

Кузнецова Яна Вениаминовна

ОСОБЕННОСТИ КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ AlInGaN

специальность
01.04.10. – физика полупроводников

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
д.ф.-м.н. Заморянская М.В.

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Обзор литературы	11
§1.1 Общие свойства нитридов III группы	11
Кристаллическая решетка	11
Поляризация и пьезоэлектрические поля	13
Изучение пьезоэлектрических полей	16
§1.2 Фазовый распад и релаксация напряжений в In-содержащих нитридах III группы	20
Особенности фазового распада в соединениях In(GaAl)N	20
Оптические свойства InGaN	26
Методы определения состава и влияния фазового распада наноразмерных слоев InGaN	29
§1.3 Влияние стационарного облучения электронным пучком на люминесценцию III-N	32
Роль поверхностных состояний	32
Влияние ловушек на изменение интенсивности люминесценции в полупроводниках	34
Изменение интенсивности люминесценции при непрерывном облучении	35
Выводы к главе 1	39
Глава 2. Экспериментальные методы и методики	41
§2.1 Экспериментальные методы	41
Явления в твердом теле при облучении электронным пучком	41
Экспериментальная установка	42
§2.2 Определение состава тонких неоднородных слоев и квантовых ям	45
Определение состава тонких слоев	45
Определение состава тонких слоев на глубине	47
Точность определения состава тонких слоев	52
Определение состава одиночной квантовой ямы	53
Определение состава множественных квантовых ям	54
Определение состава слоя квантовых точек	60
§2.3 Анализ КЛ данных с различной глубины	63
Катодолюминесценция	63
Распределение функции генерации катодолюминесценции по глубине	63
Плотность возбуждения и концентрация неосновных носителей заряда	65
Определение области транспорта носителей заряда	66
§2.4 Факторы, влияющие на уменьшение интенсивности люминесценции	68
Нагрев образца	68
Остаточное давление в вакуумной камере	70
Изменение поглощенного тока при непрерывном облучении электронным пучком	76
Выводы к главе 2	78

Глава 3. Влияние толщины слоя и фазового распада на люминесцентные свойства слоев и гетероструктур In(AlGa)N	79
§3.1 Определение однородности состава тонких слоев	79
Исследуемые слои	79
Приповерхностное In-обогащение в слоях InGaN	81
§3.2 Влияние степени релаксации напряжений и фазового распада на КЛ свойства тонких слоев InGaN	82
Слои с малым содержанием In ($x \sim 0.1$) различной толщины	82
Слои со средним содержанием In ($x \sim 0.25$) различной толщины	85
Природа градиента концентрации индия в ростовом направлении	87
Влияние фазового распада на КЛ свойства слоев InGaN	91
§3.3 Влияние фазового распада на спектры катодолюминесценции в светодиодах и лазерных гетероструктурах	93
Влияние фазового распада и флуктуаций состава квантовой ямы на спектры КЛ	94
Спектры КЛ в структурах с различными электрическими полями	97
Выводы к главе 3	101
Глава 4. Медленное изменение люминесценции нитридов при непрерывном облучении электронным пучком	103
§4.1 Объемные слои	103
Исследуемые образцы	103
Наблюдаемое явление – общие характеристики	103
§4.2 Гетероструктуры	106
Исследуемые образцы	107
Транспорт носителей заряда в структурах	107
Корреляция между транспортными свойствами гетероструктур и временными зависимостями КЛ	111
§4.3 Природа явления разгорания люминесценции и эффект памяти	113
Природа эффекта	113
Эффект памяти и влияние пьезополей	114
Оценка концентрации ловушек	116
Обратимость явления и возможность восстановления исходных люминесцентных свойств	118
Модель явления	118
Выводы к главе 4	125
Выводы и заключение	126
Благодарности	128
Список публикаций по теме диссертации	129
Список цитируемой литературы	131

Введение

Широкозонные полупроводниковые нитриды третьей группы (III-N) с прямыми оптическими переходами являются ключевым материалом современной оптоэлектроники. Возможность регулирования ширины запрещенной зоны соединений III-N от 6.20 эВ для AlN до 3.49 эВ и 0.65 эВ для GaN и InN, соответственно, дает уникальный шанс реализации единой технологии изготовления приборов, работающих в широком спектральном диапазоне от ультрафиолетовой (210 нм) до инфракрасной (1700 нм) областей спектра [1]. Дополнительным достоинством этих материалов является их высокая химическая стойкость. На сегодняшний день уже широко применяются различные оптоэлектронные приборы на основе III-N соединений, включая светодиоды, работающие как источники белого света для бытового и уличного освещения, полноцветные дисплеи, инжекционные лазеры для хранения информации, медицинских приложений, связи и т.д. Кроме того, на основе этих материалов уже выпускаются высокоомощные и высокочастотные транзисторы, диоды и фотодетекторы с уникальными параметрами.

Однако, несмотря на беспрецедентно быстрое развитие технологий III-N и достигнутые за последние 20 лет успехи в создании различных приборов, ряд проблем в этой области остается нерешенным. Эти трудности в первую очередь связаны со значительным различием в параметрах решетки GaN-InN-AlN и отсутствием коммерчески доступных гомоэпитаксиальных подложек. Необходимость гетероэпитаксиального роста на подложках сапфира, карбида кремния и др., несогласующихся по параметру решетки и отличающихся по температурным коэффициентам расширения по сравнению с III-N, приводит к высокой плотности дислокаций в растущих слоях ($\sim 10^8$ см⁻² и выше), возникновению механических напряжений и изгибу растущего слоя, вплоть до растрескивания структуры. Различие длин связей в кристаллической решетке тройных и четверных соединений может приводить к термодинамической нестабильности твердого раствора в отношении спинодального фазового распада, образованию флуктуаций состава, атомарному упорядочению и др. Вследствие различных энергий связи в системе материалов GaN-AlN-InN рост тройных и

четверных соединений на их основе часто сопровождается сегрегационными эффектами, затрудняющими формирование заданного профиля изменения состава в сложных гетероструктурах. В дополнение к вышесказанному необходимо отметить, что, как правило, соединения III-N со структурой вюрцита растут в направлениях, перпендикулярных плоскости (0001). В таком случае в ростовом направлении в нитридных соединениях проявляются эффекты спонтанной и пьезоэлектрической поляризации, причем напряженность суммарного электрического поля в слоях и гетероструктурах может достигать значительных величин (до $\sim 10^7$ В/см).

Перечисленные факторы и особенности строения материала затрудняют контролируемый рост слоев III-N соединений во всем диапазоне изменения их состава и обуславливают резкое снижение эффективности излучательной рекомбинации в светодиодных гетероструктурах, работающих в проблемных зелено-красной и ультрафиолетовой спектральной областях (с длинами волн больше 500 нм и меньше 360 нм, соответственно). Кроме того, для всех выпускаемых светодиодов на основе III-N соединений существенными проблемами являются падение внутреннего квантового выхода при увеличении плотности тока и деградация люминесцентных свойств в процессе работы.

Для успешной разработки оптоэлектронных светодиодных и лазерных излучателей на основе III-N соединений необходимы детальные исследования процессов формирования активной области в гетероструктурах, транспорта носителей заряда в них и тщательное изучение влияния точечных и протяженных дефектов на люминесцентные свойства и деградацию приборов. Необходимо отметить, что уникальный характер большинства явлений в соединениях III-N по сравнению с традиционными соединениями III-V приводит к необходимости разработки новых экспериментальных методов, позволяющих получать корректные данные о структуре, составе и люминесцентных свойствах материала. В противном случае, использование стандартных методик может оказаться не только недостаточным и ограниченным узким диапазоном изменения параметров слоев, но и приводить к неоднозначной и ошибочной интерпретации экспериментальных данных по составу, толщинам слоев и т.п. Поэтому задача разработки новых методик для исследования нитридных соединений является актуальной. Такие

методики необходимы и для более детального понимания оптических, электронных и структурных свойств гетероструктур на основе соединений III-N, оптимизации их дизайна и характеристик с целью преодоления множества ограничений и проблем, существующих в современных технологиях эпитаксиального роста.

Таким образом, целью работы является определение влияния состава, напряжений, фазового распада на оптические свойства и стабильность люминесценции слоев и структур на основе нитридов III-N.

Были поставлены следующие основные задачи:

- Разработка методик рентгеноспектрального микроанализа определения неоднородности состава слоев III-N в ростовом направлении, состава и глубины залегания наноразмерных слоев, оценки плотности и состава квантовых точек в многослойных гетероструктурах.
- Исследование распределения индия в ростовом направлении и изучение оптических свойств слоев InGaN различной толщины.
- Исследование влияния флуктуаций состава в активной области на люминесцентные свойства светодиодных и лазерных гетероструктур.
- Оценка величины пьезополей в структурах с квантово-размерными слоями по данным катодолюминесценции.
- Определение характера изменения интенсивности люминесценции при непрерывном облучении электронным пучком слоев и гетероструктур III-N, установление основных закономерностей этого процесса.

Научная новизна работы:

- Разработана методика для изучения неоднородности состава в ростовом направлении в слоях III-N методами рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) и катодолюминесценции (КЛ) при варьировании энергии электронного пучка. Показана возможность определения с точностью не хуже 10% относительных состава и положения наноразмерных слоев, залегающих на

глубине до $\sim 500 \div 2000$ нм. Продемонстрирована возможность оценки плотности квантовых точек III-N методом РСМА.

- Обнаружен эффект увеличения концентрации индия в ростовом направлении (приповерхностное In-обогащение) в слоях $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x \sim 0.1 \div 0.2$) толщиной 100 нм и более, растущих когерентно буферному слою GaN. Показано, что градиент концентрации индия в ростовом направлении приводит к формированию In-обогащенных областей, приводящих к значительным изменениям спектров КЛ.
- Предложена методика, позволяющая по характеру изменений спектров КЛ при изменении плотности тока первичного электронного пучка определять наличие фазового распада и оценивать величину электрического поля в активной области гетероструктуры.
- Изучен эффект зависимости интенсивности катодолюминесценции от времени при непрерывном облучении электронным пучком. Показано, что этот эффект наблюдается как в объемных слоях, так и в гетероструктурах. Нарастание интенсивности КЛ связано с захватом носителей заряда на состояния ловушек, формирующиеся вблизи интерфейса квантовая яма – барьерный слой или в приповерхностной области объемного слоя, толщиной не более 50 нм. Показано, что процесс захвата носителей заряда на состояния ловушек носит обратимый характер. Предложена модель, количественно описывающая наблюдаемое явление.

Практическая значимость работы состоит в том, что предложены и апробированы методики определения состава тонких и наноразмерных слоев в структурах на основе III-N, оценки электрических полей в активной области структуры и определения флуктуаций состава в тонких слоях. Данные методики позволяют проводить диагностику выращиваемых структур неразрушающим методом, не требующим специальной пробоподготовки, изучать локальные неоднородности структур в латеральном и ростовом направлениях.

Основные положения, выносимые на защиту:

- Состав и глубина залегания слоев и квантовых ям AlInGaN, толщиной от 3 нм до нескольких десятков нанометров, могут быть определены методом вариации энергии электронного пучка совместно с математическим моделированием результатов рентгеноспектрального микроанализа. Погрешность определения состава и глубины залегания не хуже 10% относительных, латеральное разрешение не хуже ~ 2 мкм.
- Эволюция вида спектра катодолюминесценции и изменение спектрального положения полос излучения наноразмерных слоев при изменении плотности тока первичного электронного пучка позволяет идентифицировать присутствие фазового распада в слое, а в случае его отсутствия – оценить величину электрического поля в активной области структуры.
- Вид спектра катодолюминесценции слоев $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x \sim 0.1 \div 0.2$) толщиной более 100 нм, характеризующийся значительным смещением в длинноволновую область спектрального положения максимума люминесценции (по сравнению с краем поглощения) и увеличением полуширины, указывает на возникновение градиента концентрации индия в ростовом направлении и сопровождающимся формированием In-обогащенных областей.
- Длительное нарастание интенсивности люминесценции с характерными временами 10 ÷ 100 сек при непрерывном облучении электронным пучком вызвано захватом носителей заряда на состояния ловушек, формирующихся вблизи интерфейсов в гетероструктурах или в приповерхностной области объемного слоя, толщиной не более 50 нм.
- Процесс захвата носителей заряда на уровни ловушек носит обратимый характер. Высвобождение носителей заряда происходит при нагреве образца до температуры 130 ÷ 180°C на воздухе в течение 30 мин.

Апробация работы

Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на российских и международных школах, конференциях и симпозиумах:

- VIII, XI Всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и полупроводниковой опто- и наноэлектронике (Санкт-Петербург, 2006, 2009);
- 10th European Workshop on Modern Developments and Applications in Microbeam Analysis. (Antwerp, Belgium, 2007);
- XV Российский симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел (Черноголовка, 2007);
- 12th, 13th International Conference in Defects-Recognition, Imaging and Physics in Semiconductors (Berlin, Germany, 2007; Wheeling, West Virginia, USA, 2009)
- XII, XIII Международный ежегодный симпозиум "Нанозифика и наноэлектроника" (Нижний Новгород, 2008, 2009)
- XXII Российская конференция по электронной микроскопии (Черноголовка, 2008);
- 9th, 10th, 11th International Workshop on Beam Injection Assessment of Microstructures in Semiconductors (Toledo, Spain, 2008; Halle (Saale), Germany 2010; Annaba, Algeria, 2012);
- 1-й, 2-й Международный конкурс научных работ молодых ученых в области нанотехнологий в рамках Международного форума по нанотехнологиям "Rusnanotech" (Москва, 2008, 2009);
- 25th International Conference on Defects in Semiconductors (ICDS-25) (St. Petersburg, 2009);
- Конференция (школа-семинар) по физике и астрономии для молодых ученых Санкт-Петербурга и Северо-Запада "Физика.СПб" (Санкт-Петербург, 2009);
- 9th Regional Workshop on Electron Probe Microanalysis Today: Practical Aspects (Amsterdam, the Netherlands, 2010);
- 2-й Симпозиум "Полупроводниковые лазеры: физика и технология" (Санкт-Петербург, 2010);
- 8-я Всероссийская конференция "Нитриды галлия, индия и алюминия – структуры и приборы" (Санкт-Петербург, 2011);
- 11th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (St. Petersburg, 2011);

- 4th International Symposium on Growth of III-Nitrides (ISGN-4) (St. Petersburg, 2012);
- International Workshop on Nitride Semiconductors (IWN-2012) (Sapporo, Japan, 2012);
- Российская молодёжная конференция по физике и астрономии (Санкт-Петербург, 2012) (*приглашенный*)

Публикации

Основные результаты диссертации опубликованы в 11 печатных работах в изданиях, рекомендованных ВАК. Список публикаций приведен в конце диссертации.

Глава 1. Обзор литературы

В главе дается обзор литературных данных по свойствам нитридов третьей группы и методам их изучения. Описано современное состояние проблем, решению которых посвящена диссертационная работа, а также формулируются нерешенные задачи.

§1.1 Общие свойства нитридов III группы

Кристаллическая решетка

Для всех соединений III-N термодинамически стабильной является гексагональная структура вюрцита (α -фаза), а кубическая β -фаза с структурой цинковой обманки метастабильной. Эти фазы отличаются последовательностью упаковки слоев атомов азота и атомов металла (Рисунок 1). Возможно сосуществование гексагональной и кубической фаз в эпитаксиальных слоях, в частности в дефектах упаковки.

В соединениях AlN-GaN-InN величины ионных радиусов катионов металлов различны и, следовательно, также отличаются величины постоянной решетки, ширины запрещенной зоны и энергии связи (Таблица 1).

В силу симметрии кристаллической решетки, в обеих фазах есть полярные оси: $\langle 0001 \rangle$ в структуре вюрцита и $\langle 111 \rangle$ в структуре цинковой обманки (Рисунок 1). Направление связи Ga-N по отношению к этим полярным осям определяют полярности слоя – III-полярный или N-полярный при совпадении и антипараллельности, соответственно. Полярность слоев во многом определяет их свойства, и, в

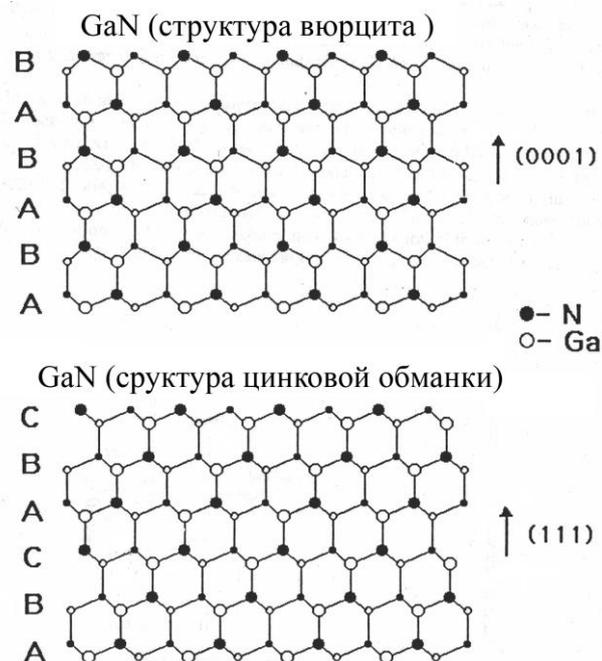


Рисунок 1. Кристаллическая решетка двух политипов нитридов – гексагональная структура вюрцита (WZ) и кубическая структура цинковой обманки (ZB).

частности, в работе [1] было показано, что более гладкая грань эпитаксиального слоя GaN обычно имеет Ga-полярность, а N-полярная грань более шероховата.

Таблица 1. Параметры нитридов (из работ [2, 3, 4]).

Вюрцитная фаза	AlN	GaN	InN
Параметры решетки			
$a_0, \text{Å}$	3.112	3.199	3.585
$c_0, \text{Å}$	4.982	5.185	5.705
c_0/a_0	1.6010	1.6259	1.6116
Эффективные массы			
m_e	$0.40 m_0$	$0.20 m_0$	$0.11 m_0$
m_h	1.42	$1.4 m_0$	$1.63 m_0$
Ширина запрещенной зоны при 300 К			
$E_G, \text{эВ}$	6.20	3.49	0.65
Спонтанная поляризация, пьезоэлектрические и диэлектрические постоянные			
$P_{SP}, \text{К} \cdot \text{м}^{-2}$	-0.090	-0.034	-0.042
$e_{33}, \text{К} \cdot \text{м}^{-2}$	1.5	0.67	0.81
$e_{31}, \text{К} \cdot \text{м}^{-2}$	-0.53	-0.34	-0.41
$e_{15}, \text{К} \cdot \text{м}^{-2}$	-0.48	-0.26	
ϵ_{11}	9.0	9.5	
ϵ_{33}	10.7	10.4	
$C_{11}, \text{ГПа}$	345	374	190
$C_{12}, \text{ГПа}$	125	106	104
$C_{13}, \text{ГПа}$	120	70	121
$C_{33}, \text{ГПа}$	377	354	205
$C_{31}, \text{ГПа}$	94	68	70
$C_{44}, \text{ГПа}$	118	101	10
Плотность, коэффициенты теплопроводности μ и теплоемкости C_m			
$\rho, \text{г} \cdot \text{см}^{-3}$	3.29	6.15	6.81
$\mu, \text{Вт} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	2.85	1.3	0.45
$C_m, \text{Дж} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	0.6	0.49	0.32

Наиболее часто слои и структуры соединений III-N выращивают на подложках сапфира с-Al₂O₃. Различие кристаллических структур, постоянных решеток и коэффициентов термического расширения приводит к возникновению прорастающих винтовых и краевых дислокаций с типичной плотностью 10^8 - 10^{10} см^{-2} (для сравнения, приборы на основе GaAs перестают функционировать, когда плотность дислокаций достигает 10^4 - 10^5 см^{-2}). Эти дислокации являются дефектными центрами и для ограничения их концентраций применяются различные методы: осаждение низкотемпературного слоя GaN, специальных зародышевых и буферных слоев AlN, вставка короткопериодных сверхрешеток, эпитаксиальное латеральное зарастивание (epitaxial lateral overgrowth – ELOG), и другие.

Как правило, на катодоллюминесцентных (КЛ) изображениях выходы дислокаций наблюдаются в виде черных точек (Рисунок 2) – областей, где преобладает безызлучательная рекомбинация [5]. В ряде работ [6, 7, 8] показано, что дислокации могут приводить не только к образованию центров безызлучательной рекомбинации, но и являться электрически активными дефектами (Рисунок 3). Плотность заряда на дислокациях может достигать 10^{17} - 10^{18} см^{-3} .

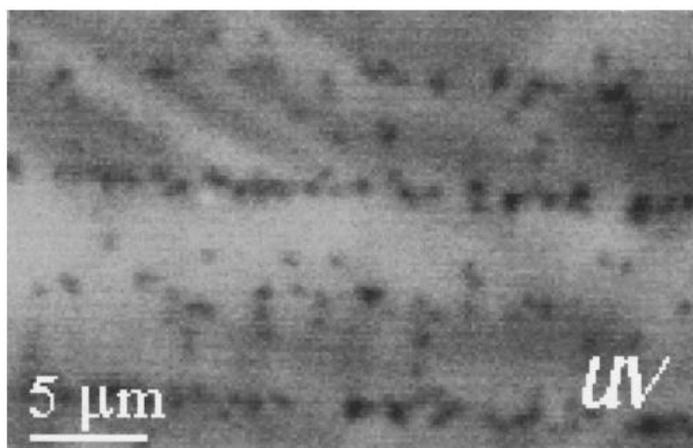


Рисунок 2. Монохроматическое КЛ изображение (длина волны 356 нм) слоя GaN. Темные точки соответствуют выходам дислокаций [5].

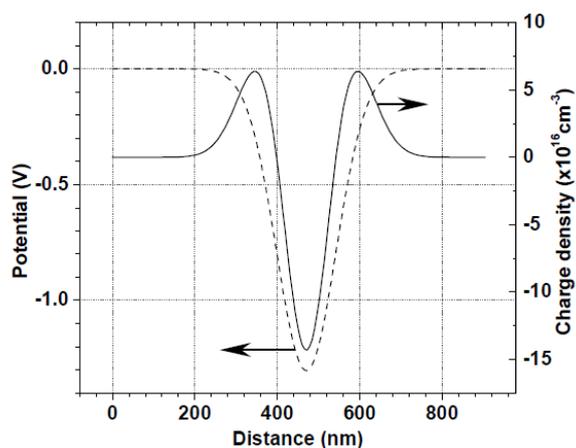


Рисунок 3. Потенциал и распределение заряда поперек дислокации в GaN [7].

Поляризация и пьезоэлектрические поля

Симметрия структуры вюрцита допускает существование как спонтанной, так пьезоэлектрической (в случае упругих напряжений) поляризаций в кристаллической решетке. Таким образом, величина поляризации складывается, из двух слагаемых – спонтанной поляризации \vec{P}_{SP} , направление которой определяется полярностью кристалла, а величина возрастает по мере уменьшения отношения c_0/a_0 в ряду GaN-InN-AlN, и пьезоэлектрической поляризации \vec{P}_{PE} , зависящей от полярности и наличия растягивающих или сжимающих напряжений между слоями в гетероструктуре и между слоем и подложкой. Практические все массово выпускаемые приборы на основе соединений III-N выращиваются вдоль направления [0001], хотя сейчас ведется активная работа по созданию устройств с неполярной или полуполярной ориентацией [9] с целью снижения суммы пьезоэлектрического поля и спонтанной поляризации.

Необходимо отметить, что из-за поляризации на интерфейсах в гетероструктурах аккумулируется заряд. Его знак на конкретном интерфейсе (верхнем или нижнем) в многослойной структуре зависит от полярности материала. Для нитридов также характерно, что в отсутствие упругих напряжений величина спонтанной поляризации очень велика, особенно в AlN (0.090 К/м^2). Свободные носители с концентрацией выше $10^{18} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$ [10], заряженные дефекты, зарядка поверхности адсорбированными атомами – все эти факторы могут уменьшать величину пьезополя и должны быть учтены при детальном рассмотрении поляризационных эффектов.

Величина поляризации (для стандартной ориентации кристалла [0001] на $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ вдоль направления оси c) может быть рассчитана по формуле [2]

$$\vec{P} = \vec{P}_{SP} + \vec{P}_{PE}$$

Спонтанная поляризация для тройных соединений зависит нелинейным образом от состава x твердого раствора [11]:

$$P_{SP}(Al_xGa_{1-x}N) = -0.090x - 0.034(1-x) + 0.019x(1-x)$$

$$P_{SP}(In_xGa_{1-x}N) = -0.042x - 0.034(1-x) + 0.038x(1-x)$$

$$P_{SP}(Al_xIn_{1-x}N) = -0.090x - 0.042(1-x) + 0.071x(1-x)$$

Величина пьезоэлектрической поляризации определяется выражением

$$\left(\vec{P}_{PE}\right)_Z = e_{33}\varepsilon_z + e_{31}\left(\varepsilon_x + \varepsilon_y\right),$$

где введены величины деформаций вдоль и перпендикулярно оси c (ε_z и $\varepsilon_x, \varepsilon_y$, соответственно):

$$\varepsilon_z = \frac{c - c_0}{c_0}; \quad \varepsilon_x = \varepsilon_y = \frac{a - a_0}{a_0}.$$

Соотношение между a и c в гетероструктурах описывается выражением

$$\frac{c - c_0}{c_0} = -2 \frac{C_{13}}{C_{33}} \frac{a - a_0}{a_0}$$

$$P_{PE} = 2 \frac{a - a_0}{a_0} \left(e_{31} - e_{33} \frac{C_{13}}{C_{33}} \right)$$

так как параметры решетки изменяются одновременно под воздействием двухосных напряжений.

Важно отметить, что пьезоэлектрическая поляризация вдоль оси z всегда отрицательна в слоях с двухосным растяжением и положительна для кристаллов с двухосным сжатием. Таким образом, векторы спонтанной и пьезоэлектрической поляризации сонаправлены и параллельны оси $[000-1]$ в слоях, в которых присутствует растяжение. Если в слое присутствует деформация сжатия, то вектор пьезоэлектрической поляризации сонаправлен оси $[0001]$, т.е. антипараллелен вектору спонтанной поляризации.

Например, в случае напряженной квантовой ямы $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ в толстых релаксированных барьерах $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ ($x < y$, деформация сжатия) взаимное направление спонтанной поляризации и пьезоэлектрической поляризации будет сонаправленным в случае азот-полярного материала и противоположно направленным в случае метал-полярного материала.

Граничные условия на интерфейсе находятся исходя из равенства нормальной компоненты вектора электрического смещения:

$$\varepsilon_1 \varepsilon_0 E_1 + P_1 = \varepsilon_2 \varepsilon_0 E_2 + P_2$$

где ε_i – диэлектрическая проницаемость i -го слоя; ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума; P_i – сумма спонтанной и пьезоэлектрической поляризации. В простейшем предположении квантовой ямы в толстых барьерных слоях (поле в барьерах равно нулю) суммарное электрическое поле в яме E будет равным

$$E = \frac{P_1 - P_2}{\varepsilon \varepsilon_0}$$

Знак E связан с направлением поля: $E > 0$ соответствует полю, направленному в ростовом направлении. Величина скачка электрического поля на интерфейсе определяется разницей поляризации двух сред.

В множественных квантовых ямах или сверхрешетках циклические граничные условия приводят к следующему виду выражения для электрического поля [12]:

$$E = \frac{L_1(P_1 - P_2)}{(L_1 + L_2)\varepsilon \varepsilon_0}$$

где L_1 – толщина барьера, L_2 – толщина ямы.

Основная трудность при теоретическом расчете значений пьезополей заключается в нескольких факторах [13]. Во-первых, при расчете значения

постоянных для твердых растворов $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ и $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ линейная аппроксимация (по Вегарду) значений параметров бинарных соединений InN , GaN и AlN неприменима и необходимо использовать зависимость с параметрами загиба (bowing факторы) [11, 14], значения которых у различных авторов отличаются в несколько раз и, могут даже иметь разный знак. Во-вторых, определение пьезоэлектрических коэффициентов даже для бинарных соединений весьма затруднительно – такие измерения необходимо проводить на образцах высокого кристаллического совершенства и, поэтому, в настоящее время в литературе приводятся значения, различающиеся не только по абсолютной величине, но даже и знаком (величина e_{15} для InN , например [13]).

Изучение пьезоэлектрических полей

Существует несколько основных способов экспериментального определения пьезоэлектрических полей.

Во-первых, это метод, основанный на затухании поверхностно-акустических волн (ПАВ), позволяющий определить коэффициент e_{33} [15, 16]. Однако данный метод дает завышенную оценку коэффициента из-за допущений в модели эквивалентной цепи [13].

Во-вторых, можно проводить интерферометрические эксперименты, которые позволяют определить пьезоэлектрические коэффициенты напрямую [17, 18]. Суть метода сводится к следующему: на пьезоэлектрический образец подается высокое напряжение, изменение длины материала в данном направлении измеряется с помощью сонаправленного лазерного луча и

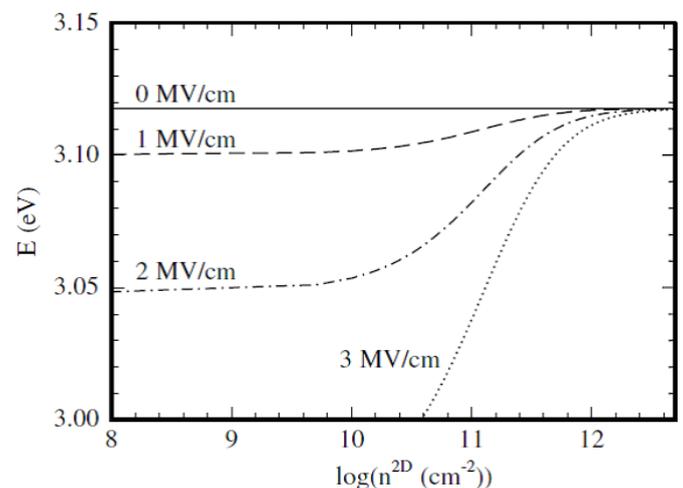


Рисунок 4. Зависимость энергии перехода КЯ $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$, толщиной 3.5 нм от концентрации свободных носителей заряда в яме (расчеты из работы [13]).

системы зеркал интерферометра Майкельсона. В теории, этот метод позволяет независимо измерить все пьезоэлектрические коэффициенты. Однако, как показывает сравнение экспериментальных данных, полученных различными

авторами [13], измеренные коэффициенты зависят от качества образцов, степени поликристалличности, размера блоков, наличия подложки, инверсных доменов и проч.

Третий способ основан на учете квантово-размерного эффекта Штарка. Наличие электрического поля в квантовой яме приводит к уменьшению вероятности рекомбинации электронно-дырочных пар и уменьшению энергии перехода. Например, в работе [19] в рамках теории возмущений была предложена формула для определения сдвига уровня размерного квантования в КЯ под воздействием электрического поля:

$$E_{e,h} - E_{e,h}^0 = -\frac{256m_{e,h}e^2F^2d^4}{243\pi^6\hbar^2\chi^2}$$

$$E_{e,h}^0 = \frac{\pi^2\hbar^2}{2m_{e,h}d^2}$$

где e – заряд электрона, d – ширина квантовой ямы, $m_{e,h}$ и $E_{e,h}^0$ – эффективные массы и основные уровни энергии при отсутствии электрического поля электронов и дырок, соответственно. Множитель χ описывает величину электрического поля, экранируемого носителями заряда в КЯ. Он зависит от концентрации носителей заряда n следующим образом:

$$\chi = 1 + \frac{n}{n_{SCR}}$$

$$n_{SCR} = \frac{27\pi^3\varepsilon\hbar^2}{80e^2d^3(m_e + m_h)}$$

где ε – диэлектрическая постоянная (в предположении, что они равны для КЯ и барьеров), n_{SCR} – двумерная концентрация электронно-дырочных пар, приводящая к полному экранированию электрического поля. Таким образом, из люминесцентных данных можно сделать оценку величины электрического поля в квантовых ямах. К сожалению, и здесь существует ряд трудностей. Одинокое измерение энергии перехода КЯ позволяет определить размер поля, если известен состав квантовой ямы. Однако, как правило, последний параметр неизвестен и, более того, он может иметь весьма значительные флуктуации, что делают такой способ измерения полей практически неприменимым. Поэтому, как правило, измеряются изменение энергии перехода в зависимости от варьируемого параметра – ширины или состава ямы,

плотности возбуждения, внешнего напряжения. Ниже рассмотрен каждый случай подробнее.

Увеличение ширины ямы при сохранении состава приводит к уменьшению энергии перехода, так же как увеличение концентрации индия в КЯ при сохранении постоянной толщины (для ямы $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$). Однако надо отметить, что основная технологическая проблема в создании серии образцов – это контроль состава КЯ. Также важно сохранение кристаллического совершенства и величины напряжений от образца к образцу.

Варьирование плотности возбуждения приводит к изменению плотности свободных носителей заряда в КЯ и степени экранирования пьезоэлектрического поля (Рисунок 4). Такая постановка эксперимента наиболее часто используется на практике. Для корректной интерпретации эксперимента необходимо достоверно определять концентрацию двумерного электронного газа в КЯ, а также учитывать переходы с более высоких уровней в КЯ и заполнение зон.

Изменение внешнего напряжения, прикладываемого к структуре, и одновременное измерение энергии перехода хорошо применимо для структур с КЯ в р-п переходе. В противном случае может произойти сильная деградация КЯ, а также неизвестно, какова доля напряжения падает на КЯ и барьеры. В структурах с р-п переходом, как правило, необходимо приложить обратное смещение порядка десяти Вольт для выпрямления зон в КЯ (Рисунок 5). Для расчета величины пьезополя по величине приложенного обратного смещения можно воспользоваться, например, формулами, приведенными в работах [20, 21].

В случае квантовых точек III-N напряжения в латеральном направлении очень малы, а величина пьезоэлектрического поля зависит от состава точки и барьеров [22]. Как уже отмечалось ранее, в связи с незначительной разницей в коэффициентах поляризации GaN и InN спонтанная поляризация в КТ InGaN/GaN мала.

Работ, посвященных изучению особенностей катодолюминесценции III-N структур и учетом влияния пьезополей на спектры КЛ, в литературе немного [23, 24, 25, 26, 27,]. При этом в большинстве работ изучается поведение спектров КЛ при подаче смещения на светодиодную гетероструктуру с р-п переходом. Например, в

работе [23] различные режимы работы (варьирование плотности возбуждения и знака и величины смещения) позволил авторам изучить перераспределение носителей заряда в ямах и оценить величину пьезоэлектрического поля в структуре. В работе [24] была сделана оценка концентрации носителей заряда в КЯ в светодиодной структуре, исходя из следующих соображений. Двухмерная длина экранирования λ определяется выражением [28]

$$\lambda = \frac{2\varepsilon kT}{e^2 n}$$

где n – концентрация носителей заряда, ε – диэлектрическая проницаемость, k – постоянная Больцмана, T – температура, e – заряд электрона. При низких температурах λ может быть меньше толщины квантовой ямы L_z , то есть экранирование значительно, однако при повышении температуры экранирование становится малозаметным. Из температурной зависимости положения пика люминесценции был сделан вывод, что при $T = 120$ К $\lambda = L_z$ (Рисунок 6), и была оценена концентрация носителей заряда в КЯ.

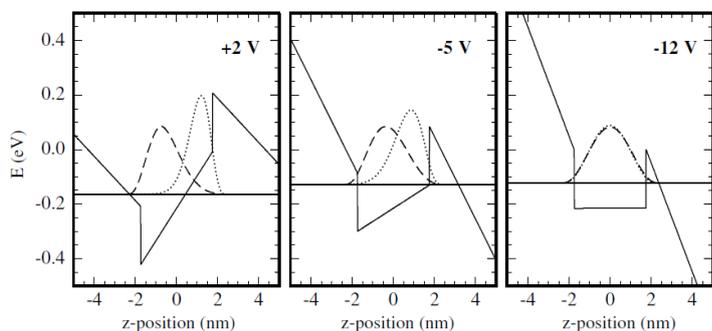


Рисунок 5. Профиль зоны проводимости КЯ InGaN/GaN в p-n переходе в зависимости от прикладываемого смещения. Волновым функциям электронов и дырок соответствуют штриховая и пунктирная кривые соответственно (расчеты из работы [13]).

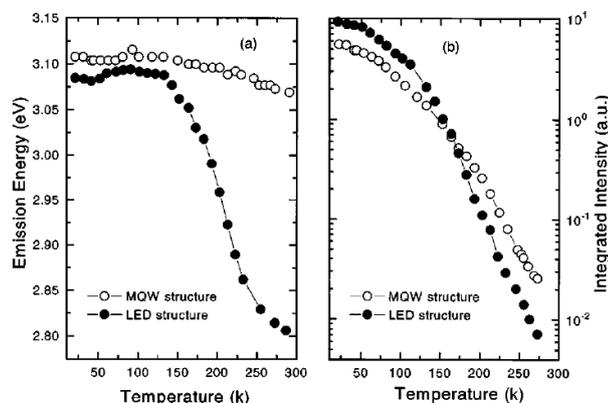


Рисунок 6. Температурная зависимость энергии перехода (a) и интенсивности ФЛ (b) (из работы [23]).

Таким образом, на данный момент существует ряд трудностей по определению величины пьезополей и их влиянию на люминесцентные свойства гетероструктур Ш-Н. В первую очередь они связаны с невозможностью определения состава

квантовой ямы с хорошей точностью. Имеющиеся работы не дают ответа на вопрос о влиянии пьезополей на катодолюминесцентные свойства гетероструктур AlInGaN.

§1.2 Фазовый распад и релаксация напряжений в In-содержащих нитридах III группы

Особенности фазового распада в соединениях In(GaAl)N

Одним из факторов, определяющих технологические трудности получения структур на основе твердых растворов InGaN является большое различие в параметрах решетки InN и GaN, составляющие 10.7% для постоянной a и 15.0% для c [29]. Из-за различных длин связей в кристаллической решетке, тройное соединение InGaN является термодинамически нестабильным, и в нем возможен фазовый распад твердого раствора. Даже невысокая концентрация In в слое InGaN достаточно сильно изменяет величину постоянной решетки InGaN (по сравнению с GaN), что в результате приводит к высокой степени напряженности слоя InGaN по отношению к буферному слою GaN.

Явление фазового распада в твердых растворах InGaN известно достаточно давно [30]. Термодинамические расчеты показывают, что [31] растворимость InN в GaN невысока, и зависит от температуры, поддерживаемой при эпитаксии. Первые расчеты показывали, что критические температуры фазовой сепарации достигают значений $\sim 2460^\circ\text{C}$ [32]. Однако слои $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ с составом $x \sim 30\%$, выращенные при температурах $\sim 800^\circ\text{C}$ без признаков фазового распада ([30]) доказывают, что существует механизм, подавляющий распад. Для этого можно рассмотреть фазовые диаграммы состав-температура несмешиваемости твердого раствора для InGaN ($T - x$ диаграммы) [29] (Рисунок 7) На них выделены две важные кривые – бинодаль и спинодаль. Область между бинодалью и спинодалью на фазовой диаграмме соответствует области метастабильности твердого раствора. Для протекания фазового распада необходимо преодоление энергетического барьера. Это означает, что фазовый распад будет происходить только вблизи нарушений кристаллической решетки (дислокаций, дефектов упаковки и проч.) [33]. Спинодаль ограничивает область на диаграмме, где становится нестабильным однородный тройной твердый раствор. Возникающие в системе сжимающие напряжения приводят к

существенному смещению зоны несмешиваемости в область больших значений x и понижению критической температуры фазовой сепарации (с 1135°C до 735°C).

Для нерелаксированных слоев при комнатной температуре теория предсказывает растворимость вплоть до $x \sim 35\%$. (Необходимо отметить, что согласно $T-x$ диаграмме, рассчитанной для напряженного слоя, поверхность которого параллельна оси шестого порядка C_6 , область несмешиваемости меньше, а критическая температура ниже и составляет $\sim 395^{\circ}\text{C}$). Таким образом, один из возможных механизмов подавления фазового распада связан с аккумулярованием дополнительной упругой энергии в напряженном когерентно выращенном эпитаксиальном слое [29]. Этот механизм рассматривался ранее по отношению к кубическим III-V слоям [34].

Релаксация в слоях InGaN начинается при превышении критической толщины слоя d_{crit} [33]. По определению, критической называется такая толщина слоя, при превышении которой энергетически выгодно образование дислокаций [35].

В литературе существует ряд моделей, оценивающих критическую толщину слоя в полупроводниках. Одной из первых широко используемых моделей была модель Matthews-Blakeslee ("force balance model") [36] для системы GaAs/GaAsP. Модель построена на принципе равновесия упругой энергии и энергии образования дислокаций. В данной модели не учитывались такие факторы, как загиб дислокаций и роль поверхности и интерфейсов. Развитие этой модели последовало в работах People-Bean [37] для системы Si_xGe_x и Fisher [38]. В дальнейшем была развита модель "energy balanced model", базирующаяся на принципе минимума энергии [39].

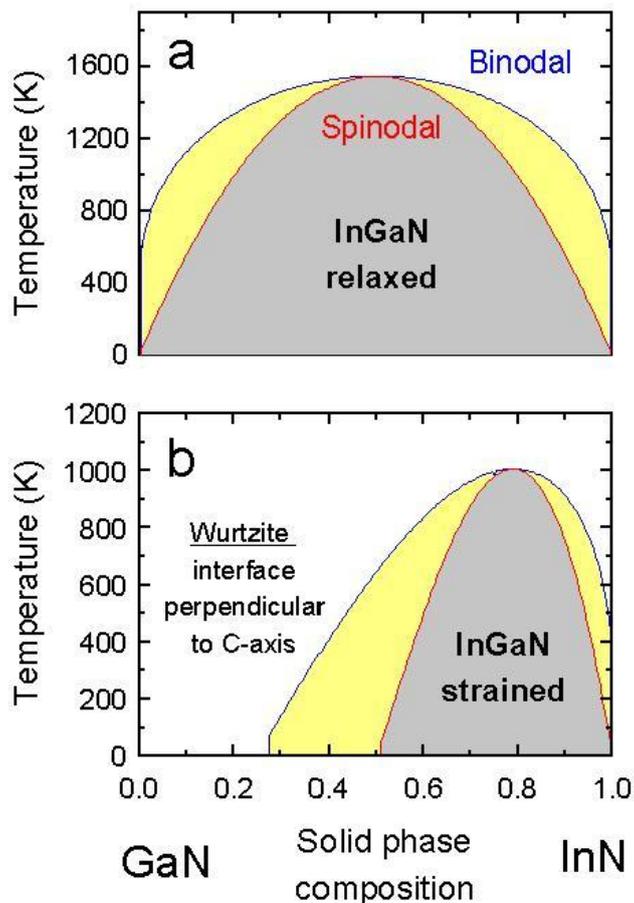


Рисунок 7. $T-x$ фазовые диаграммы для InGaN. а) релаксированный слой, б) нерелаксированный слой (поверхность слоя перпендикулярна оси c). Из работы [29].

В простых случаях эти модели дают одинаковые оценки, но "energy balanced model" позволяет учитывать более сложную геометрию кристалла, в частности, симметрию шестого порядка в нитридах. Учет энергии дислокационных ядер на основе атомистических принципов расчетов был проведен в работах Holes [40]. Значения критической толщины, рассчитанные согласно различным моделям, значительно различаются (Рисунок 8, Рисунок 9, Рисунок 10) [41]. Релаксация напряжений может также сопровождаться образованием ямок в форме перевернутой пирамиды ("v-defects") в InGaN (Рисунок 11) [42] и образованием трещин в AlGaN. Как правило, эти факторы не учитываются при расчете критической толщины по описанным выше моделям.

Однако надо отметить, что из сравнений данных критической толщины, рассчитанных различными авторами по одной модели (Рисунок 8, Рисунок 10), видно существенное различие в оценке величины d_{CRIT} . Более того, авторы показывают удовлетворительное соответствие между теоретическими расчетами и экспериментальными данными. Следовательно, литературные оценки критической толщины являются лишь приблизительными. Вероятно, при различных условиях роста могут проявляться дополнительные факторы, приводящие к подавлению или, наоборот, развитию процесса релаксации напряжений, не учитываемые в теоретических моделях.

В дальнейшем в данной работе будет указываться критическая толщина по расчетам Holes [40]. Согласно этим расчетам, релаксация напряжений будет отсутствовать только в очень узком диапазоне толщин и составов $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (Рисунок 9): при превышении толщины 10 нм в слое $\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{N}$ можно ожидать релаксацию напряжений.

Из вышесказанного следует, что основной проблемой при росте структур III-N является выбор таких технологических условий, позволяющие управлять фазовым распадом слоя и процессом образования флуктуаций состава. Кроме температуры роста сильное влияние на развитие диффузионного процесса фазового распада в процессе роста оказывают кинетические факторы. Как было теоретически показано в [43], сжимающие напряжения в слоях InGaN, выращенных на GaN, уменьшают высоту энергетических барьеров поверхностной диффузии и объясняют

повышенную поверхностную подвижность адатомов, что может приводить к более планарному росту напряженных слоев InGaN. Наоборот, при увеличении скорости роста уменьшается эффективная подвижность адатомов индия, что приводит к образованию спонтанных флуктуаций состава твердого раствора и ухудшению оптического качества слоев. Из этого следует, что различные методы роста могут приводить к различному качеству выращиваемых слоев.

Из-за различия параметров кристаллических решеток InN и GaN встраивание In при росте слоев квантовых ям InGaN происходит не равномерно и более вероятно в областях с повышенным содержанием индия. Это приводит к разрастанию спонтанно образовавшихся флуктуаций состава и образованию неоднородных квантовых ям или квантовых точек. Такой процесс носит название активированного (стимулированного) распада твердого раствора и используется для формирования квантовых точек. При повышении средней концентрации In в слое при сохранении температуры происходит увеличение размера кластеров [44]. Инициировать такой фазовый распад могут различные неоднородности нижележащих слоев. Например, как показано в работе [45], осаждение тонкого слоя InGaN на поверхность островков InAlN, зарощенных тонким слоем GaN, приводит к трансформации непрерывного слоя InGaN в массив изолированных квантовых точек, имеющих латеральные размеры 20–30 нм и высоту 2–3 нм

На сегодняшний день широко используется формирование квантовых точек при выращивании тонких слоев InGaN (толщиной единицы нанометров) между обкладками более широкозонного материала (GaN, AlGaN) [46, 47] или InGaN с меньшим средним содержанием In [48,49]. В частности, в работе [50] использование специальных методик роста позволило получить глубокие квантовые точки, ограничивающие движение носителей в латеральном направлении к центрам безызлучательной рекомбинации.

В литературе ведутся дискуссии относительно взаимосвязи фазового распада и процесса релаксации напряжений в слоях InGaN. Например, в работе [30] авторы считают, что при превышении критической толщины слой состоит из двух областей (в ростовом направлении): когерентной части слоя InGaN вблизи интерфейса InGaN-GaN, и полностью релаксированной части слоя вблизи поверхности. Аналогичные

результаты наблюдали авторы в работе [51] – авторы предполагают, что на начальных этапах роста вхождение индия в слой подавлено из-за наличия напряжений ("lattice pulling effect" [52]). Это приводит к когерентному росту слоев и подавлению фазового распада на ранних стадиях роста. С другой стороны, например, в работе [53] предполагается, что при превышении критической толщины слоя сильное изменение профиля напряжений приводит к развитой морфологии поверхности и переходу от двухмерного роста к росту по механизму Странски-Крастанова, что в итоге вызывает усиление спонтанных флуктуаций состава и фазовый распад.

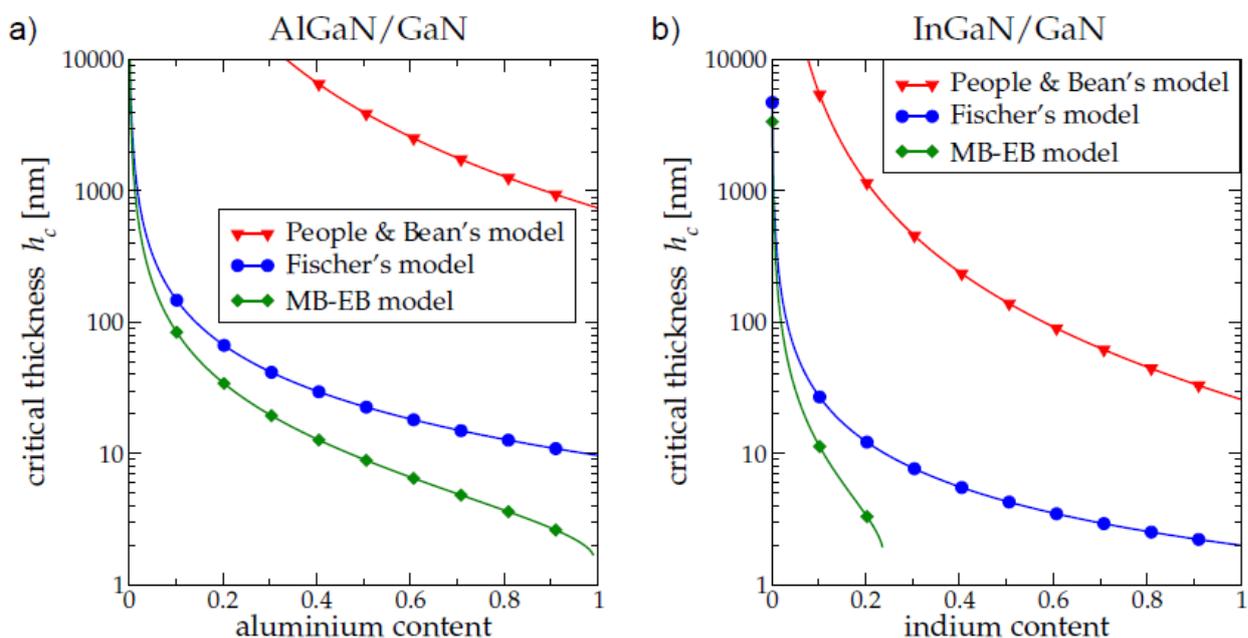


Рисунок 8. Значения критической толщины, рассчитанные в соответствии с различными моделями: а) для $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$; б) для $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (из [41]).

Дополнительно ситуация усложняется тем обстоятельством, что в большинстве работа состав слоев InGaN определялся не совсем корректно: например, по оптическим данным (известно, что долгое время ширина запрещенной зоны InN ошибочно считалась равной ~ 1.9 эВ [54]), дифракционным кривым симметричного отражения, ПЭМ. Как будет показано ниже, определение состава слоев InGaN является нетривиальной задачей и требует использования комплекса взаимодополняющих методов.

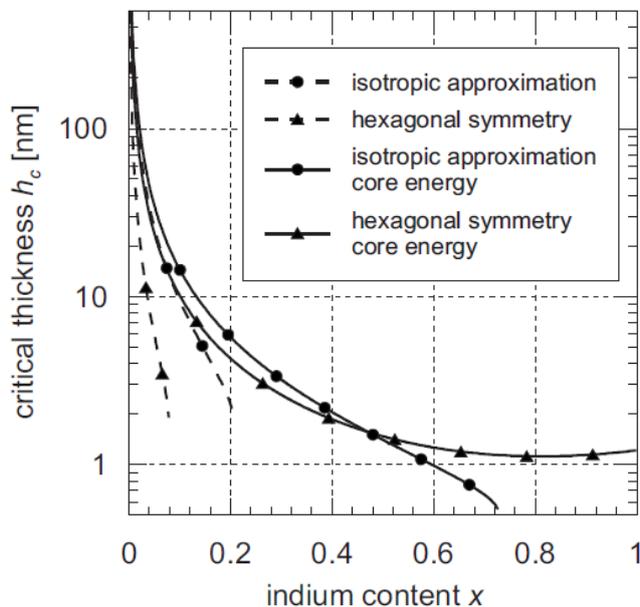


Рисунок 9. Влияние симметрии кристаллической решетки (изотропное приближение и гексагональная симметрия) и учета энергии дислокационных ядер на значение критической толщины (из [40]).

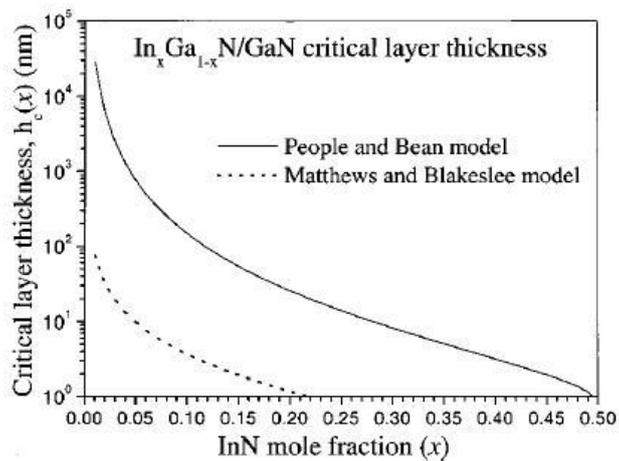


Рисунок 10. Рассчитанные значения критической толщины для InGaN по моделям Matthews-Blakeslee и People-Bean (из [55]).

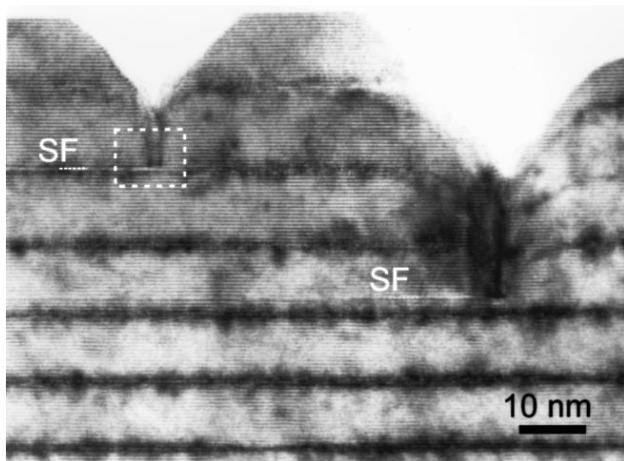


Рисунок 11. ПЭМ изображение V-образного дефекта в слое InGaN (из [56]).

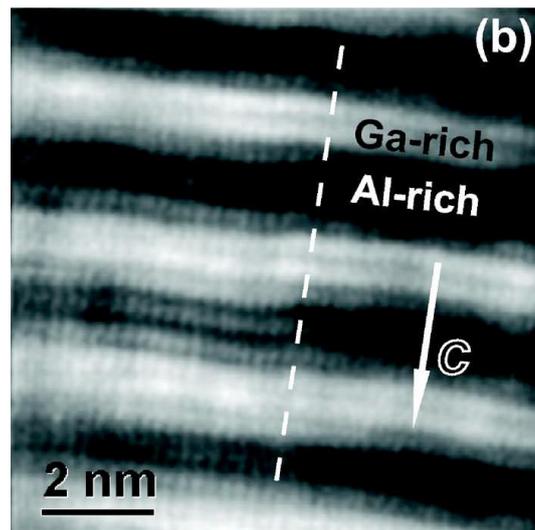


Рисунок 12. Спонтанное упорядочивание слоев в $Al_xGa_{1-x}N$ по данным ПЭМ высокого разрешения (Z-контраст) [57]

Твердые растворы $AlGaN$ являются термодинамически стабильными и не подвержены спиновальному фазовому распаду [57]. Это связано с меньшим различием в параметрах решетки между AlN и GaN . Однако в них также наблюдается фазовый распад, связанный с различной кинетикой встраивания атомов [56]. Фазовый распад может наблюдаться в слоях $Al_xGa_{1-x}N$ с составом $x < 0.5$ [57].

При увеличении концентрации алюминия фазовый распад подавляется, но в слоях наблюдается спонтанное упорядочиванием состава [58, 59] (Рисунок 12).

Оптические свойства InGaN

На оптические свойства слоев InGaN оказывает влияние множество факторов, таких как содержание индия, скорость и температура роста, толщина слоя. Как правило, при повышении температуры и концентрации индия увеличивается полуширина краевой люминесценции и уменьшается ее интенсивность [60, 61, 62]. Спектры люминесценции объемных и наноразмерных слоев InGaN в матрице GaN характеризуются неоднородным уширением основного пика из-за флуктуаций состава. Величина этого уширения может составлять несколько сотен мэВ.

В ряде работ наблюдалась аномальная температурная зависимость полосы люминесценции, связанной с активной InGaN областью гетероструктур. Известно, что изменение ширины запрещенной зоны E_g от температуры T в полупроводнике описывается законом Варшни:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta}$$

где α и β – параметры. Для GaN, к примеру, эти параметры равны $\alpha = 0.375$ мэВ и $\beta = 270$ К. В обычном полупроводнике ширина запрещенной зоны уменьшается с увеличением температуры, что проявляется в красном сдвиге люминесценции. Однако для наноразмерных слоев InGaN наблюдался синий сдвиг при увеличении температуры. В частности, в работе [63] объясняется этот эффект наличием хвостов плотности локализованных состояний. Их природа может быть связана с высокой плотностью дислокаций и флуктуациями состава. В предположении, что плотность таких состояний описывается функцией Гаусса с дисперсией σ , температурная зависимость ширины запрещенной зоны принимает вид

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} + \frac{\sigma^2}{k_B T}$$

где величина σ характеризует энергию локализации, k_B – постоянная Больцмана. Величина энергии локализации меняется в широких пределах [64] и зависит от условий роста InGaN активной области. В частности, S-образная температурная характеристика спектрального положения люминесценции квантовых ям InGaN [65,

66] (Рисунок 13). может быть объяснена в рамках этой модели [67]. При температурах $10\text{ К} < T < 70\text{ К}$ доминирует процесс излучательной рекомбинации. Время жизни носителей увеличивается, и за счет этого увеличивается вероятность перехода носителей в хвосты зон. При этом уменьшается энергия, высвобождаемая при рекомбинации, и наблюдается красный сдвиг люминесценции. В диапазоне температур $70\text{ К} < T < 150\text{ К}$ начинают преобладать безызлучательные процессы рекомбинации. Времена жизни носителей резко уменьшаются с увеличением температуры, носители рекомбинируют, не достигнув хвостов зон. Таким образом, наблюдается сдвиг люминесценции в синюю область. При температурах, превышающих 150 К , продолжают преобладать безызлучательные процессы рекомбинации. Синий сдвиг подавляется температурным уменьшением ширины запрещенной зоны, и в итоге наблюдается красное смещение пика люминесценции. Температурная зависимость объясняется увеличением локализации экситонов в слоях InGaN с флуктуациями состава.

Также объяснение S-образной характеристики может быть дано в рамках неоднородного распределений флуктуаций состава в квантовых ямах. При низких температурах излучательная рекомбинация происходит преимущественно в областях с повышенным содержанием In, так как носители заряда сильно локализованы. При этом постепенное повышение температуры (до $T \sim 70\text{ К}$) приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны InGaN, что проявляется в виде красного сдвига люминесценции в диапазоне температур $10\text{ К} < T < 70\text{ К}$. Дальнейшее повышение температуры приводит к уменьшению степени локализации носителей и рекомбинации носителей заряда из областей с пониженной концентрацией индия. Увеличение доли носителей заряда, рекомбинирующих из In-обедненных областей, наблюдается вплоть до температуры $T \sim 150\text{ К}$. Это приводит к синему сдвигу положения максимума люминесценции в диапазоне температур $70\text{ К} < T < 150\text{ К}$. Температурное уменьшение ширины запрещенной зоны при $T > 150\text{ К}$ проявляется в виде красного смещения пика люминесценции [68].

Ранее были предложены два основных механизма излучательной рекомбинации соединений InGaN. Большая величина Стоксова сдвига приписывается локализации экситонов на флуктуациях состава твердого раствора InGaN и самоорганизующихся

квантовых точках [69, 70, 71, 72]. В других работах утверждается, что сдвиг связан с квантовым эффектом Штарка, вызванным большими внутренними электрическими полями [73, 74, 75]. Однозначный выбор того или другого механизма затруднителен [76], так как степень локализации и величина внутренних электрических полей меняются от образца к образцу, при использовании различных методов и условий роста и проч.

В первой модели фазовый распад, приводящий к неоднородности распределения индия в слое, вызван, как уже упоминалось ранее, значительными размерами области несмешиваемости твердого раствора. Формирование нанокластеров InN и квантовых точек в результате распада наблюдалось в ряде работ [77, 78]. Авторы полагают, что именно локализация экситонов приводит к уникальным характеристикам и высокому выходу люминесценции InGaN. С другой стороны, если содержание индия в слое распределено случайным образом, а интерфейсы барьерных слоев в структуре с КЯ атомарно гладкие, то эффект локализации будет мал [76].

Во второй модели в основе механизма рекомбинации носителей заряда лежит квантовый эффект Штарка. Внутренние электрические поля разделяют носители заряда вдоль оси роста, что приводит к значительному уменьшению силы осциллятора для широких КЯ. Время жизни носителей заряда возрастает, что приводит к увеличению вероятности безызлучательной рекомбинации на дислокациях и других дефектах [79].

В последнее время преобладает точка зрения, что практически во всех случаях присутствуют оба механизма [80, 81]. Синий сдвиг люминесценции при увеличении плотности возбуждении не может быть описан только локализацией носителей заряда. С другой стороны, ряд явлений

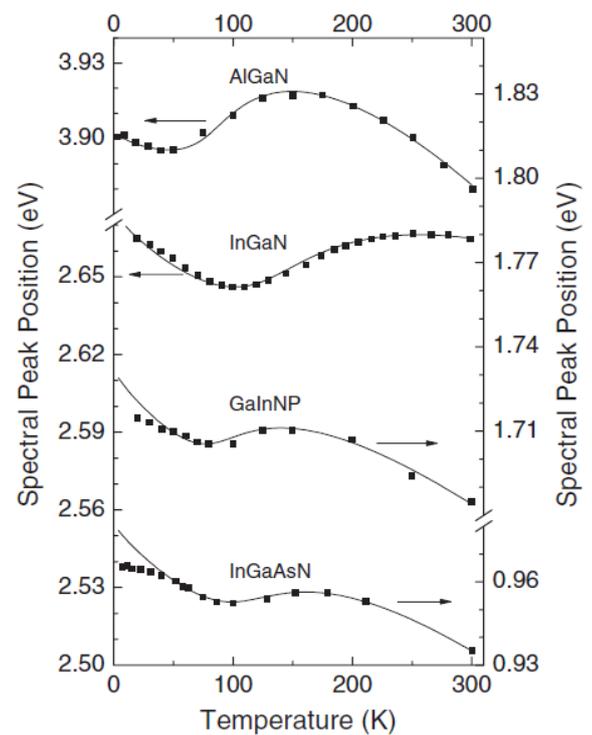


Рисунок 13. S-образная характеристика положения пика люминесценции от температуры (из работы [67]).

не может быть объяснен только в рамках второй модели (например, аномальная температурная зависимость положения полосы излучения).

Методы определения состава и влияния фазового распада наноразмерных слоев InGaN

Как было показано выше, неоднородность состава твердых растворов III-N оказывает определяющее влияние на оптические свойства структур. Ниже приведено краткое описание используемых методов, с помощью которых изучается явление фазового распада и его влияние на неоднородное распределение состава.

Наиболее часто используемый метод для определения состава тонких слоев является метод рентгеновской дифрактометрии (РД). Этот метод является непрямым, так как в его основе лежит определение параметров решетки слоев гетероструктуры и последующее вычисление состава по закону Вегарда. Однако закон Вегарда справедлив только для полностью релаксированных слоев. Двухосные напряжения сжатия в верхнем слое гетероструктуры InGaN/GaN деформируют ее кристаллическую ячейку, в результате чего значение параметра решетки вдоль оси роста завышается, также как рассчитываемая концентрация индия [82]. Одним выходом из этого неоднозначного положения является одновременное измерение кривых отражения в различных геометриях [83], или получение карты распределения дифрагированной интенсивности рентгеновского излучения в обратном пространстве (Рисунок 14). Но и здесь существуют трудности. Во-первых, получение кривой в геометрии скользящего падения и скользящего отражения в нитридах в практических ситуациях затруднительно из-за быстрого затухания сигнала в связи с шероховатостями интерфейсов в нитридах. Во-вторых, хотя рентгеновские карты дают достаточно подробную информацию о напряжениях и составе, но на практике хорошо разделить можно только ситуации, когда существуют большие различия в составах и напряжениях между растущим слоем и подложкой. Если же значения близки, то разрешения карты недостаточно, и необходимо получать дифракционную кривую в симметричной и/или асимметричной геометрии.

Необходимо также отметить, что для правильного определения состава с учетом напряжений также требуется точное знание упругих параметров, что, как

отмечалось в §1.1, является проблемой для III-N соединений. Еще один фактор, который необходимо учитывать при измерениях РД – сложность интерпретации ее данных при наличии градиента концентрации по глубине. Можно также использовать данные рефлектометрии, но, как правило, кривые рентгеновской рефлектометрии для системы InGaN имеют мало особенностей в связи с тем, что плотности InN и GaN отличаются менее чем на 10% [35] (Рисунок 15).

Сложности, связанные с определением состава без привлечения дополнительных методов можно продемонстрировать на следующем примере. Наличие двойного пика РД можно интерпретировать как различие в составе [84], а можно связать с изменениями напряжений в пленке [85]. Только использование прямого метода определения состава позволяет дать однозначный ответ на этот вопрос [86].

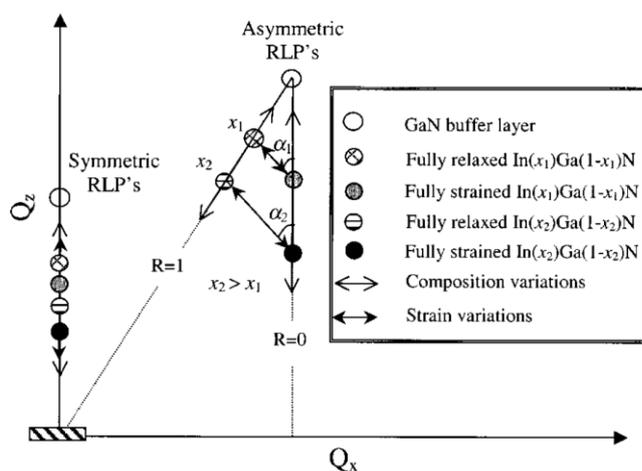


Рисунок 14. Диаграмма, иллюстрирующая влияние напряжений и состава на кривые отражения в различных геометриях измерений (из [86]).

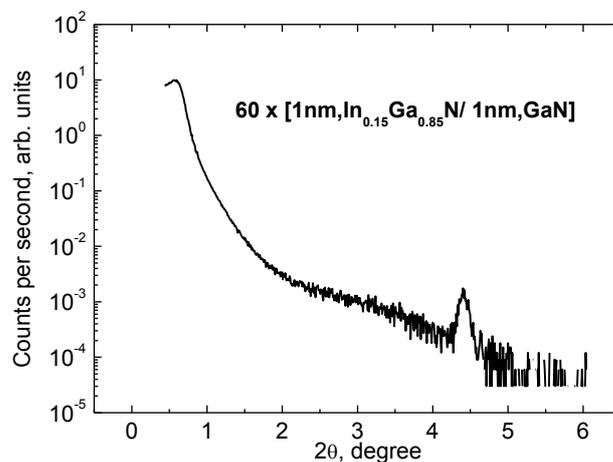


Рисунок 15. Кривая рефлектометрии для сверхрешетки с 60 периодами ($\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N} / \text{GaN}$) с соотношениями толщин 1 нм / 1 нм [87].

В литературе редко встречаются работы, в которых авторы используют дополнительные методы для корректного определения состава. Как правило, дополнительно привлекаются методы Резерфордского обратного рассеяния [85,86] и вторично-ионной масс-спектрометрии [88]. Надо отметить, что оба метода являются разрушающими.

Ситуация дополнительно усложняется при переходе от тонких слоев (~100-200 нм) к наноразмерным слоям (~3-10 нм) и измерению состава квантовых ям. Сложности в определении состава наноразмерных слоев связаны с тем, что разница

в данных РД проявляется в высоких порядках толщинных осцилляций, интенсивность которых, как правило, в нитридах мала из-за качества интерфейсов (Рисунок 16) [89]. Точность определения состава по данным просвечивающей электронной микроскопии с применением энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии составляет ~30% и зависит от выбранного для анализа участка образца. Более того, облучение образца электронным пучком с энергией ~200 кэВ при высоких плотностях тока пучка (~ 100 А/см²) и длительных экспозициях (более 100 сек), а также воздействие пучка ионов в ходе пробоподготовки может приводить к дополнительному распаду твердого раствора и стимулировать образование In-обогащенных кластеров [90], что является неустранимым артефактом. Важно также помнить, что поле напряжений дает вклад в дифракционный контраст, а следовательно значение толщины слоя по данным ПЭМ является, как правило, завышенным [91].

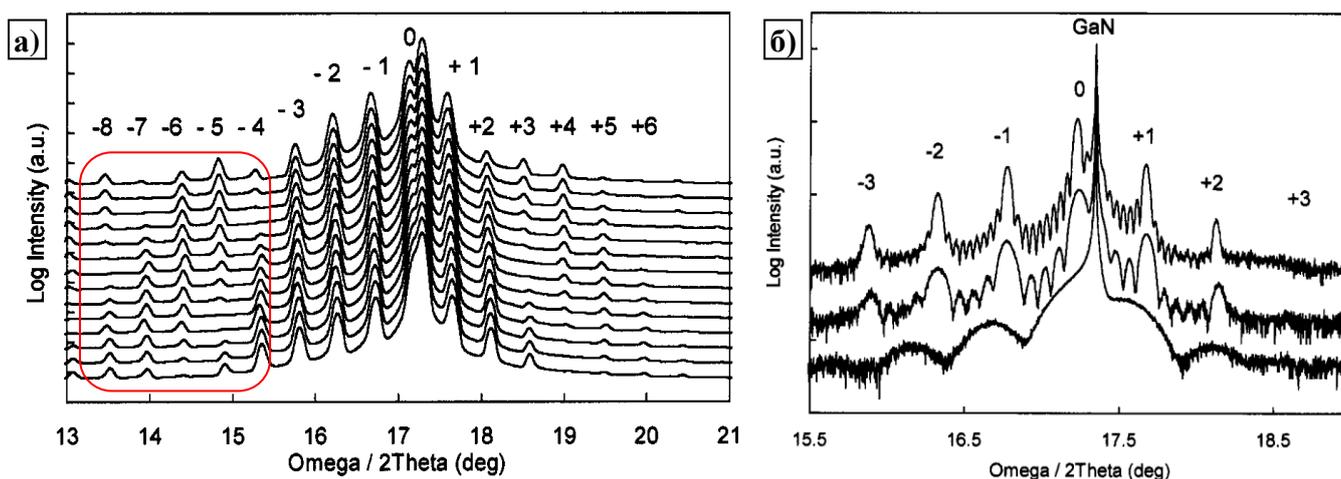


Рисунок 16. А) моделирование симметричной (00.2) кривой отражения для структуры с 10КЯ $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ в GaN с изменяющимися соотношениями толщин: от 2.0нм/8.0нм (нижняя кривая) до 3.3нм/6.7нм (верхняя кривая) с шагом 0.1нм. Видно, что отличия в кривых качания проявляются в высших порядках.

Б) экспериментальные данные по дифракции для структур InGaN/GaN (из [89]) – толщинные осцилляции высоких порядков дифракции, как правило, на экспериментальных кривых отсутствуют.

Таким образом, на данный момент существует ряд проблем с использованием надежных и однозначных в интерпретации методик характеризации слоев InGaN и наноразмерных объектов на его основе. В частности, для методов РСМА и КЛ, которые могли бы быть использованы с этой целью, к началу работы не были разработаны методики исследования неоднородного распределения индия в

ростовом направлении в тонких слоях InGaN и наноразмерных объектах на его основе - квантовых ям, барьерных слоев, квантовых точек.

§1.3 Влияние стационарного облучения электронным пучком на люминесценцию III-N

Известно, что в оптоэлектронных устройствах на основе III-N в ряде случаев наблюдается деградация электролюминесцентных свойств в процессе работы [92]. Проблема деградации и вопрос стабильности люминесценции светодиодов является одним из ключевых предметов дискуссий, но на данный момент не имеет однозначного объяснения. Поэтому вопрос о длительной стабильности люминесценции является актуальным. Использование электронного пучка для возбуждения люминесценции позволяет более детально выяснить причину деградации люминесцентных свойств.

На стабильность люминесценции могут оказывать влияние различные факторы. Во-первых, это могут быть поверхностные состояния, которые могут быть электрически активными или модифицироваться при облучении электронным пучком. Также в материале под воздействием облучения может происходить образование, миграция или отжиг точечных дефектов, перезарядка многозарядных центров, температурное тушение люминесценции и проч. Ниже приведены имеющиеся литературные данные по стабильности люминесценции нитридов.

Роль поверхностных состояний

Известно, что поверхностные состояния в полупроводнике значительно влияют на оптические и электрические свойства. Состояния внутри запрещенной зоне формируются за счет оборванных связей, реконструкции поверхности, структурных и точечных дефектов, адсорбатов, окисления и т.п. По различным данным поверхностный загиб зон вверх в нелегированном GaN составляет $0.4 \div 1.0$ эВ [93,94]. Некоторые авторы сообщали о тонком слое ($\sim 9 \text{ \AA}$) оксида Ga_2O_3 на поверхности [95]. Поверхностные состояния могут влиять на люминесценцию различными способами: напрямую, изменяя скорость излучательной и безызлучательной рекомбинации носителей заряда, или изменяя загиб зон в приповерхностной области.

Величина загиба зон в n-GaN с некомпенсированной концентрацией мелких доноров N_D связана с высотой загиба зон Φ_D , плотностью состояний n_s и шириной обедненной области W следующим выражением [96]:

$$W = \sqrt{\frac{2\Phi_D \varepsilon \varepsilon_0}{e^2 N_D}} = \frac{n_s}{N_D}$$

Природа n_s в таком случае связана с акцептор-подобными поверхностными состояниями ниже уровня Ферми и частично некомпенсированным отрицательным зарядом адсорбированных ионов. Ширина зоны обеднения варьируется в пределах $100 \div 30$ нм при концентрациях мелких доноров $10^{17} \div 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и плотности поверхностных состояний 10^{12} см^{-2} . При облучении светом из-за фотовольтаического эффекта изменяется загиб зон, перезаряжаются поверхностные состояния, а также возможна десорбция атомов под воздействием света. Существенная часть сгенерированных под воздействием света дырок быстро (за время $10^{-10} \div 10^{-8}$ с) захватывается поверхностными состояниями, а фотоэлектроны затягиваются в объем полупроводника. Захваченные дырки уменьшают отрицательный заряд и, следовательно, изгиб зон.

После прекращения облучения скорость процесса восстановления загиба зон зависит от температуры и природы поверхностных состояний и адсорбатов. При комнатной температуре на воздухе процесс может занимать от одного часа до нескольких суток в зависимости от предварительной обработки поверхности [94]. Основным механизмом восстановления заключается в термоэлектронном переносе электронов через поверхностный барьер на зарядовые состояния [94]. При понижении температуры этот процесс становится маловероятным. Поэтому можно ожидать, что при низких температурах уплощение зон будет сохраняться в течение длительного периода после выключения подсветки. Более того, избыточная концентрация фотоэлектронов может аккумулироваться на некотором расстоянии от поверхности, а уровень Ферми отклоняется от своего равновесного положения (Рисунок 17). Такой метастабильный градиент заряда может при пониженных температурах существовать неопределенно долго. Эксперименты по изучению интенсивности ФЛ GaN от времени в зависимости от окружающей атмосферы показали, что вероятнее всего в этом процессе задействовано несколько процессов,

таких как десорбция кислорода и возникновение центров безызлучательной рекомбинации под пучком из-за реконструкции поверхности [97].

Влияние ловушек на изменение интенсивности люминесценции в полупроводниках

Ловушки представляют собой метастабильные состояния, которые захватывают электрон из состояния с более высокой энергией и удерживают его в течение продолжительного времени. Затем электрон освобождается, переходя в зону проводимости, откуда, в свою очередь, он может перейти в состояние со значительно более низкой энергией, например на дырку в валентной зоне. Последний переход может быть как излучательным, так и

безызлучательным. В случае излучательной рекомбинации процесс захвата обуславливает длительную фосфоресценцию, или послесвечение, которое имеет место после прекращения возбуждения. Ловушки также обуславливают медленное нарастание люминесценции и даже временные задержки, наблюдаемые в лазерах.

Рассмотрим простейший случай влияния ловушек на люминесценцию [98]. При начале возбуждения носители начинают заполнять ловушки и поэтому не участвуют в люминесценции (Рисунок 18). После заполнения ловушек интенсивность люминесценции достигает своего стационарного значения. Следовательно, при низких температурах, когда отсутствует тепловое возбуждение носителей с ловушек, площадь между кривой нарастания и стационарным значением люминесценции можно сопоставить с концентрацией ловушек:

$$N = \frac{1}{V\eta_0} \int_0^{\infty} [I_{\infty} - I(t)] dt \quad (1.1)$$

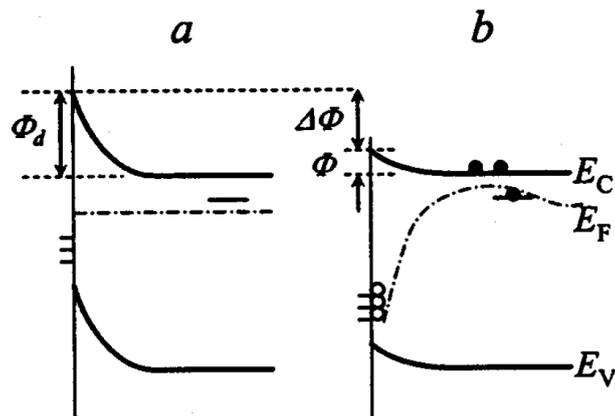


Рисунок 17. Диаграмма, показывающая загиб зон в темноте (а) и под воздействием облучения (б). Электроны показаны черными кружками, дырки – белыми. Уровень Ферми показан в предположении, что скорость рекомбинации в объеме гораздо выше скорости туннелирования через потенциальный барьер, а концентрация ловушек гораздо меньше концентрации поверхностных состояний (из работы [97]).

где V – объем возбуждения, $I(t)$ – кривая нарастания интенсивности люминесценции, I_{∞} – стационарное значение интенсивности, η – квантовая эффективность излучательной рекомбинации.

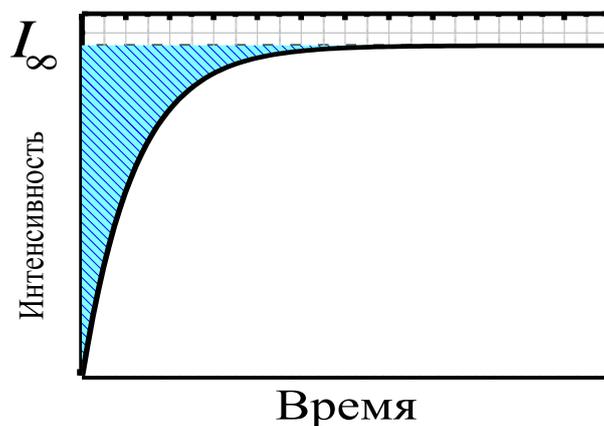


Рисунок 18. Кривая нарастания люминесценции при наличии ловушек (из работы [98]). Заштрихованная область пропорциональна количеству ловушек.

При повышении температуры ловушки могут опустошаться путем термической активации. В этом случае кинетика заполнения ловушек становится более

сложной. В простейшем же случае в принципе площадь между кривой нарастания люминесценции и стационарным значением интенсивности, экстраполированным к $t = 0$, пропорционально концентрации ловушек.

В работе [99] была предложена модель, описывающая изменение заселенности ловушечного уровня:

$$n_3 = \frac{L_3 J N_3}{L_3 J + P_3} (1 - \exp \{-(L_3 J + P_3) t\}) \quad (1.2)$$

где n_3 – заселенность ловушечного уровня, L_3 – эффективность захвата ловушечного уровня, n_{03} – количество незаселенных ловушечных уровней, N_3 – количество ловушечных уровней, P_3 – вероятность перехода с ловушечного уровня на излучательный в результате термической активации, J – плотность возбуждения. Из полученной формулы следует вывод, что заселенность n_3 нарастает от времени, причем скорость нарастания зависит от тока электронного пучка и температуры образца, и, соответственно, от соотношения величин P_3 и $L_3 J$.

Изменение интенсивности люминесценции при непрерывном облучении

Существует несколько работ, связанных с изучением стабильности люминесценции слоев и гетероструктур на основе III-N под воздействием длительного облучения электронным или лазерным пучком. Остановимся детально на условиях эксперимента и трактовке результатов.

В основном исследовались объемные слои GaN [100, 101, 102, 103, 104], но также есть и работы по изучению квантовых ям [105] и точек [106] GaN/AlGaIn, квантовых

ям InGaN [107, 108]. В экспериментах использовались возбуждение электронным пучком [102, 104-108] или лазером [100, 101, 103]. Важно отметить, что во всех работах, в которых изучалась нестабильность фотолюминесценции, возбуждение проводилось с использованием Ti-сапфирного лазера с $\lambda = 280$ нм, то есть в области вдали от края фундаментального поглощения.

Все авторы наблюдали "эффект памяти" – длительное изменение интенсивности полосы люминесценции: краевой [100, 102], полосы люминесценции КЯ/КТ [105-108], а также новых полос люминесценции, возникших в процессе облучения [101, 103, 107] (Рисунок 19). В зависимости от условий эксперимента и исследуемых образцов интенсивность люминесценции возрастала или падала в несколько раз. Характерные скорости изменения интенсивности люминесценции составляли от единиц до десятков секунд (Рисунок 20). Во всех работах, где изучался процесс обратимости эффекта, авторам удавалось восстановить исходную интенсивность после длительного освещения [100] или длительного хранения при комнатной температуре [108]. При хранении образцов при пониженной температуре (77 К) или в темноте восстановление интенсивности не происходило [101].

Трактовка наблюдаемого явления у авторов различается. Можно выделить несколько основных предполагаемых механизмов.

Во-первых, диффузия ионов или дефектов. Например, в [102] авторы считают, что облучение электронным пучком приводит к электро-стимулированной диффузии ионов водорода H^+ кислорода O_N^+ из приповерхностной области образца к отрицательно заряженному объему под пучком. Происходит локальное изменение концентрации точечных дефектов, формирование новых каналов и частичное исчезновение старых каналов безызлучательной рекомбинации. Конкуренция между этими процессами приводит к наблюдаемому росту и спаду интенсивности люминесценции различных полос в GaN.

Другие авторы [105] считают, что деградация КЛ связана с диффузией дефектов, вызванной облучением электронами, и формированием безызлучательных центров рекомбинации. Носители заряда диффундируют из области взаимодействия и безызлучательно рекомбинируют. Кванты света, возникающие под воздействием КЛ способны разрывать связи в дефектных комплексах ($V_{Ga}-Si_{Ga}$, $V_{Ga}-O_N$ и др.), что

вызывает диффузию вакансий галлия. Вакансии, в свою очередь, формируют дислокационные петли, которые увеличивают вклад в безызлучательную рекомбинацию.

В работе [107] авторы связывают увеличение интенсивности с распадом комплексов Mg–H под воздействием электронного пучка и пассивацией водородом поверхностных состояний и центров рекомбинации в слое p-GaN. Оба эти механизма приводят к подавлению рекомбинации неравновесных носителей заряда в p-GaN, а значит и к повышению интенсивности катодолуминесценции КЯ. Образование новой полосы люминесценции авторы связывают с ускоренной диффузией In, стимулированной рекомбинацией неравновесных носителей заряда. В результате появляются области с меньшим содержанием In или меньшей толщиной квантовой ямы, что проявляется в спектрах КЛ как возникновение новой полосы.

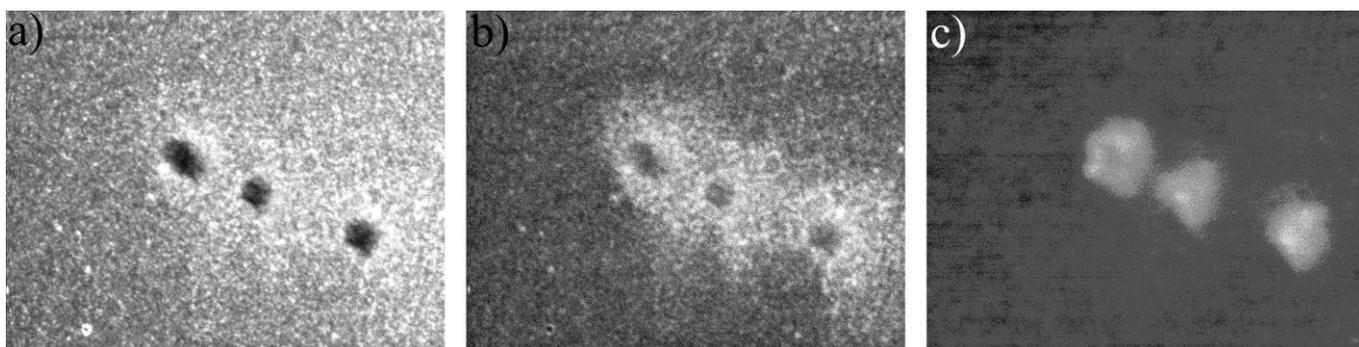


Рисунок 19. Монохроматические КЛ изображения области, облученной электронным пучком при 300 К: а) 3.4 эВ; б) 2.8 эВ; в) 2.2 эВ. [102].

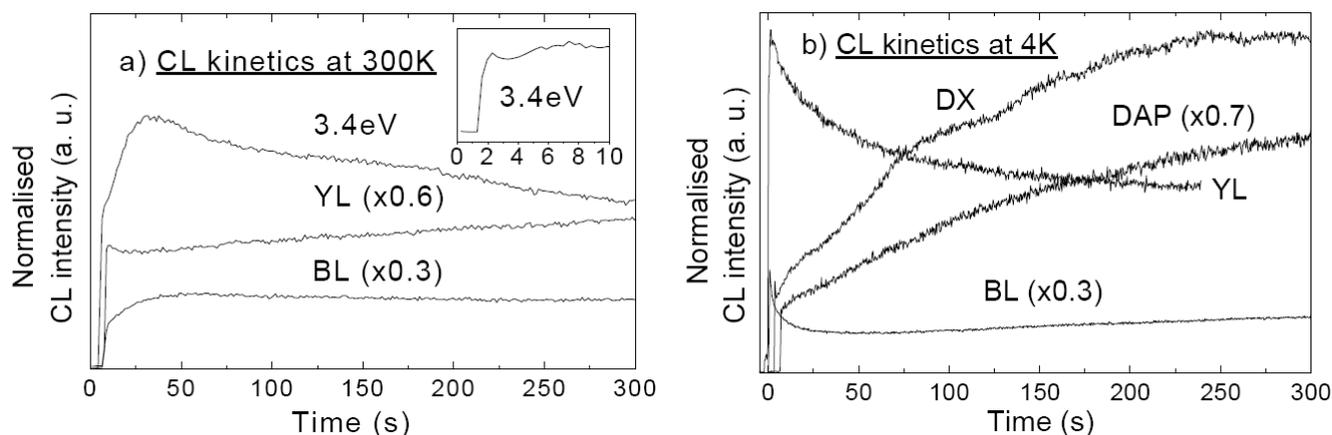


Рисунок 20. Зависимость интенсивности полос КЛ от времени: а) при 300 К (ток 3 нА); б) 4 К (1.2 нА). Энергия электронного пучка – 15 кэВ (из работы [102]).

Второй возможный механизм – перезарядка поверхностных состояний [108]. Электронный пучок устраняет слой заряженных адсорбированных атомов. Поверхность покрывается слоем стабильных нейтральных адсорбатов. Такая перезарядка приводит к изменению поля в КЯ, спектральному синему сдвигу и росту интенсивности КЛ (Рисунок 21).

Третий механизм – это захват носителя заряда и формирование метастабильного уровня [100, 101]. При захвате электрона на основное состояние кислорода – мелкий донорный уровень – формируется заряженное метастабильное состояние, приводящее к безызлучательной рекомбинации экситонов [109].

Таким образом, природа явления нестабильности люминесценции при длительном облучении электронным пучком неясна. Если предположить, что механизм связан с диффузией ионов или дефектов к электронному пучку, тогда неясна причина обратимости эффекта, а также встает вопрос о величине создаваемых электрических полей и скорости диффузии ионов в таких полях. Остается открытым вопрос, будет ли этот эффект наблюдаться в слоях, выращенных в других условиях – нелегированных или с другим типом легирования, с другой концентрацией собственных дефектов, характерных, к примеру, для других методов роста.

В случае, если эффект связан с перезарядкой поверхностных состояний, то встает вопрос о влиянии энергии электронного пучка на наблюдаемый эффект, а также причине изменения интенсивности люминесценции объемных слоев, где роль поверхностных состояний мала.

Если же придерживаться объяснения, связанного с формированием метастабильного уровня, являющегося эффективным каналом безызлучательной

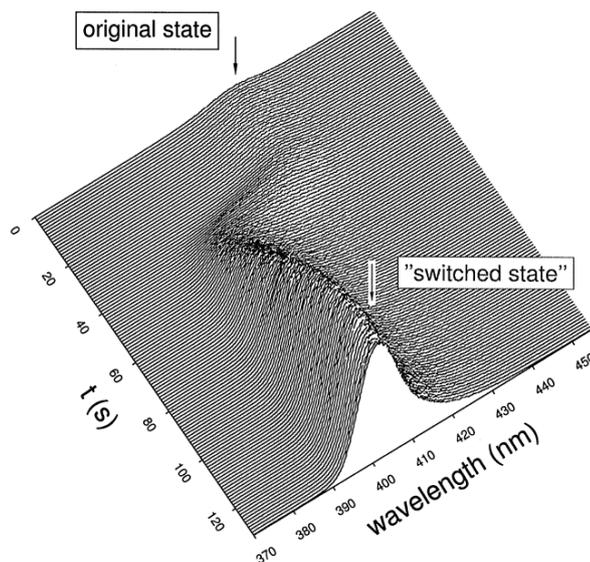


Рисунок 21. Зависимость спектра КЛ КЯ $\text{In}_{0.11}\text{Ga}_{0.89}\text{N}$ от времени. Через 30 сек после начала облучения наблюдается синий сдвиг полосы люминесценции КЯ и увеличение интенсивности (из работы [108]).

рекомбинации, то невозможно объяснить эффект увеличения интенсивности люминесценции.

В связи с вышесказанным, для выяснения механизма нестабильности люминесценции необходимо систематическое изучение стабильности люминесценции при длительном облучении электронным пучком, которое, на данный момент, отсутствует. Это позволит объяснить природу эффекта нестабильности люминесценции, которая на данный момент не имеет однозначной интерпретации.

Выводы к главе 1

Создание новых оптоэлектронных устройств на основе нитридов AlInGaN является актуальным направлением полупроводниковой технологии. Однако особенности материала – такие как значительное различие параметров решетки, высокая концентрация точечных и протяженных дефектов, значительные механические напряжения, термодинамическая нестабильность относительно фазового распада, флуктуации состава, наличие пьезополей – приводят к значительным технологическим трудностям. Поэтому отработка технологии роста структур, проблема контролируемого управления параметрами выращиваемого материала III-N стоит особенно остро перед современной нитридной технологией. В связи с этим, задача исследования оптических и люминесцентных свойств гетероструктур AlInGaN в зависимости от условий роста является, несомненно, актуальной.

Разработка новых методик по определению состава тонких слоев, квантовых ям и квантовых точек позволит продвинуться в вопросах понимания физической причины неоднородного распределения материала в активной области, а также изучению влияния пьезополей на люминесцентные свойства гетероструктур III-N.

Несомненно, стабильность люминесценции является ключевой проблемой при усовершенствовании светодиодных и лазерных структур. Анализ литературных данных позволяет сделать вывод, что вопросам нестабильности люминесценции посвящено достаточно много работ. Однако понимание процессов, протекающих

при непрерывном облучении электронным пучком и приводящих к значительному изменению интенсивности люминесценции, отсутствует.

В связи с этим целью диссертационной работы является определение влияния состава, напряжений, фазового распада на оптические свойства и стабильность люминесценции нитридов III-N.

Глава 2. Экспериментальные методы и методики

В данной главе рассмотрены основные особенности экспериментальных методов. Детально описаны разработанные оригинальные методики, используемые в работе, и приведены экспериментальные результаты применения разработанных методик при анализе гетероструктур III-N.

§2.1 Экспериментальные методы

Явления в твердом теле при облучении электронным пучком

Основные экспериментальные методы, используемые в работе, основаны на изучении сигналов, возникающих в твердом теле в процессе облучения исследуемого объекта электронным пучком.

В общем случае, при взаимодействии с образцом электроны пучка претерпевают взаимодействия, которые можно разделить на упругие (обратноотраженные электроны) и неупругие (вторичные электроны, непрерывное рентгеновское излучение,

характеристическое рентгеновское излучение, оже-электроны, колебания решётки – фононы, электронные колебания – плазмоны, электронно-дырочные пары и катодолуминесценция). Как показывают расчеты, для нитридов наиболее характерными потерями энергии являются потери на образование плазмонов и вторичных электронов [110]. Это видно, например, из расчетов дифференциального сечения неупругого взаимодействия электронов по потерям энергии в GaN (Рисунок 22). При дальнейшем рассеянии плазмонов в твердом теле и их термализации происходит генерация электронно-дырочных пар

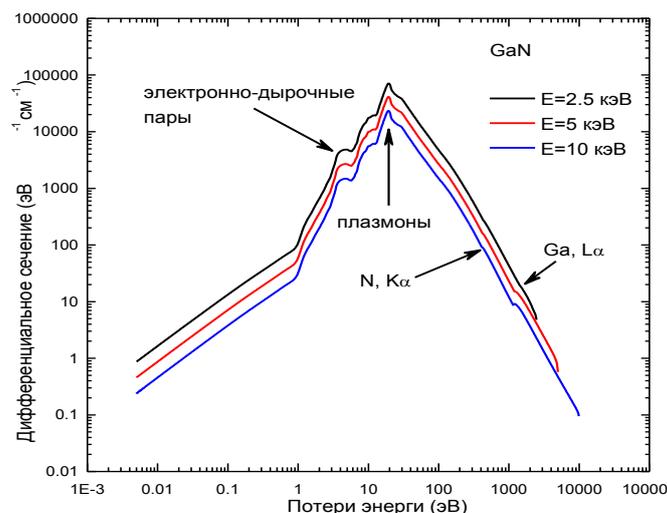


Рисунок 22. Дифференциальное сечение неупругого взаимодействия электронов по потерям энергии в GaN. Зависимость отображает вероятность образования каждого сигнала (электронно-дырочной пары, плазмона, характеристического кванта) при облучении электронным пучком с выбранной энергией.

Экспериментальная установка

Для характеристики образцов методами РСМА и КЛ использовалась установка "Camebax" (Cameca, France), состоящая из колонны с системой откачки, источником электронов и различных спектрометров. При измерениях РСМА используются рентгеновские спектрометры, а при измерениях КЛ – оптические спектрометры, что позволяет проводить одновременные измерения обеими методиками в одном и том же микрообъеме исследуемого образца.

Установка снабжена механизированным координатным столиком для перемещения образца, а также системой стабилизации тока, измерения полного тока пучка (цилиндр Фарадея) и поглощенного тока пучка (Рисунок 23).

Система РСМА оснащена четырьмя рентгеновскими волновыми спектрометрами. На каждом спектрометре есть два различных кристалла-анализатора, что расширяет возможности анализа и позволяет проводить одновременные измерения четырех различных элементов. Кристалл анализатор необходим для выделения рентгеновского излучения определенной длины волны согласно закону Вульфа-Брегга. Имеющийся набор кристаллов-анализаторов (PET – пентаэритрит, ODP – дигидрофосфат аммония, TAP – фталат таллия, LiF – фтористый литий) с различными постоянными решетки позволяет перекрывать весь диапазон длин волн рентгеновского излучения в интервале от 1 Å до 100 Å. Выделенное монохроматическое излучение регистрируется газо-пропорциональным счетчиком. Обработка полученных данных и управление установкой реализовано на базе микропроцессора и персонального компьютера.

Для регистрации спектров катодолюминесценции использовалась катодолюминесцентная система [111] (Рисунок 25). Система состоит из волнового спектрометра, присоединенного к оптическому порту микроанализатора "Camebax". Входной щелью спектрометра является светящийся микрообъем образца диаметром единицы микрон. В качестве коллиматора спектрометра используется встроенный в рентгеновский микроанализатор обращенный объектив Кассегрена, состоящий из

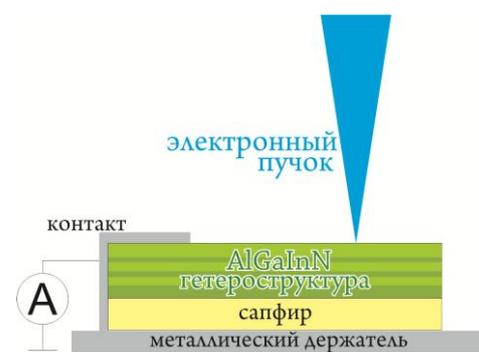


Рисунок 23. Схема измерения поглощенного тока.

двух сферических зеркал: вогнутого с большим диаметром для сбора излучения и выпуклого с меньшим диаметром, формирующим параллельный пучок. Катодолюминесцентная система рассчитана на анализ параллельного пучка света, выводимого из колонны микроанализатора. Сканирование спектра катодолюминесценции осуществляется путем поворота дифракционной решетки. Система регистрации и обработки сигнала включает в себя ФЭУ-106 для работы в видимом диапазоне. Регистрация ведется в режиме счета фотонов. Управление спектрометром, электронным пучком, накоплением и регистрации сигналов быстрых временных процессов реализовано на основе системы "Камак". Система имеет следующие характеристики: спектральный диапазон 0.9÷6.0 эВ; спектральное разрешение в УФ и видимом диапазоне 0.1 нм; временное разрешение 2 мкс.

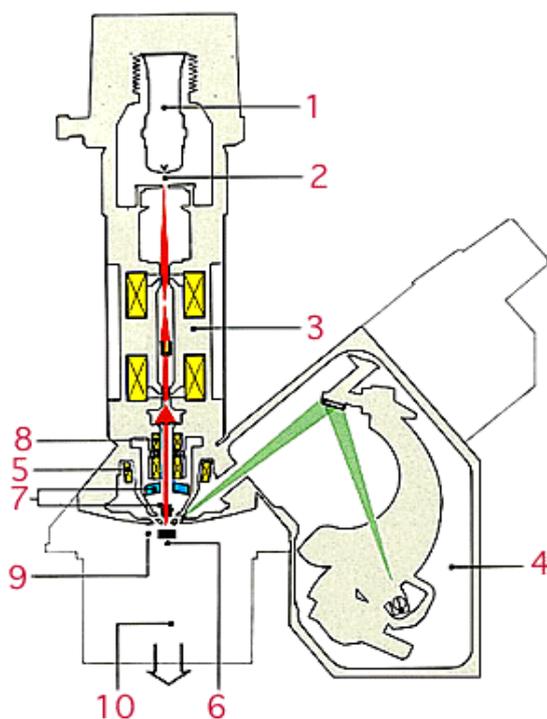


Рисунок 24. Схема рентгеноспектрального микроанализатора

1. Электронная пушка с системой механической юстировки.
2. Регулируемый анод.
3. Конденсорная линза с системой стабилизации тока электронного зонда.
4. Волновой спектрометр с кристаллами-анализаторами.
5. Линза объектива, формирующая электронный пучок.
6. Держатель образцов с координатным столиком.
7. Коаксиальная оптическая система.
8. Сканирующая катушка.
9. Воздушный шлюз.
10. Вакуумная система.

Существует несколько режимов работы КЛ системы.

1. Стационарный режим измерения спектра КЛ, при котором образец подвергается непрерывному облучению электронным пучком. В процессе регистрируется спектр излучения во всем диапазоне длин волн.

2. Получение спектров катодолюминесценции при модуляции электронного пучка. В этом режиме электронный пучок синхронно отклоняется от образца на

время, когда осуществляется поворот дифракционной решетки, и возвращается на образец на время считывания сигнала. Этот режим наиболее удобен при исследовании спектров катодолюминесценции материалов с низкой теплопроводностью (для предотвращения микрообъема образца) или чувствительных к воздействию электронов.

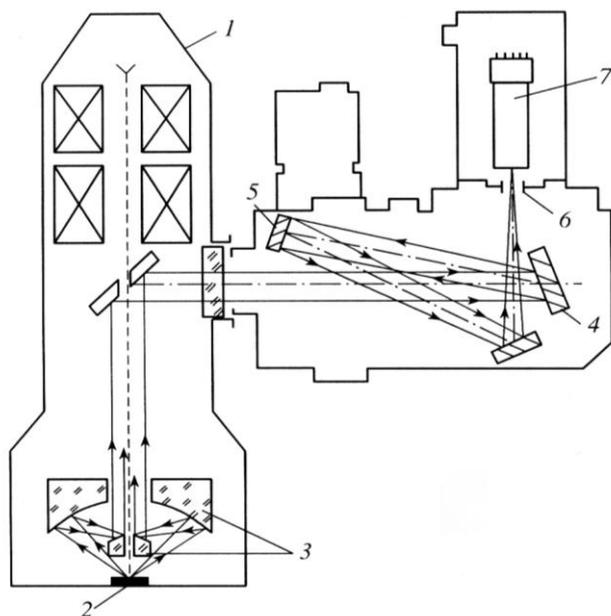


Рисунок 25. Оптическая схема катодолюминесцентной системы

1. Колонна микроанализатора
2. Образец
3. Обращенный объектив Кассегрена.
4. Дифракционная решетка.
5. Вогнутое зеркало.
6. Выходная щель спектрометра.
7. Приемник излучения.

3. Получение спектров с временным разрешением. В этом режиме одновременно может быть получено два спектра катодолюминесценции: первый спектр регистрируется при облучении образца электронным пучком, второй через заданное время после отклонения электронного пучка от образца (от 0.5 мкс до целых секунд). Такой режим работы очень полезен для разделения полос с близким положением максимума интенсивности, но различным временем затухания.

4. Получение временных характеристик излучательных полос. Этот режим позволяет измерять зависимость интенсивности излучательной полосы от времени после включения или снятия возбуждения с минимальным временным шагом 0.2 мкс.

5. Исследование изменения интенсивности полос излучения от времени взаимодействия с электронным пучком. При этом происходит регистрация интенсивности КЛ от времени на выбранной длине волны. Этот режим используется при исследовании результатов воздействия электронного пучка на образец.

§2.2 Определение состава тонких неоднородных слоев и квантовых ям

Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) является одним из базовых методов определения состава твердого тела. Именно этот метод позволил в 60-х годах построить фазовые диаграммы для определения технологических условий роста гетероструктур при эпитаксии и совершить переход от элементарных полупроводников и бинарных соединений к твердым растворам [112]. Однако на сегодняшний день этот метод в основном используется для анализа массивных образцов и толстых пленок (~ 500 нм) [113, 114, 115].

Определение состава тонких слоев

Однако возможности метода РСМА на этом не исчерпываются. В ходе проведенных исследований было выявлено, что чувствительность метода позволяет проводить анализ тонких слоев, толщиной 10 – 100 нм, расположенных на поверхности массивного образца [116].

Для измерения состава тонких слоев необходимо очень детально выбирать условия анализа, в первую очередь энергию электронного пучка. Это связано с тем, что размер области генерации может варьироваться от десяти нанометров до нескольких микрон в зависимости от энергии электронного пучка, плотности образца, его среднего атомного номера. Максимальный пробег R электрона с энергией E_0 в материале со средним атомным номером Z , средним атомным весом A и плотностью ρ можно оценить по формуле Канайа-Окаямы [117]:

$$R(\text{мкм}) = 0.0276 \frac{AZ^{-8/9}}{\rho(\text{г/см}^3)} E_0^{5/3} (\text{кэВ}) \quad (2.1)$$

Для оценки максимальной глубины генерации кванта характеристического рентгеновского излучения с энергией возбуждения E_{KP} в рентгеноспектральном микроанализе можно использовать формулу [117]

$$R(\text{мкм}) = 0.0276 \frac{AZ^{-8/9}}{\rho(\text{г/см}^3)} (E_0^{5/3} - E_{KP}^{5/3}) (\text{кэВ})$$

В общем случае, электронные траектории рассчитываются, используя математические методы моделирования (метод Монте-Карло) [118]. При таком расчете продвижение электрона в мишени рассчитывается проходящим как бы ступенчатым образом. Длина шага обычно принимается равной средней длине

свободного пробега между актами рассеяния. На каждом шаге выбирается угол рассеяния, соответствующий типу столкновения (упругому или неупругому). Выбор типа столкновения и величины угла рассеяния определяются случайными числами (отсюда и название метода), чтобы создать распределение актов рассеяния, подобное поведению реального электрона. Электронная траектория прослеживается до тех пор, пока энергия не уменьшится до фиксированной пороговой энергии (при которой интересующие исследователя процессы не могут происходить). Отдельная траектория не представляет полного взаимодействия электрон – твердое тело, поэтому для достижения статистической достоверности рассчитывается большое число траекторий (~500 000).

В качестве примера приведены расчеты для эпитаксиального слоя InN (Рисунок 26). Энергия возбуждения характеристической рентгеновской линии In, La составляет 3.73 кэВ, а энергия возбуждения линии N, K α – 0.4 кэВ. При энергии электронного пучка $E_0 = 4$ кэВ размер области генерации In, La будет очень небольшим – ведь электрон с такой энергией может сгенерировать всего один квант с энергией 3.73 кэВ. А область генерации N, K α будет значительно больше, так как возможно и многократное рассеяние электрона в материале (а значит, и значительный пробег электрона вглубь образца), после которого произойдет акт генерации кванта N, K α .

Из графика видно, что глубина генерации характеристической рентгеновской линии In, La составляет ~ 25 нм, N, K α ~ 150 нм. Пробег электронов (и область генерации катодolumинесценции без учета диффузии) в соответствии с формулой (2.1) составляет ~ 200 нм.

Из приведенного примера можно сделать следующий вывод. При определении состава тонких пленок сложных соединений в расчетах необходимо использовать те аналитические линии, которые имеют подходящие (т.е. минимальные) глубины генерации. То есть, если имеется возможность провести количественный анализ по одному элементу с наименьшей глубиной генерации (к примеру, определить состав тройного соединения In $_x$ Ga $_{1-x}$ N по линии In,La, а остальные элементы рассчитать по разности и стехиометрии), то такой подход позволит определять состав более тонких слоев. Такой подход не является универсальным и всегда необходимо

помнить о правильности проводимого анализа. Например, в рассмотренном выше случае некорректно определять состав слоя $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ при $x > 0.5$ только по измерениям $\text{In}, \text{L}\alpha$: погрешность определения элемента с более высокой концентрацией будет маскировать истинное значение концентрации элемента с малым содержанием.

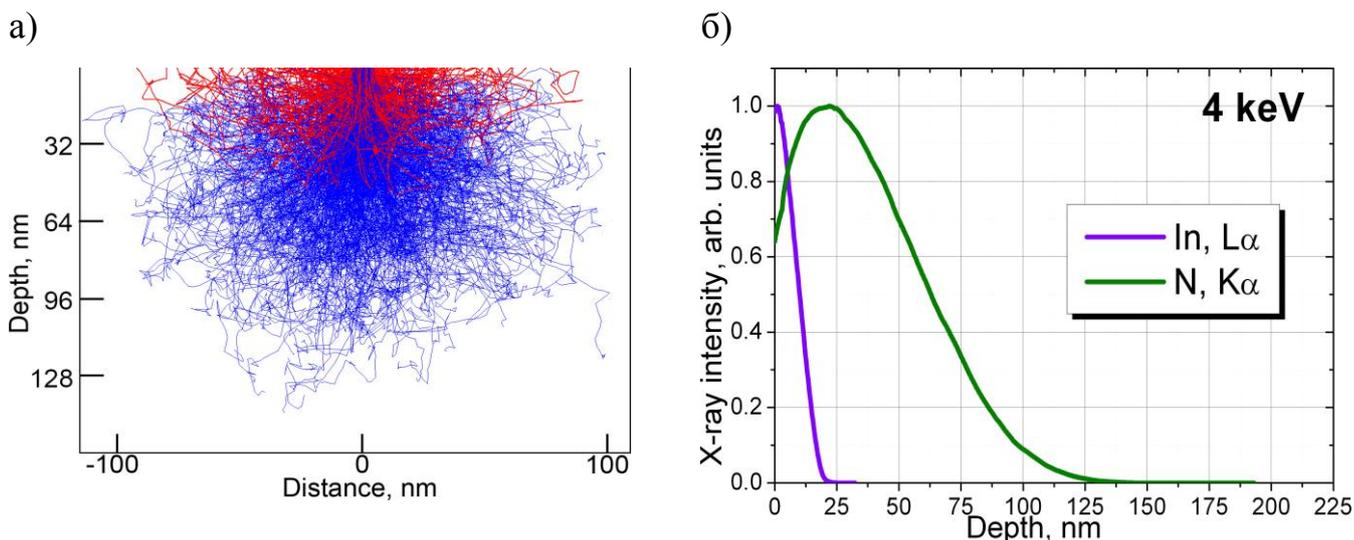


Рисунок 26. Пример расчетов методом Монте-Карло (InN , $E_0 = 4$ кэВ) в программе CASINO [119]: а) траектории электронов в InN (красным показаны траектории отраженных электронов); б) области генерации характеристического рентгеновского излучения линий $\text{In}, \text{L}\alpha$ и $\text{N}, \text{K}\alpha$

Также важно отметить, что сопоставление данных, полученных при различных энергиях электронного пучка, позволяет судить об однородности слоев толщиной ~ 100 нм и более.

Определение состава тонких слоев на глубине

На практике метод РСМА при анализе тонких слоев чаще всего используется при калибровке источников и выращивании контрольных слоев, в то время как большинство научно-исследовательских задач связано, в первую очередь, с ростом многослойных квантоворазмерных приборных структур. Поэтому большой практический интерес представляет методика определения состава тонких слоев (например, барьерных), расположенных на некоторой глубине в многослойной структуре.

С этой целью была разработана экспериментальная методика, базирующаяся на измерениях интенсивности характеристического рентгеновского излучения при

различных энергиях электронного зонда с последующей математической обработкой экспериментальных результатов [120, 121]. Данная методика позволяет одновременно определять глубину залегания исследуемого тонкого слоя и его состав.

В качестве примера использования методики приведены результаты определения состава барьерного

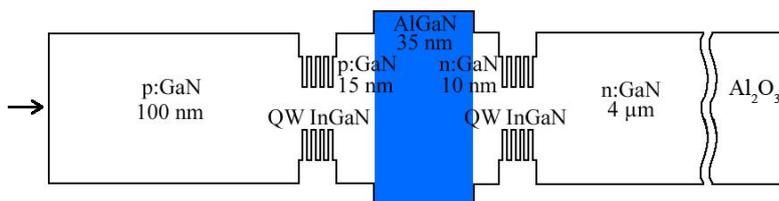


Рисунок 27. Схема исследуемых светодиодных структур.

слоя AlGaN толщиной 35 нм в светодиодной структуре (Рисунок 27). В эксперименте измерялась относительная интенсивность характеристического рентгеновского излучения Al K α (для барьерного слоя AlGaN) по отношению к эталону. Эталон служил однородный эпитаксиальный слой Al_{0.44}Ga_{0.56}As толщиной более 1 мкм. Состав эталона определялся независимо методами РД и вторично-ионной масс-спектрометрии. Использовались стандартные режимы измерений: ток электронного пучка 10-20 нА, время счета импульсов 20-50 сек. Фон измерялся на образцах GaN, не содержащих анализируемого элемента Al. Энергия электронного пучка варьировалась в пределах 5-15 кэВ.

При математической обработке экспериментальных данных использовались результаты численного моделирования плотности генерации характеристического рентгеновского излучения $\phi(z, E_0)$. Эта величина описывает число фотонов, испускаемых в единицу времени атомом на глубине z , при облучении образца электронами с энергией E_0 . Она связана с распределением потока электронов по глубине и энергии соотношением

$$\phi(z, E_0) = \int_{E_k}^{E_0} \psi(E, z) \sigma_k(E) W_{kl} dE$$

$$\psi(E, z) = \int \Psi(E, \vec{r}, \vec{\Omega}) dx dy d\vec{\Omega}$$

Здесь $\sigma_k(E)$ – сечение ионизации атомной оболочки электронным ударом, E_0 – энергия электронного пучка, E_k – энергия связи атомной оболочки, $\Psi(E, \vec{r}, \vec{\Omega})$ – дифференциальная плотность потока электронов с энергией E в точке \vec{r} в направлении $\vec{\Omega}$, W_{kl} – вероятность заполнения ионизованной внутренней оболочки с

излучением характеристического фотона. Обычно рассматривается плотность генерации рентгеновского излучения, нормированная на излучение, генерируемое в тонком изолированном слое. При генерации в тонком изолированном слое энергия электронов равна E_0 , плотность потока электронов равна единице, поэтому нормированная плотность генерации принимает вид:

$$\tilde{\phi}(z, E_0) = \frac{1}{\sigma_k(E_0)} \int_{E_k}^{E_0} \psi(E, z) \sigma_k(E) dE$$

Вклад в измеренную интенсивность рентгеновского излучения от элементарного слоя dz единичной площади, расположенного на глубине z , с учетом поглощения рентгеновского излучения в образце определяется соотношением

$$dI(z) = N(z) \cdot \phi(z, E_0) \exp\left(-\int_0^z \mu(\tau) d\tau / \cos \gamma\right) dz \quad (2.2)$$

Здесь $N(z)$ – концентрация атомов анализируемого элемента на глубине z , $\mu(z)$ – линейный коэффициент поглощения измеряемой характеристической линии, γ – угол между нормалью к поверхности и направлением на детектор. Полная интенсивность рентгеновского излучения может быть получена интегрированием (2.2) по глубине.

Таким образом, при энергии зонда E отношение интенсивности $K\alpha$ линии алюминия к интенсивности излучения из чистого алюминия описывается уравнением:

$$K(E) = \frac{\int_0^{\infty} N(z) \cdot \phi(z, E) \cdot \exp\left(-\int_0^z \mu(\tau) d\tau / \cos(\gamma)\right) dz}{\int_0^{\infty} N_{Al} \cdot \phi_{Al}(z, E) \cdot \exp(-\mu_{Al} z / \cos(\gamma)) dz} \quad (2.3)$$

Здесь $\phi(z, E)$, $\phi_{Al}(z, E)$ – распределение плотности генерации рентгеновского излучения по глубине в исследуемом образце и в алюминии, $\mu(z)$, μ_{Al} – линейный коэффициент поглощения $K\alpha$ линии алюминия в образце и в алюминии, N_{Al} – концентрация атомов в алюминии.

В рассматриваемом случае влиянием атомов Al на функцию распределения электронов и на коэффициент поглощения рентгена в исследуемом образце можно

пренебречь. Таким образом, при расчете интенсивности, стоящей в числителе в уравнении (2.3), принималось, что $\psi(E,z) = \psi_{\text{GaN}}(E,z)$, $\mu(z) = \mu_{\text{GaN}}$.

При обработке результатов эксперимента распределения $\psi_{\text{GaN}}(E,z)$, $\psi_{\text{Al}}(E,z)$ рассчитывались методом Монте-Карло. При этом использовалась модель однократного рассеяния. Более подробно физические модели, использованные при расчете методом Монте-Карло, описаны в работе [120].

Для однозначного восстановления концентрации

необходимо сделать предположение относительно вида функции $N(z)$. В рассматриваемом случае предполагалось, что концентрация алюминия постоянна и имеет величину N внутри слоя толщиной Δz , расположенного на глубине z_0 , и равна нулю за пределами слоя. Таким образом, необходимо знать два параметра распределения функции $N(z)$ – вид функции $N(z)$, а также область, где функции не равна нулю. На практике второе условие равносильно тому, что необходимо знать толщину слоя. Важно отметить, что в практически важном случае тонких слоев, когда толщина слоя гораздо меньше характерного масштаба генерации рентгеновского излучения, в результате решения уравнения (2.3) находится не концентрация N_{Al} и толщина слоя Δz по отдельности, а их произведение, то есть суммарное количество атомов анализируемого элемента. Определив толщину слоя, например, с помощью метода ПЭМ или РД, можно оценить концентрацию атомов в слое.

Далее следует рассмотреть два случая. Первый случай – это определение состава слоя, залегающего на известной глубине. Тогда для определения состава достаточно одного измерения $K(E)$ при оптимальной энергии электронов. Оптимальной для

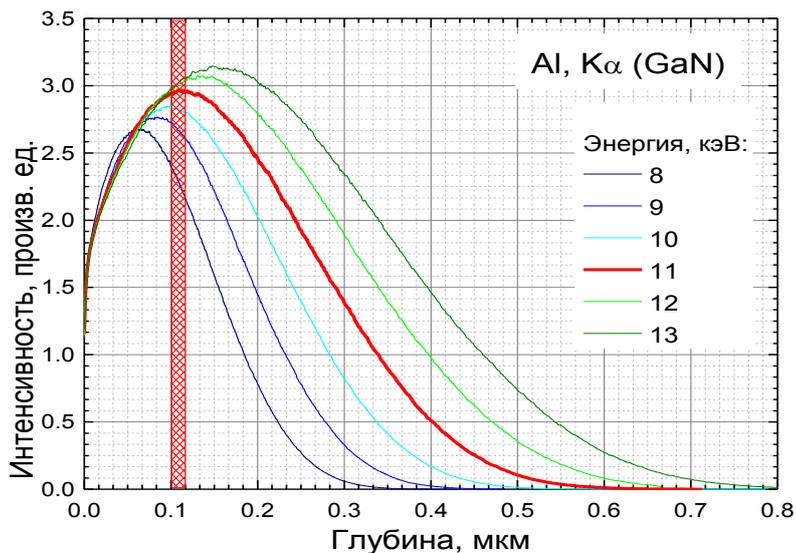


Рисунок 28. Распределение функции генерации рентгеновского излучения по глубине (линия Al, Kα) для барьерного слоя AlGaN толщиной 20 нм, залегающего на глубине 100 нм в GaN. Оптимальной энергией для определения состава является 11 кэВ. Для определения глубины залегания необходимы еще измерения величины $K(E)$ при энергиях 8÷9 кэВ и 13 кэВ.

определения состава слоя является энергия, при которой максимум распределения рентгеновского излучения находится внутри анализируемого слоя (Рисунок 28).

Если же глубина залегания анализируемого слоя неизвестна, то возможно одновременное определение состава слоя и глубины. Для этого необходимо проводить измерения при энергиях, при которых наблюдается значительный градиент плотности генерации вблизи глубины расположения слоя и достаточная интенсивность функции распределения рентгеновского излучения (Рисунок 28). Значение глубины залегания слоя, при котором для различных энергий электронов получается одинаковая концентрация искомого элемента, является истинным значением.

На практике для нахождения глубины залегания слоя применяется следующая процедура. Для нескольких значений энергий электронов и, следовательно, величин $K(E)$, рассчитывается пара значений глубина-концентрация в некотором диапазоне возможных значений глубины залегания слоя. Полученные зависимости для различных $K(E)$ имеют общую точку пересечения, которая дает истинное значение глубины залегания и состава анализируемого слоя (Рисунок 29).

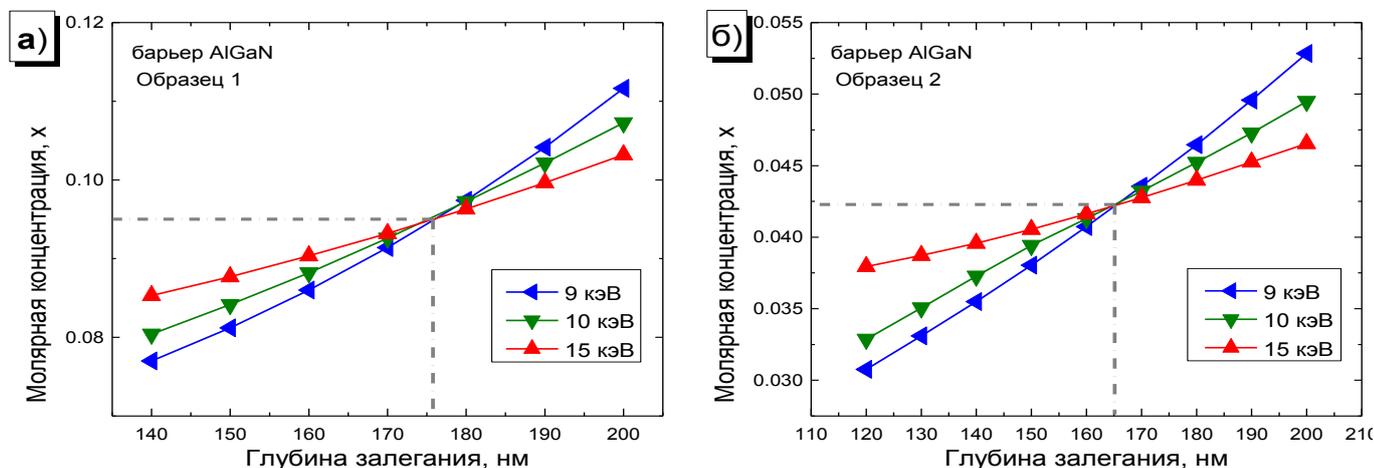


Рисунок 29. Рассчитанные значения зависимости концентрации Al в барьерном слое $Al_xGa_{1-x}N$ от глубины залегания слоя для $K(E)$, измеренных при разных энергиях электронного пучка: а) образец 1; б) образец 2. Пересечение кривых дает истинное значение концентрации и глубины залегания ямы.

Результаты экспериментального измерения величины $K(E)$ приведены ниже. Толщина барьерного слоя была определена из данных ПЭМ и составляла $\Delta z = 35$ нм. Рассчитанные значения глубины залегания и состава слоя приведены в таблице

(Таблица 2). Определенный состав барьерных слоев хорошо коррелировал со значениями, полученными методом вторично-ионной масс-спектрометрии [121].

Важно отметить, что этот метод позволяет определить состав слоя при условии, что в вышележащих слоях (по отношению к анализируемому) и ближайшему нижележащему слою отсутствует анализируемый элемент. Иначе отделить вклад рентгеновского излучения анализируемого слоя по отношению к окружающим слоям невозможно.

Таблица 2. Параметры барьерных слоев в светодиодных структурах, определенные методом РСМА.

Параметр распределения	Образец 1	Образец 2
Глубина залегания, нм	175 ± 6	165 ± 7
Молярная концентрация, x	0.094 ± 0.005	0.042 ± 0.005
Состав слоя	$\text{Al}_{0.09}\text{Ga}_{0.91}\text{N}$	$\text{Al}_{0.04}\text{Ga}_{0.96}\text{N}$

Точность определения состава тонких слоев

Точность определения состава и чувствительность метода определяется несколькими параметрами. Во-первых, так как анализируемый объем составляет малую часть возбуждаемой области, это приводит к уменьшению интенсивности рентгеновского излучения и увеличению статистической погрешности. Увеличение глубины залегания слоя, уменьшение концентрации анализируемого элемента также приводит к дополнительной погрешности и снижению чувствительности метода. На практике улучшение статистической погрешности производится за счет увеличения тока электронного пучка и времени счета рентгеновских квантов. Важен также корректный выбор эталонов. При малых концентрациях анализируемых элементов (например, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ где $x \leq 0.1$) оптимальным является выбор бинарных соединений в качестве эталонов (т.е. GaN в данном случае).

Обработка данных при анализе тонких слоев также имеет ряд особенностей. Расчетные распределения рентгеновского излучения несут в себе погрешность, связанную с моделями, принятыми для описания процессов прохождения электронов через вещество в методе Монте-Карло. Дополнительную ошибку вносят различия между модельными гетероструктурами, для которых проводятся расчеты, и реальными анализируемыми структурами. Эту ошибку можно минимизировать, используя в расчетах в последующем приближении параметры реальной гетероструктуры. На практике различие между модельными и реальными

параметрами сказывается только при значительном различии толщины или состава слоев. В большинстве случаев удается добиться погрешности менее ~3-5%.

В итоге, статистическая погрешность измерения интенсивности рентгеновского излучения выбором корректных условий анализа (ток, время анализа) может быть сведена к минимуму (~ 5 %), а суммарная погрешность определения состава и глубины залегания тонкого слоя с использованием рассматриваемой методики составляет не более 10% относительных [120].

Определение состава одиночной квантовой ямы

При переходе от анализа тонких слоев к анализу квантовых ям суть методики не меняется. Однако из-за уменьшения количества анализируемых атомов, и, следовательно, количества генерируемых рентгеновских квантов ухудшается статистическая точность измерения, контрастность сигнала и чувствительность анализа. Поэтому при анализе квантовых ям необходимо увеличивать ток электронного пучка и время счета, а также очень аккуратно относиться к выбору эталона для измерения фона.

В данном примере анализировался состав одиночной квантовой ямы InGaN толщиной 6 нм, расположенной на глубине 120 нм в слое GaN. В эксперименте измерялась интенсивность линии In L α . В качестве эталона был выбран однородный гомоэпитаксиальный слой InP, для измерения фона использовался слой GaN толщиной несколько микрон. Ток пучка был увеличен до 50 нА, время счета в каждой анализируемой точке – до 100 секунд. При каждой энергии электронного пучка производилось семь измерений, максимальное и минимальное значение отбрасывались, остальные значения усреднялись.

В ходе исследований оказалось, что образец неоднороден и характеризуется различной люминесценцией. Поэтому

были выбраны две области образца (А и В), которые исследовались в дальнейшем. Для каждой области были получены зависимости $K(E)$ (Рисунок 30), определены глубины залегания и состав. Состав области А и В оказался равным

Таблица 3. Параметры КЯ, определенные методом РСМА.

Параметр распределения	Область А	Область Б
Глубина залегания, нм	88 ± 4	92 ± 4
Молярная концентрация, x	0.097 ± 0.005	0.041 ± 0.005
Состав слоя	In _{0.10} Ga _{0.90} N	In _{0.04} Ga _{0.96} N

$\text{In}_{0.10}\text{Ga}_{0.90}\text{N}$ и $\text{In}_{0.04}\text{Ga}_{0.96}\text{N}$, соответственно (Таблица 3).

Таким образом, было показано, что чувствительность метода рентгеноспектрального микроанализа достаточна для измерения одиночных наноразмерных слоев, расположенных на глубине, в объеме гетероструктуры. Такие измерения проводились впервые для системы III-N.

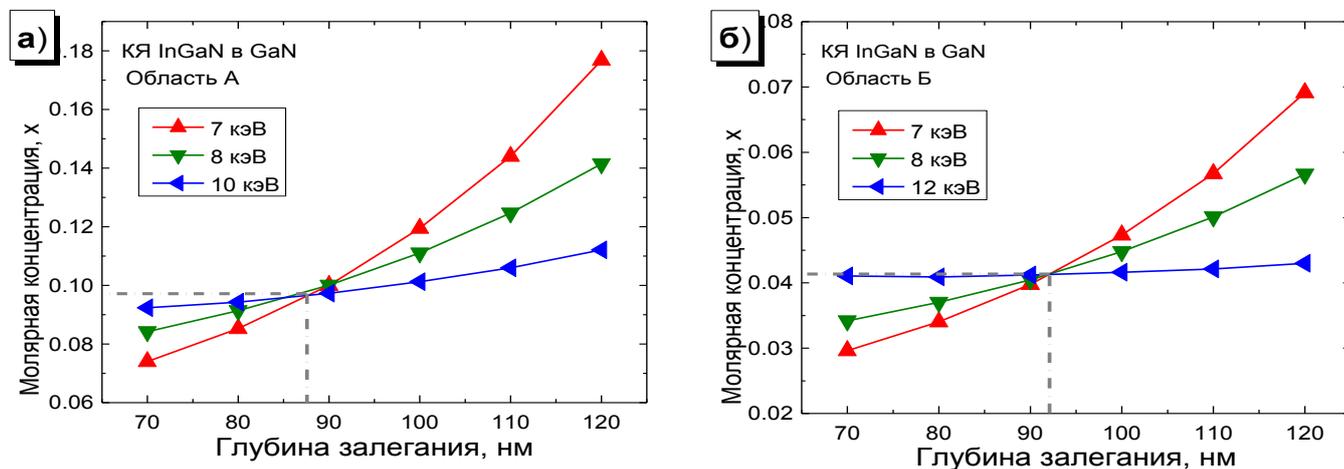


Рисунок 30. Рассчитанные значения зависимости концентрации In в КЯ от глубины залегания слоя для К(Е), измеренных при разных энергиях электронного пучка: а) область А; б) область Б. Пересечение кривых дает истинное значение концентрации и глубины залегания ямы.

Определение состава множественных квантовых ям

В работе было показано, что описанная выше методика применима также для измерения состава структуры с множественными квантовыми ямами. В принципе, эта методика применима и для определения состава сверхрешеток. В данном разделе в качестве примера приведены результаты по определению состава множественных КЯ InGaN (Рисунок 31).

Как уже говорилось ранее, для определения состава необходимо знать толщину квантовых(ой) ям(ы). В данном случае при расчете состава использовались данные просвечивающей электронной микроскопии, а именно толщины квантовых ям и глубины их залегания. Состав квантовых ям определялся в предположении, что параметры (толщина и состав) всех ям одинаковы. Однако, как видно из рассчитанных значений состава (Таблица 4), данные плохо согласуются: разброс полученных значений указывает на неприменимость модели одинаковых толщин и состава всех КЯ. Для выявления возможного расхождения в толщинах и/или составе

были проведены дополнительные исследования методом рентгеновской дифрактометрии.

Измерения методом рентгеновской дифрактометрии (РД) проводились на многофункциональном рентгеновском дифрактометре D8 Discover (Bruker-AXS, Германия) в параллельной геометрии. Источником рентгеновского излучения является трубка с вращающимся медным анодом мощностью 12 кВт. Угловая расходимость отраженного луча в плоскости дифракции определяется использованием четырехкратного щелевого монохроматора Ge (022) и составляет 0.003° . На дифрагированном пучке используется анализатор с трехкратным отражением Ge (022), что позволяет реализовать трехкристальную схему измерения.

Были получены дифракционная кривая в области углов дифракции около (00.2) GaN и кривая качания в области (11.4) GaN (Рисунок 32). На кривых виден максимум отражения от подложки (буферного слоя GaN), слоя среднего состава (нулевой сателлит) и осцилляционные максимумы более высоких порядков, отвечающие дифракции на сформированной сверхрешетке. Известно, что протяженность осцилляционной картины свидетельствует о структурном совершенстве слоев и планарности интерфейсов между ними [35, 144].

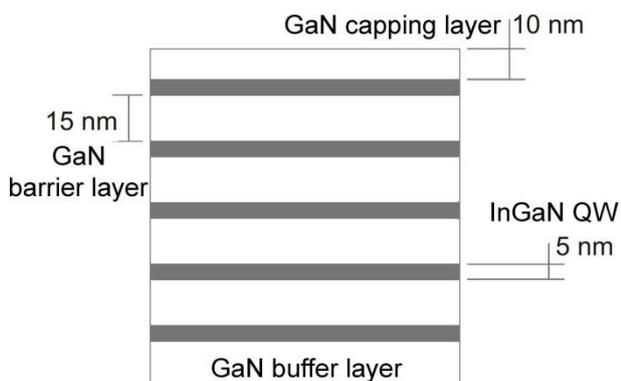


Рисунок 31. Схема структуры с пятью КЯ.

Таблица 4. Измеренные значения $K(E)$ для структуры с пятью КЯ и рассчитанные значения состава КЯ (предположение пяти одинаковых по составу ям).

Энергия электронного пучка (кэВ)	$K(E)$ для структуры с пятью КЯ	Рассчитанное значение состава КЯ, x
5	0.036	18.3
6	0.034	17.7
7	0.028	16.0
8	0.026	18.0
10	0.016	15.7
12	0.013	17.9

Структурные параметры системы с множественными квантовыми ямами определялись их сопоставления модельных РД кривых, построенных с использованием программного пакета «Leptos». Наиболее достоверными считались такие параметры, на основе которых модельные кривые наилучшим образом

описывали одновременно данные от разных порядков отражения ((00.2) и (11.4)). Как уже отмечалось ранее, анализ данных РД, полученных в симметричной геометрии, даже посредством построения модельных кривых РД и сопоставления их с экспериментальными, не позволяет определить параметры деформации и концентрации слоев. Это объясняется тем, что параметры деформации и концентрации являются связанными [35]. Только одновременное моделирование РД кривых для симметричного и одного из асимметричных порядков позволяет независимо определить эти параметры (Рисунок 32). Было показано, что слои InGaN являются деформированными в направлении, параллельном к нормали к подложке, т. е. когерентно сопряженными с буферным слоем GaN. Более того, одновременное согласованное сопоставление нескольких порядков отражения в рамках одной модели позволяет минимизировать количество варьируемых параметров, что значительно повышает достоверность их определения.

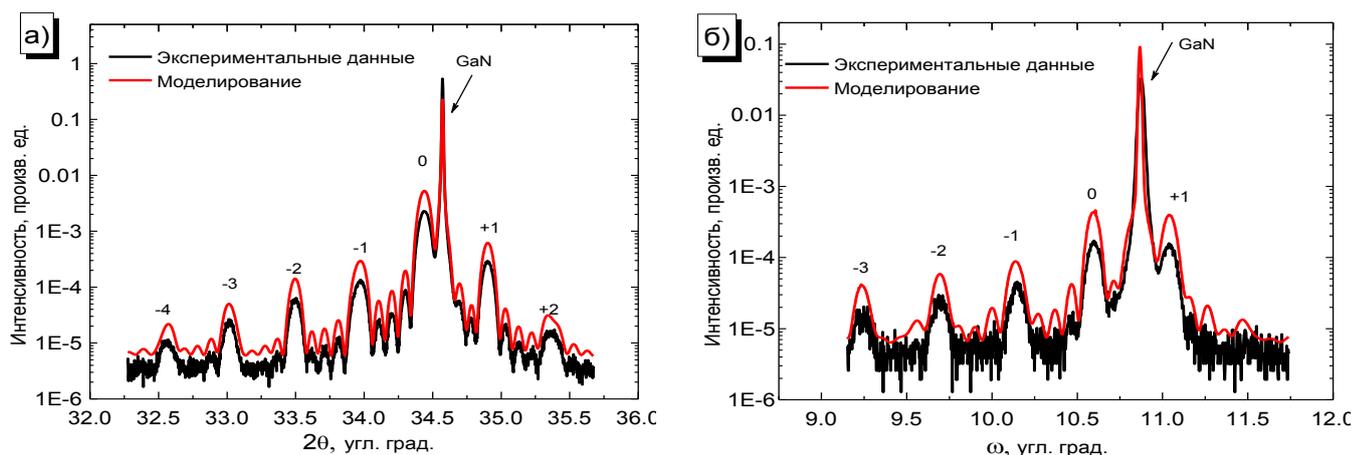


Рисунок 32. Рентгенодифракционные кривые для структуры с пятью КЯ: а) экспериментальная кривая (черная) и аппроксимация дифракционной кривой (красная) вблизи (00.2) GaN симметричного отражения; б) экспериментальная кривая (черная) и аппроксимация кривой качания (красная) около (11.4) GaN асимметричного отражения в трехкристалльной геометрии. Кривые сдвинуты по оси ординат для наглядности.

Важно отметить, что даже незначительные изменения периода сверхрешетки (определяемого суммарной толщиной КЯ и барьера) приводит к заметным изменениям на кривых дифракции. Но изменение положения границы КЯ в слое сверхрешетки при таком пропорциональном изменении состава КЯ, что средний состав в периоде останется неизменным, не приводит к заметным изменениям вида дифракционных кривых. Поэтому мы использовали данные рефлектометрии.

Кривые рефлектометрии (РР) чувствительны к положению отдельных слоев в сверхрешетке (Рисунок 33). Именно поэтому для получения максимально точной информации об исследуемой системе желательно привлечение как метода рентгеновской дифракции, так и рефлектометрии.

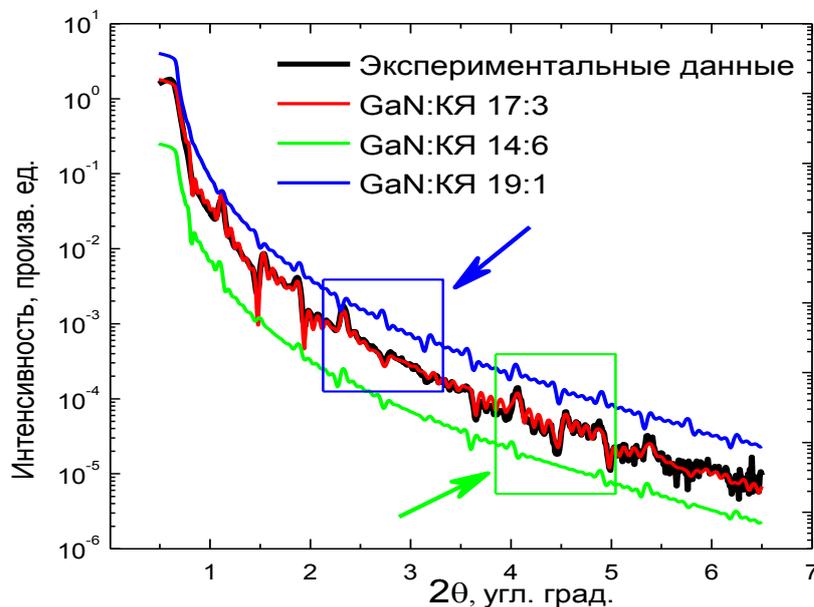


Рисунок 33. Кривая рефлектометрии для структуры с пятью КЯ: экспериментальная (черная) и модельная (красная) кривые. Кривые сдвинуты по оси ординат для наглядности.

Приведены модельные кривые в предположении различного соотношения толщин барьер-КЯ в сверхрешетке. Стрелками отмечены особенности экспериментальной кривой, которые плохо описываются в предположении соотношений барьер-КЯ 14:6 и 19:1. Наилучшее согласие с экспериментом дает модель, в которой предполагается соотношение толщин GaN:КЯ 17:3.

В связи с вышесказанным, была получена совокупность структурных параметров, которые использовались для построения модельной кривой рефлектометрии и кривых дифракции. Было показано хорошее согласие между экспериментальной и модельной кривыми в положении максимумов и описании основных особенностей (Рисунок 32, Рисунок 33). В итоге были получены уточненные значения толщин в результате согласования моделей, описывающих три различные экспериментальные кривые (Таблица 5). Важно отметить, что для метода РД порядок слоев неважен.

Таким образом, в случае, если исследуемая структура описывается минимальным набором структурных параметров (в слоях нет релаксации, минимально размытие состава и т.д.), то есть слои достаточно высокого структурного совершенства, получение полного набора кривых (симметричное отражение, асимметричное отражение, кривая рефлектометрии) позволяет определить толщины и состав слоев с очень высокой точностью.

Однако ясно, что в реальной ситуации (в случае недостаточного совершенства слоев, флуктуаций по составу, непланарности интерфейсов шероховатости слоев и т.д.) далеко не всегда возможно (и целесообразно) получение полного набора рентгенодифракционных данных. Более того, из-за малого различия в плотностях GaN и InN (Таблица 1) и большой шероховатости интерфейсов в структурах на основе этих материалов, регистрация информативных РР кривых на практике очень часто затруднено (на кривой отсутствует контраст). Поэтому в работе был предложен следующий итерационный метод, позволяющий определить состав КЯ по данным РСМА и симметричной дифракционной кривой.

В первом приближении толщина квантовых ям была определена из данных ПЭМ, то есть 5 нм. На втором шаге расчетов полученное первое приближение состава ям (по данным РСМА+ПЭМ) и толщины слоев (по данным ПЭМ) использовались для моделирования дифракционной кривой отражения. В дальнейшем уточненные значения толщин слоев использовались для повторного расчета состава методом РСМА. Для уменьшения ошибки последний шаг необходимо повторять несколько раз. Для нахождения достоверного результата также необходимо использовать данные о технологическом процессе (т.е. учитывать стабильность, например, температурного режима и соотношения потоков во время роста структуры изгиб и качество подложки и т.п.).

Таблица 5. Значения толщин слоев и состав КЯ по данным РД и РСМА

Слой	Толщина по РР (нм)	Состав по РР + РД (x)	Период (нм)	Толщина по РД (нм)	Состав по РД (x)	Произведение x·T	Состав (x), РСМА
GaN	11.48 ± 0.03			11.2 ± 0.5	–		–
InGaN	2.78 ± 0.05	18.1 ± 0.5		2.5 ± 0.3	18 ± 3	50.0	19 ± 2
GaN	16.96 ± 0.04	–	19.9 ± 0.5	16.7 ± 0.5	–		–
InGaN	2.93 ± 0.04	18.2 ± 0.5		3.2 ± 0.3	18 ± 3	52.7	18 ± 2
GaN	16.92 ± 0.04	–	19.9 ± 0.5	16.5 ± 0.5	–		–
InGaN	2.99 ± 0.04	17.8 ± 0.5		3.1 ± 0.3	18 ± 3	53.8	18 ± 2
GaN	16.96 ± 0.04	–	20.0 ± 0.5	16.5 ± 0.5	–		–
InGaN	3.0 ± 0.2	16.6 ± 0.5		3.6 ± 0.4	17 ± 3	51.0	18 ± 2
GaN	16.1 ± 0.1	–	19.3 ± 0.5	15.6 ± 0.5	–		–
InGaN	3.2 ± 0.2	16.7 ± 0.5		3.4 ± 0.4	17 ± 3	54.4	17 ± 2
GaN (подложка)				–	–		–

Такой итерационный метод позволил определить толщины слоев и состав квантовых ям, причем полученные значения состава методом РСМА попадают в доверительный интервал РД (Таблица 5).

Данная итерационная методика применима в ситуациях, когда исследуемые и барьерные слои являются тонкими (см. выше, определение состава тонких слоев на глубине), то есть суммарная толщина слоев гораздо меньше характерного масштаба генерации рентгеновского излучения. В этом случае влияние барьерных слоев на функцию генерации минимально (при условии малого различия плотностей и средних атомных номеров КЯ и барьерных слоев, как, например, в рассматриваемом случае). В случае, если барьерные слои между ямами достаточно толстые (или сверхрешетка состоит из большого количества слоев, например, нескольких десятков), необходимо более детально учитывать вид функции генерации рентгеновского излучения при различных энергиях электронного зонда. Можно отметить, что в таком случае метод РСМА может определить наличие градиента состава по глубине в сверхрешетке (что невозможно в случае малых толщин).

Как уже обсуждалось выше при определении состава одиночной КЯ, в расчетах РСМА определяется лишь количество атомов в слое. Именно поэтому для определения состава необходимо знать вид функции распределения концентрации $N(z)$ внутри КЯ и толщину КЯ. В случае одиночной КЯ предполагалось, что распределение концентрации внутри слоя КЯ однородное.

В данном случае структуры с множественными КЯ были выдвинуты и проверены различные предположения о связи толщины T и состава x квантовых ям: 1) постоянство толщины и состава всех пяти КЯ ($T = \text{const}$, $x = \text{const}$); 2) $T = \text{const}$, $x \neq \text{const}$; 3) $T \neq \text{const}$, $x = \text{const}$; 4) $T \neq \text{const}$, $x \neq \text{const}$. Сопоставление экспериментальных данных РД (симметричное и асимметричное отражение, кривая рефлектометрии) и модельных кривых в различных предположениях показало, что на практике реализуется последний вариант: состав и толщина всех пяти квантовых ям различны ($T \neq \text{const}$, $x \neq \text{const}$).

Однако была отмечена интересная особенность: произведение толщины и состава КЯ оставалось постоянным (Таблица 5). Это позволило сделать предположение о виде функции $N(z)$ для расчетов РСМА: $x \cdot T = \text{const}$. Это условие можно

интерпретировать как постоянство потока осаждаемых атомов индия при небольшом различии других технологических параметров (температура, потоки других элементов) в процессе роста.

Можно заметить (Таблица 5), что период сверхрешетки в системе остается, фактически, постоянным. Но при этом видно, что толщина верхнего слоя GaN значительно меньше. Это связано с тем, что этот слой нарушенный (окисленный и т.п.)

Необходимо сделать одно важное замечание относительно полученных значений толщины и состава. При определении состава методом РСМА по данным РД ошибка вычислений зависит от двух основных величин: ошибки экспериментального измерения $K(E)$ и ошибки расчета толщины. Статистическая погрешность определения $K(E)$ не превышает $\sim 5-7\%$. Погрешность определения толщины методом РД не превышает $\sim 10\%$ (в случае использования данных рефлектометрии погрешность определения толщины составляет менее 0.5%). Поэтому за суммарную погрешность определения состава методом РСМА может быть принята величина не более 10% .

Определение состава слоя квантовых точек

В случае нитридов на практике часто реализуется ситуация, когда область квантовой ямы состоит из кластеров, квантовых точек или островков. В дальнейшем для общности речь будет идти о квантовых точках, хотя принципиального различия в построении методики РСМА для этих объектов нет.

При наличии дополнительной информации – спектра люминесценции этих областей, распределения их по размерам – методика РСМА позволяет оценить средний состав точек. Ниже рассмотрен пример по определению среднего состава квантовых точек и их средней плотности.

Для анализа использовалась структура с одиночной квантовой ямой, распавшейся на точки. Отметим, что в методе РСМА экспериментально невозможно разделить ситуации: однородный слой, в который введена непрерывная квантовая яма с малым содержанием In, от случая слоя квантовых точек с более высоким содержанием In в каждой КТ. Это следует непосредственно из вида формулы (2.3): в результате расчетов находится величина суммарного количества атомов анализируемого

элемента, а это значит, что необходимо предположить вид функции распределения концентрации внутри слоя.

Однако и в такой ситуации можно извлечь полезную информацию из измерений РСМА. Зная средний размер квантовых точек (например, из данных ПЭМ), можно оценить плотность квантовых точек, исходя из положения пика люминесценции. Для этого каждый спектр КЛ каждой области аппроксимировался суммой гауссовых кривых, и находилось среднее значение положения полосы люминесценции. Предполагалось, что средний состав КТ соответствует среднему спектральному положению пика люминесценции. Так как размер квантовых точек был известен из данных ПЭМ и составлял 6 нм, то можно рассчитать [122] зависимость спектрального положения максимума люминесценции от состава и размера квантовых точек (Рисунок 34). Таким образом оценивается средний состав квантовых точек.

Кроме того, можно оценить среднюю плотность КТ. Если известна средняя концентрация атомов в слое заданной толщины (по измерениям РСМА) и средний состав одной точки (по данным ПЭМ, КЛ и расчетов), то можно оценить и плотность точек в предположении, что точки погружены в матрицу GaN. В таком предположении под плотностью подразумевается объемная доля точек в слое.

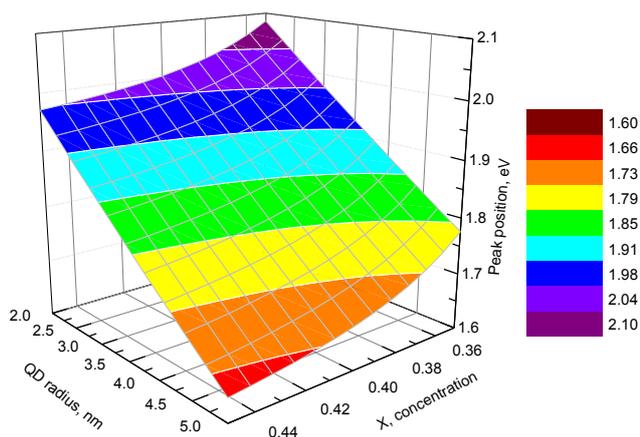


Рисунок 34. Рассчитанная зависимость положения пика люминесценции КТ от состава и радиуса.

Таблица 6. Параметры барьерных слоев в светодиодных структурах, определенные методом РСМА.

	Область	
	A	B
Состав в предположении однородной КЯ	$\text{In}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{N}$	$\text{In}_{0.04}\text{Ga}_{0.96}\text{N}$
Средний состав КТ	$\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$	$\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$
Средняя плотность КТ	45%	35%

В исследуемом примере в двух областях образца (А и В) отличался состав, измеренный методом РСМА в предположении однородной квантовой ямы (Таблица 3). По описанному выше способу был дан ответ на вопрос: отличаются ли плотности КТ в этих двух областях, или имеется различие в среднем составе КТ. В итоге, было получено, что в In-обогащенной области А средний состав и средняя плотность КТ составляет $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ и 45%, а в области В – $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ и 35%, соответственно (Таблица 6).

Погрешность данного метода оценки состава и плотности квантовых точек достаточно высока. Однако такой способ может быть актуальным при отработке технологии получения слоев с квантовыми точками: если диаметр квантовых точек не сильно меняется от процесса к процессу, то таким способом можно получать оценочную информацию о составе КТ даже без необходимости получать изображение ПЭМ на каждой выращенной структуре.

Таким образом, разработанная методика РСМА позволяет определять состав квантовых ям и наноразмерных слоев, толщиной от 3-5 нм с относительной погрешностью не более 10% относ.

§2.3 Анализ КЛ данных с различной глубины

Катодолюминесценция

Катодолюминесценция полупроводников наблюдается в результате излучательной рекомбинации электронно-дырочных пар, образовавшихся в процессе облучения твердого тела электронным пучком [110]. Средняя энергия образования одной электронно-дырочной пары существенно меньше энергии падающего электрона. Поэтому один электрон с энергией ~ 10 кэВ может создать несколько тысяч электронно-дырочных пар. В среднем, энергия образования электронно-дырочной пары в полупроводниках равна $\sim 3 E_g$ [123].

Распределение функции генерации катодолюминесценции по глубине

Как упоминалось выше, при изучении многослойных структур важно точно знать области генерации КЛ. Для оценки максимальной глубины, с которой происходит генерация КЛ, в первом приближении можно использовать формулу (2.1). Однако в многослойных структурах более точные результаты дают расчеты потерь энергии электронов в материале по глубине.

Проблема определения формы функции распределения КЛ (без учета диффузии), то есть первичного распределения неравновесных носителей заряда, генерируемых электронным пучком, исследовалась в многочисленных работах, в которых были предложены различные аналитические функции распределения (например, [124, 125, 126, 127]), выведенные в упрощающих приближениях. В частности, предлагаемые аналитические функции не учитывали изменения сечения генерации КЛ при изменении энергии (торможении) налетающего электрона, что, по-видимому, является главной причиной плохого совпадения данных расчетов с экспериментом. Поэтому на практике используются результаты моделирования методом Монте-Карло и считается, что функция генерации КЛ (без учета диффузии) совпадает с пространственным распределением потерь энергии первичных электронов. Такая модель является хорошим приближением, так как времена процессов рассеяния и термализации носителей заряда на несколько порядков меньше характерных времен диффузионных процессов, определяемых временем жизни носителей в полупроводнике.

Из сравнения рассчитанных функций генерации КЛ по глубине при различных энергиях электронного зонда (Рисунок 35), видно, что максимальная глубина проникновения электронного пучка значительно больше глубины, на которой теряется основная энергия первичного электронного пучка. Из расчетов следует, что на глубине $\sim 1/6$ от максимальной глубины теряется 95% энергии электронного пучка (Рисунок 36).

Для сопоставления данных, полученных при различных энергиях электронного зонда, необходимо подобрать такие условия эксперимента, при которых сохраняется постоянное количество генерируемых электронно-дырочных пар. Для этого на практике используется принцип постоянной мощности пучка [128, 129], то есть для каждой энергии пучка E_0 выбирается такое значение тока пучка I_0 , при котором сохраняется постоянным значение произведения $E_0 \cdot I_0$. Иногда в эксперименте удобнее сохранять постоянное значение плотности тока. В этом случае необходимо значение интенсивности катодолуминесценции нормировать на величину энергии электронного пучка [130]. Равносильность этих условий в каждом эксперименте дополнительно проверялась.

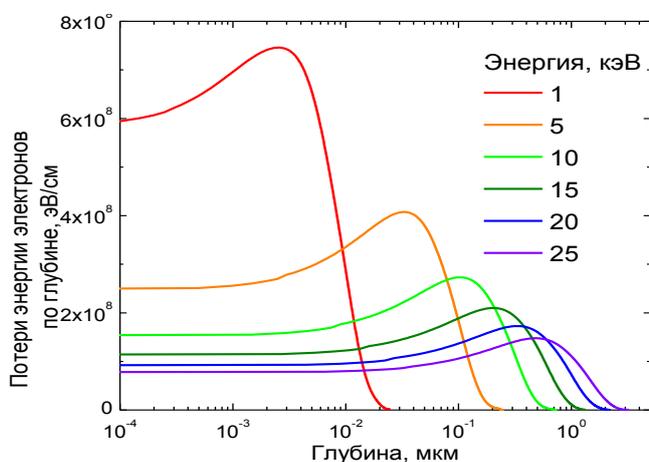


Рисунок 35. Распределение потерь энергии электронов по глубине (функция генерации КЛ) при различных энергиях электронного пучка в GaN.

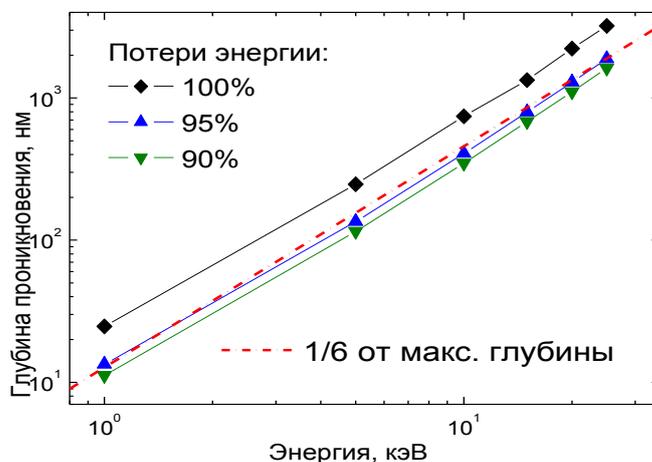


Рисунок 36. Зависимость глубины, на которой происходит полная потеря энергии электронов, от энергии электронного пучка в GaN. Приведены значения глубины, соответствующие 100% потери энергии электронного пучка (максимальная глубина проникновения электронов), 95% и 90% от энергии первичного пучка.

При определении формы области генерации КЛ согласно формуле или расчетам не учитывается диффузия электронно-дырочных пар. Однако учет диффузии носителей заряда в некоторых случаях может значительно увеличить размеры области генерации катодолюминесценции. Например, в слоях GaAs высокого структурного совершенства диффузионная длина может составлять ~ 1 мкм. В таком случае, даже при возбуждении области толщиной ~ 100 нм глубина генерации катодолюминесценции будет составлять ~ 1 мкм. Хотя для нитридов типичные значения длины диффузии составляют порядка 100 нм [131, 132], но при использовании малых энергий пучка даже такие небольшие диффузионные длины могут существенно влиять на анализ получаемых КЛ данных.

Также при анализе КЛ данных, полученных при малых энергиях электронов ($1 \div 3$ кэВ) существенное влияние оказывает поверхностная рекомбинация. С другой стороны, при возбуждении катодолюминесценции с большой глубины необходимо учитывать поглощение, которое может сказываться не только на интенсивности полос КЛ, но и на их форме.

Плотность возбуждения и концентрация неосновных носителей заряда

Интенсивность излучения катодолюминесценции дается следующим выражением:

$$I_{CL} = \int_V AB\eta(r)\Delta n(r)d\vec{r}^3$$

где A и B связаны с поглощением излучения и отражением от поверхности границы раздела твердое тело – вакуум, $\Delta n(r)$ – плотность неосновных носителей заряда, а $\eta(r)$ является внутренним квантовым выходом, равным отношению темпа излучательной рекомбинации к сумме темпа излучательной рекомбинации и темпов по всем каналам безызлучательной рекомбинации [98].

Из формулы следует, что интенсивность прямо пропорциональна плотности неосновных носителей заряда. Важно отметить, что условие пропорциональности интенсивности КЛ при изменении плотности носителей заряда в общем случае не верно. Однако в данной работе в каждом конкретном эксперименте выбирались такие условия эксперимента, чтобы не происходило насыщение изучаемых переходов, а также контролировалось линейность работы приемника излучения.

Расчет распределения неравновесных носителей заряда генерируемых электронным пучком можно определять на основе пространственного распределения потерь энергии первичных электронов. Такая модель применима, поскольку времена процессов рассеяния и термализации генерированных носителей порядка $10^{-11} \div 10^{-12}$ сек, а характерные времена диффузионных процессов, определяемые временем жизни носителей в полупроводниках, составляют $10^{-7} \div 10^{-9}$ сек [133, 23].

Пусть полупроводник с шириной запрещенной зоны E_g , облучается электронным пучком со следующими параметрами: энергия электронного пучка $E = 5$ кэВ, ток $I = 1$ нА, диаметр 1 мкм. Для оценки можно считать, что возбуждение происходит в объеме $V = 1$ мкм³. Время жизни носителей t . Из литературы известно, что количество электронно-дырочных пар при генерации электронным пучком пропорционально энергии и току электронного пучка, а энергия, затрачиваемая на образование одной электронно-дырочной пары равна $3E_g$ [134]. Тогда, количество электронно-дырочных пар, генерируемых электронным пучком в единицу времени равно:

$$n = \frac{I \cdot t}{q \cdot V} \cdot \frac{E}{3E_g} \quad (2.4)$$

где $q = 1.6 \cdot 10^{-19}$ Кл – заряд электрона. Считая $t = 10^{-8}$ сек, в итоге получаем для GaN $n \sim 10^{17}$ см⁻³. Изменяя условия эксперимента (ток электронного пучка и его диаметр) можно варьировать концентрацию носителей заряда от 10^{11} см⁻³ (расфокусированный пучок диаметром ~ 100 мкм, ток 1 нА) до 10^{20} см⁻³ (сфокусированный электронный пучок диаметром ~ 2 мкм, ток 500 нА).

Таким образом, интенсивность КЛ пропорциональна количеству электронно-дырочных пар, а значит и мощности электронного пучка.

Определение области транспорта носителей заряда

Для сравнения качества активных областей структур использовалась методика, разработанная ранее [130]. Методика основана на измерении спектров КЛ при различных энергиях электронного пучка и сопоставлении экспериментальной зависимости интенсивности КЛ от энергии пучка с расчетной. Из условия

наилучшего совпадения рассчитанной зависимости с экспериментальной определяется область транспорта носителей заряда.

В расчетах использовалась следующая модель для оценки области транспорта носителей заряда. Согласно этой модели, интенсивность люминесценции I_{CL} и квантовой ямы зависит от двух факторов. Во-первых, от доли электронных потерь энергии первичного пучка $\frac{dE(E_e)}{dx}$ в области ямы; во-вторых – от эффективности диффузии носителей заряда в область ямы (Рисунок 37). Таким образом, интенсивность катодолюминесценции описывается выражением

$$I_{CL}(E_e) = \int_0^{\infty} \frac{dE(E_e)}{dx} \cdot \exp\left(-\frac{|x-x_0|}{d}\right) \cdot dx \quad (2.5)$$

где x_0 – положение квантовой ямы, d – размер области транспорта носителей заряда. Параметр d определяется численно из условия наилучшего совпадения зависимости (2.5) с экспериментальной зависимостью интенсивности катодолюминесценции от энергии электронного пучка. Экспериментальная зависимость интенсивности КЛ от энергии электронного пучка получается при условии постоянной плотности возбуждения ($I \cdot E_e = \text{const}$, где I – ток зонда, E_e – энергия электронного зонда).

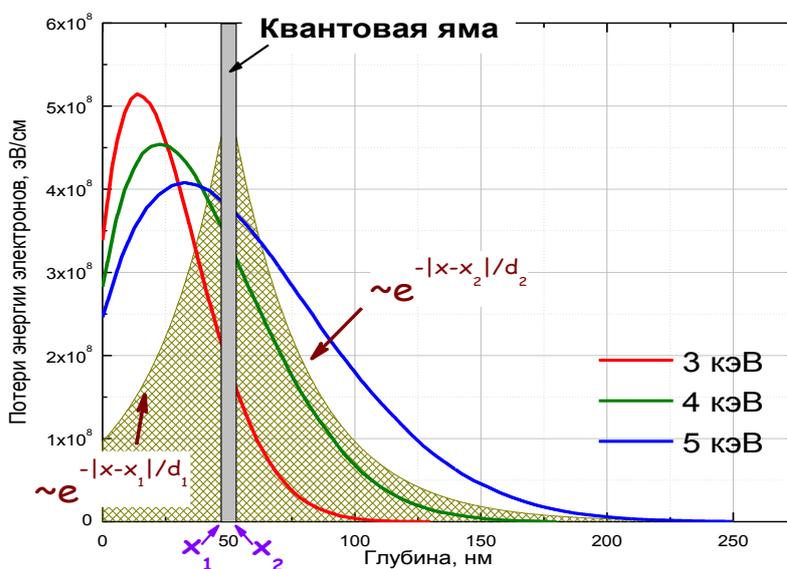


Рисунок 37. Модель расчета области транспорта носителей заряда.

В результате моделирования определяется профиль транспорта носителей заряда в активную область. В частности, области транспорта носителей заряда для слоев,

расположенных по разные стороны от квантовой ямы, могут различаться. Тогда уравнение (2.5) немного видоизменяется:

$$I_{CL}(E_e) = \int_0^{x_1} \frac{dE(E_e)}{dx} \cdot \exp\left(-\frac{|x-x_1|}{d_1}\right) \cdot dx + \int_{x_1}^{x_2} \frac{dE(E_e)}{dx} \cdot dx + \int_{x_2}^{\infty} \frac{dE(E_e)}{dx} \cdot \exp\left(-\frac{|x-x_2|}{d_2}\right) \cdot dx$$

где x_1 – глубина залегания квантовой ямы, $x_2 - x_1$ – толщина квантовой ямы, d_1 и d_2 – размер области транспорта носителей заряда выше и ниже квантовой ямы, соответственно.

§2.4 Факторы, влияющие на уменьшение интенсивности люминесценции

При получении зависимостей интенсивности КЛ от параметров эксперимента (например, энергии или тока электронного пучка) или при изучении поведения КЛ при непрерывном облучении электронным пучком необходимо исключить факторы, которые могут оказывать влияние на интенсивность. В обратном случае полученные данные не будут отражать истинное значение интенсивности КЛ. В частности, необходимо понимать, существуют ли в процессе проведения измерений какие-то явления, приводящие к уменьшению интенсивности (тушению) люминесценции.

Основные два явления, которые могут возникать в твердом теле при изучении КЛ при типичных экспериментальных условиях (ток электронного пучка $0.01 \div 500$ нА, энергия электронного пучка $1 \div 35$ кэВ) – это нагрев образца и осаждение пленки из остаточных газов в камере. Оба эти явления в принципе могут приводить к падению интенсивности в процессе получения спектров катодолюминесценции.

Нагрев образца

Было определено, до какой температуры нагрелся бы микрообъем в случае, если вся энергия пучка перешла бы в тепло. Согласно работе [135] изменение температуры можно оценить выражением

$$\Delta T = 0.82 \frac{IE_0}{\mu d \sqrt{\pi}}$$

где I , E_0 , d – ток, энергия и диаметр электронного пучка, соответственно; μ – коэффициент теплопроводности материала. Для типичных значений параметров в эксперименте $I = 10$ нА, $E_0 = 5$ кэВ и $d = 10$ мкм, учитывая, что $\mu(\text{GaN}) = 1.3$ Вт·см⁻¹

$^1 \cdot K^{-1}$ перегрев составляет не более ~ 15 К. Это хорошо согласуется с результатами, полученными в работе [136].

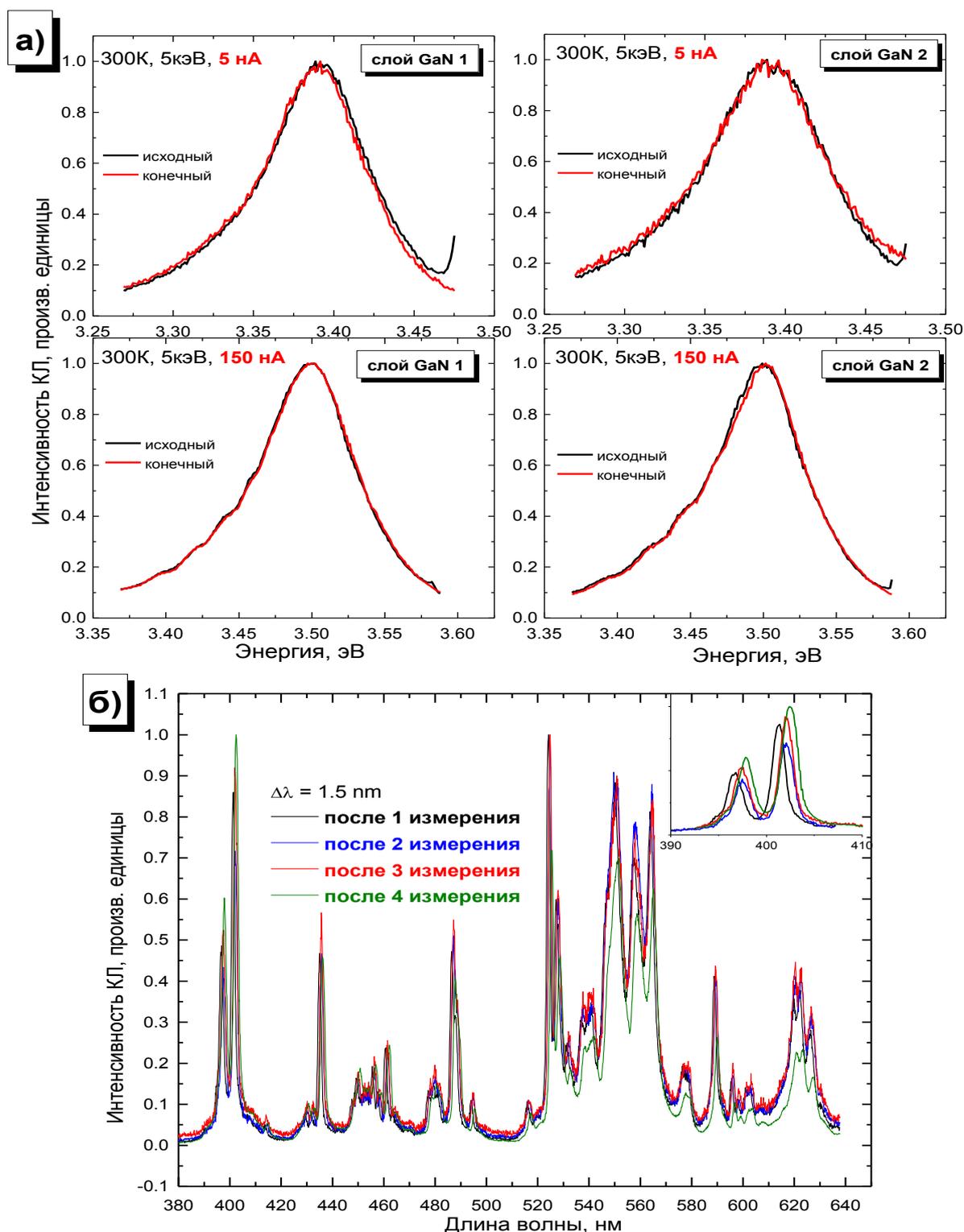


Рисунок 38. Оценка температуры перегрева по сдвигу пика люминесценции для двух слоев MOCVD при малой (5 нА) и большой (150 нА) плотности возбуждения. Показаны спектры, полученные сразу после начала облучения и через 5-8 минут после начала облучения для двух слоев GaN при различных плотностях тока. Внизу: оценка погрешности определения длины волны при многократном повторении спектра КЛ на примере сдвига полос 396 нм и 401 нм YAG:Nd³⁺.

Было также получено экспериментальное подтверждение отсутствия значительного нагрева в образце. При двух различных плотностях тока (5 нА и 150 нА) проводилось последовательное получение спектра краевой люминесценции (Рисунок 38) в течение нескольких минут. Далее проводилось сравнение положений спектров, из чего делался вывод о возможном нагреве. Для контроля после каждой серии экспериментов был получен эталонный спектр $Y_3Al_5O_{12}:Nd^{3+}$ (Рисунок 38). Эталонный спектр характеризуется набором узких линий в видимом диапазоне, что позволяет с высокой точностью определять спектральный сдвиг при регистрации спектров. Максимальная величина сдвига эталонного спектра при проведении эксперимента составляла 1.5 нм, что можно принять за точность определения спектрального положения максимума краевой люминесценции.

Согласно экспериментальным данным, не наблюдается сдвиг перехода зона-зона при воздействии электронного пучка на слои GaN. Следовательно, можно утверждать, что экспериментально не наблюдается сдвиг полосы КЛ, превышающий 1.5 нм. Используя температурную зависимость ширины запрещенной зоны можно оценить, что величина нагрева не превышает 30 К, а время нагрева не превышает время написания одного спектра (20 сек.) На самом деле, оценим величину нагрева при предположении коротковолнового сдвига положения максимума перехода зона-зона на 1.5 нм. Температурная зависимость ширины запрещенной зоны описывается выражением [137]

$$E_g(eV) = 3.47 - 7.7 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{T^2}{T + 600}$$

при 300 К = 27°C $E_g = 3.393$ эВ = 365.41 нм; ширине запрещенной зоны 3.379 эВ = 366.91 нм соответствует температура 331 К.

Следовательно, нагрев образца не играет значительной роли в процессе тушения люминесценции при непрерывном облучении электронным пучком в исследуемых образцах при описанных выше экспериментальных условиях.

Остаточное давление в вакуумной камере

На интенсивность КЛ также может оказывать влияние пленка из паров масла диффузионного насоса, которая образуется в месте облучения электронным пучком (Рисунок 39). Так как в колонне поддерживается вакуум на уровне $2 \cdot 10^{-6}$ Торр, а в

системе откачки высокого вакуума используется диффузионный насос, то можно ожидать, что пары масла из насоса могут попадать в вакуумную камеру. В процессе роста пленки изменяется коэффициент поглощения люминесценции, что должно находить отражение на временных зависимостях интенсивности КЛ. Таким образом, если оценить скорость образования пленки под пучком, то можно определить характерное время тушения люминесценции, связанное с осаждением пленки.

Была сделана оценка скорости роста пленки. Для этого было предложено измерять временную зависимость интенсивности характеристического рентгеновского излучения при облучении электронным пучком. При такой постановке эксперимента можно воспроизвести экспериментальные условия, идентичные условиям измерения КЛ – используется та же колонна с той же системой откачки, можно подобрать близкие значения токов пучка и энергии электронов. С другой стороны, процессы перезарядки дефектов, миграции точечных дефектов, пьезополя и прочие принимаемые к рассмотрению эффекты не оказывают влияние на выход характеристического рентгеновского излучения. Однако наличие углеродной пленки на поверхности образца приводит к значительному поглощению, особенно при небольших энергиях электронного пучка. Выясним, как влияет наличие поглощающего вещества на интенсивность характеристического рентгеновского излучения.

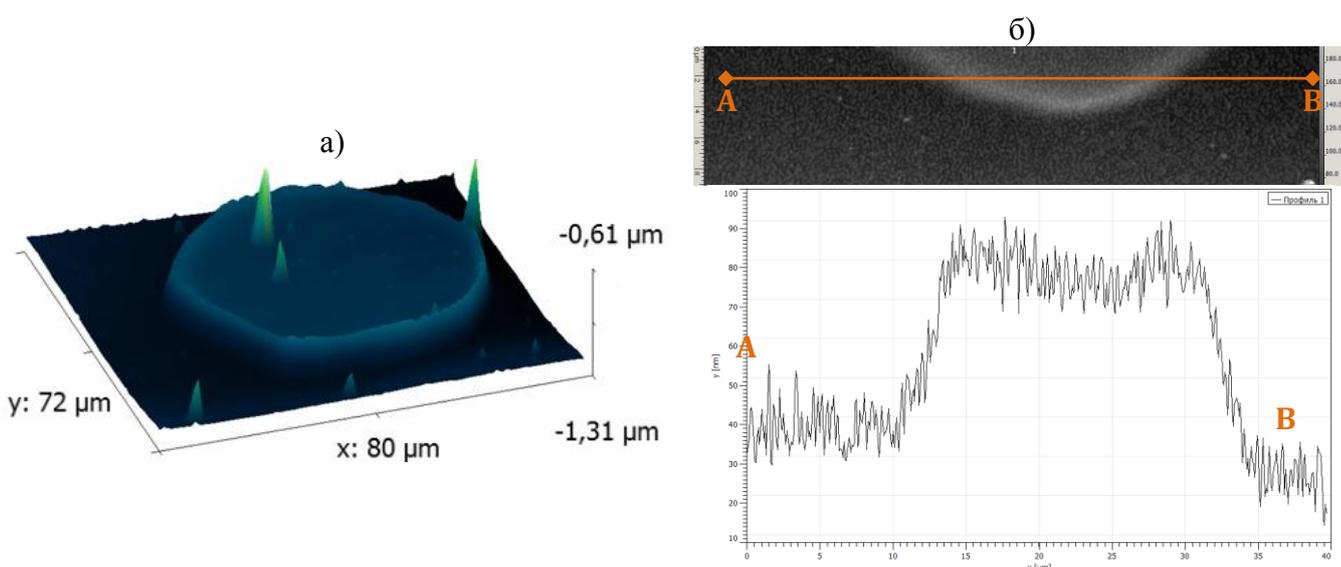


Рисунок 39. А) пленка, формирующаяся на образце в процессе облучения электронным пучком (из работы [138]).

Б) Профиль пленки. Изображения получены на атомно-силовом микроскопе Dimension 3100.

Закон ослабления интенсивности рентгеновских лучей в веществе может быть получен при предположении, что доля энергии рентгеновских лучей, поглощенной при их прохождении через достаточно тонкий слой вещества, пропорциональна толщине этого слоя. Тогда ослабление пучка монохроматического излучения с длиной волны λ и интенсивностью I_0 описывается простым уравнением

$$I = I_0 \exp(-\mu x) \quad (2.6)$$

Коэффициент μ называется линейным коэффициентом ослабления. Его величина зависит от атомного номера поглощающего вещества и длины волны рентгеновского излучения. Линейный коэффициент ослабления характеризует относительное уменьшение интенсивности луча при прохождении слоя поглотителя единичной толщины.

Но как правило в таблицах используется массовый коэффициент ослабления, описывающий . ослабление пучка единичного сечения при прохождении единичной массы вещества $\mu_m = \mu/\rho$, где ρ – плотность вещества. Таким образом, формула (2.6) принимает вид

$$I = I_0 \exp(-\mu_m \rho x) \quad (2.7)$$

Было получено изменение интенсивности рентгеновского излучения для различных энергий электронного пучка (Рисунок 40). Эксперимент проводился на слое $Al_{0.28}Ga_{0.72}N$, толщиной 500 нм. В качестве аналитической линии была выбрана характеристическая линия Al-K α . Использовался стабилизированный режим тока пучка, величина тока периодически контролировалась при введении цилиндра Фарадея. Время измерения во всех экспериментах составляло 2 000 сек. Толщина образовавшейся пленки определялась на атомно-силовом микроскопе Dimension 3100 (Таблица 7).

В первом предположении можно считать, что скорость рост пленки происходит линейно от времени:

$$x = vt$$

Тогда зависимость интенсивности от времени будет описываться следующим законом:

$$I = I_0 \exp(-\mu_m \rho vt) \quad (2.8)$$

где t – время облучения, v – скорость роста пленки.

Таблица 7. Параметры пленки, образующейся при непрерывном облучении электронным пучком с различными энергиями.

Энергия пучка, кэВ	Толщина пленки, нм	Коэффициенты		Скорость роста пленки v , нм/сек		Отношение интенсивностей линии Al-K α , %	
		A_0	A_1	$\frac{A_1}{A_0 \mu_m \rho}$	$\frac{d}{t}$	экспер.	расчет
5	43	13 200	0.70	0.046	0.022	90	80
10	50	36 000	1.05	0.025	0.025	94	96
15	58	62 000	1.20	0.017	0.029	97	99

Была сделана оценка скорости роста из экспериментальных данных. При подстановке коэффициентов встал вопрос о составе пленки. Можно предположить, что осаждающаяся в вакуумной камере пленка состоит преимущественно из углерода. Для излучающего элемента ^{13}Al и поглощающего элемента ^6C массовый коэффициент ослабления равен $647 \text{ см}^2/\text{г}$. В качестве плотности было взято значение для углерода $\rho = 1.8 \text{ г}/\text{см}^3$ [139].

Видно, что аппроксимация экспоненциальной зависимостью не является корректной, поэтому разложим экспоненту (2.8) в ряд:

$$I = I_0 \exp(-\mu_m \rho vt) \sim I_0 (1 - \mu_m \rho vt)$$

Сравнивая с линейной зависимостью

$$y = A_0 - A_1 x$$

из экспериментальных данных получаем:

$$v = \frac{A_1}{A_0 \mu_m \rho}$$

где A_0 и A_1 – коэффициенты, полученные из линейной аппроксимации (Рисунок 40), $\mu_m = 647 \text{ см}^2/\text{г}$, $\rho = 1.8 \text{ г}/\text{см}^3$.

Подставляя значения из экспериментальных данных, получаем скорости роста пленки, составляющие по порядку величины $0.02 \div 0.05 \text{ нм}/\text{сек}$ (Таблица 7). С другой стороны, можно оценить скорость роста пленки, зная ее конечную толщину и суммарное время облучения. Полученные скорости роста составляют $0.02 \div 0.03 \text{ нм}/\text{сек}$ (Таблица 7), что хорошо согласуется с приведенными выше

результатами. Таким образом, в оценках скорости роста пленки из остаточных газов в вакуумной камере можно использовать в качестве коэффициентов образующейся пленки коэффициенты для углерода.

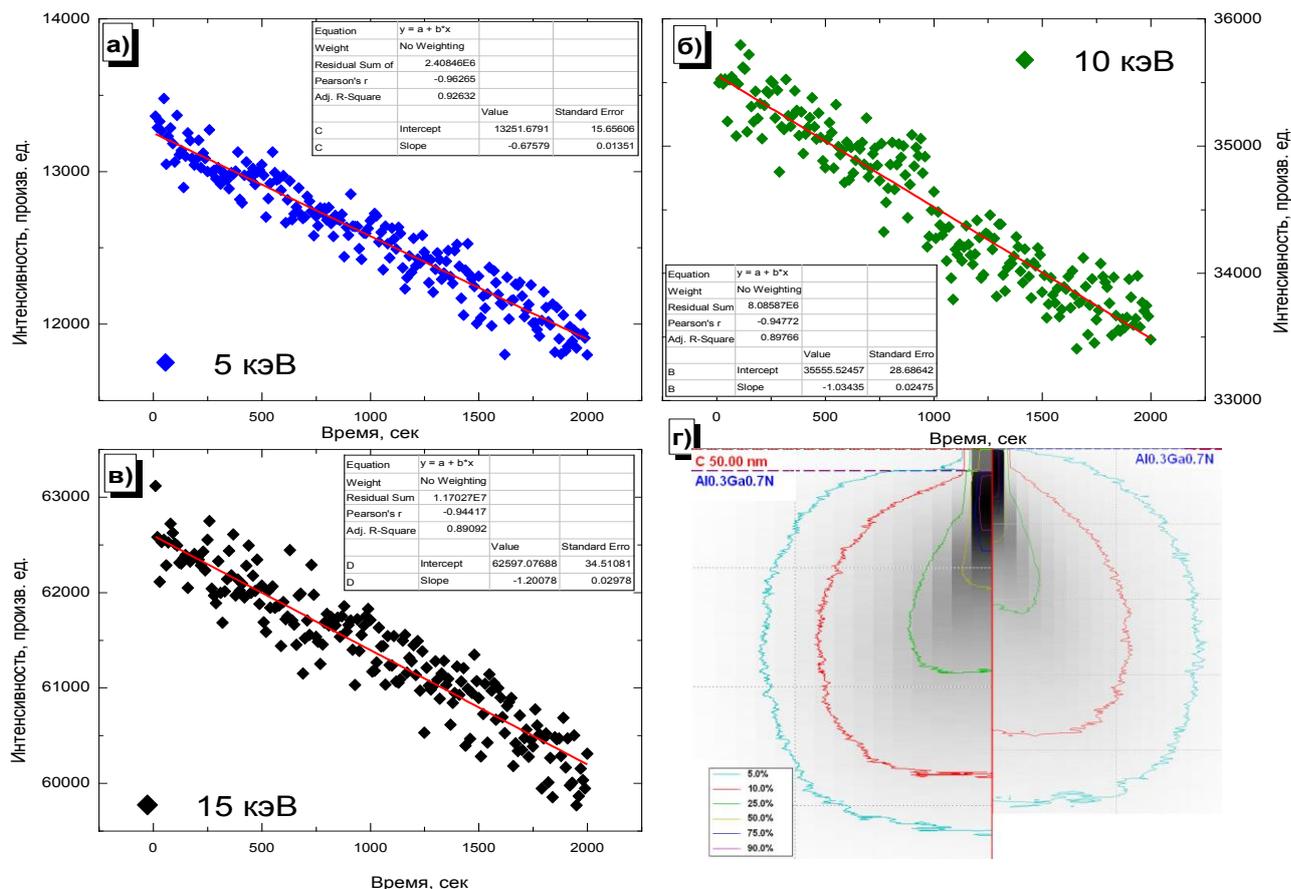


Рисунок 40. Изменение интенсивности рентгеновского излучения линии Al-K α при длительном облучении электронным пучком различных энергий: 5 кэВ (а), 10 кэВ (б), 15 кэВ (в). Визуализация области потерь энергии электронного пучка (г) при наличии (слева) и отсутствии углеродной пленки толщиной 50 нм при энергии электронного пучка 15 кэВ (расчеты в программе CASINO).

В приведенных выше оценках есть ряд упрощений, которые приводят к незначительному расхождению оценок скоростей роста пленки. Однако так как целью данного эксперимента является определение порядка искомой величины, то при такой постановке задачи эти расхождения являются несущественными. В дальнейшем в качестве средней скорости роста было взято значение 0.03 нм/сек.

Для оценки величины поглощения пленкой рентгеновского излучения были также сделаны расчеты в программе CASINO. Был рассчитан выход рентгеновского излучения в случае наличия углеродной пленки определенной толщины на поверхности слоя для различных энергий электронного пучка (Рисунок 40). Полученное отношение интенсивности вышедшего рентгеновского излучения

сравнивалось с экспериментальными величинами – отношением интенсивности рентгеновского излучения в начале измерений и в конце. Видно, что полученные расчетные значения не противоречат экспериментальным результатам (Таблица 7).

Было изучено, как будет сказываться рост пленки на временные зависимости интенсивности КЛ. Поглощение пленки углерода α зависит от длины волны света нелинейным образом (Рисунок 41).

Интенсивность вышедшего света зависит от толщины пленки в соответствии с законом Бугера:

$$I = I_0 e^{-\alpha x}$$

Поглощение света пленкой, нарастающей со скоростью v , будет описываться аналогичным выражением

$$I = I_0 e^{-\alpha_i v t}$$

где α_i – коэффициент поглощения длины волны λ_i . Таким образом, характерное время затухания КЛ, связанное с осаждением пленки определяется выражением

$$t \sim \frac{1}{\alpha v}$$

Оценка коэффициент поглощения α_i была сделана из литературных данных (Рисунок 41). Для оценки этой величины для углерода была построена зависимость коэффициента поглощения от толщины пленки для интересующих переходов в GaN (3.4 эВ, 2.8 эВ, 2.2 эВ) (Рисунок 42). Наклон этой зависимости в первом приближении равен значению коэффициента поглощения α_i для данной длины волны (Таблица 8).

Таблица 8. Коэффициент поглощения углеродной пленкой и характерное время затухания, связанное с образованием пленки, для двух различных значений тока пучка.

Энергия перехода, эВ	Длина волны, нм	Коэффициент поглощения, нм ⁻¹	Время затухания, сек		
			5 кэВ	10 кэВ	15 кэВ
3.4 эВ	365	0.035	130	110	100
2.8 эВ	443	0.027	170	150	130
2.2 эВ	564	0.020	240	200	170

Полученные оценки времен затухания, связанных с образованием пленки из остаточных газов в месте облучения электронным пучком, позволяют сделать следующий вывод. Характерные времена затухания КЛ при облучении составляют

сотни секунд, что согласуется с экспериментальными временами тушения люминесценции.

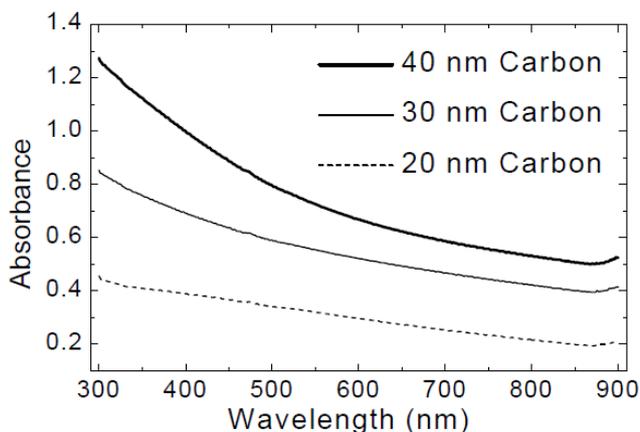


Рисунок 41. Зависимость коэффициента поглощения от длины волны света (из работы [102]).

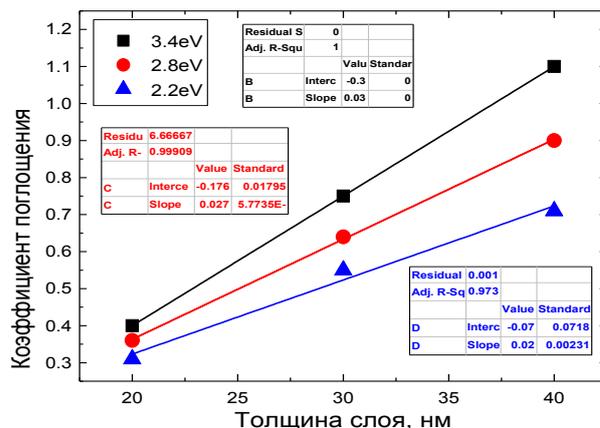


Рисунок 42. Оценка коэффициента поглощения, исходя из данных работы [102].

Изменение поглощенного тока при непрерывном облучении электронным пучком

Процесс образования пленки достаточно сложный. На это указывает еще один факт, а именно поведение поглощенного тока. При непрерывном облучении электронным пучком наблюдалось медленное увеличение поглощенного тока от времени (Рисунок 37). Многочисленные повторные эксперименты подтвердили, что данное явление не является приборной ошибкой и не связано с нестабильностью электронного пучка. Это явление наблюдалось только при малых значениях энергии электронного пучка.

Наличие углеродной пленки не должно оказывать влияния на величину поглощенного тока. Однако углерод может изменять коэффициент эмиссии вторичных электронов. Известно, что коэффициент вторичной эмиссии диэлектрических материалов значительно больше, чем у металлов: это связано с большой средней длиной свободного пробега электронов в диэлектрических материалах. Малые значения коэффициента вторичной электронной эмиссии в металлах и узкозонных полупроводниках связаны с тем, что электроны в этих материалах быстро теряют свою энергию при взаимодействии либо с электронами проводимости (в металлах и вырожденных полупроводниках) либо с валентными

электронами (в узкозонных полупроводниках) [140]. Так как GaN является широкозонным полупроводником, то можно предположить, что коэффициент вторичной эмиссии чистого GaN будет выше, чем коэффициент эмиссии углеродной пленки.

В качестве подтверждения влияния углеродной пленки на поглощенный ток можно привести такой экспериментальный факт: выключение электронного пучка на 10 минут не приводило к изменению величины поглощенного тока (Рисунок 43). После повторного включения электронного пучка характер зависимости не изменялся. Также можно отметить, что изменение поглощенного тока практически исчезало при предварительном напылении углеродной пленки на образец (Рисунок 44). При этом значение поглощенного тока увеличивалось по сравнению с ненапыленным образцом (при сохранении постоянного тока пучка, падающего на образец).

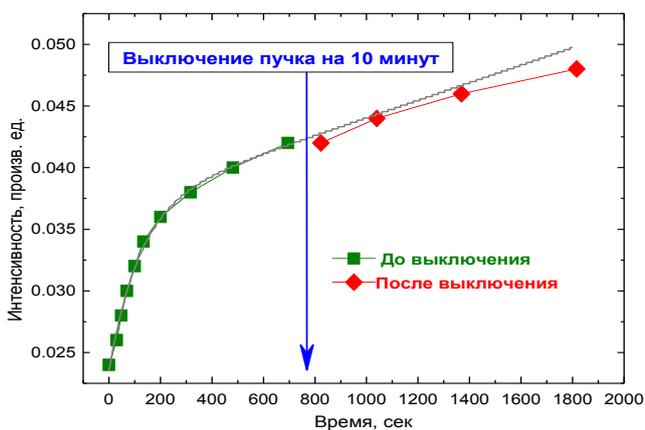


Рисунок 43. Временная зависимость поглощенного тока при непрерывном облучении электронным пучком слоев GaN: до и после выключения пучка на 10 минут.

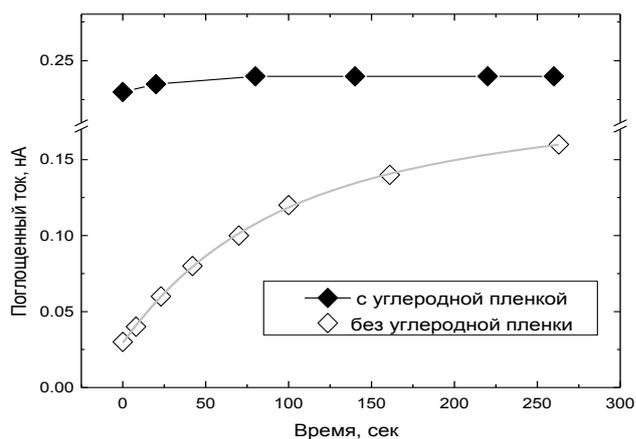


Рисунок 44. Зависимость поглощенного тока от времени при непрерывном облучении электронным пучком слоя GaN: с напыленной углеродной пленкой и без пленки.

Надо заметить, что небольшое увеличение поглощенного тока было замечено и на других материалах. С другой стороны, коэффициент адгезии углерода к различным полупроводниковым материалам может различаться, что будет приводить к различному временному поведению поглощенного тока.

Таким образом, в данном параграфе было показано, что возможное падение интенсивности люминесценции в процессе стационарного облучения электронным

пучком может быть связано со сложным процессом образования пленки из остаточных газов в вакууме. Этот процесс не является исключительной особенностью нитридов. Характерное время падения интенсивности люминесценции составляет десятки – сотни секунд. Нагрев в нитридах незначителен, и практически не оказывает влияния на спектры КЛ.

Выводы к главе 2

Предложен и апробирован метод определения состава тонких слоев, одиночных и множественных квантовых ям. Методика основана на измерениях рентгеноспектрального микроанализа при вариации электронного пучка. Показана возможность определения состава квантовых ям или тонких слоев толщиной от 3 нм до нескольких десятков нанометров, залегающих на глубине, с точностью не хуже 10% относительных. Впервые продемонстрирована возможность оценивать плотность квантовых точек III-N методом рентгеноспектрального микроанализа.

Достоинство разработанных методик РСМА в первую очередь в том, что этот метод позволяет экспрессно определять различие в составе наноразмерных слоев с высоким латеральным разрешением неразрушающим способом. Это позволяет изучать неоднородность распределения элементов в одном слое в латеральном направлении, что особенно актуально в нитридах.

Апробированы методики измерения областей транспорта носителей заряда для светодиодных и лазерных гетероструктур на основе III-N. Проанализированы механизмы, приводящие к уменьшению интенсивности катодолюминесценции при непрерывном облучении электронным пучком. Показано, что тушение люминесценции связано с осаждением пленки из-за использования диффузионного насоса в системе вакуумной откачки. Сделана оценка скорости нарастания пленки.

Глава 3. Влияние толщины слоя и фазового распада на люминесцентные свойства слоев и гетероструктур In(AlGa)N

В данной главе описан комплексный подход для изучения влияния фазового распада и релаксации напряжений в слоях и структурах на основе нитридов AlInGaN на люминесцентные свойства. Метод основан на совместном использовании рентгеноспектрального микроанализа и локальной катодоллюминесценции. Совместное применение этих экспериментальных методов позволяет определять состав и изучать люминесцентные свойства тонких неоднородных слоев в ростовом направлении с высоким разрешением неразрушающим способом. Разработанная методика дает возможность определять наличие фазового распада и оценивать величину пьезополей в структурах с квантово-размерными слоями. Как будет показано в этой главе, такой метод дает новые возможности при изучении влияния пьезоэлектрических полей на люминесцентные свойства нитридов.

В первой части главы приведены результаты исследования люминесцентных свойств тонких слоев с различной толщиной (70÷200 нм), и влияния толщины слоя на процесс релаксации напряжений. Во второй части главы приведены результаты, касающиеся влияния фазового распада на люминесцентные свойства гетероструктур.

§3.1 Определение однородности состава тонких слоев

Исследуемые слои

В роли активной области синих светодиодов на основе AlInGaN выступают наноразмерные слои InGaN. Поэтому ключевым моментом в процессе отработки технологии создания светодиодных гетероструктур является изучение тонких слоев InGaN, их однородности и структурного совершенства в ростовом и латеральном направлениях.

В ходе работы исследовались эпитаксиальные наноразмерные слои InGaN, выращенные методом молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией азотом (РА МВЕ), на установке Riber Compact 21T на подложках с-Al₂O₃ с

буферным слоем GaN (Таблица 9). В таблице приведены параметры слоев, о которых в дальнейшем пойдет речь в §§3.1-3.2. Толщина слоев определялась по данным РЭМ.

Таблица 9. Параметры исследуемых слоев

Метод роста	№ образца	Толщина слоя, нм	Состав с глубины ≤ 50 нм, x	Состав с глубины ≤ 100 нм, x
РАМВЕ	c-196	70	0.09 ÷ 0.10	–
	c151a	136	0.09	0.09
	c151b	136	0.140	0.136
	c151c	136	0.178	0.176
	c146a	230	0.125	0.110
	c146b	230	0.23	0.17
	c146c	230	0.26	0.19
	c-187	60	0.226	–
	c-186	160	0.28 ÷ 0.32	0.22 ÷ 0.24
	c-147	180	0.37 ÷ 0.44	–
c-224	300	0.33	0.30	

Для измерения состава использовался метод РСМА. Необходимо было выбрать такие условия измерений, чтобы корректно определить состав самого тонкого слоя (c-196), а также выявить наличие градиента по составу в более толстых слоях. Это означает, что необходимо было выбрать энергию электронного пучка, при которой глубина генерации рентгеновского характеристического излучения не превышает толщину слоя. Так как заранее предполагалось, что молярная концентрация In x в слоях $In_xGa_{1-x}N$ не будет превышать 50%, то необходимо было определять состав по линии In, La (см. главу 2, §2.1). Энергия возбуждения аналитической линии In, La составляет 3.84 кэВ [141], поэтому минимальная энергия электронного пучка составляет 4 кэВ.

Энергия электронного зонда выбиралась в пределах 4 ÷ 8 кэВ, ток зонда составлял 20 ÷ 50 нА. Погрешность определения состава составляла не более 10% относительных [120]. Расчеты глубины генерации рентгеновского излучения при выбранных условиях составляли ~50 нм и ~100 нм для энергий 4 кэВ и 5 кэВ, соответственно (Рисунок 45).

Важно отметить, что наличие или отсутствие напряжений в слое не оказывает влияние на определяемую концентрацию элементов, что, несомненно, является принципиальным достоинством при определении состава слоев $In_xGa_{1-x}N$.

Для исследования люминесцентных свойств изучаемых эпитаксиальных слоев использовался метод КЛ. Проведенные в ходе работы расчеты позволили выбирать такие условия эксперимента, при которых получаемая информация о составе методом РСМА и люминесцентных свойствах характеризует один и тот же микрообъем (Рисунок 46). Спектры КЛ и измерения РСМА проводились в одних и тех же точках на образце. Отметим, что при уменьшении энергии электронного пучка вплоть до $0.8 \div 1$ кэВ глубина генерации КЛ составляет менее 20 нм, то есть значительно меньше минимальной глубины генерации характеристического излучения линии In, La. Следовательно, если выявить связь между КЛ данными и составом слоя, то по данным КЛ можно судить об изменении состава с меньшей глубины, чем это возможно в методе РСМА. Надо отметить, что в рассматриваемом случае, как будет показано ниже, диффузией носителей заряда, сгенерированных электронным пучком, можно пренебречь.

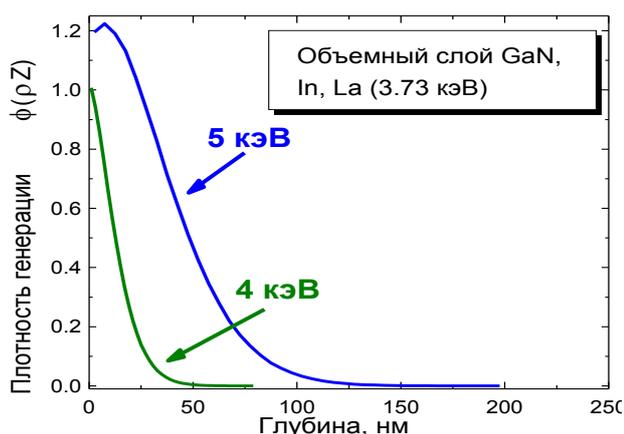


Рисунок 45. Зависимость глубины генерации характеристической рентгеновской линии In, La от энергии электронного зонда (4 кэВ и 5 кэВ).

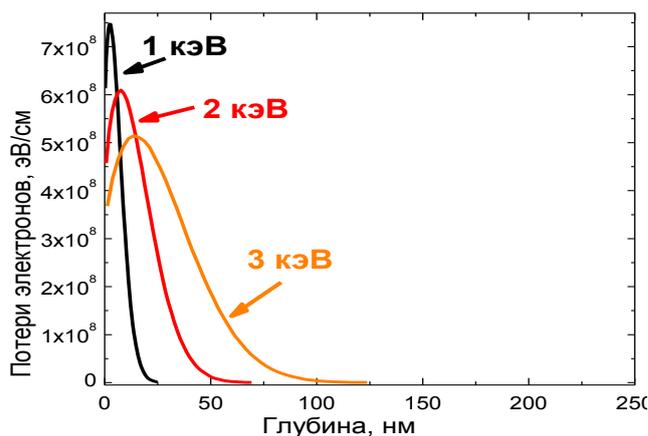


Рисунок 46. Зависимость глубины проникновения электронов от энергии электронного зонда (1 кэВ, 2 кэВ и 3 кэВ).

Приповерхностное In-обогащение в слоях InGaN

Согласно измерениям РСМА (Таблица 1), слои с-146а-с, с-186 и с-224 были неоднородны в ростовом направлении. Это видно из сравнения данных РСМА при 4 кэВ и 5 кэВ. Таким образом, анализ данных РСМА позволил определить эффект приповерхностного обогащения индием In в этих слоях в верхней области толщиной ~ 50 нм. В дальнейшем будет показана связь между толщиной слоя и эффектом приповерхностного обогащения.

Можно было бы ожидать, что в слое с-147 тоже будет присутствовать градиент концентрации индия в ростовом направлении. Однако, из-за сильной неоднородности слоя в латеральном направлении этот эффект было невозможно выделить.

Для слоев с-151а-с изменение среднего состава при уменьшении энергии электронного зонда не наблюдалось (в пределах погрешности измерений). В слоях с-187 и с-196 в связи с малой толщиной слоев измерение распределения концентрации индия в ростовом направлении не проводилось.

§3.2 Влияние степени релаксации напряжений и фазового распада на КЛ свойства тонких слоев InGaN

В этом разделе будет рассмотрено влияние толщины слоя на спектры катодоллюминесценции. Для этого были выделены две серии образцов. Каждая из двух серий образцов (с-196, с-151а, с-146а) и (с-187, с-186, с-146b) подбиралась по принципу близкого среднего состава и различия толщины.

Зависимость спектральных свойств от толщины слоя при одинаковом среднем составе особенно интересно с точки зрения влияния процессов релаксации напряжения на КЛ характеристики. Как уже упоминалось ранее (см. главу 1), в литературе отсутствует однозначное мнение относительно значения критической толщины d_{CRIT} в слоях $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. В дальнейшем в качестве оценки величины будет использовано значение, полученное по модели Нолес [40], и будет сделан анализ применимости описанных в литературе моделей критической толщины.

Слои с малым содержанием In ($x \sim 0.1$) различной толщины

Начнем с первой серии образцов: с-196, с-151а, с-146а. Согласно данным РСМА образец с-196 характеризовался однородностью в ростовом и латеральном направлениях. Содержание In в слое составляло $x = 0.09 \div 0.11$. Толщина слоя InGaN составляла 70 нм (Таблица 1).

На КЛ спектре слоя с-196 можно выделить узкую полосу с максимумом 3.19 эВ (полуширина ~ 70 мэВ) и широкую полосу с максимумом ~ 2.9 эВ и полушириной ~ 380 мэВ (Рисунок 47, а). Узкий пик связан с краевой люминесценцией, а широкая полоса 2.9 эВ соответствует излучательной рекомбинации с участием глубоких

центров [142]. Оценив положение максимума краевой люминесценции в слое состава $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ при $T = 300 \text{ K}$ можно убедиться, что оно близко к положению максимума катодолюминесценции. По данным рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии [142], в образце отсутствовали признаки релаксации механических напряжений и фазового распада (Рисунок 47, б). Таким образом, появление на спектрах КЛ узкого пика, связанного с краевой люминесценцией, свидетельствует о высоком кристаллическом совершенстве образца и однородном распределении индия в слое.

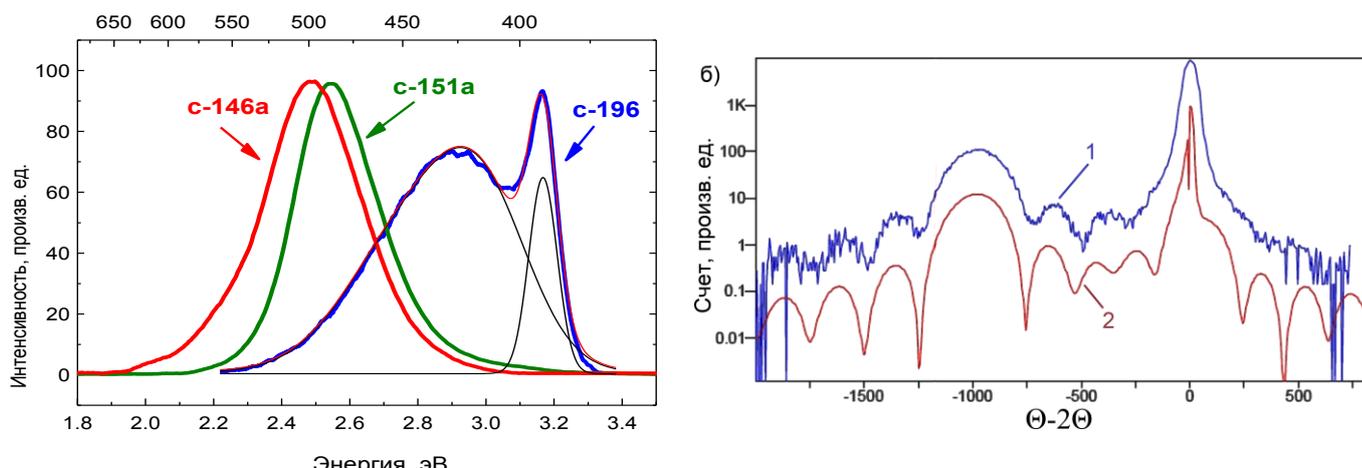


Рисунок 47. а) Спектр КЛ слоев с-196, с-151 и с-146 ($T = 300 \text{ K}$). КЛ спектр образца с-196 аппроксимирован суммой гауссовых кривых. б) Симметричная (00.2) кривая отражения слоя с-196: 1 – эксперимент, 2 – моделирование в предположении напряженного слоя с $x = 10$ толщиной 70 нм.

В образцах с-151а и с-146а были получены спектры КЛ при тех же условиях (Рисунок 47, а). Видно значительное изменение спектра КЛ этих слоев. В отличие от образца с-196, спектры КЛ образцов с-151а и с-146а характеризовались одной широкой полосой с полушириной $\sim 300 \text{ мэВ}$, сдвинутой в красную область. Причем необходимо отметить, что красный сдвиг был тем сильнее, чем больше толщина слоя. Из сравнения спектров слоев с-151а, полученных при различных уровнях возбуждения видно, что при увеличении удельной мощности возбуждения в спектре увеличивается относительный вклад плеча с максимумом $\sim 3.17 \text{ эВ}$, происходит перераспределение интенсивности КЛ: увеличение полуширины спектра и увеличение вклада высокоэнергетических полос КЛ (Рисунок 48). На КЛ спектрах слоя с-146а при увеличении плотности возбуждения также заметно увеличение

интенсивности более высокоэнергетических плеч, однако плечо с максимумом ~ 3.17 эВ на спектрах не проявляется.

Как обсуждалось в главе 1, в слоях InGaN значение критической толщины d_{CRIT} очень невелико (по модели Holec): для составов $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ $d_{\text{CRIT}} \sim 20$ нм. Однако данные показывают, что в данной ситуации в слое с-196 толщиной $d = 70$ нм (превышение d_{CRIT} в ~ 3 раза) отсутствуют признаки релаксации напряжений как по данным РД, так и по данным ПЭМ и КЛ. При этом в спектре слоя с-196 присутствует полоса краевой люминесценции.

Увеличение толщины слоя приводит к резкому изменению спектра КЛ. При увеличении толщины краевая люминесценция появляется только при высокой удельной мощности возбуждения в виде слабого плеча (с-151а, $d \sim 7 d_{\text{CRIT}}$), а при дальнейшем увеличении толщины краевая люминесценция подавлена (с-146а, $d \sim 10 d_{\text{CRIT}}$). Более того, в слое с-146а, в котором толщина слоя превышает d_{CRIT} более чем в 10 раз, наблюдается неоднородное распределение индия.

Неоднородное вхождение индия приводит к локализации носителей заряда в областях с повышенным содержанием индия (Рисунок 49). Если доля областей с повышенной концентрацией индия (относительно окружающей матрицы) не очень высока, то при высокой удельной мощности возбуждения методом КЛ удастся "насытить" области с повышенной концентрацией In, что проявляется в синем сдвиге максимума люминесценции и появлении высокоэнергетических плеч (Рисунок 48). Поэтому превышение критической толщины d_{CRIT} в изучаемых слоях приводит к появлению и усилению неоднородного распределения In в слое, увеличению доли областей с повышенным содержанием In. Это, в свою очередь, видно на спектрах КЛ в виде увеличения полуширины полос и увеличении вклада длинноволновых полос КЛ.

Важно отметить, что даже при увеличении плотности возбуждения не происходит смещение спектра с сохранением полуширины – этот эффект можно было бы трактовать как частичное экранирование пьезоэлектрических полей. Однако в данном случае наблюдается перераспределение интенсивности различных плеч и увеличение полуширины спектра. Также можно отметить особенность возбуждения люминесценции электронным пучком, состоящую в том, что даже

относительно небольшая доля In-обогащенных кластеров приводит к сильному изменению спектра КЛ (Рисунок 50).

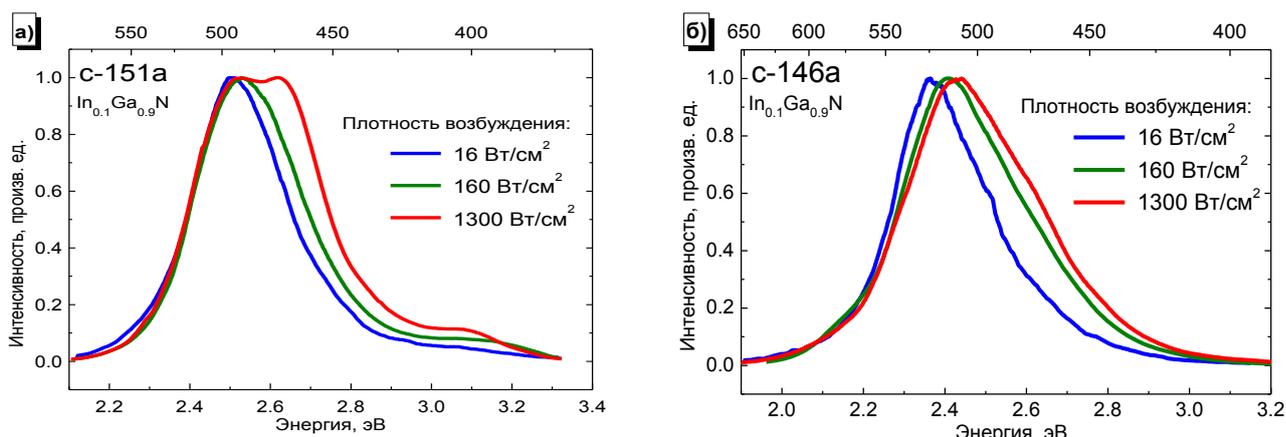


Рисунок 48. Спектр КЛ слоев с-151а (а) и с-146а (б) при различных плотностях возбуждения.

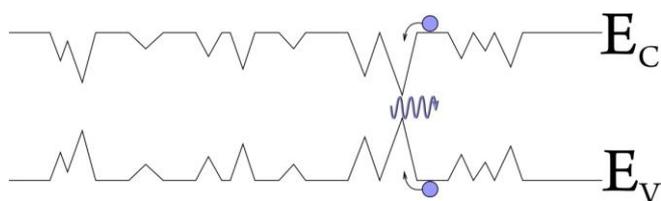


Рисунок 49. К объяснению изменения спектра КЛ при формировании In-обогащенных областей.

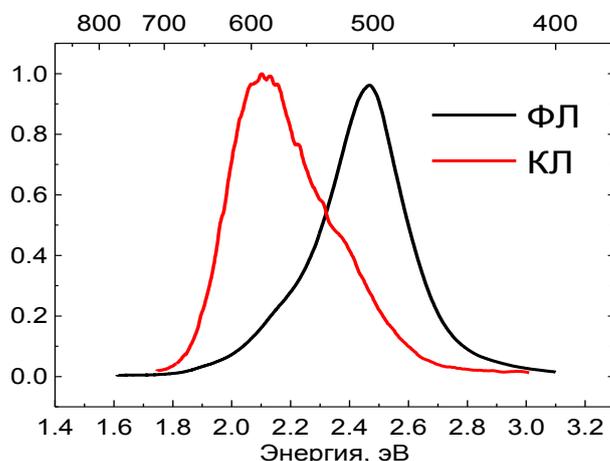


Рисунок 50. Сравнение спектров ФЛ и КЛ слоя с-146b при 77 К.

Слой со средним содержанием In ($x \sim 0.25$) различной толщины

Описанные выше особенности распределения In, и их влияние на спектры КЛ, наблюдались на другой серии образцов: с-187, с-186, с-146b.

Образцы с-186 и с-187 со средним содержанием In $x \sim 0.20 \div 0.25$ (Таблица 1) были выращены в одинаковых технологических условиях и отличались только продолжительностью роста. Согласно данным растровой электронной микроскопии [38], поверхность образца с-187 была наиболее гладкой, образец с-186 имел более развитую поверхность, а поверхность слоя с-146b имела наиболее развитую морфологию. Как видно из Таблицы 5, толщины всех слоев образцов превышают

значение d_{CRIT} , составляющее для слоев со средним содержанием $x \sim 0.20$ $d_{\text{CRIT}} = 7$ нм.

Положения максимумов люминесценции сдвинуты в красную область по сравнению с положением предполагаемой краевой люминесценции (~ 2.62 эВ для $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$) (Рисунок 51). В самом тонком слое (с-187, $d \sim 8 d_{\text{CRIT}}$) при увеличении плотности возбуждения наблюдается плечо в области краевой люминесценции (аналогично спектру КЛ слоя с-151а с $d \sim 7 d_{\text{CRIT}}$). Как и ожидалось, с увеличением толщины слоя происходит увеличение смещения основного максимума люминесценции в красную область. В слоях с-186 ($d \sim 20 d_{\text{CRIT}}$) и с-146b ($d \sim 30 d_{\text{CRIT}}$) плечо в области краевой люминесценции не наблюдается.

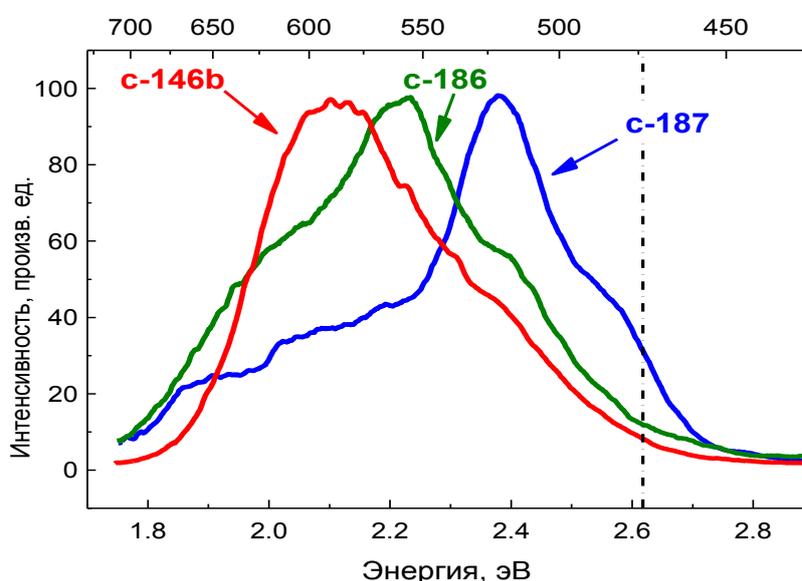


Рисунок 51. Спектры КЛ слоев с-187, с-186 и с-146 в областях близкого состава при $T = 77$ К и высокой плотности возбуждения. Пунктирной линией обозначена длина волны, которой соответствует краевая люминесценция в слое $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$.

По данным РСМА и КЛ при увеличении концентрации индия и толщины слоев наблюдается увеличение градиента концентрации индия в ростовом направлении. Однако, в отличие от предыдущей серии слоев, практически весь слой состоит из неоднородных по составу областей, что приводит к значительной полуширине и структурированности спектров люминесценции. Доля In -обогащенных областей в твердом растворе такого состава значительна. Это связано с тем, что значение отношение d/d_{CRIT} во всех слоях значительно больше единицы. Видно, что

увеличение толщины слоя приводит к преобладанию In-обогащенных областей с большей концентрацией индия.

Таким образом, изучение КЛ свойств слоев различной толщины позволило сделать следующий вывод. Превышение критической толщины d_{CRIT} приводит к значительному изменению КЛ спектра: сдвигу в красную область, уширению и структурированию спектров люминесценции. Чем значительнее превышение толщины d слоя над d_{CRIT} , тем сильнее проявляется этот эффект. Следовательно, чем больше отношение (d/d_{CRIT}) , тем больше концентрация и разброс In-обогащенных областей в слое. Вследствие этого области с более низкой концентрацией индия не проявляются в спектрах КЛ, что и приводит к красному сдвигу спектров КЛ.

Природа градиента концентрации индия в ростовом направлении

Присутствие значительной доли In-обогащенных областей может быть связано с фазовым распадом твердого раствора и релаксаций напряжений. Поэтому была поставлена задача выяснить взаимосвязь наблюдаемого градиента концентрации индия в ростовом направлении, напряжений и фазового распада.

Для ответа на вопрос о причине неоднородного распределения индия в ростовом направлении и приповерхностном увеличении концентрации In были детально изучены слои с-146 а-с и с-151 а-с, так как толщины слоев в каждой подгруппе совпадали (Таблица 9). Эти слои дополнительно изучались методами РСМА, КЛ и рентгеновской дифракции. Как уже упоминалось выше, соотношение толщина-состав в этих слоях таковы, что толщина слоя превышает критическое значение d_{CRIT} для всех образцов.

На кривых симметричного (00.2) отражения слоев видно, что полоса, связанная с твердым раствором InGaN, уширена. (Рисунок 53). Можно предположить, что наблюдаемое в слоях неоднородное распределение In связано с фазовым распадом. Однако кривая симметричного отражения не позволяет сделать однозначный вывод о составе слоя. Это связано с тем, что кривые отражения напряженного и релаксированного слоев одинакового состава будут отличаться. Тогда для корректной интерпретации необходимо понять, какая ситуация реализуется в данном случае: то ли наблюдается картина дифракции от двух областей одинакового состава, но с различной степенью релаксации, то ли речь идет о двух областях различного состава

(Рисунок 52). Возможен также некоторый промежуточный вариант. Для понимания структуры слоя были привлечены результаты измерений методами РСМА и КЛ.

$In_{x_1}Ga_{1-x_1}N$ релакс. (R = 1)	или	$In_{x_1}Ga_{1-x_1}N$ когер. (R = 0)
$In_{x_1}Ga_{1-x_1}N$ когер. (R = 0)		$In_{x_2}Ga_{1-x_2}N$ когер. (R = 0)
GaN буфер		GaN буфер

Рисунок 52. Возможные варианты распределения индия и релаксации напряжений, приводящей к сходной экспериментальной картине рентгеновской дифракции.

Для определения однородности в ростовом направлении были получены спектры КЛ при различных энергиях электронного зонда (Рисунок 54). На спектрах для области образца с-146с (Рисунок 54, б) видно, что при высоких энергиях электронного зонда (5 кэВ и более, глубина проникновения электронов ≥ 100 нм) наблюдается широкая полоса люминесценции с максимумом 2.2 эВ. Однако при уменьшении энергии зонда до 1 кэВ, то есть в условиях, когда возбуждается лишь верхний приповерхностный слой толщиной 20 нм, наблюдается структурирование полос люминесценции, выделение двух полос с максимумами 2.07 эВ и 2.27 эВ. Аналогичное поведение спектров КЛ проявлялось и на слоях с-146а и с-146б. Но надо отметить, что чем выше концентрация In, тем более ярко проявляется этот эффект на спектрах КЛ.

Аналогичное поведение полос люминесценции и смещение полос КЛ в красную область наблюдалось в слоях с-151 а-с при возбуждении верхней In-обогащенной области толщиной менее 50 нм (Рисунок 54, а). Следовательно, в слоях с-151 а-с также наблюдается приповерхностное увеличение концентрации индия. Однако толщина In-обогащенного слоя в этом случае значительно меньше, что не дает возможность определить ее по данным РСМА.

Вернемся к рассмотрению данных рентгеновской дифракции, полученных для слоев с-146 и с-151. Кривые отражения были аппроксимированы набором из одной или двух функций Гаусса (Рисунок 55), позволяющих определить состав в случае наличия (R = 1) и отсутствия (R = 0) релаксации слоя (Таблица 10).

Сопоставление результатов РСМА позволяет сделать вывод о степени релаксации слоев. Для слоев с-151 а-с и с-146а наблюдается хорошее согласие между составом

РСМА и составом РД в предположении отсутствия релаксации. Следовательно, эти слои нерелаксированы.

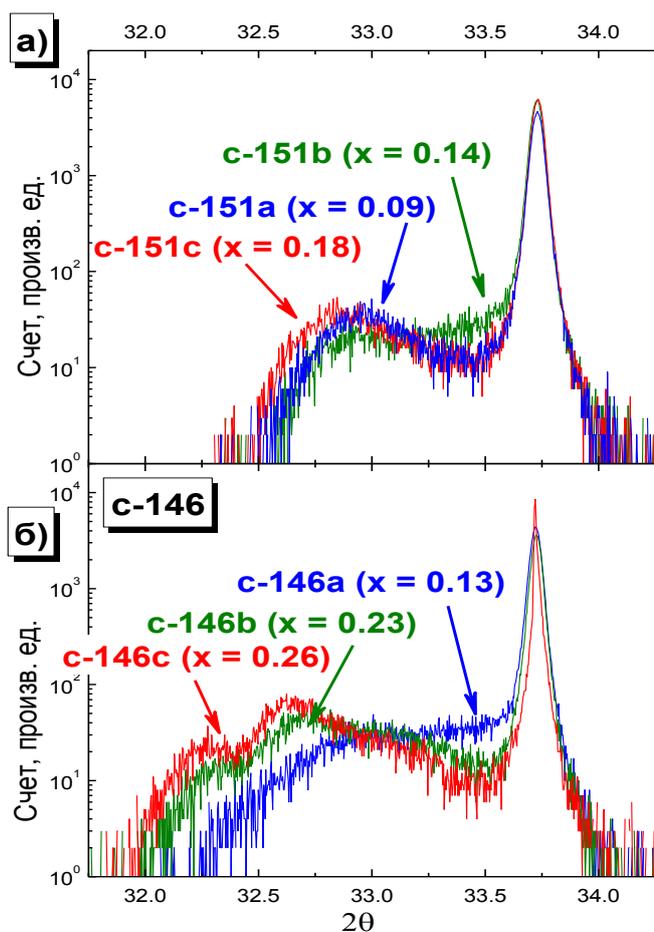


Рисунок 53. Кривая симметричного (00.2) отражения слоев: а) с-151 а-с; б) с-146 а-с.

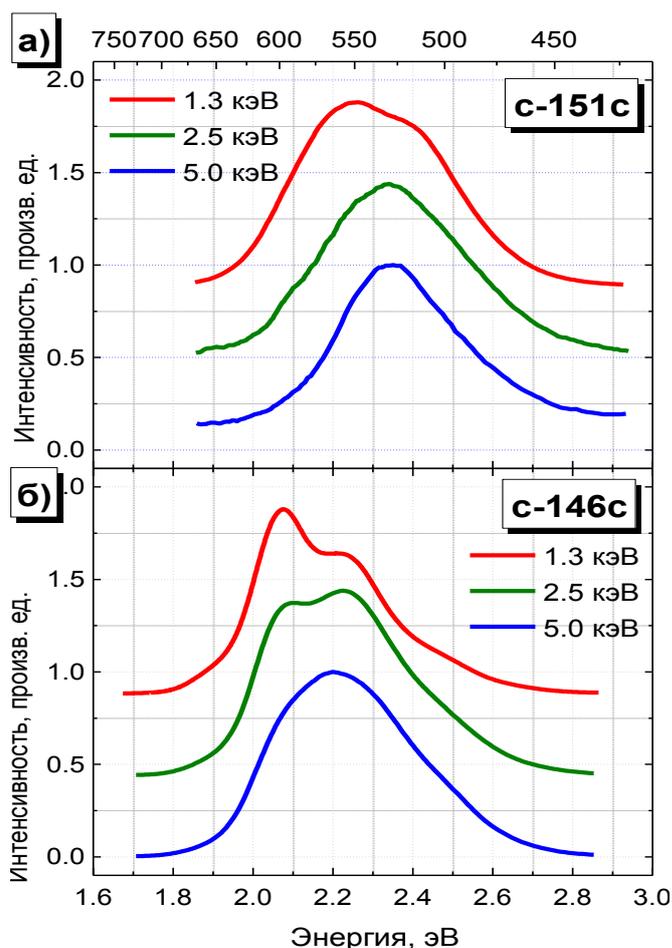


Рисунок 54. Спектры КЛ с-151с (а) и с-146с (б) при различных энергиях электронного пучка ($T = 77$ К).

Для слоев с-146 б-с ситуация несколько более сложная. Видно, что на дифракционных кривых при высоких концентрациях индия появляется второе плечо (Рисунок 53). Это можно связать с появлением областей частично релаксированного InGa_{1-x}N на фоне нерелаксированного материала. Сопоставление данных РД и РСМА подтверждают это предположение.

Интересно отметить, что толщины всех слоев значительно превышают критическое значение толщины по модели Ноес. Сравнение с другими моделями также не дает удовлетворительного соответствия. Значения критической толщины значительно меньше толщин слоев. Следовательно, можно предположить, что в исследуемых слоях наблюдаемый градиент концентрации индия в ростовом направлении приводит к уменьшению различия параметров решетки между

растущими слоями и уменьшению накопленной упругой энергии, что приводит к когерентному росту слоев даже значительной толщины.

Подводя черту, можно сделать следующие выводы. В изучаемых слоях InGaN толщиной более ~100 нм наблюдается увеличение концентрации индия в приповерхностном слое. Толщина индий-обогащенного слоя зависит от суммарной толщины слоя и среднего состава слоя: чем выше концентрация индия и чем больше толщина слоя, тем больше толщина In-обогащенного слоя, т.е. тем раньше в процессе роста наступает переход от однородного распределения индия к градиентному. По-видимому, можно предположить, что основной движущей силой для образования градиента концентрации в ростовом направлении являются напряжения в растущем слое. Этот эффект можно сопоставить с "lattice pulling" эффектом, когда в процессе роста концентрация в растущем слое "подстраивается" под значение, соответствующее минимальному рассогласованию параметров решетки между подложкой и растущим слоем.

Образование In-обогащённых областей приводит к значительному изменению спектров КЛ. Чем выше концентрация In-обогащенных областей, тем больше сдвиг основной полосы КЛ в красную область, больше полуширина и структурированность полос КЛ. При не очень большой концентрации In-обогащенных областей увеличение плотности возбуждения и понижение температуры приводит к появлению в спектрах КЛ плеча в спектральной области, соответствующей краевой люминесценции. Дальнейшее увеличение толщины слоя (или средней концентрации индия в слое) приводит к тому, что КЛ полоса, связанная с краевой люминесценцией, в спектрах не проявляется, так как количество In-обогащенных областей значительно.

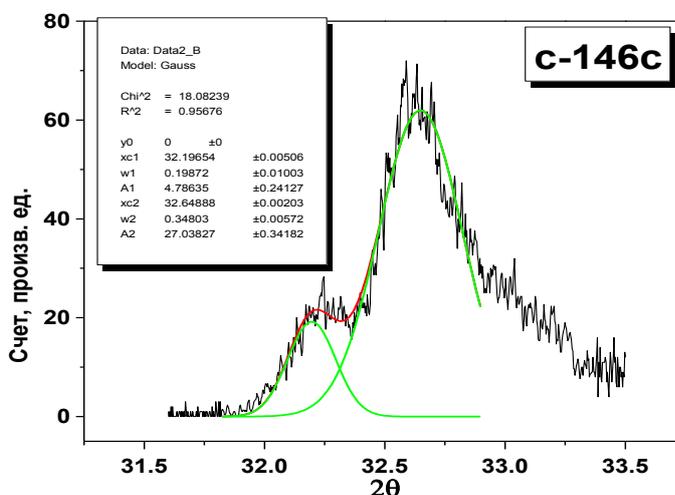


Рисунок 55. Фрагмент симметричной (00.2) кривой отражения образца c-146c и его аппроксимация суммой гауссовых функций.

Ни одна модель по оценке критической толщины слоя, предложенная в литературе, не согласуется с экспериментальными результатами. Следовательно, особенности метода роста накладывают дополнительные ограничения на процесс релаксации напряжений и приводят к значительному увеличению критической толщины слоев по сравнению с расчетными значениями.

Таблица 10. Параметры слоев с-151 а-с и с-146 а-с: концентрация индия в слое по данным РСМА и РД в предположении различной степени релаксации слоев, толщина слоев.

Слой	Содержание In, x			Степень релаксации R	d/d _{CRIT} *	Толщина, нм
	РСМА	РДА (R = 0)	РДА (R = 1)			
c151a	0.09	0.085	0.19	R = 0	~ 7	136
c151b	0.14	0.145	0.23	R = 0	~ 20	
c151c	0.18	0.175	0.25	R = 0	~ 25	
c146a	0.13	0.13	0.21	R = 0	~ 25	230
c146b	0.23	0.18; 0.24	0.30; 0.40	0 < R < 1	~ 60	
c146c	0.26	0.19; 0.25	0.31; 0.42	0 < R < 1	~ 75	

* Примечание: по модели D. Holec [40].

Влияние фазового распада на КЛ свойства слоев InGaN

Ниже представлены результаты, полученные при изучении слоев с-147 и с-224. Содержание In в этих слоях по данным РСМА составляло $x = 0.3 \div 0.4$.

Визуальное изучение свечения образцов в расфокусированном пучке позволяет сделать вывод, что произошло образование областей с различным содержанием индия (Рисунок 56).

Спектр катодоллюминесценции слоя с-147 при $T = 300$ К характеризовался рядом особенностей. Люминесценция слоя InGaN в видимой области очень слабая и неоднородная; видимо, в слое велика вероятность безызлучательной рекомбинации. В спектральной области 3.4 эВ появился интенсивный пик, соответствующий экситонной рекомбинации в GaN (Рисунок 57). Пик был отчетливо виден при энергии электронного зонда 2.5 кэВ, при которой глубина проникновения электронов ~ 60 нм меньше толщины слоя (180 нм). Это может свидетельствовать как о плохом качестве слое (большое количество v-образных дефектов в слое, пик соответствует излучению буферного слоя), так и о выделении фазы GaN в слое.

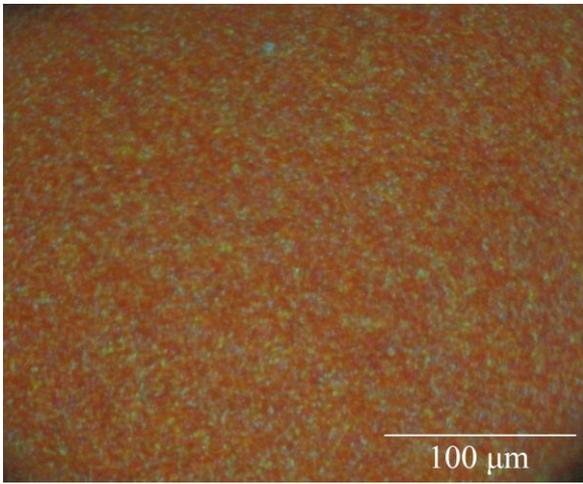


Рисунок 56. КЛ изображение слоя с-224 в расфокусированном электронном пучке.

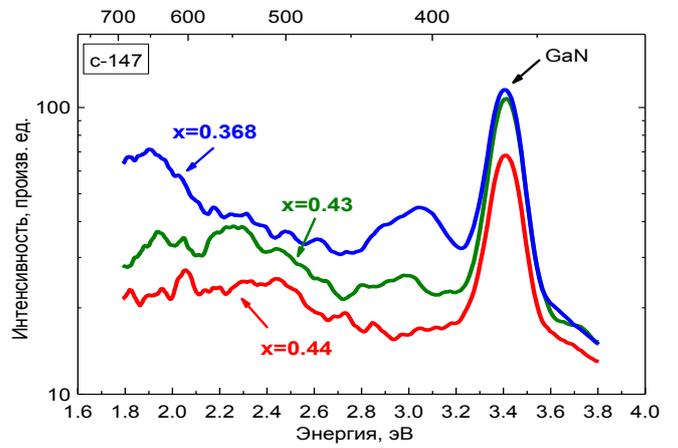


Рисунок 57. Спектр КЛ слоя с-147 ($T = 300 \text{ K}$).

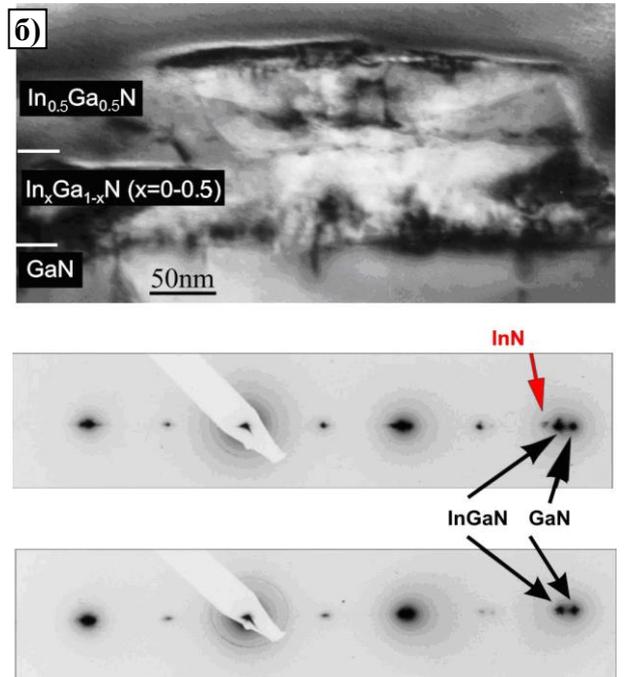
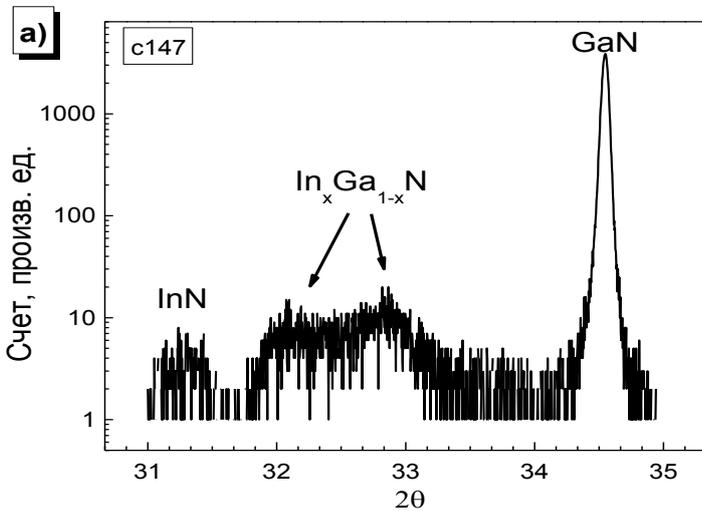


Рисунок 58. Данные РД и ПЭМ, демонстрирующие полный фазовый распад слоя а) кривая симметричного (00.2) отражения слоя с-147. б) изображение просвечивающей электронной микроскопии и микродифракция.

Однако исследования морфологии слоя показали, что данный слой имеет блочную структуру со средним размером блоков 100 – 200 нм, были выявлены крупномасштабные 3-4 мкм неоднородности в распределении In по поверхности слоя [142]. По данным анализа методом рентгеновской дифракции, в образце с 147 произошла полная релаксация пленки и фазовый распад с образованием фазы InN (Рисунок 58) – это следует из того, что в кривой отражения есть рефлекс, соответствующего бинарному соединению InN. Также выделение фазы InN было

подтверждено данными просвечивающей электронной микроскопии [142] (Рисунок 59).

В слое с-224 по данным РД произошёл фазовый распад на фазы с составом вблизи $x \sim 0.3 \div 0.4$ [143]. КЛ спектр этого слоя состоит из широкой структурированной полосы с полушириной ~ 500 мэВ. Важно отметить, что увеличение плотности возбуждения не приводит к спектральному сдвигу положения полос КЛ (Рисунок 59).

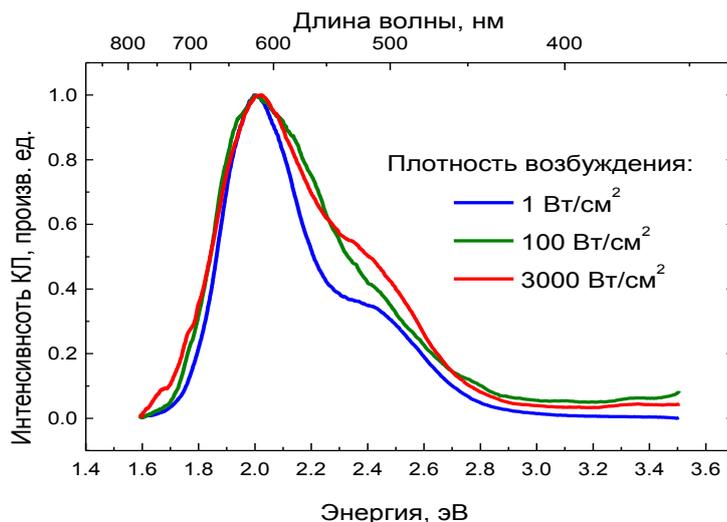


Рисунок 59. Спектр КЛ слоя с-224 при различной плотности возбуждения.

Таким образом, можно сделать следующие выводы. Формирование In-обогащенных областей (из-за градиента состава в ростовом направлении или же из-за образования фаз в результате фазового распада слоя) приводит к значительному изменению спектра КЛ. В случае относительно небольшого количества In-обогащенных областей в слое изменение плотности возбуждения приводит к перераспределению интенсивности полос КЛ: в результате "насыщения" In-обогащенных областей на спектрах увеличивается интенсивность полос, связанных с люминесценцией In-обедненных областей. Если же количество In-обогащенных областей значительно (произошел фазовый распад слоя), то спектр практически не меняется при изменении плотности возбуждения.

§3.3 Влияние фазового распада на спектры катодолюминесценции в светодиодных и лазерных гетероструктурах

В данном разделе было изучено, как проявляется фазовый распад активной области и наличие флуктуаций состава на спектрах КЛ, и какую информацию можно получить из данных КЛ.

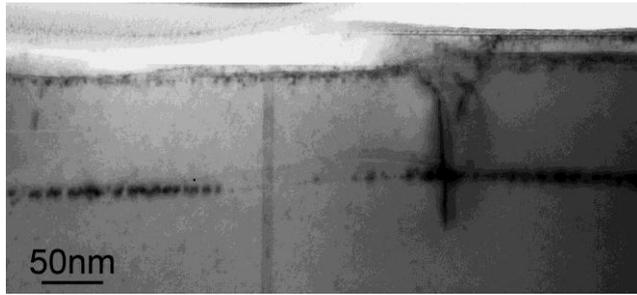


Рисунок 60. ПЭМ изображение скола структуры с одиночной КЯ (с-190).

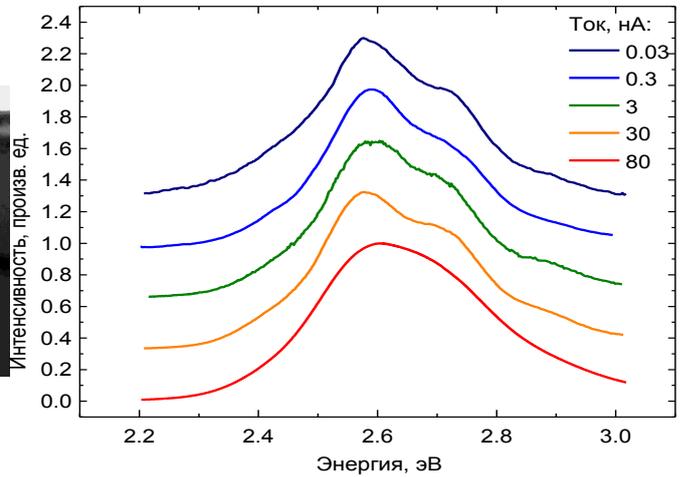


Рисунок 61. Спектры КЛ структуры с одиночной КЯ при различных плотностях возбуждения (с-190).

Влияние фазового распада и флуктуаций состава квантовой ямы на спектры КЛ

Сперва были рассмотрены две крайние ситуации – структура, в которой произошел полный фазовый распад квантовой ямы, и структура, в которой фактически отсутствовал фазовый распад активной области.

В качестве первой крайней ситуации рассматривалась структура с одиночной квантовой ямой InGaN, в которой произошел фазовый распад (Рисунок 60). Активная область структуры состоит из отдельных островков, размер которых значительно меньше 10 нм. В островках наблюдаются флуктуации состава.

Спектр КЛ характеризуется значительной полушириной (~ 330 мэВ) и структурированностью полос (Рисунок 61). При увеличении плотности возбуждения наблюдалось увеличение интенсивности более высокоэнергетических плеч, т.е. поведение спектров КЛ было аналогичным поведению спектров КЛ слоев с фазовым распадом (§3.2).

В качестве структуры с квантовыми ямами, в которой отсутствуют фазовый распад и флуктуации состава, была выбрана структура с пятью КЯ InGaN, выращенная методом MOCVD (см. Рисунок 31). Спектр состоит из одной полосы люминесценции с полушириной ~120 мэВ (Рисунок 62). Видно, что в этой структуре наблюдается синий сдвиг максимума люминесценции при увеличении плотности возбуждения на ~50 мэВ. Спектральное положение максимума КЛ при минимальной

плотности возбуждения совпадает со спектральным положением максимума фотолюминесценции (ФЛ). При этом не наблюдалось заметного увеличения полуширины полосы КЛ при высокой плотности возбуждения, что означает, что сдвиг не связан с переходами с более высоких уровней в КЯ.

Необходимо было убедиться, что в структуре не произошел фазовый распад в квантовых ямах. Для этого использовались данные ПЭМ и РД. Изображение ПЭМ показало, что доля квантовых точек, островков и индий-обогащенных кластеров невелика (Рисунок 63). Однако метод ПЭМ может дать только верхнюю оценку содержания In-обогащенных областей, возникших в слое в результате фазового распада.

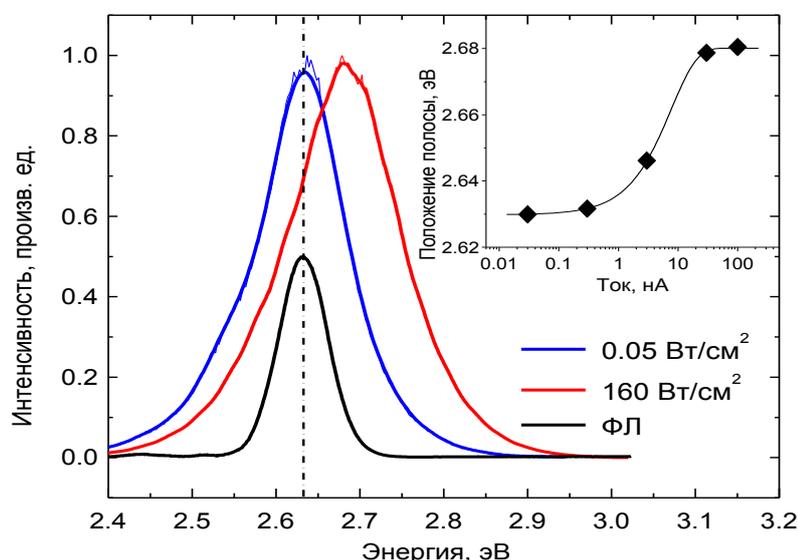


Рисунок 62. Синий сдвиг положения максимума КЛ при увеличении плотности возбуждения (тока пучка), сравнение со спектром фотолюминесценции (ФЛ). На вставке: зависимость положения максимума КЛ от тока пучка.

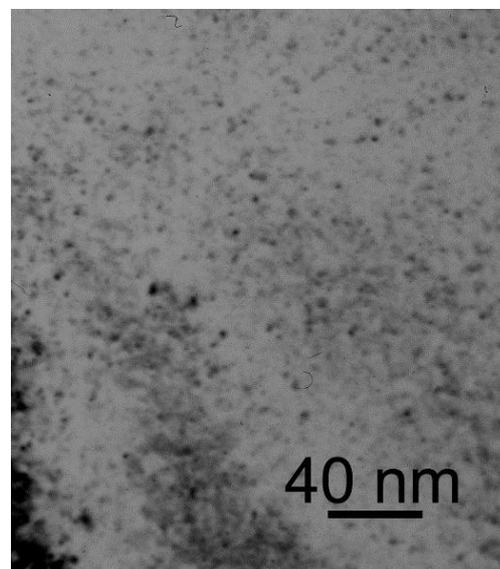


Рисунок 63. Изображение ПЭМ структуры с КЯ (вид сверху, "plain view").

Поэтому были сопоставлены две кривые симметричного (00.2) отражения структуры: экспериментальные данные и кривая, полученная в предположении присутствия квантовых точек или островков в активной области структуры (Рисунок 64). Для получения расчетной кривой слоя с ~10% КТ проводилась следующая операция: суммировались в пропорции 9:1 модельная кривая, наилучшим образом описывающая экспериментальные данные, и кривая, соответствующая объемному слою GaN. Это связано с тем, что объем рассеяния

КТ/островков очень незначителен. Следовательно, можно промоделировать отсутствие контраста в области КТ/островков наличием буферного слоя (GaN) в этой области. Видно, что, если предполагать в модели наличие более 10% КТ в слое, отклонение модели от эксперимента значительное.

Еще одним подтверждением того, что в изучаемой структуре речь шла о наборе квантовых ям, было получено из карты РД (Рисунок 65). Известно, что от массива неупорядоченных квантовых точек в общем случае отсутствует картина дифракции в связи с относительно малым рассеивающим объемом [144]. Однако, если в структуре наблюдается упорядоченный в ростовом направлении массив квантовых точек, то на картине рассеивания появляется дополнительное диффузное рассеяние вблизи пиков сверхструктуры [145]. Полученные экспериментальные данные в исследуемой структуре показали, что в направлении q_x отсутствует уширение рефлексов и дополнительное упорядочивание рефлексов, связанное с формированием массива квантовых точек. Таким образом, можно утверждать, что в пределах экспериментальной чувствительности метода в изучаемой структуре отсутствуют квантовые точки и наблюдаются квантовые ямы, степень релаксации слоев равна нулю.

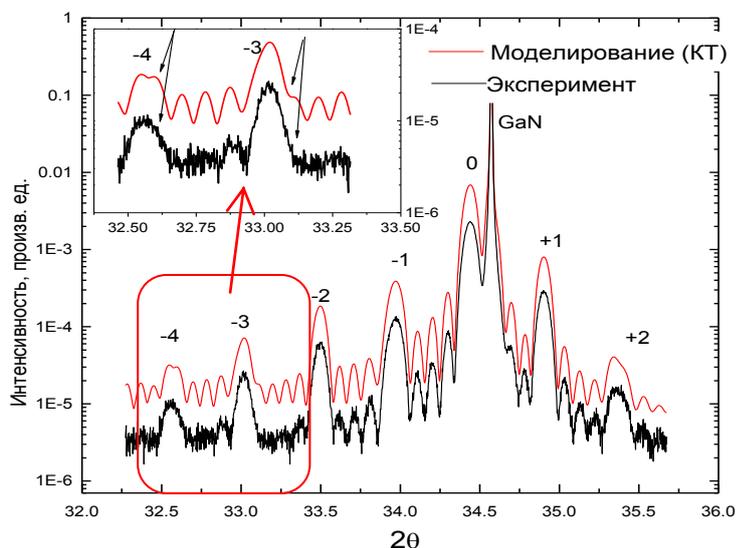


Рисунок 64. Сравнение экспериментальной кривой симметричного (00.2) отражения и модели, в которой предполагается ~10% КТ в структуре. При большей доле КТ отклонение модели от эксперимента значительное.

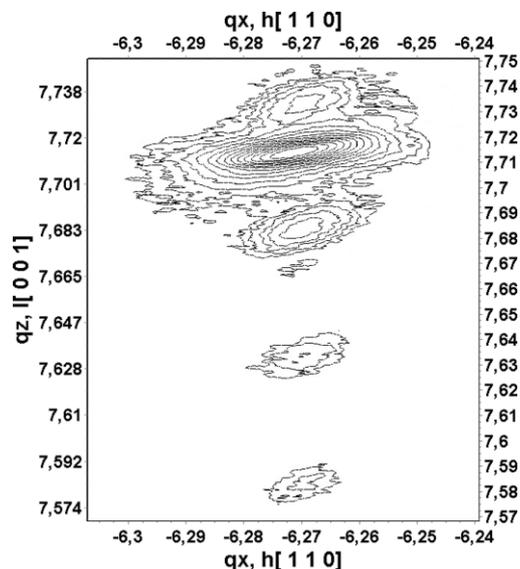


Рисунок 65. Карта распределения интенсивности отражения (11.4) в обратном пространстве.

Таким образом, был сделан следующий вывод. В случае фазового распада КЯ, наличия островков и флуктуаций состава спектры КЛ значительно уширены и структурированы. При изменении плотности возбуждения наблюдается отсутствие спектрального сдвига КЛ и увеличение интенсивности более высокоэнергетических плеч. В случае отсутствия фазового распада, островков и флуктуаций состава в КЯ спектр состоит из одной узкой полосы. При увеличении плотности возбуждения наблюдается синий сдвиг люминесценции. Следовательно, измерения КЛ при различных плотностях возбуждения позволяют определить наличие фазового распада, приводящего к образованию островков и флуктуаций состава в активной области структуры.

Спектры КЛ в структурах с различными электрическими полями

Синий сдвиг люминесценции при увеличении плотности возбуждения в структурах связан с экранированием электрического поля в КЯ. Ниже рассмотрен вопрос влияния электрических полей на спектры КЛ.

Известно, что соединения AlGaN не подвержены фазовому распаду. Поэтому в данном разделе на первом этапе проводился анализ влияния электрических полей на структуры на основе AlGaN, в которых можно было полностью исключить влияние фазового распада на синее смещение спектров КЛ.

Рассматривались две структуры AlGaN (Рисунок 66), выращенные в различных стехиометрических условиях [146]: металл-обогащенные условия привели к двумерному механизму роста слоев в структуре с-597а, а азот-обогащенные условия – к развитой трехмерной морфологии структуры с-586а (Рисунок 67). Как предполагается в работе [146], из-за формирования локализирующего потенциала вследствие усиления спонтанной модуляции состава твердого раствора при трехмерном росте [146] квантово-размерный эффект Штарка в структуре с-586а подавлен.

Состав барьерных слоев контролировался методом РСМА. На обеих структурах были выбраны области, где состав барьерных слоев составлял $x = 0.40 \pm 0.02$.

Сравнивались спектры КЛ двух структур и влияние плотности возбуждения на их поведение (Рисунок 68). В структуре с-586а не наблюдается значительного изменения спектра. В структуре с-597а с планарными интерфейсами заметен сдвиг

спектрального положения максимума люминесценции при изменении плотности возбуждения: при изменении плотности возбуждения в 300 раз сдвиг составляет 30 мэВ. Видно, что при малых плотностях возбуждения (ток пучка менее 1 нА) положение максимума КЛ практически неизменно (3.98 эВ). Увеличение плотности возбуждения приводит к плавному синему спектральному сдвигу положения максимума КЛ. Дальнейшее увеличение плотности возбуждения (ток пучка 100 нА и более) не приводит к изменению спектрального положения максимума КЛ, то есть достигается насыщение синего сдвига положения КЛ. Поэтому было сделано предположение, что сдвиг можно интерпретировать как частичную экранировку пьезоэлектрического поля.

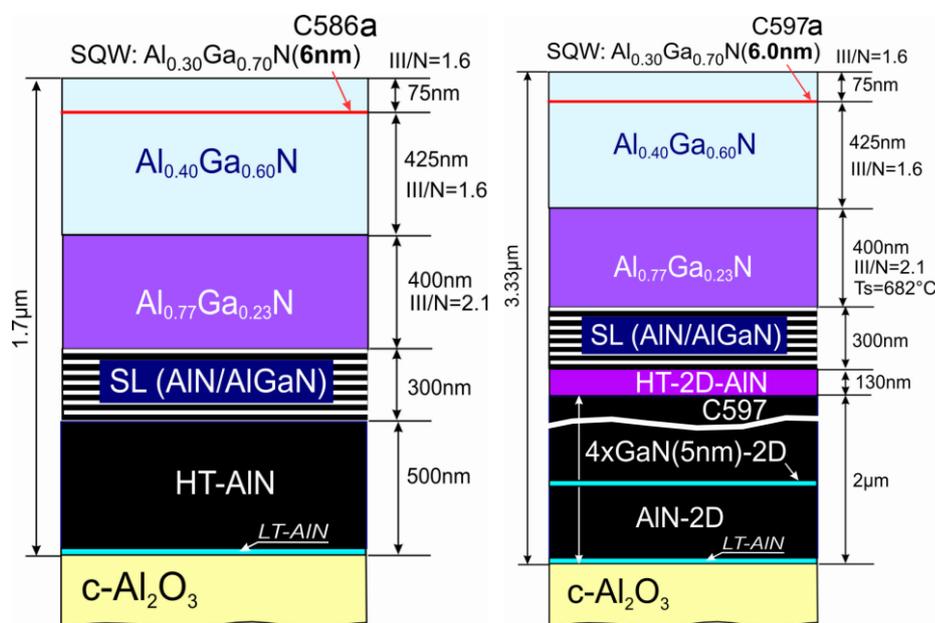


Рисунок 66. Схема структур с-586а и с-597а.

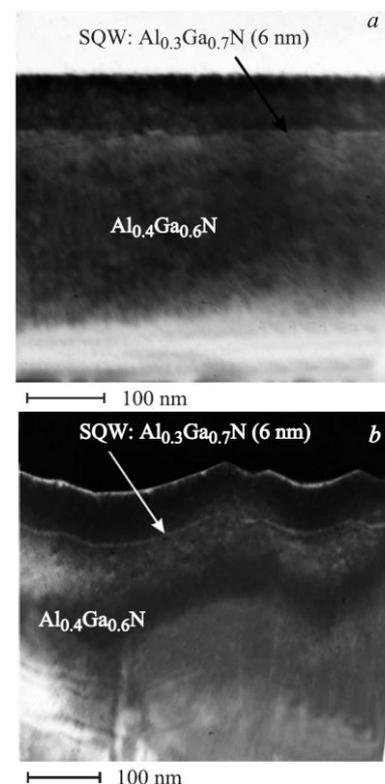


Рисунок 67. ПЭМ изображения сколов структур с-597а (а) и с-586а (b) (из [146]).

Была сделана оценка величины пьезополя в квантовой яме. Как уже упоминалось ранее (см. главу 1), суммарная поляризация складывается из спонтанной поляризации и пьезоэлектрической поляризации, причем вектор спонтанной и пьезоэлектрической поляризации в случае напряженной ямы антипараллельны.

Спонтанная поляризация для тройных соединений рассчитывалась в соответствии с параметрами загиба из работы [11].

Для структуры с-597а было получено значение электрического поля в квантовой яме ~ 1.0 МВ/см, плотность заряда на интерфейсе составляет $1.1 \cdot 10^{-6}$ Кл·см⁻², что соответствует двумерной концентрации заряда $6 \cdot 10^{12}$ см⁻².

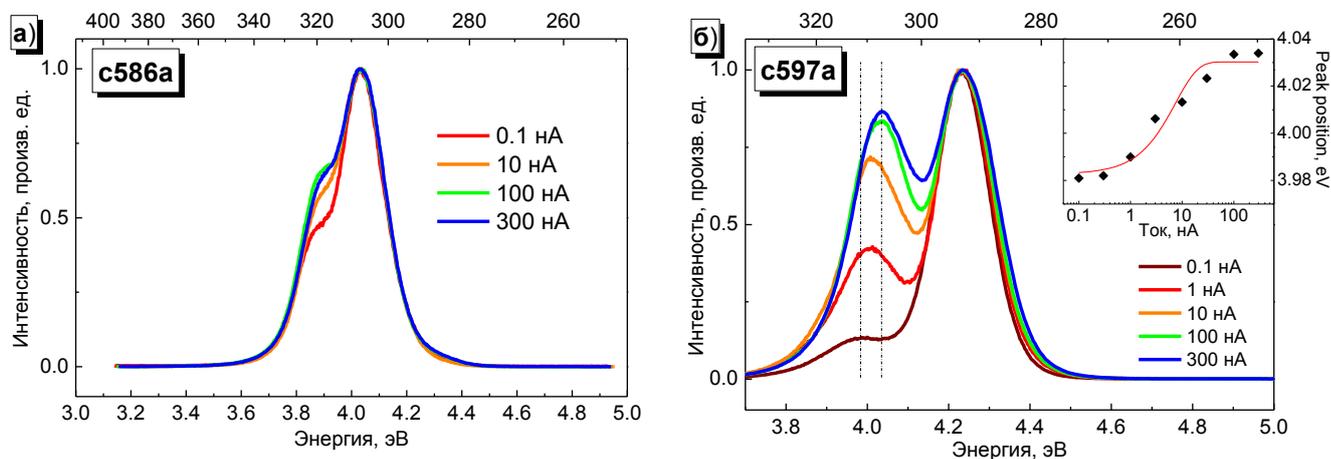


Рисунок 68. Спектры КЛ структур при различной плотности возбуждения при 300 К: а) с-586а; б) с-597а. На вставке: сдвиг максимума положения КЛ при увеличении плотности возбуждения в структуре с-597а.

Сравнивая положение полос КЛ КЯ при большой плотности накачки видно, что их положения в двух структурах идентичны (4.03 эВ). Как упоминалось выше, в структуре с-586а квантово-размерный эффект Штарка подавлен. Следовательно, можно предположить, что положение КЛ КЯ в структуре с-586а соответствует случаю, когда за счет большого количества носителей заряда пьезоэлектрическое поле экранировано. Из этого оценим, каково должно быть электрическое поле в структуре при малой плотности возбуждения, чтобы наблюдался красный сдвиг на величину 50 мэВ.

Был сделан расчет уровней размерного квантования в яме (Рисунок 69). Для этого вначале определялось положение уровня Ферми путем решения уравнения электронейтральности. После этого строилась зонная структура, на основании которой из уравнения Шредингера находились энергетические положения нескольких первых уровней для электронов и дырок [147]. Уровни размерного квантования находились в двух предположениях.

В первом случае находились уровни размерного квантования в яме без учета наличия спонтанной и пьезоэлектрической поляризации. Согласно расчетам для структуры $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}/\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{N}$ энергия основного перехода составляет 4.03 эВ.

Во втором случае решалась обратная задача: подбиралось такое электрическое поле в квантовой яме, чтобы величина Штарковского сдвига основного уровня составляла 50 мэВ, то есть энергия основного перехода для структуры $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}/\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{N}$ составляла 3.98 эВ. Согласно расчетам величина пьезополя составляет $0.6 \div 0.7$ МВ/см.

Из расчетов видно, что рассчитанные величины пьезополей отличаются почти в два раза. Известно, что первый расчет дает завышенное значение величины электрического поля, так как не учитывается экранировка заряженными примесями и свободными носителями заряда. Более того, решение Шредингера для дырок при такой величине электрического поля уже не дает уровня размерного квантования в КЯ. Поэтому второй расчет дает более правдоподобную величину электрического поля в КЯ. Эта величина хорошо согласуется с величиной электрического поля, рассчитанного методом матриц переноса (0.69 МВ/см) [146].

Аналогичные расчеты были сделаны для структуры с КЯ InGaN (см. выше, Рисунок 62). Расчет зонной структуры и уровней размерного квантования носителей заряда в яме показали, что наблюдаемому сдвигу КЛ соответствует пьезополе 1.35 МВ/см. Причиной синего сдвига положения КЛ при увеличении плотности возбуждения (в случае отсутствия фазового распада КЯ) также являются электрические поля.

Как уже упоминалось ранее, при уменьшении плотности возбуждения наблюдается насыщение красного сдвига люминесценции. Также спектральное положение полосы КЛ совпадает со спектральным положением полосы ФЛ. Это дает основание предположить, что минимальная плотность электронного пучка значительно меньше концентрации заряженных примесей. И в самом деле, при минимальном токе пучка (0.03 нА) создаваемая концентрация носителей заряда

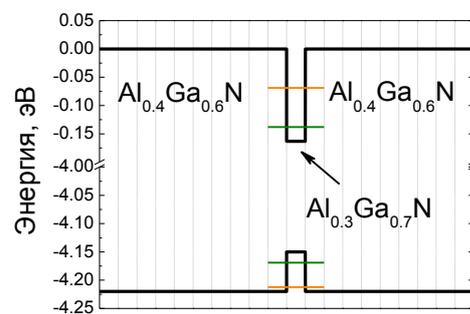


Рисунок 69. Уровни электронов и дырок в структурах с-586 и с-597 без учета пьезополей.

составляет не более $2.4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, что приблизительно соответствует двумерной концентрации $\sim 10^9 \text{ см}^{-2}$. Это на 4 порядка меньше чем расчетная плотность заряда на интерфейсе. Таким образом, основной причиной несоответствия расчетного и экспериментального сдвига КЛ является наличие заряженных примесей на интерфейсе.

Таким образом, анализ вида спектров КЛ при различной плотности возбуждения позволяет определить наличие флуктуаций состава, фазового распада и формирования островков в активной области светодиодной или лазерной структуры. В случае если фазового распада нет, то величина сдвига КЛ при изменении плотности возбуждения позволяет оценить величину электрического поля.

Важно отметить, что для оценки величины электрического поля необходимо знать состав КЯ с достаточно высокой точностью для расчета зонной структуры. В этих ситуациях использовалась разработанная методика РСМА по определению состава одиночных и множественных КЯ.

Выводы к главе 3

Обнаружено, что при увеличении толщины слоя InGaN происходит образование градиента концентрации индия в ростовом направлении. Этот процесс сопровождается формированием In-обогащенных областей в области градиента концентрации, определяющих вид катодолюминесцентных спектров. Обнаружено, что в исследуемых слоях неравномерное распределение концентрации индия в ростовом направлении сопровождается когерентным ростом слоя по отношению к буферному слою GaN.

При значительном превышении критической толщины происходит частичная упругая релаксация с образованием крупных блоков. При этом сохраняется неоднородность состава в ростовом направлении. Дальнейшее увеличение концентрации индия или толщины слоя приводит к окончательной релаксации упругих напряжений, полному фазовому распаду и образованию отдельных In-обогащенных фаз.

Предложен способ определения степени фазового распада методами РСМА-КЛ. Данная методика позволяет определять неоднородность вхождения индия в

ростом направлении в приповерхностных слоях толщиной от 20 нм и более. Предложенный метод позволяет исследовать зависимость люминесцентных характеристик от неоднородности состава с высоким пространственным разрешением. Измерена величина приповерхностного обогащения индием в слоях толщиной 100 ÷ 200 нм.

Изучено влияние пьезополей на спектры катодолюминесценции в лазерных и светодиодных гетероструктурах. Продемонстрировано, что отсутствие сдвига полосы катодолюминесценции квантовой ямы при увеличении плотности возбуждения свидетельствует о наличии флуктуаций состава и фазовом распаде активной области. Показано, что сдвиг полосы КЛ при увеличении плотности возбуждения связан с экранированием электрического поля в квантовой яме носителями заряда и уменьшением квантово-размерного эффекта Штарка. Предложен способ оценки величины пьезополя в структурах по измерениям спектров катодолюминесценции при различных плотностях возбуждения.

Глава 4. Медленное изменение люминесценции нитридов при непрерывном облучении электронным пучком

Как упоминалось в главе 1, в нитридах существуют особенности люминесценции, которые изучены недостаточно. Данная глава посвящена изучению длительного изменения люминесценции во времени при непрерывном возбуждении. Речь идет о процессах с характерными временами единицы-десятки минут. Аналогичные процессы наблюдались ранее в других материалах (таких как GaAs или Si) [148, 149]. Как уже обсуждалось выше, работ, посвященных изучению этого явления в нитридах, на данный момент существует немного, а трактовка механизма различна и зачастую противоречива. Изучение этого процесса позволит продвинуться в понимании процессов деградации оптоэлектронных устройств на основе III-N.

§4.1 Объемные слои

Исследуемые образцы

В работе исследовались образцы, выращенные различными методами (молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией азота РА МВЕ, МОС-гидридной эпитаксией МОСVD и хлоридно-гидридной газофазной эпитаксии HVPE). Все образцы были выращены на сапфире ($c\text{-Al}_2\text{O}_3$). Образцы можно разделить на две группы: объемные слои GaN толщиной несколько микрон и гетероструктуры с квантовыми ямами (КЯ) AlGaN или InGaN в качестве активной области. В данном параграфе речь пойдет об изучении объемных слоев.

Измерения спектров катодолюминесценции (КЛ) проводились при следующих экспериментальных условиях: энергия электронного пучка $1 \div 35$ кэВ, температура $77 \div 300$ К, ток электронного пучка $0.1 \div 500$ нА, плотность возбуждения варьировалась от 10^{-7} нА/мкм² до 10 нА/мкм².

Наблюдаемое явление – общие характеристики

Изменение интенсивности КЛ при непрерывном облучении электронным пучком наблюдалось на различных светодиодных структурах AlInGaN (Рисунок 70). Во всех светодиодных структурах, как правило, сверху находился слой GaN р-типа. Известно, что облучение электронным пучком может приводить к активации комплексов Mg-H в р-GaN [150, 151], приводящей к возрастанию интенсивности

люминесценции. Чтобы разделить эти факторы, на первом этапе исследования было решено изучать нелегированные объемные слои GaN.

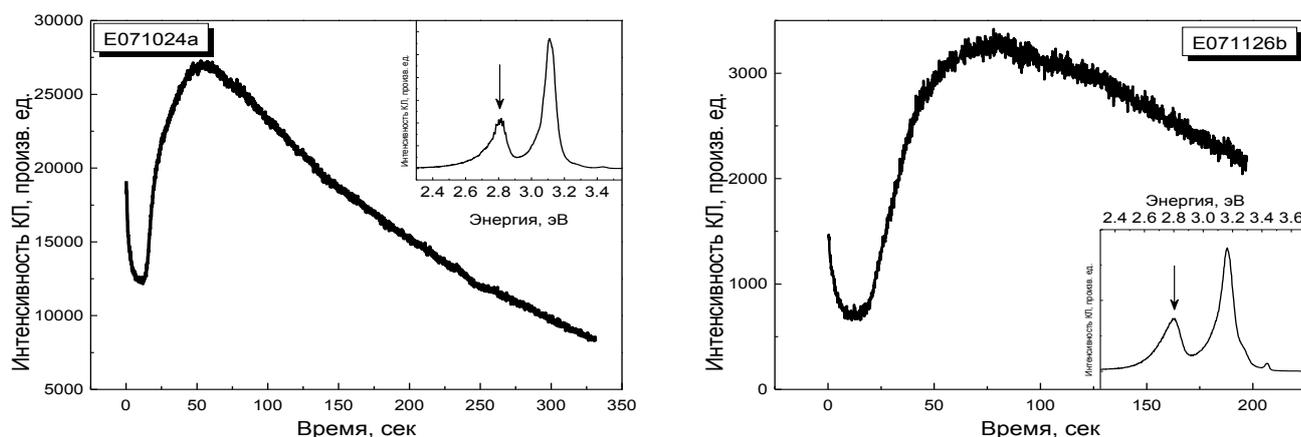


Рисунок 70. Длительное изменение интенсивности КЛ КЯ светодиодных гетероструктур AlInGaN в процессе стационарного облучения электронным пучком. На вставке – спектр КЛ структуры, стрелкой обозначена полоса КЛ КЯ.

Во всех слоях наблюдалось изменение интенсивности КЛ как переходов, связанных с переходом зона-зона (3.4 эВ), так и с "желтой" полосой люминесценции (2.2 эВ) (Рисунок 71, а). "Желтая" полоса люминесценции в GaN связана с переходом из зоны проводимости или мелкого донора на глубокий акцептор [97]. В роли глубокого акцептора предполагается вакансия галлия V_{Ga} или ее комплекс с кислородом $V_{Ga}O_N$ [97]. Важно, то увеличение интенсивности наблюдалось в структурах, выращенных различными методами (Рисунок 71, б)

Типичные характерные времена изменения люминесценции составляют десятки-сотни секунд и вплоть до нескольких минут. Процессы, наблюдаемые под воздействием электронного пучка, можно разделить на два явления: увеличение интенсивности ("разгорание") и уменьшение интенсивности ("тушение"). Как было показано в §2.5, тушение люминесценции, вероятно, связано с осаждением пленки из остаточной атмосферы в связи с использованием диффузионного насоса для поддержания вакуума в камере. В дальнейшем изучается процесс разгорания интенсивности.

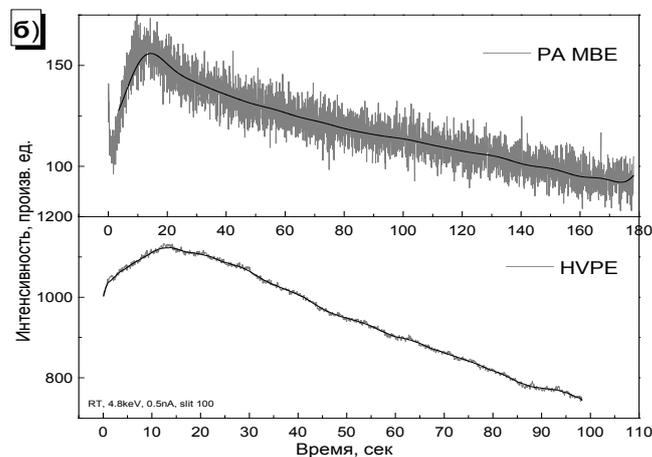
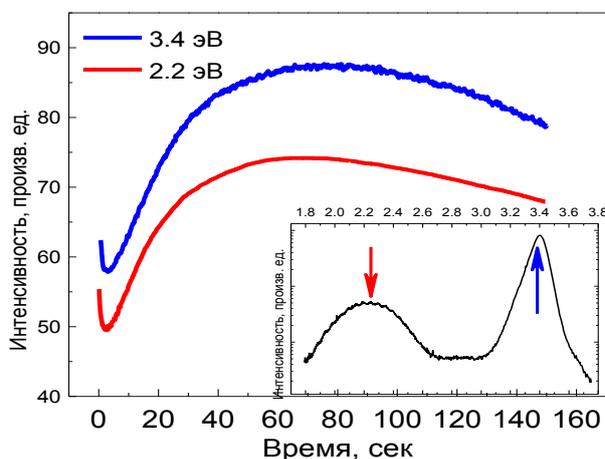


Рисунок 71. а) Длительное изменение интенсивности КЛ в процессе стационарного облучения электронным пучком двух различных полос катодоллюминесценции: перехода зона-зона (3.4 эВ) и "желтой" полосы (2.2 эВ). На вставке – спектр КЛ слоя GaN (выращен методом MOCVD).

б) В слоях, выращенных методами PA MBE и HVPE, наблюдается аналогичное изменение интенсивности КЛ полосы 3.4 эВ при непрерывном облучении.

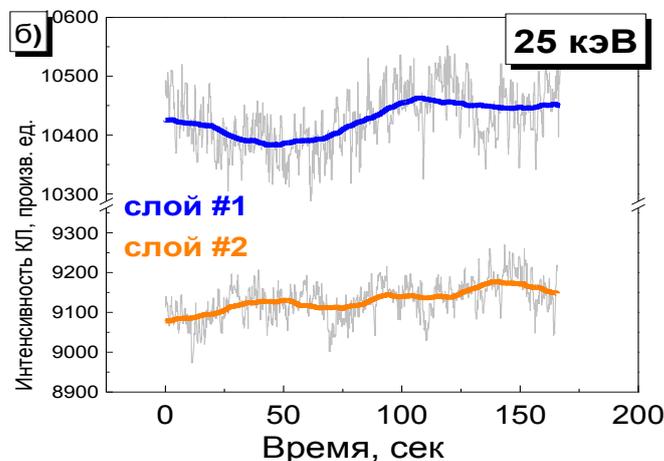
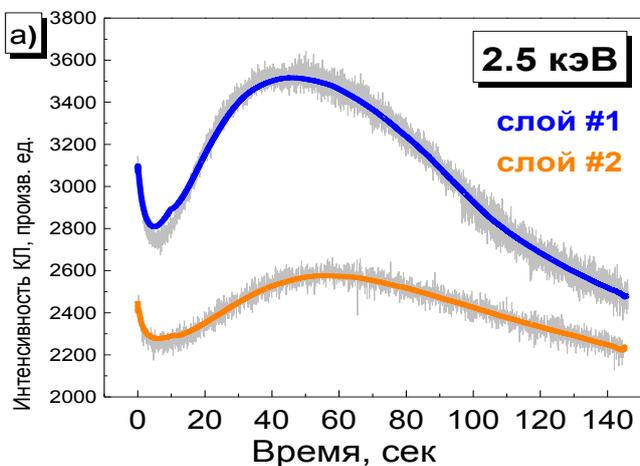


Рисунок 72. Сравнение изменения интенсивности полосы 3.4 эВ при непрерывном облучении электронным пучком при различных энергиях электронного пучка. а) При малых энергиях электронного зонда (то есть малых глубинах проникновения электронного пучка) наблюдается немонотонная временная зависимость КЛ. б) При больших энергиях электронного пучка интенсивность КЛ этого перехода не зависит от времени.

Поведение интенсивности КЛ зависит от условий облучения электронным пучком. Во-первых, явление разгорания наблюдалось только при малых энергиях электронного пучка (1 ÷ 5 кэВ, Рисунок 72, а). При увеличении энергии электронного пучка во всех слоях поведение КЛ было одинаковым – очень медленное тушение КЛ (Рисунок 72, б). Необходимо отметить, что от энергии электронного пучка зависит глубина проникновения электронов: чем выше энергия налетающих электронов, тем больше глубина. При энергиях электронного пучка от 1 кэВ до 5 кэВ основная часть электронов (90%) теряет свою энергию на глубине от 15 нм до 100 нм [152]. Поэтому можно сделать вывод, что если процесс увеличения

интенсивности наблюдался только при малых энергиях электронного пучка, то этот эффект связан с верхним слоем образца толщиной около 50 нм.

При увеличении тока электронного пучка все наблюдаемые процессы протекали быстрее. При очень малых значениях плотностей тока (менее 1 нА) и слабом сигнале было сложно выделить изменяющуюся составляющую сигнала на уровне шума, но, предположительно, у процесса отсутствует пороговое значение плотности тока.

При понижении температуры до 77 К наблюдался еще более сложный процесс изменения интенсивности КЛ от времени (Рисунок 73). Можно выделить два процесса разгорания интенсивности. Видно, что поведение интенсивности КЛ для полос 3.4 эВ и 2.2 эВ одинаковое со схожими временами.

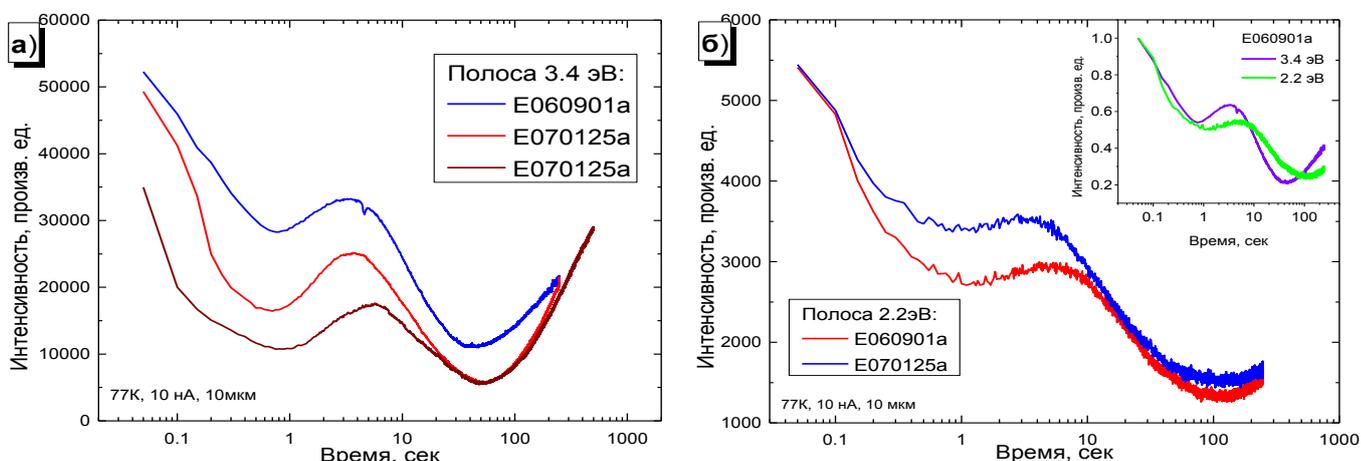


Рисунок 73. Сравнение изменения интенсивности полосы 3.4 эВ (а) и 2.2 эВ (б) при непрерывном облучении электронным пучком при 77 К для двух слоев GaN. На вставке: сравнение зависимостей временных интенсивностей при непрерывном облучении электронным пучком для одного слоя и разных полос КЛ (кривые нормированы на максимум).

Также можно отметить, что через 10 минут после прекращения облучения интенсивность не восстанавливалась до первоначального уровня.

§4.2 Гетероструктуры

Как уже было замечено в §4.1, так как в объемных слоях разгорание интенсивности люминесценции наблюдается только при малых энергиях электронного пучка, то есть при возбуждении поверхностного слоя толщиной не более 50 нм, то было сделано предположение, что эффект увеличения интенсивности люминесценции связан с поверхностью. Поэтому была поставлена

задача определить, наблюдается ли нестабильность люминесценции в слоях, расположенных на глубине. Таким образом, это дало возможность выяснить, влияют ли интерфейсы аналогичным образом на нестабильность КЛ.

Исследуемые образцы

Для выяснения влияния интерфейсов была детально изучена серия гетероструктур с различным дизайном. В качестве слоя, для которого изучался процесс стабильности люминесценции, была выбрана квантовая яма. Квантовая яма в структурах располагалась на глубине 75 нм и более. В дальнейшем приведены типичные результаты. Приведенные данные получены на структурах AlGaN (Рисунок 74).

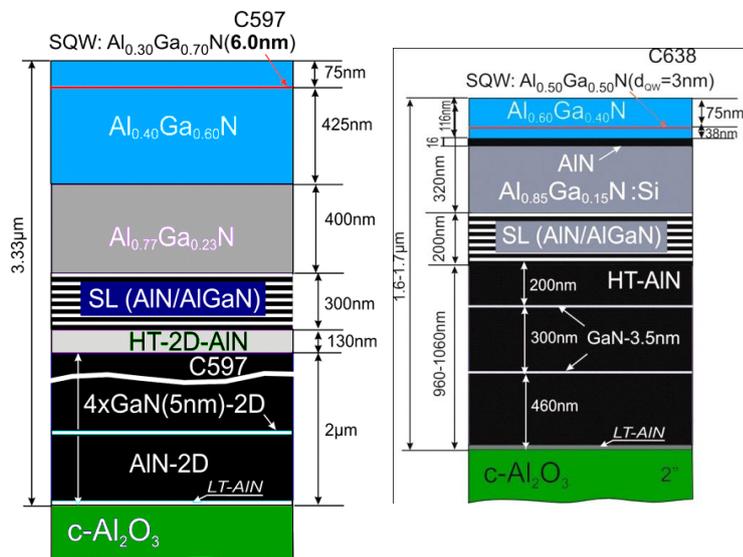


Рисунок 74. Примеры исследуемых структур

Транспорт носителей заряда в структурах

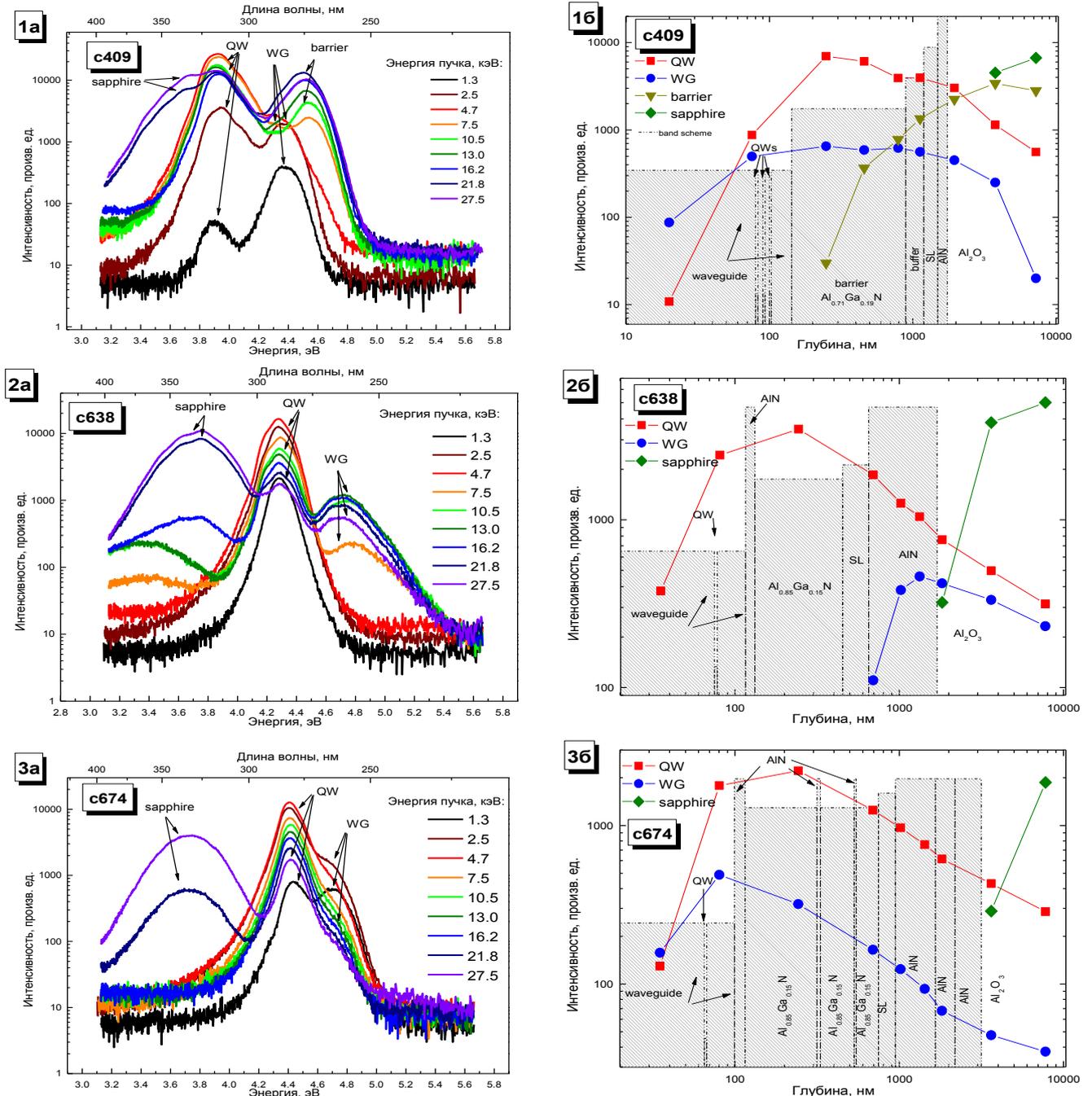
На всех структурах были получены спектры КЛ, проводилась дополнительная характеристика методами просвечивающей электронной микроскопии, РЭМ, РД и др. Ниже приведены подробные результаты для различных пяти структур: с-409, с-586, с-597, с-638, с-674.

Для сравнения транспортных свойств структур использовалась методика определения области транспорта носителей заряда, описанная в §2.3. Для этого были получены спектры катодолюминесценции при различных энергиях электронного пучка (Рисунок 75). Для каждой структуры построены зависимости всех полос КЛ – КЯ (QW), волновода (WG), буферного слоя (buffer) и полосы, связанной с собственными дефектами в подложке Al₂O₃ (sapphire). При построении зависимости интенсивности КЛ от глубины проникновения пучка для наглядности по оси абсцисс откладывалась максимальная глубина проникновения электронов при данной энергии электронного пучка (Рисунок 75, правый столбец). Также на этих графиках схематично представлена схема гетероструктуры.

Заметна существенная разница между полученными зависимостями интенсивности от энергии электронного пучка. Условно можно разделить структуры на две группы: первая группа – это структуры с-409, с-638 и с-674; а вторая – с-586 и с-597.

В первой группе структур при большинстве значений энергии электронного пучка доминирует люминесценция квантовой ямы. Люминесценция волновода существенно менее интенсивная и проявляется, как правило, при больших значениях энергии. Полоса люминесценции, связанная с излучением квантовой ямы, присутствует в спектре даже при малых энергиях пучка (1.3 ÷ 2.5 кэВ).

1-я группа структур (с-409, с-638, с-674)



2-я группа структур (с-586, с-597)

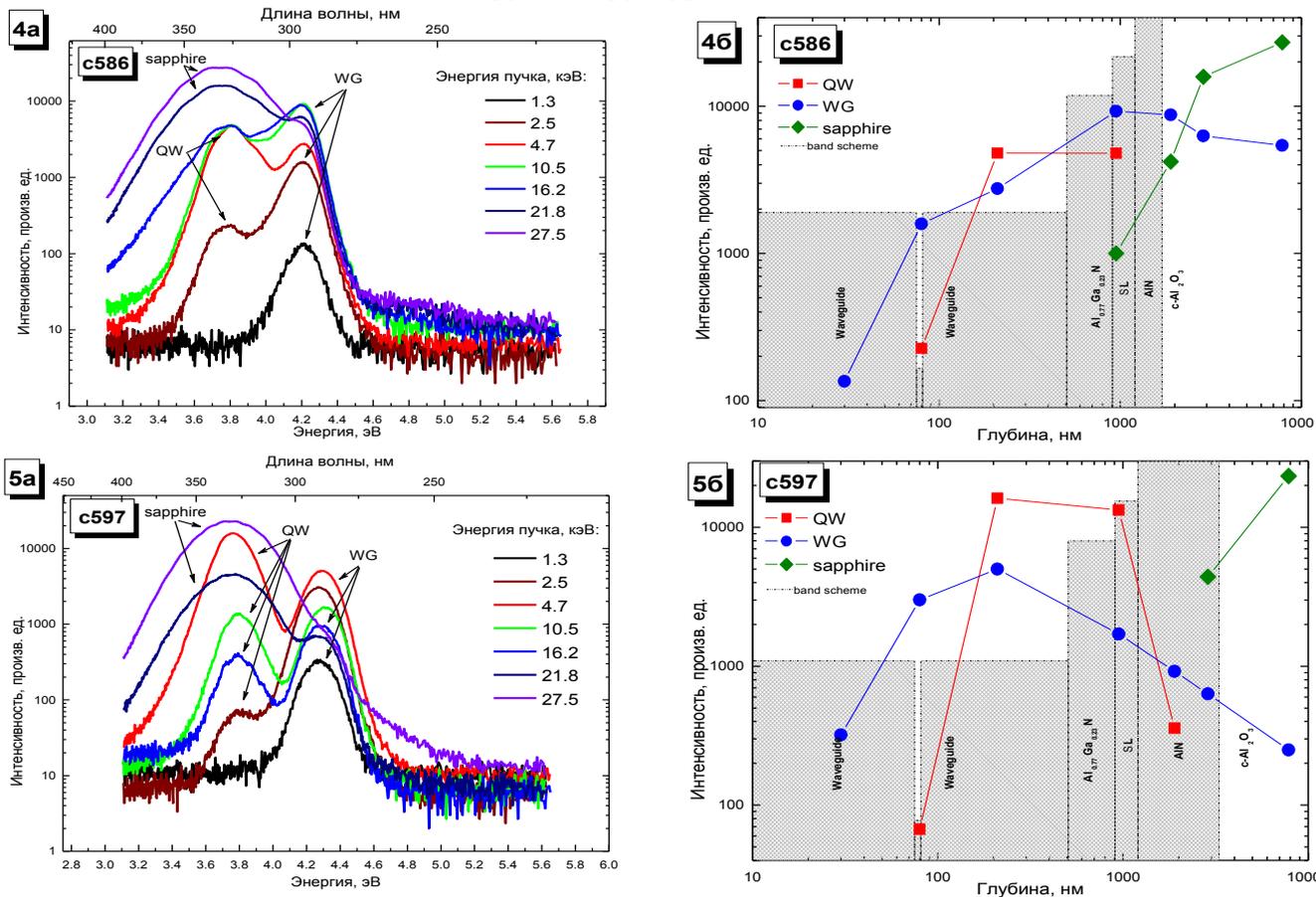


Рисунок 75. К определению области транспорта носителей заряда: а) спектры КЛ при различных энергиях электронного пучка; б) зависимости интенсивности КЛ полос от максимальной глубины проникновения электронов.

В то же время во второй группе структур люминесценция КЯ присутствует в спектрах лишь в узком диапазоне энергий электронного пучка. При этом минимальная энергия электронного пучка, при которой в спектре появляется КЛ КЯ, соответствует глубине, при которой электроны уже тормозятся внутри области квантовой ямы (Рисунок 75). Интенсивность полос КЛ волновода и буферных слоев в этих структурах существенно выше. Следовательно, можно сделать вывод, что в этих структурах транспорт носителей заряда подавлен.

Для исследуемых структур была сделана оценка размеров области транспорта носителей заряда согласно описанной выше методике (Рисунок 76). Из условия наилучшего совпадения экспериментальных данных с моделированием были найдены значения размеров области транспорта носителей заряда (Таблица 11).

Из сравнения рассчитанных значений эффективных диффузионных длин видно, что в первой группе образцов транспорт носителей происходит преимущественно в

верхней части волновода. Из нижней части структуры носители заряда практически не диффундируют в область квантовой ямы.

Таблица 11. Параметры AlGaIn гетероструктур и результаты моделирования.

#	Глубина залегания КЯ (x_1), нм	Толщина КЯ (x_2-x_1), нм	Область транспорта носителей заряда, нм		Концентрация дислокаций, см^{-2}	Порог лазерной генерации, $\text{Вт}/\text{см}^2$
			d_1	d_2		
c-409	80	3.1 (3 КЯ)	40 ± 5	10 ± 5	$1.6 \cdot 10^{10}$	1 000
c-638	75	3	90 ± 5	5 ± 5	$1 \cdot 10^8$	800
c-674	75	2.25	60 ± 5	5 ± 5	$8 \cdot 10^8$	940
c-586	75	6	—	—	$10^9 \div 10^{10}$	—
c-597	75	6	—	—	$10^9 \div 10^{10}$	—

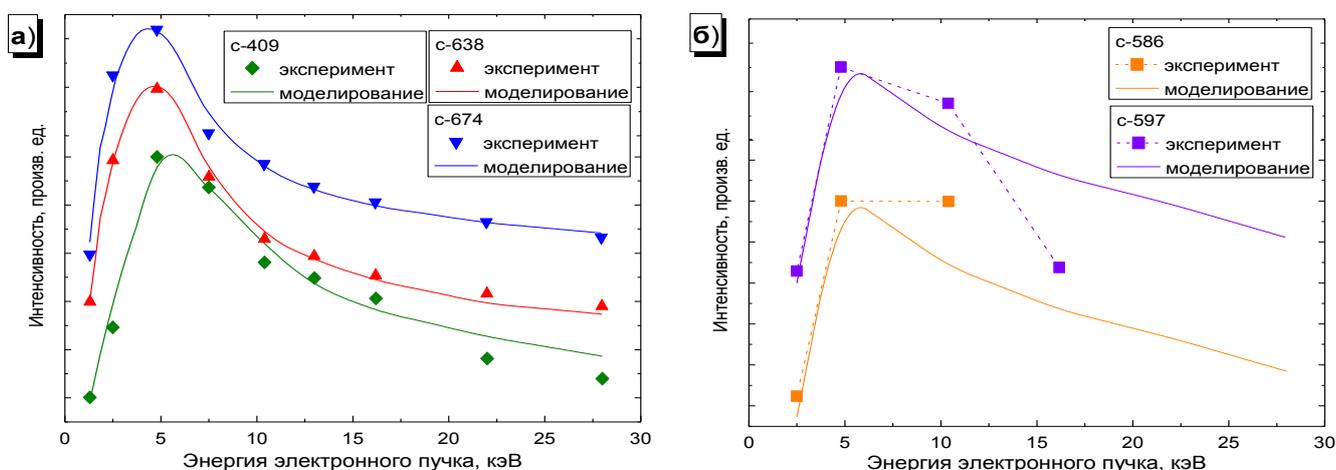


Рисунок 76. Результаты моделирования для первой (а) и второй (б) группы структур. Для второй группы структур показаны результаты моделирования в предположении отсутствия транспорта носителей заряда.

Во второй группе структур видно сильное расхождение экспериментальных данных с моделью (Рисунок 76). Для этой группы структур представлены модельные кривые в предположении отсутствия транспорта носителей заряда. То есть, показана зависимость интенсивности КЛ от энергии электронного пучка в предположении, что вклад в люминесценцию дают только те электронно-дырочные пары, которые были сгенерированы непосредственно в области КЯ. В случае если бы в структуре был бы подавлен транспорт носителей заряда из-за наличия большого количества центров безызлучательной рекомбинации в слоях, наблюдаемая зависимость интенсивности КЛ от энергии электронного пучка имела бы вид, близкий к указанной зависимости. Но даже такая модель не коррелирует с экспериментальными данными. Из этого было сделано следующее предположение:

возможно, на интерфейсе квантовая яма – волновод существуют центры захвата носителей заряда. В таком случае при малых энергиях электронного пучка за счёт большого количества генерируемых носителей заряда удастся "насытить" эти центры захвата, и в спектрах проявляется люминесценция КЯ. С увеличением энергии электронного пучка доля электронов доля носителей заряда, генерируемых в области КЯ, уменьшается, и значительная доля носителей заряда оказывается захвачена ловушками.

Из этого было сделано предположение, что во второй группе структур происходит захват носителей заряда на ловушечные состояния и центры безызлучательной рекомбинации, находящиеся на интерфейсе квантовая яма – волновод.

Надо отметить, что на всех структурах первой группы была получена лазерная генерация [153]. Это согласуется с приведенными выше результатами катодоллюминесценции и оценками области транспорта носителей заряда. В структурах второй группы лазерная генерация не могла наблюдаться, так как ширина КЯ составляла 6 нм. Но и в других изучаемых структурах с меньшей толщиной КЯ (2-3 нм) наблюдалась корреляция между подавлением транспорта носителей заряда по данным КЛ и отсутствием лазерной генерации.

Корреляция между транспортными свойствами гетероструктур и временными зависимостями КЛ

Для этих двух серий структур были изучены временные зависимости КЛ. Видно также сильное различие в приведенных зависимостях (Рисунок 77). В структурах первой группы наблюдается монотонное падение интенсивности КЛ в процессе стационарного облучения электронным пучком, которое, как было показано выше, связано с осаждением пленки из остаточной атмосферы вакуума. В структурах второй группы наоборот: наблюдается значительное возрастание интенсивности КЛ.

Влияние поверхностных состояний на квантовую яму, расположенную на глубине 75 нм и более, пренебрежимо мало. Более того, поведение КЛ волноводов всегда характеризовалось монотонным падением интенсивности. Важно отметить, что описанное поведение КЛ было типичным для ряда других гетероструктур AlInGaN с различным дизайном. Во всех структурах, характеризовавшихся малой

эффективной диффузионной длиной носителей заряда и низким качеством интерфейсов, наблюдалось возрастание интенсивности КЛ под воздействием стационарного облучения электронным пучком. Поэтому нами был сделан вывод, что причина разгорания интенсивности связана с состояниями дефектов на интерфейсе волновод-квантовая яма.

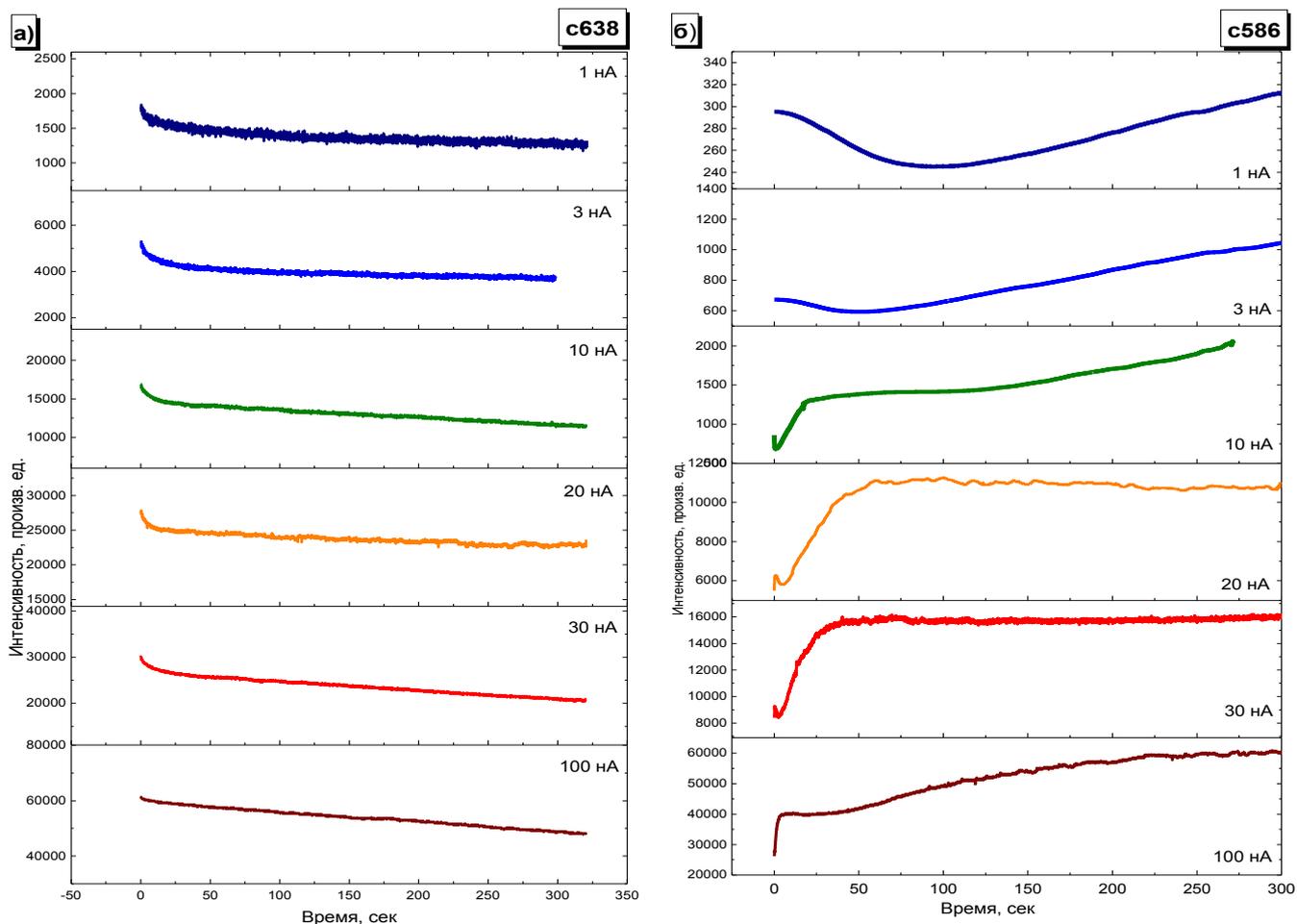


Рисунок 77. Временные зависимости КЛ для структур: а) с-638; б) с-586.

Как видно из приведенных выше результатов (Таблица 11), концентрация прорастающих дислокаций не оказывает определяющего влияния на временные зависимости КЛ при непрерывном облучении электронным пучком. Например, в структурах с-409, с-586 и с-597 концентрация дислокаций в активной области очень близкая, но поведение КЛ принципиально различается. Поэтому можно сделать вывод, что прорастающие дислокации не являются основной причиной наблюдаемого явления.

§4.3 Природа явления разгорания люминесценции и эффект памяти

Природа эффекта

Как было показано выше, эффект связан с поверхностью (объемные слои) или интерфейсами в многослойных структурах.

Возрастание интенсивности КЛ не может быть объяснено формированием дефектов под электронным пучком. Как правило, формирование дефектов приводит к падению эффективности излучательной рекомбинации или появлению новых полос, связанных с люминесценцией дефектов. Более того, увеличение энергии электронного пучка должно приводить к более быстрому образованию дефектов. В наблюдаемом случае наоборот: увеличение энергии электронного пучка приводит к уменьшению наблюдаемого эффекта.

Диффузия центров безызлучательной рекомбинации или примесей также происходит более эффективно при больших энергиях пучка, или же не зависит от энергии электронного пучка в принципе.

Маловероятно, чтобы наблюдаемый эффект увеличения интенсивности КЛ был связан с отжигом дефектов. Температура перегрева при типичных условиях составляет порядка 10 градусов [136], что недостаточно для отжига.

В связи с вышесказанным был сделан вывод, что наиболее вероятный механизм увеличения интенсивности КЛ связан с формированием метастабильных состояний на поверхности или интерфейсах. Такие метастабильные состояния могут приводить к медленным изменениям интенсивности КЛ (см. главу 1). Если носители заряда захватываются на эти состояния, и энергия активации этих уровней достаточной высока, то носители могут быть захвачены на такие уровни на продолжительное время даже при комнатной температуре. Как было показано в объемных слоях GaN, восстановление интенсивности не происходило за 10 минут при комнатной температуре.

По сути, этот процесс аналогичен процессам в кристаллофосфорах, в которых под действием излучения образуются свободные носители заряда (электроны и дырки), локализующиеся на электронно-дырочных центрах захвата (ловушках) и удерживающиеся в них длительное время. (принцип, аналогичный принципу работы термолюминесцентных дозиметров бета и гамма излучения).

Надо отметить, что все изучаемые структуры характеризовались стабильностью люминесценции при фотовозбуждении. Следовательно, можно сделать вывод, что сечение захвата электронов ловушками не пренебрежимо мало только при достаточно высокой энергии носителей заряда. Известно, что в процессе генерации электронно-дырочных пар в нитридах основные потери первичного электронного пучка составляют ~ 20 эВ (Рисунок 22), то есть в твердом теле образуются электронно-дырочные пары с достаточно большой энергией, которые в дальнейшем термализуются. Из этого можно сделать следующий вывод. В случае, например, диффузии термализованных носителей заряда к ловушкам, захват носителей на ловушки будет происходить значительно менее эффективно, чем при прямом возбуждении электронным пучком.

Если предположить, что захват носителей заряда происходит на интерфейсе между квантовой ямой и волноводом, то можно ожидать, что этот процесс влияет на спектральные свойства образца еще и другим образом. Хорошо известно, что нитриды характеризуются сильными пьезоэлектрическими полями. Если заряд захватывается на интерфейсе, то пьезоэлектрическое поле внутри квантовой ямы может быть частично экранировано. Экранирование поля приводит к увеличению интенсивности люминесценции квантовой ямы и синему спектральному сдвигу положения максимума люминесценции [108].

Эффект памяти и влияние пьезополей

Для проверки гипотезы, что электрический заряд захватывается на интерфейсе в гетероструктуре, был сделан следующий эксперимент.

Рассматривались три структуры с различными пьезополями: с-586, с-638 и с5QW. Из проведенных ранее измерений КЛ (см. главу 4) было выявлено, что в структурах с-586 и с-638 достаточно слабые пьезоэлектрические поля, поэтому также исследовалась InGaN структура с-05Q, которая характеризовалась значительными пьезоэлектрическими полями (~ 1.35 МВ/см). Как показали исследования, в образце с-05Q также наблюдалось увеличение интенсивности КЛ квантовой ямы при непрерывном облучении электронным пучком (см. Рисунок 79). Это дало основания предположить, что в структуре с-586 также присутствуют электронные ловушки на интерфейсах.

Структуры облучались в течение 30 минут электронным пучком диаметром 100 мкм, ток пучка был равен 100 нА. Потом поверхность образцов очищалась от углеродной пленки этанолом, и образцы оставались в вакуумной камере при комнатной температуре на сутки. После этого проводилось сравнение спектров КЛ, полученных в облученной и необлученной областях в щадящем режиме (ток электронного пучка составлял 1 нА, диаметр 10 мкм). Далее проводилось сравнение спектров (Рисунок 78). Спектры КЛ, полученные на образце с-638, идентичны. Как упоминалось ранее, на этом образце не наблюдалось увеличение интенсивности КЛ при непрерывном облучении, и, следовательно, на интерфейсах отсутствуют ловушки носителей заряда.

Наоборот, в структурах с-586 и с-05Q наблюдалось увеличение интенсивности КЛ, то есть предполагается, что присутствуют ловушки на интерфейсах. На образце с-586 заметно слабое увеличение интенсивности КЛ и незначительный синий сдвиг положения полосы КЛ КЯ в облученной области. В спектрах структуры с-05Q заметен более сильный синий сдвиг люминесценции и значительное увеличение интенсивности люминесценции в облученной области. Это подтвердило предположение, что носители заряда захватываются на интерфейсы КЯ и волновода, образуют метастабильные состояния, и частично экранируют пьезоэлектрическое поле внутри квантовой ямы.

Был рассмотрен процесс захвата носителей заряда в структуре С-05Q с сильными пьезополями более подробно (Рисунок 79, а). Как уже обсуждалось ранее, в структуре наблюдались два процесса: тушение люминесценции, связанное с осаждением пленки, и увеличение интенсивности люминесценции, вызванное захватом носителей заряда на ловушечные метастабильные состояния. В данном случае, наличие пьезополей также будет приводить к дополнительному увеличению интенсивности люминесценции.

С другой стороны, при экранировке пьезополя должен наблюдаться синий сдвиг люминесценции. Заметное влияние углеродной пленки может наоборот, приводить к красному смещению максимума положения КЛ из-за увеличения поглощения коротковолнового плеча спектра (Рисунок 79, а).

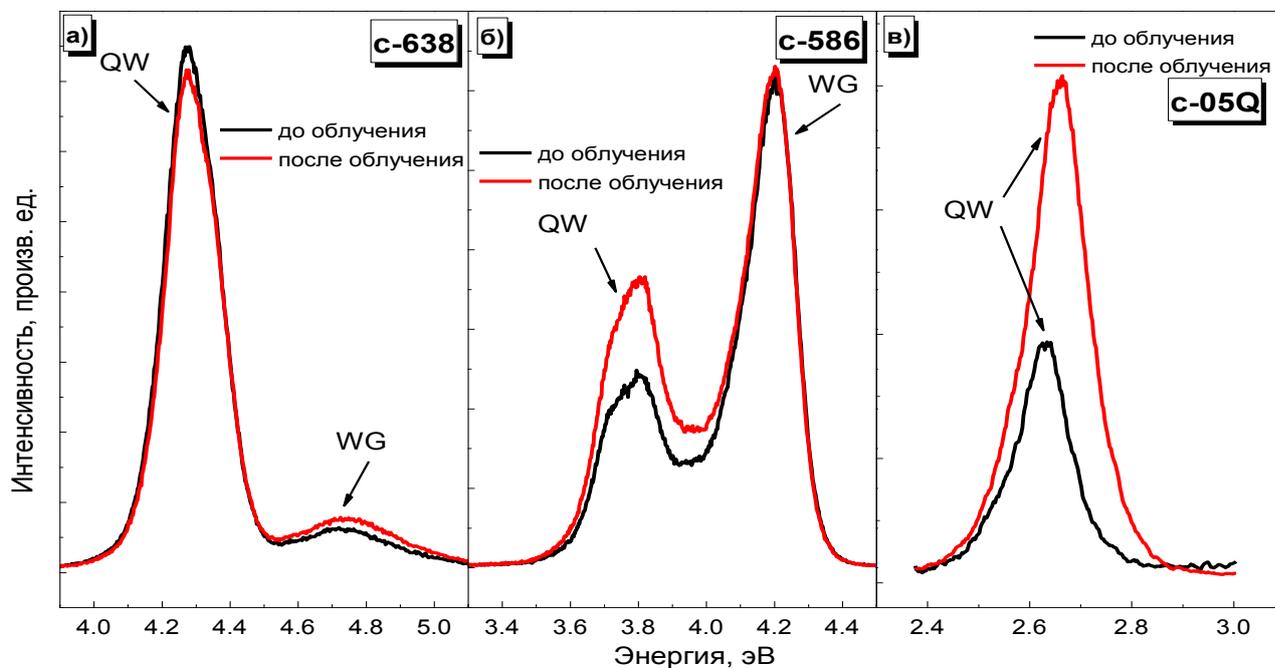


Рисунок 78. Сравнение спектров КЛ облученных и необлученных областей образцов: а) с-638; б) с-586; в) с-05Q.

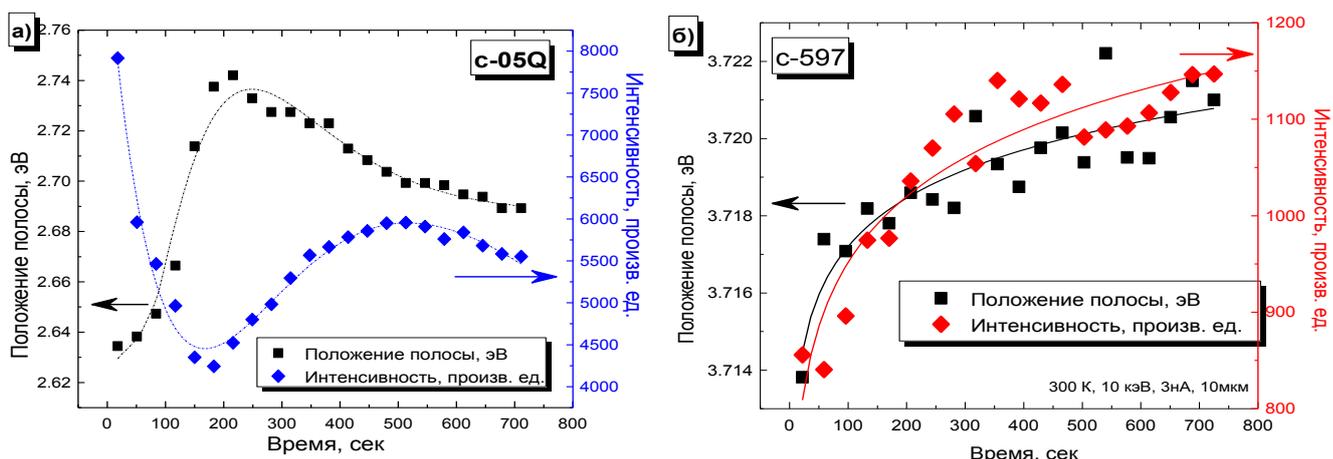


Рисунок 79. Зависимость интенсивности и спектрального положения максимума КЛ КЯ при различной энергии электронного пучка: а) 1 кэВ, структура с-05Q; б) 10 кэВ, структура с-586.

Надо отметить, что эффекты, связанные с осаждением углеродной пленки должны уменьшаться при увеличении энергии электронного пучка, что и наблюдается в эксперименте (Рисунок 79, б).

Оценка концентрации ловушек

Была сделана оценка порядка концентрации ловушек, которые захватывают носители заряда. Для этого использовались следующие соображения. Как видно из эксперимента (например, Рисунок 79, б), в некоторых структурах происходит экранировка пьезополя и увеличение интенсивности КЛ за сопоставимое характерное время. Из этого можно выдвинуть предположение, что концентрации

носителей заряда, захватывающихся на ловушки и приводящих к экранировке пьезополя, одного порядка. (Заметим, что в других структурах это может быть не так: например частичный захват носителей заряда на ловушки может уже приводить к экранировке пьезополя (Рисунок 79, а)).

Следовательно, если известна концентрация носителей заряда, необходимая для экранировки пьезополя, то можно оценить концентрацию ловушек. По катодоллюминесцентным данным была сделана оценка величины пьезоэлектрического поля (~ 0.9 МВ/см) (см. главу 3). Такому пьезополю соответствует плотность заряда на границе $\sim 10^{12}$ см⁻². Из этого можно оценить приблизительную концентрацию ловушек, участвующих в экранировании пьезоэлектрического поля, составляющую $\sim 10^{18}$ см⁻³. С другой стороны, как было показано в главе 1, в литературе есть экспериментальные результаты, показывающие, что дислокации в нитридах могут быть заряжены, а заряд, захватываемый дислокациями, может достигать 10^{17} - 10^{18} см⁻³ [6-8].

Было выдвинуто предположение, что наблюдаемый захват носителей заряда при электронной накачке связан с захватом носителей заряда на ловушки, образованные заряженными дислокациями. В таком случае можно связать возрастание интенсивности КЛ и природу темных пятен, образующихся вблизи дислокаций. В случае если носители заряда захватываются на ловушечные уровни, образованные заряженными дислокациями, то происходит нейтрализация электрически активных дислокаций, и, следовательно, исчезновение темных пятен вблизи дислокаций. Исчезновение темных пятен можно интерпретировать как возрастание интенсивности КЛ, наблюдаемое в эксперименте. Для подтверждения данного предположения необходимы дальнейшие исследования.

Приведенная выше величина является очень грубой оценкой концентрации ловушек. С другой стороны, эта оценка позволяет сделать предположение, что природа ловушек носителей заряда, приводящих к медленному изменению интенсивности КЛ, связана с дислокациями в нитридах.

Обратимость явления и возможность восстановления исходных люминесцентных свойств

Для проверки предположения, что в процессе стационарного облучения образца электронным пучком не происходит необратимая деградация образца, были сделаны опыты по изучению обратимости процесса. Анализ предыдущих результатов показал, что возможный механизм изменения интенсивности КЛ связан с захватом носителей заряда на метастабильные ловушечные состояния. Поэтому для высвобождения носителей заряда с этих состояний было предложено нагреть образец на $\sim 100^\circ\text{C}$.

Схема эксперимента была следующая. Сначала образец облучался электронным пучком в течение времени, необходимого для заметного изменения интенсивности КЛ (Рисунок 80, а). Для образцов, излучающих в видимой области, после стационарного облучения были отчётливо заметны облученные области (Рисунок 80, б). Далее образец очищался с помощью этилового спирта от углеродной пленки и нагревался в атмосфере до температуры $130 \div 180^\circ\text{C}$. Нагрев продолжался в течение ~ 30 минут. После остывания образца происходило изучение люминесцентных свойств облученной области.

В объемных слоях GaN описанная выше процедура нагрева приводила к полному восстановлению облученных областей (Рисунок 80, б). В гетероструктурах также наблюдалось восстановление люминесцентных характеристик (Рисунок 81).

Модель явления

Полученные экспериментальные данные позволили построить модель наблюдаемого явления по аналогии с моделью, предложенной в работе [99].

Как обсуждалось выше, ловушечные уровни являются метастабильными состояниями, захватывающими носители заряда. Важно, что сечение захвата этих уровней высоко только при высокоэнергетическом возбуждении. Поэтому при фотовозбуждении как правило эти процессы не наблюдаются.

Энергия активации носителей заряда с этих уровней достаточно высока – вероятность высвобождения носителей с этих уровней при комнатной температуре мала. Нагрев образца приводит к высвобождению захваченных носителей с ловушечных уровней и восстановлению исходных люминесцентных свойств

(Рисунок 80, Рисунок 81). Понижение температуры приводит к уменьшению вероятности высвобождения носителей.

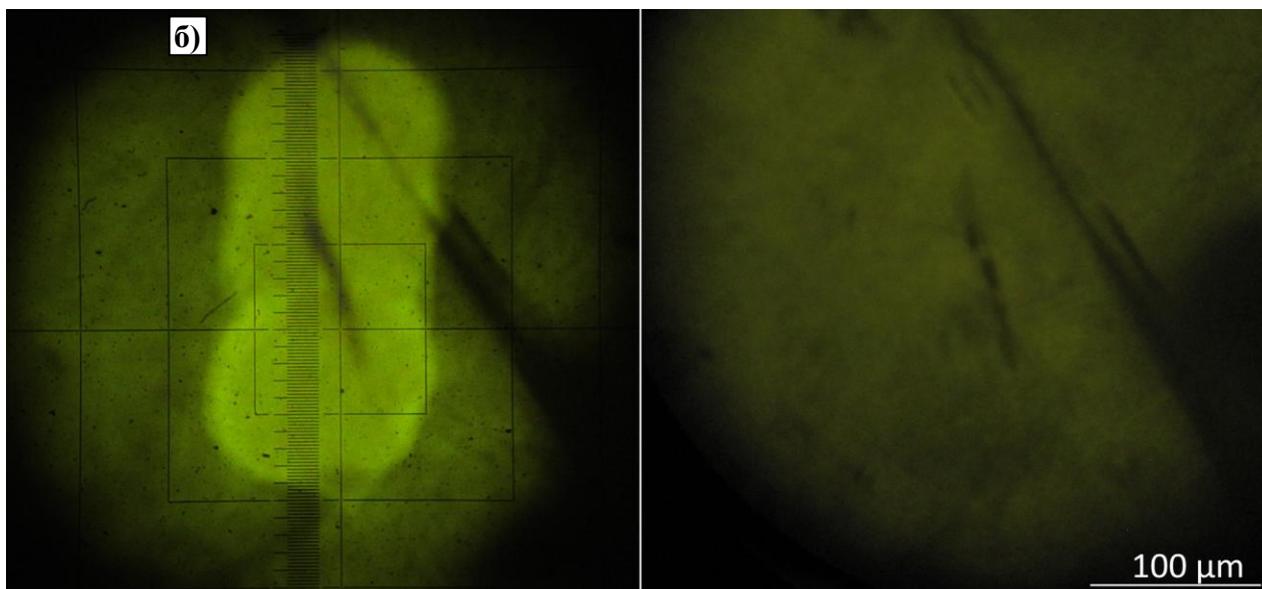
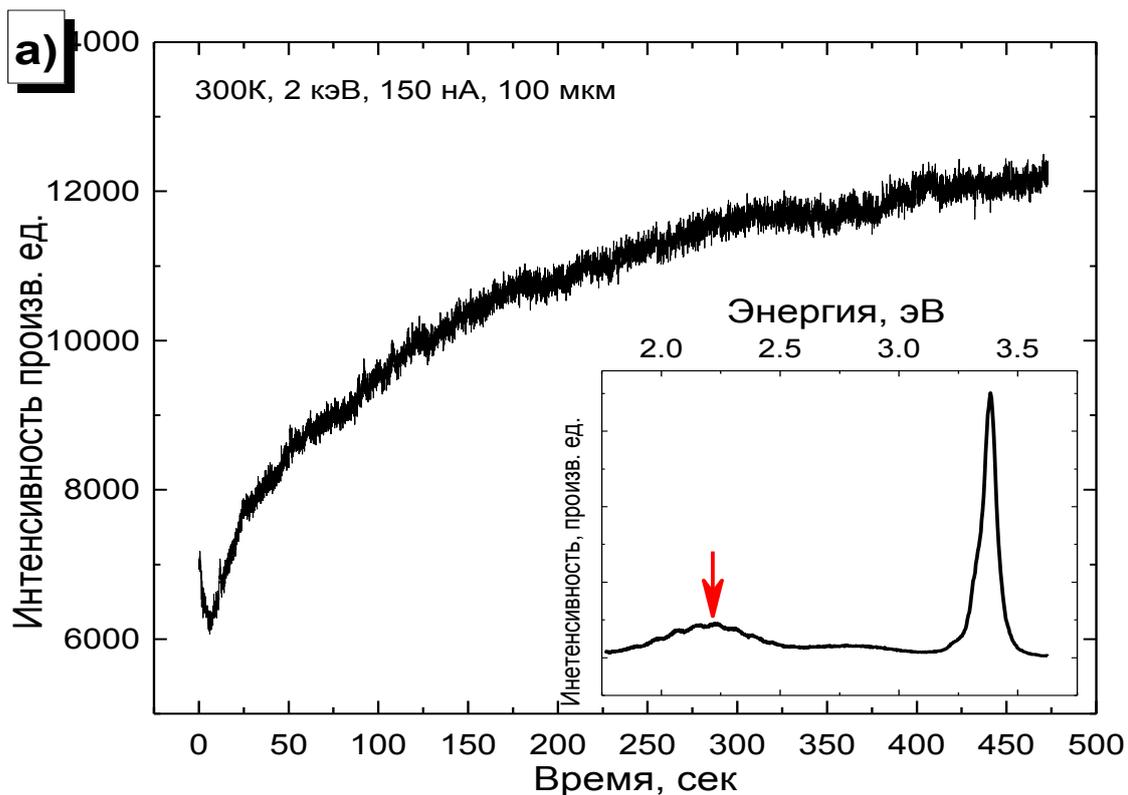


Рисунок 80. а) Изменение интенсивности полосы 2.2 эВ в объемном слое GaN при непрерывном облучении электронным пучком. На вставке – спектр КЛ слоя.

б) Области объемного слоя GaN, облученные электронным пучком до (слева) и после нагрева образца (справа). Отчетливо видны области с увеличенной интенсивностью КЛ полосы 2.2 эВ после ~ 500 секунд облучения. После нагрева произошло полное восстановление интенсивности КЛ.

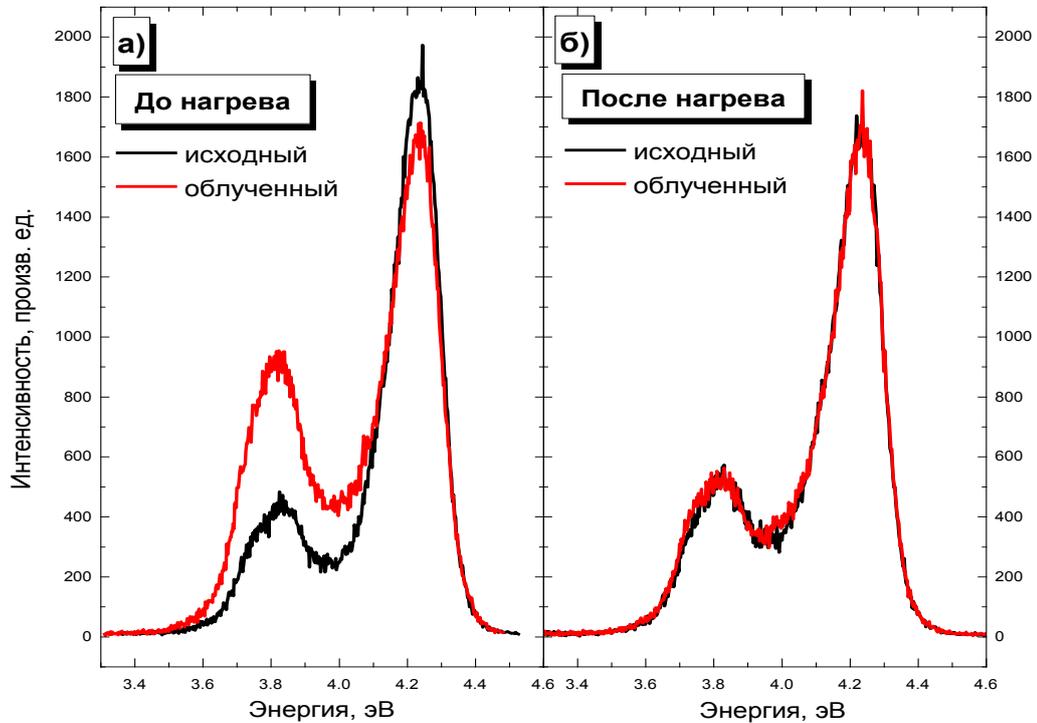


Рисунок 81. Изменение КЛ спектра образца с-586: а) после облучения электронным пучком; б) после нагрева образца.

За счет облучения электронным пучком в образце возникают электронно-дырочные пары. Скорость наблюдаемых процессов на несколько порядков ниже скорости излучательной рекомбинации (характерные времена 10^{-8} - 10^{-9} с для переходов с энергией 3.4 эВ и единицы микросекунд для переходов с энергией 2.2 эВ). Следовательно, на характерных временах изучаемого процесса (единицы-сотни секунд) можно рассматривать концентрацию носителей заряда в зоне проводимости как равновесную для медленных процессов захвата носителей заряда на ловушечные уровни. Таким образом, в рассматриваемой модели можно считать, что на изменение концентрации носителей заряда в зоне проводимости оказывает влияние только процесс захвата носителей на ловушечный уровень (вероятность захвата P_T) и термическое высвобождение носителей с ловушечного уровня обратно в зону проводимости (вероятность выброса R_T , Рисунок 82). Тогда можно записать следующее уравнение для концентрации носителей заряда на ловушечном уровне n_T :

$$\frac{dn_T}{dt} = P_T(N_T - n_T) - R_T n_T$$

где N_T – концентрация ловушечных уровней. Уравнение имеет следующее решение:

$$n_T = \frac{P_T N_T}{P_T + R_T} (1 - \exp[-(P_T + R_T)t])$$

Медленное изменение концентрации электронов n в зоне проводимости, и, следовательно, интенсивности КЛ, подчиняется следующему уравнению:

$$\frac{dn}{dt} = R_T n_T - P_T n$$

$$\frac{dn}{dt} = \frac{R_T P_T N_T}{P_T + R_T} (1 - \exp[-(P_T + R_T)t]) - P_T n$$

$$n = C \exp(-P_T t)$$

$$\frac{dC}{dt} = \frac{R_T P_T N_T}{P_T + R_T} \exp(P_T t) (1 - \exp[-(P_T + R_T)t])$$

$$I \sim n \sim \frac{P_T N_T}{P_T + R_T} \left\{ \frac{R_T}{P_T} - \exp[-(R_T + P_T)t] \right\} \quad (4.1)$$

Обратные вероятности P_T^{-1} и R_T^{-1} характеризуют времена процессов изменения интенсивности. Видно, что медленный процесс изменения интенсивности носит характер экспоненциального роста. Скорость роста зависит от вероятности захвата и вероятности термического выброса. Вероятность выброса R_T описывается выражением:

$$R_T = R_{T0} \exp\left(-\frac{E_T}{kT}\right)$$

Вероятность захвата носителей заряда на ловушечный уровень зависит от плотности тока J и эффективности захвата L [99]. Тогда формула (4.1) принимает вид

$$n \sim A_0 \left\{ A_1 - \exp[-(R_T + LJ)t] \right\}$$

Следовательно, наличие ловушек в материале приводит к обратно пропорциональной зависимости времени разгорания от тока электронного пучка (при постоянной температуре):

$$\tau^{-1} \sim LJ$$

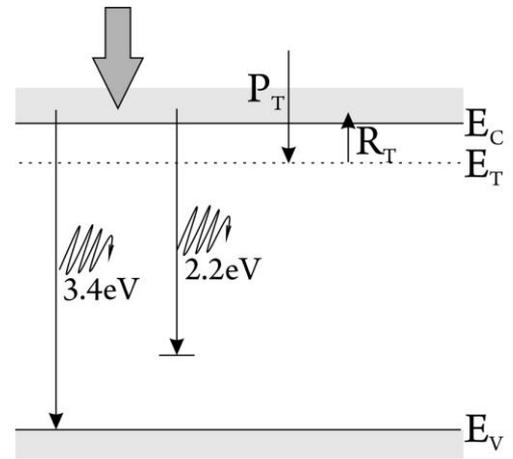


Рисунок 82. Модель разгорания люминесценции при непрерывном облучении электронным пучком.

Именно такая зависимость наблюдалась в эксперименте (Рисунок 83) в структурах с-586 и с-597.

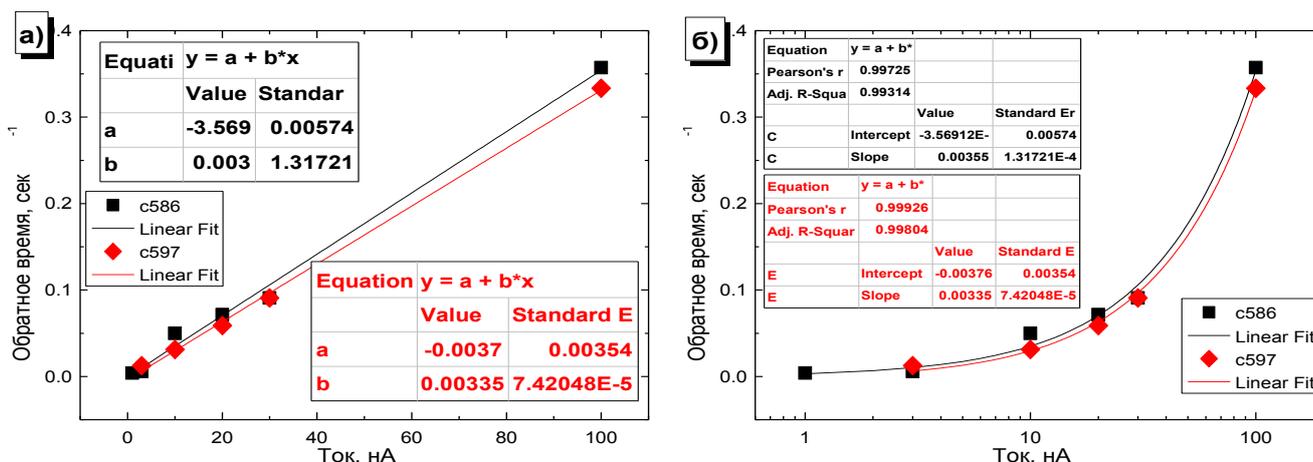


Рисунок 83. Зависимость обратного времени разгорания от тока электронного пучка: а) линейный масштаб; б) тот же график в логарифмическом масштабе по оси абсцисс.

Была также сделана оценка энергии активации ловушечных уровней для структур с-586 и с-597. Энергию активации ловушечного энергетического уровня можно оценить из температурной зависимости времени разгорания (при постоянной плотности тока пучка):

$$\tau^{-1} \sim R_{T_0} \exp\left(-\frac{E_T}{kT}\right)$$

$$\ln(\tau^{-1}) \sim Const - \frac{E_T}{kT}$$

Были построены зависимости для двух различных плотностей тока (10 нА и 100 нА, Рисунок 84). Наклон линейной зависимости определяет энергию активации. Из-за ограниченных технических возможностей имеющейся аппаратуры точность определения температуры составляет ~20 градусов. Это приводит к значительной погрешности определения энергии, поэтому полученное значение можно считать лишь оценочным (Таблица 12).

Таблица 12. Энергия активации ловушечного уровня.

#	Плотность тока, нА	Энергия активации, мэВ
с-586	10	40 ± 20
	100	50 ± 25
с-597	10	40 ± 20
	100	50 ± 25

Появление второго процесса разгорания в объемных слоях GaN при понижении температуры свидетельствует о том, что в материале существуют два уровня ловушек (Рисунок 73). Носители заряда с более "мелкого" уровня при комнатной температуре "выбрасываются" в зону проводимости.

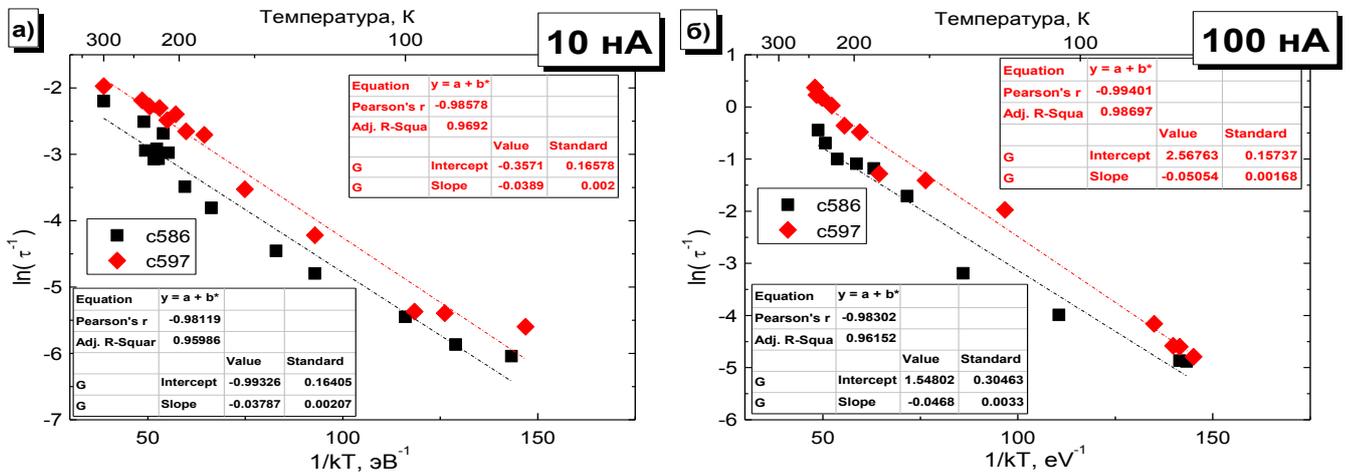


Рисунок 84. Определение энергии активации ловушечного уровня по температурным измерениям времени разгорания для образцов с-586 и с-597 при различной плотности тока электронного пучка: а) 10 нА; б) 100 нА.

Как обсуждалось в §1.3, площадь между кривой нарастания и стационарным значением люминесценции можно сопоставить с концентрацией ловушек N_T :

$$N_T = \frac{1}{V\eta} \int_0^{\infty} [I_{\infty} - I(t)] dt \quad (4.2)$$

где V – объем возбуждения, $I(t)$ – кривая нарастания интенсивности люминесценции, I_{∞} – стационарное значение интенсивности, η – квантовая эффективность излучательной рекомбинации.

Так как квантовая эффективность излучательной рекомбинации в исследуемых структурах неизвестна, то в качестве величины, пропорциональной концентрации ловушек N_T , использовалась экспериментально определенная площадь ΔI между кривой нарастания и стационарным значением люминесценции. Для структур с-586 и с-597 были экспериментально определены зависимости площади ΔI при изменении плотности тока (Рисунок 85, а) и температуры (Рисунок 85, б).

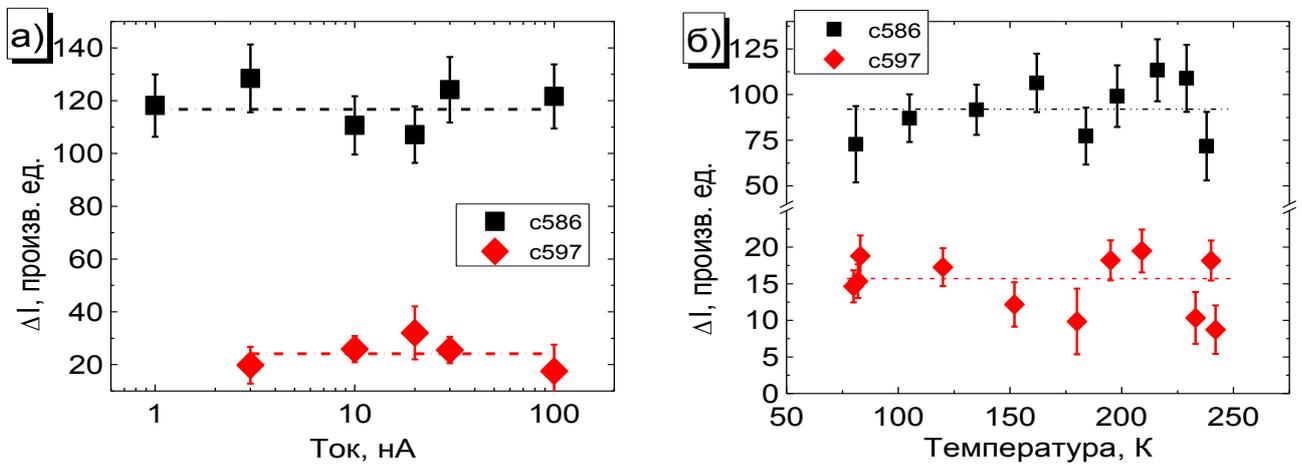


Рисунок 85. Площадь между кривой нарастания люминесценции и стационарным значением интенсивности для структур с-586 и с-597: а) при комнатной температуре при различных плотностях тока; б) при одинаковой плотности тока при различных температурах.

Если концентрация ловушек не меняется от плотности тока (или температуры), то значение концентрации (и, следовательно, ΔI) должно быть одинаковым для всех значений тока (или температуры). Это выполняется для обеих структур (Рисунок 85). Можно оценить, что в структуре с-586 примерно в 5-6 раз больше ловушек, чем в структуре с-597.

Выводы к главе 4

Изучен эффект нестационарной зависимости интенсивности катодолюминесценции от времени при непрерывном облучении электронным пучком. Показано, что этот эффект наблюдается как в объемных слоях, так и в гетероструктурах. Нарастание интенсивности люминесценции связано с захватом носителей заряда на состояния ловушек, формирующиеся на интерфейсах квантовая яма – волновод или в приповерхностной области объемного слоя, толщиной не более 50 нм.

Показано, что процесс захвата носителей заряда на уровни ловушек носит обратимый характер, для освобождения носителей необходимо нагреть образец до температуры $130 \div 180^\circ\text{C}$. Сделана оценка концентрации ловушечных уровней, она составляет $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Выдвинуто предположение, что ловушки носителей заряда связаны с зарядкой дислокаций в нитридах. Показано, что наличие ловушек коррелирует с уменьшением эффективной диффузионной длины в гетероструктурах. Изучено влияние пьезополей в гетероструктурах на процесс захвата носителей на ловушечные уровни. Сделана оценка энергии активации уровня ловушек в гетероструктурах.

Дано объяснение временной динамике катодолюминесценции. Предложена и проанализирована модель, описывающая данное явление.

Выводы и заключение

1. Предложен и апробирован метод определения состава тонких слоев, одиночных и множественных квантовых ям. Методика основана на измерениях рентгеноспектрального микроанализа при вариации электронного пучка. Показана возможность определения состава квантовых ям или тонких слоев толщиной от 3 нм до нескольких десятков нанометров, залегающих на глубине, с точностью не хуже 10% относительных. Впервые продемонстрирована возможность оценивать плотность квантовых точек III-N методом рентгеноспектрального микроанализа.

2. Апробированы методики измерения областей транспорта носителей заряда для светодиодных и лазерных гетероструктур на основе III-N. Проанализированы механизмы, приводящие к уменьшению интенсивности катодолюминесценции при непрерывном облучении электронным пучком. Показано, что тушение люминесценции связано с осаждением пленки из-за использования диффузионного насоса в системе вакуумной откачки. Сделана оценка скорости нарастания пленки.

3. Обнаружено, что в слоях $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x \sim 0.1 \div 0.2$) толщиной $100 \div 200$ нм, выращенных методом РА МВЕ, происходит увеличение концентрации индия в ростовом направлении. Образование градиента концентрации в ростовом направлении в слоях InGaN сопровождается формированием In-обогащенных областей, которые определяют резкое изменение катодолюминесцентных свойств. Показано, что в исследуемых слоях неравномерному распределению концентрации индия в ростовом направлении сопутствует когерентный рост слоев по отношению к буферному слою GaN. Измерена величина приповерхностного обогащения индием в слоях толщиной $100 \div 200$ нм.

4. Изучено влияние пьезополей на спектры катодолюминесценции в лазерных и светодиодных гетероструктурах. Показано, что фазовый распад активной области влияет на поведение спектров КЛ при изменении плотности возбуждения. Отсутствие сдвига полосы люминесценции при увеличении плотности возбуждения свидетельствует о наличии флуктуаций состава и фазовом распаде квантовой ямы. Сдвиг полосы КЛ, наоборот, связан с экранированием пьезополя носителями заряда и уменьшением квантово-размерного эффекта Штарка. Предложен способ

определения величины электрического поля в квантовой яме по сдвигу спектра катодоллюминесценции при изменении плотности возбуждения.

5. Изучен эффект нестационарной зависимости интенсивности катодоллюминесценции от времени при непрерывном облучении электронным пучком. Показано, что этот эффект наблюдается как в объемных слоях, так и в гетероструктурах. Нарастание интенсивности люминесценции связано с захватом носителей заряда на метастабильные ловушечные состояния, формирующиеся на интерфейсах квантовая яма – волновод или в приповерхностной области объемного слоя, толщиной не более 50 нм.

6. Показано, что процесс захвата носителей заряда на ловушечные уровни носит обратимый характер, для освобождения носителей необходимо нагреть образец до температуры $\sim 180^\circ\text{C}$. Сделана оценка концентрации ловушечных уровней, она составляет $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Показано, что наличие ловушек коррелирует с уменьшением эффективной диффузионной длины в гетероструктурах. Изучено влияние пьезополей в гетероструктурах на процесс захвата носителей на ловушечные уровни. Сделана оценка энергии активации ловушечного уровня в гетероструктурах. Дано объяснение временной динамике катодоллюминесценции. Предложена и проанализирована модель, описывающая данное явление.

Благодарности

Автор считает своей приятной обязанностью выразить признательность своему научному руководителю д.ф.-м.н. Марии Владимировне Заморянской, а также всему коллективу лаборатории Диффузии и дефектообразования в полупроводниках, в которой выполнялась работа. За предоставленные образцы автор выражает благодарность группе Сергея Викторовича Иванова (лаборатория Квантоворазмерных гетероструктур) и, в особенности, Валентину Николаевичу Жмерику. За возможность проведения измерений на оборудовании Центра коллективного пользования "Материаловедение в передовых технологиях" автор благодарит руководство Центра и всех сотрудников лаборатории Диагностики материалов и структур твердотельной электроники. Автор благодарит Марину Владимировну Байдакову за ценные замечания и обсуждение результатов, а за помощь в редактировании текста диссертации Алексея Акимовича Торопова.

Список публикаций по теме диссертации

1. Ya.V. Domracheva, L.A. Bakaleinikov, E.Yu. Flegontova, V.N. Jmerik, T.B. Popova, M.V. Zamoryanskaya "Investigation of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Layers by Local Methods" // *Mikrochimica Acta* (2008) 161, 3-4, 371-375.
2. В.Н. Жмерик, А.М. Мизеров, Т.В. Шубина, Д.С. Плотников, М.В. Заморянская, М.А. Яговкина, Я.В. Домрачева, А.А. Ситникова, С.В. Иванов "Особенности пространственного распределения In в эпитаксиальных слоях InGaN, выращенных молекулярно-пучковой эпитаксией с плазменной активацией" // *Физика и техника полупроводников* (2008) 42, 5, 630-638.
3. Ya.V. Domracheva, V.N. Jmerik, T.B. Popova, M.V. Zamoryanskaya "Cathodoluminescent investigations of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Layers" // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* (2008) 19, 1, 319-323.
4. Л.А. Бакалейников, Я.В. Домрачева, М.В. Заморянская, Е.В. Колесникова, Т.Б. Попова, Е.Ю. Флегонтова. "Послойный рентгеноспектральный микроанализ полупроводниковых структур методом вариации энергии электронного зонда" // *Физика и техника полупроводников* (2009) 43, 4, 568-573.
5. Я.В. Домрачева, М.В. Заморянская, Т.Б. Попова, Е.Ю. Флегонтова "Исследование многослойных светодиодных гетероструктур на основе InGaN/GaN методами рентгеноспектрального анализа и катодолуминесценции" // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования* (2009) 8, 1-7.
6. M.V. Zamoryanskaya, Ya.V. Domracheva, A.A. Shakhmin, D.B. Shustov, A.N. Trofimov, S.G. Konnikov "Local cathodoluminescence study of defects in semiconductors and multilayer structures" // *Physica B* (2009) 404, 5042-5044.
7. M.V. Zamoryanskaya, Ya.V. Kuznetsova, T.B. Popova, A.A. Shakhmin, D.A. Vinokurov, A.N. Trofimov, S.G. Konnikov "Study of semiconductor multilayer structures by local methods" // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, (2010) 39, 6, 620-624.
8. Ya.V. Kuznetsova, M.V. Baidakova, E.Yu. Flegontova, A.M. Kuznetsov, A.A. Sitnikova, M.V. Zamoryanskaya "Application of the electron probe microanalysis in nitride-based heterostructures investigation" // *Phys. Status Solidi A* (2011) 208, 4, 749-753.

9. K.G. Belyaev, M.V. Rakhlin, V.N. Jmerik, A.M. Mizerov, Ya.V. Kuznetsova, M.V. Zamoryanskaya, S.V. Ivanov, A.A. Toropov "Phase separation in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0.10 < x < 0.40$)" // Phys. Status Solidi C (2013) 10, 3, 527-531.
10. Ya.V. Kuznetsova, M.V. Zamoryanskaya "Unstable Luminescence of Nitrides under Electron-Beam Irradiation" // JJAP (2013) 52, 08JJ06 1-4.
11. D.V. Nechaev, P.A. Aseev, V.N. Jmerik, P.N. Brunkov, Ya.V. Kuznetsova, A.A. Sitnikova, V.V. Ratnikov, S.V. Ivanov "Control of threading dislocation density at the initial growth stage of AlN on c-sapphire in plasma-assisted MBE"// J. Cryst. Growth (2013), 378, 319–322.

Список цитируемой литературы

- 1 F.A. Ponce, D.P. Bour, W.T. Young, M. Saunders and J.W. Steeds. Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 337.
- 2 O. Ambacher. J. Phys. D: Appl. Phys. 31 (1998) 2653.
- 3 "Group III Nitrides" Ed.: J.H. Edgar (1994) London: INSPEC.
- 4 "Nitride semiconductors: handbook on materials and devices" Ed. by P.Ruterana, Martin Albrecht, Jörg Neugebauer. Wiley-VCH (2003), 664 p.
- 5 S. Dassonneville, A. Amokrane, B. Sieber, J.-L. Farvacque, B. Beaumont and P. Gibart. J. Appl. Phys. 89 (2001) 7, 3736.
- 6 D. Cherns, and C.G. Jiao. Phys. Rev. Lett. 87 (2001) 205504.
- 7 J. Cai and F.A. Ponce. Phys. Status Solidi A 192A (2002) 2, 407.
- 8 S.E. Bennett. Materials Science and Technology 26 (2010) 9, 1017.
- 9 J.S. Speck "Progress in nonpolar and semipolar GaN materials and devices" Semiconductor Device Research Symposium (ISDRS), 7-9 Dec. 2011, College Park, MD, USA.
- 10 S.-H. Park and S.-L. Chuang. Appl. Phys. Lett. 72 (1998) 24.
- 11 F. Bernardini and V. Fiorentini. Phys. Rev. B 64 (2001) 085207.
- 12 "Polarization Effects in Semiconductors From Ab Initio Theory to Device Applications" Ed. C. Wood and D. Jena (2008) Springer, USA
- 13 M. Feneberg and K. Thonke. J. Phys.: Condens. Matter 19 (2007) 403201.
- 14 V. Fiorentini, F. Bernardini and O. Ambacher. Appl. Phys. Lett. 80 (2001) 1204
- 15 G.D. O'Clock and M.T. Duffy. Appl. Phys. Lett. 23 (1973) 55
- 16 M.A. Dubois and P. Muralt. Appl. Phys. Lett. 74 (1999) 3032
- 17 I.L. Guy, S. Muensit and E.M. Goldys. Appl. Phys. Lett. 75 (1999) 4133
- 18 C.M. Lueng, H.L.W. Chan, C. Surya, and C.L. Choy. J. Appl. Phys. 88 (2000) 5360
- 19 K. A. Bulashevich, S. Yu. Karpov, and R. A. Suris. Phys. stat. sol. (b) 243, No. 7, 1625–1629 (2006)
- 20 I. H. Brown, I. A. Pope, P. M. Snowton, P. Blood, J. D. Thomson, W. W. Chow, D. P. Bour, and M. Kneissl. Appl. Phys. Lett. 86, 131108 (2005)
- 21 D. A. B. Miller, D. S. Chemla, T. C. Damen, A. C. Gossard, W. Wiegmann, T. H. Wood, and C. A. Burrus. Phys. Rev. Lett. 53, 2173 (1984).

- 22 S.-H. Park and W.-P. Hong. *Journal of the Korean Physical Society*, Vol. 57, No. 5, November 2010, pp. 1308-1311
- 23 F. Rossi, G. Salviati, M. Pavesi, M. Manfredi, M. Meneghini, E. Zanoni, and U. Zehnder. *J. Appl. Phys.* 103, 093504 (2008)
- 24 T. Wang, T. Sugahara, S. Sakai, and J. Orton. *Appl. Phys. Lett.* 74, 1376 (1999).
- 25 U. Jahn, S. Dhar, M. Ramsteiner, and K. Fujiwara. *Phys. Rev. B* 69, 115323 (2004).
- 26 K. L. Bunker, R. Garcia, and P. E. Russell. *Appl. Phys. Lett.* 86, 082108 (2005).
- 27 Y. D. Jho, J. S. Yahng, E. Oh, and D. S. Kim. *Phys. Rev. B* 66, 035334 (2002).
- 28 B.K. Ridley. *Phys.Rev.B* 41, 12190 (1990).
- 29 S.Y. Karpov. *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.*, 3, 16 (1998)
- 30 R. Singh, D. Doppalapudi, T.D. Moustakasa, L. T. Romano. *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997) 9, 1089-1091.
- 31 I-hsiu Ho and G. B. Stringfellow. *Appl. Phys. Lett.* (1996) Vol.69, №18, p.2701-2703
- 32 V.A. Elyukhin, S.A. Nikishin. *Semicond. Sci. Technol.* 11 , 917-920 (1996).
- 33 G.B. Stringfellow. *J. Cryst. Growth* 312 (2010) 735-749.
- 34 F. C. Larche, W. C. Johnson, C. S. Chiang. *J. Appl. Phys.* 64 (1988) 5251.
- 35 "X-ray Scattering from Semiconductors" P.F. Fewster, 2nd edition, Imperial College Press, London (2003).
- 36 J.W. Matthews and A.E. Blakeslee. *J. Cryst. Growth*, 27 (1974) 118.
- 37 R. People, J. C. Bean. *Appl. Phys. Lett.*, 47 (1985) 322.
- 38 A. Fischer, H. Kuhne, H. Richter. *Phys. Rev. Lett.*, 73 (1994) 20, 2712.
- 39 "Thin film materials: stress, defect formation, and surface evolution" L.B. Freund, S. Suresh. Cambridge University Press, Cambridge, 2003.
- 40 D. Holec, Y. Zhang, D.V.S. Rao, M.J. Kappers, C. McAleese, C.J. Humphreys. *J. Appl. Phys.* 104 (2008) 123514
- 41 David Holec. "Multi-scale modelling of III-nitrides: from dislocations to the electronic structure." A thesis submitted for the degree of Doctor of Philosophy at the University of Cambridge (2008).
- 42 I.-H. Kim, H.-S. Park, Y.-J. Park, and T. Kim. *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 1, 1634.
- 43 M. Shroeder, D.E. Wolf. *Surf. Sci.*, 375 (1997) 129
- 44 Y.-S. Lin, K.-J. Ma, C. Hsu, S.-W. Feng, Y.-C. Cheng, C.-C. Liao, C. C. Yanga, C.-C. Chou, C.-M. Lee, J.-I. Chyi. *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000), 19, 2988

- 45 А.Ф. Цацульников, Е.Е. Заварин, Н.В. Крыжановская, В.В. Лундин, А.В. Сахаров, С.О. Усов, П.Н. Брунков, В.В. Гончаров, Н.А. Черкашин, M. Hutch. ФТП, 44 (10), 1382 (2010).
- 46 M.S. Jeong, J.Y. Rim, Y.-W. Kim, J.O. White, E.-K. Suh, C.-H. Hong, H.J. Lee. Appl. Phys. Lett., 79 (2001), 7, 976.
- 47 M. Takeguchi, M.R. McCartney, D.J. Smith. Appl. Phys. Lett., 84 (2004) 12, 2103.
- 48 D.S. Sizov, V.S. Sizov, G.E. Onushkin, V.V. Lundin, E.E. Zavarin, A.F. Tsatsulnikov, N.N. Ledentsov. Proc. 13th Int. Conf. Nanostructures: Physics and Technology. (St. Petersburg, June 20–25, 2005) p. 294.
- 49 D.S. Sizov, V.S. Sizov, V.V. Lundin, E.E. Zavarin, A.F. Tsatsulnikov, A.S. Vlasov, N.N. Ledentsov, A.M. Mintairov, K. Sun, J. Merz. Proc. 13th Int. Conf. Nanostructures: Physics and Technology. (St. Petersburg, June 20–25, 2005) p. 296.
- 50 В.С. Сизов, Д.С. Сизов, Г.А. Михайловский, Е.Е. Заварин, В.В. Лундин, А.Ф. Цацульников, Н.Н. Леденцов. ФТП 40 (2006) 40, 5, 589-596.
- 51 M. Rao, D. Kim, S. Mahajan. Appl. Phys. Lett. 85 (2004) 1961.
- 52 G.B. Stringfellow. J. Appl. Phys. 43 (1972) 3455.
- 53 S.Pereira, K.P. O'Donnell, E. Alves. Adv. Funct. Mater. 17 (2007), 37–42
- 54 V.Yu. Davydov, A.A. Klochikhin, R.P. Seisyan, V.V. Emtsev, S.V. Ivanov, F. Bechstedt, J. Furthmuller, H. Harima, A.V. Mudryi, J. Aderhold, O. Semchinova. J. Graul. Phys. Stat. Sol. B, 229 (2002) R1
- 55 S.Pereira, M.R. Correia, E. Pereira, C. Trager-Cowan, F. Sweney, K.P. O'Donnell, E. Alves, N.Franco, A.D.Sequeira. Appl. Phys. Lett. (2002) Vol. 81, № 7, 1207-1209
- 56 H. K. Cho, J. Y. Lee, G. M. Yang and C. S. Kim. Appl. Phys. Lett. 79 (2001) 2, 215.
- 57 Min Gao, S. T. Bradley, Yu Cao, D. Jena, Y. Lin, S. A. Ringel, J. Hwang, W. J. Schaff, and L. J. Brillson. Journal of Applied Physics 100 (2006) 103512
- 58 E. Iliopoulos, K. F. Ludwig, Jr., T. D. Moustakas, and S. N. G. Chu. Appl. Phys. Lett. 78 (2001) 463.
- 59 M. Laügt, E. Bellet-Amalric, P. Ruterana, and F. Omnès. Phys. Status Solidi B 236 (2003) 729.
- 60 E.L. Piner, F.G. McIntosh, J.C. Roberts, M.E. Aumer, V.A. Joshkin, S.M. Bedair, N.A. El-Masry. MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. 1 (1996) 43.

- 61 H.-C. Lin, C.-K. Shu, J. Ou, Y.-C. Pan, W.-K. Chen, W.-H. Chen, M.-C. Lee. *J. Cryst. Growth* 189–190 (1998) 57.
- 62 W. Van der Stricht, I. Moerman, P. Demeester, J.A. Crawley, E.J. Thrush. *J. Cryst. Growth* 170 (1997) 344.
- 63 P.G. Eliseev, P. Perlin, J. Lee and M. Osinski. *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997) 561-9
- 64 T. Wang, H. Sakai, J. Bai, T. Shirahama, M. Lachab, S. Sakai and P. Eliseev. *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 1737–9
- 65 Y.-H. Cho, G.H. Gainer, A.J. Fischer, J.J. Song, S. Keller, U.K. Mishra, S. P. DenBaars. *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998), 10, 1370-1372.
- 66 H.K. Cho, J.Y. Lee, J.H. Song, P.W. Yu, G.M. Yang, C.S. Kim. *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 3, 1104-1107.
- 67 Q. Li, S.J. Xu, M.H. Xie and S.Y. Tong. *J. Phys.: Condens. Matter* 17 (2005) 4853–4858
- 68 S. Hammersley, D. Watson-Parris, P. Dawson, M.J. Godfrey, T.J. Badcock, M.J. Kappers, C. McAleese, R.A. Oliver, and C.J. Humphreys. *J. Appl. Phys.* 111, 083512 (2012)
- 69 S. Chichibu, T. Azuhata, T. Sota, S. Nakamura. *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 4188.
- 70 C. Kisielowski, Z. Liliental-Weber, S. Nakamura. *Japan J. Appl. Phys.* 36 (1997) 6932.
- 71 P.G. Eliseev, P. Perlin, J. Lee, M. Osinski. *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997) 569.
- 72 K.P. O'Donnell, R.W. Martin, P.G. Middleton. *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999) 237.
- 73 T. Takeuchi, S. Sota, M. Katsuragawa, M. Komori, H. Takeuchi, H. Amano, I. Akasaki. *Japan J. Appl. Phys.* 36 (1997) 382.
- 74 A. Hangleiter, J.S. Im, H. Kollmer, S. Heppel, J. Off, F. Scholz. *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* 3 (1998) 15.
- 75 P. Perlin, C. Kisielowski, V. Iota, B. Weinstein, L. Mattos, N.A. Shapiro, J. Kruger, E.R. Weber, J. Yang. *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 2778.
- 76 Y. Kawakami, K. Omae, A. Kaneta, K. Okamoto, Y. Narukawa, T. Mukai, S. Fujita. *J. Phys.: Condens. Matter* 13 (2001) 6993.
- 77 H.J. Chang, C.H. Chen, Y.F. Chen, T.Y. Lin, L.C. Chen, K.H. Chen, Z.H. Lan, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 021911.
- 78 C. Kisielowski, "Composition and strain fluctuations in InN/GaN/AlN heterostructures: A microscopic glimpse below surfaces" in: *Proceedings of the 2nd*

International Symposium of Blue Laser and Light Emitting Diodes, Ohmsha Ltd., Chiba, Japan, 1998, pp. 321–326.

79 N. Grandjean, B. Damilano, J. Massies. *J. Phys.: Condens. Matter* 13 (2001) 6945.

80 N.A. Shapiro, P. Perlin, C. Kisielowski, L.S. Mattos, J.W. Yang, E.R. Weber. *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* 5 (2000) 1.

81 B. Monemar, J.P. Bergman, J. Dalfors, G. Pozina, B.E. Sernelius, P.O. Holtz, H. Amano, I. Akasaki. *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* 4 (1999) 16.

82 F.K. Yam, Z. Hassan. *Superlattices and Microstructures* 43 (2008) 1–23.

83 "Высокоразрешающая рентгеновская дифрактометрия и топография" Д.К. Боуэн, Б.К. Таннер (Санкт-Петербург, Наука, 2002, 274 стр.)

84 N. A. El-Masry, E. L. Piner, S. X. Liu S. M. Bedair. *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 1, 40-42.

85 S.Pereira, M.R. Correia. E. Pereira, K.P.O'Donnell, E.Alves, A.D.Sequeira, N.Franco. *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 10, 1432-1434

86 S.Pereira, M.R. Correia. E. Pereira, K.P.O'Donnell, E.Alves, A.D.Sequeira, N.Franco, I.M.Watson, C.J.Deatcher. *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 21, 3913-3915

87. Н.В. Крыжановская, В.В. Лундин, А.Е. Николаев, А.Ф. Цацульников, А.В. Сахаров, М.М. Павлов, Н.А. Черкашин, М.И. Нутч, Г.А. Вальковский, М.А. Яговкина, С.О. Усов. *ФТП*, 44 (2010) 6, 857-863.

88 K P O'Donnell, J F W Mosselmans, R W Martin, S Pereira and M E White. *J. Phys.: Condens. Matter* 13 (2001) 6977-6991.

89 M. E. Vickers, M. J. Kappers, T. M. Smeeton, E. J. Thrush, J. S. Barnard, and C. J. Humphreys. *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 1565.

90 C. J. Humphreys. *Philosophical Magazine* 87 (2007) 13, 1971–1982

91 Д.А. Кириленко, С.А. Руколайне, А.А. Ситникова. *ПЖТФ*, 33(2007) 24, 61.

92 G. Meneghesso, M. Meneghini, E. Zanoni. *Proceedings of International Workshop on Nitride Semiconductors 2012*, (October 14-19, 2012, Sapporo, Japan)

93 V. M. Bermudez. *J. Appl. Phys.* 80 (1996) 1190.

94 S.-J. Cho, S. Dogan, S. Sabuktagin, M. A. Reshchikov, D. K. Johnstone, and H. Morkoç. *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 3070.

95 T. Sasaki and T. Matsuoka. *J. Appl. Phys.* 64 (1988) 4531 (1988).

96 "Physics of Semiconductor Device" S. M. Sze. 2nd ed. (Wiley, New York, 1981).

97 M. A. Reshchikov and H. Morkoç. *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 061301

98 "Оптические процессы в полупроводниках" Ж. Панков, Мир, Москва, 1973.

- 99 M.V. Zamoryanskaya, A.N. Trofimov. *Opt. and Spectr.* 115 (2013) 1, 79.
- 100 V.A. Joshkin, J.C. Roberts, F.G. McIntosh, S.M. Bedair, E.L. Piner, M. K. Behbehani. *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997) 234.
- 101 I.K. Shmagin, J.F. Muth, J.H. Lee, R.M. Kolbas, C.M. Balkas, Z. Sitar and R.F. Davis. *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997) 455.
- 102 M. Toth, K. Fleischer, M.R. Phillips. *MRS Proceedings Fall meeting Symp. G* (1998) <http://dx.doi.org/10.1557/PROC-537-G3.30>
- 103 Y. C. Chang, A. L. Cai, M. A. L. Johnson, J. F. Muth, R. M. Kolbas, Z. J. Reitmeier, S. Einfeldt, and R. F. Davis. *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 2675.
- 104 J Verbert, J Barjon, E Monroy, B Daudin and B Sieber. *J. Phys.: Condens. Matter* 16 (2003) S243.
- 105 B. Sieber. *J. Phys.: Condens. Matter* 18 (2006) 1033
- 106 B. Sieber. *Phys. stat. sol. (c)*, 4 (2007) 1517–1522
- 107 П.С. Вергелес, Н.М. Шмидт, Е.Б. Якимов. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования* 10 (2011) 33–36
- 108 A. Hangleiter. *Journal of Luminescence* 87-89 (2000) 130-134
- 109 K.J. Malloy, K.Khachaturyan. *Semicond. Semimet.* 38 (1993) 235.
- 110 В.И. Петров. *Успехи Физических Наук* 166 (1996) 8, 859-871.
- 111 M. V. Zamoryanskaya, S. G. Konnikov, et al. *Instruments and Experimental Techniques* 47 (2004) 4, 477-483.
- 112 Конников С.Г. Диссертация на соискание степени д.ф.-м.н. Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, 1983 г.
- 113 C. Figueroa, H. Brizuela, and S. P. Heluani. *J. Appl. Phys.* 99 (2006) 044909.
- 114 Y. Osada. *X-Ray Spectrom.* 34 (2005) 92.
- 115 J.-L. Pouchou. *Mikrochim. Acta* 138 (2002) 133.
- 116 Ya.V. Domracheva, L.A. Bakaleinikov, E.Yu. Flegontova, V.N. Jmerik, T.B. Popova, and M.V. Zamoryanskaya. *Mikrochimica Acta*, 161 (2008) 3-4, 371-375.
- 117 Kanaya, K. and S. Okayama. *Journal of Physics D: Applied Physics* 5 (1972) 1, 43.
- 118 "Monte Carlo modelling for electron microscopy and microanalysis". D.C. Joy. Oxford University Press, (1995).
- 119 D. Drouin, A. R'Éal Couture, D. Joly, X. Tastet, V. Aimez, R. Gauvin. *Scanning* 29 (2007) 92–101.

- 120 Т.Б. Попова, Л.А. Бакалейников, М.В. Заморянская, Е.Ю. Флегонтова. ФТП 42 (2008) 6, 686 -691.
- 121 Л.А. Бакалейников, Я.В. Домрачева, М.В. Заморянская, Е.В. Колесникова, Т.Б. Попова, Е.Ю. Флегонтова. ФТП 43 (2009) 4, 568-573.
- 122 А.М. Kuznetsov, Ya.V. Kuznetsova, V.N. Jmerik, A.V. Omelchenko "Mathematical simulation of phase separation in InGaN nanostructures" Book of abstracts of X International Conference on Nanostructured Materials (NANO-2010), Italy, Rome, 13-17.09.2010, p.28.
- 123 R.C. Alig, S. Bloom. Phys. Rev. Lett. 35 (1975) 22, 1522.
- 124 C. Donolato. Phys. Status Solidi A 65 (1981) 649.
- 125 C.A. Klein, J. Appl. Phys. 39 (1968) 2029.
- 126 D.B. Wittry and D.F. Kyser. J. Appl. Phys. 36 (1965) 1387.
- 127 B. Akamatsu, P. Henoc, and R. B. Martins. J. Microsc. Spectr. Electron. 14 (1989) 12a.
- 128 Y. Xia, Y. Li, T. Detchprohm, C. Wetzel. Physica B: Condensed Matter 404 (2009) 23-24, 4899-4902.
- 129 R. Renoud, F. Papin, J.P. Ganachaud, J. Bigarré. Physica Status Solidi (a) 203 (2006) 3, 591-599.
- 130 A.A. Shakhmin, I.V. Sedova, S.V. Sorokin, M.V. Zamoryanskaya. Superlattices and Microstructures 56 (2013) 27.
- 131 N. Pauc, M.R. Philips, V. Aimez, D. Drouin. Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 161905, 1-3.
- 132 E.V. Lutsenko, A.L. Gurskii, V.N. Pavlovskii, G.P. Yablonskii, T. Malinauskas, K. Jarainas, B. Schineller, M. Heuken. Phys.Stat.Sol. (c) 3 (2006) 6, 1935-1939.
- 133 "Физика полупроводников" В.Л. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников. Наука, Москва (1990) 685 стр..
- 134 M.R. Phillips. Microchimica Acta 155 (2006) 1, 51-58.
- 135 "Science Technology Education of Microscopy: An Overview" A. Nouri, S. Chaguetmi, A. Djemel, R.-J. Tarento. Formatex, Spain, 2003, 1 (1) 99.
- 136 Л.А. Бакалейников, Е.В. Галактионов, В.В. Третьяков, Э.А. Тропп. ФТТ 43 (2001) 5, 779-785.
- 137 "Properties of Advanced Semiconductor Materials GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe " V. Bougrov, M.E. Levinshtein, S.L. Rumyantsev, A. Zubrilov. Ed.: M.E. Levinshtein, S.L. Rumyantsev, M.S. Shur. John Wiley & Sons, Inc., New York, 2001, 1-30.

138 A.Yu. Mester, A.N. Trofimov, M.V. Zamoryanskaya. "Study of the carbon film formed on the semiconductor surface under the influence of the electron beam". Proc. 11th Conference on Beam Injection Assessment of Microstructures in Semiconductors (BIAMS11) (Annaba, Algeria, 25-28.06.2012)

139 "Технический углерод. Процессы и аппараты: Учебное пособие." В.И. Ивановский. — Омск: ОАО "Техуглерод", 2004.

140 "Физические основы электронной техники: Учебник для вузов." С.А. Фридрихов, С.М. Мовнин – М.: Высшая школа, 1982.- 608 с.

141 "Рентгеноспектральный справочник" М.А. Блохин, И.Г. Швейцер. М., "Наука", 1982.

142 В.Н. Жмерик, А.М. Мизеров, Т.В. Шубина, Д.С. Плотников, М.В. Заморянская, М.А. Яговкина, Я.В. Домрачева, А.А. Ситникова, С.В. Иванов ФТП 42 (2008) 5, 630-638.

143 K.G. Belyaev, M.V. Rakhlin, V.N. Jmerik, A.M. Mizerov, Ya.V. , M.V. Zamoryanskaya, S.V. Ivanov, A.A. Toropov. Phys. Status Solidi C 10 (2013) 3, 527.

144 "High-Resolution X-Ray Scattering" U. Pietsch, V. Holy, and T. Baumbach, (Springer, New-York, 2004), p. 408.

145 N.N. Faleev, A.Yu. Egorov, A.E. Zhukov, A.R. Kovsh, S.S. Mikhrin, V.M. Ustinov, K.M. Pavlov, V.I. Punegov, M. Tabuchi, and Y. Takeda, Semiconductors 33 (1999) 1229.

146 Е.А. Шевченко, В.Н. Жмерик, А.М. Мизеров, А.А. Ситникова, С.В. Иванов, А.А. Торопов. ФТП, 46 (2012) 8, 1022-1026.

147 "Quantum Wells, Wires and Dots: Theoretical and Computational Physics of Semiconductor Nanostructures" P. Harrison (2011) John Wiley & Sons, 3rd Edition, 564 pp.

148 T. Egawa, T. Jimbo, Y. Hasegawa, M. Umeno. Appl. Phys. Lett. 64 (1994) 11, 1401.

149 E.V. Kolesnikova, M.V. Zamoryanskaya. Physica B 404 (2009) 4653 (2009).

150 H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, I. Akasaki. Jap. J. Appl. Phys. 2, 28 (1989) 12, L2112.

151 O. Gelhausen, H. N. Klein, M. R. Phillips, and E. M. Goldys. Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 3747.

152 C. J. Wu, D. B. Wittry. J. Appl. Phys. 49 (1978) 2827.

153 V.N. Jmerik "Kinetics of metal-rich PA MBE of AlGa_N-heterostructures for UV-optoelectronics". Proceedings of 4th International Symposium on Growth of III-Nitrides, St. Petersburg, Russia, 16-19 July 2012, p. 66.