

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ.А.Ф.ИОФФЕ

На правах рукописи

Мамутин Владимир Васильевич

**Разработка физических основ молекулярно - пучковой эпитаксии для создания
полупроводниковых наноструктур и ВТСП соединений**

Специальность

01.04.10 – физика полупроводников

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации

на соискание ученой степени

доктора физико-математических наук

Санкт-Петербург

2011

**Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук
Физико - техническом институте им.А.Ф.Иоффе РАН**

Официальные оппоненты: Доктор физико-математических наук, профессор
БОГАТОВ Александр Петрович,
ФИАН им.П.Н.Лебедева РАН

Доктор физико-математических наук, профессор
СИДОРОВ Валерий Георгиевич,
СПб Государственный Политехнический
Университет

Доктор физико-математических наук, профессор
ЛЕБЕДЕВ Александр Александрович,
ФТИ им.А.Ф.Иоффе РАН

Ведущая организация:

Институт аналитического приборостроения РАН, г.Санкт-Петербург

Защита состоится «16»_июня_2011 г. в 10.00 часов на заседании
диссертационного совета Д 002.205.02 при ФТИ им.А.Ф.Иоффе по адресу:
194021, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Отзывы об автореферате в двух экземплярах, заверенные печатью, просьба
высылать по вышеуказанному адресу на имя ученого секретаря
диссертационного совета.

Автореферат разослан «___»_____2011 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 002.205.02.

доктор физико - математических наук

 Л.М.Сорокин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

Полупроводниковые наноструктуры являются важнейшими объектами исследований современной физики и полупроводниковой оптоэлектроники. Оптоэлектроника и ее достижения - неотъемлемая часть жизни современного общества. Развитие этой области и ее элементной базы во многом определяется освоением технологий новых материалов, развитием новых подходов к пониманию процессов синтеза и их взаимосвязи со свойствами материалов и приборных структур, совершенствованием технологии, базируясь на физических основах ростовых процессов.

Конец прошлого века и первое десятилетие 21 века ознаменовались активным освоением таких материалов, содержащих азот, как III-N (AlGaInN) и III-V-N (InGaAsN). Интерес к этим материалам и наноструктурам вызван возможностью создания лазеров, фотоприемников и фотопреобразователей со специфическими характеристиками, перекрывающими весь видимый диапазон спектра. Особенно интересные применения наметились в последние годы с открытием неожиданно малой запрещенной зоны у нитрида индия (~ 0.7 эВ), вместо общепризнанной (~ 1.9 эВ), что дает возможность перекрывать спектр светового диапазона от ультрафиолетового до инфракрасного в рамках одной нитридной технологии, и делает возможным получение высокоэффективных солнечных элементов, способных в будущем заменить существующие источники энергии. Другими важными направлениями, получившими развитие в эти же годы, являлись получение квантоворазмерных объектов (квантовым точкам, ямам, проволокам, сверхрешеткам и колончатым структурам) со свойствами, принципиально отличными от свойств объемных материалов, а также (после открытия в 1986 г.) высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП). Первые эксперименты показали, что обычной молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) недостаточно для реализации таких соединений, и требуется привлечение плазменных источников азота и кислорода.

Интерес к получению и исследованию колончатых структур нитридов (сейчас принят термин Nano-Wires (NW)) определялся особым совершенством этих кристаллов по сравнению со «стандартным» (объемным) материалом, известным для таких кристаллов, полученных ранее в полупроводниковых, но не в нитридных соединениях, которое, очевидно, должно было дать выход в новых применениях. Конкретный выход обозначился в последнее время, когда была показана лазерная генерация на колоннах GaN [1].

Открытие высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) в 1986 г. послужило предпосылкой сильной активизации научных работ и поиска новых материалов с новыми свойствами в этой области. Получение сверхтонких кристаллически совершенных ВТСП пленок открывало возможность изучения природы этого явления (не понятой до сих пор) на уровне нескольких элементарных ячеек. Подобные сверхтонкие пленки были получены иностранными авторами, например, в октябре 2009 года, что заявлялось как большое достижение, о чем говорит и сам рейтинг журнала Science, где это было опубликовано [2, 3].

Интерес к получению и исследованию квантовых каскадных лазеров (ККЛ) вытекает из их высокоскоростной динамики носителей и перекрывааемых спектральных диапазонов, в которые попадают как полосы излучения большинства молекул, что делает возможным их спектроскопию и диагностику, так и окон прозрачности атмосферы, что обеспечивает беспроводную высокоскоростную связь на дальние расстояния, в том числе со спутниками.

К началу данной работы (середина 1980-х) в мире были сделаны только первые попытки в получении указанных материалов, и стояли задачи достижения высокого уровня понимания процессов роста плазменной МПЭ (ПМПЭ), что требовало проведения широкого спектра исследований для поиска новых подходов в решении поставленных задач, актуальных как с научной, так и с практической точек зрения.

В нашей стране на момент начала диссертационной работы отсутствовала МПЭ технология получения нитридных соединений и сверхрешеток в системе InGaAlAsN, сверхтонких кристаллически совершенных ВТСП пленок с использованием плазменных источников, а также квантовых каскадных лазеров, а их фундаментальные и прикладные исследования не проводились, что и определило цель и задачи работы.

Цель и задачи работы.

Целью работы являлась разработка физических основ и создание воспроизводимой технологии получения методом молекулярно - пучковой эпитаксии с применением плазменных источников нитридных соединений III-N (AlGaInN), III-V-N (InGaAsN), высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП), и квантоворазмерных гетероструктур для фундаментальных исследований и применений в приборах, в частности, в полупроводниковых лазерах. Для достижения этой цели решался следующий комплекс задач:

- Разработка физических основ технологии плазменной МПЭ получения нитридов третьей группы, III-N: AlGaInN.
- Разработка новой технологии на основе автокаталитического режима роста получения колончатых (3D) наноструктур нитридов AlGaInN.
- Исследование механизмов роста колончатых структур нитридов.
- Разработка технологии получения кристаллически совершенного нитрида индия (InN) с новыми свойствами – высокой подвижностью, малой концентрацией носителей и запрещенной зоной, меньшей 1 эВ.
- Разработка плазменной МПЭ технологии для получения лазеров на диапазон 1.3-1.55 мкм на подложках GaAs на основе нитридных соединений III-V-N: InGaAsN с применением напряженно - компенсированных сверхрешеток.
- Теоретическое и экспериментальное исследование механизмов роста ВТСП.
- Разработка физических основ новой технологии плазменной МПЭ для получения сверхтонких пленок ВТСП соединений.

-Разработка технологии получения МПЭ квантовых каскадных лазеров для среднего инфракрасного диапазона ($\lambda \sim 5$ мкм).

Научная новизна и практическая значимость работы.

Разработан новый подход к росту слоев и приборных структур методом МПЭ, основанный на определяющем влиянии скоростей роста на основные параметры и механизмы ростового процесса, и установлены критерии по скорости роста, обеспечивающие получение кристаллически совершенных слоев, наноструктур и сверхрешеток с новыми свойствами.

Впервые в нашей стране заложены физические основы и разработана технология плазменной молекулярно-пучковой эпитаксии для получения азотных соединений с большим содержанием азота III-N: GaN, AlN, InN и твердых растворов AlGaInN и нитридов с малым содержанием азота III-V-N: InGaAsN и напряженно-компенсированных сверхрешеток на их основе.

Впервые в мире разработана технология получения кристаллически совершенного нитрида индия, позволившая получить слои InN с новыми свойствами при комнатной температуре: высокой подвижностью ($\mu \sim 1700$ см²/Вс), низкой концентрацией носителей ($n \leq 10^{19}$ см⁻³) и шириной запрещенной зоны $E_g \sim 0.8$ эВ, в отличие от общепринятой ранее ($E_g \sim 1.9$ эВ) в InN.

Впервые продемонстрирована эффективность использования напряженно - компенсированных сверхрешеток в системе InGaAsN с малым содержанием азота ($\leq 3\%$) на подложках GaAs для получения эффективной фотолюминесценции на длину волны 1.55 мкм, сравнимой с ФЛ на 1.3 мкм, а также способ управления длиной волны излучения от 1.3 мкм до ~ 1.8 мкм без ухудшения излучательных характеристик, защищенный патентом.

Впервые в нашей стране разработана технологии плазменной молекулярно-пучковой эпитаксии для получения *in situ* сверхтонких (несколько постоянных решетки вдоль оси *c*) кристаллически совершенных ВТСП пленок орторомбической-I фазы. Впервые предложен способ создания наноструктуры

металл-окисел-сверхпроводник (MOS) с помощью воздействия ионным пучком, защищенный патентом.

Впервые в нашей стране достигнуто получение молекулярно-пучковой эпитаксией квантовых каскадных лазеров на длину волны ~ 5 мкм.

Результаты настоящей работы могут быть использованы при фундаментальных и прикладных исследованиях полупроводниковых гетероструктур в учреждениях Российской Академии Наук: ФИАН им. П.Н.Лебедева, Москва; ИФТТ, Черноголовка; ИПП, Новосибирск; ИФМ, Н. Новгород; ГОИ им.С.И.Вавилова, СПб ГПУ, ФТИ им.А.Ф.Иоффе, С.-Петербург.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Результаты теоретического анализа и экспериментальных исследований механизмов роста молекулярно - пучковой эпитаксией с применением плазменных источников в системе соединений III-N (AlGaInN), III-V-N (InGaAsN) и ВТСП (DyBaCuO) обеспечивают получение высококачественных слоев, наноструктур и сверхрешеток с новыми свойствами.
2. Использование при выращивании InN МПЭ с плазменными источниками азота на подложках сапфира низкотемпературного ($\sim 300^\circ\text{C}$) буфера InN , отожженного при высоких температурах ($\sim 900^\circ\text{C}$), позволяет сформировать тонкий (~ 70 нм) монокристаллический слой $\text{Al}_{0,3}\text{In}_{0,7}\text{N}$ и обеспечивает получение высококачественных монокристаллических гексагональных слоев InN с новыми свойствами при 300 К: подвижностью носителей $\mu \sim 1700 \text{ см}^2/\text{Вс}$, концентрацией $n \leq 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и шириной запрещенной зоны $E_g \sim 0.8$ эВ.
3. Выращивание нитридных соединений (InN , GaN) в автокаталитическом режиме роста по механизму «пар-жидкость-кристалл» методом плазменной МПЭ (ПМПЭ) обеспечивают получение нанокolonн этих соединений с высоким кристаллическим совершенством, высокой плотностью ($\geq 10^{10} \text{ см}^{-2}$) и улучшенными люминесцентными свойствами.
4. Контролируемое управление длиной волны излучения в диапазоне 1.3 – 1.8 мкм без ухудшения люминесцентных свойств достигается путем выращивания

плазменной МПЭ на подложках GaAs светоизлучающих структур на основе квантовых ям InGaAsN с напряженно-компенсированными сверхрешетками GaAsN/InGaAsN с монослойными вставками InAs. Использование одиночной вставки увеличивает длину волны с ~ 1.4 до ~ 1.5 мкм, а трех - до ~ 1.7 мкм.

5. Созданы методом МПЭ в системе GaAs/InGaAsN низкопороговые лазеры для диапазона 1.1–1.55 мкм с плотностью порогового тока при 300 К $J_{th}=60$ А/см² на длину волны $\lambda=1.1$ мкм и $J_{th}=350$ А/см² на $\lambda=1.3$ мкм, а также в системе InP/InAlAs/InGaAs квантовые каскадные лазеры с $\lambda\sim 5$ мкм, $J_{th}\sim 4$ кА/см², мощностью излучения $P\sim 1$ Вт, характеристической температурой $T_0\sim 200$ К с температурой генерации до 450 К.

6. Использование плазменного источника кислорода на основе полого катода в ПМПЭ и снижение температур роста до 400–440⁰С при скоростях 0.01–0.1 Å/сек обеспечивают двумерный характер роста, а также получение *in situ* монокристаллических орто-1 ВТСП сверхтонких (100-600Å) однофазных пленок DyBa₂Cu₃O_x с $x=6.8$ и температурой перехода $T_c\sim 70$ К, переходящих после отжига в кислороде при 400⁰С в пленки с $x=6.9$ и $T_c= 88$ К.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались и обсуждались на Всероссийских и Международных конференциях, совещаниях и симпозиумах:

- 1.7-th EURO MBE Workshop, 7-10 March, Italy (1993).
- 2.8-th Int.Conf.on MBE, Japan (1994).
- 3.Euro-MRS'98 Spring Conf., 16-19 June, Strasbourg, France (1998).
- 4.10-th Intern.Conf. on MBE, Cannes, France (1998).
- 5.3-rd Intern.Conf. on Nitride Semicond.(ICNS-3), July 4-9, Montpellier, France (1999).
- 6.7-th Int. Conf.on the Formation of Semicon. Interfaces (ICFSI-7),June, Sweden (1999).
- 7.7-th Int.Symp."Nanostructures: Physics and Technology", St.Petersburg, Russia (1999).
8. Всеросс. совещание «Нитриды Ga, In и Al - структуры и приборы», Москва (1999).
9. 14-th Int.Conf.on Phenomena in Ionized Gases, Warsaw, Poland (1999).
- 10.4-ой Всероссийской Конф. По физике полупроводников, Новосибирск, Россия (1999).
- 11.11-th Int.Conf.on MBE, September 11-15, Beijing, China (2000).
12. 9-й Нац. Конференции по росту кристаллов, Москва, Россия, 2000.
- 13.10-Int.Conf. on Solid Films and Surfaces (ICSFS-10), July 9-13, Princet.Univ., USA (2000).
14. Int.Workshop on Nitride Semicond. (IWN-2000), September 24-27, Nagoya, Japan (2000).
15. 8-th Int.Simpos."Nanostructures: Physics and Technology", St.Petersburg, Russia (2000).
- 16.4-е Всероссийское Совещание по нитридам галлия, С-Петербург, Россия (2000).
- 17.6-th Int.Conf. on Atomically Controlled Surfaces and Nanostr.(ACSIN-6), USA (2001).
- 18.6-th Intern.Conf. on Solid State and Integrated-Circuit Techn. (ICSICT-2001), China (2001).
- 19.25-th Int. Conf. on Physics of Semiconductors, Osaka, Japan (2001).

20. 14-th International Workshop on Inelastic Ion-Surface Collisions, Netherlands (2002).
 21. Inter. Conf. on Superlattices, Nanostructures and Nanodevices (ICSNN), France (2002).
 22. 12-th International Conference on MBE, September 15-20, San Francisco, USA (2002).
 23. 12-th EURO-MBE Workshop, February 16-19, Bad Hofgastein, Austria (2003).
 24. Всеросс. конф. «Полупроводниковые лазеры: физика и технология», С-Петербург (2010).
 25. International Forum on Nano-Technology "Rusnanotech", November 1-3, Moscow (2010).

Публикации. Основные результаты работы опубликованы в 62 печатных работах, в том числе: 45 научных статей, 15 докладов в материалах конференций, 2 патента.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка цитированной литературы, списка основных публикаций автора по теме диссертации, объемом 300 страниц, 140 рисунков и 10 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение обосновывает актуальность темы, формулирует цель и задачи, научную новизну и практическую значимость работы и основные положения, выносимые на защиту.

Глава 1. Общий подход к механизмам роста МПЭ. Теория и эксперимент. Развита общий подход к физическим процессам роста МПЭ, в том числе с плазменными источниками. Показана возможность применения этого подхода к росту ВТСП соединений и нитридов III-N и III-V-N. Приведены основные критерии для исследований механизмов роста.

Раздел 1.1. Общие физические аспекты роста в МПЭ. Особенности роста ВТСП соединений. Выявлены соотношения между скоростями роста, приходящими на подложку потоками, временем жизни до захвата, степенью заполнения поверхности и постоянной решетки. Эти соотношения позволяют управлять механизмом роста и открывают принципиальную возможность улучшения кристаллического качества эпитаксиальных пленок, независимо от природы материалов [7*]. Теоретический анализ механизмов эпитаксиального роста впервые позволил установить соотношение между степенью заполнения поверхности (отношение числа адсорбированных атомов $N_a = (J/D_s)^{1/2} = V\tau_c/a^3$ к числу болтающихся связей $N_s \sim 1/a^2$) и скоростью роста: $\Theta = N_a/N_s = a^2(J/D_s)^{1/2} =$

$(aV/D_s)^{1/2} = V\tau_c/a$, где a – постоянная решетки в плоскости роста, D_s – коэффициент поверхностной диффузии, J – падающий поток, V – скорость роста, $\tau_c = 1/D_s N_a$ – время жизни атома до захвата ($\tau_c = 1/(JD_s)^{1/2} = (a^3/VD_s)^{1/2} = a\Theta/V$). Выяснено что двумерный рост возможен только при $0 < \Theta < 1$, что дает ограничения на скорость роста: $V\tau_c \leq a$. Физически это означает, что не должно вырастать больше одного монослоя (толщиной a) за время захвата. Температура входит в неявном виде через D_s и τ_c . Таким образом, скорость роста является основным параметром управления механизмом роста при фиксированной температуре. Это открывает путь к получению совершенных кристаллов при низких температурах, предпочтительных по многим соображениям (резкость гетерограниц, давление паров элементов), особенно в плазменной МПЭ, а не через увеличение температуры, как традиционно делалось раньше, независимо от природы выращиваемых материалов [8*].

Подход впервые был применен к росту ВТСП соединений и успешно реализован в росте ВТСП сверхтонких монокристаллических пленок 1:2:3 $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ *in situ*. Установлено, что при переходе к низким температурам ($\sim 400^\circ\text{C}$) необходимо обеспечить такие условия роста, которые не применялись при традиционных подходах. Нами из критерия $0 < \Theta < 1$ был получен диапазон скоростей $0.01 \leq V \leq 0.1 \text{ \AA}/\text{с}$, который ранее практически не применялся к эпитаксиальному росту, в том числе и в МПЭ [7*- 9*].

Раздел 1.2. Физические особенности роста МПЭ нитридных соединений III-N (AlGaInN). Для плазменной МПЭ необходимо учитывать влияние кинетики на процесс роста. Такое рассмотрение впервые было проделано для роста III-V нитридов AlGaInN на основе развитой квазитермодинамической теории [4], учитывающей состояние физисорбции (прекурсора) без химического взаимодействия, и барьера, препятствующего внедрению (хемисорбции) в кристалл и переиспарению, объясняющей многие особенности роста нитридов, и проверенной и подтвержденной нашими экспериментами. Кинетический эффект учитывается включением в соответствующее уравнение закона действующих

масс: $P_A P_{N_2}^{1/2} = \alpha^{1/2} K_{AN}(T)$ температурно зависимого коэффициента испарения $\alpha(T)$. Здесь $P_A(T)$ - парциальное давление переиспаренного (десорбированного) элемента A , K_{AN} – константа равновесия для реакции образования твердой фазы A^3N из частиц газа. В отличие от термодинамического рассмотрения в случае нитридов существует систематический сдвиг от равновесных условий из-за экстремально малого коэффициента испарения азота. Для нитридных систем необходимо учитывать состояние физической адсорбции (прекурсора) азота, и вместо закона действующих масс надо использовать уравнение: $F_A^d (F_{N_2}^d)^{1/2} = \alpha_c^{1/2} K_{A-N}$, где $F_{N_2}^d = \alpha_e F_{N_2}^{eq}$, где $F_{N_2}^{eq}$ – десорбированный поток в термодинамическом равновесии, α_e – коэффициент испарения (или конденсации, α_c) азота. Основная идея состояла в установлении минимального падающего потока V группы, соответствующего гетерогенному равновесию пар – жидкость – кристалл (ПЖК) без каплеобразования (по чистой термодинамике - жидкая фаза образуется всегда, что не соответствует эксперименту). Величина такого минимального потока была получена из численного решения уравнений, совмещающих массовый баланс элементов на поверхности с законом действующих масс, в предположении, что десорбированный поток элемента A третьей группы F_A^d равен давлению насыщенного пара над жидкой фазой: $F_A^d = \beta_A P_A^{sat}$, где β_v – фактор Герца – Кнудсена ($\beta_v = (2\pi m_v kT)^{-1/2}$) [4]. Выяснено экспериментально, что изменение температуры при неизменных потоках элементов может приводить к смене механизмов роста только за счет изменения переиспаренного потока компонентов (Al, Ga, In и особенно N), приводя к срыву двумерного роста и переходу его в трехмерный, что приводит к образованию колонн. Установлены температуры перехода к колончатому росту: для InN невозможен двумерный рост выше $\sim 540^\circ\text{C}$, для GaN это температура $\sim 700^\circ\text{C}$, для AlN $\sim 1350^\circ\text{C}$ для «обычных» в МПЭ скоростей роста ~ 0.5 мкм/час. Эти значения были подтверждены экспериментально [13*, 20*], в том числе ростом совершенных колончатых структур [14*, 22*, 24*, 25*].

Раздел 1.3. Особенности МПЭ роста нитридных соединений с малым содержанием азота III-V-N (InGaAsN).

При разработке процессов роста упругонапряженного твердого раствора (ТР) GaAsN на поверхности арсенида галлия за основу была взята модель [5], связывающая ширину запрещенной зоны E_g и параметр кристаллической решетки (Band Anticrossing (BAC) model). Эта модель предсказывала уменьшение ширины запрещенной зоны твердого раствора при уменьшении постоянной кристаллической решетки твердого раствора, что кардинально отличается от свойств традиционных твердых растворов A^3B^5 , увеличение эффективной массы зоны проводимости и изменение фундаментальных свойств соединений $GaAs_{1-x}N_x$, переход от непрямой к прямой зонной структуре, уже при концентрациях азота менее одного процента. Энергия запрещенной зоны $In_yGa_{1-y}As_{1-x}N_x$ соответствует нижнему собственному значению гамильтониана E_- согласно уравнению:

$$E_{\pm}(k) = \frac{E_N + E_M \pm \sqrt{(E_N - E_M)^2 + 4 C_{NM}^2 x}}{2},$$

где E_+ - энергия, соответствующая оптическому переходу между валентной зоной и второй подзоной зоны проводимости [5]. Причем, E_N и C_{NM} - это экспериментально определяемые параметры, а сама BAC - модель была разработана для $In_yGa_{1-y}As_{1-x}N_x$ с содержанием индия меньше 8%. Эта модель была использована в данной работе для анализа состава упругонапряженного слоя ТР GaAsN в диапазоне концентраций азота от 0 до 4 % [40*,41*]. Были уточнены параметры теоретической модели, описывающей взаимодействие зоны проводимости с локализованным уровнем атома азота и проведено экспериментальное определение значений E_g от состава, и значения коэффициента C_{NM} , оказавшееся равным 2.7 эВ, что согласовывалось с данными, полученным в [5].

Для нитридных четверных соединений III-V-N (InGaAsN) с малым ($\leq 5\%$) содержанием азота был разработан новый подход в расчете запрещенной зоны

твердых растворов (ТР) $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ по квадратичной форме в широком диапазоне концентраций на основе соотношения:

$E_g^{\text{InGaAsN}}(x, y) = (1 - y) E_g^{\text{GaAsN}}(x) + y E_g^{\text{InAsN}}(x) - y(1-y)C$, с использованием параметров: $E_g^{\text{GaAsN}} = 1.65$ эВ, $E_g^{\text{InAsN}} = 1.44$ эВ, $E_g^{\text{GaAs}} = 1.42$ эВ, $E_g^{\text{InAs}} = 0.355$ эВ, $C = 0.477$ эВ [6]. Эти данные были подтверждены экспериментально [39*- 44*].

Глава 2. Нитридные соединения III-N (AlGaInN). Приведены результаты экспериментов по получению на различных подложках и исследованию физических свойств нитридных соединений AlGaInN, ТР и гетероструктур на их основе, и наноклончатых структур GaN, InN, а также механизма их роста.

Раздел 2.1. Получение AlN, GaN и твердых растворов (ТР). Приведено описание установки МПЭ с плазменными источниками азота, методы создания азотной плазмы и характеристики плазменных источников: оригинального высокочастотного (13.56 МГц) емкостного коаксиального магнетрона (ВЧ-ЕКМ) и промышленного СВЧ- источника с электронным циклотронным резонансом (ЭЦР) (2.45 ГГц) ASTeX ECR Plasma Source (USA). Приведены экспериментальные результаты, показывающие пригодность обоих источников для получения качественных слоев. Сравнение оптических эмиссионных спектров этих источников показало большую ионную составляющую у ЭЦР-источника, что могло привести к ухудшению качества получаемых слоев. Выяснено, что качество слоев определяется параметрами разряда (мощностью разряда, потоками азота), а не видом источника. Показано, что в эксплуатации намного надежнее и удобнее был ЭЦР- источник: малые давления ($\leq 10^{-4}$ Торр) и мощности (≤ 10 Вт) поджига, большой динамический диапазон потоков азота, отсутствие предварительной ионизации.

Проанализированы возможности эпитаксиального роста AlN и GaN на различных подложках: Al_2O_3 , $\text{TiO}_2(001)$, $\text{NdGaO}_3(110)$ и (101). В отличие от сапфира, обладающего рассогласованием с GaN в плоскости (0001) ~16%, галлат неодима имеет рассогласование с GaN (0001) ~1.8% в плоскости (110) и ~0.5% в плоскости (101). Экспериментально подтверждено методами рентгеновской

дифракции, ВИМС, сканирующей электронной микроскопии, что при прочих равных условиях более качественные слои формируются на подложках NdGaO_3 , что делает перспективным использование этих подложек для роста GaN.

Выяснены условия получения высококачественных твердых растворов InGaN и AlInN, и достигнуто получение ТР с большим содержанием индия $\text{Al}_{0.12}\text{In}_{0.88}\text{N}$ толщиной 0.6 мкм на сапфире (0001), что всегда представляло большие технологические трудности. Использование пористых подложек GaAs позволяет получать чистую кубическую (без примеси гексагональной) фазу GaN в тех же условиях [12*].

Раздел 2.2. Получение и исследование InN. Описаны физические особенности и технологические трудности получения InN МПЭ. Приведены экспериментальные результаты исследований влияния начальных стадий роста InN и буферных слоев AlN и InN, полученные в разных температурных режимах. Выяснены режимы формирования буферных слоев, обеспечивающие достижение кристаллического совершенства InN. Открыто образование переходного тонкого (~70 нм) монокристаллического слоя $\text{Al}_{0.3}\text{In}_{0.7}\text{N}$ на поверхности сапфира (Al_2O_3) после отжига низкотемпературного (~300°C) буфера InN при ~900°C, обеспечивающего дальнейший рост высококачественных слоев InN. Приводятся результаты исследований образцов рентгеновской дифракцией, рамановской спектроскопией (комбинационным рассеянием (КР)), просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ). Впервые удалось зафиксировать все 6 КР-оптических фононов нитрида индия благодаря разработанной технологии выращивания высококачественных гексагональных слоев InN с осью c как перпендикулярной, так и параллельной подложке [15*].

Исследование физических свойств InN Раман- спектроскопией показало его высокое кристаллическое совершенство, была рассчитана кривая дисперсии фононов вдоль основных направлений симметрии зоны Бриллюэна и функция фононной плотности состояний, а также статическая диэлектрическая постоянная, решеточная теплоемкость и температура Дебая в широком

температурном интервале [15*, 18*]. Исследования спектров поглощения, пропускания, отражения и фотолюминесценции показали отклонение запрещенной зоны E_g InN от «общекатионного» правила для прямозонных полупроводников, когда запрещенная зона в точке Γ увеличивается, если уменьшается атомный номер аниона. По этой схеме запрещенная зона InN должна быть больше, чем у InP и нарастать в ряду: InSb– InAs– InP– InN, как и считалось до 2000 г., но более совершенные слои InN, выращенные по разработанной технологии, изменили это представление [8К]. Выяснено, что измеряемая «запрещенная зона» сильно зависит от концентрации носителей (сдвиг Бурштейна-Мосса), а концентрация – от качества образца (чем он хуже, тем концентрация выше, носители заливают зону проводимости, и измеряемые по поглощению значения E_g смещаются в большую сторону). Считалось, что E_g (InN) $\sim 1.9 - 2.1$ эВ [7]. Эти значения держались с 1986 г., а измерены они были для игольчатых поликристаллов. На наших образцах это значение уменьшилось до ~ 0.8 эВ. Определена зависимость E_g от концентрации носителей и состава $\text{TP In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ с $0.36 \leq x \leq 1$ для качественных образцов, и показано, что это приводит при $n \sim 1 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и $x=1$ при 300 К к $E_g \sim 0.7$ эВ [8К, 26*], что было подтверждено и другими исследованиями на наших образцах [8] по коэффициенту поглощения, спектрам пропускания, отражения и ФЛ. Получены высокие подвижности при 300 К $\mu \sim 1700 \text{ см}^2/\text{Вс}$, что было рекордным значением для InN в 2000 г. [26*].

Раздел 2.3. Получение и исследование колончатых структур нитридов AlGaInN. Представлены результаты исследований свойств наноколонн нитридов, полученных на различных подложках, методами рентгеновской дифракцией, просвечивающей (ПЭМ) и сканирующей электронной микроскопией (СЭМ), временно- и пространственно- разрешенной фото- и катодолюминесценцией. Размеры исследованных ПЭМ колонн GaN менялись от 20 до 80 нм в диаметре и от 1 до 2 мкм в длину, плотность колонн составляла $\geq 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Основным типом дефектов были прорастающие дислокации. Общая плотность дислокаций на образцах с низкотемпературным буфером составляла

$\sim 1.9 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$, без буфера $\sim 2.6 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ [24*, 25*, 27*]. ПЭМ- исследования показали, что колонны с диаметром меньшим 50 нм не содержат дислокаций [27*]. Различные начальные условия, меняющие плотность ступеней, существенным образом определяют дальнейший рост наноколонн.

Экспериментальное исследование механизмов роста наноколонн доказывало его происхождение по автокаталитическому механизму «пар-жидкость-кристалл» [9]. Теория колончатого роста по механизму «пар-жидкость-кристалл» (ПЖК) с внешними катализаторами [10] была использована в исследовании процесса роста наноколонн. Экспериментально определенная зависимость скорости роста от диаметра колонн, соответствует теоретическому соотношению для ПЖК механизма, связывающему эти параметры в [10]:

$V^{1/2} = [(\Delta\mu_0/kT) - (4\Omega\alpha_{\text{пк}}/kT)/D] b^{1/2}$, где $\Delta\mu_0$ – разность химических потенциалов на плоской границе пар – жидкость (при $D \rightarrow \infty$), $(\Delta\mu_0/kT)$ – эффективное пересыщение в газовой фазе над плоской поверхностью, Ω – удельный объем кристалла, $\alpha_{\text{пк}}$ – удельная свободная энергия фазовой границы пар–кристалл, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, и b – кинетический коэффициент кристаллизации для границы жидкость – кристалл. Кроме этого доказательства, присутствовали все известные из экспериментов признаки ПЖК механизма [10]. Показана возможность управления процессом роста наноколонн с требуемыми кристаллическим качеством и плотностью до $\leq 10^{11} \text{ см}^{-2}$ [14*, 22*].

Глава 3. Нитридные соединения III-V-N (InGaAsN). Приведены результаты исследований соединений с малым содержанием азота ($\leq 5\%$) III-V-N (InGaAsN) и гетероструктур и сверхрешеток на их основе, в том числе приборных структур, таких как лазеры с квантовыми ямами (КЯ) InAs/InGaAsN, квантовыми точками (КТ) InAs и напряженно-компенсированными сверхрешетками GaAsN/InGaAsN.

Раздел 3.1. Выращивание и исследование твердых растворов InGaAsN.

Описано получение ТР с помощью ВЧ- источника (13.56 МГц) плазмы EPI UNI-Bulb RF Plasma Source (Oxford). Было установлено, что ниже 450°C коэффициент встраивания азота равен единице и слабо зависит от потока мышьяка, что

обеспечивало в диапазоне 400 – 450⁰С получение слоев высокого структурного совершенства с однородным распределением азота в ТР. Высокотемпературный отжиг ($\geq 700^0\text{C}$) улучшает эффективность ФЛ в ТР GaAsN и InGaAsN до 20 раз.

Использование квантовых ям с индием InGaAsN/GaAs позволяло увеличить длину волны излучения по сравнению со слоями GaAsN при 300 К. Внедрение больше 2% азота начинало заметно ухудшать ФЛ свойства. Увеличение содержания азота в КЯ InGaAsN давало: $\text{In}_{0.38}\text{GaAsN}_{0.026}$ $\lambda \sim 1.3$ мкм, $\text{In}_{0.38}\text{GaAsN}_{0.035}$ $\lambda \sim 1.45$ мкм, $\text{In}_{0.41}\text{GaAsN}_{0.05}$ $\lambda \sim 1.55$ мкм, при уменьшении интенсивности ФЛ в 10 и 220 раз, соответственно, по сравнению с $\lambda \sim 1.3$ мкм.

В результате исследований зонной диаграммы гетеропереходов впервые показано, что на гетерогранице GaAs/GaAsN образуется гетеропереход первого рода, а на гетерогранице $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAsN}$ тип гетероперехода (I или II) определяется элементным составом твердых растворов по индию (x) [30*, 31*].

Раздел 3.2. Напряженно-компенсированные сверхрешетки (НКСР). Показано улучшение люминесцентных свойств гетероструктур (по сравнению с обычными квантовыми ямами и слоями) при использовании НКСР. Сравнивались структуры с одиночными КЯ - GaAs/InGaAsN/GaAs, и со сверхрешетками - GaAs/SCSL/InGaAsN/SCSL/ GaAs, где SCSL – НКСР из слоев GaAsN/InGaAsN. Добавление НКСР приводило к сдвигу длины волны одиночной квантовой ямы с 1.3 мкм на 1.4 мкм, что достигалось без увеличения концентрации азота в активной КЯ InGaAsN, без образования кластеров индия и, главное, - без ухудшения интенсивности ФЛ, как в случае с одиночной КЯ. Добавление монослойных вставок InAs в активную КЯ увеличивало длину волны до ~ 1.8 мкм без существенного ухудшения интенсивности ФЛ (в области 1.3-1.55 мкм наблюдалось снижение интенсивности ФЛ только на 20%). Приведены результаты исследований симметричных (относительно центральной ямы), и несимметричных НКСР с различным набором толщин ям и барьеров, меняющих общие напряжения в структуре от -0.4% до + 1.0%, с одной и несколькими вставками InAs в центральную яму InGaAsN [39*-41*].

Использование одной вставки сдвигало длину волны с ~ 1.4 мкм до ~ 1.5 мкм, а нескольких вставок InAs увеличивало длину волны с 1.56 мкм для одиночной вставки до 1.66 мкм - для трех вставок с незначительным снижением интенсивности ФЛ [42*]. Определены диапазоны напряжений, позволяющих менять длину волны всей структуры. Изменение только напряжений от -0.2% до +1.0% приводило при 300 К к увеличению длины волны от 1.50 мкм до 1.60 мкм [43*]. В целом использование НКСП и вставок InAs позволяло изменять длину волны в диапазоне 1.3 - 1.8 мкм [39*-43*]. Способ изготовления и дизайн светоизлучающей структуры защищены патентом [2П].

Раздел 3.3. Гетероструктуры с квантовыми точками. Представлены исследования нескольких видов гетероструктур с квантовыми точками: КТ InAs, формировавшиеся по механизму Странски-Крастанова, и прикрывавшиеся слоем InGaAsN с содержанием азота 0 – 2% (InAs/InGaAsN), окруженные либо слоями GaAs: GaAs/InAs/InGaAsN/GaAs, либо слоями GaAsN с содержанием азота 0 - 2.5%: GaAsN/InAs/InGaAsN/GaAsN. Базовая структура с квантовыми точками: InAs/In_{0.15}GaAs имела хорошую интенсивность ФЛ на 1.3 мкм. Добавление 0.85% азота в зарацивающий квантовые точки слой InGaAs (In_{0.15}GaAsN_{0.0085}) приводило к сдвигу длины волны на 1.55 мкм. Интенсивность ФЛ зависела от толщины зарацивающего слоя GaAsN_{0.025} и возрастала в три раза при ее уменьшении от 500 Å до 50 Å, причем без изменения спектрального положения пика на 1.55 мкм [29*]. Структуры в матрице GaAs обладали большей интенсивностью ФЛ, чем в матрице GaAsN, но длина волны сдвигалась в коротковолновую сторону, что компенсировалось увеличением азота в зарацивающим квантовые точки слое InGaAsN с 0.85% до 1.5%. Интегральная интенсивность ФЛ такой структуры возросла в 18 раз по сравнению со структурой, в которой квантовые точки помещены в матрицу GaAsN толщиной 50 Å (лучший вариант). Наибольшей интенсивностью ФЛ обладала структура с квантовыми точками GaAs/InAs/In_{0.15}GaAsN_{0.015}/GaAs, т. н. «квантовые точки в квантовой яме». Она сравнима с интенсивностью ФЛ от структуры с квантовой

ямой GaAs/In_{0.36}GaAsN_{0.02}/GaAs, излучающей на длине волны 1.26 мкм. Это было получено впервые в азотной системе на 1.55 мкм, до этого интенсивности ФЛ от КТ были на порядки ниже, чем от КЯ [29*,35*], и открывает путь к созданию эффективных лазеров на 1.55 мкм в системе InGaAsN/GaAs [34*].

Раздел 3.4. Лазеры на основе TP и НКСП InGaAsN. Применение результатов исследований, приведенных в разделах 3.2-3.3, позволили получить низкопороговые лазеры на подложках GaAs на основе квантовых ям [32*], квантовых точек [29*], а также с использованием НКСП в сочетании с ними [38*]. Лазеры на КЯ In_{0.35}GaAs (базовая структура с большим содержанием индия) излучали на длине волны 1.1 мкм с плотностью порогового тока 60 А/см² при 300 К. Добавление 2.3% азота в эту же КЯ (т.е., использование КЯ In_{0.35}GaAsN_{0.023}) приводило к сдвигу длины волны генерации на 1.3 мкм с плотностью порогового тока 350 А/см² при 300 К. Лазеры на основе аналогичных КЯ InGaAsN с монослойными вставками InAs в окружении напряженно-компенсированных сверхрешеток демонстрировали генерацию при 85 К на длине волны ~1.4 мкм (что соответствует при 300 К $\lambda \sim 1.55$ мкм) [38*]. Получены непрерывные лазеры на основе КЯ In_{0.35}GaAsN_{0.023}, излучающие при комнатной температуре на 1.3 мкм с внешней эффективностью 0.57 Вт/А, внутренними потерями 5.5 см⁻¹, внутренней эффективностью 90% и выходной мощностью непрерывного излучения в одномодовом режиме 180 мВт [34*].

Глава 4. Высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП). Приведены разработанная технология и результаты исследований механизмов роста, обеспечивающих получение совершенных кристаллов, а также физические свойства полученных сверхтонких ВТСП пленок.

Раздел 4.1. Установка МПЭ для роста ВТСП соединений с плазменным источником. Представлено описание оригинальной установки и метод МПЭ роста с источником плазмы кислорода на основе полого холодного катода. На момент начала работы (середина 1980-х) отсутствовали промышленные источники плазмы для МПЭ, поэтому необходимо было создавать свой

источник активированного кислорода, обеспечивающего его достаточно большую концентрацию в твердой фазе для достижения ВТСП. Был проведен расчет такого источника, и он был реализован в ФТИ им.А.Ф.Иоффе. Источник обеспечивал сохранение условий МПЭ роста, когда длина свободного пробега молекул больше расстояния от источников до подложки (вакуум в камере при росте $\sim 10^{-5}$ Торр), и внедрение необходимого количества кислорода (до $x=6.8$, что соответствует сверхпроводящей орторомбической-1 фазе ВТСП $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$). Кроме того на базе ФТИ была создана установка МПЭ специально для роста ВТСП соединений. Все это позволило впервые получить *in situ* высококачественные сверхтонкие ВТСП пленки [3*- 5*].

Раздел 4.2. Выращивание ВТСП соединений (системы YbBaCuO и DyBaCuO).

Показана специфика получения плазменной МПЭ окисных соединений YbBaCuO на различных подложках: GaAs(110), MgO(100), ZrO₂, SrTiO₃(110), Si. Экспериментальное исследование соединений YbBaCuO привело к пониманию принципиальных технологических условий для получения окислов с большим содержанием кислорода, необходимых для достижения ВТСП фазы [1*]. Было выяснено, что коэффициенты прилипания (встраивания) иттербия и меди (что особенно важно) были существенно меньше единицы. Трудности работы с иттербием в МПЭ определили переход к системе элементов DyBaCuO и выбору новых подложек - NdGaO₃. Были проведены специальные исследования методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и рентгеноструктурного анализа процессов низкотемпературного роста ПМПЭ окислов, входящих в состав ВТСП DyBaCuO. Результаты показали необходимость понижения температур (для снижения парциального давления элементов и, особенно, кислорода, и переиспарения меди) и скоростей роста (для обеспечения как достаточного окисления меди, так и кристаллического совершенства пленок) [2*]. Были определены энергии связи основных уровней атомов окислов, и установлены условия, обеспечивающие окисление компонент ВТСП фазы: для достаточного окисления диспрозия требовалось наличие только

активированного кислорода, для бария - уменьшение скорости роста V ниже $0.5 \text{ \AA}/\text{с}$, а для меди - $V < 0.4 \text{ \AA}/\text{с}$ и снижение температуры роста ниже $< 440^\circ\text{C}$ [2*].

Показано, что для достижения ВТСП фазы необходимо получение чистой (без примесей фаз других окислов) окиси меди (или двухвалентной меди) – CuO вместо закиси меди - Cu_2O , которая образуется гораздо легче, имеет высокое давление паров и переиспаряется от подложки (коэффициент прилипания $\ll 1$) не встраиваясь в слой, что препятствует получению нужного состава по меди для ВТСП. Кроме того в Cu -обогащенных пленках Cu_2O очень легко образует кластеры и преципитаты, немедленно реагирующие с Dy и Ba , формируя паразитные фазы типа DyCuO_2 или BaCu_2O_2 [11]. Показано, что необходимые условия для окисления и получения монокристаллических пленок достигаются при скоростях роста $0.01 < V < 0.1 \text{ \AA}/\text{с}$ и температурах $400\text{-}440^\circ\text{C}$ [3*-6*].

Раздел 4.3. Физические свойства ВТСП пленок. Приведены кристаллические и сверхпроводящие свойства полученных ВТСП пленок $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Составы и толщины пленок определялись электронно-пробным микроанализом (Electron Probe Micro-Analysis (EPMA)) по специальной программе, рассчитывающей одновременно состав и толщину. Для исследования структурных свойств применялся рентгеноструктурный анализ и метод Лауэ [3*-5*]. Определение сверхпроводящих параметров проводилось методом модулированного микроволнового поглощения (ММП) в слабых магнитных полях, определяющим истинную температуру сверхпроводящего перехода, при которой обращается в нуль параметр порядка (в данном случае - амплитуда сигнала ММП) всего объема сверхпроводника [12]. Пленки, выращенные при температуре $\sim 400^\circ\text{C}$ (*in situ*, без отжига) со скоростями роста в диапазоне $0.01\text{-}0.10 \text{ \AA}/\text{с}$ на подложках NdGaO_3 (001) и (110) имели ось c перпендикулярную подложке, толщины (оцененные также из полуширин пиков рентгеновской дифракции) $100 - 600 \text{ \AA}$, не содержали других фаз, кроме орторомбической-1 (граница тетрагональной и орторомбической фаз: $x=6.63$ [13]) с $x=6.8$, $c=11.72 \text{ \AA}$ и $T_c \sim 70 \text{ K}$ после отжига в атмосфере кислорода при температуре 400°C (не превышающей температуру

эпитаксии) переходили в пленки с $x=6.9$, $c=11.70 \text{ \AA}$ и $T_c=88 \text{ K}$. При этом Θ - 2Θ спектры рентгеновской дифракции показывали пики ($00l$) до 13-го порядка, (00.13), что само говорит о качестве кристалла, полуширину пика (005) $\sim 0.12^\circ$ и его кривой качания (ω -скан) $\sim 0.35^\circ$. Отжиг *in situ* в молекулярном кислороде при давлении 50 мТорр ($\sim 560^\circ\text{C}$) приводил к уширению кривой качания пика (005) до $\sim 0.55^\circ$ и ослаблению пиков, т.е. – ухудшал качество кристалла [4*]. Никаких примесных фаз (типа BaCu_2O_2 , DyCuO_2 , $\text{Dy}_2\text{BaCuO}_5$ и др.) не наблюдалось ни в спектрах рентгеновской дифракции, ни на Лауэграммах [3*-5*]. Открыт способ получения планарной наногетероструктуры металл/ окисел/ сверхпроводник при помощи ионной бомбардировки монокристаллической пленки DyBaCuO , защищенный патентом [1П].

Раздел 4.4. Механизмы роста ВТСП пленок. Выяснены условия осуществления двумерного роста монокристаллических пленок ВТСП. Проведено сравнение экспериментальных данных с теорией [14]. Для получения качественных пленок необходимо было подавить механизм трехмерного роста (3D) и обеспечить осуществление двумерного (2D) роста: либо заполнением слоев (“layer-by-layer”(LBL) механизм), либо “step flow”(SF) механизм, когда происходит движение ступеней. На основе развитого подхода, представленного в Главе 1, были определены критерии сохранения условий эпитаксиального процесса при изменении температуры, зависящие от скорости роста, приводящие к плоскому двумерному росту. Получены соотношения, связывающие скорость роста с основными физическими параметрами процесса – приходящим потоком: $J = 1/\tau_c^2 D_s = \Theta/a^2 \tau_c = V/a^3$; числом адатомов: $N_a = (J/D_s)^{1/2} = V\tau_c/a^3$; временем жизни адатома до захвата: $\tau_c = 1/(JD_s)^{1/2} = (a^3/VD_s)^{1/2} = a\Theta/V$ [7*]. Минимальное время до захвата оценивалось из критерия, исключающего неупорядоченный (3D) рост: $0 < \Theta < 1$ или $V\tau_c < a$, $\tau_c^{\text{min}} \sim a^2/D_s \sim 40 \text{ с}$ [8*,9*]. Это давало порядок времени роста одного монослоя при наших температурах роста и потоках элементов. Таким образом, улучшить качество кристалла можно либо повышая температуру (или D_s), как было общепринято, либо уменьшая скорости роста. В литературе

обычные скорости роста составляли $0.1 - 10 \text{ \AA/сек}$ ($0.036 - 3.6 \text{ мкм/час}$). Проведенные нами оценки для осуществления двумерного роста ($\Theta < 1$) давали: $V < a(JD_s)^{1/2} = D_s/a = a/\tau_c^{min} = 0.1 \text{ \AA/с}$. Это - граница, ниже которой осуществляется двумерный рост. В этот же интервал попадали и скорости роста, необходимые для полного окисления меди ($V < 0.4 \text{ \AA/с}$). Таким образом, был определен рабочий диапазон скоростей роста $V = 0.01 - 0.1 \text{ \AA/с}$, в котором реализуются однофазные монокристаллические ВТСП пленки DyBaCuO .

Из этого подхода вытекало важное следствие: не существует независимой от скорости роста температуры эпитаксиального выращивания, и при нарушении этой связи эпитаксиальный рост переходит в неупорядоченный (трехмерный). Переход к новой скорости роста V_2 для новой температуры T_2 от известной температуры эпитаксиального роста T_1 со скоростью V_1 , не нарушающий эпитаксиальности процесса, определяется как: $V_2 = V_1 (T_2/T_1) \exp [- E_{sd}/k(1/T_2 - 1/T_1)]$, где V_2 и V_1 – скорости роста при температурах T_2 и T_1 , E_{sd} – энергия активации поверхностной диффузии, k - константа Больцмана [8*]. Для перехода от известных из литературы температур ($\geq 600^\circ\text{C}$) и скоростей роста ($V_1 \geq 0.1 \text{ \AA/с}$) получения «хороших» эпитаксиальных пленок к низким температурам ($\sim 400^\circ\text{C}$) оценка дает: $V_2 \sim 0.03 \text{ \AA/с}$, что хорошо согласуется с нашим диапазоном $V = 0.01 - 0.1 \text{ \AA/с}$, полученным из общих соображений [9*].

Для выяснения конкретного 2D механизма роста (LBL или SF) было проведено сравнение с теорией [14]. Проведенные оценки показывают, что в наших условиях (скоростей и температур) осуществляется 2D LBL механизм роста с последовательным заполнением слоев. Картины дифракции быстрых электронов (ДБЭ) во время роста подтверждали осуществление двумерного (2D) механизма.

Глава 5. Квантовые каскадные лазеры (ККЛ). Определены требования к параметрам ККЛ и сформулированы задачи по реализации этих параметров. Приведены результаты исследования лазерных структур для $4.5 - 5.0 \text{ мкм}$, в том числе ККЛ различных конструкций, а также описание процесса постростовой обработки, разработанного для ККЛ, и характеристику.

Раздел.5.1. Требования к квантовым каскадным лазерам и состояние проблемы. Описаны различные конструкции ККЛ на основе сверхрешеток, требования к ним, уже достигнутые характеристики и перспективные варианты дизайна [15]. Рассмотрены механизмы рассеяния электронов. Показаны преимущества трехямной схемы активной зоны (излучающей части одного периода активной области) по сравнению с двухямными – быстрое опустошение нижнего уровня генерации для создания инверсной населенности за счет фононного резонанса, меньшее туннелирование в континуум за счет создания мини-запрещенной зоны (minigap), меньшие утечки (электронное рассеяние) на нижние уровни лазерной генерации из инжектора за счет уменьшения перекрытия волновых функций. Рассмотрено влияние числа периодов активной области на лазерные характеристики и различные волноводы и резонаторы, а также ККЛ с распределенной обратной связью. Рассмотрены новые варианты дизайна активной области и специальные конструкции ККЛ с многочастотными переходами и активными областями на основе сверхрешеток, где лазерные переходы осуществляются не между отдельными уровнями размерного квантования в отдельных квантовых ямах, а между минизонами, что дает дополнительные преимущества. Обсуждаются достоинства безинжекторной схемы активной области, когда функции инжектора передаются активной зоне, результатом чего может стать увеличение числа активных зон на той же, фиксированной соображениями волноводности, толщине активной области.

Раздел 5.2. Получение и характеристика ККЛ. Описана разработанная технология МПЭ получения ККЛ с изопериодической с подложкой InP (ненапряженной) сверхрешеткой и с трехямной активной областью. Достигнуты пороги при $77\text{ К} \sim 6\text{ кА/см}^2$ на длине волны $\sim 5.04\text{ мкм}$, одномодовая генерация при небольшом превышении порога, переходящая в многомодовую при увеличении накачки. Генерация осуществлялась до 125 К . Приведены результаты исследования аналогичной лазерной структуры на длину волны 4.5 мкм – спектры рентгеновской дифракции, подтверждающие расчетные толщины

периодов активной области, ВИМС профилирование. Показано, что переход к четырехямной схеме активной области, уменьшающей время освобождения нижнего уровня генерации, с напряженно-компенсированными сверхрешетками, увеличивающими разрывы зоны проводимости и уменьшающими утечку в континуум, позволяет получить генерацию при комнатной температуре. Приводится подробное описание постростовой обработки, разработанной специально для ККЛ, исследование поверхности активной области после 25 периодов в атомно- силовом микроскопе (АСМ), рентгеноструктурные исследования и спектры генерации с высоким разрешением. В результате достигнуты параметры лазеров на уровне мировых: длина волны генерации $\lambda=5.05$ мкм при 77 К и $\lambda=5.24$ мкм при 300 К, температура генерации до 450 К, характеристическая температура $T_0\sim 200$ К, плотность порогового тока при 300 К ~ 4 кА/см², максимальная мощность ~ 1 Вт [44*,45*,14К,15К].

В **Заключении** приведены основные результаты, которые сводятся к следующему:

1. Проведен анализ физических основ процесса синтеза и механизмов роста в молекулярно- пучковой эпитаксии без привязки к материалам, основанный на определяющем влиянии скоростей роста на основные параметры и механизмы ростового процесса, что привело к получению кристаллически совершенных слоев, наноструктур и сверхрешеток с новыми свойствами.
2. Проведен анализ физических особенностей роста молекулярно- пучковой эпитаксией с плазменными источниками нитридных соединений III-N (AlGaInN) и III-V-N (InGaAsN), проверка и сравнение последних достижений теории роста нитридов с экспериментом, приведшая к получению высококачественных эпитаксиальных пленок, гетероструктур и сверхрешеток в этих системах.
3. Проведен анализ механизма роста наноклончатых (“Nano-Wires”) структур нитридов (InN, GaN) в автокаталитическом режиме (без внешних катализаторов), и показано, что в условиях плазменной МПЭ он происходит по механизму Пар – Жидкость – Кристалл (ПЖК).

4. Впервые в нитридной системе III-N (AlGaInN) разработана технология получения наноклончатых структур InN и GaN с минимальными диаметрами от 20 нм и с плотностью $\leq 10^{11} \text{ см}^{-2}$ с повышенным кристаллическим совершенством. Проведенными исследованиями фотолюминесценции (ФЛ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) показано, что такие колонны обладают улучшенными люминесцентными свойствами и являются бездислокационными при их диаметре, меньшем 50 нм.

5. Впервые в мире разработана технология, изменившая представления о свойствах InN и приведшая к получению кристаллически совершенного нитрида индия с новыми свойствами при комнатной температуре: подвижностью $\mu \sim 1700 \text{ см}^2/\text{Вс}$, концентрацией $n \leq 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и запрещенной зоной $E_g \sim 0.8 \text{ эВ}$.

6. Разработана технология получения светоизлучающих структур (лазеров) для диапазона 1.3 - 1.55 мкм в нитридной системе GaAs/InGaAsN с применением напряженно-компенсированных сверхрешеток. С использованием монослойных вставок InAs такая технология позволяет изменять длину волны излучения в диапазоне 1.3 – 1.8 мкм без существенного ухудшения интенсивности ФЛ. Способ получения и структура защищены патентом.

7. Впервые продемонстрировано, что использование квантоворазмерных гетероструктур на основе TP InGaAsN в качестве активной среды позволяет реализовать низкопороговые лазеры на подложках арсенида галлия. Разработана технология получения низкопороговых лазеров на подложках GaAs с квантовыми ямами и квантовыми точками в нитридной системе GaAs/InGaAsN для диапазона 1.1 – 1.55 мкм. Получены лазеры с квантовыми ямами InGaAs(N) с порогами 60 А/см^2 (КЯ $\text{In}_{0.35}\text{GaAs}$) на длину волны $\sim 1.1 \text{ мкм}$ и 350 А/см^2 (КЯ $\text{In}_{0.35}\text{GaAsN}_{0.023}$) на длину волны 1.3 мкм . Получены непрерывные лазеры на основе КЯ $\text{In}_{0.35}\text{GaAsN}_{0.023}$, излучающие при комнатной температуре на 1.3 мкм с внешней эффективностью 0.57 Вт/А , внутренними потерями $5.5 \cdot \text{см}^{-1}$ и

внутренней эффективностью 90%, выходной мощностью непрерывного излучения в одномодовом режиме 180 мВт.

8. Разработан плазменный источник кислорода на основе полого холодного катода, обеспечивающий как сохранение условий МПЭ- роста (достаточный вакуум в ростовой камере), так и достаточное внедрение кислорода в твердую фазу, необходимое для получения ВТСП соединений.

9. Проведены комплексные исследования методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и рентгеноструктурного анализа низкотемпературного роста МПЭ с разработанным плазменным источником окислов Dy_2O_3 , BaO и CuO , необходимых для получения высококачественных ВТСП соединений $DyBa_2Cu_3O_x$ с высоким содержанием кислорода ($x \geq 6.8$).

10. Проведен анализ механизмов роста ВТСП соединений, определивший границы осуществления двумерного роста при низких температурах, зависящие от скоростей роста, необходимых для выращивания плазменной МПЭ ВТСП соединений, приведший к получению высококачественных ВТСП пленок.

11. Впервые разработана технология получения плазменной МПЭ при рекордно низких температурах $\sim 400^{\circ}C$ монокристаллических сверхтонких (100 - 600 Å) пленок ВТСП $DyBa_2Cu_3O_x$ *in situ* орторомбической-I фазы с содержанием кислорода $x=6.8$, постоянной решетки $c=11.72\text{Å}$ и температурой перехода $T_c \sim 70$ К, которые при отжиге в атмосфере кислорода при $400^{\circ}C$ (не превышающей температуру эпитаксии) переходят в пленки с $x=6.9$, $c=11.70\text{Å}$ и критической температурой $T_c=88$ К.

12. Разработан способ создания двумерной наноструктуры металл/ окисел/ сверхпроводник (MOS) на основе монокристаллических сверхтонких ВТСП пленок $DyBaCuO$, защищенный патентом.

13. Разработан технологический цикл получения квантовых каскадных лазеров на средний инфракрасный диапазон длин волн ($\lambda \sim 4.5 - 5.0$ мкм), включающий рост и постростовую обработку, и проведены исследования лазерных структур с

помощью рентгеновской дифракции, атомно-силовой микроскопии, сканирующей электронной микроскопии, ВИМС–профилирования.

14. Впервые в нашей стране получены МПЭ квантовые каскадные лазеры на длину волны $\lambda \sim 5$ мкм с генерацией при комнатной температуре с характеристиками на уровне мировых: пороговой плотностью тока $J_{th} \sim 4$ кА/см², мощностью излучения ~ 1 Вт, характеристической температурой $T_0 \sim 200$ К, температурой генерации до ~ 450 К.

Проведенные исследования и разработки и полученные в работе результаты являются решением научной проблемы, имеющей важное народно-хозяйственное значение – создание физических основ и разработка новой воспроизводимой технологии получения методом МПЭ полупроводниковых наноструктур и ВТСП соединений.

Список публикаций, включенных в диссертацию:

1) Публикации в рецензируемых журналах [*].

1*. А.Ю.Егоров, П.С.Копьев, Н.Н.Леденцов, В.В.Мамутин, М.В.Максимов. Выращивание соединений в системе YbBaCuO с использованием молекулярного пучка BaO. ЖТФ, **61**, 106-114 (1991).

2*. В.В.Мамутин, П.С.Копьев, А.В.Захаревич, Н.Ф.Картенко, В.М.Микушкин, С.Е.Сысоев. Исследование роста окислов для получения методом МПЭ ВТСП пленок DyBaCuO и структур на их основе. СФХТ, **6**, 797- 806 (1993).

3*. В.В.Мамутин, Н.Ф.Картенко, С.И.Голошапов. Получение пленок DyBaCuO молекулярно-пучковой эпитаксией. Письма в ЖТФ, **19**, 48-52 (1993).

4*. V.V.Mamutin, N.F.Kartenko, S.I.Goloshapov, V.V.Tretiakov, P.S.Kop'ev. Low-temperature MBE growth of DyBaCuO superconducting thin films. Appl. Phys. Lett., **64**, 2031-2033 (1994).

5*. V.V.Mamutin, N.F.Kartenko, S.P.Goloshapov. DyBaCuO superconducting thin films grown by MBE. Materials Lett., **20**, 155-158 (1994).

6*. Ю.С.Гордеев, П.С.Копьев, В.В.Мамутин, В.М.Микушкин, С.Е.Сысоев. МПЭ формирование интерфейсов тонких DyBaCuO пленок с подложками GaP, NdGaO₃ и оксидами. СФХТ, **7**, 1417-1425 (1994).

7*. В.В.Мамутин. К механизму роста кристаллически совершенных ВТСП пленок. Письма в ЖТФ, **20**, 13-16 (1994).

8*. В.В.Мамутин. Возможности управления механизмами роста ВТСП пленок молекулярно-пучковой эпитаксией. ЖТФ, **65**, 161-170 (1995).

- 9*. V.V.Mamutin. Growth mechanisms of $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ superconducting thin films grown by coevaporation molecular beam epitaxy at low temperatures and growth rates. *J. Cryst. Growth*, **153**, 140-145 (1995).
- 10*. А.Ю.Егоров, А.Е.Жуков, А.Р.Ковш, В.М.Устинов, В.В.Мамутин, С.В.Иванов, В.Н.Жмерик, А.Ф.Цацульников, Д.А.Бедарев, П.С.Копьев, Гетероструктуры GaAsN/GaAs и InGaAsN/GaAs , выращенные методом молекулярно-пучковой эпитаксии. *ПЖТФ*, **24**, 81-87 (1998).
- 11*. V.V.Mamutin, V.N.Jmerik, A.A.Toropov, A.V.Lebedev, V.A.Vekshin, S.V.Ivanov, P.S.Kop'ev. Growth of GaN by MBE with activation of nitrogen by magnetron discharge. *Tech. Phys. Lett.*, **24**, 467-9 (1998). (*ПЖТФ*, **24**, 30-32 (1998)).
- 12*. В.В.Мамутин, В.П.Улин, В.В.Третьяков, С.В.Иванов, С.Г.Конников, П.С.Копьев. Получение кубического GaN молекулярно- пучковой эпитаксией на подложках пористого GaAs. *ПЖТФ*, **25**, 3-6 (1999).
- 13*. V.V.Mamutin, S.V.Sorokin, V.M.Jmerik, S.V.Ivanov, V.V.Ratnikov, P.S.Kop'ev, M.Karlsteen, U.Sodervall, M.Willander. Plasma-assisted MBE growth of GaN and InGaN on different substrates. *J. Cryst. Growth*, **201/202**, 346-350 (1999).
- 14*. G.Pozina, J.P.Bergman, B.Monemar, V.V.Mamutin, T.V.Shubina, V.A.Vekshin, A.A.Toropov, S.V.Ivanov, M.Karlsteen, W.Willander. Optical and structural characterization of Ga(In)N three-dimentional nanostructures grown by PA MBE. *Phys. Stat. Sol. (b)*, **216**, 445-450 (1999).
- 15*. V.Yu.Davydov, V.V.Mamutin, V.A.Vekshin, V.V.Emtsev, I.N.Goncharuk, A.N.Smirnov, A.D.Petrikov, and S.V.Ivanov. Experimental and theoretical studies of phonons in hexagonal InN. *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 3297-3299 (1999).
- 16*. V.V.Mamutin, A.A.Toropov, N.F.Kartenko, S.V.Ivanov, A.Wagner, and B.Monemar. MBE GaN grown on (101) NdGaO_3 substrates. *Material Science and Engineering, B*, **59**, 56-59 (1999).
- 17*. V.N.Jmerik, V.V.Mamutin, V.A.Vekshin, S.V.Ivanov, P.S.Kop'ev. Coaxial RF-magnetron activator for GaN MBE growth. *Material Science and Engineering, B*, **59**, 60-64 (1999).
- 18*. V.Yu.Davydov, A.A.Klochikhin, V.V.Mamutin, M.V.Smirnov, V.V.Emtsev, T.Inushima. Phonons in Hexagonal InN. Experiment and theory. *Phys. Stat. Sol.(b)*, **216**, 779-783 (1999).
- 19*. V.V.Mamutin, V.A.Vekshin, V.V.Ratnikov, A.A.Toropov, A.A.Sitnikova, S.V.Ivanov, T.V.Shubina, M.Karlsteen, U.Sodervall, M.Willander, G.R.Pozina, J.P.Bergman, B.Monemar. Optical properties of AlInN interface layer spontaneously formed in hexagonal InN/sapphire interfaces. *Phys.Stat.Sol.(b)*, **216**, 205-209 (1999).
- 20*. V.V.Mamutin, V.A.Vekshin, V.Yu.Davydov, V.V.Ratnikov, T.V.Shubina, S.V.Ivanov, P.S.Kop'ev, M.Karlsteen, U.Soderwall, and M.Willander. MBE growth of hexagonal InN films on sapphire with different initial growth stages. *Phys. Stat. Sol. (a)*, **176**, 247-252 (1999).
- 21*. V.V.Mamutin, V.A.Vekshin, V.Yu.Davydov, V.V.Ratnikov, Yu.Kudriavtsev, B.Ya.Ber, V.V.Emtsev, and S.V.Ivanov. Mg-doped hexagonal InN/ Al_2O_3 films grown by MBE. *Phys.Stat.Sol.(a)*, **176**, 373-378 (1999).

- 22*. В.В.Мамутин. Выращивание нитевидных и пластинчатых кристаллов A^3N МПЭ с участием жидкой фазы. Письма в ЖТФ, **25**, 55-59 (1999).
- 23*. V.V.Mamutin, T.V.Shubina, V.A.Vekshin, V.V.Ratnikov, A.A.Toropov, S.V.Ivanov, M.Karsteen, U.Sodervall, M.Willander. Hexagonal InN/sapphire heterostructures: interplay of interface and layer properties. Appl. Surface Science, **166**, 87-91, 2000. (Proc.of 7-th Int. Conf. on Formation of Semicond. Interfaces, Goteborg, Sweden,1999).
- 24*. G.Pozina, V.V.Mamutin, V.A.Vekshin, S.V.Ivanov, N.A.Cherkashin, J.P.Bergman, and B.Monemar. Optical Properties of Self-Organized GaN Nanostructures Grown by Plasma- Assisted MBE. Proc. Int. Workshop on Nitride Semiconductors (IWN-2000), Inst. of Pure and Appl. Phys.(Japan), IPAP Conf.Ser. **1**, 409-412 (2000).
- 25*. V.V.Mamutin, V.A.Vekshin, V.N.Jmerik, V.V.Ratnikov, V.Yu.Davydov, N.A.Cherkashin, S.V.Ivanov, G.Pozina, J.P.Bergman, and B.Monemar. Growth of Self-Organized GaN Nanostructures on $Al_2O_3(0001)$ by RF MBE. Proc. Int. Workshop on Nitride Semiconductors (IWN-2000), Inst. of Pure and Appl. Phys.(Japan), IPAP Conf. Ser. **1**, 413-416 (2000).
- 26*. T.Inushima, V.V.Mamutin, V.A.Vekshin, S.V.Ivanov, T.Sakon, M.Motokawa, S.Ohoya. Physical properties of InN with the band gap energy of 1.1 eV. J. Cryst. Growth, **227/228**, 481-485, 2001. (Proc.of XI-th Intern. Confer. on MBE, Beijing, China, September 11-15, 2000).
- 27*. V.V.Mamutin, N.A.Cherkashin, V.A.Vekshin, V.N.Jmerik, S.V.Ivanov. Transmission Electron Microscopy of GaN Columnar Nanostructures Grown by MBE. Phys.Solid State, **43**, 151-156 (2001).
- 28*. V.V.Ratnikov, V.V.Mamutin, V.A.Vekshin, S.V.Ivanov. X-ray Diffractometric study of the Influence of a buffer layer on the microstructure for MBE-InN layers of different thicknesses. Phys. Solid State, **43**, 949-954, (2001).
- 29*. В.А.Однoblудов, А.Ю.Егоров, Н.В.Крыжановская, А.Г.Гладышев, В.В.Мамутин, А.Ф.Цацульников, В.М.Устинов. Фотолюминесценция с длиной волны 1.55 мкм при температуре 300 К из структур с квантовыми точками InAs/InGaAsN на подложках GaAs. Письма в ЖТФ, **28**, 82-87 (2002).
- 30*. А.Ю.Егоров, В.А.Однoblудов, Н.В.Крыжановская, В.В.Мамутин, В.М.Устинов. Взаимное расположение краев энергетических зон в гетероструктурах GaAs/GaAsN/ InGaAsN. ФТП, **36**, 1355-1359 (2002).
- 31*. A.Yu.Egorov, V.A.Odnobludov, V.V.Mamutin, A.E.Zhukov, A.F.Tsatsul'nikov, N.V.Kryzhanovskaya, V.M.Ustinov, Y.G.Hong, C.W.Tu. Valence band structure of GaAsN compounds in GaAs/GaAsN/InGaAs heterostructures. J. Cryst. Growth, **251**, 417 - 421 (2003).
- 32*. В.А.Однoblудов, А.Ю.Егоров, А.Р.Ковш, В.В.Мамутин, Е.В.Никитина, Ю.М.Шерняков, М.В.Максимов, В.М.Устинов. Длинноволновая лазерная генерация в структурах на основе квантовых ям InGaAs(N) на подложках GaAs. Письма в ЖТФ, **29**, 77-81 (2003).

- 33*. V.M.Mikoushkin, V.V.Mamutin, S.E.Sysoev, V.V.Shnitov, Yu.S.Gordeev. Ion beam fabrication of metal/insulator/HT-superconductor nanostructures for field-effect transistor. *Microelectronic Engineering*, **69**, 480-484 (2003).
- 34*. В.М.Устинов, А.Ю.Егоров, А.Р.Ковш, В.А.Одноблюдов, В.В.Мамутин, Д.А.Лившиц, Н.В.Крыжановская, Е.С.Семенова, Е.В.Никитина, Ю.М.Шерняков, М.В.Максимов. Низкопороговые лазеры на основе InGaAsN для ВОЛС. *Известия АН, Серия Физическая*, **68**, 15-17 (2004).
- 35*. И.П.Сошников, Н.В.Крыжановская, Н.Н.Леденцов, А.Ю.Егоров, В.В.Мамутин, В.А.Одноблюдов, В.М.Устинов, О.М.Горбенко, Н.Kirmsme, W.Neumann, D.Bimberg. Структурные и оптические свойства гетероструктур с квантовыми точками InAs в квантовой яме InGaAsN, выращенных методом МПЭ. *ФТП*, **38**, 354-357 (2004).
- 36*. N.V.Kryzhanovskaya, A.Yu.Egorov, V.V.Mamutin, N.K.Polyakov, A.F.Tsatsul'nikov, Yu.G.Musikhin, A.R.Kovsh, N.N.Ledentsov, V.M.Ustinov, and D.Bimberg. Properties of InGaAsN heterostructure emitting at 1.3–1.55 μm . *Semicond. Sci. Technol.*, **20**, 961-965, (2005).
- 37*. Н.В.Крыжановская, А.Ю.Егоров, В.В.Мамутин, Н.К.Поляков, А.Ф.Цацульников, А.Р.Ковш, Н.Н.Леденцов, В.М.Устинов, D.Bimberg. Оптические свойства гетероструктур с квантово - размерными слоями InGaAsN на подложках GaAs, излучающих в области 1.3-1.55 μm . *ФТП*, **39**, 735-740 (2005).
- 38*. V.V.Mamutin, O.V.Bondarenko, A.Yu.Egorov, N.V.Kryzhanovskaya, Yu.M.Shernyakov, V.M.Ustinov. Lasing properties of strain-compensated InAs/InGaAsN/ GaAsN heterostructures in 1.3-1.55 μm spectral range. *Tech.Phys.Lett.*, **32**, 229-231(2006). (Письма в ЖТФ, **32**, 89-94 (2006)).
- 39*. В.В.Мамутин, О.В.Бондаренко, А.П.Васильев, А.Г.Гладышев, А.Ю.Егоров, Н.В.Крыжановская, В.С.Михрин, В.М.Устинов, Исследование оптических свойств сверхрешеток InAs/InGaAsN/GaAsN с компенсацией напряжений. *Письма в ЖТФ*, **33**, 53-60 (2007).
- 40*. В.В.Мамутин, А.Ю.Егоров, Н.В.Крыжановская, А.М.Надточий, А.С.Паюсов. Влияние дизайна напряженно-компенсированных сверхрешеток InAs/ InGaAsN/ GaAsN на их оптические свойства. *Письма в ЖТФ*, **34**, 24-31 (2008).
- 41*. В.В.Мамутин, А.Ю.Егоров, Н.В.Крыжановская, В.С.Михрин, А.М.Надточий, Е.В.Пирогов. Методы управления длиной волны излучения в гетероструктурах InAs/GaAsN/InGaAsN на подложках GaAs. *ФТП*, **42**, 823-829 (2008).
- 42*. V.V.Mamutin, A.Yu.Egorov, N.V.Kryzhanovskaya. MBE growth method of wavelength control for InAs/(In)GaAsN/GaAs heterostructures. *Nanotechnology*, **19**, 445715 - 445720 (2008).
- 43*. В.В.Мамутин. Улучшение излучательных характеристик в структурах со сверхрешетками InAs/GaAsN/ InGaAsN. *Письма в ЖТФ*, **35**, 81-88 (2009).
- 44*. В.В.Мамутин, В.М.Устинов, J.Boettcher and H.Kuenzel. Получение квантовых каскадных лазеров с длиной волны 5 μm молекулярно- пучковой эпитаксией. *Письма в ЖТФ*, **36**, 34-41 (2010).

45*. В.В.Мамутин, В.М.Устинов, J.Boettcher and H.Kuenzel. Получение молекулярно- пучковой эпитаксией и характеристика квантовых каскадных лазеров на длину волны 5 мкм. ФТП, **44**, 995-1001 (2010).

2) Конференции, совещания, симпозиумы [К].

1.V.V.Mamutin, N.N.Ledentsov, N.F.Kartenko, S.I.Goloshapov, M.V.Maksimov and P.S.Kop'ev. In situ low temperature MBE growth of DyBaCuO high temperature superconducting (HTSC) thin films. Proc. of 7-th EURO MBE Workshop, Italy, L4, 7-10 March, 1993.

2.V.V.Mamutin, N.F.Kartenko, S.I.Goloshapov, P.S.Kop'ev. Low temperature MBE growth and growth mechanism of DyBaCuO HT superconducting (HTSC) films. Proc. of 8-th Int.Conf.on MBE, B10-22, p.313, Japan,1994.

3.V.V.Mamutin, A.A.Toropov, N.F.Kartenko, S.V.Ivanov, A.Wagner, P.Bergman, and B.Monemar. MBE GaN Grown on (101) NdGaO₃ Substrates. Oral Presentation, Proc.of Euro-MRS'98 Spring Conf., Strasbourg, France, 16-19 June, 1998.

4.V.V.Mamutin, V.N.Jmerik, V.A.Vekshin, V.V.Ratnikov, S.V.Ivanov, P.S.Kop'ev, M.Sudervall, and M.Willander. Plasma-Assisted MBE Grown of GaN and InGaN on Different Substrates.Abstr.of 10-th Intern.Conf. on MBE, p.188, Cannes, France,1998.

5.V.V.Mamutin, V.A.Vekshin, V.Yu.Davydov, V.V.Ratnikov, T.V.Shubina, V.V.Emtsev, S.V.Ivanov, and P.S.Kop'ev. MBE growth of hexagonal InN films on sapphire with different initial growth stages. 3-rd Intern.Conf. on Nitride Semicond. (ICNS-3), Abstracts, Mo-P012, Montpellier, France, July 4-9, 1999.

6.G.Pozina, J.P.Bergman, B.Monemar, V.V.Mamutin, V.A.Vekshin, S.V.Ivanov. Optical and structural characterization of Ga(In)N three-dimentional nanostrures grown by plasma-assisted MBE. 3-rd Int.Conf. on Nitride Semic., Abstr., Tu-P033, Montpellier, France, July 4-9, 1999.

7.V.V.Mamutin, T.V.Shubina, V.A.Vekshin, V.V.Ratnikov, A.A.Toropov, S.V.Ivanov, M.Karlsteen, U.Sodervall, M.Villander. Hexagonal InN/Supphire Heterostructure: Interplay of Interface and Layer Properties. Abstr.of 7-th Int. Conf.on the Formation of Semiconductor Interfaces (ICFSI-7), p.151, Geteborg, Sweeden, June 21-25, 1999.

8.T.Inushima, V.V.Mamutin, V.A.Vekshin, T.Kumazava, and S.Ohoya. Physical Properties of InN with the band gap energy of 1.1 eV. Abstr. of XI-th Int.Conf.on MBE, p.454-455, September 11-15, Beijing, China, 2000.

9.G.Pozina, V.V.Mamutin, V.A.Vekshin, S.V.Ivanov, N.A.Cherkashin, J.P.Bergman, and B.Monemar. Optical Properties of Self-Organazed GaN Nanostructures Grown by PA MBE. Abstr.of Int.Workshop on Nitride Semiconductors (IWN-2000), p.194, September 24-27, Nagoya, Japan, 2000.

10.V.V.Mamutin, V.A.Vekshin, V.N.Jmerik, V.V.Ratnikov, N.A.Cherkashin, S.V.Ivanov, G.Pozina, J.P.Bergman, and B.Monemar. Growth of Self-Organazed GaN Nanostructures on Al₂O₃ (0001) by RF MBE. Abstr.of Int.Workshop on Nitride Semiconductors (IWN-2000), p.195, September 24-27, Nagoya, Japan, 2000.

11. Yu.S.Gordeev, V.M.Mikoushkin, V.V.Mamutin, S.E.Sysoev. Fabrication of nanostructures Metal/Insulator/HT-Superconductor by ion bombardment of HTSC surface. Abstracts of Intern.Conf. on Superlattices, Nanostructures and Nanodevices (ICSNN), p.267(p.II-P038), Toulouse, France, July 22-26, 2002.
12. A.Yu.Egorov, V.A.Odnobludov, V.V.Mamutin, A.E.Zhukov, A.F.Tsatsul'nikov, N.V.Krizhanovskaya, V.M.Ustinov Y.G.Hong, C.W.Tu. "Valence band structure of GaAsN compounds and Band-edge line-up in GaAs/GaAsN/InGaAs heterostructures". 12-th International Conf. on MBE, Abstracts, p.295, San Francisco, September 15-20, 2002.
13. A.Yu.Egorov, V.A.Odnoblyudov, V.V.Mamutin, N.V.Kryzhanovskaya, and V.M.Ustinov. 1.3-1.55 micron InAs/InGaAsN Quantum Dots Grown by Molecular Beam Epitaxy. 12-th EURO-MBE Workshop, Bad Hofgastein, Austria, Oral Presentation, Abstracts, p.MoM 1.3, February 16- 19, 2003.
14. B.Y.Ber, D.Y.Kasantsev, V.V.Mamutin. Characterization of the device structure of the Quantum Cascade Laser (QCL) by quantitative SIMS profiling. Nano-Technology International Forum "Rusnanotech", Moscow, November 1-3, 2010.
15. В.В.Мамутин, В.М.Устинов, R.Boettcher, and H.Kuenzel. Выращивание МПЭ и характеристика квантовых каскадных лазеров на длину волны 5 мкм. Всероссийский симпозиум «Полупроводниковые лазеры: физика и технология». С-Петербург, 10-12 ноября 2010.

3) Патенты [П].

1. Ю.С.Гордеев, В.В.Мамутин, В.М.Микушкин, С.Е.Сысоев. Способ получения структуры "металл/ диэлектрик/ высокотемпературный сверхпроводник. Патент РФ №2156016 от 5.01.99 г., Бюллетень изобретений (БИ) **25**, 2000.
2. В.В.Мамутин, А.Ю.Егоров, В.М.Устинов. Способ изготовления светоизлучающей структуры и светоизлучающая структура. Патент РФ № 2257640 (заявка №2004113171, приоритет от 28.04.2004), зарегистрирован в Гос. Реестре Изобретений 27.07.2004.

Список цитируемой литературы:

1. M.Sakai, Y.Inose, K.Ema, T.Ohtsuki, H.Sekiguchi, A.Kikuchi, and K.Kishino. Random laser action in GaN nanocolumn. Appl.Phys.Lett., **97**, 151109(2010).
2. G.Logvenov, A.Gozar, I.Borovic. High-Temperature Superconductivity in a Single Copper-Oxygen Plane. Science, **326**, 699-702(2009).
3. «Физики приближаются к получению тонких слоев ВТСП», 30.10.2009, <http://www.compulenta.ru/472718/>, <http://science.compulenta.ru/472718/>.
4. M.V.Averyanova, S.Yu.Karpov, I .N.Przhevalskii, M.S.Ramm, R.A.Talalaev. Theoretical Model for Analysis and Optimization of Group III-Nitrides Growth by MBE. MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. **1**, Art.31 (1996).

5. W.Shan, W.Walukiewicz, J.W.Ager III, E.E.Haller, J.F.Geisz, D.J.Friedman, J.M.Olson, and S.R.Kurtz. Band Anticrossing in GaInNAs Alloys. *Phys.Rev.Lett.*, **82**, 1221- 1224 (1999).
6. R.Kudrawiec. Alloying of GaNAs with InAsN: A simple formula for the band gap parametrization of GaInNAs alloys. *J.Appl.Phys.*, **101**, 023522-9 (2007).
7. T.L.Tansley and C.P.Foley. Optical band gap of indium nitride. *J. Appl. Phys.*, **59**, 3241- 3244 (1986).
8. 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, and J.Graul. Absorption and Emission of Hexagonal InN. Evidence of Narrow Fundamental Band Gap. *Phys.Stat.Sol.(b)*, **229**, R1-R3 (2002).
9. R.S.Wagner and W.C.Ellis. Vapor-Liquid-Solid Mechanism of Single Crystal Growth. *Appl.Phys.Lett.*, **4**, 89-90 (1964).
10. E.I.Givargizov. Fundamental Aspects of VLS Growth. *J.Cryst.Growth*, **31**, 20 – 30 (1975). Е.И.Гиваргизов, А.А.Чернов. Кристаллография, **18**, 147-153 (1973).
11. J-P.Locquet, A.Catana, E.Machler, C.Gerber, and J.G.Bednorz. Block-by-block deposition: A new growth method for complex oxide thin films. *Appl.Phys.Lett.*, **64**, 372-374 (1994).
12. А.С.Хейфец, А.И.Вейнгер, А.Г.Забродский, С.В.Казаков, М.П.Тимофеев. О природе СВЧ поглощения в сверхпроводящей керамике $YBa_2Cu_3O_7$ в слабых магнитных полях. *ФТТ*, **31**, 294-297, (1989); А.И.Вейнгер, А.С.Хейфец, С.В.Казаков. Способ диагностики сверхпроводящего материала. Изобретение, авторское свидетельство №1581017; А.И.Вейнгер, С.И.Голощапов, С.Г.Конников. СВЧ-поглощение в слабых магнитных полях в ВТСП- керамиках вблизи температуры сверхпроводящего перехода. *СФХТ*, **5**, 2102-2108, (1992).
13. R.A.Laudise, L.F.Scheenmayer, and R.L.Barns. Crystal growth of HTSC - Problems, Successes, Opportunities. *J.Cryst.Growth*, **85**, 569-575 (1987).
14. H.-J.Ernst, F.Fabre, R.Folkerts, J.Lapuiouade. Observation of a Growth Instability during Low Temperature Molecular Beam Epitaxy. *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 112-115 (1994); M.D.Johnson, C.Orme, A.W.Hunt, D.Graff, J.Sudijono, L.M.Sander, B.G.Orr. Stable and Unstable Growth in MBE. *ibid*, 116-119; J.Tersoff, A.W.Denier van der Gon, R.M.Tromp. Critical Island Size for Layer-by-Layer Growth. *ibid*, 266-269.
15. C.Gmachl, F.Capasso, D.L.Sivco, and A.Cho. Recent progress in quantum cascade lasers and applications. *Rep. Prog. Phys.*, **64**, 1533-1601 (2001).