

07

## Спонтанное формирование кластеров In в эпитаксиальных слоях InN, выращенных методом молекулярно-пучковой эпитаксии

© Т.А. Комиссарова, В.Н. Жмерик, С.В. Иванов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия  
E-mail: komissarova@beam.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 12 октября 2017 г.

Изучены зависимости количества спонтанно формируемых кластеров металлического In в слоях InN, выращенных методом молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией азота (ПА МПЭ), от условий их роста. Исследованы N- и In-полярные слои InN, выращенные соответственно на подложках с-сапфира и темплейтах GaN и AlN. N-полярные образцы InN выращивались в стандартном режиме ПА МПЭ, для роста In-полярных слоев использовался трехстадийный режим, включающий стадии эпитаксии с повышенной миграцией атомов и метод прерывания роста под потоком азота. Для разных образцов варьировались значения температуры роста и соотношения потоков In/N. С помощью измерения и аппроксимации магнитопольных зависимостей коэффициента Холла определены величины процентного содержания кластеров In в различных слоях InN и минимальное количество металлических включений, которое может быть достигнуто варьированием условий роста.

DOI: 10.21883/PJTF.2018.04.45637.17076

Твердые растворы  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  являются перспективными материалами для множества приложений в опто- и микроэлектронике [1–5]. Одно из препятствий на пути их реализации — сложность роста соединений с высоким содержанием In ( $x > 0.4$ ), которые представляют собой метастабильные композитные материалы, содержащие кластеры металлического In и полупроводниковую матрицу InGaN [6–8]. Кластеры In в свою очередь оказывают значительное влияние на оптические и электрические свойства данных соединений [6].

Помимо фундаментальных причин наличия кластеров металлического In в In-обогащенных слоях InGaN, таких как термическая нестабильность при температурах выше 204 К [9] и образование конгломератов вакансий азота, которые представляют собой четырехатомные металлические кластеры In [10], в процессе роста слоев  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $x > 0.4$ ) методом молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией азота (ПА МПЭ) существует возможность спонтанного формирования кластеров In [6]. Данный механизм связан с сегрегацией In в InGaN при температурах ПА МПЭ-роста  $\sim 500^\circ\text{C}$  и последующим неконгруэнтным испарением InN, а также с использованием In-обогащенных условий роста для улучшения морфологии поверхности и однородности состава твердого раствора. Неконгруэнтное испарение, равно как и In-обогащенные условия роста, приводят к формированию преципитатов металлического In на ростовой поверхности, которые аккумулируются вблизи структурных дефектов и/или межзеренных границ, что ведет к образованию кластеров In в объеме слоев InGaN ( $x > 0.4$ ). Механизм спонтанного формирования кластеров In должен зависеть от используемых режимов и условий ПА МПЭ-роста слоев InGaN.

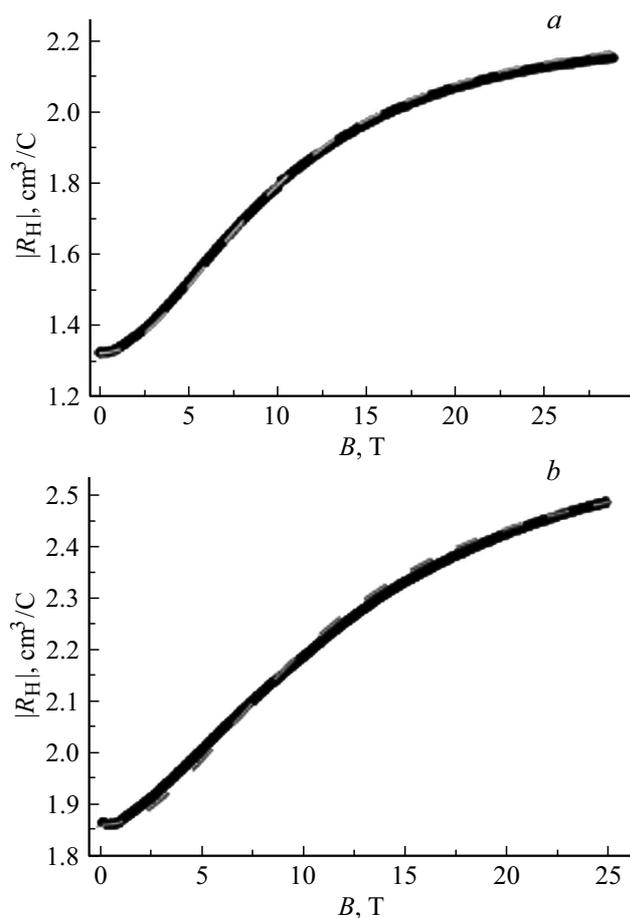
Целью настоящей работы стало исследование зависимости количества кластеров In, спонтанно формируемых в процессе ПА МПЭ-роста, от условий роста для предельного случая эпитаксиальных слоев чистого InN. Данный предельный случай был выбран в связи с тем, что, хотя для твердых растворов  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  при  $0.4 \leq x < 1$  и наблюдаются аналогичные эффекты, связанные с кластерами In [8], их влияние может быть замаскировано дополнительными явлениями, обусловленными фазовым распадом твердого раствора и параллельной проводимостью областей InGaN с низким содержанием In. Процентное содержание металлических включений In в InN определялось исходя из аппроксимации магнитополевых зависимостей модуля коэффициента Холла, вид которых, как было показано ранее [11], зависит от транспортных параметров полупроводниковой матрицы InN и количества кластеров In.

Были исследованы две серии слоев InN, выращенных методом ПА МПЭ. Для первой серии были получены N-полярные пленки InN толщиной 200–1500 nm на подложках  $c\text{-Al}_2\text{O}_3$  с использованием буферных слоев GaN толщиной 500–1000 nm. Для роста слоев InN первой серии использовался стандартный метод ПА МПЭ, температура роста InN варьировалась в диапазоне  $480\text{--}600^\circ\text{C}$ , соотношение потоков In/N — в диапазоне 1.0–1.38.

Вторая серия представляла собой In-полярные слои InN, выращенные на темплейтах GaN или AlN толщиной 4–5  $\mu\text{m}$ , полученных методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений, с использованием тонкого буферного слоя GaN толщиной 100–200 nm. Для роста слоев InN использовался трехстадийный режим. На первой стадии выращивался зародышевый слой InN толщиной 20–30 nm в стандартном режиме ПА МПЭ при низкой температуре (440°C). Затем проводился рост буферного слоя InN толщиной 50 nm в режиме эпитаксии с повышенной миграцией атомов [12] при температуре роста 450–475°C. Данный слой был необходим для получения атомарно гладкой и сплошной пленки InN. На завершающей стадии с использованием метода прерывания роста под потоком азота (так называемый метод DERI — droplet elimination by radical-beam irradiation [13]) выращивался основной слой InN толщиной 400–1500 nm при температуре роста 475–500°C. Соотношение потоков In/N оставалось постоянным на протяжении всего времени роста InN и составляло 1.1 и 1.02 для разных образцов. Использовалась следующая схема DERI-роста основного слоя InN: ПА МПЭ-рост InN в течение 180 s, затем прерывание роста на 10 s и последующее выдерживание ростовой поверхности под потоком азота в течение 30 s. Такой режим роста позволяет очищать под потоком азота ростовую поверхность InN от образовавшихся в процессе ПА МПЭ-роста металлических преципитатов, что подтверждалось восстановлением яркости рефлексов, полученных методом дифракции отраженных быстрых электронов, во время выдерживания поверхности InN под потоком азота. Для образцов второй серии стандартным методом ПА МПЭ был непрерывно выращен реперный слой InN толщиной 1.6  $\mu\text{m}$  при температуре роста 450°C и соотношении потоков In/N = 1.1.

Были проведены измерения магнитолевых зависимостей коэффициента Холла  $R_H$  в магнитных полях до 25 Т при 300 К. Измерения проводились в стандартной холловской геометрии с использованием паянных индиевых контактов.

Было обнаружено, что зависимость модуля коэффициента Холла  $|R_H|$  от магнитного поля  $B$  для всех исследованных слоев InN носит аномальный характер (см. рисунок).  $|R_H|$  увеличивается с ростом  $B$ , что свидетельствует о наличии высокопроводящих кластеров металлического In в исследуемых образцах [11]. Для определения процентного содержания индиевых включений  $x$  в слоях InN была проведена аппроксимация экспериментальных зависимостей  $|R_H|(B)$  в рамках модели,



Характерные магнитопольные зависимости модуля коэффициента Холла  $|R_H|$  для N- (*a*) и In-полярных (*b*) слоев InN, измеренные при 300 К. Теоретические кривые (штриховые линии) получены при аппроксимации экспериментальных зависимостей в рамках модели, учитывающей влияние кластеров металлического In [9,12].

учитывающей влияние кластеров In на электрические свойства образцов (см. рисунок) [11,14]. Помимо  $x$  на основе данной аппроксимации также

**Таблица 1.** Значения процентного содержания кластеров In  $x$ , концентрации  $n$  и подвижности  $\mu$  электронов в полупроводниковой матрице InN, полученные для N-полярных слоев InN, выращенных при различных температурах  $T_g$  и соотношениях потока In/N

$T_g, ^\circ\text{C}$	In/N	$x, \%$	$n, \text{cm}^{-3}$	$\mu, \text{cm}^2(\text{V} \cdot \text{s})$
480	1.0	3	$5.4 \cdot 10^{18}$	1300
480	1.1	4	$3.0 \cdot 10^{18}$	2300
480	1.38	7	$6.0 \cdot 10^{18}$	1400
600	1.1	6	$6.4 \cdot 10^{18}$	1350

были определены значения концентрации  $n$  и подвижности  $\mu$  электронов в полупроводниковой матрице InN.

В табл. 1 приведены ростовые параметры и значения  $x$ ,  $n$  и  $\mu$  для N-полярных слоев InN первой серии. Обнаружено, что переход от In-обогащенных условий ПА МПЭ-роста InN ( $\text{In/N} > 1$ ) к стехиометрическим ( $\text{In/N} = 1$ ) позволяет уменьшить процентное содержание кластеров металлического In в слоях до 3%. Однако использование стехиометрических условий роста приводит также к ухудшению транспортных параметров полупроводниковой матрицы InN по сравнению со слоями, выращенными в слегка In-обогащенных условиях ( $\text{In/N} = 1.1$ ), что связано с увеличением концентрации структурных дефектов. Известно, что рост при  $\text{In/N} \leq 1$  способствует формированию наноколонн с большим количеством межзеренных границ [15].

Также продемонстрировано, что для минимизации количества индиевых включений в слоях InN, выращенных в стандартном режиме ПА МПЭ, необходимо использование более низкой температуры роста ( $480^\circ\text{C}$ ), так как ее увеличение приводит и к росту  $x$ , и к ухудшению транспортных параметров матрицы InN за счет увеличения количества структурных дефектов, связанных с кластерами In.

В табл. 2 приведены ростовые параметры, процентное содержание кластеров In в слоях InN, значения концентрации и подвижности электронов в матрице InN для образцов второй серии, а также реперного In-полярного образца InN, выращенного в стандартном режиме ПА МПЭ. Как видно из приведенных данных, в In-полярных слоях InN, выращенных с использованием DERI-режима, возможно получение

**Таблица 2.** Значения процентного содержания кластеров In  $x$ , концентрации  $n$  и подвижности  $\mu$  электронов в полупроводниковой матрице InN, полученные для In-полярных слоев InN, выращенных при различных температурах  $T_g$  DERI-режима, соотношениях потока In/N, а также для реперного In-полярного образца InN, выращенного в стандартном режиме ПА МПЭ

Температура DERI-режима $T_g$ , °C	In/N	$x$ , %	$n$ , $\text{cm}^{-3}$	$\mu$ , $\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$
Реперный слой InN	1.1	7	$1.1 \cdot 10^{18}$	1250
475	1.1	6.1	$1.3 \cdot 10^{18}$	1700
500	1.1	4.8	$1.3 \cdot 10^{18}$	2100
485	1.02	5.3	$2.1 \cdot 10^{18}$	1100
475	1.02	3.8	$2.3 \cdot 10^{18}$	750

более низких значений концентрации электронов в полупроводниковой матрице InN по сравнению с N-полярными образцами, что связано, по-видимому, с их более высоким структурным качеством.

Продемонстрировано, что использование трехстадийного режима роста In-полярных слоев InN по сравнению со стандартным ПА МПЭ-ростом позволяет уменьшить количество кластеров In с 7 до 6.1% и увеличить подвижность электронов в матрице InN с 1250 до  $1700 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ . В отличие от N-полярных слоев InN, выращенных в стандартном режиме ПА МПЭ, увеличение температуры роста InN во время DERI-стадии до  $500^\circ\text{C}$  приводит к дальнейшему уменьшению  $x$  до 4.8% и увеличению  $\mu$  до  $2100 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ . Данный эффект связан с тем, что увеличение температуры роста InN приводит к повышению подвижности адатомов на ростовой поверхности, увеличению размеров зерен и уменьшению протяженности межзеренных границ. Это обуславливает уменьшение количества кластеров In, которые аккумулируются на межзеренных границах, и уменьшение рассеяния электронов на таких границах. Однако дальнейшее увеличение температуры роста In-полярного InN во время DERI-стадии (выше  $500^\circ\text{C}$ ) приводит к термическому разложению InN в объеме и в приинтерфейсной области, что ведет к отслаиванию пленки InN от подложки.

Уменьшение соотношения потоков In/N до 1.02 позволяет уменьшить количество кластеров In до 5.3 и 3.8% при температурах роста

InN во время DERI-стадии 485 и 475°С соответственно. Однако, как и в случае N-полярных слоев InN, это приводит к ухудшению транспортных параметров полупроводниковой матрицы InN.

Таким образом, продемонстрировано, что варьирование условий ПА МПЭ-роста N- и In-полярных слоев InN позволяет уменьшить количество кластеров металлического In в них до 3–4% при сохранении достаточно высокого электрического качества полупроводниковой матрицы InN. Данное минимальное содержание металлических включений в пленках InN, по-видимому, обусловлено фундаментальными причинами их образования (формирование конгломератов вакансий азота и термическое разложение InN вследствие его термодинамической нестабильности), которые не могут контролироваться условиями ПА МПЭ-роста.

Работа проведена при поддержке Российского научного фонда (проект № 14-22- 00107).

Авторы выражают благодарность X. Wang (School of Physics, Peking University, China) и A. Yoshikawa (Chiba University, Japan) за предоставление образцов InN для исследований.

## Список литературы

- [1] Wide bandgap semiconductors / Eds K. Takashi, A. Yoshikawa, A. Sandhu. Berlin–Heidelberg–N.Y.: Springer, 2007. 447 p.
- [2] *Chin V.W.L., Tansley T.L., Osofchan T.* // J. Appl. Phys. 1994. V. 75. P. 7365–7372.
- [3] *Wu J.* // J. Appl. Phys. 2009. V. 106. P. 011101.
- [4] *Сергеев В.А., Фролов И.В., Радаев О.А.* // Письма в ЖТФ. 2017. Т. 43. В. 4. С. 89–93.
- [5] *Прудаев И.А., Копьев В.В., Романов И.С., Олейник В.Л.* // ФТП. 2017. Т. 51. В. 2. С. 240–246.
- [6] *Ivanov S.V., Shubina T.V., Komissarova T.A., Jmerik V.N.* // J. Cryst. Growth. 2014. V. 403. P. 83–89.
- [7] *Shubina T.V., Ivanov S.V., Jmerik V.N., Mizerov A.M., Leymarie J., Vasson A., Monemar B., Kopev P.S.* // AIP Conf. Proc. 2007. V. 893. P. 269–272.
- [8] *Komissarova T.A., Jmerik V.N., Ivanov S.V., Paturi P.* // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 99. P. 072107.
- [9] *Saitoh H., Utsumi W., Aoki K.* // J. Cryst. Growth. 2008. V. 310. P. 473–476.
- [10] *Duan X.M., Stampfl C.* // Phys. Rev. 2008. V. 77. P. 115207.

- [11] *Komissarova T.A., Shakhov M.A., Jmerik V.N., Shubina T.V., Parfeniev R.V., Ivanov S.V., Wang X., Yoshikawa A.* // *Appl. Phys. Lett.* 2009. V. 95. P. 012107.
- [12] *Lu H., Schaff W.J., Hwang J., Wu H., Yeo W., Pharkya A., Eastman L.F.* // *Appl. Phys. Lett.* 2000. V. 77. P. 2548–2550.
- [13] *Yamaguchi T., Nanishi Y.* // *Appl. Phys. Express.* 2009. V. 2. P. 051001.
- [14] *Wolfe C.M., Stillman G.E., Rossi J.A.* // *J. Electrochem. Soc.* 1972. V. 119. P. 250–255.
- [15] *Indium nitride and related alloys* / Eds T.D. Veal, C.F. McConville, W.J. Schaff. CRC Press, 2010. 645 p.