЭМ-исследований

Образец	Структура	Средние состав и толщина слоев	Результаты ПЭМ	Плотность нанодоменов, см^{-2}
A593	Одиночный толстый слой $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$	$x \approx 0.25$, 40 нм	$h = 40$ нм, $d \approx 50-100$ нм	$n \approx 10^8$
A679	Одиночный тонкий слой $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$	$x \approx 0.25$, 3 нм	$h = 3$ нм, $d_1 \approx 3-15$ $d_2 \approx 3-30$ нм $x \leq 0.6$	$n_1 = 3.5 \cdot 10^{11}$ $n_2 = 3.5 \cdot 10^{10}$
A614	Сверхрешетка $(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}) \times 12$	$x \approx 0.25$, 3 нм; $y \approx 0.01$, 10 нм	$h = 3$ нм, $d_1 \approx 3-7$ нм, $x_1 \approx 0.4$, $d_2 \approx 10-15$ нм, $x_2 \approx 0.6$	

Примечание. Индексы 1 и 2 относятся к разным типам доменов. h — толщина слоя InGaN.

с энергией 4 кэВ. Для анализа состава применялась методика DALI [6,7], основанная на определении локальных значений межплоскостных расстояний в направлении оси c . Пример использования DALI-процедуры для определения распределения состава представлен на рис. 2.

Для исследований были выращены образцы гетероструктур InGaN/GaN с различной толщиной и разным числом внедрений InGaN. Геометрия структур и параметры, выявленные в структурных исследованиях, приведены в таблице.

На рис. 3 приведено электронно-микроскопическое изображение в поперечном сечении гетероструктуры с толстым слоем InGaN (~ 40 нм). Этот слой имеет доменную структуру, не когерентную с решеткой матрицы. Характерные размеры блоков составляют от 50 до 150 нм в латеральном направлении. Отметим, что развитие дислокаций в направлении роста в большинстве случаев прекращается на этом слое. Наблюдаемый характер структуры (некогерентность, блочность, высокая напряженность, дефектность) является типичным для случаев спинодального распада при выращивании толстых слоев материалов с большим различием параметров решетки [1,2].

На рис. 4 представлены ПЭМ-изображения поперечного сечения и в плоскости гетероструктуры с тонким одиночным слоем InGaN. В данном случае слой когерентен с решеткой матрицы. Средняя толщина слоя составляет около 4 нм. Отметим, что развитие дислокаций, прорастающих из буферного слоя, в некоторых случаях прекращается на границе слоя. На планарном изображении (рис. 4, а), полученном в рефлексе (1000) и отражающем структурное совершенство образца, наблюдаются нанодомены с темным контрастом, что соответствует повышенному содержанию индия. Нанодомены можно систематизировать по двум группам: одиночные (SQD) и скопления (CQD). Одиночные нанодомены имеют характерные размеры от 5 до 15 нм. Отметим: выявление одиночных доменов с размерами менее 5 нм вызывает трудности, что может привести к некоторому занижению плотности нанодоменов. Форма этих нанодоменов близка к круглой или гексагональной. Плотность одиночных нанодоменов составляет $n \approx (3.5 \pm 1.0) \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$. Кроме того, наблюдаются скопления островков с размерами, убывающими от центра к краям скопления. Плотность скоплений составляет величину $n \approx 10^8 \text{ см}^{-2}$.

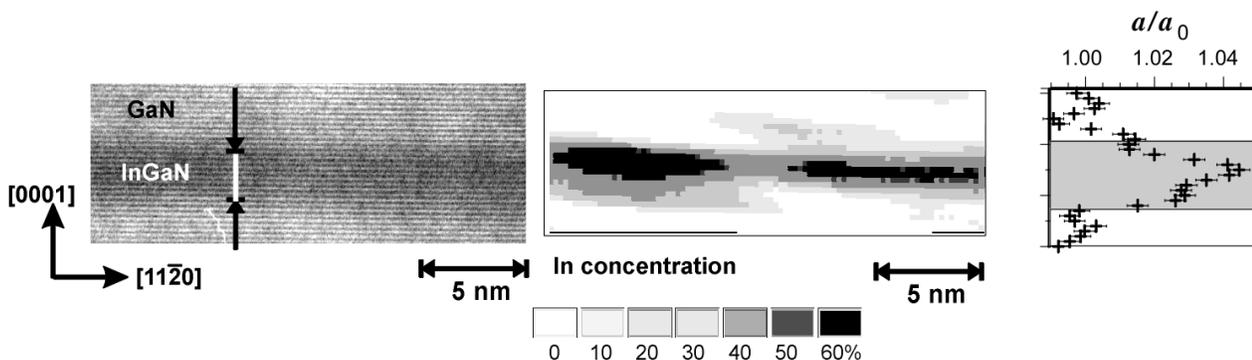


Рис. 2. Изображение с высоким разрешением поперечного сечения когерентных внедрений InGaN в матрице GaN и результат DALI-обработки. a/a_0 — параметр рассогласования решеток.

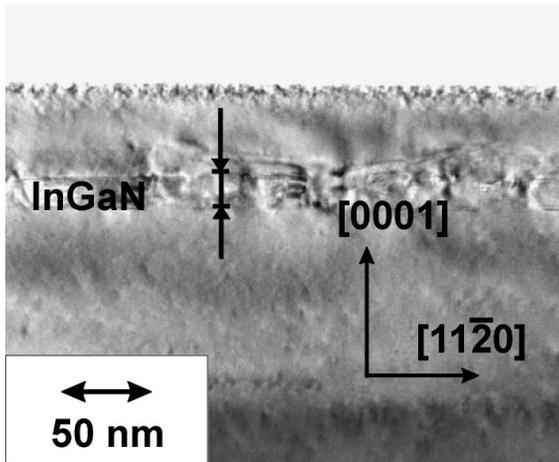


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение поперечного сечения $(1\bar{1}00)$ гетероструктуры с толстым слоем InGaN в матрице GaN.

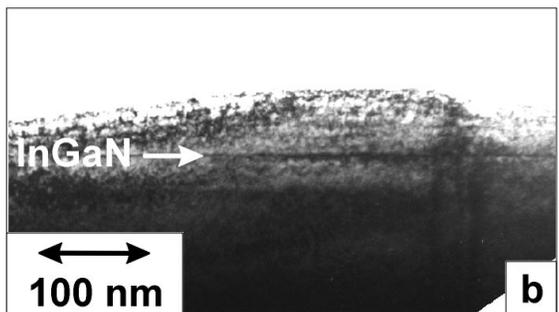
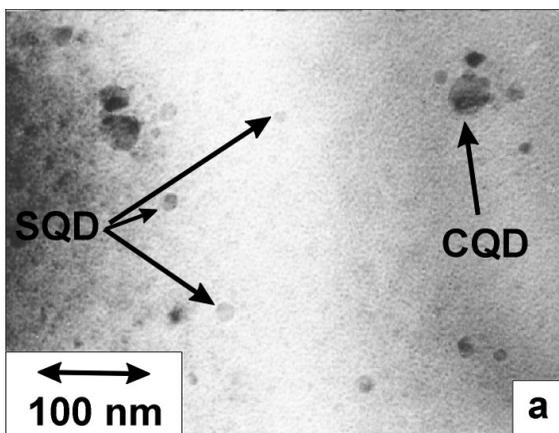


Рис. 4. Электронно-микроскопические изображения в плоскости (a) и (b) поперечного сечения $(1\bar{1}00)$ гетероструктуры с одиночным сверхтонким внедрением InGaN в матрицу GaN.

Гистограммы распределения по размерам (d) нанодоменов представлены на рис. 5. Распределение нанодоменов в скоплениях удовлетворительно аппроксимируется экспоненциальным законом

$$n \sim n_0 \exp(d/d_0),$$

где $n_0 \approx 10^9 \text{ см}^{-2}$ — аппроксимация плотности нанокластеров в скоплениях для нулевых размеров; d_0 —

характерный размер нанокластеров в скоплениях. В то же время распределение одиночных нанодоменов может быть аппроксимировано зависимостью

$$n \sim n_0(d/d_0)^k \exp[-(d/d_0)^k],$$

где $n_0 = 1.5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ — максимальная плотность нанокластеров, $d_0 \approx 12 \text{ нм}$ — средний размер нанокластеров, $k = 6$ — параметр. Отметим, что гистограмма для одиночных доменов в области малых размеров может содержать искажения, связанные с проблемами детектирования таких кластеров.

Наличие двух распределений по размерам нанодоменов согласуется с данными исследований спектров фотолюминесценции [9], где показано наличие центров локализации экситонов с большей и меньшей энергией связи.

На рис. 6 представлено ПЭМ-изображение поперечного сечения сверхрешетки InGaN. Как и в случае одиночного тонкого слоя, наблюдается удовлетворительная когерентность решеток матрицы и слоев с большим содержанием In. Полученные изображения поперечного сечения были проанализированы с помощью методики DALI [6,7]. Результаты DALI-анализа, представленные на рис. 7, показывают, что в слоях наблюдаются модуляции состава в латеральном направлении. Обнаруженные

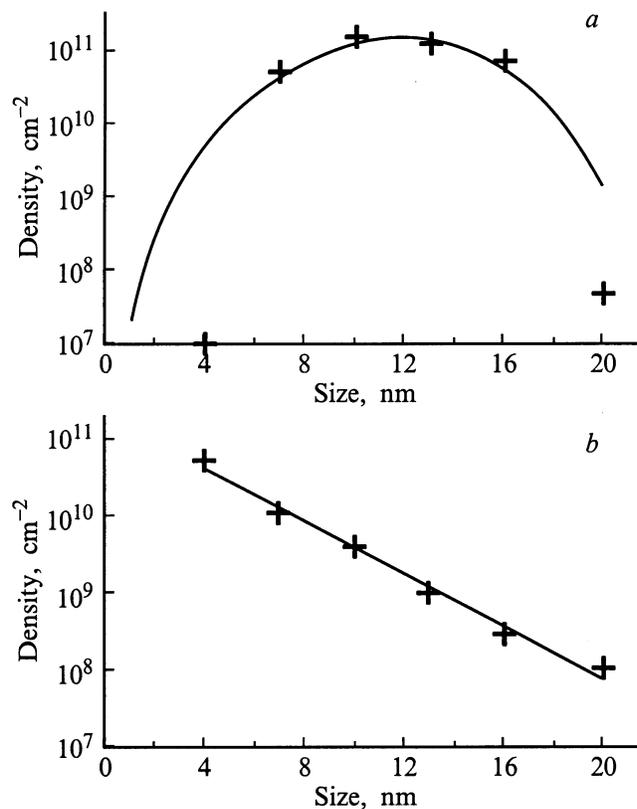


Рис. 5. Распределения по размерам нанодоменов, одиночных (a) и в скоплениях (b) , в гетероструктуре с одиночным сверхтонким внедрением InGaN в матрицу GaN.

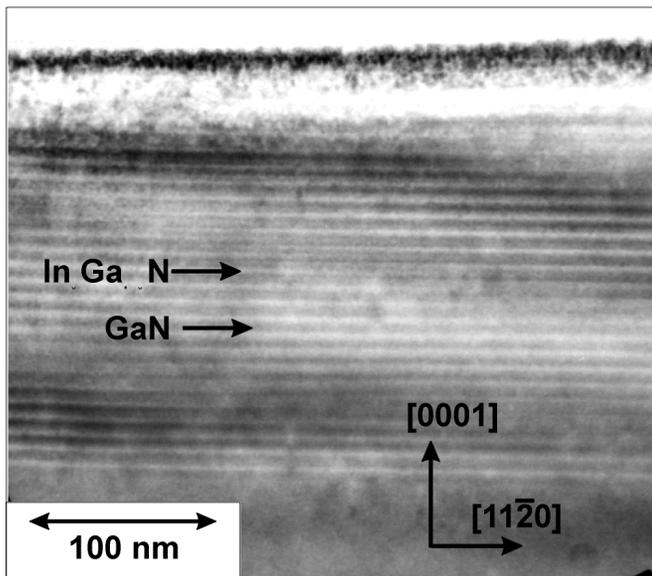


Рис. 6. Электронно-микроскопическое изображение поперечного сечения $(1\bar{1}00)$ гетероструктуры с многослойной системой сверхтонких внедрений InGaN в матрицу GaN.

нанодомены можно классифицировать по двум основным группам:

а) содержание In до $x \approx 0.4$ и размеры доменов 3–5 нм (рис. 7, *a*); расположение областей, обогащенных In, некоррелированное;

б) содержание In до $x \approx 0.7$ и размеры доменов ~ 10 нм (рис. 7, *b*); кроме того, нанодомены большего размера, по-видимому, расположены преимущественно коррелированно в вертикальном направлении, что соответствует теории коррелированного роста [10] (в случае, когда расстояние между слоями меньше латерального размера нанодомена или периода, должен наблюдаться вертикально коррелированный рост).

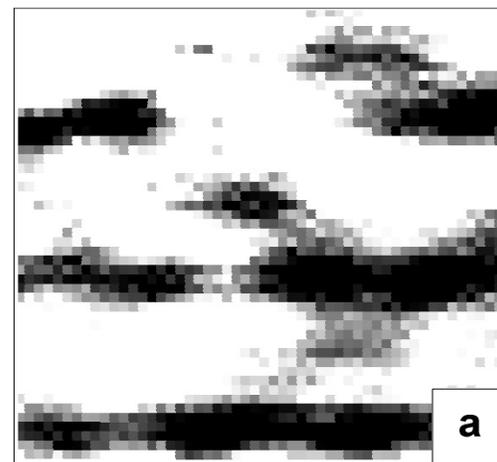
Периодичность модуляций состава составляет 15–25 нм для больших нанодоменов и 10–15 нм для малых нанодоменов, что при толщинах образца 15–30 нм соответствует плотности островков в слое $n = (3 \pm 2) \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ для больших нанодоменов и $n = (5 \pm 4) \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ для малых нанодоменов.

Как и в случае одиночного слоя InGaN, в структуре со сверхрешеткой отмечается частичное прерывание развития дислокаций, прорастающих из буферного слоя, на нижней гетерогранице.

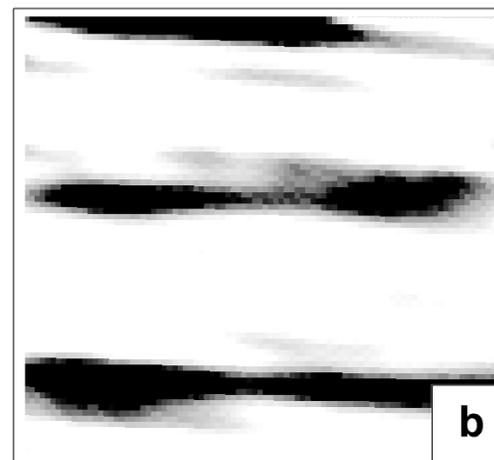
Обнаружение в структуре нанодоменов с двумя характерными размерами и двух составов хорошо согласуется с данными работы [11] по исследованию фотолюминесцентных спектров, где было выявлено два типа центров.

Сопоставление полученных результатов для различных образцов показывает, что тонкие слои InGaN могут формироваться в виде когерентных с матрицей систем nanoостровков с содержанием In до $x \approx 0.6$ и выше. Обнаружено, что образуются две системы nanoостровков: одиночные и скопления. Плотность одиночных nanoостровков составляет $3.5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$, а их размеры от 3 до

15 нм. Увеличение толщины слоя InGaN приводит к образованию блочно-дефектной структуры, которая позволяет релаксировать напряжениям в структуре. В то же время многослойная система (сверхрешетка) InGaN/GaN формируется подобно структурам с одиночной вставкой: в слоях образуются островки с когерентной атомной решеткой и высоким содержанием In (до $x \approx 0.6$ и выше). Плотность и размеры nanoостровков в когерентных структурах определяются условиями роста (в первую очередь температурой), при этом плотность составляет $\sim 10^{11} \text{ см}^{-2}$, а размеры от 3 до 15 нм.



In concentration



In concentration

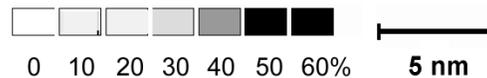


Рис. 7. Карты распределения по составу в гетероструктуре с многослойной системой сверхтонких внедрений InGaN в матрицу GaN, полученные с помощью DALI-обработки электронно-микроскопических изображений поперечных сечений $(1\bar{1}00)$ с высоким разрешением.

Во многих случаях отмечается прерывание развития дислокаций при росте гетероструктур InGaN/GaN на нижней гетерогранице слоя InGaN.

Авторы выражают признательность А. Цацульникову, А. Сахарову, И. Крестникову за полезные обсуждения в работе.

Работа была выполнена при поддержке в рамках программ "Collective phenomena in solid state physics" и "NanoOp".

Список литературы

- [1] D. Bimberg, M. Grundmann, N.N. Ledentsov, *Quantum Dot Heterostructures* (J. Wiley, 1999).
- [2] N.N. Ledentsov. Springer Tracts in Modern Physics, **156**, 82, (Berlin, 1999).
- [3] S. Nakamura, T. Mukai. Japan. J. Appl. Phys., **31**, L1457 (1992).
- [4] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh. Appl. Phys. Lett., **64**, 13 (1994).
- [5] H. Sato, T. Sugahara, Y. Naoi, S. Sakai. Japan. J. Appl. Phys., **37**, 2013 (1998).
- [6] B. Neubauer, A. Rosenauer, D. Gerthsen, O. Ambacher, M. Stutzmann. Appl. Phys. Lett., **73**, 930 (1998).
- [7] B. Neubauer, A. Rosenauer, D. Gerthsen, O. Ambacher, M. Stutzmann, M. Albrecht, H.P. Strunk. Mater. Sci. Eng. B (2000) (to be published).
- [8] A.V. Sakharov, W.V. Lundin, I.L. Krestnikov, V.A. Semenov, A.S. Usikov, A.F. Tsatsul'nikov, Yu.G. Musikhin, M.V. Baidakova, Zh.I. Alferov, N.N. Ledentsov, A. Hoffmann, D. Bimberg. Appl. Phys. Lett., **74**, 3921 (1999).
- [9] W.V. Lundin, A.V. Sakharov, V.A. Semenov, A.S. Usikov, M.V. Baidakova, I.L. Krestnikov, N.N. Ledentsov. Proc. 7th Int. Symp. "Nanostructures: Physics and Technology" (St. Petersburg, 1999) p. 485.
- [10] V. Shchukin, D. Bimberg. Rev. Mod. Phys., **71**, 1125 (1999).
- [11] А.В. Сахаров, В.В. Лундин, В.А. Семенов, А.С. Усиков, Н.Н. Леденцов, А.Ф. Цацульников, М.В. Байдакова. Письма ЖТФ, **25** (12), 1 (1999).

Редактор Л.В. Шаронова

Peculiarities of formation of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ inclusions in GaN matrix by MOCVD growth

I.P. Soshnikov, V.W. Lundin, A.S. Usikov,
I.P. Kalmykova, N.N. Ledentsov, A. Rosenauer*,
B. Neubauer*, D. Gerthsen*

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

* Lab. für Elektronenmikroskopie, Universität
Karlsruhe, Germany

Abstract Heterostructures with single and multiple $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ layers in GaN matrix grown by MOCVD are investigated. It is shown that non-coherent system of domains with lateral sizes close to the layer thickness (~ 50 nm) is formed in heterostructures with thick InGaN insertion layers. In case of ultra thin InGaN insertion layers nanoclusters are formed coherent with GaN matrix. As defined by DALI method, In concentration in nanodomens is up to $x \simeq 0.6$ and exceeds the average concentration in the insertion layer. The density of nanodomens is found to be $n \sim (2-5) \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. Two characteristic sizes of nanodomens are observed in structures with ultrathin InGaN insertions ($d \sim 3-6; 8-15$ nm).