

Рентгеновская дифрактометрия и сканирующая микро-рамановская спектроскопия неоднородностей структуры и деформаций по глубине многослойной гетероструктуры InGaN/GaN

© В.В. Стрельчук[¶], В.П. Кладько, Е.А. Авраменко, А.Ф. Коломыс, Н.В. Сафрыук, Р.В. Конакова, Б.С. Явич^{†¶}, М.Я. Валах, В.Ф. Мачулин, А.Е. Беляев

Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева Национальной академии наук Украины, 03028 Киев, Украина

[†] ЗАО „Светлана-Оптоэлектроника“, 194156 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 7 декабря 2009 г. Принята к печати 14 декабря 2009 г.)

Методом высокоразрешающей рентгеновской дифракции и сканирующей конфокальной спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) исследованы пространственное распределение деформаций в слоях $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ и кристаллическое качество слоев многослойной светодиодной структуры, полученной методом МОС-гидридной эпитаксии (МОСVD) на сапфировой подложке ориентации (0001). Показано, что упругие деформации практически полностью релаксируют на гетерогранице между толстым буферным слоем GaN и буферной сверхрешеткой $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$. Установлено, что слои GaN в сверхрешетке находятся в состоянии растяжения, а слои твердого раствора — в состоянии сжатия. В абсолютных значениях деформации растяжения слоев GaN меньше, чем деформации сжатия слоев InGaN. Показано, что слои сверхрешетки являются менее дислокационными по сравнению с буферными слоями, с более хаотичным распределением дислокаций. Исследования спектров микро-КРС при сканировании по глубине многослойной структуры позволили получить прямое доказательство наличия градиентного асимметричного профиля распределения деформаций и кристаллического качества эпитаксиальных нитридных слоев вдоль направления роста. Показано, что интенсивность излучения квантовых ям $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ значительно превышает (более чем в 30 раз) излучение барьерных слоев GaN, и это свидетельствует о высокой эффективности захвата носителей квантовой ямой.

1. Введение

В последние годы возрос объем новых результатов по $\text{A}^{\text{III}}\text{N}$ -наноструктурам, что обусловлено совершенствованием методов выращивания нитридов и созданием на их основе новых приборных структур. Квантово-размерные гетероструктуры InGaN/GaN широко используются для создания источников видимого и ультрафиолетового излучения [1,2]. Одной из существенных проблем при получении высококачественных $\text{A}^{\text{III}}\text{N}$ -гетероструктур является отсутствие достаточно дешевых подложек GaN, необходимых для гомоэпитаксиального роста. Поэтому, как правило, эпитаксиальное осаждение слоев осуществляют на подложки с большим несоответствием по отношению к слою постоянной кристаллической решетки и коэффициента термического расширения — Al_2O_3 [3], $6H\text{-SiC}$ [4] и Si [5], что приводит к существенным упругим деформациям в нитридных слоях. Эпитаксиальный рост слоев в условиях больших напряжений приводит к появлению спонтанного пьезоэлектрического слоя, „колончатоподобной“ структуры слоя [6,7] и высокой концентрации структурных дефектов (дислокаций, границ доменов и др.) [8,9]. Кроме того, возможные флуктуации технологических параметров во время роста структуры (температуры и скорости осаждения, отношения потоков элементов), поверхностная сегрегация

индия [8], компонентное смешивание на гетерогранице квантовая яма/барьер [9] существенно влияют на кристаллическую однородность эпитаксиальной пленки. Упомянутые факторы препятствуют воспроизводимому получению совершенных эпитаксиальных $\text{A}^{\text{III}}\text{N}$ -гетероструктур с заданными физическими свойствами. По этой причине исследования влияния неоднородностей кристаллической структуры в плоскости и по толщине нитридных слоев на их фононные спектры и излучательные свойства являются актуальными. Для напряженных (In,Ga)N-структур существуют лишь ограниченные попытки связать их оптические свойства с локальными структурно-морфологическими особенностями нанометрового масштаба [10]. Так, эффект локализации, при котором экситоны и(или) носители заряда захватываются на глубокие энергетические состояния, обусловленные флуктуациями компонентного состава твердого раствора $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, приводит к эффективному подавлению безызлучательных центров рекомбинации [11]. Методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) исследовались структурные дефекты и распределение деформаций по толщине эпитаксиальных слоев многослойной структуры (InGa)N/GaN [12]. Показано [13], что при выращивании короткопериодной сверхрешетки InGaN/GaN могут формироваться нанодомены (размеры 3–15 нм, плотность $\geq 10^{11} \text{ см}^{-2}$) с периодической модуляцией компонентного состава.

Сообщения об исследовании кристаллов и эпитаксиальных слоев твердых растворов $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ методом

[¶] E-mail: Strelch@isp.kiev.ua

^{¶¶} E-mail: byavich@soptel.ru

комбинационного рассеяния света (КРС) малочисленны. Исследования спектров КРС структур InGaN/GaN при ультрафиолетовом возбуждении позволили обнаружить композиционные и деформационные неоднородности в эпитаксиальных слоях $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ [10,14].

Метод конфокальной спектроскопии микро-КРС практически не привлекался для исследования неоднородностей структуры в нитридных слоях. Этот неразрушающий оптический метод не требует специальной подготовки образцов и обеспечивает прямой количественный анализ упругих деформаций, кристаллического качества структуры, компонентного состава в квантово-размерных наногетероструктурах с субмикрометровым пространственным разрешением. Недавно с использованием конфокальной спектроскопии микро-КРС исследовано распределение деформаций по глубине слоя GaN в наноструктуре AlGaIn/GaN/Al₂O₃ при пошаговом сканировании от поверхности гетероструктуры к границе эпитаксиальный слой–подложка [15].

Рентгеновская дифрактометрия используется для определения структурных параметров многослойных систем, таких как состав и толщина отдельных слоев, а также последовательность их расположения [7,16–20]. Анализ дифракционных кривых позволяет характеризовать резкость гетерограниц, деформации и кристаллическое качество эпитаксиальных слоев, компонентный состав, тип дефектов и др.

Данная статья посвящена исследованию методами рентгеновской дифрактометрии, конфокальной спектроскопии микро-КРС и фотолюминесценции (ФЛ) излучательных свойств, распределения по глубине упругих деформаций и кристаллического качества в гетероэпитаксиальных нитридных слоях многослойной структуры InGaIn/GaN с квантовыми ямами (КЯ) $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, выращенной на подложке из монокристаллического сапфира. При сканировании по глубине структуры InGaIn/GaN обнаружены существенное усиление неупругого рассеяния на A_1^{LO} -фононах КЯ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, низкочастотное смещение A_1^{LO} -моды и асимметричное увеличение ширины фоновой линии в сравнении с высокочастотной модой симметрии $E_2(E_2^{\text{high}})$. Наблюдаемые изменения спектров микро-КРС объяснены селективными резонансными условиями возбуждения различных локальных областей с разным содержанием индия в КЯ (InGa)N [17]. Получено градиентное распределение по глубине многослойной структуры упругих деформаций и кристаллического качества в нитридных эпитаксиальных слоях. Полученные результаты важны для технологии выращивания эпитаксиальных слоев нитридов и прогнозирования физических свойств оптоэлектронных приборов на основе таких материалов.

2. Образцы и методика эксперимента

В настоящей работе исследовались светодиодные AlGaInN-структуры, полученные методом МOC-

гидридной эпитаксии (газофазная эпитаксия из металл-органических соединений, МOCVD) на сапфировых подложках ориентации (0001). На поверхности сапфира последовательно формировали низкотемпературный зародышевый слой GaN, на котором выращивали толстый буферный слой n -GaN (толщиной ~ 3.5 мкм). Для уменьшения величины деформаций несоответствия и плотности прорастающих дислокаций в слоях активной области структуры $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ на буферном слое GaN наращивали 5-периодную буферную сверхрешетку (СР) $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (2.5 нм)/GaN (4 нм) с низкой концентрацией индия в квантовых ямах $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Сверхрешетка активной области также состояла из 5 слоев $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (толщиной $d_{\text{InGaIn}} = 2.5$ нм), разделенных барьерами GaN (толщиной $d_{\text{GaN}} = 9$ нм). Поверх активной области выращивали тонкий токоограничивающий слой p -Al_{0.15}Ga_{0.85}N толщиной 15–20 нм, на который осаждали контактный слой p -GaIn толщиной 0.1 мкм с концентрацией дырок $N_p > 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

Рентгеноструктурные исследования образцов проводились на высокоразрешающем дифрактометре „PANalytical X’Pert PRO MRD“ для симметричных (000 l) и асимметричных ($\bar{1}\bar{1}24$) отражений. Экспериментальные схемы позволяют получать два сечения узлов обратной решетки: перпендикулярно вектору дифракции (ω -сканирование) и параллельно вектору дифракции ($\omega/2\theta$ -сканирование). Трехосная дифрактометрия позволяет разделить эффекты, связанные с изменением межплоскостного расстояния и разворотом атомных плоскостей, поэтому анализ распределения интенсивности в системе осей координат (q_z, q_x), направленных соответственно вдоль и перпендикулярно вектору дифракции \mathbf{H} , дает возможность определить каждый из этих вкладов отдельно [20,21]. Макродеформации, приводящие к изгибу образцов, были оценены по радиусу кривизны системы, который определялся по изменению углов отражения от сапфира при линейном сканировании образца вдоль пучка рентгеновских лучей. В работе использованы такие параметры слоев: GaN — $a = (3.1896 \pm 0.0003) \text{ \AA}$, $c = (5.1855 \pm 0.0002) \text{ \AA}$, $c/a = (1.6258 \pm 0.0002)$, $p = 2c_{13}/c_{33} = 0.53$ [18]; InN — $a = (3.5378 \pm 0.0001) \text{ \AA}$, $c = (5.7033 \pm 0.0001) \text{ \AA}$, $c/a = (1.6121 \pm 0.0001)$, $p = 2c_{13}/c_{33} = 0.49$ [19]. Теоретический анализ дифракционных спектров отражения проводился с использованием полукинематического приближения [20] и методики, описанной в [21].

Спектры микро-КРС были получены при комнатной температуре в геометрии обратного рассеяния с использованием спектрометра Horiba Jobin Yvon T64000 с конфокальным микроскопом (объектив 100 \times , апертура 0.90) и регистрировались охлаждаемым CCD-детектором. Возбуждение спектров КРС и ФЛ осуществлялось Ag–Kr-лазером (длина волны возбуждения $\lambda_{\text{exc}} = 488.0$ нм) и He–Cd-лазером ($\lambda_{\text{exc}} = 325.0$ нм) соответственно. При измерениях КРС лазерный луч фокусировался на образце в пятно диаметром < 1 мкм.

Пространственное (латеральное и по глубине эпитаксиального слоя) картографирование фоновых спектров КРС структуры обеспечивалось перемещением пьезоэлектрически управляемого столика с шагом ~ 0.1 мкм. Точность определения частоты фоновой линии составляла 0.15 см^{-1} . Во избежание нагрева образца или его деградации мощность возбуждающего лазерного излучения варьировалась от 0.5 до 2 мВт, что соответствовало плотности мощности излучения на поверхности образца $50\text{--}200 \text{ кВт/см}^2$.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Результаты рентгеновских исследований многослойных структур

Для многослойной структуры InGaN/GaN на рис. 1 приведены кривые дифракционного отражения (КДО) для симметричного рефлекса 0002, полученные экспериментально в двухкристальной (кривая 1) и трехкристальной (кривая 2) схемах, а также теоретически рассчитанная кривая (кривая 3). КДО содержат две системы сателлитов: более ярко выраженная (S_n) соответствует основной СР, а с меньшим числом сателлитов и с меньшей интенсивностью (S'_n) — буферной СР. Положение нулевого сателлита на этом рисунке замыто пиком от буферного GaN с сильной диффузной компонентой.

Кривые дифракционного отражения от СР содержат две системы осцилляций — периодических распределений интенсивности в зависимости от угла падения: „быстрые“ осцилляции, характерные для отражения от тонкого слоя или от всей структуры, и периодически расположенные сателлиты (S_n) до 2-го порядка, что является свидетельством хорошей периодичности выращенных структур. На экспериментальной КДО наблю-

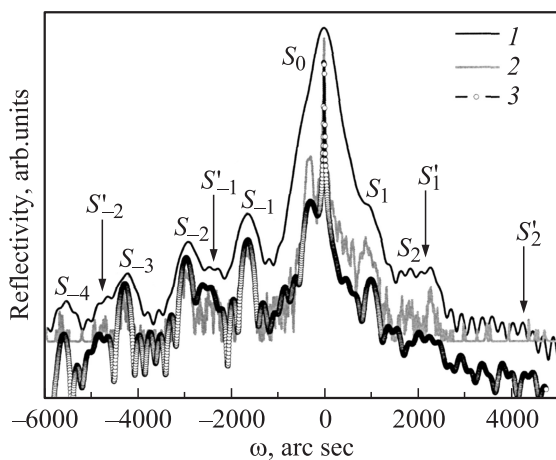


Рис. 1. Экспериментальные (1, 2) ω - 2θ -сканы, полученные в двухкристальной (1) и трехкристальной (2) схемах, для симметричного рефлекса 0002 от СР $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$, выращенной на буферном слое GaN, и рассчитанный спектр (3). S_n — сателлиты активной СР, S'_n — сателлиты буферной СР.

дается расщепление нулевого сателлита, которое невозможно объяснить толщинными осцилляциями. Как показывают результаты моделирования, это есть влияние покрывающего слоя, который дает отражение в области нулевого сателлита основной СР. Определение концентрации индия в КЯ для буферной СР из экспериментальных спектров не представляется возможным, поскольку отражение попадает как в область влияния нулевого сателлита основной СР, так и в область пиков отражения покрывающего слоя и буферного слоя GaN. Дать ответ на этот вопрос возможно лишь в процессе моделирования спектров структуры. Процесс моделирования приводит к значениям содержания индия $\sim (8\text{--}10)\%$.

Непосредственно из кривых отражения СР определяются период T через расстояния между сателлитами $\delta\theta$,

$$T = \frac{|\gamma_h|\lambda}{\sin(2\theta_B)\delta\theta} \quad (1)$$

($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ — длина волны рентгеновского излучения), и среднее межплоскостное расстояние $\langle d \rangle$ из угла между пиком подложки и средним пиком СР (нулевым сателлитом),

$$(\Delta d/d)_{zz} = \frac{\langle d \rangle - d_0}{d_0} = -\Delta\theta / \left[(\text{tg } \theta_B) \frac{2|\gamma_h|}{\gamma_0 + |\gamma_h|} \right]. \quad (2)$$

В уравнениях (1) и (2) γ_0, γ_h — направляющие косинусы падающего и дифрагированного пучков, $(\Delta d/d)_{zz}$ — несоответствие решеток СР и подложки в плоскости, перпендикулярной направлению роста структуры, d_0 — расстояние между кристаллографическими плоскостями подложки.

Для эпитаксиальных структур гексагональной сингонии, выращенных на поверхности (0001),

$$(\Delta d/d)_{zz} = \Delta c/c + p(\Delta a/a), \quad (3)$$

где $p = 2c_{13}/c_{33}$ (c и a — параметры гексагональной элементарной ячейки). Этих величин достаточно для получения параметров СР, состоящих из чистых веществ.

Отметим, что на дифракционных кривых от нитридных пленок, выращенных на сапфире, нет пика подложки (ближайший рефлекс сапфира расположен на несколько градусов от измеренного интервала углов), который служит реперной точкой для определения деформаций буферных эпитаксиальных слоев. Поэтому для определения параметров a и c необходима привязка к абсолютной шкале углов отражения. Это осуществлялось путем измерения угла рассеяния 2θ для слоя GaN и среднего пика СР с помощью анализатора.

Для дефектных структур, к которым относится исследуемая нами система, сателлиты расширены за счет влияния дефектов [22]. Однако практика показала, что все сателлиты сверхрешетки искажаются одинаковым образом (если учитывать только влияние дефектов, а не ошибки в периодичности СР), что позволяет проводить сравнение расчетных (для идеальной СР) и экспериментальных (искаженных) кривых отражения по отно-

Параметры слоев сверхрешеток

Слой структуры	t, nm	c, nm	a, nm	ε_{zz}	x	c/a	
CP1	In _x Ga _{1-x} N	3.6	0.52987	0.32309	0.01410	0.18	1.6400
	GaN	8.9	0.51744	0.31871	-0.00561	-	1.6235
CP2	In _x Ga _{1-x} N	3.5	0.53007	0.32313	0.01560	0.07	1.6404
	GaN	3.8	0.51713	0.31887	-0.00645	-	1.6217

Примечание. CP1 — сверхрешетка активной области, CP2 — буферная сверхрешетка.

сительной высоте сателлитов или по их интегральной интенсивности.

Параметры исследуемой многослойной структуры получены на основе моделирования спектров отражения с использованием описанного в [21] способа и уточнены с помощью процедуры подгонки расчетных кривых к экспериментальным (см. таблицу).

При использовании выражения (2) важно быть уверенным, что эпитаксиальные слои имеют когерентные границы, т.е. система нерелаксирована. Релаксация упругих напряжений (в основном напряжений несоответствия решеток и термических) может происходить с помощью разных механизмов [23], основным из которых является возникновение сетки дислокаций несоответствия. При этом рядом с нормальным несоответствием $(\Delta d/d)_{zz}$ появляется тангенциальное несоответствие $(\Delta d/d)_{xx}$. (Для нерелаксированных систем расстояние между плоскостями, которые перпендикулярны гетерогранице, одинаково для всех слоев и подложки). На кривых качания релаксация проявляется в угловом сдвиге дифракционных пиков и их расширении в сравнении с упруго деформированной системой. Однако из углового положения пиков симметричных брэгговских отражений нельзя сделать вывод о том, находится ли данный слой в упруго деформированном или релаксированном состоянии, если состав данного слоя заранее не известен. Из измерений асимметричных отражений были получены значения среднего параметра a сверхрешетки: $\langle a \rangle = (a_1 t_1 + a_2 t_2) / T$, где a_1, a_2 — параметры элементарной ячейки, t_1, t_2 — толщины индивидуальных слоев CP. По аналогичной формуле определялось из симметричных отражений и среднее значение $\langle c \rangle$ параметра c CP.

Далее из величин B (B — параметр, пропорциональный отношению толщин индивидуальных слоев CP), $\langle c \rangle$ и $\langle a \rangle$ определялись реальные параметры c_i и a_i для обоих слоев CP, а отсюда содержание In в слое InGaN и распределение изменения параметра c по толщине CP. Все эти данные приведены в таблице и на рис. 2.

Трехкристалльная геометрия дифракции позволяет определить релаксацию эпитаксиальных структур при анализе так называемых карт распределения интенсивности вокруг узлов обратного пространства (КОП) [17]. Подход основан на том, что интенсивность когерентного рассеяния от полностью напряженных эпитаксиальных гетероструктур распределена в плоскости рассеяния в направлении, нормальном к поверхности.

В этом направлении расположены дополнительные узлы — центры отражения от отдельных слоев, толщинные осцилляции, а также сателлиты сверхрешетки. Релаксация фиксируется на картах распределения интенсивности вокруг узлов обратной решетки, отвечающих асимметричным брэгговским отражениям, для которых вектор дифракции составляет угол φ с нормалью \mathbf{n} . Для полностью релаксированной структуры узлы — центры отражения отдельных слоев — должны лежать вдоль вектора дифракции. При частичной релаксации они занимают некоторое промежуточное положение. Таким образом, если центры на распределении интенсивности, которые отвечают двум соседним слоям или слою и подложке, расположены на нормали \mathbf{n} , то между ними не произошла релаксация и гетерограница когерентна,

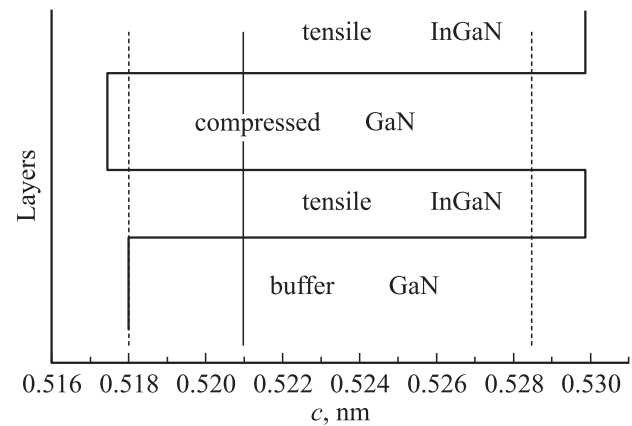


Рис. 2. Схематическое изображение распределения параметра решетки c по глубине напряженной CP In_xGa_{1-x}N/GaN на буферном слое GaN. Пунктирные линии — параметр c для ненапряженных слоев, сплошная линия — средние значения по периоду CP.

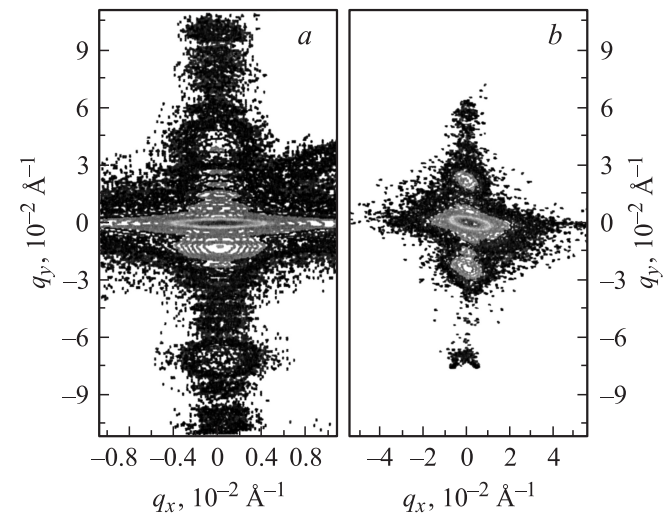


Рис. 3. Распределения интенсивности вокруг узлов обратной решетки 0002 (a) и 1124 (b) в напряженной CP In_xGa_{1-x}N/GaN.

если нет, то это указывает на релаксацию. Измерение распределения интенсивности вокруг узла обратной решетки 0002, выполненное методом трехкристальной дифрактометрии, показывает его периодический характер в направлении, нормальном к поверхности образцов (рис. 3, а). Однако для анализа степени релаксации симметричных КОП недостаточно описанного выше. На рис. 3, б приведена КОП для узла 1124, где q_x, q_y — координаты обратного пространства.

Релаксация будет полной, если узлы лежат на направлении вектора обратной решетки \mathbf{H} . В нашем случае узлы (сателлиты) СР лежат вдоль нормали к поверхности, хотя вся система сателлитов смещена на некоторое расстояние относительно буферного слоя GaN. Активная СР была выращена на буферной СР с меньшим содержанием индия. Это свидетельствует о том, что сверхрешеточная структура выращена на релаксированном до некоторой степени буферном слое. Поскольку пленки А^{III}-нитридов, выращенные на сапфире, практически полностью релаксируют при температуре роста и напряжения в них, наблюдаемые при комнатной температуре, и носят в основном термический характер, то этим можно отнести также к буферному слою и характеризовать релаксацию СР двумя параметрами — релаксацией СР в целом относительно буферного слоя и релаксацией между отдельными слоями СР.

Что касается полной релаксации буферного слоя, то она относится к параметрам решетки слоя в свободном состоянии и определяется относительно подложки (центры отражения слоя и подложки лежат вдоль направления \mathbf{H}). Отметим, что данные соображения касаются структур с гексагональной сингонией, для которых во всех слоях сохраняется соотношение плотной упаковки $c/a = 1.633$.

Исследуемые сверхрешетки $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ характеризуются довольно большим несоответствием параметров решетки двух слоев (больше 1%), относительно малыми толщинами самих слоев и малой общей толщиной СР.

Для вюрцитных структур (к которым принадлежат слои InGaN и GaN), которые растут вдоль гексагональной оси $\langle 0001 \rangle$, параметр решетки a определяет межплоскостные расстояния в плоскости гетерограницы, параметр c — перпендикулярно ей. Обозначим через a_i и c_i измеренные параметры решетки i -го слоя в системе, а через a_i^b и c_i^b — соответствующие значения для слоя данного состава в свободном (ненапряженном) состоянии, где индекс $i = 0$ отвечает буферному слою, а $i = 1, 2$ — первому и второму слоям СР. Упругая деформация слоев СР будет равна

$$\varepsilon_i = \frac{a_i - a_i^b}{a_i^b}, \quad (4)$$

а реальный параметр $c_i = c_{ib}(1 - p\varepsilon_i)$, где $p = 2c_{13}/c_{33}$ есть отношение Пуассона. Релаксацию упругих деформаций в СР можно характеризовать скачком

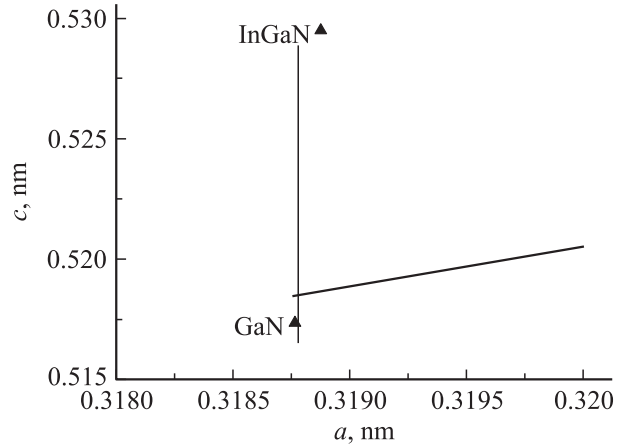


Рис. 4. Значения параметров решетки a и c для слоев напряженной СР $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$. Сплошная линия — релаксированное значение, рассчитанное из закона Вегарда.

$\Delta a_i = a_i - a_{i-1}$ параметра решетки a на гетерогранице или относительным уровнем релаксации

$$r_i = \frac{a_i - a_{i-1}}{a_i^b - a_{i-1}^b} = \frac{\Delta a_i}{a_i^b - a_{i-1}^b}. \quad (5)$$

Величины Δa_1 и r_1 отвечают релаксации на нижней гетерогранице (между буферным слоем и первым слоем СР), а Δa_2 и r_2 — релаксации на границах между отдельными слоями (рис. 4). Для напряженной когерентной структуры $\Delta a_1 = \Delta a_2 = 0$ и соответственно $r_i = 0$, а для релаксированных слоев $r_i = 1$.

При сохранении когерентности отдельных слоев СР и ее релаксации как целого относительно буфера $\Delta a_2 = 0$, в то время как Δa_1 может быть как < 0 , так и > 0 в зависимости от состава буферного слоя. В общем случае релаксированной некогерентной СР оба скачка параметра будут отличны от 0, при этом для сохранности периодичности структуры Δa_0 должно быть одинаковым по абсолютной величине на всех границах между слоями СР.

Из таблицы и рис. 2 видно, что слои GaN в сверхрешетках исследуемой многослойной структуры растянуты в плоскости, перпендикулярной направлению роста ($\varepsilon_{xx} > 0$), а слои твердого раствора InGaN сжаты ($\varepsilon_{xx} < 0$). Тот факт, что деформации растяжения в слоях GaN меньше, чем деформации сжатия в слоях InGaN, обусловлен в основном толщиной слоев СР. Кроме того, для всех исследованных многослойных структур InGaN/GaN наблюдается практически полная релаксация упругих деформаций на нижней гетерогранице между толстым буферным слоем GaN (толщина 3 мкм) и слоями $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ буферной сверхрешетки ($x = 0.08$) вследствие того, что для них несоответствие параметров решеток больше критического ($\Delta a/a \approx 0.476\%$).

Эпитаксиальные слои отличаются дефектной структурой от монокристаллов в связи с тем, что основным источником генерации дефектов в них является релаксация

упругих напряжений несоответствия, возникающих из-за разности параметров пленки и подложки или отдельных слоев между собой [15]. Структура слоев характеризуется более упорядоченным распределением дефектов, большой анизотропией полей сдвигов и появлением явно выраженных направлений — вдоль поверхности кристаллической пластины (гетерограниц) и по нормали к ней.

Известно, что эпитаксиальные слои нитридов, выращенные на подложках сапфира, характеризуются большой плотностью прорастающих дислокаций ($\sim 10^{10} \text{ см}^{-2}$), что приводит к значительному уширению кривых дифракционного отражения (рис. 3). Уширение распределения интенсивности на картах обратного пространства в направлении, перпендикулярном дифракционному вектору, кроме того, вызвано средними разворотами блоков и их эффективным латеральным размером, а уширение вдоль вектора \mathbf{H} — деформацией внутри блоков и их размерами в направлении нормали \mathbf{n} . Дифракционная картина, как следует из рис. 3, в основном расширена в направлении, параллельном поверхности, а расширение в нормальном направлении значительно меньше [17]. Дислокационные сетки, локализованные на гетерогранице, также вызывают растяжение дифракционной картины в направлении, перпендикулярном вектору обратной решетки, независимо от направления последнего (рис. 3, *b*). Дислокационная структура СР, составленных из нитридных слоев, во многом идентична картине для однослойных нитридных пленок [24].

Относительно дислокационной структуры слоев СР из анализа закономерностей расширения узлов можно сказать, что они являются менее дислокационными с более хаотичным их распределением. О незначительном влиянии дислокаций в слоях СР свидетельствует и ее напряженное состояние относительно буфера.

Таким образом, как следует из результатов рентгеновских исследований, эпитаксиальные слои, составляющие СР, характеризуются меньшей плотностью дислокаций, чем буферные слои. Для всех СР имеет место релаксация на нижней гетерогранице, т.е. снятие напряжений, которые возникают между буферной СР в целом и буферным слоем GaN. Основная СР находится в напряженном состоянии относительно буферной.

3.2. Результаты оптических исследований

На рис. 5 приведены спектры ФЛ многослойной структуры InGaN/GaN при комнатной температуре. В спектре наблюдается слабая по интенсивности полоса излучения при энергии фотонов $h\nu \approx 3.4 \text{ эВ}$ с шириной на полувысоте $\Gamma \approx 0.08 \text{ эВ}$, которая отвечает области собственного поглощения буферного и барьерного слоев GaN. Кроме того, в спектре ФЛ наблюдаются интенсивные и вместе с тем достаточно широкие полосы излучения, обусловленные рекомбинацией электронно-дырочных пар в КЯ сверхрешечной активной области структуры $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ ($h\nu \approx 3.06 \text{ эВ}$, $\Gamma \approx 0.12 \text{ эВ}$) и

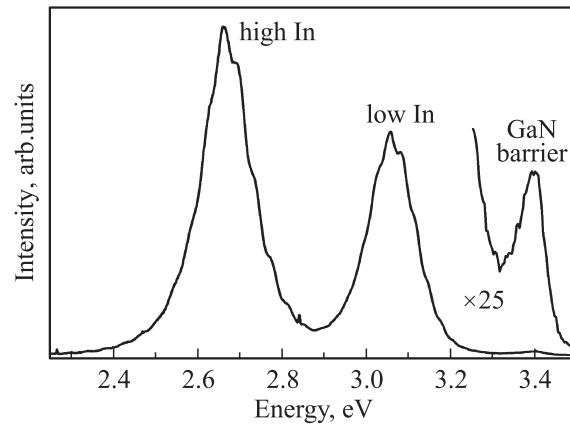


Рис. 5. Спектры фотолюминесценции многослойной структуры InGaN/GaN. $\lambda_{\text{exc}} = 325 \text{ нм}$. Температура измерения 300 К.

буферной сверхрешетки $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ ($h\nu \approx 2.66 \text{ эВ}$, $\Gamma \approx 0.13 \text{ эВ}$). Энергетическое положение этих полос ФЛ отвечает разности энергий основных состояний размерного квантования для электронов в зоне проводимости (E_{e1}) и тяжелых дырок в валентной зоне (E_{hh1}) с поправкой на энергию связи экситона.

Из анализа энергетического положения полос ФЛ КЯ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ мы оценили среднюю концентрацию индия в активной и буферной сверхрешетках на основе зависимости ширины запрещенной зоны E_g от состава твердого раствора $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ [25]: $E_g(x) = 3.493 - 2.843x - bx(1-x)$, где $b = 2.5 \text{ эВ}$. При этом полоса ФЛ с максимумом при $h\nu = 3.06 \text{ эВ}$ для КЯ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ буферной сверхрешетки $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ соответствует значению $x = 0.08$, а полоса излучения при $h\nu = 2.66 \text{ эВ}$ — излучению КЯ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ активной сверхрешетки $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ с $x = 0.18$, что хорошо коррелирует с данными рентгеноструктурного анализа (см. таблицу).

Наблюдаемое в спектре ФЛ уширение полос излучения КЯ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ обусловлено неоднородным пространственным распределением индия и упругих остаточных деформаций, флуктуациями толщины слоев квантовых ям и барьера [26]. Такие пространственные неоднородности параметров структуры приводят к возникновению локальных флуктуаций потенциала и образованию хвостов плотности состояний вблизи краев зоны проводимости и валентной зоны. В этом случае рекомбинация экситонов, локализованных в минимумах флуктуаций потенциала, будет давать доминирующий вклад в формирование полосы излучения КЯ InGaN [27]. Поэтому анализ формы широких полос излучения КЯ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ малоинформативен и не позволяет однозначно охарактеризовать конфигурацию конкретной ямы. Однако интенсивность излучения КЯ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (ширина 2.5 нм) значительно превышает (более чем в 30 раз) излучение барьерных слоев GaN ($h\nu \approx 3.4 \text{ эВ}$), что свидетельствует о высокой эффективности захвата носителей квантовой ямой.

Для исследования структурных свойств многослойной светодиодной AlGaInN-структуры применялась спектроскопия микро-КРС как неразрушающий метод исследования квантово-размерных гетеросистем.

Монокристаллы GaN, InN и твердые растворы $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ высокостабильны в гексагональной фазе вюрцита и принадлежат к пространственной группе C_{6v}^4 . Теоретико-групповой анализ предсказывает, что в центре зоны Бриллюэна (в точке Γ) имеются следующие оптические моды: $\Gamma_{\text{opt}} = A_1(Z) + 2B + E_1(X, Y) + 2E_2$, где X, Y, Z — направления поляризации [28]. Моды $A_1(Z)$ и $E_1(X, Y)$ являются полярными, расщепляются на продольную оптическую (LO) и поперечную оптическую (TO) компоненты и проявляются в спектрах КРС и инфракрасных спектрах. Две моды симметрии E_2 — E_2^{high} и E_2^{low} — только КРС-активны, а моды симметрии B (немые моды, silent modes) не проявляются в оптических спектрах. Для вюрцитной структуры в геометрии обратного рассеяния $Z(X, X+Y)\bar{Z}$ разрешено рассеяние на E_2 - и A_1^{LO} -фононах [29].

В качестве примера на рис. 6 представлен рамановский спектр многослойной структуры InGaN/GaN в геометрии обратного рассеяния $Z(X, X+Y)\bar{Z}$, где Z направлена вдоль кристаллографической оси c вюрцитной структуры, полученный при энергии возбуждающего излучения $E_{\text{exc}} = 2.54$ эВ (длина волны $\lambda_{\text{exc}} = 488.0$ нм). Условия эксперимента обеспечивали максимальный сигнал в частотной области рассеяния на A_1^{LO} -фононах КЯ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$.

Тот факт, что при возбуждении с $E_{\text{exc}} = 2.41$ эВ ($\lambda_{\text{exc}} = 514.5$ нм) рассеяние на A_1^{LO} -фононах $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ практически не регистрировалось, указывает на резонансный характер возбуждения от локальных областей с неоднородностями состава в нитридных слоях. Поэтому частота линии A_1^{LO} может отвечать локальной области структуры и не соответствовать среднему значению индия в КЯ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. О локальности распределения индия можно говорить и по рентгеновским измерениям.

В спектре микро-КРС (рис. 6) наблюдается разрешенная правилами отбора для геометрии эксперимента $Z(X, X)\bar{Z}$ интенсивная фонная полоса на частоте ~ 570 cm^{-1} ($\Gamma = 2.54$ cm^{-1}), обусловленная рассеянием на неполярных колебаниях $E_2^{\text{high}}(\text{GaN})$ в покрывающем и буферном слоях GaN структуры. Небольшой сдвиг частота линии $E_2^{\text{high}}(\text{GaN})$ относительно частоты в объемном GaN, составляющей 569 cm^{-1} [30], обусловлен упругими напряжениями в эпитаксиальном слое GaN ($\varepsilon_{zz} = -(5.4-6.8) \cdot 10^{-2}$), а малая ширина на половине максимума интенсивности этой линии ($\Gamma \approx 2.5$ cm^{-1}) указывает на достаточно высокое структурное совершенство слоев GaN [31]. Небольшое низкочастотное крыло линии $E_2^{\text{high}}(\text{GaN})$ на частоте ~ 561 cm^{-1} отвечает запрещенной правилами отбора в данной геометрии эксперимента моде $E_1^{\text{TO}}(\text{GaN})$, появление которой обусловлено эффектами разупорядочения кристаллической структуры (дефекты и неоднородности структуры на

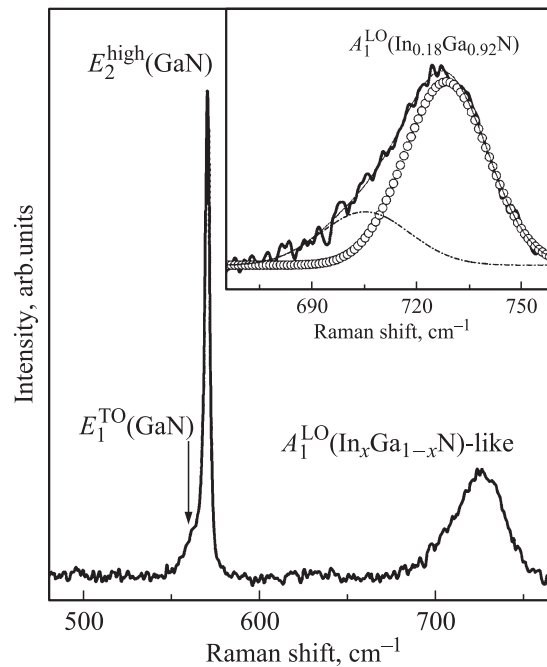


Рис. 6. Спектр микро-КРС многослойной структуры InGaN/GaN. $\lambda_{\text{exc}} = 488.0$ нм ($E_{\text{exc}} = 2.54$ эВ). Температура измерения 300 К.

микроуровне). Этот вывод подтверждается наблюдением в $Y(X, Z)\bar{Y}$ -поляризованных рамановских спектрах моды $E_1^{\text{TO}}(\text{GaN})$. Интересно отметить, что это низкочастотное крыло моды $E_2^{\text{high}}(\text{GaN})$ иногда приписывают моде $E_2^{\text{high}}(\text{InGaN})$ [32,33], что, на наш взгляд, является неоднозначным.

Как видно из рис. 6, в области частот колебаний $A_1^{\text{LO}}(\text{InGaN})$ (700–750 cm^{-1}) наблюдается сложная форма фонной полосы. Проведенная процедура подгонки расчетной кривой к экспериментальной позволила получить (см. вставку на рис. 6) полосу (~ 725 cm^{-1}), которая отвечает рассеянию на $A_1^{\text{LO}}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N})$ -фононах активной области InGaN/GaN-структуры [14]. Небольшая, малоинтенсивная полоса при ~ 705 cm^{-1} может отвечать локальным областям с высокой концентрацией индия в структуре. Следует отметить, что тонкие эпитаксиальные слои $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, как правило, имеют невысокое кристаллическое качество, что обуславливает малую интенсивность и уширение полосы $A_1^{\text{LO}}(\text{InGaN})$ в рамановском спектре. В нашем случае исследование тонких КЯ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ становится возможным вследствие обнаруженного эффекта значительного увеличения интенсивности рассеяния в области моды $A_1^{\text{LO}}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N})$ при $E_{\text{exc}} = 2.54$ эВ. Этот эффект можно приписать резонансному усилению рамановского рассеяния при использовании энергий возбуждения, близких к энергиям реальных электронных переходов. Можно ожидать, что случайное распределение атомов твердого раствора по узлам кристаллической решетки или структурные нарушения, случайным образом разбросанные по кристаллу,

и приводят к появлению мелких и глубоких энергетических состояний дырок и электронов, которые формируют урбаховские экспоненциально спадающие хвосты плотности состояний валентной зоны и зоны проводимости. Сделанное предположение подтверждается появлением в нашем случае достаточно интенсивной антистоксовой люминесценции КЯ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (не показано) [34]. Следует отметить, что подобный резонансный эффект наблюдался в спектрах КРС InN для A_1^{LO} (InN)-моды [35] и, хотя не получил своего объяснения, несомненно, представляет интерес для исследования очень тонких эпитаксиальных слоев $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$.

Прежде чем исследовать структурную однородность нитридных слоев по глубине многослойной структуры $\text{InGaN}/\text{GaN}(0001)$, проанализируем влияние различных физических факторов на ширину и частоту фоновых полос полярных колебаний в спектрах рамановского рассеяния для полупроводниковых наноструктур. Ширина фоновой полосы отображает ангармонизм затухания фононов, однородность кристаллической структуры и концентрацию дефектов [36]. Естественные флуктуации состава твердого раствора приводят к неоднородному уширению фоновых линий [37]. Для полупроводников с вюрцитной структурой полярные моды могут уширяться и смещаться по частоте вследствие смешивания мод A_1^{LO} и E_1^{LO} и образования квазифононов [38]. Эффект разной кристаллографической ориентации кристаллитов в поликристаллических слоях нитридов может приводить к дополнительному уширению фоновых полос [39]. Известно, что в наноструктурах размерный эффект приводит к низкочастотному смещению и асимметричному уширению фоновой полосы, что обусловлено дисперсией фононов [40]. Наконец, деформационные поля и их неоднородность влияют на ширину и частотное положение фоновых полос [41]. Поэтому в общем трудно определить, какой из эффектов является ответственным за изменения колебательного спектра. Однако тщательный анализ этих факторов позволяет исключить некоторые из них.

Спектры конфокального микро-КРС структуры InGaN/GaN получены с высоким пространственным разрешением (~ 1 мкм). Поэтому можно предположить, что уширение фоновой полосы вследствие разориентации кристаллитов в локальной области будет постоянным при сканировании по глубине структуры. При этом постоянным будет вклад в уширение и сдвиг частоты фоновой полосы, вносимый квазифононами, которые могут наблюдаться при использовании объектива микроскопа с большой апертурой.

Проанализируем влияние эффекта пространственного ограничения на полярные моды наноструктур с одноосной анизотропией кристаллической структуры. Поскольку A_1^{LO} -фононная дисперсионная ветвь для нитридов является достаточно гладкой вдоль направления $\Gamma-A$ [42], эффект размерного ограничения фононов для нитридных наноструктур обычно незначителен. Теоретически показано [43], что частоты полярных оптических фононов для сфероидальных вюрцитных квантовых то-

чек не зависят от абсолютного размера КТ. Изменения частоты полосы A_1^{LO} вследствие пространственного ограничения практически не наблюдалось для многослойных КТ GaN/AlN высотой ~ 3 нм (оно составляло $\Delta\omega_{\text{conf}} \leq 0.2 \text{ см}^{-1}$) [44] и однослойной структуры с КТ GaN , для которых отношение высоты к диаметру составляло $h/d_0 \approx 1.8 \text{ нм}/10.0 \text{ нм}$ и $2.5 \text{ нм}/14 \text{ нм}$ [45]. Поэтому в дальнейшем при анализе наших спектров КРС мы не учитывали эффект пространственного ограничения фононов.

Твердые растворы $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ с гексагональной кристаллической структурой имеют одномодовый тип перестройки фоновых спектров во всем диапазоне составов от InN к GaN [31]. Это означает, что частоты всех мод изменяются непрерывно с изменением состава твердого раствора между их значениями для InN и GaN . Для релаксированных псевдоморфных кристаллических пленок $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ частота A_1^{LO} -фонона определяется из соотношения [14]

$$\omega_0(x) = (736 \pm 1) - (149 \pm 2)x \quad (6)$$

и изменяется в пределах частот A_1^{LO} -фононов бинарных соединений GaN и InN ($736-586 \text{ см}^{-1}$).

Для напряженной вюрцитной структуры зависимость изменения частоты фонона ($\mathbf{q} = 0$) от биаксиальных деформаций в плоскости слоя, перпендикулярного оси c , имеет вид [14]

$$\Delta\omega(x) = 2a\varepsilon_{xx}(x) + b\varepsilon_{zz}(x) = [2a - bv]\varepsilon_{xx}(x), \quad (7)$$

где a и b — фононные деформационные константы, $\varepsilon_{xx}(x)$, $\varepsilon_{zz}(x)$ — ненулевые компоненты тензора деформаций, $\nu = \varepsilon_{zz}(x)/\varepsilon_{xx}(x)$ — соотношение Пуассона. Выражения $2a - bv = \Delta\omega/\varepsilon_{xx} = (-10.5 \pm 3.1) \cdot 10^2 \text{ см}^{-1}$ и $\Delta\omega/\varepsilon_{zz} = (-16.9 \pm 2.1) \cdot 10^2 \text{ см}^{-1}$ [14] определяют изменения частоты фонона на единицу деформации. Для GaN $a(A_1^{\text{LO}}) = -782 \text{ см}^{-1}$ и $b(A_1^{\text{LO}}) = -1181 \text{ см}^{-1}$ [46]. Поскольку величина фононного деформационного потенциала для A_1^{LO} -моды InN в литературе неизвестна, в нашем случае мы воспользуемся значением деформационного потенциала для GaN .

Таким образом, частота фонона для псевдоморфного слоя $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ будет определяться из соотношения [14]

$$\omega^{\text{pseudo}}(x) = \omega_0(x) + \frac{\Delta\omega}{\varepsilon_{xx}(x)}(x)\varepsilon_{xx}(x), \quad (8)$$

где $\omega_0(x)$ — частота фонона для ненапряженного слоя $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ и $\varepsilon_{xx}(x) = [a^{\text{pseudo}} - a_0(x)]/a_0(x)$, $a^{\text{pseudo}} = a(\text{GaN}) = 3.1892 \text{ \AA}$, $a_0(x)$ — постоянная решетки ненапряженного $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, определенная по правилу Вегарда. Следует отметить, что зависимость величины $\Delta\omega(x)/\varepsilon_{xx}(x)$ от состава неизвестна.

С использованием соотношений (6) и (8), а также значений содержания In x и деформации $\varepsilon_{xx}(x)$ в плоскости слоев $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ активной области, определенных из фотолюминесцентных и рентгеноструктурных исследований, был найден ожидаемый сдвиг $\Delta\omega$

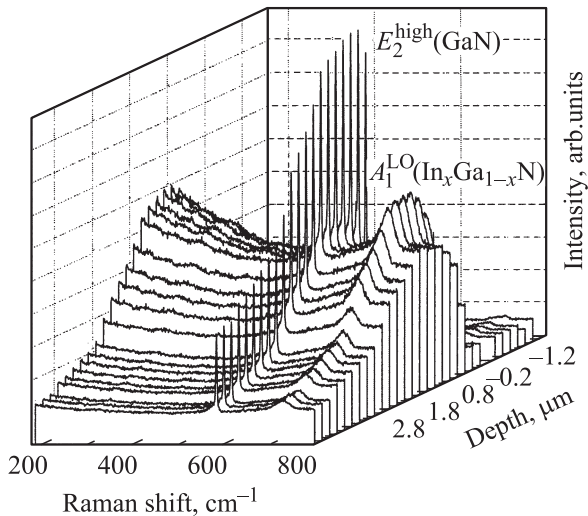


Рис. 7. Спектры конфокального микро-КРС структуры InGaN/GaN с квантовыми ямами при сканировании по глубине структуры (вдоль направления кристаллографической оси c — оси роста). $E_{\text{exc}} = 2.54$ эВ ($\lambda_{\text{exc}} = 488.0$ нм). Температура измерения 300 К.

частоты $A_1^{\text{LO}}(\text{In}_{0.18}\text{Ga}_{0.72}\text{N})$ -моды, обусловленной упругими деформациями в слоях: $\Delta\omega = (16.06 \pm 2)$ cm^{-1} . Полученное расчетное значение частоты практически совпадает с экспериментальным значением частоты $A_1^{\text{LO}}(\text{In}_{0.18}\text{Ga}_{0.72}\text{N})$ -моды.

В работах других авторов изменение частоты A_1^{LO} -моды для эпитаксиальных слоев $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ объяснялось градиентом деформаций вдоль направления роста структуры [10], селективным резонансным возбуждением локальных областей с разным содержанием индия и частичной компенсацией при совместном действии обоих эффектов [47].

На рис. 7 показаны спектры микро-КРС многослойной структуры InGaN/GaN с квантовыми ямами, полученные для разной глубины (d) при перемещении объектива микроскопа $100\times$ от поверхности образца. Расстояние $d = 0$ отвечает положению фокусирующего пятна на поверхности структуры и $d = 4$ мкм — на границе между подложкой из сапфира и буферным слоем GaN. В спектрах регистрируется интенсивная полоса моды $E_2^{\text{high}}(\text{GaN})$ (~ 725 cm^{-1}) и моды $A_1^{\text{LO}}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N})$ (~ 570 cm^{-1}) активной сверхрешетки InGaN/GaN.

Из рис. 7 видно, что с изменением глубины оптического зондирования при приближении к активной $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -СР наблюдается резонансное увеличение интенсивности фоновых полос в спектрах рамановского рассеяния. При этом возрастает интенсивность излучения, обусловленного электронно-дырочной рекомбинацией и ответственного за высокоэнергетическое крыло полосы ФЛ квантовых ям $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ при $E_{\text{exc}} = 3.8$ эВ (рис. 5). Подобное резонансное увеличение рамановского рассеяния на A_1^{LO} -фононах наблюдалось

для легированных слоев $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ [48] и сверхрешеток $\text{In}_{0.20}\text{Ga}_{0.80}\text{N}/\text{GaN}$ [49].

На рис. 8, *a* показан характер изменения интенсивности колебательных мод барьерных GaN-слоев и КЯ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ при сканировании от поверхности образца к гетерогранице эпитаксиальный слой—подложка. Распределение интенсивности имеет 2 максимума — для $E_2^{\text{high}}(\text{GaN})$ -моды покрывающего (на ~ 0.85 мкм) и толстого барьерного (на ~ 2.4 мкм) слоев GaN исследуемой структуры. В то же время для мод $A_1^{\text{LO}}(\text{InGa})$ двух сверхрешеток InGaN/GaN также наблюдается асимметричный максимум (рис. 8, *a*) на ~ 1 мкм, отвечающий КЯ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ активной области светоизлучающей структуры. Асимметричное крыло с правой стороны максимума связано с КЯ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ буферной сверхрешетки, при этом слабая интенсивность свидетельствует о низком структурном качестве СР, которая оказывается практически размазанной (не имеет четких границ) в структуре. Таким образом, из приведенного на рис. 8, *a* распределения видно, что закономерности изменения интенсивности фоновых мод по глубине многослойной структуры InGaN/GaN хорошо согласуются с архитектурой исследуемого образца (схематически показана вверху на рис. 8, *a*).

Остановимся подробнее на анализе значений частоты и ширины фоновых линий по глубине нитридных слоев структуры InGaN/GaN (рис. 8, *b, c*), полученных при автоматизированном сканировании сфокусированного пятна возбуждающего излучения по глубине многослойной структуры с шагом ~ 0.1 мкм. При этом масштаб усреднения сигнала КРС по глубине был не более ~ 500 нм. Анализ параметров фоновой полосы позволил характеризовать пространственное распределение упругих деформаций и кристаллическое качество нитридных слоев. Из рис. 8, *b, c* видно, что при фокусировании в области КЯ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ активной сверхрешетки наблюдается низкочастотный сдвиг и уменьшение ширины $A_1^{\text{LO}}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N})$ -моды (рис. 8, *b*, $\Delta\omega \approx 2.5$ cm^{-1} , $\Delta\Gamma \approx 9.0$ cm^{-1}).

Несмотря на то что общая толщина исследуемых КЯ InGaN составляла всего лишь $\sim (30-40)$ нм, мы надежно регистрируем при сканировании по глубине изменения в фоновом спектре от таких тонких слоев. Последнее обусловлено, по-видимому, селективным резонансным усилением рамановского рассеяния на полярных $A_1^{\text{LO}}(\text{InGa})$ -фононах вследствие близости энергии кванта возбуждения к энергии реальных электронных состояний. Эти состояния появляются вследствие деформационных и композиционных неоднородностей нанометровых размеров в КЯ InGaN, что обсуждалось выше.

Наблюдаемый эффект постепенного уменьшения (увеличения) частоты $A_1^{\text{LO}}(\text{InGa})$ -полосы при сканировании вдоль направления роста сверхрешеток InGaN/GaN однозначно указывает на градиентный характер релаксации упругих напряжений сжатия в InGaN-слоях, причем максимальная релаксация деформаций сжатия происхо-

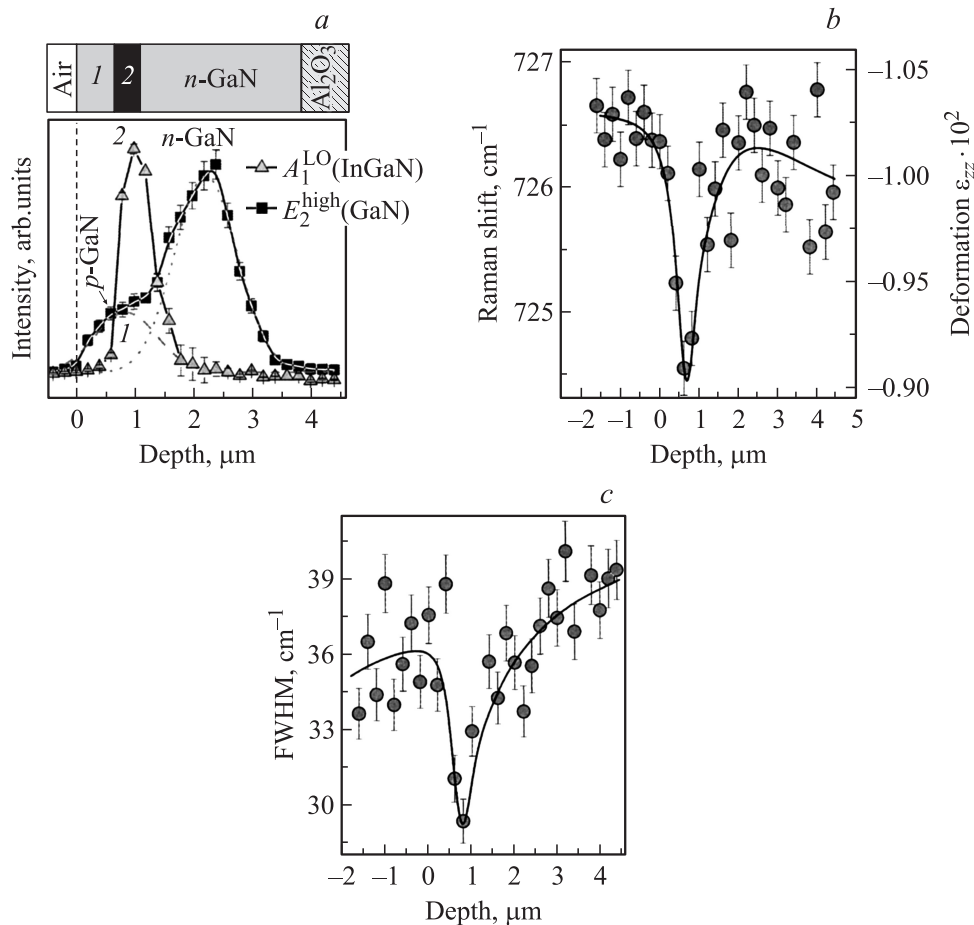


Рис. 8. Профили распределения по глубине многослойной структуры InGaN/GaN: *a* — интенсивность E_2^{high} -моды GaN и A_1^{LO} -моды InGaN и (вверху) схематическое представление исследуемой структуры InGaN/GaN (*1* — тонкий контактный слой *p*-GaN, *2* — сверхрешетки InGaN/GaN, *n*-GaN — толстый буферный слой); *b* — частота A_1^{LO} -моды InGaN и величина упругой деформации вдоль направления роста многослойной структуры; *c* — ширина на половине интенсивности (FWHM) A_1^{LO} -моды активной $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -сверхрешетки. $E_{exc} = 2.54$ эВ ($\lambda_{exc} = 488.0$ нм); температура измерений 300 К.

дит в средних InGaN-слоях сверхрешетки. При этом величина деформаций в InGaN-слоях изменяется в пределах $-(0.9-1.04) \cdot 10^{-2}$. Этот эффект релаксации деформаций полностью коррелирует с уменьшением ширины $A_1^{LO}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N})$ -полосы. Недавно подобный эффект градиентной релаксации напряжений сжатия в КТ GaN вдоль направления роста 200-периодной сверхрешетки GaN/AlN с КТ GaN наблюдался методом конфокальной рамановской микроспектроскопии [50].

4. Заключение

Методами высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии проведено исследование деформационного состояния СР и отдельных ее слоев, степень релаксации буфера, а также определены период СР, толщины слоев и состав твердого раствора $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ в активной области. Установлено, что слои GaN в СР находятся в состоянии растяжения ($\epsilon_{xx} > 0$), а слои твердого раствора — в состоянии сжатия ($\epsilon_{xx} < 0$) для

всех исследованных структур. В абсолютных значениях деформации растяжения слоев GaN меньше, чем деформации сжатия слоев InGaN. Для всех исследованных СР имеет место релаксация на нижней гетерогранице, т.е. снятие напряжений, которые возникают между СР в целом и буферным слоем. Показано, что слои СР являются менее дислокационными по сравнению с буферными слоями с более хаотичным распределением дислокаций. О незначительном влиянии дислокаций в слоях СР свидетельствует и ее напряженное состояние относительно буфера.

Метод конфокальной микро-рамановской спектроскопии для $\text{A}^{\text{III}}\text{N}$ -наноструктур позволяет получить уникальную и порой недоступную при использовании других экспериментальных методов информацию о пространственной однородности кристаллической структуры и распределении деформаций с субмикрометровым разрешением. Экспериментальные рамановские спектры свидетельствуют об относительно хорошем качестве многослойных структур InGaN/GaN.

С использованием значений содержания In x и деформации $\varepsilon_{xx}(x)$ в плоскости слоев $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ активной области, полученных из фотолюминесцентных и рентгеноструктурных исследований, определен сдвиг $\Delta\omega$ частоты $A_1^{\text{LO}}(\text{In}_{0.18}\text{Ga}_{0.72}\text{N})$ -моды, обусловленный упругими деформациями в слоях: $\Delta\omega = (16.06 \pm 2) \text{ см}^{-1}$. Найденное значение хорошо согласуется с экспериментальным значением частоты.

Получено прямое доказательство наличия градиентного распределения деформаций по глубине эпитаксиальных слоев многослойной структуры InGaN/GaN . Установлено уширение полос излучения, обусловленное возникновением неоднородного пространственного распределения индия и механических деформаций, а также флуктуаций толщин квантовых ям и барьера.

Показано, что эффект разной ориентации кристаллитов в поликристаллических слоях нитридов может приводить к дополнительному уширению фоновых полос, а деформационные поля и их неоднородность влияют на ширину и частотное положение полос.

Работа выполнена при частичной поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований Украины, проект № Ф29.01/015-2009.

Список литературы

- [1] S. Nakamura, G. Fasol. *The Blue Laser Diode* (Springer, Berlin, 1997).
- [2] F.A. Ponce, D.P. Bour. *Nature*, **386**, 351 (1997).
- [3] G. Popovici, H. Morkoç, S.N. Mohammad. In: *Group III Nitride Semiconductor Compounds: Physics and Applications* [Ser. on Semiconductor Sci. and Technol., v. 6, ed. by B. Gil (Oxford, Clarendon Press, 1998)] p. 16.
- [4] C.R. Abernathy. In: *GaN and Related Materials*, ed. by S.J. Pearton (N.Y., Gordon and Breach, 1997) p. 11.
- [5] M. Asif Khan, Q. Chen, J. Yang, M.Z. Anwar, M. Blasingame, M.S. Shur. *Tech. Dig. Int. Electron Devices Meet.*, **96**, 27 (1996).
- [6] Zhenyang Zhong, O. Ambacher, A. Link, V. Holy, J. Stangl, R.T. Lechner, T. Roch, G. Bauer. *Appl. Phys. Lett.*, **80** (19), 3521 (2002).
- [7] L. Kirste, K.M. Pavlov, S.T. Mudie, V.I. Punegov, N. Herres. *J. Appl. Cryst.*, **38**, 183 (2005).
- [8] S. Pereira, M.R. Correia, E. Pereira, K.P. O'Donnell, C. Trager-Cowan, F. Sweeney, E. Alves. *Phys. Rev. B*, **64**, 205 311 (2001).
- [9] S. Pereira, E. Pereira, E. Alves, N.P. Barradas, K.P. O'Donnell, C. Liu, C. Deatcher, I.M. Watson. *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 2950 (2002).
- [10] J. Frandon, I.M. Watson, C. Liu, E. Alves, A.D. Sequeira, N. Franco. *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 2235 (2004).
- [11] Y. Narukawa, S. Saijou, Y. Kawakami, S. Fujita, T. Mukai, S. Nakamura. *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 558 (1999).
- [12] Chih-Feng Lu, Chi-Feng Huang, Yung-Sheng Chen, C.C. Yang. *J. Appl. Phys.*, **104**, 043 108 (2008).
- [13] И.П. Сошников, В.В. Лундин, А.С. Усиков, И.П. Калмыкова, Н.Н. Леденцов, А. Rosenauer, B. Neubauer, D. Gerthsen. *ФТП*, **34** (6), 647 (2000).
- [14] M.R. Correia, S. Pereira, E. Pereira, J. Frandon, E. Alves. *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 4761 (2003).

- [15] V.P. Kladko, A.F. Kolomys, M.V. Slobodian, V.V. Strelchuk, V.G. Raycheva, A.E. Belyaev, S.S. Bukalov, H. Hardtdegen, V.A. Sydoruk, N. Klein, S.A. Vitusevich. *J. Appl. Phys.*, **105**, 063 515 (2009).
- [16] W. Qian, M. Skowronski, M. De Graef, K. Doverspike, L.B. Rowland, D.K. Gaskil. *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 1252 (1995).
- [17] D. Behr, J. Wagner, A. Ramakrishnan, H. Obloh, K.-H. Bachem. *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 241 (1998).
- [18] M. Yamaguchi, T. Yagi, T. Sota, T. Deguchi, K. Shimada, S. Nakamura. *J. Appl. Phys.*, **85**, 8502 (1999).
- [19] W. Paszkowicz. *Powder Diffract.*, **14**, 258 (1999).
- [20] V.S. Speriosu, T. Vreeland, jr. *J. Appl. Phys.*, **56**, 1591 (1984).
- [21] V.P. Kladko, A.V. Kuchuk, N.V. Safruyuk, V.F. Machulin, A.E. Belyaev, R.V. Konakova, B.S. Yavich. *Semicond. Phys., Quant. Electron., Optoelectron.*, **13** (1), 1 (2010).
- [22] Р.Н. Кютт, М.Л. Щеглов, В.Ю. Давыдов, А.С. Усиков. *ФТП*, **46** (2), 353 (2004).
- [23] V.P. Kladko, A.V. Kuchuk, N.V. Safruyuk, V.F. Machulin, A.E. Belyaev, H. Hardtdegen, S.A. Vitusevich. *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 031 907 (2009).
- [24] В.П. Кладько, С.В. Чорненко, А.В. Наумов, А.В. Комаров, М. Takano, Ю.Н. Свешников, С.А. Витусевич, А.Е. Беляев. *ФТП*, **40** (9), 1087 (2006) [*Semiconductors*, **40**, 1060 (2006)].
- [25] C.C. Chuo, C.M. Lee, T.E. Nee, J.I. Chyi. *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 3902 (2000).
- [26] J.P. Donnelly, A.G. Milnes. *IEEE Trans. Electron. Dev.*, **ED-14**, 63 (1967).
- [27] J. Christen, D. Bimberg. *Phys. Rev. B*, **42** (11), 7213 (1990).
- [28] W. Hayers and R. Loudon. *Scattering of Light by Crystals* (N.Y., Wiley, 1978).
- [29] T. Azuhata, T. Sota, K. Suzuki, S. Nakamura. *J. Phys.: Condens. Matter*, **7**, L129 (1995).
- [30] Y.T. Songa, X.L. Chen, W.J. Wang, W.X. Yuan, Y.G. Cao, X. Wu. *J. Cryst. Growth*, **260**, 327 (2004).
- [31] H. Grille, C. Schnittler, F. Bechstedt. *Phys. Rev. B*, **61**, 6091 (2000).
- [32] A.G. Kontos, Y.S. Raptis, N.T. Pelekanos, A. Georgakilas, E. Bellet-Amalric, D. Jalabert. *Phys. Rev. B*, **72**, 155 336 (2005).
- [33] Keunjoo Kim. *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 012 116 (2007).
- [34] M.Ya. Valakh, N.O. Korsunskaya, Yu.G. Sadofyev, V.V. Strelchuk, G.N. Semenova, L.V. Borkovska, V.V. Artamonov, M.V. Vyuchik. *Mater. Sci. Eng. B*, **101**, 255 (2003).
- [35] В.Ю. Давыдов, А.А. Ключихин. *ФТП*, **38**, 897 (2004).
- [36] L. Bergman, D. Alexson, P.L. Murphy, R.J. Nemanich, M. Dutta, M.A. Stroscio, C. Balkas, H. Shin, R.F. Davis. *Phys. Rev. B*, **59**, 12 977 (1999).
- [37] J. Ibanez, R. Cusco, L. Artus, M. Henini, A. Patane, L. Eaves. *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 141 905 (2006).
- [38] R. Loudon. *Adv. Phys.*, **13**, 423 (1964).
- [39] L. Shi, F.A. Ponce, J. Menendez. *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 3471 (2004).
- [40] J.H. Campbell, P.M. Fauchet. *Sol. St. Commun.*, **58**, 10 739 (1986).
- [41] A. Cros, N. Garro, J.M. Llorens, A. Garsia-Cristobal, A. Cantarero, N. Gogneau, E. Monroy, B. Daudin. *Phys. Rev. B*, **73**, 115 313 (2006).
- [42] T. Ruf, J. Serrano, M. Cardona, P. Pavone, M. Pabst, M. Krisch, M. D'Astuto, T. Suski, I. Grzegory, M. Leszczynski. *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 906 (2001).
- [43] V.A. Fonoberov, A.A. Balandin. *J. Phys.: Condens. Matter*, **17**, 1085 (2005).

- [44] A. Cros, N. Garro, A. Cantarero, J. Coraux, H. Renevier, B. Daudin. *Phys. Rev. B*, **76**, 165 403 (2007).
- [45] T. Yamanaka, D. Alexson, M.A. Stroschio, M. Dutta, P. Petroff, J. Brown, J. Speck. *J. Appl. Phys.*, **104**, 093 512 (2008).
- [46] F. Demangeot, J. Frandon, P. Baules, F. Natali, F. Semond, J. Massies. *Phys. Rev. B*, **69**, 155 215 (2004).
- [47] N. Wieser, O. Ambacher, H.-P. Felsl, L. Görgens, M. Stutzmann. *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 3981 (1999).
- [48] V.Yu. Davydov, A.A. Klochikhin, I.N. Goncharuk, A.N. Smirnov, A.V. Sakharov, A.P. Skvortsov, M.A. Yagovkina, V.M. Lebedev, H. Lu, W.J. Schaff. *Phys. Status Solidi B*, **243** (7), 1494 (2006).
- [49] K. Kisoda, K. Hirakura, H. Harima. *Phys. Status Solidi C*, **3** (6), 1997 (2006).
- [50] A. Cros, J. Fresneda, J.A. Budagovsky, B. Amstatt, B. Daudin. *Phys. Status Solidi B*, **246**, 1191 (2009).

Редактор Л.В. Шаронова

X-ray diffraction and scanning micro-Raman spectroscopy of structure and deformation inhomogeneities throughout the depth of a multilayer InGaN/GaN heterostructure

V.V. Strelchuk, V.P. Kladko, E.A. Avramenko, O.F. Kolomys, N.V. Safryuk, R.V. Konakova, B.S. Yavich⁺, M.Ya. Valakh, V.F. Machulin, A.E. Belyaev

Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics,
National Academy of Sciences of Ukraine,
03028 Kyiv, Ukraine
⁺ ZAO „Svetlana-Optoelectronics“,
194156 St. Petersburg, Russia

Abstract High-resolution X-ray diffraction and scanning confocal Raman spectroscopy was applied to study spatial distribution of deformations and crystal quality of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ layers in multilayer light-emitting diode (LED) structures obtained by hybrid metal–organic chemical vapor deposition (MOCVD) on (0001)-oriented sapphire substrates. It was shown that elastic strains practically fully relax on the interface between the thick GaN buffer layer and the $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ buffer superlattice. It was established that the GaN layers in the superlattice are in a tensile strain state when the solid solution is in a compression state. The values of tensile strains in the GaN layers are less than the values of compression strains in the InGaN layers. It was also figured out that the superlattice layers have less dislocations as compared to the buffer layers with a chaotic dislocation distribution. Investigation of micro-Raman spectra at scanning through the depth of the multilayer structure allowed to obtain the direct evidence of the asymmetric gradient profile of strain distribution and crystal quality of the epitaxial nitride layers along their growth direction. It was also shown that the emission intensity of the $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ quantum wells exceeds considerably (more than 30 times) the corresponding emission of the GaN barrier layers what indicates high efficiency of charge carriers' capture in a quantum well.