

Формирование слоев InGaN средних составов методом МПЭ ПА для лазерных источников красного и ИК диапазона

© Б.А. Андреев¹, Д.Н. Лобанов^{1,¶}, Л.В. Красильникова¹, К.Е. Кудрявцев¹, А.В. Новиков¹,
П.А. Юнин¹, М.А. Калинин¹, Е.В. Скороходов¹, З.Ф. Красильник^{1,2}

¹ Институт физики микроструктур Российской академии наук,
603087 Нижний Новгород, Россия

² Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
603950 Нижний Новгород, Россия

¶ E-mail: dima@ipmras.ru

Поступила в Редакцию 2 марта 2022 г.

В окончательной редакции 25 марта 2022 г.

Принята к публикации 25 марта 2022 г.

Представлены результаты исследований роста слоев InGaN с высоким (50–80%) содержанием индия выращенного методом молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией азота на сапфировых подложках с буферными слоями GaN/AlN. Показано, что процессы разложения и фазового распада растущего слоя InGaN, возникающие в структурах с долей индия порядка 50%, не могут быть подавлены за счет перехода к более низкотемпературному росту (470°C → 390°C) без существенной деградации кристаллического качества формируемых структур и резкого снижения их излучательной способности. В качестве альтернативного подхода к подавлению диффузионных процессов на ростовой поверхности и, в итоге, получению однородных слоев InGaN с содержанием [In] ~ 50% опробован высокотемпературный (470°C) рост в сильно азотобогащенных условиях (соотношение потоков III/V ~ 0.6). Выращенные таким образом слои InGaN демонстрируют интенсивную фотолюминесценцию, в то же время не показывая, согласно данным рентгеновской дифракции, признаков фазовой сепарации. Это критически важно для возможности реализации в подобных структурах оптического усиления и лазерной генерации в красной области спектра и непосредственно прилегающей к ней части ближнего инфракрасного диапазона.

Ключевые слова: нитрид индия, нитрид галлия, молекулярно-пучковая эпитаксия, спинодальный распад, фотолюминесценция.

DOI: 10.21883/FTP.2022.07.52763.18

1. Введение

Полупроводниковые структуры, формируемые на базе III-нитридов (AlN, GaN, InN и их тройные соединения), интересны как основа для светоизлучающих устройств, перекрывающих весь спектральный диапазон от глубокого ультрафиолета до ближней инфракрасной области. На настоящий момент потенциал подобных структур реализован в достаточной мере лишь в ультрафиолетовой и сине-зеленой областях спектра для GaN, а также для AlGaIn и для InGaIn с малой долей индия [1,2]. Продвижение же в более длинноволновую, „красную“ область спектра, ограничивается достаточно низким уровнем кристаллического качества получаемых на настоящий момент эпитаксиальных пленок InGaIn с большой долей индия [3]. Здесь ключевыми факторами являются низкая температура разложения InGaIn с высокой долей индия, а также процессы спинодального распада тройного раствора и сегрегации индия [4–6]. Вместе с отсутствием согласованных подложек для роста III-нитридов (и, соответственно, изначально высоким уровнем дефектности получаемых эпитаксиальных слоев), указанные обстоятельства способствовали смещению исследовательского интереса к построению на основе InGaIn источников когерентного излучения для красной области спектра

и ближнего ИК диапазона в сторону низкоразмерных гетероструктур с квантовыми точками (например, [7]), наиболее часто реализуемых в последних работах по типу „квантовая точка в проволоке“ [8]. Однако подобные структуры обладают и определенными недостатками в сравнении с планарными структурами, основными из которых являются сложность процессирования при формировании лазерных структур, а также относительно небольшая выходная мощность излучения. Данная же работа направлена на изучение возможностей продвижения InGaIn-излучателей в красную область спектра со стороны длинных волн, от бинарного InN и слоев InGaIn с небольшой (до 20–25%) долей Ga. Авторами настоящей работы недавно было продемонстрировано стимулированное излучение (СИ) в таких структурах с объемным активным слоем [9,10] и было показано, что порог возникновения стимулированного излучения снижался по мере уменьшения доли индия в активном слое InGaIn до 80%, что объяснялось уменьшением коэффициента оже-рекомбинации. Однако при дальнейшем снижении содержания In, до 75%, наблюдался резкий рост порога СИ, связываемый с ростом оптических потерь на свободных носителях заряда (концентрация которых возрастала в результате ухудшения кристаллического качества InGaIn). Поэтому возможности дальнейшего

Основные параметры исследуемых структур: номинальная доля индия в слое InGaN ($x_{\text{[In]}}^{\text{nom}}$) и соответствующее значение, уточненное по данным РД ($x_{\text{[In]}}^{\text{XRD}}$); температура роста слоя InGaN (T_g) и соотношение потоков III/V ($R_{\text{III/V}}$); ширина рентгеновского пика, соответствующего слою InGaN ($\Delta\Theta_{\text{InGaN}}$), для отражения (0004); концентрация (n_e) и подвижность (μ_e) свободных электронов по данным холловских измерений

Номер образца	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8	#9
$x_{\text{[In]}}^{\text{nom}}$, %	80	70	60	50	50	50	50	50	50
$x_{\text{[In]}}^{\text{XRD}}$, %	83	69	60	52	54	54	48	51	53
T_g , °C	470			440			420	380	470
$R_{\text{III/V}}$				0.9					
$\Delta\Theta_{\text{InGaN}}$ [0004], °	0.28	0.31	0.36	0.52	0.55	0.81	1.05	1	0.55
n_e , 10^{19} см $^{-3}$	1.8	1.2	1.4	1.2	2	3.2	4.3	7.3	2
μ_e , см 2 /(В·с)	680	536	134	84	73	72	41	21	55

продвижения источников когерентного излучения на основе InGaN в область более коротких длин волн на настоящий момент не очевидны.

В данной работе изучается влияние условий роста на формирование, структурное качество и фотолюминесценцию (ФЛ) слоев InGaN с содержанием индия от 50 до 80%. Здесь нужно отметить, что ранние работы, посвященные росту схожих структур (например, [11]), касались исключительно структурных свойств получаемых слоев, акцент же на исследовании излучательных характеристик был сделан лишь в последнее время [12,13]. Отметим также и возрождение интереса к вопросам фундаментального характера, например, эффектам локализации носителей заряда в подобных слоях InGaN [14]. В целом в литературе представлено не так много работ, посвященных детальному изучению люминесцентных свойств слоев InGaN „промежуточных“ составов.

Цель экспериментальных исследований, описанных в настоящей работе, — лучшее количественное понимание особенностей ростовых режимов, определяющих границы процессов разложения и фазового распада слоев InGaN со средним содержанием индия (от 50 до 80%). В результате демонстрируются возможности подавления этих процессов за счет оптимизации режимов роста слоев InGaN, что приводит к повышению их излучательной активности.

2. Методика эксперимента

Рост образцов проводился на установке STE 3N3 (ЗАО „НТО“) методом молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией азота (МПЭ ПА) на сапфировых ($c\text{-Al}_2\text{O}_3$) подложках диаметром 2" с нанесенным на обратную сторону слоем Ti толщиной 400 нм. Последовательно выращивались буферные слои AlN (200 нм) и GaN (700 нм) при температурах роста (T_g) 820 и 710°C соответственно, а затем слой InGaN толщиной 700 нм с содержанием индия в пределах 50–80%. В работе изучались две серии образцов, данные о которых

приведены в таблице. В рамках первой серии структур (образцы #1–4) варьировался состав тройного раствора InGaIn, в то время как оставались фиксированными величины $T_g \sim 470^\circ\text{C}$ и соотношение потоков атомов третьей группы и активного азота $R_{\text{III/V}} \sim 0.9$, соответствовавшее азотообогащенному режиму роста. Эти параметры были выбраны как обеспечивающие наименьший порог стимулированного излучения в слоях InGaIn с содержанием $x_{\text{[In]}} \sim 80\%$ [15]. Безусловно, переход к заметно более широкозонным слоям InGaIn (с долей $x_{\text{[In]}} \sim 50\%$) должен сопровождаться оптимизацией ростовых условий. По этой причине во второй серии структур (образцы #4–8, содержащие номинально 50% In) были опробованы различные температуры роста в пределах $T_g \sim 380\text{--}470^\circ\text{C}$, а также проведен высокотемпературный рост InGaIn в сильно азотообогащенных условиях ($R_{\text{III/V}} \sim 0.6$, образец #9). Для всех исследуемых структур скорость роста слоя InGaIn, определяемая суммарным потоком металлов (Ga + In), составляла ~ 0.35 мкм/ч. Расход молекулярного азота во время роста всех слоев InGaIn оставался неизменным и составлял 2 сссм (стандартных кубических сантиметра в минуту), в то время как мощность разряда плазменного источника азота (RF Atom Source HD25) подбиралась для обеспечения требуемого соотношения потоков $R_{\text{III/V}}$. Для характеристики выращенных образцов применялись методики рентгенодифракционного анализа (РД), спектроскопии фотолюминесценции (ФЛ) и измерения эффекта Холла.

3. Результаты и обсуждение

Рассмотрим сначала слои InGaIn, выращенные при фиксированных ростовых условиях ($T_g \sim 470^\circ\text{C}$ и $R_{\text{III/V}} \sim 0.9$) и различающиеся долей индия в тройном растворе (см. образцы #1–4 в таблице). Для этих слоев при снижении содержания $x_{\text{[In]}}$ до $\sim 60\%$ включительно в спектрах рентгеновской дифракции наблюдается одиночный симметричный пик отражения (см. рис. 1), что

говорит о формировании структурно однородного слоя InGaN без следов фазового распада и сегрегации. Тем не менее ширина пиков отражения [0004] заметно возрастает по мере снижения доли In, что может говорить об усилении флуктуаций состава осаждаемых слоев и общем ухудшении их кристаллического качества. При дальнейшем снижении содержания $x_{[In]}$ до 50% в спектре РД слоя InGaN (образец #4) появляются рефлексы, соответствующие фазам металлического индия и InN, что явным образом указывает на включение процессов разложения материала при росте таких слоев. В целом полученные результаты согласуются с данными работы [16], в которой указывалось на немонотонный ход критической температуры роста слоев InGaN различного состава при фиксированном соотношении потоков III/V. Так, в работе [16] температура разложения осаждаемого слоя увеличивалась от 475°C до InGaN с долей $> 500^\circ\text{C}$ при переходе от роста слоев InN к слоям индия 80–90%. Подобная „стабилизация“ тройного раствора InGaN при добавлении небольшого количества Ga объяснялась более сильной связью Ga–N в сравнении с In–N. Однако дальнейшее увеличение доли Ga (и соответствующее уменьшение доли In до 60–70%) в работе [16] приводило к снижению температуры разложения InGaN до 485°C, что связывалось с процессами фазового распада. В настоящей работе мы наблюдали признаки распада растущего слоя InGaN лишь при заметно большей доле Ga ($x_{[Ga]} \sim x_{[In]} \sim 50\%$), что может быть связано как с несколько меньшими (чем в [16]) ростовыми температурами, так и с различиями в потоке активного азота в сравнении с потоком металлов. В то же время общее снижение кристаллического качества InGaN по мере снижения содержания индия в серии структур 1–4 подтверждается как данными РД, так и люминесцентными измерениями.

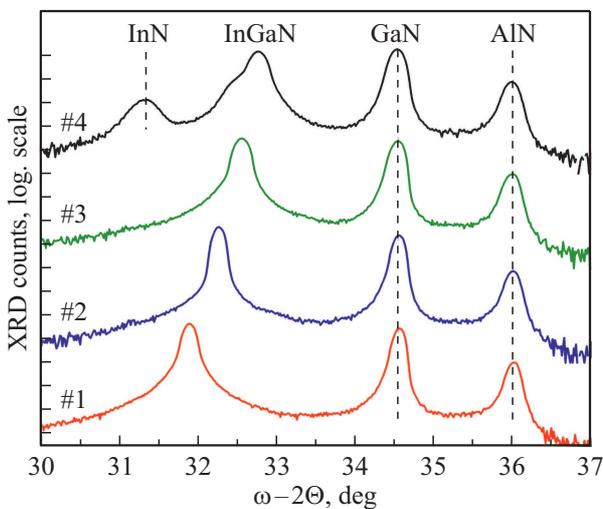


Рис. 1. (0004) ω – 2θ спектры рентгеновской дифракции образцов со слоями InGaN различного состава, выращенных при $T_g = 470^\circ\text{C}$ и RIII/V ~ 0.9 (образцы #1–4 в таблице).

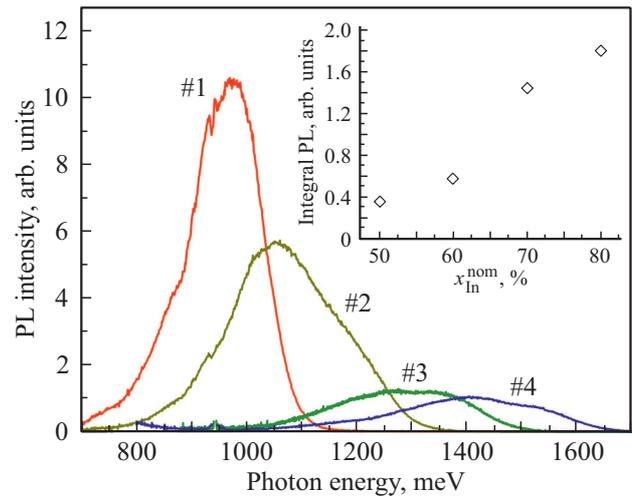


Рис. 2. Спектры спонтанной ФЛ слоев InGaN различного состава (образцы #1–4 в таблице). На вставке — интегральная интенсивность ФЛ для этих же образцов. Все данные измерений приведены для температуры $T = 77\text{ K}$ при накачке структур диодным лазером с длиной волны излучения 650 нм в режиме слабого возбуждения (плотность мощности накачки $\sim 3\text{ Вт/см}^2$).

Соответствующие спектры ФЛ приведены на рис. 2. При уменьшении содержания In в слое InGaN с 80 до 50%, кроме ожидаемого смещения максимума ФЛ в область больших энергий из-за увеличения ширины запрещенной зоны материала [17], наблюдается монотонный спад интегральной интенсивности ФЛ. Так как баланс рекомбинационных процессов в более широкозонных структурах смещается, как правило, в сторону излучательных процессов (как за счет большей вероятности излучательной рекомбинации, так и за счет меньшей роли безызлучательных оже-процессов), то наблюдаемый спад ФЛ при переходе к более широкозонным слоям InGaN логично связать с большей дефектностью получаемых слоев и, соответственно, с более высокими темпами дефектно-примесной рекомбинации по механизму Шокли–Рида.

Для исследования возможности подавления процессов разложения InGaN и получения однородных слоев „средних“ ($\sim 50\%$ In) составов была выращена серия InGaN-слоев при различной температуре роста, варьировавшейся в диапазоне $T_g \sim 380$ – 470°C . Было обнаружено (см. рис. 3), что сигнал в спектрах РД этих InGaN-слоев, соответствующий фазе InN, наблюдается в слоях, выращенных при высоких температурах $T_g = 470$ – 400°C включительно. Лишь для образца #8, выращенного при $T_g \sim 380^\circ\text{C}$, спектр РД не содержит рефлексов, соответствующих InN и InGaN с составом, отличным от номинального, а также от металлической фазы индия. Однако однородность этого слоя InGaN достигается за счет деградации его кристаллического качества, о чем свидетельствует двукратное увеличение ширины кривой качания РД. Дополнительно, данные холловских измерений показывают возрастание фоновой концентрации

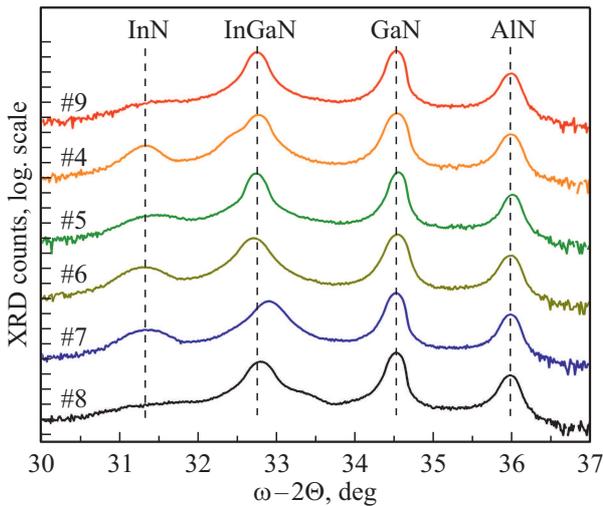


Рис. 3. (0004) $\omega-2\theta$ спектры рентгеновской дифракции образцов со слоями InGaN с содержанием $x_{\text{[In]}} \sim 50\%$, выращенных в различных условиях: при $R_{\text{III/V}} \sim 0.9$ и различных температурах (#4–8, см. таблицу), а также выращенного при $R_{\text{III/V}} \sim 0.6$ и $T_g = 470^\circ\text{C}$ (#9 в таблице).

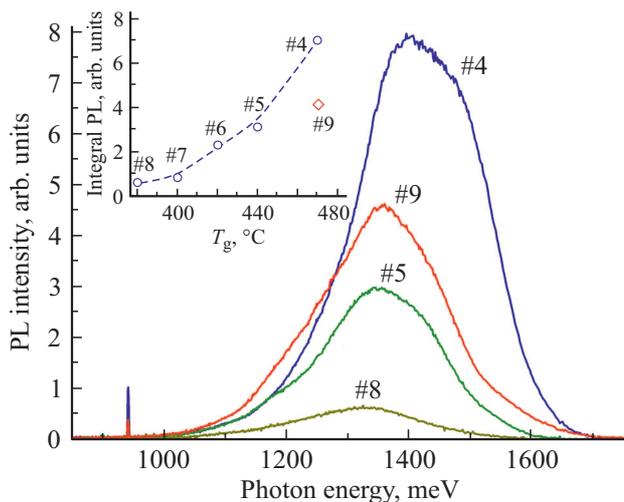


Рис. 4. Спектры спонтанной ФЛ слоев InGaN с долей индия в тройном растворе $x_{\text{[In]}} \sim 50\%$: образцы #4, 5, 8, выращенные при $R_{\text{III/V}} \sim 0.9$ и различных температурах (см. таблицу) и образца #9 ($R_{\text{III/V}} \sim 0.6$). На вставке — интегральная интенсивность ФЛ исследуемых слоев InGaN. Все измерения проведены при температуре $T = 77\text{K}$.

электронов в 5 раз и снижение их подвижности в 4 раза по мере уменьшения температуры роста слоев InGaN с 470 до 380°C (см. таблицу). Это отражается и на излучательных свойствах формируемых слоев InGaN. Как показано на рис. 4, интегральная интенсивность ФЛ падает более чем на порядок при снижении температуры роста с 470 до 380°C.

Таким образом, высокотемпературный рост InGaN предпочтителен с точки зрения лучшего кристалличе-

ского и оптического качества осаждаемых слоев, при условии подавления разложения материала. В работе [18] для III-нитридов предсказывалась возможность повышения температуры разложения материала (и, соответственно, допустимой температуры эпитаксии) за счет увеличения потока активного азота. Большой поток азота позволяет компенсировать десорбцию азота с ростовой поверхности и проводить эпитаксиальный рост при более высоких температурах [18]. Кроме того, переход к сильно азотобогатым условиям ($R_{\text{III/V}} < 1$) МПЭ ПА роста ограничивает поверхностную диффузию адатомов, что препятствует развитию процессов распада и фазовой сепарации в тройных твердых растворах InGaN.

Для проверки возможности получения однородного слоя InGaN с содержанием $x_{\text{[In]}} \sim 50\%$ при высокотемпературной ($T_g = 470^\circ\text{C}$) эпитаксии был выращен образец #9 (см. таблицу), отличающийся от „реперного“ образца #4 заметно большим потоком азота ($R_{\text{III/V}} \sim 0.6$ и 0.9 соответственно). Для образца #9 в спектре РД наблюдался симметричный пик отражения от слоя InGaN, в то время как какие-либо дополнительные сигналы от InN, металлического In или фазы InGaN другого состава отсутствовали (рис. 3). Это подтверждает возможность подавления разложения слоя InGaN с $x_{\text{[In]}} \sim 50\%$ даже при достаточно высокой ($T_g = 470^\circ\text{C}$) температуре роста за счет повышения потока азота. Важно, что образец #9 демонстрировал весьма сильную люминесценцию в ИК диапазоне (сравнимую с „реперным“ образцом #4, рис. 4), обладая при этом существенно лучшей структурной однородностью. Следовательно, с точки зрения лазерных применений слоев InGaN „промежуточных“ составов их высокотемпературный рост в сильно азотобогатым условиях может быть предпочтителен предложенной ранее в работах [12,13] низкотемпературной эпитаксии при соотношении потоков III/V, близком к стехиометрическому.

4. Заключение

Таким образом, в работе рассмотрена задача получения методом МПЭ ПА однородных и оптически активных слоев InGaN со средним содержанием индия в пределах 80–50%. Показано, что данная задача для слоев InGaN с содержанием индия $\sim 50\%$ при росте в слегка азотобогатым условиях ($R_{\text{III/V}} \sim 0.9$) не может быть решена за счет снижения ростовой температуры без существенной деградации их кристаллического качества и излучательных свойств. В то же время продемонстрирована возможность решения этой задачи за счет перехода к сильно азотобогатым условиям роста ($R_{\text{III/V}} \sim 0.6$) при относительно высоких (470°C) температурах роста, что позволяет сохранить интенсивную ФЛ, характерную для „высокотемпературных“ слоев InGaN, и одновременно с этим добиться требуемой однородности слоев. Мы считаем, что эти результаты свя-

заны с ограничением поверхностной диффузии и подавлением разложения материала. Полученные результаты могут оказаться критически важными для реализации на основе InGaN лазерных источников излучения. При этом, по-видимому, для получения планарных структур со слоями InGaN „средних“ ($x_{[In]} \sim 50\%$) составов высокого кристаллического качества их рост необходимо проводить при возможно более высоких ($> 470^\circ\text{C}$) температурах, и практические ограничения здесь будут связаны с обеспечением необходимого потока активного азота для реализации все меньших значений $R_{III/V}$.

Финансирование работы

Работа выполнена на оборудовании УСУ „Фемтоспектр“ Центра коллективного пользования ИФМ РАН при поддержке Российского научного фонда (грант РНФ № 22-22-00630).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] H. Jeong, R. Salas-Montiel, G. Lerondel, M.S. Jeong. *Sci. Rep.*, **7**, 45726 (2017).
- [2] R. Kour, S. Arya, S. Verma, A. Singh, P. Mahajan, A. Khosla. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **9**, 015011 (2020).
- [3] Q. Zhou, M. Xu, H. Wang. *Opto-Electron. Rev.*, **24** (1), 1 (2016).
- [4] C. Adelman, R. Langer, G. Feuillet, B. Daudin. *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 3518 (1999).
- [5] G.B. Stringfellow. *J. Cryst. Growth*, **312**, 735 (2010).
- [6] H. Chen, R.M. Feenstra, J.E. Northrup, T. Zywiets, J. Neugebauer, D.W. Greve. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **18**, 2284 (2000).
- [7] T. Frost, A. Banerjee, K. Sun, S.L. Chuang, P. Bhattacharya. *IEEE J. Quant. Electron.*, **49** (11), 923 (2013).
- [8] P. Bhattacharya, A. Hazari, S. Jahangir. *Proc. SPIE*, **10553**, 1055302 (2018).
- [9] B.A. Andreev, K.E. Kudryavtsev, A.N. Yablonskiy, D.N. Lobanov, P.A. Bushuykin, L.V. Krasilnikova, E.V. Skorokhodov, P.A. Yunin, A.V. Novikov, V.Yu. Davydov, Z.F. Krasilnik. *Sci. Rep.*, **8**, 9454 (2018).
- [10] D.N. Lobanov, K.E. Kudryavtsev, M.I. Kalinnikov, L.V. Krasilnikova, P.A. Yunin, E.V. Skorokhodov, M.V. Shaleev, A.V. Novikov, B.A. Andreev, Z.F. Krasilnik. *Appl. Phys. Lett.*, **118**, 151902 (2021).
- [11] E. Iliopoulos, A. Georgakilas, E. Dimakis, A. Adikimenakis, K. Tsagaraki, M. Androulidaki, N.T. Pelekanos. *Phys. Status Solidi A*, **203** (1), 102 (2006).
- [12] C.A.M. Fabien, B.P. Gunning, W.A. Doolittle, A.M. Fischer, Y.O. Wei, H. Xie, F.A. Ponce. *J. Cryst. Growth*, **425**, 115 (2015).
- [13] P. Aseev, P.E.D. Soto Rodriguez, V.J. Gomez, N. ul Hassan Alvi, J.M. Manuel, F.M. Morales, J.J. Jimenez, R. Garcia, A. Senichev, C. Lienau, E. Calleja, R. Notzel. *Appl. Phys. Lett.*, **106**, 072102 (2015).
- [14] S.A. Kazazis, E. Papadomanolaki, E. Iliopoulos. *J. Appl. Phys.*, **127**, 225701 (2020).
- [15] K.E. Kudryavtsev, D.N. Lobanov, L.V. Krasilnikova, A.N. Yablonskiy, P.A. Yunin, E.V. Skorokhodov, M.A. Kalinnikov, A.V. Novikov, B.A. Andreev, Z.F. Krasilnik. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **11**, 014003 (2022).
- [16] H. Komaki, T. Nakamura, R. Katayama, K. Onabe, M. Ozeki, T. Ikari. *J. Cryst. Growth*, **301**, 473 (2007).
- [17] J. Wu, W. Walukiewicz, K.M. Yu, J.W. Ager III, E.E. Haller, H. Lu, W.J. Schaff. *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 4741 (2002).
- [18] O. Ambacher, M.S. Brandt, R. Dimitrov, T. Metzger, M. Stutzmann, R.A. Fischer, A. Miehr, A. Bergmaier, G. Dollinger. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **14**, 3532 (1996).

Редактор А.Н. Смирнов

Formation of InGaN Layers of Medium Compositions by PA MBE for red and IR laser sources

B.A. Andreev¹, D.N. Lobanov¹, L.V. Krasil'nikova¹, K.E. Kudryavtsev¹, A.V. Novikov¹, P.A. Yunin¹, M.A. Kalinnikov¹, E.V. Skorokhodov¹, Z.F. Krasil'nik^{1,2}

¹ Institute for Physics of Microstructures, Russian Academy of Sciences, 603950 Nizhny Novgorod, Russia

² Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, 603950 Nizhny Novgorod, Russia

Abstract The results of studying the growth of InGaN layers with a high (50–80%) indium content by molecular beam epitaxy with nitrogen plasma activation on sapphire substrates with GaN/AlN buffer layers are presented. It is shown that the processes of dissociation and phase separation of the growing InGaN layer, which occur in structures with an indium fraction of about 50%, cannot be suppressed due to the transition to a lower temperature growth ($470^\circ\text{C} \rightarrow 390^\circ\text{C}$) without significant degradation of the crystalline quality of the formed structures and a sharp decrease in their emissivity. As an alternative approach to suppressing diffusion processes on the growth surface and, as a result, obtaining homogeneous InGaN layers with an [In] content of $\sim 50\%$, high-temperature (470°C) growth under highly nitrogen-enriched conditions (flux ratio III/V ~ 0.6) was tested. The InGaN layers grown in this way show intense photoluminescence, while at the same time showing no signs of phase separation according to X-ray diffraction data. This is critically important for the possibility of implementing optical amplification and laser generation in such structures in the red region of the spectrum and in the immediately adjacent part of the near infrared region.