

МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ФОТОПРИЕМНИКОВ НА МЕЖПОДЗОННЫХ ПЕРЕХОДАХ В GaN/AlGaN-КВАНТОВЫХ ТОЧКАХ

© 2009 г. К. С. Журавлев*, доктор физ.-мат. наук; В. Г. Мансуров *, канд. физ.-мат. наук;
С. Н. Гриняев**, канд. физ.-мат. наук; Г. Ф. Караваев**, доктор физ.-мат. наук;
Р. Tronc***

* Институт физики полупроводников СО РАН, г. Новосибирск

** Томский государственный университет, г. Томск

*** Ecole Superieure de Physique et Chimie Industrielles, Paris, France

E-mail: zhur@thermo.isp.nsc.ru

Электронные состояния и оптические свойства плотного упорядоченного массива квантовых точек (КТ) на основе кристаллов GaN и AlN вюрцитной (*w*) структуры исследованы методом псевдопотенциала с точным учетом гексагональной симметрии, деформаций и внутренних электрических полей. Показано, что в центре зоны Бриллюэна сверхрешетки из КТ минимум первой электронной минизоны происходит из состояния центральной долины Γ_1 зоны проводимости бинарных кристаллов, а вышележащие уровни связаны с состояниями боковых долин *U* и окрестности долины Γ . Первый пик поглощения света, поляризованного в базальной плоскости $e \perp c$, связан с переходами с нижнего уровня с симметрией Γ_1 в квантовой Γ яме на два близких уровня с симметрией Γ_3 . Поглощение света с поляризацией, параллельной гексагональной оси $e \parallel c$, более слабое, пик сдвинут в сторону больших энергий. Благодаря этому массив малых КТ GaN может быть использован в инфракрасных фотоприемниках при фронтальном падении света. Предложена и развита технология получения массивов КТ малых размеров с высокой плотностью.

Ключевые слова: нитрид галлия, квантовые точки, электронная структура, ИК фотоприемники, молекулярно-лучевая эпитаксия, технология получения.

Коды OCIS: 160.1890, 160.6000, 040.3060, 040.4200.

Поступила в редакцию 19.10.2009.

Введение

В настоящее время коммерческие инфракрасные (ИК) фотодетекторы в основном базируются на соединении HgCdTe, которое обеспечивает высокую обнаружительную способность и высокую чувствительность. Однако эти сенсоры имеют недостатки, вытекающие из трудностей технологии изготовления полупроводниковых структур HgCdTe, например, из-за неоднородности структур, приводящей к проблемам при регистрации и воспроизведении изображений.

Альтернативой этим приемникам являются детекторы на межподзонных переходах на основе полупроводников типа A_3B_5 , для получения которых применяются хорошо отлаженные технологии молекулярно-лучевой и газофазной эпитаксии, например ИК фотодетекторы на межподзонных переходах электронов (или дырок) между энергетическими состояниями электро-

нов (дырок) в квантовых ямах (QWIP¹). Недавно начали разрабатываться фотоприемники на основе квантовых точек (КТ) вместо квантовых ям (QDIP²), которые используют тот же принцип детектирования излучения. Преимуществом QDIP является возможность регистрации света, падающего на фронтальную поверхность фотодетектора, без изготовления дифракционных решеток, используемых для увеличения поглощения света в QWIP. Кроме того, трехмерное ограничение электронов уменьшает “темновой” ток фотоприемника, что позволяет увеличить рабочую температуру детектора и делает детектор легче и дешевле, а время его жизни – больше.

QDIP на основе нитридных полупроводников обещает дальнейшее улучшение параметров ИК фотоприемников. Большая эффективная масса

¹ QWIP – Quantum Well Infrared Photodetectors.

² QDIP – Quantum Dots Infrared Photodetectors.

электронов в AlGaN (0,2–0,3 по сравнению с 0,06 в GaAs в единицах массы свободного электрона m_0) обеспечивает большее поглощение падающего света и меньшее значение уровня Ферми для заданного уровня легирования. Это должно привести к более высокой квантовой эффективности, узкой полосе поглощения и малому току утечки. Большой разрыв зоны проводимости в гетероструктуре GaN/AlGaN, достигающий 2 эВ для гетероструктуры GaN/AlN, позволяет конструировать QDIP для среднего и ближнего ИК спектральных диапазонов, вплоть до 1,3 мкм. В этой области спектра, используемой в телекоммуникации, до сих пор ощущается недостаток высокоеффективных и быстродействующих фотоприемников. Кроме того, полосы поглощения, связанные с колебаниями атомов в AlGaN, лежат в совершенно другой спектральной области по сравнению с арсенидами и фосфидаами. Это означает, что GaN-QDIP может работать в спектральных областях, не доступных приемникам на других материалах. На порядок более быстрое (субпикосекундное), чем в других полупроводниках, восстановление поглощения GaN-QDIP открывает возможность создания электрооптических модуляторов и переключателей со скоростью переключения 0,1–1 Тбит/с.

Недавно нами были теоретически рассмотрены оптические межподзонные переходы в зоне проводимости в упорядоченном массиве w -GaN-КТ и показано, что в случае, когда электронные состояния КТ формируются из состояний Γ долины GaN и AlN, симметрия w -КТ и высокое положение состояний Γ_6 в зоне проводимости приводят к запрету ИК поглощения при нормальном падении света [1]. Этот случай реализуется для w -КТ достаточно больших размеров.

В настоящей работе теоретически исследуются оптические переходы в упорядоченных массивах с w -GaN-КТ малого размера и показано, что в таких точках возможны межподзонные переходы при фронтальном падении света. Описана технология, позволяющая получать КТ малого размера и создавать на их основе фотодетекторы с фронтальной засветкой.

Оптические переходы в упорядоченных массивах квантовых точек w -GaN.

Геометрия и симметрия квантовых точек

Исследуемые квантовые точки GaN представляют собой усеченные пирамиды с гексагональным основанием, расположенные в матрице из AlN в узлах трехмерной сверхрешетки с

расширенной элементарной ячейкой ($8 \times 8 \times 4$). Рассматривалась структура с катионной поверхностью роста, при которой вектор спонтанной поляризации P_{spont} направлен против гексагональной оси [0001]. Пространственная группа симметрии сверхрешетки – C_{3v}^1 . Квантовая точка содержит 102 атома Ga и 65 атомов N. Атомы Ga располагаются внутри и на границах пирамид, атомы Al – вне пирамид. Высота пирамиды равна удвоенному периоду решетки вдоль гексагональной оси $2c$, диаметры описанных окружностей нижнего и верхнего оснований пирамид равны $6a$ и $2a$ (a – постоянная решетки в базальной плоскости). Расстояние между краями пирамид в вертикальном направлении равно $2c$. В базальной плоскости пирамиды формируют регулярную гексагональную двумерную сверхрешетку с расстояниями между краями пирамид равными $2a$.

Смачивающий слой GaN не вводился, поскольку описанный ниже механизм формирования КТ позволяет получать самоорганизующиеся КТ без смачивающего слоя, в отличие от широко используемого механизма Странского–Крастнова (СК).

Зонный спектр бинарных кристаллов. Кристаллический потенциал представлялся суперпозицией экранированных модельных псевдопотенциалов атомов $v(r)$. Эти псевдопотенциалы имеют вид параболы внутри сферы с радиусом R_m , непрерывно переходящей в кулоновский потенциал. Для более точного учета анизотропии оператор кинетической энергии перенормировался согласно $T = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\beta}{\Omega} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$, где Ω – объем элементарной ячейки. Параметры псевдопотенциалов ($v_0 = v(0)$, R_m , β) определялись из данных по оптическим спектрам кристаллов w -GaN, w -AlN и разрывам зон на гетерогранице GaN/AlN. Детали метода расчета описаны в [2]. Использованные параметры кристаллов (константы упругости C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} , компоненты пьезоэлектрического тензора e_{15} , e_{31} , e_{33} и спонтанной поляризации P_{spont}) приведены в табл. 1 (данные взяты из [3]). Высокочастотная ϵ_∞ и низкочастотная ϵ_0 диэлектрические проницаемости считались изотропными.

Рассчитанные зонные структуры кристаллов w -GaN и w -AlN вдоль симметричных линий гексагональной зоны Бриллюэна показаны на рис. 1. Полученные межзонные энергии (табл. 2) хорошо согласуются с результатами расчетов методом функционала электронной плотности с квазичастичными поправками (GW-метод) [4]

Таблица 1. Параметры вюрцитных кристаллов GaN и AlN

Параметр	<i>w</i> -GaN	<i>w</i> -AlN
C_{11} , ГПа	367	396
C_{12} , ГПа	135	137
C_{13} , ГПа	103	108
C_{33} , ГПа	405	373
C_{44} , ГПа	95	116
a , Å	3,189	3,111
c , Å	5,185	4,98
u/c	0,377	0,382
e_{15} , Кл/м ²	-0,49	-0,6
e_{31} , Кл/м ²	-0,49	-0,6
e_{33} , Кл/м ²	0,73	1,46
$P_{\text{спонт}}$, Кл/м ²	-0,029	-0,081
ϵ_0	9,5	9,5
ϵ_∞	5,8	4,7

и методом эмпирического псевдопотенциала (МЭП) [5], а также с экспериментальными данными [6–10]. Отметим, что боковая долина зоны проводимости (U) расположена на линии L – M в точке, отстоящей на 2/3 расстояния от точки M , что соответствует позиции X и L точек структуры цинковой обманки. Энергия дна U долины AlN

близка к энергии Г долины зоны проводимости, расстояние между ними равно 0,66 эВ, в GaN это расстояние значительно больше и составляет 1,82 эВ. Расчет из первых принципов дает близкие значения – 0,6 и 2,1 эВ соответственно [4].

Электронные состояния сверхрешетки из КТ *w*-GaN. Электронные состояния сверхрешетки из КТ *w*-GaN в точке Г зоны Бриллюэна определялись в базисе из симметризованных комбинаций блоховских функций 30 нижних зон деформированной матрицы *w*-AlN_{def}. Деформации и внутренние поля учитывались по методу [3]. Результаты расчетов нижних локализованных электронных состояний КТ, проведенных без учета и с учетом внутреннего электрического поля, приведены в табл. 3. Происхождение этих состояний было установлено из анализа коэффициентов разложения волновых функций КТ по блоховским состояниям *w*-AlN_{def}. Квадраты модулей таких коэффициентов (весовые множители) при волновых функциях *w*-AlN_{def} даны в табл. 3.

Рассмотрим происхождение состояний, играющих основную роль в оптических свойствах. Нижнее, единственное в потенциальной Г-яме электронное состояние КТ с симметрией Г₁ и энергией 1,267 эВ выше дна зоны проводимости GaN (без учета внутреннего поля) в основном

Таблица 2. Энергии межзонных переходов в *w*-GaN и AlN. Результаты расчета методом эмпирического псевдопотенциала (МЭП) из [5] взяты для случая изотропно экранированных псевдопотенциалов

Переход	<i>w</i> -GaN				<i>w</i> -AlN			
	Эта работа	GW [4]	EPM [5]	Эксп.	Эта работа	GW [4]	МЭП [5]	Эксп.
Г _{6v} –Г _{1c}	3,44	3,5	3,47	3,44 [6]	6,28	6,0	6,11	6,28 [9]
Г _{3v} –Г _{6v}	6,5	8,0	7,0	6,8 [7]	6,2	6,7	6,4	
Г _{1v} –Г _{6v}	0,022	0,02	0,023	0,022 [7]	-0,18	-0,2	-0,16	
Г _{5v} –Г _{3c}	6,9	7,1	6,0	6,35 [8]	9,7	9,4	9,0	8,0 [10]
М _{2v} –М _{1c}	8,8	9,6	7,7	8,26 [7]	10,5	10,0	9,5	
М _{4v} –М _{1c}	7,1	7,6	6,1	6,61 [7]	8,8	8,3	7,9	
М _{4v} –М _{3c}	7,5	8,5	7,7	7,65 [8]	8,9	8,5	8,8	
Н _{3v} –Н _{3c}	8,4	9,9	8,1	9,0 [7]	9,8	10,5	10,9	10,4 [10]
К _{3v} –К _{2c}	9,2	10,1	8,5	9,43 [7]	10,2	9,6	9,4	
Л _{2,4v} –Л _{1,3c}	7,6	8,2		7,64 [8]	9,0	8,7		
Л _{1,3v} –Л _{1,3c}	7,5	8,2		7,56 [8]	8,9	8,6		
А _{5,6v} –А _{1,3c}	6,8	6,7		5,94 [8]	9,5	9,0		

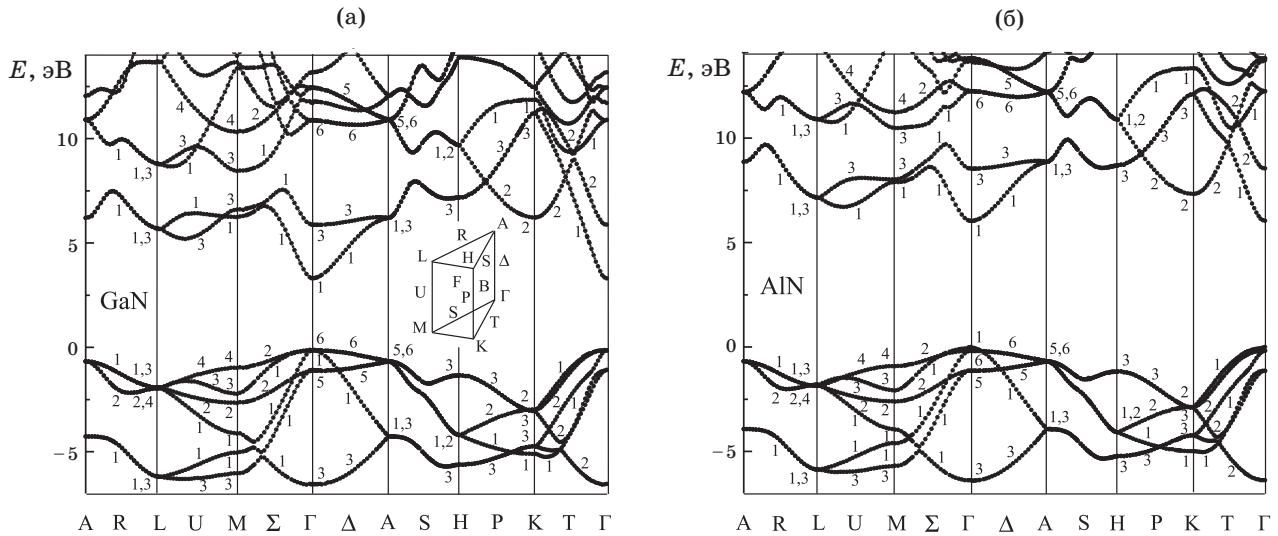


Рис. 1. Зонная структура *w*-GaN (а) и *w*-AlN (б).

Таблица 3. Электронные состояния в GaN-КТ. 1 – расчет без учета встроенного электрического поля, 2 – расчет с учетом встроенного электрического поля. Энергии электронных состояний отсчитаны от дна зоны проводимости Γ_1 *w*-GaN_{def}, энергии дырочных состояний отсчитаны от потолка валентной зоны Γ_{1v} *w*-GaN_{def}. В скобках указаны состояния *w*-AlN_{def}, из которых происходят состояния КТ. Символом *gp* обозначены состояния из точек общего типа в зоне Бриллюэна

Γ_1		Γ_2		Γ_3	
1	2	1	2	1	2
Дырочные уровни					
0,447 (Γ_1)	0,451	0,424 (Σ)	0,357	0,425 ($\Gamma_5 + \Gamma_6 + \Sigma$)	0,351
0,764 ($\Gamma_1 + \Sigma_1$)	0,757	0,676 (Σ)	0,618	0,520 (Σ)	0,507
0,886 (Σ_1)	0,867	0,717 (<i>gp</i> near Γ)	0,692	0,640 ($\Sigma + gp$ near Γ)	0,587
0,981($\Gamma_1 + \Sigma_1 + gp$ near Γ)	0,959	0,806 (<i>gp</i> near Γ)	0,778	0,659 (Σ)	0,608
Электронные уровни					
1,267 (0,83 $\Gamma_1 + 0,10\Sigma_1 + 0,03\Delta_1$)	1,283	3,039	3,064	2,344 (0,40 $U_1 + 0,30\Sigma_1 + 0,08L_{1,3}$)	2,367
...	...	3,082	3,112	2,355 (0,56 $\Sigma_1 + 0,22U_1 + 0,06L_{1,3}$)	2,381
2,716 (0,72 Δ_1)	2,723	3,201	3,215	2,462 (0,63 $U_1 + 0,10L_{1,3}$)	2,482
...	...	3,267	3,277	2,662 (0,90 Σ_1)	2,675
2,877 (0,56 $F_1 + 0,24\Delta_1$)	2,880				
2,887 (0,50 $F_1 + 0,24\Delta_1$)	2,891				

построено из Γ_1 состояния зоны проводимости AlN_{def} с весовым множителем 0,83, однако за счет смешивания волновых функций КТ и матрицы на гетерогранице свой вклад в него дают и состояния *w*-AlN_{def} с линий Σ (0,10) и Δ (0,03) (в скобках даны весовые множители). Плотность вероятности этого состояния локализована на атомах азота и распределена примерно равномерно по объему КТ. Возбужденное состояние

Γ_1 с энергией 2,716 эВ построено из нижнего состояния *w*-AlN_{def} с линии Δ . Его плотность вероятности локализована на атомах азота, расположенных у вершины пирамиды. Следующие состояния типа Γ_1 с энергиями 2,877 эВ и 2,887 эВ в основном происходят из состояний *w*-AlN_{def} с плоскости F . Состояния КТ с симметрией Γ_2 находятся высоко в зоне проводимости (нижний уровень имеет энергию 3,039 эВ) и на

край ИК поглощения влияния не оказывают. Состояния КТ с симметрией Γ_3 и энергиями 2,344 эВ, 2,355 эВ происходят из состояний $w\text{-AlN}_{\text{def}}$ с линий U и Σ , их плотность вероятности локализована в основном на атомах азота, расположенных сразу над дном КТ.

Нижние дырочные состояния КТ происходят из состояний тяжелых дырок $w\text{-AlN}_{\text{def}}$. Состояния КТ с симметрией Γ_1 происходят из дырочных состояний AlN_{def} , отщепленных кристаллическим полем. Отметим близкое расположение двух нижних дырочных состояний с симметрией Γ_2 и Γ_3 . В состояниях Γ_3 с энергиями 0,640 и 0,659 эВ ниже потолка валентной зоны GaN происходит сильное смешивание различных дырочных состояний.

Внутреннее электрическое поле сдвигает все уровни энергий вверх в согласии с видом электростатического потенциала и распределением электронной плотности. Наибольшие сдвиги (порядка 0,07 эВ) испытывают нижние состояния тяжелых дырок. Состояния отщепленных кристаллическим полем дырок и электронов сдвигаются слабо (порядка 0,02 эВ).

Инфракрасное межподзонное поглощение малых квантовых точек GaN. Коэффициент поглощения света $\alpha(E)$ квантовых точек за счет межподзонных электронных переходов был найден из расчета диэлектрической проницаемости в приближении хаотических фаз

$$\epsilon(E + i\delta) = 1 + \frac{e^2 \hbar^2}{\pi^2 m} \sum_{l,u} \int \frac{f_{ul}^{(e)}(\mathbf{k}) d\mathbf{k}}{(E_{u\mathbf{k}} - E_{l\mathbf{k}})^2 - (E + i\delta)^2},$$

где

$$f_{ul}^{(e)}(\mathbf{k}) = \frac{2|\mathbf{e} \cdot \mathbf{M}_{ul}(\mathbf{k})|^2}{m(E_{u\mathbf{k}} - E_{l\mathbf{k}})}.$$

Здесь $E_{n\mathbf{k}}$ – электронная энергия КТ, $n = l, u$ – номера нижних заполненных состояний (l) и верхних пустых состояний (u), $\mathbf{M}_{ul}(\mathbf{k})$ – матричный элемент оператора импульса, \mathbf{e} – вектор поляризации электромагнитной волны, $f_{ul}^{(e)}(\mathbf{k})$ – сила осциллятора, $\delta = 0,075$ эВ – параметр уширения, учитывающий конечность времени жизни электронных состояний за счет различных механизмов рассеяния.

При расчете коэффициента поглощения уровень Ферми располагался над нижним уровнем КТ Γ_1 (1,283 эВ), поэтому поглощение света связано с переходами с этого уровня в верхние электронные уровни КТ.

Согласно правилам отбора разрешенными оптическими переходами с уровня симметрии Γ_1 являются переходы на уровень Γ_1 при поляризации света вдоль гексагональной оси $e \parallel c$ и

уровень Γ_3 при поляризации света в базальной плоскости $e \perp c$. Результаты расчета $\alpha(E)$ приведены на рис. 2. В коэффициенте поглощения первый пик наблюдается при энергии порядка 1,08 эВ для света, поляризованного в базальной плоскости (x, y) ($e \perp c$) за счет переходов с уровня КТ Γ_1 (1,283 эВ) на уровень Γ_3 (2,367 эВ) (сила осциллятора этого перехода, удвоенная с учетом вырождения, $2f = 0,26$) и уровень Γ_3 (2,381 эВ) ($2f = 0,46$). Возможность таких переходов обусловлена тем, что в волновых функциях состояний КТ Γ_1 и Γ_3 имеются вклады от состояний $w\text{-AlN}_{\text{def}}$ из одной и той же точки на линии Σ . Для света с поляризацией вдоль гексагональной оси ($e \parallel c$) пики поглощения наблюдаются при энергиях 1,45 и 1,61 эВ за счет переходов с уровня Γ_1 (1,283 эВ) на возбужденный уровень, происходящий из состояний линии Δ (2,723 эВ) ($f = 0,36$), а также более высокие возбужденные уровни Γ_1 , происходящие из состояний плоскости F и линии Δ с энергиями 2,880 эВ ($f = 0,04$) и 2,891 эВ ($f = 0,06$). Внутренние поля сдвигают энергии оптических переходов слабо (порядка 0,01 эВ).

Как видно из рис. 2, пик поглощения световой волны, падающей нормально на плоскость КТ, расположен при меньшей энергии и гораздо выше пика поглощения световой волны, поляризованной вдоль гексагональной оси. Это связано с тем, что при уменьшении размеров КТ

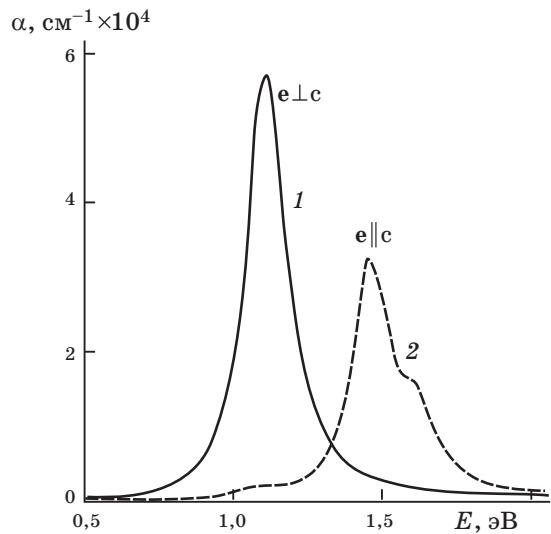


Рис. 2. Коэффициент поглощения КТ $w\text{-GaN/AlN}(0001)$. 1 – поглощение света с поляризацией $e \perp c$, 2 – с поляризацией $e \parallel c$.

состояния из U долины (с большой эффективной массой) сдвигаются меньше, чем состояния из Γ долины (с малой эффективной массой). Поэтому вюрцитные КТ малого размера должны интенсивно поглощать свет, падающий фронтально на поверхность КТ. Такой же результат, как показано в [11], имеет место и для узких квантовых ям w -GaN при межзонных переходах из валентной зоны в зону проводимости.

Технология получения GaN-КТ

Для получения плотных массивов КТ малого размера нами была предложена и реализована технология трехмерного гетерогенного зародышеобразования GaN на поверхности AlN (ростовая мода Фольмера–Вебера). Эта технология отличается от обычно используемой технологии формирования самоорганизующихся КТ в ростовой моде СК.

Ростовая мода СК обычно реализуется при двух условиях: во-первых, поверхностная энергия нового эпитаксиально растущего слоя должна быть ниже поверхностной энергии подложки; во-вторых, должны различаться постоянные решеток осаждаемого материала и подложки, что ведет к накоплению упругой энергии. Тогда, после роста нескольких двумерных монослоев, которые стремятся смочить поверхность подложки и понизить общую энергию системы за счет выигрыша в поверхностной энергии, толщина эпитаксиального слоя достигает некоторого критического значения и происходит релаксация накопленной в системе упругой энергии за счет самопроизвольного образования трехмерных островков.

В случае когда поверхностная энергия осаждаемого материала выше, чем поверхностная энергия подложки, смачивание поверхности энергетически невыгодно и рост происходит через зарождение 3D-островков нового материала – это ростовая мода Фольмера–Вебера. Обычно считается, что поверхностные энергии для выбранной пары материалов хорошо определенные величины и всегда заранее ясно, какая мода роста должна реализоваться для данной пары. Однако, если выбранные материалы сами являются двухкомпонентными системами, в различных ростовых условиях (далеких от равновесной ситуации) состав поверхности может изменяться и, следовательно, будет изменяться поверхностная энергия. Особенно сильные изменения могут происходить при изменении соотношения потоков, например при инициировании роста,

когда в дополнение к потоку одного компонента (чаще всего пятой группы) подается поток металлического компонента. Тогда состав поверхности может резко измениться от обогащения компонентом пятой группы к обогащению металлическим компонентом и, следовательно, соответствующим образом изменится и поверхностная энергия. В таком случае можно предположить, что реализуются различные варианты зарождения (ростовые моды) при варьировании температуры и соотношения потоков компонентов.

В данной работе мы нашли ростовые условия, в которых образование трехмерных островков осаждаемого материала GaN происходит без достижения критической толщины непосредственно на поверхности подложки AlN.

Ростовые эксперименты проводились в установке молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) типа СВЕ-32 фирмы “Riber” с использованием эфузионных ячеек галлия и алюминия, а также и аммиака в качестве источника активного азота. При разработке технологии формирования КТ в качестве основной методики наблюдения использовалась дифракция быстрых электронов при отражении от поверхности (ДБЭО), которая позволяет контролировать *in situ* состояние ростовой поверхности, а также кинетику зародышеобразования и роста островков. Для записи и исследования эволюции полной дифракционной картины во времени нами была разработана система регистрации дифракционных картин, что значительно расширило возможности анализа морфологии поверхности и других характеристик растущих слоев, в том числе процесса формирования зародышей. Так, например, наряду с обычным анализом интенсивности дифракционных рефлексов анализировались поведение ширины рефлексов, содержащее информацию о размерах островков, и расстояние между рефлексами для контроля параметров решетки [12–14].

В качестве подложки для роста использовался сапфир (α -Al₂O₃) с ориентацией (0001). Для создания на поверхности сапфировой подложки связей Al–N производилась нитридизация поверхности в потоке аммиака в течение 30 мин при температуре 900–950 °C. Затем на нитризованной подложке выращивался буферный слой AlN толщиной 200 нм при температурах 900–1100 °C. Морфология поверхности буферного слоя AlN контролировалась в процессе роста методом ДБЭО, а также после роста методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Была разработана технология получения слоев AlN с ориентацией

поверхности (0001), характеризующейся малой плотностью поверхностных дефектов (*hillocks*) на гладкой поверхности со среднеквадратической шероховатостью около 2 Å [15]. Гладкость поверхности и A-полярность слоя AlN подтверждаются также характерным видом дифракционной картины, в которой наблюдаются рефлексы в виде тонких штрихов, перпендикулярных проекции поверхности образца. Кроме того, при температурах ниже 650 °C в потоке аммиака на ней наблюдается сверхструктура (2×2) [16].

На такой гладкой поверхности (0001)AlN при нанесении GaN проводились *in situ* дифракционные исследования кинетики зародышеобразования нитрида галлия для выяснения механизмов роста и, в частности, ростовой моды. На рис. 3а и 3б показано поведение интенсивности и ширины трансмиссионного брэгговского рефлекса, связанного непосредственно с трехмерными (3D) зародышами, в процессе роста GaN при относительно низких температурах подложки (540 °C) и относительно высокой скорости роста (примерно 0,75 монослоев/с). Из рис. 3а видно, что трансмиссионный брэгговский рефлекс воз-

никает непосредственно после подачи на поверхность потока Ga (открытия заслонки) и далее его интенсивность монотонно возрастает. Это можно интерпретировать как появление трехмерных зародышей GaN непосредственно на поверхности AlN и их последующий рост. Напомним, что для моды роста СК вначале следовало бы ожидать изменений интенсивности только двумерных рефлексов до достижения определенной критической толщины, а уже затем быстрого формирования трансмиссионных брэгговских рефлексов. Необходимо отметить, что при более высоких температурах подложки и/или более низких скоростях роста GaN мы наблюдали эволюцию только двумерных рефлексов и задержку в появлении брэгговского рефлекса. В наших экспериментах использовались образцы относительно “больших” размеров (диаметром 50,8 мм или 1/4 такой подложки) и размер “следа” электронного пучка на поверхности при малых скользящих углах падения составлял около 10 мм. В этом случае наблюдаемое поведение рефлексов подвержено влиянию латеральных неоднородностей на поверхности (разница значений падающих

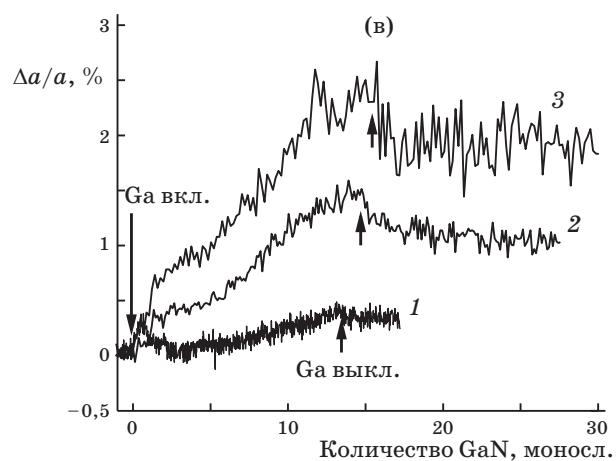
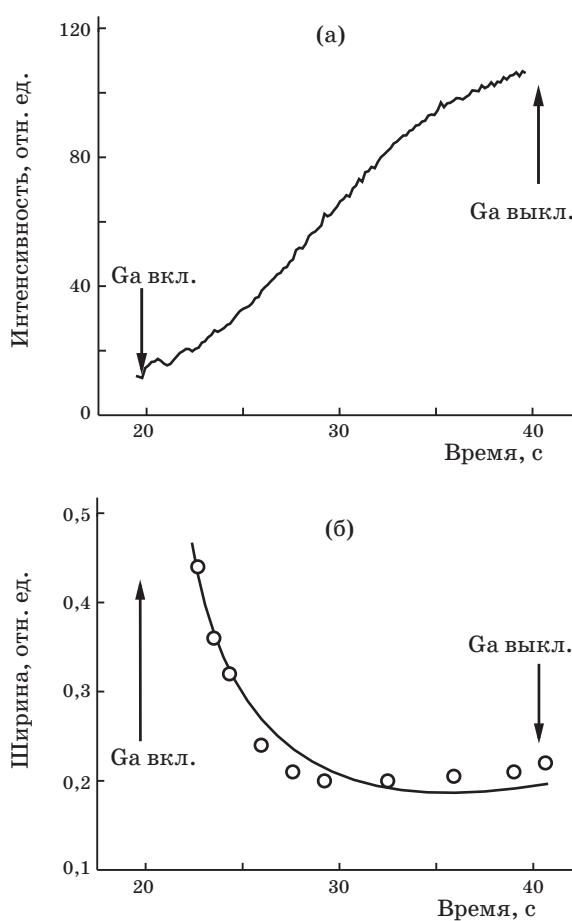


Рис. 3. Кинетические кривые зарождения и роста GaN на поверхность AlN, полученные при исследовании трансмиссионного брэгговского рефлекса в следующих ростовых условиях: поток галлия $F_{\text{Ga}} = 0,74$ монослоя в секунду (МС/с), температура подложки $T_s = 540$ °C, давление аммиака в камере роста 10^{-4} Торр. а – зависимость интенсивности рефлекса от времени нанесения GaN; б – зависимость ширины рефлекса для профиля, измеренного вдоль штриха; в – зависимость изменения постоянной решетки от количества нанесенного GaN при различных скоростях роста. 1 – 0,12 МС/с, 2 – 0,45, 3 – 0,95.

потоков или температуры поверхности). Однако влияние таких неоднородностей не смогло бы объяснить расхождений или обеспечить согласия наблюданного поведения и моды роста СК, так как неоднородности могли бы “размыть” ступеньку 2D–3D перехода, но не сдвинуть ее к моменту начала роста GaN.

На рис. 3б показано изменение ширины того же самого брэгговского рефлекса, что и на рис. 3а. Видно, что на начальном этапе ширина уменьшается и довольно быстро выходит на постоянное значение. Дифракционный рефлекс обычно уширяется при уменьшении характерных размеров наблюданного объекта менее длины когерентности первичного пучка, причем чем больше ширина рефлекса, тем меньшим характерным размерам объекта в реальном пространстве она соответствует. В нашем случае ширину трансмиссионного брэгговского рефлекса определяют размеры трехмерных зародышей (или островков) GaN. Тогда наблюданное начальное уменьшение ширины можно интерпретировать как возникновение сначала мелких зародышей, размер которых увеличивается до определенных значений (оценка установившегося размера на рис. 3б дает примерно 2–3 нм), после чего характерный размер перестает изменяться. Интересно рассмотреть совместно поведение интенсивности и ширины (рис. 3а и 3б) на участке, где ширина уже перестала изменяться, а интенсивность продолжает расти. Интенсивность дифракционного рефлекса обычно определяется целым рядом параметров и радикально зависит от “дифракционных условий наблюдения” (т. е. от энергии первичного пучка, угла падения на поверхность и азимутального угла). В нашем случае, при увеличении со временем только количества нанесенного GaN и равенстве всех прочих параметров, интенсивность трансмиссионного рефлекса определяется количеством образовавшихся 3D-островков GaN (или плотностью зародышей). Таким образом, от самого начала роста GaN (с момента открытия заслонки) плотность зародышей монотонно растет, а размеры довольно быстро меняются от изначально маленьких до некоторого установившегося характерного размера. На наш взгляд, такое поведение формирующихся островков GaN следует описывать в терминах нормального гетерогенного зародышеобразования трехмерных островков (зародышей) – ростовая мода Фольмера–Вебера, а не пытаться согласовать наблюданное поведение с модой роста СК.

На рис. 3в показано поведение латерального параметра решетки при эпитаксиальном росте

GaN на AlN. Видно, что параметр решетки меняется плавно по мере увеличения толщины GaN-слоя. Такое поведение согласуется с приведенными выше данными, но находится в противоречии с тем, что ожидается от моды роста СК, где при достижении критической толщины, когда происходит переход от двумерного псевдоморфного слоя к 3D-островкам, должна проявиться резкая ступенька изменения параметра решетки. Из рисунка также видно, что параметр решетки в островках GaN тем сильнее отклоняется от AlN и приближается к значению параметра решетки объемного нитрида галлия, чем выше скорость нанесения Ga (варьировалась в диапазоне 0,1–1 монослой/с). Понижение температуры поверхности также приводит к большей релаксации островков GaN.

Полученные экспериментальные данные указывают на возможность управления плотностью и размером 3D-островков, а также на возможность создания как напряженных, так и ненапряженных квантовых точек GaN.

На базе экспериментов по кинетике зародышеобразования была предложена схема формирования структур с КТ для последующих оптических и структурных исследований, основными характерными чертами которой являются низкие температуры осаждения GaN (500–550 °C) при достаточно высокой скорости осаждения (до 1 монослоя/с). Затем такой слой, содержащий КТ GaN, покрывался слоем AlN толщиной 10 нм при температурах 900–950 °C. Для получения структур с несколькими слоями КТ процедура повторялась несколько раз. Получение структур с различным средним размером КТ достигалось путем варьирования потока Ga, суммарного количества осажденного GaN и температуры подложки.

Мы полагаем, что разработанная методика позволит создать массивы КТ малых размеров с большой плотностью в матрице твердого раствора AlGaN, где возможности технологии СК ограничены из-за меньшего рассогласования постоянных решетки. В дальнейшем мы планируем вырастить структуры, содержащие КТ GaN в матрице AlGaN.

Характеризация структур с квантовыми точками GaN/AlN с помощью электронной микроскопии и фотолюминесценции

Электронная микроскопия высокого разрешения. На рис. 4 приведен пример изображения

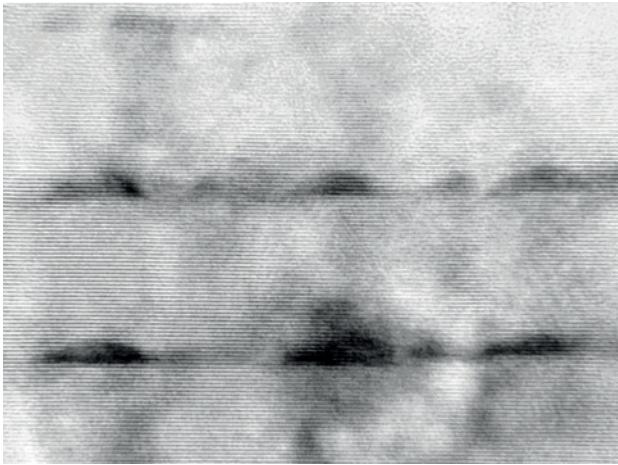


Рис. 4. Изображение структуры с квантовыми точками GaN/AlN, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения.

образца с квантовыми точками GaN в матрице AlN, полученного с помощью электронной микроскопии высокого разрешения (ВРЭМ). На изображении видны слои, содержащие КТ GaN (темные островки) на фоне периодически расположенных тонких полос, соответствующих атомным монослоям, что позволяет оценить средние размеры КТ, среднее расстояние между КТ и их плотность. Квантовые точки имеют форму гексагональных усеченных пирамид и характеризуются высотой и диаметром основания. Эти параметры оценивались следующим образом: за высоту КТ принималась высота темного островка, за диаметр КТ – ширина темной области в нижней части, количество КТ в выборке – около 20. Полученная средняя высота КТ для исследованных структур составила 2,7 нм и 5 нм, отношение высоты к диаметру основания точек равно 1:3, а плотность точек порядка $2 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$.

Фотолюминесценция (ФЛ). Возбуждение ФЛ проводилось непрерывными HeCd (энергия кванта 3,81 эВ, мощность 5 мВт) и YLF:Nd (энергия кванта 4,66 эВ, мощность 5 мВт) лазерами. Измерения ФЛ выполнены при гелиевой температуре. Спектры ФЛ структур с КТ различных размеров, измеренные при температуре 5 К, представлены на рис. 5а. В спектрах ФЛ всех образцов наблюдается одна полоса с положением максимума от 2,5 до 4 эВ и шириной на полувысоте от 0,2 до 0,7 эВ. Такие полосы не наблюдались в спектрах ФЛ подложек и слоев AlN без КТ, поэтому мы связываем их с рекомбинацией неравновесных

носителей заряда в КТ. Изменение положения максимума полосы ФЛ свидетельствует об изменении среднего размера КТ. Максимум ФЛ нескольких образцов расположен ниже ширины запрещенной зоны объемного GaN (3,5 эВ при температуре 5 К), что возможно из-за наличия в вюрцитных GaN/AlN-КТ большого встроенного электрического поля (порядка 5 МВ/см) [17], которое в силу квантового эффекта Штарка приводит к сдвигу уровней размерного квантования в область меньших энергий. На рис. 5б приведены расчетные зависимости положения линии ФЛ от высоты КТ из работы [17] и наши экспериментальные данные. Для точек, отмеченных квадратами, высота КТ определялась методом ВРЭМ, а остальные экспериментальные точки

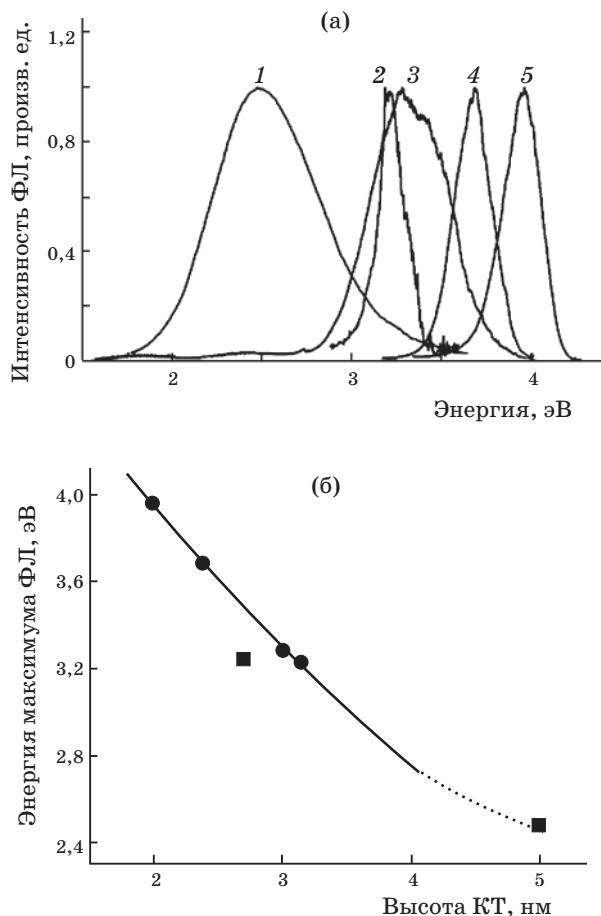


Рис. 5. а – спектры ФЛ структур с квантовыми точками GaN/AlN, измеренные при температуре 5 К. 1, 2 – при возбуждении HeCd-лазером; 3, 4, 5 – при возбуждении YLF:Nd-лазером. б – расчетная зависимость положения линии ФЛ от высоты КТ из работы [17] (сплошная линия) и наши экспериментальные данные (для точек, отмеченных квадратами, высота КТ определялась методом ВРЭМ).

нанесены по данным ФЛ. Из этого рисунка видно, что высота КТ в синтезированных структурах варьировалась в пределах 2–5 нм.

Заключение

Показано, что вследствие эффектов гибридизации и размерного квантования плотный периодический массив квантовых точек w -GaN/AlN (0001) интенсивнее поглощает волны, поляризованные в базальной плоскости, за счет переходов электронов с уровня Γ_1 в квантовой Г яме на уровне Γ_3 , происходящие из состояний Σ и U долин нижней зоны проводимости. Это открывает возможность повышения эффективности фотоприемников с малыми квантовыми точками (порядка 2 нм диаметр основания пирамиды и 1 нм высота пирамиды) благодаря увеличению облучаемой поверхности при нормальном падении света.

Предложена и отработана технология создания структур с квантовыми точками GaN малых размеров и большой плотности в матрице AlN путем трехмерного гетерогенного зародышеобразования GaN на поверхности AlN (ростовая мода Фольмера–Вебера).

ЛИТЕРАТУРА

1. Tronc P., Zhuravlev K.S., Mansurov V.G., Karavaev G.F., Grinyaev S.N., Milosevic I., Damjanovic M. Optical properties of photodetectors based on wurtzite quantum dot arrays // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. P. 165328.
2. Гриняев С.Н., Лопатин В.В. Электронная структура графитоподобного и ромбоэдрического нитрида бора // Изв. вузов. Физика. 1992. Т. 35. № 2. С. 27–32.
3. Andreev A.D., O'Reilly E.P. Theory of the electronic structure of GaN/AlN hexagonal quantum dots // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. № 23. P. 15851–15869.
4. Rubio A., Corkill J.L., Cohen M.L., Shirley E.L., Louie S.G. Quasiparticle band structure of AlN and GaN // Phys. Rev. B. 1993. V. 48. P. 11810–11816.
5. Fritsch D., Schmidt H., Grundmann M. Band-structure pseudopotential calculation of zinc-blende and wurtzite AlN, GaN, and InN // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. P. 235205.
6. Perlin P., Gorczyca I., Porowski S., Suski T., Christensen N.E., Polian A. III–V Semiconducting Nitrides: Physical Properties under Pressure // Jpn. J. Appl. Phys. 1993. V. 32. P. 334–339.
7. Yeo Y.C., Chong T.C., Li M.F. Electronic band structures and effective-mass parameters of wurtzite GaN and InN // J. Appl. Phys. 1998. V. 83. № 3. P. 1429–1436.
8. Lambrecht W.R.L., Segall B., Rife J., Hunter W.R., Wickenden D.K. UV reflectivity of GaN: Theory and experiment // Phys. Rev. B. 1995. V. 51. № 19. P. 13516–13532.
9. Perry P.B., Rutz R.F. The optical absorption edge of single-crystal AlN prepared by a close-spaced vapor process // Appl. Phys. Lett. 1978. V. 33. P. 319–321.
10. Loughin S., French R.H., Ching W.Y., Xu Y.N., Slack G.A. Electronic structure of aluminium nitride: theory and experiment // Appl. Phys. Lett. 1993. V. 63. P. 1182–1184.
11. Yeo Y.C., Chong T.C., Li M.F., Fan W.J. Electronic band structures and optical gain spectra of strained wurtzite GaN-Al_xGa_{1-x}N quantum-well lasers // IEEE J. Quant. Electronics. 1998. V. 34. № 3. P. 526–534.
12. Mansurov V.G., Galitsyn Yu.G., Nikitin A.Yu., Zhuravlev K.S., Vennegues Ph. Investigation of growth mechanisms of GaN quantum dots on (0001)AlN surface by ammonia MBE // Phys. Status solidi C. 2006. V. 3. № 6. P. 1548–1551.
13. Мансуров В.Г., Никитин А.Ю., Галицын Ю.Г., Журавлев К.С. Исследование морфологии поверхности AlGaN в процессе МЛЭ роста методом дифракции быстрых электронов // Тез. докл. 6-й Всерос. конф. “Нитриды галлия, индия и алюминия – структуры и приборы”. СПб., 2008. С. 37–38.
14. Никитин А.Ю., Мансуров В.Г., Галицын Ю.Г., Журавлев К.С., Tronc P. Экспоненциальный рост плотности зародышей GaN на AlN в условиях аммиачной молекулярно-лучевой эпитаксии // Тез. докл. 6-й Всерос. конф. “Нитриды галлия, индия и алюминия – структуры и приборы”. СПб., 2008. С. 49–50.
15. Mansurov V.G., Nikitin A.Yu., Galitsyn Yu.G., Svitashova S.N., Zhuravlev K.S., Osvath Z., Dobos L., Horvath Z.E., Pecz B. AlN growth on sapphire substrate by ammonia MBE // J. Crystal Growth. 2007. V. 300. P. 145–150.
16. Mansurov V.G., Galitsyn Yu.G., Nikitin A.Yu., Kolosovsky E.A., Zhuravlev K.S., Osvath Z., Dobos L., E. Horvath Z., Pecz B. Continuous Order-Disorder Phase Transition (2×2)-(1×1) on the (0001)AlN Surface // Phys. Status Solidi C. 2007. V. 4. № 7. P. 2498–2501.
17. Widmann F., Simon J., Pelekanos N.T., Daudin B., Feuillet G., Rouviere J.L., Fishman G. Giant piezoelectric effect in GaN self-assembled quantum dots // Microelectronics. J. 1999. V. 30. P. 353–356.