

На правах рукописи

ЖМЕРИК Валентин Николаевич

Молекулярно-пучковая эпитаксия с плазменной активацией
оптоэлектронных гетероструктур на основе
широкозонных соединений (AlGaIn)N

с п е ц и а л ь н о с т ь
01.04.10 – физика полупроводников

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Санкт-Петербург
2012

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Физико-техническом институте им.А. Ф. Иоффе Российской академии наук

Официальные оппоненты:

Таиров Юрий Михайлович, доктор технических наук, профессор,
Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет
«ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина) (СПбГЭТУ),
профессор кафедры микроэлектроники

Козловский Владимир Иванович, доктор физико-математических наук,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,
заведующий лабораторией лазеров с катодно-лучевой накачкой

Сидоров Валерий Георгиевич, доктор физико-математических наук, профессор,
Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
профессор кафедры физики полупроводников и наноэлектроники

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки **Институт физики микроструктур Российской академии наук**
(ИФМ РАН)

Защита состоится “ 31 ” мая 2012 г. в 10 час. на заседании диссертационного со-
вета Д 002.205.02 при ФТИ им. А. Ф. Иоффе по адресу: 194021, Санкт-Петербург,
Политехническая ул., 26.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФТИ им.А.Ф.Иоффе

Отзывы о диссертации в двух экземплярах, заверенные печатью, просим
направлять по вышеуказанному адресу ученому секретарю диссертационного
совета.

Автореферат разослан “ 25 ” апреля 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук

Сорокин Л.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

АКТУАЛЬНОСТЬ ПРОБЛЕМЫ

Развитие физики и технологий широкозонных соединений (AlGaIn)N представляет впечатляющий пример возможностей современной науки по согласованному в мировом масштабе исследованию новых явлений и материалов, быстрому развитию их технологической базы и проведению интенсивных прикладных разработок с широким внедрением результатов в промышленность. Однако взрывоподобный всплеск интереса к этим материалам последовал после кропотливых и, на первый взгляд, чисто фундаментальных работ по широкозонным полупроводникам отдельных лабораторий в течение 60-80-х годов XX века. Наиболее известны работы I.Akasaki, J.Pankov, V.Monemar [1*]. Исследования по этой тематике велись и в СССР коллективами авторов в ЛЭТИ им.В.И. Ульянова (Ленина), ЛПИ им. М.И. Калинина, МГУ им. М.В. Ломоносова. Таким образом была создана необходимая база для прорывных разработок S.Nakamura (Nichia) синих светоизлучающих (1993), а затем и лазерных диодов (1996) [2*] на основе гетероструктур InGaN/GaN, что привело к пересмотру и ускоренному развитию некоторых, казалось бы, уже устоявшихся основ физики полупроводников и технологий, а также позволило достичь совершенно непредсказуемого экономического эффекта.

За неполные двадцать лет результаты исследований уже воплотились в создание новых сегментов полупроводниковой промышленности по крупносерийному производству светоизлучающих диодов (СД) для освещения, СВЧ-транзисторов и других приборов с многомиллиардными объемами производства [3*]. Для данной отрасли характерным остается широкое привлечение науки, сочетающей теоретическое описание явлений, а также математическое моделирование процессов и приборов с экспериментальными исследованиями на базе разнообразного аналитического и технологического оборудования. Мощный импульс к развитию получила и разработка специальных исследовательских технологий с целью изучения базовых процессов эпитаксиального роста, изготовления образцов тонких пленок и квантоворазмерных гетероструктур (ГС) для материаловедческих исследований и конструирования прототипов приборов. Одной из основных таких технологий является молекулярно-пучковая эпитаксия (МПЭ) с ее непревзойденными возможностями прецизионного контроля ростовых процессов на атомарном уровне, уникальными возможностями реализации сильнонеравновесных условий в различных средах: от традиционной аммиачной до безводородной плазменно-активированной с широким набором химически активных частиц азота.

Отметим, что в установках массового производства приборных структур и объемных материалов (подложек) используются различные газофазные эпитаксиальные (ГФЭ) технологии, с помощью которых налажено производство высокоэффективных ($>150\text{лм/Вт}$) и мощных ($>10\text{Вт}$) СД. Однако для коммерчески выпускаемых приборов эти параметры достигаются лишь для СД с длиной волны $\lambda=360\text{--}535\text{ нм}$, а для лазерных диодов (ЛД) спектральный диапазон составляет $\lambda=370\text{--}490\text{ нм}$, что составляет не более 15% от потенциально возможного.

Несмотря на значительные усилия, ни одна из технологий пока не решила проблемы резкого снижения эффективности излучательной рекомбинации и выходной оптической мощности приборов, работающих как в более коротковолновой области ультрафиолетового (УФ) излучения (до $\lambda=210$ нм), так и в длинноволновой области видимого спектра ($\lambda>530$ нм) и инфракрасном (ИК) диапазоне до 1900 нм [4*,5*]. Не до конца преодолены трудности достижения высокой выходной мощности при необходимой надежности СВЧ транзисторов на основе ГС соединений III-N [6*].

В решении вышеперечисленных проблем важную роль играет МПЭ, которая характеризуется минимальными затратами на проведение базовых и прикладных исследований, возможностью переноса их результатов в другие технологии. В настоящее время уровни параметров УФ-оптоэлектронных приборов ($\lambda<360$ нм), изготовленных с помощью МПЭ и ГФЭ технологий, по крайней мере, сопоставимы. Отметим также, что лучшие по качеству слои InN и In-обогащенного InGaN на сегодняшний день получены с помощью МПЭ ПА. Важным достоинством МПЭ является ее высокий образовательный потенциал, и она часто называется «университетской технологией». С экологической точки зрения эта технология — одна из наиболее безвредных как для обслуживающего персонала, так и окружающей среды. Таким образом, по мере создания новых высокопроизводительных промышленных установок МПЭ и реализации массового выпуска гомоэпитаксиальных подложек можно рассчитывать и на производственные приложения МПЭ.

К моменту начала диссертационной работы в 2002 году, несмотря на весьма бурное развитие исследований по нитридной тематике, существовал целый ряд «белых пятен» в знаниях фундаментальных свойств материалов и ГС в системе (AlGaIn)N, а технология МПЭ с плазменной активацией (МПЭ ПА) только вышла из начальной стадии развития, в течение которой решалась главным образом задача получения достаточно интенсивных пучков плазменно-активированного азота в сверхвысоковакуумных условиях МПЭ.

Десять лет назад практически не были исследованы термохимические и кинетические особенности роста соединений III-N технологией МПЭ ПА, для которой характерны воздействие высокоэнергетичной плазменно-активированной компоненты азотного пучка на растущую поверхность и максимальная степень отклонения от равновесия процессов синтеза этих соединений по сравнению со всеми другими технологиями. Слабо были развиты методы получения данной технологией тройных соединений AlGaIn и InGaIn с заданными составами во всем диапазоне их изменений. На начальной стадии находилась разработка методов управления морфологией слоев III-N с помощью задания необходимой поверхностной подвижности адатомов. Крайне мало было информации о возможностях легирования слоев (AlGaIn)N (в первую очередь акцепторного легирования Mg) в уникальных условиях «безводородной» атмосферы МПЭ ПА. Практически неизученными оставались вопросы по генерации и релаксации упругих напряжений во время относительно низкотемпературного ($<800^\circ\text{C}$) гетероэпитаксиального роста

III-N соединений методом МПЭ ПА. Проведение этих исследований необходимо для контроля процессов возникновения и распространения различных объемных дефектов (прорастающих дислокаций), а также изучения переходов к трехмерным механизмам роста. И, наконец, оставались практически нереализованными широкие возможности МПЭ ПА по формированию различных квантоворазмерных ГС и наноструктур в системе материалов (AlGaIn)N.

В нашей стране технология МПЭ ПА развивалась в одной исследовательской группе, в которой автор настоящей работы разрабатывал оригинальные плазменные источники активного азота, позволившие получить первые результаты по росту и свойствам бинарных и тройных соединений III-N в конце 90-х годов [7*,8*]. В 2003 году ФТИ им.А.Ф.Иоффе была приобретена исследовательская установка МПЭ Compact 21Т фирмы Riber SA, специально сконструированная для роста соединений III-N, что дало уникальный шанс проведения исследований в России по данной тематике на самом современном мировом уровне.

Таким образом настоящая диссертационная работа, в которой комплексно решаются научные и технологические проблемы широкозонных соединений III-N и оптоэлектронных гетероструктур на их основе, является актуальной как с фундаментальной, так и прикладной точек зрения.

ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ РАБОТЫ

Цель работы состояла в создании научных основ и разработке технологии МПЭ ПА широкозонных соединений (AlGaIn)N и квантоворазмерных ГС на их основе с заданными структурными, оптическими и электрофизическими свойствами для фундаментальных исследований и применений в оптоэлектронных приборах, работающих в «проблемных» спектральных диапазонах: УФ-коротковолновом (с $\lambda < 360\text{nm}$) и длинноволновых (видимом с $\lambda > 500\text{nm}$, ИК и терагерцовом).

Для достижения указанной цели решался следующий *комплекс задач*:

- Развитие подходов к описанию неравновесного роста соединений III-N на основе теоретического рассмотрения и экспериментальных исследований различных термодимических реакций с учетом кинетических факторов.
- Исследование свойств объемных слоев бинарных и тройных соединений в системе (AlGaIn)N во всем диапазоне изменения составов с учетом различных физико-химических процессов, протекающих при МПЭ ПА.
- Поиск наиболее эффективных методов минимизации структурных дефектов (прежде всего прорастающих дислокаций), возникающих при гетероэпитаксиальном росте соединений III-N на решеточно рассогласованных подложках.
- Разработка новых способов формирования квантоворазмерных ГС на основе соединений InGaN и AlGaN с контролем толщины слоев на субмонослойном уровне и программируемым управлением составом твердых растворов, а также морфологией поверхности слоев в условиях их непрерывного роста.
- Проведение комплексных исследований структурных, оптических и электрофизических свойств квантоворазмерных ГС в системе (AlGaIn)N, предназначенных для различных оптоэлектронных приборов.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА И ПРАКТИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ

- С помощью теоретических оценок и экспериментальных данных получены новые результаты по основным параметрам гетероэпитаксиального роста методом МПЭ ПА бинарных и тройных слоев соединений III-N, определяющих их морфологию, стехиометрию и состав. Исследованы процессы адсорбции/десорбции активированного азота и атомов III группы, а также разработаны методы управления подвижностью этих адатомов и контроля процессов диссоциативного разложения слоев, которое может иметь как конгруэнтный (в Al- и Ga-содержащих соединениях), так и неконгруэнтный (в In-содержащих соединениях) характер.
- Проведены детальные исследования начальных стадий роста соединений III-N, задающих полярность слоев (для тройных материалов эти данные получены впервые). Кроме того, впервые для МПЭ ПА изучены процессы генерации прорастающих дислокаций и развиты методы ограничения их распространения в активную область приборных ГС за счет оптимизации условий начальных стадий роста буферных слоев и введения в них различных дополнительных напряженных слоев — одиночных вставок и сверхрешеток.
- Разработаны новые методы получения слоев III-N с атомарно-гладкой и свободной от микрокапель поверхностью на основе использования в МПЭ ПА импульсной модуляции ростовых потоков, позволяющих выращивать слои III-N с той же скоростью, что и при непрерывной подаче материалов.
- Получен ряд новых результатов при исследованиях фазового распада и упорядочения твердых растворов $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ в термодинамически нестабильных областях составов ($x > 0.3$) в условиях МПЭ ПА, а также определены условия их неконгруэнтного разложения.
- Разработан новый, защищенный патентом РФ, способ управления процессами встраивания атомов III группы в слои InGa_xN , позволяющий проводить безостановочный рост квантоворазмерных ГС $\text{InGa}_x\text{N}/\text{Ga}_x\text{N}$ с программируемым изменением состава и стехиометрии растущего слоя.
- Исследованы оптические свойства слоев $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x=0-1$) и ГС на их основе в зависимости от параметров МПЭ ПА. Показана перспективность использования высокотемпературного роста в азот-обогащенных условиях для получения эффективной люминесценции в широком спектральном диапазоне ($\lambda=500-1800$ нм) и генерации терагерцового излучения.
- Впервые предложено и реализовано применение дискретной субмонослойной эпитаксии (ДСЭ) для создания квантоворазмерных ГС на основе AlGa_xN .
- Разработаны процессы p и n-легирования соединений $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, что позволило одними из первых в мире получить методом МПЭ ПА УФ-светоизлучающие диоды с $\lambda=300-320$ нм и солнечно-слепые фотокатодные структуры ($\lambda < 300$ нм).
- С использованием полученных методом ДСЭ ГС с КЯ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ продемонстрированы одни из самых низкопороговых в мире источников стимулированного излучения в диапазоне глубокого УФ (289–303 нм) с пороговой плотностью оптической накачки $\sim 0.8-1.2$ МВт/см².

НА ЗАЩИТУ ВЫНОСЯТСЯ

1. Физико-химические основы технологии МПЭ ПА слоев и гетероструктур широкозонных соединений (AlGaIn)N различной полярности, разработанные в результате теоретических и экспериментальных исследований процессов их роста, легирования, дефектообразования и самоорганизации в широких диапазонах изменения состава и морфологии поверхности.
2. Результаты по разработке и развитию новых способов формирования квантоворазмерных гетероструктур на основе (AlGaIn)N методами субмонослойной дискретной эпитаксии (для AlGaIn) и модуляции интенсивности пучка активированного азота (для InGaIn) с использованием возможностей МПЭ ПА по контролю процессов на атомарном уровне.
3. Результаты экспериментальных исследований структурных, оптических и электрофизических свойств объемных слоев (AlGaIn)N и квантоворазмерных ГС на их основе, направленные на повышение эффективности излучательной рекомбинации в оптоэлектронных приборах, предназначенных для работы в «проблемных» спектральных областях (с $\lambda < 360$ и $\lambda > 500$ нм).
4. Конструкции и технологии получения методом МПЭ ПА УФ-светоизлучающих диодов, «солнечно-слепых» фотокатодных структур, а также лазерных гетероструктур с отдельным ограничением и оптической накачкой активных слоев – множественных и одиночных квантовых ям $Al_xGa_{1-x}N/Al_yGa_{1-y}N$ с локализованными состояниями носителей заряда.

Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на Всероссийских и международных конференциях и симпозиумах:

- VI-X российские конференции по физике полупроводников С.-Петербург, 2003; Москва 2005; Екатеринбург, 2007; Новосибирск, 2009; Н.Новгород, 2011, *(приглашенный)*.
- 2, 5-8 Всероссийские конференции «Нитриды галлия, индия и алюминия – структуры и приборы», Москва, С.-Петербург, 2003, 2007–2011.
- 1-й Международный форум по нанотехнологиям, Москва, 2008.
- XII Международный Симпозиум "Нанопизика и нанотехнологии", Н. Новгород, 2008.
- 21-ая Международная научно-техническая конференция по фотоэлектронике и приборам ночного видения, Москва, 2010.
- 2-й Симпозиум "Полупроводниковые лазеры: физика и технология", С.-Петербург, 2010.
- 12,14,15,18 International conferences "Nanostructures: Physics and Technology", С.-Петербург, 2004, 2006, 2010; Новосибирск, 2007.
- 27th International Conference on the Physics of Semiconductors (ICPS-27), Flagstaff, USA, 2004.
- 14-16 International Conferences on MBE, Tokyo, Japan, 2006; Vancouver, Canada, 2008; Berlin, Germany, 2010.

В §1.1.1 приводятся необходимые сведения о способах генерации и свойствах химически активного азота, получаемого в наиболее распространенных газовых разрядах с ВЧ индуктивным возбуждением. Отмечается, что именно успешные разработки высокоэффективных источников активированного азота в 90-х годах позволили развить технологию МПЭ ПА нитридных соединений и решить актуальную в то время задачу повышения скоростей роста. В настоящее время на первый план вышли задачи качественного понимания процессов МПЭ ПА. Однако данная проблематика из-за ее сложности с теоретической и экспериментальной точек зрения изучена крайне мало. Это во многом связано с противоречивыми данными в литературе по относительному содержанию атомарной и молекулярной компонент в выходных пучках активаторов азота и поэтому большинство исследователей предпочитают использовать фиксированные значения их параметров во время роста слоев и ГС. В результате этого анализа ставится задача по разработке способов регулирования параметров пучков активированного азота.

§1.1.2 посвящен специфике механизмов роста нитридных соединений, который происходит как через реакцию прямого встраивания атомов азота, так и в результате диссоциативной хемосорбции электронно-возбужденных молекул. Далее рассматриваются играющие чрезвычайно важную роль в МПЭ ПА стехиометрические условия, которые определяются отношением потоков атомов третьей группы к потоку активного азота (F_{III}/F_N) и температурой подложки (T_S). Согласно экспериментальным исследованиям технологических групп, наиболее активно работающих в МПЭ ПА [9*–13*], и теоретическим моделям адсорбционно-десорбционных процессов соединений III-N, развитым в [14*], для достижения атомарно гладкой морфологии поверхности слоев III-N необходимо использовать условия с достаточно высоким значением $F_{III}/F_{N^*} > 1$ (т.е. металл-обогащенные условия). И, напротив, использование потоков со значением $F_{III}/F_{N^*} < 1$ (называемых азот-обогащенными условиями) приводит к формированию неоднородной грубой морфологии поверхности вплоть до образования отдельных наноколонн.

В этом разделе подробно рассматриваются модели тонкого приповерхностного металлического слоя толщиной от 1 до 3 монослоев (МС), для которого энергия активации поверхностной диффузии Ga-адатомов составляет 0.7 эВ в отличие от 2.4 эВ для поверхности свободной от металла. Именно это явление используется главным образом для достижения высокой поверхностной подвижности адатомов с целью снижения дефектности растущих слоев в низкотемпературных ($T_S < 800^\circ\text{C}$) условиях МПЭ ПА. С другой стороны отмечается, что использование сильно металлообогащенных условий роста приводит к образованию на поверхности слоев металлических микрокапель, наличие которых крайне нежелательно в приборных структурах, где это может приводить к образованию закраток. Несмотря на то, что в литературе сообщалось о возможном удалении микрокапель путем экспозиции поверхности под потоком активированного азота, такие процессы были ограничены случаями относительно небольшого количества избыточного металла и детально не исследовались.

В §1.1.3 рассматриваются реакции термического разложения нитридных соединений. Отмечается описанное в литературе расхождение между термодинамическими расчетами скорости разложения и данными, полученными термогравиметрическим и другими методами. Также рассматриваются результаты термодинамического моделирования роста соединений III-N, проводившегося группой Koikitu [15*] на основании простой равновесной модели с участием одной химически активной частицы – атомарного азота. Отмечается крайне большое расхождение между рекомендуемыми в этой работе условиями МПЭ ПА роста GaN и InN ($T_S \sim 900^\circ\text{C}$ и 700°C , соответственно) и экспериментально наблюдаемыми существенно меньшими максимальными температурами роста ($T_S \sim 780^\circ$ и 520°C).

На основании вышесказанного ставится задача более подробного рассмотрения этих процессов с учетом новых данных по термохимическим параметрам соединений III-N согласно общей теории диссоциативного разложения с учетом различных кинетических факторов [16*]. Отмечается, что в литературе практически не рассматривалась проблема конгруэнтности диссоциативного разложения соединений III-N, хотя это явление хорошо известно для полупроводников III-V и II-VI, а также других материалов.

§1.2.1 посвящен проблеме значительных упругих напряжений при гетероэпитаксиальном росте соединений III-N на коммерчески доступных подложках с-сапфира со степенью рассогласования a -постоянных решеток, изменяющейся от $\sim 13\%$ (AlN) до $\sim 26\%$ (InN). Релаксация этих напряжений происходит главным образом через образование дислокаций несоответствия и формирование микроструктуры слоев. Возникающие при этом вертикальные прорастающие винтовые и краевые дислокации с характерной плотностью 10^8 - 10^{10}см^{-2} легко могут достигать активных областей приборов, где они, являясь в основном центрами безызлучательной рекомбинации, приводят к деградации характеристик излучательной рекомбинации. Сложность проблемы связана с низкой подвижностью дислокаций в гексагональных решетках III-N, что затрудняет борьбу с ними [17*].

Тем не менее в следующем разделе §1.2.2 рассматриваются основные методы исключения влияния дислокаций на свойства слоев и ГС. Отмечается недостаточная исследованность процессов плазменной нитридации подложки и роста зародышевых слоев в МПЭ ПА, во время которых происходит зарождение дислокаций. В литературе отсутствуют также данные по использованию в МПЭ ПА различных способов ограничения распространения дислокаций в активные области приборов, прежде развитых для ГФЭ технологий. Поэтому в этом разделе ставится задача по переносу и развитию этих методов в МПЭ ПА.

В §1.3 подробно рассматриваются наиболее важные особенности роста тройных соединений в системе (AlGaIn)N с высоким содержанием Al и In ($>20\%$).

В §1.3.1 представлены сведения о росте InGaN во всем диапазоне изменения составов и приводятся экспериментальные и теоретические данные, подтверждающие формирование на поверхности InGaN металлического слоя толщиной несколько монослоев при использовании металл-обогащенных условий роста.

Этот слой, также как и в случае бинарных соединений, обеспечивает ускоренную миграцию адатомов и позволяет получать атомарно-гладкие слои [14*]. Далее рассматриваются результаты сравнительных исследований слоев InGaN, полученных различными технологиями (МПЭ ПА и ГФЭ) [12*]. В этих работах было обнаружено различное поведение зависимостей ширины запрещенной зоны и положения пиков фотолюминесценции (ФЛ) от содержания In, которое авторами практически не анализировались. Отмечается, что первые исследования, приведшие к пересмотру значения ширины запрещенной зоны InN были получены при исследованиях образцов, выращенных МПЭ ПА [18*].

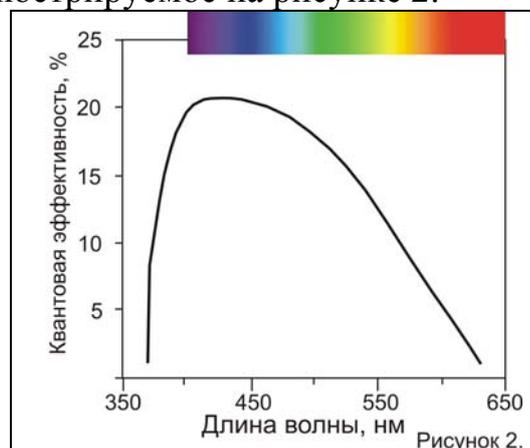
В работах по тройным соединениям InGaN почти не рассматривался рост слоев различной полярности в азот-обогащенных условиях, оставались мало изученными вопросы пространственного распределения In в слоях $In_xGa_{1-x}N$ с $x > 0.2$, а также связь этого распределения с оптическими свойствами слоев и ГС.

§1.3.2 посвящен обзору работ по чрезвычайно важному для InGaN слоев явлению фазового распада и термического разложения. Отмечается, что верхняя граница термодинамической стабильности слоев этих тройных соединений может быть увеличена до $x=0.2-0.25$ при наличии упругих напряжений в слоях [19*]. Кроме того, развитие фазового распада может быть кинетически ограничено при относительно низких температурах роста МПЭ ПА ($<500^\circ C$). В заключение отмечается недостаток знаний об особенностях термического разложения слоев InGaN с высоким содержанием In вплоть до InN и металлического In.

В §1.3.3 проводится обзор работ ведущих групп, исследовавших рост МПЭ ПА слоев AlGaIn. Так группой Moustakas [20*] впервые было экспериментально подтверждено единичное встраивание Al в AlGaIn из-за большей энергии связи Al-N по сравнению с Ga-N. Более подробно кинетика роста этих слоев исследовалась в работах Daudin et al. [21*], где в частности было предложено использовать металл-обогащенные условия для перехода к двумерному росту AlGaIn, но детально эти процессы не исследовались.

Последний раздел обзора §1.4 посвящен проблемам изготовления методом МПЭ ПА оптоэлектронных приборов со слоями (AlGaIn)N и ГС на их основе с высоким содержанием In и Al ($>20\%$), для которых характерно резкое снижение эффективности излучательной рекомбинации, иллюстрируемое на рисунке 2.

В §1.4.1 рассматриваются особенности МПЭ ПА роста квантоворазмерных ГС InGaIn/GaN и сравниваются различные способы модуляции содержания индия в слоях ГС: либо с помощью нескольких источников атомов III-группы, либо за счет изменения температуры подложки. Приводятся результаты сравнительных исследований ГС InGaIn/GaN, выращенных МПЭ и ГФЭ и сообщается об успешной реализации с помощью первой технологии эффектив-



ных СД и ЛД на основе ГС с множественными квантовыми ямами InGaN/GaN на гомоэпитаксиальных подложках и GaN-ГФЭ-темплейтах [22*,23*]. Отдельно рассматриваются особенности МПЭ ПА СД на основе наноколончатых ГС InGaN/GaN, полученных на различных гетероподложках (Si, c-Al₂O₃). Такой подход представляется перспективным с точки зрения повышения эффективности излучательной рекомбинации и получения более длинноволновой электролюминесценции (с максимальной $\lambda \sim 644$ нм [24,25*]).

Состояние дел в области создания ГС на основе AlGaIn для УФ-оптоэлектроники описывается в §1.4.2. Хотя за последнее десятилетие продемонстрирован впечатляющий прогресс в создании УФ СД, работающих в диапазоне $\lambda = 210\text{--}360$ нм, их выходная мощность не превышает 5 мВт (для одиночного кристалла), а квантовая эффективность — 5% [26-28*]. Это существенно хуже по сравнению с СД видимого диапазона на основе ГС InGaN/GaN. Еще хуже ситуация с реализацией УФ ЛД, для которых лишь недавно было продемонстрировано в импульсном режиме минимальное значение $\lambda = 336$ нм [29*], а получение более коротковолновой генерации возможно лишь для структур с оптической накачкой при типичной пороговой плотности мощности >1 МВт/см² [30*]. Эти проблемы связаны в первую очередь с резким ухудшением структурного качества ГС на основе AlGaIn с высоким содержанием Al. В этом же разделе проводится обзор работ по созданию ФК структур на основе слоев (In)GaIn:Mg, которые проводились прежде всего с помощью МПЭ ПА [31*].

Отмечается, что уровень лучших результатов для всех описанных выше приборов с рабочей длиной УФ излучения $\lambda < 360$ нм, полученных с помощью таких различных технологий, как ГФЭ и МПЭ, примерно сопоставим, что резко отличается от ситуации, сложившейся в производстве приборов видимого и ближнего УФ диапазонов [32*,33*].

Вторая глава посвящена техническим и методологическим аспектам МПЭ ПА широкозонных соединений и гетероструктур в системе (AlGaIn)N.

В §2.1 кратко описывается установка МПЭ ПА Compact21T фирмы Riber SA. Сверхвысоковакуумные условия в установке с остаточным давлением $< 10^{-10}$ Торр поддерживаются не только стандартными магниторазрядными насосами, но и турбомолекулярным насосом с производительностью не хуже 2000 л/с, что необходимо для работы с плазменным активатором азота при рабочем давлении в ростовой камере $\sim 3 \cdot 10^{-5}$ Торр и типичном расходе азота ~ 5 нсм³ мин⁻¹.

Рассматриваются особенности резистивного молибденового нагревателя подложек, позволявший нагревать сапфировые подложки с напыленным 200-нм слоем титана до температуры $T_S \sim 800^\circ\text{C}$ что, к сожалению, оказалось недостаточным для предварительного отжига подложек и роста Al-содержащих соединений. Приводятся данные по однородности нагрева, демонстрирующие вблизи краев сильный перепад температур в радиальном направлении, достигавшей -10° для двухдюймовой подложки и $+30^\circ\text{C}$ для ее $\frac{1}{4}$ части. В центральной области подложек однородность температуры существенно выше и составляет $T_S = \pm 3^\circ\text{C}$.

Далее подробно описывается плазменный активатор азота HD-25 фирмы Oxford Appl.Res., в котором использовался азот чистотой 6N. Такую же чистоту имели и материалы III группы в эффузионных источниках с одиночной (для Al) и двойной (Ga,In) зонами нагрева. Для получения потоков легирующих элементов p- и n- типа использовались эффузионные источники Mg и Si, соответственно. Все источники располагались в нижней части установки и были направлены в сторону горизонтальной подложки, размещаемой в верхней части камеры роста.

В §2.2 описывается калибровка молекулярных пучков ростовых элементов, для которой наряду с традиционными относительными измерениями потоков с помощью датчиков Байярда-Альперта использовался новый для МПЭ метод измерения абсолютных значений потоков атомов III группы и активированного азота с помощью *in situ* измерений скоростей роста соединений III-N в азот- и металл-обогащенных условиях, соответственно. Эти измерения проводились с помощью лазерной рефлектометрии (ЛР) с $\lambda=532$ нм, позволявшей быстро (за 7-10 минут) определять скорости роста по калиброванным значениям периода интерференционных колебаний и поэтому в работе значения потоков выражались в единицах скоростей роста (МС/с). Эти измерения также позволяют определять *in situ* состав тройных соединений. С целью характеристики морфологии поверхности и определения переходов между различными режимами роста использовался метод дифракции отраженных быстрых электронов (ДОБЭ) с энергией до 30 кэВ.

В разделе §2.3 подробно описывается расчет вакуумной проводимости источника активатора азота HD-25 для создания давления внутри разряда ~ 0.1 Торр, при котором возможно линейное регулирование интенсивности активированного пучка азота [1]. Контрольные эксперименты по росту слоев GaN в металл-обогащенных условиях подтвердили линейное увеличение скорости роста от 0.2 до 0.8 МС/с при возрастании ВЧ-мощности от 120 до 200 Вт. Для минимизации содержания и энергии ионов в выходном пучке ИАА была установлена апертурная диафрагма с минимально возможным диаметром отверстий (185×0.3 мм) и процессы роста проводились при минимальных уровнях мощности разряда.

В разделе §2.4 кратко приводятся основные сведения об аналитических методах, использовавшихся в работе. Растровый электронный и атомно-силовой микроскопы (РЭМ и АСМ, соответственно) позволяли быстро оценивать морфологию поверхности и толщины слоев структур. Более тщательные исследования структурных свойств слоев и ГС проводились с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) в сочетании с двух- и трехкристальной рентгеновской дифрактометрией (РД). Для измерений состава слоев тройных соединений применялся метод возбуждения характеристического рентгеновского излучения электронным пучком, с помощью которого также измерялись спектры катодолюминесценции (КЛ). Для определения составов использовалась и спектроскопия комбинационного рассеяния (КР). Оптические свойства образцов исследовались с помощью измерений спектров фотолюминесценции (ФЛ), в том числе и с временным разрешением, а также спектров возбуждения ФЛ (ВФЛ), оптического от-

ражения и пропускания с различными источниками возбуждения. Для исследований In-содержащих соединений дополнительно измерялись спектры термически детектируемого оптического поглощения (ТДОП). Концентрация электрически активных примесей определялась из C-V измерений на Hg-барьерах Шоттки. Дополнительно для измерений концентраций носителей и их подвижностей использовался метод Холла в геометрии контактов Ван-дер-Пау. Концентрационные профили примесей строились с помощью вторичной ионной масс-спектропии.

В заключительном разделе §2.5 кратко описываются основные постростовые технологии напыления металлических контактов и формирования с помощью фотолитографии мезоструктур для измерений основных электролюминесцентных характеристик прототипов СД. Рассматриваются способы подготовки образцов на сапфировых подложках для исследований стимулированного излучения в ГС.

В третьей главе излагаются экспериментально-теоретические основы технологии МПЭ ПА широкозонных соединений (AlGaIn)N [1-7]. В вводном разделе §3.1 МПЭ ПА соединений III-N сравнивается с обычной МПЭ других полупроводников III-V. Среди общих черт называется сильная зависимость характеристик роста от стехиометрических условий, которые определяются отношением потоков F_{III}/F_{N^*} и температурой подложки. При этом скорость роста III-N задается потоком атомов той группы, которая находится в недостатке на поверхности роста. Однако необходимо учитывать, что при недостатке активированного азота возможна конденсация жидкой (капельной) фазы атомов III группы, если температура роста недостаточна для их эффективного переиспарения. Как и для других соединений, при МПЭ ПА встраивание атомов в кристаллическую решетку (хемосорбция) происходит, как правило, через различные предсорбционные состояния, занимая которые атом(молекула) может сохранять подвижность и, следовательно, диффундировать по поверхности растущего слоя. Общим является и наблюдение при МПЭ ПА соединений III-N реакций их термического разложения.

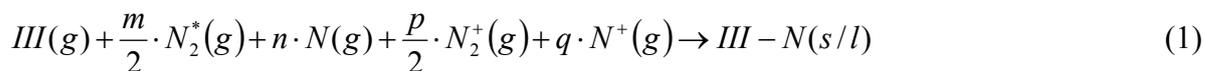
Вместе с тем отмечается и ряд существенных различий, которые связаны, прежде всего, с использованием в ростовых процессах неравновесных плазменно-активированных частиц – атомарного азота (N), электронно-возбужденных молекул (N_2^*), а также молекулярных (N_2^+) и атомарных (N^+) ионов. Вследствие этого исключается классическое термодинамическое рассмотрение МПЭ ПА соединений III-N из-за нарушения условия обратимости реакций синтеза/разложения во время роста и невозможности определения единой температуры для системы пучок-подложка. При рассмотрении МПЭ ПА необходимо учитывать не только температуру роста, но и внутреннюю энергию активных частиц азота, которая сложным образом распределена по различным степеням свободы и может на несколько порядков превосходить тепловую энергию. Кроме того в пучке могут присутствовать ионизованные частицы азота с кинетической энергией до ~ 10 эВ и выше. Участие в поверхностных процессах этих гипертермальных частиц может приводить к таким различным эффектам, как повышение поверхностной подвижности адатомов, усиление дефектообразования в слоях и др.

Наряду с отмечавшейся выше возможностью ускорения диффузии адатомов, в МПЭ ПА возможно создание условий, резко ограничивающих их поверхностную подвижность. Свою специфику имеют и реакции диссоциативного разложения, при термохимическом анализе которых необходимо контролировать выполнение условия конгруэнтности для десорбирующихся с поверхности потоков атомов третьей группы. Согласно общему для МПЭ неформальному правилу выбора оптимальной температуры эпитаксии ее значение должно быть примерно равно половине температуры плавления растущего соединения [14*]. Однако для всех соединений III-N значения этого параметра при типичных для МПЭ ПА давлениях активированного азота выше температур начала термического разложения и поэтому выполнение этого правила оказывается невозможным.

При анализе ростовых процессов III-N соединений необходимо учитывать большую разницу в энергиях связи Ga-Ga (~3 эВ) и молекулы N₂ (~5 эВ), что резко отличается от ситуации в других полупроводниковых соединениях III-V с примерно равными значениями этих энергий. С термодинамической точки зрения эта разница должна приводить к обогащению поверхности металлическими атомами.

В следующих разделах главы последовательно анализируются основные процессы МПЭ ПА соединений III-N с учетом рассмотренных выше особенностей.

В §3.2 анализируются различные реакции синтеза соединений III-N в МПЭПА



где m, n, p, q относительные содержания различных химически активных частиц азота в активированном пучке зависящие от характеристик плазмы. С учетом относительно низких давлений в ВЧ разряде (~10⁻¹ Торр) выходной пучок определяется в первую очередь широким набором реакций неупругого электрон-молекулярного взаимодействия, а также процессами дезактивации и рекомбинации активных частиц на диэлектрических (р-BN) стенках камеры и выходной апертуры с небольшими отверстиями. С помощью последней ограничивалась концентрация ионизованных высокоэнергетичных частиц (см. §2.3), и поэтому они исключались из рассмотрения. Для оценок состава нейтрального активированного пучка и возможности его линейного регулирования анализировались зависимости энергий и концентраций электронов от параметров ВЧ-разряда с учетом сечений реакций электрон-молекулярного взаимодействия [8*].

При рассмотрении реакций диссоциативной хемосорбции электронно-возбужденных молекул и прямого встраивания атомарного азота в кристаллическую решетку соединений III-N был сделан вывод о предпочтительном использовании первых из-за меньшего выделения энергии. Именно поэтому в работе использовались режимы возбуждения активатора с относительно высоким давлением (расходом азота ~5 нсм³мин⁻¹) и низкими ВЧ мощностями (<200 Вт), что, согласно оценкам газового разряда, приводит к доминированию возбужденных молекул в выходном пучке и позволяет линейно изменять его интенсивность за счет регулировки ВЧ мощности (см. §2.3).

Относительно небольшая дефектность слоев III-N, связанная с плазменно-активированным пучком, подтверждалась исследованиями оптических и структурных свойств слоев GaN, выращенных на GaN-ГФЭ-темплейтах. Эти слои демонстрировали относительно узкий экситонный пик ФЛ с минимальной полушириной ≤ 3 мэВ при 4.3К и небольшие полуширины симметричного РД максимума GaN(0002) 280 и 80 угл.сек. для Θ и $\Theta-2\Theta$ мод сканирования соответственно.

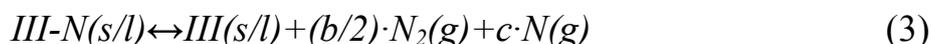
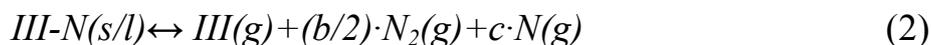
Отмечается чрезвычайно высокая химическая активность плазменно-активированного азота, позволяющая проводить процессы эпитаксиального роста при минимальных температурах подложки ($T_S < 500^\circ\text{C}$), что принципиально необходимо для роста термически нестойких нитридных соединений на основе InN.

В §3.3 разбираются основные механизмы управления поверхностной подвижностью адатомов в процессе МПЭ ПА. В начале описывается получение нанокolonн с высотой более микрона и диаметром несколько десятков нанометров без использования металлических катализаторов при невысоких отношениях $F_{III}/F_{N^*} < 0.2-1$ (т.е. в N-обогащенных условиях) [5]. Приводятся данные, свидетельствующие о росте нанокolonн по механизму «пар-кристалл» и формулируются необходимые условия их формирования, среди которых главными являются низкие подвижности адатомов и большое рассогласование a -постоянных решеток III-N ($> 10\%$) с подложками.

При увеличении отношения $F_{III}/F_{N^*} \geq 1.1$ происходит выглаживание поверхности слоев и минимальные значения шероховатостей для (0001) и (000 $\bar{1}$) поверхностей GaN на площади $5 \times 5 \text{ мкм}^2$ составляют ~ 1 и ~ 3 нм, соответственно, а при меньших площадях < 1 нм, что говорит о микрозеренной структуре этих слоев с атомарно гладкой поверхностью каждого зерна [7]. Кроме того, выглаживание морфологии и усиление краевой ФЛ наблюдалось во время роста GaN при добавлении дополнительного пучка атомов In даже при высоких температурах роста $\sim 700^\circ\text{C}$, исключая встраивание In [3]. Эти результаты объясняются образованием на поверхности растущего слоя тонкого «квазизидкого» металлического слоя (толщиной до ~ 2.7 МС), который обеспечивает минимальные значения энергии активации поверхностной диффузии адатомов III группы (до 0.2 эВ).

В §3.4 описывается образование металлических микрокапель на поверхности InN и AlN слоев во время их роста в сильно металл-обогащенных условиях, для удаления которых в наиболее важном случае роста AlN был разработан оригинальный метод непрерывного роста в этих условиях с кратковременными прерываниями пучков атомов III группы и экспозицией поверхности под потоком активированного азота в течение времени, определяемого с помощью ЛР. Таким образом был продемонстрирован рост слоев AlN при $T_S = 750^\circ\text{C}$ в металл-обогащенных условиях со свободной от капель и атомарно-гладкой поверхностью (с шероховатостью 0.46 нм на площади $5 \times 5 \text{ мкм}^2$) при скорости роста 0.6 МС/с. Исследования кинетики адсорбционно/десорбционных процессов позволили определить энергию активации десорбции алюминия с поверхности AlN (~ 3.0 эВ), что соответствует данным, полученным другими методами.

Раздел §3.5 посвящен вопросам теплового разложения соединений III-N в процессе МПЭ ПА, которые исследуются с помощью термохимического анализа в равновесном приближении с учетом различных кинетических факторов реакций как конгруэнтного, так и неконгруэнтного разложения соединений (AlGaIn)N [2]:



Критический анализ данных различных авторов по значениям стандартной энтальпии образования ($\Delta_f H^\circ_{\text{III-N}}$) III-N=AlN, GaN и InN позволил выбрать в качестве наиболее вероятных значений -284, -132 и -97 кДж/моль при температурах начала разложения $\sim 1050^\circ\text{C}$, $\sim 750^\circ\text{C}$ и $\sim 500^\circ\text{C}$ соответственно.

В результате анализа скоростей реакций с константой равновесия $K_p = P_{\text{III}} \cdot P_{\text{N}_2}^{b/2} \cdot P_{\text{N}}^c$ было получено выражение для равновесного давления атомов III группы (P_{III}) при конгруэнтном термическом разложении соединений III-N:

$$P_{\text{III}}(T_s) = 10^5 \exp\left(\frac{\Delta_r S_T^\circ}{\nu R} - \frac{\ln \delta}{\nu} - \frac{\Delta_r H_T^\circ}{\nu R T_s}\right) [\text{Па}] \quad (4)$$

где $\Delta_r H_T^\circ$ и $\Delta_r S_T^\circ$ стандартные энтальпия и энтропия реакции испарения III-N при абсолютной температуре T_s, K , $\nu = 1 + b/2 + c$, $\delta = (b/2)^{b/2} c^c (M_{\text{N}_2}/M_{\text{III}})^{b/4} (M_{\text{N}}/M_{\text{III}})^{c/2}$, R -

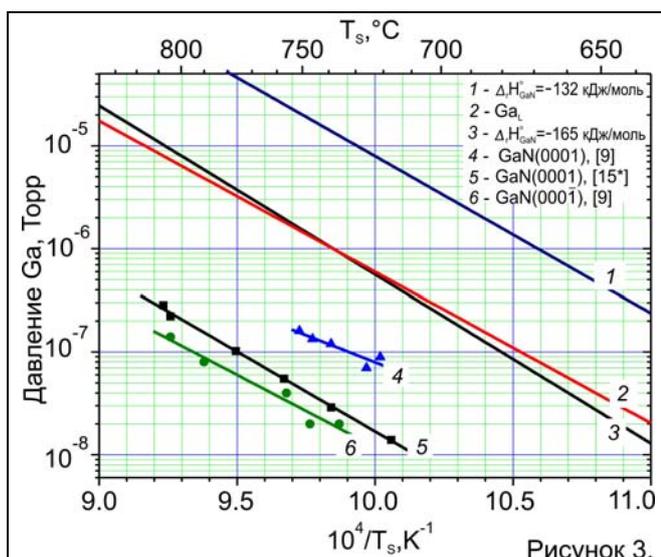


Рисунок 3.

универсальная газовая постоянная M_{N_2} и M_{N} - молекулярная и атомная массы соответственно молекулы и атома азота.

На рисунке 3 приводятся теоретические и экспериментальные температурные зависимости скоростей разложения соединения GaN. Первые были построены в предположении доминирования в реакции (2) молекулярного азота ($b \approx 1 \gg c$) с использованием формулы (4) при различных значениях энтальпии образования GaN, взятых из работ различных авторов. Экспериментальные зависи-

мости были построены из температурных зависимостей скоростей разложения слоев GaN с различной полярностью поверхности [9,15*]. Одинаковый наклон всех прямых на рисунке 3 подтверждает преобладание молекулярного азота в десорбирующемся потоке, а существенно меньшие экспериментальные значения давления Ga по сравнению с теоретическими оценками свидетельствует о лэнгмюровском характере испарения со свободной поверхности. В качестве основного кинетического фактора, ограничивающего испарение, рассматривается сложность образования N_2 на поверхности растущих слоев вследствие больших расстояний между атомами в кристаллических решетках III-N (минимальное расстояние $> 2\text{\AA}$) по сравнению с межатомным расстоянием в N_2 -молекуле ($\sim 1.1\text{\AA}$).

Дополнительно на рисунке 3 приводится рассчитанная по формуле Клаузиуса-Клапейрона температурная зависимость равновесного давления Ga над жидкой фазой, которое во всем температурном диапазоне оказывается существенно выше наблюдаемых давлений Ga над дисоциирующим GaN. Таким образом разложение GaN происходит конгруэнтно в соответствии с (2). Однако, в случае разложения InN, имеющего среди III-N наименьшую стандартную энтальпию образования, давление In над InN, рассчитанное по (4), может существенно превосходить значение давления насыщенного пара In и в этом случае испарение будет протекать согласно неконгруэнтной реакции разложения (3). Именно с этим эффектом, по-видимому, во-многом связаны существенные проблемы получения InN при повышенных температурах.

В следующих главах 4 и 5 рассматриваются МПЭ ПА и свойства слоев $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ [8–27] и $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x=0-1$) [28–40], а также ГС на их основе.

В разделе §4.1 описывается МПЭ ПА слоев $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x=0-1$) при различных потоках активированного азота ($F_{N^*}=0.2-1.2\text{MC/c}$), что позволило варьировать стехиометрические условия роста и состав в зависимости от соотношений потоков F_{III}/F_{N^*} и F_{In}/F_{Ga} [9]. Поскольку при обычно используемых для роста InGaN температурах ($T_S < 700^\circ\text{C}$) можно пренебречь испарением Ga, то ключевым фактором кинетики роста InGaN в условиях высокого пресыщения входного потока азотом ($F_{III}/F_{N^*} < 1$) является эффективность встраивания α_{In} , и содержание In в слоях может быть рассчитано в соответствии с формулой $x_{\max} = \frac{\alpha_{In} F_{In}}{F_{In} + \alpha_{In} F_{In}}$.

Измерения состава InGaN слоев, выращенных при различных температурах в диапазоне $580-700^\circ\text{C}$, обнаружили аррениусовскую зависимость эффективности встраивания $\alpha_{In}(T_S) \sim \exp(-E_a/kT)$ с энергией активации $E_a = 2.0 \pm 0.3$ эВ (Рисунок 4), что примерно соответствует энергии активации теплового разложения InN (~ 2.5 эВ), рассчитанной в 3 главе.

В соответствии с этими данными были рассчитаны максимальные значения содержания In в слоях для роста в температурном диапазоне $T_S = 600-670^\circ\text{C}$ и определены необходимые значения потоков In и Ga. Кроме вышеописанных результатов, экспериментально были выявлены кинетические ограничения на встраивание In, связанные с полярностью слоев (для InGaN(0001) коэффициент встраивания был в несколько раз меньше). И, наконец, эффективность встраивания возрастала при увеличении скорости роста, что свидетельствует о конечном времени пребывания In в предсорбционных состояниях.

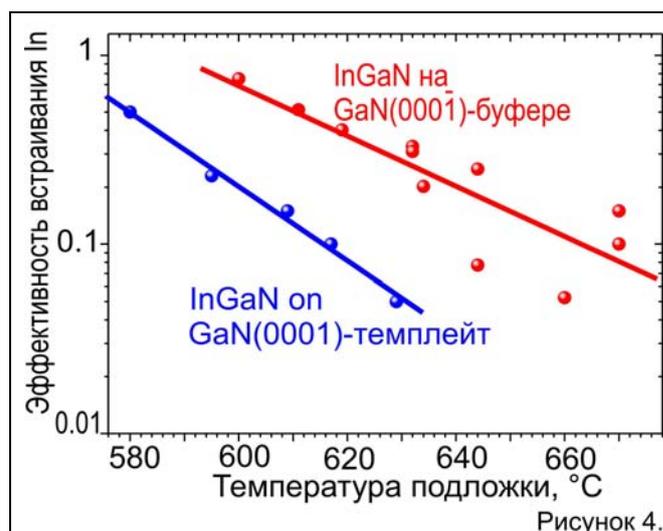


Рисунок 4.

При исследованиях роста InGaN в металл-обогащенных условиях ($F_{III}^*/F_{N^*} > 1$, где $F_{III}^* = \alpha_{In} F_{In} + F_{Ga}$) было обнаружено, что в этом случае кинетика встраивания In отличается от вышеописанной и зависит не только от температуры, полярности и скорости роста InGaN, но и от наличия свободных позиций для адсорбции In на его поверхности (т.е. мест не занятых Ga) $x_{\max} = 1 - \frac{F_{Ga}}{F_{N^*}}$. Это является следствием большей энергии связи Ga-N по сравнению с In-N (2.3 и 1.93 эВ соответственно). Для подтверждения этой зависимости была проведена серия экспериментов по росту InGaN слоев при постоянном потоке In $F_{In} = 1$ МС/с (при $T_S = 620^\circ\text{C}$) и различных значениях F_{Ga}/F_{N^*} , вплоть до единичного отношения (при котором In в слоях отсутствовал) [12].

Таким образом была продемонстрирована возможность практически безинерционного прецизионного управления встраиванием In в металл-обогащенных условиях с помощью изменения потока активного азота (F_{N^*}), который легко может регулироваться величиной ВЧ-мощности плазменного активатора азота [1].

В заключении этого раздела описываются особенности кинетики роста бинарных слоев InN с различной полярностью, задававшейся полярностью нижележащих буферных слоев GaN. В результате были определены температурные ограничения роста слоев InN равные $T_S \sim 450^\circ\text{C}$ и $\sim 520^\circ\text{C}$ для In- и N-полярностей слоев, соответственно [11]. Кроме того отмечается образование металлических нанокластеров In в эпитаксиальных слоях InN(000 $\bar{1}$), выращенных вблизи стехиометрических условий $F_{In}/F_{N^*} \sim 1$ в диапазоне температур $450-500^\circ\text{C}$ [2,21,24], что обусловлено как наличием капельной фазы In на поверхности роста вследствие неконгруэнтного разложения InN с последующей аккумуляцией In в местах выходов проростающих дислокаций, так, вероятно, и объемными эффектами в силу малой энергией связи In-N по сравнению с In-In и N-N.

В разделе §4.2 рассматриваются оптические свойства слоев $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{c-Al}_2\text{O}_3$ ($x=0-1$) во взаимосвязи с их морфологией и структурным качеством. Этот комплексный анализ проводился в тесном взаимодействии с технологическими исследованиями и основной целью этих работ было повышение интенсивности ФЛ и ее смещение в длинноволновую область спектра ($\lambda > 520$ nm).

В §4.2.1 приводятся результаты исследований слоев с относительно небольшим содержанием In ($x < 0.3$), которые показали возможность получения атомарно-гладких слоев $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}/\text{GaN}$ (3 мкм)-темплит с толщиной до 80 нм без каких-либо признаков фазового распада. На рисунке 5 приводятся $\Theta-2\Theta$ и Θ кривые качания РД этого образца с относительно узкими полуширинами, которые составили 345 и 218 угл.сек., соответственно. Более того, на первой из этих мод наблюдалась отчетливая интерференция, период которой позволил независимо определить толщину и состав слоя [15,16]. Однако данные слои демонстрировали относительно слабую и спектрально уширенную ФЛ с $\lambda = 470$ нм, что было объяснено наличием сильной безызлучательной рекомбинацией носителей на проростающих дислокациях (их плотность составляла $< 2 \cdot 10^9$ см $^{-2}$).

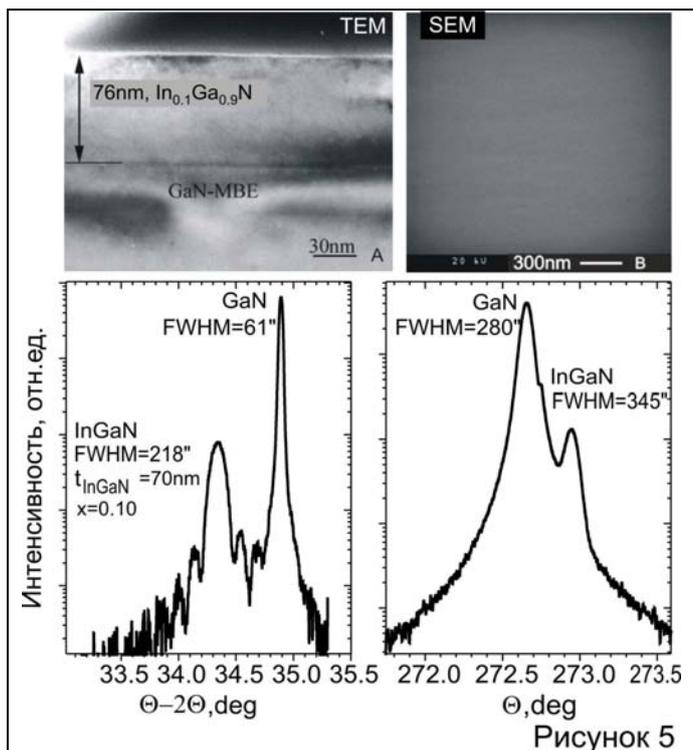


Рисунок 5

Существенное увеличение интенсивности (более чем на порядок) и сужение линии ФЛ наблюдалось в слоях с неоднородной наноколончатой морфологией, выращенных в сильно азот-обогащенных условиях ($F_{Ga}/F_{N^*} \leq 0.7$) (Рисунок 6). Это позволило предположить, что рост в 3D моде предпочтительней, поскольку позволяет существенно увеличить плотность когерентных локализационных состояний - In-обогащенных узкозонных кластеров InGaN. Последние способны эффективно локализовывать носители заряда, что приводит к подавлению их транспорта к центрам безызлучательной рекомбинации и, следовательно,

сопровождается увеличением эффективности излучательной рекомбинации [9], [34*,35*]. В связи с этим в дальнейшем слое InGaN выращивались преимущественно в азот-обогащенных условиях [19].

В ходе исследований было установлено положительное влияние повышения температуры роста слоев InGaN до максимально возможной (определяемой кинетикой встраивания In) с целью усиления ФЛ, что было объяснено как улучшением структурного качества слоев, так и снижением их загрязнения примесями из остаточной атмосферы. Особенно заметно этот эффект проявлялся для N-полярных слоев, имеющих более химически активную поверхность по сравнению с Ga-полярными слоями. Таким образом с повышением температуры роста до $T_S=620-650^\circ\text{C}$ удалось получить N-полярные слои InGaN/GaN-МПЭ ПА/с- Al_2O_3 (концентрация дислокаций $>5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$) с интенсивностью ФЛ, сравнимой с наблюдаемой в слоях, выращенных на GaN-ГФЭ МО темплейтах с плотностью дислокаций $\leq 10^9 \text{ см}^{-2}$. При использовании для роста малых отношений потоков $F_{III}/F_{N^*} < 0.8$ эти N-полярные слои со средним содержанием In 25 мол.% демонстрировали яркую ФЛ в зеленом диапазоне ($\lambda \sim 520 \text{ нм}$) вплоть до комнатной температуры [9].

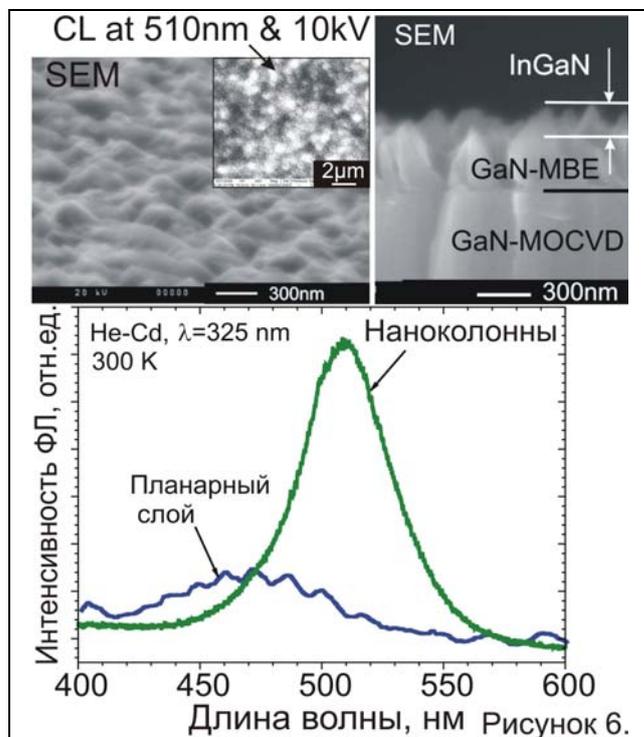


Рисунок 6.

Исследования спектров ВФЛ слоев, выращенных при $F_{III}/F_{N^*} > 1$, продемонстрировали наличие достаточно узких экситонных пиков, спектральное положение которых менялось в зависимости от положения линии наблюдения на контуре ФЛ. Это свидетельствовало о наличии неоднородного массива изолированных локализованных состояний типа квантовых точек InGaN в более широкозонной матрице InGaN, что было подтверждено спектрами КЛ с высоким пространственным разрешением (вставка рисунка 6). Эти образцы использовались в дальнейшем при исследованиях эффекта плазмонного усиления излучения [17]. В заключении отметим, что однородные слои с планарной морфологией демонстрировали не только менее интенсивную ФЛ, но и больший стоксов сдвиг, а также двойную структуру края поглощения [13].

В §4.2.2 подробно рассматривается комплекс явлений, определяющих фазовый распад (ФР) в условиях МПЭ ПА роста $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ $x > 0.3$ [8]. Прежде всего исследовались начальные стадии т.н. ограниченного ФР, при котором наблюдались лишь умеренные изменения РД кривых качания и спектров ФЛ. С этой целью при одинаковых условиях на буферных слоях GaN/c-Al₂O₃ было выращено несколько слоев $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (с номинальным $x \sim 0.4$) с различной толщиной. С помощью ДОБЭ был обнаружен отчетливый переход от первоначального двухмерного роста к трехмерному росту после роста начальных ~ 60 нм слоя. Именно эта толщина оказалась критической и для резкого изменения характера РД кривых качания, на которых появлялись дополнительные максимумы, соответствующие меньшим составам InGaN. Еще более существенными были изменения спектров ФЛ, интенсивность которых возрастала на порядок и одиночный пик тонкого образца трансформировался в несколько пиков, распределенных в спектральном диапазоне 450-690 нм. Полученные результаты подтвердили ограничивающее действие упругих напряжений на протекание ФР во время начальной стадии роста, который развивался лишь после релаксации упругих напряжений.

Более явные признаки ФР были обнаружены в толстых слоях $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ с номинальным содержанием In до $x \sim 0.77$, которые демонстрировали широкий набор различных пиков в Θ - 2Θ кривой качания РД, соответствующих не только различным составам тройного соединения в диапазоне, но и одиночный пик, соответствующий бинарному соединению InN. Образование вышеперечисленных соединений подтверждалось спектрами ФЛ (рисунок 7), в которых присутствовали как относительно коротковолновые пики, так и длинноволновый пик с минимальной энергией 0.64эВ, наблюдаемый обычно в InN [13].

И, наконец, явление ФР подтверждалось с помощью селективной микродифракции в ПЭМ, позволивших также обнаружить более высокую степень развития данного процесса в верхней (релаксировавшей) части образца [16].

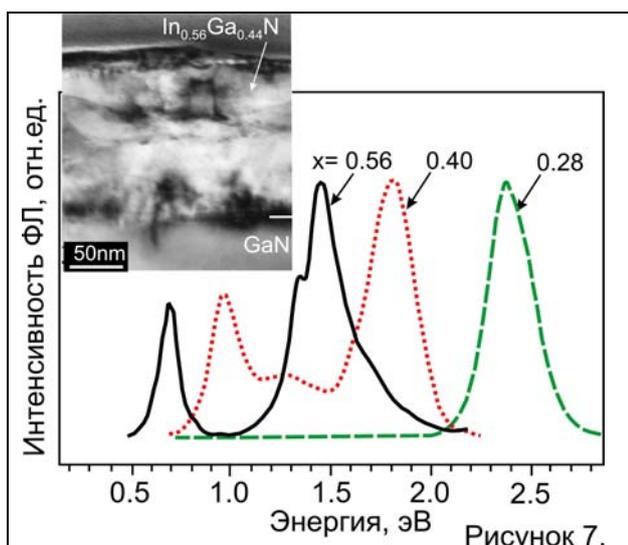


Рисунок 7.

В заключении отмечается, что в слоях InGaN с высоким содержанием In наблюдалось не только образование различных полупроводниковых фаз InGaN, но происходило выделение металлической фазы In. Об этом в частности свидетельствуют спектры ТДОП, на которых наблюдались широкие полосы поглощения в инфракрасной области, соответствующие спектрам поглощения индия [13].

Таким образом, было подтверждено протекание процесса ФР в релаксировавших InGaN слоях с $x > 0.4$ при относитель-

но высоких температурах роста ($T_S > 600^\circ\text{C}$) методом МПЭ ПА. Отсутствие проявлений этого явления для термодинамически нестабильной области составов ($0.2 < x < 0.4$), объясняется присутствием в ГС упругих напряжений, сдерживающих разделение фаз, и кинетическими ограничениями распада из-за недостаточно высокой поверхностной подвижности адатомов (объемной диффузией в соединениях III-N при температурах типичных для МПЭ ПА ($T_S < 700^\circ\text{C}$) можно пренебречь).

В §4.2.3 рассматривается взаимосвязь между оптическими и электрическими свойствами InN и его структурными свойствами, определявшимися, прежде всего технологическими условиями роста. Эти работы проводились во время пересмотра значения ширины запрещенной зоны этого соединения с ~ 2.0 эВ до существенно более низких значений ($0.6\text{--}1.5$ эВ) [15*]. Данный пересмотр был связан с получением кристаллически более качественных эпитаксиальных слоев InN с помощью метода МПЭ ПА, играющего ключевую роль в этих исследованиях.

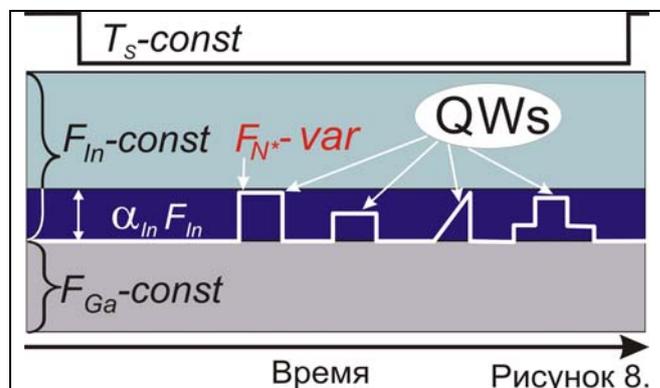
В ходе исследований InN была обнаружена высокая чувствительность параметров ФЛ от температуры роста. По-видимому, более высокие интенсивности ФЛ, а также лучшие значения электрофизических параметров в N-полярных слоях связаны с большей температурой роста вследствие их большей тепловой стойкости (см. §4.1). Более того, при исследованиях слоев InN(000 $\bar{1}$), выращенных при разнице температур $T_S = 20^\circ\text{C}$, было обнаружено существенно неоднородное распределение интенсивности и положения ФЛ, а также формы ТДОП [21]. Наиболее сильная линия с энергией 0.69 эВ наблюдалась в области высотемпературного InN, имевшей существенную пространственную неоднородность, которая, по-видимому, связана с началом разложения этого материала. Исследования катодолуминесценции (КЛ) с высоким пространственным разрешением показали сильную корреляцию областей с высокой интенсивностью КЛ с областями, обогащенными In согласно данным рентгеновского флуорисцентного анализа [21,22]. Для более однородного «низкотемпературного» материала пики ФЛ и КЛ были существенно меньше по интенсивности и равномерно распределены по площади.

Признаки образования In нанокластерной фазы с металлической проводимостью были подтверждены исследованиями электрофизических свойств InN в сильных магнитных полях (до 60 Тл) и при низких температурах, обнаруживших аномальное возрастание модуля коэффициента Холла с увеличением магнитного поля и резкое падение сопротивления слоя в диапазоне температур 3.6-3.9К, характерных для сверхпроводящего перехода в кластерах In размером 10-40 нм [14]. Влияние кластеров на проводимость InN подтверждалось линейным возрастанием магнитосопротивления в магнитных полях [18]. И, наконец, металлические кластеры с характерным размером 20-50 нм были обнаружены с помощью ПЭМ [24].

В заключение отметим, что обозначенные выше особенности InN несколько не означают бесперспективность этого материала, а скорее предполагают поиск его новых приложений, где требуются нанокластерные материалы металл/полупроводник. Продемонстрированные возможности генерации терагерцового излучения с помощью InN слоев, в которые намеренно были введены металлические слои In, подтверждают этот вывод [25,26].

В разделе §4.3 приводятся результаты исследований квантоворазмерных ГС на основе InGaN с целью получения ФЛ в широком спектральном диапазоне (от 470 до 620 нм) [10,11]. Для роста этих структур был разработан новый метод безинерционного управления вхождением In в слои InGaN в металл-обогащенных условиях и быстрого изменения стехиометрических условий роста путем изменения потока азота за счет простого регулирования ВЧ-мощности азотного разряда в активаторе, что было рассмотрено выше в §4.1.

Основная идея разработанного и запатентованного метода заключается в росте барьерных (In)GaN слоев в металл-обогащенных условиях, которые обуславливают их 2D механизм роста с содержанием In соответствующим значению $1 - F_{Ga}/F_{N^*}$ (Рисунок 8). Резкое повышение потока азота приводит к росту InGaN в азот-обогащенных условиях, при которых количество встраиваемого индия



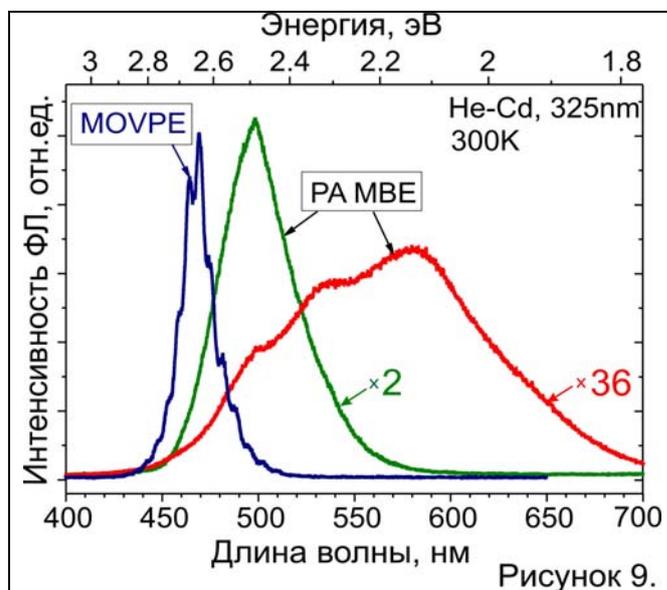
увеличивается, а рост приобретает 3D характер, а при снижении мощности возвращается к исходному уровню и планарной морфологии. Возможности нового «метода модуляции азотного пучка» были продемонстрированы для роста ГС $In_xGa_{1-x}N/In_yGa_{1-y}N$ с толщиной КЯ от 2.5 до 5 нм и содержаниях In $x=0.2-0.4$ и $y=0.01-0.55$.

Для повышения длины волны излучения было опробовано несколько способов, включая снижение температуры роста для повышения содержания In в барьерных и КЯ слоях. Также исследовался эффект т.н. «красного» смещения ФЛ при повышении толщины КЯ от типичной 2.5 нм до >5 нм, возникающего в результате модификации зонной диаграммы ГС встроенным электрическим полем.

К сожалению, последний эффект сопровождается существенным падением эффективности излучательной рекомбинации, и поэтому для управления положением ФЛ использовался первый способ.

С помощью разработанного метода была выращена серия структур с множественными КЯ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}(5\text{nm})/\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}(20\text{nm})$ при различных температурах роста $T_S=640^\circ$ до 625°C , что позволило наблюдать ФЛ от 480 нм до длинноволновой области вплоть до $\lambda=630$ нм (Рисунок 9).

Для высокотемпературных образцов интегральная интенсивность коротковолновой ФЛ ($\lambda=470\text{--}520$ нм) даже превосходила интенсивность ФЛ ($\lambda=460\text{--}480$ нм), наблюдавшуюся у контрольного образца с пятью КЯ, выращенного методом ГФЭ из металлорганических соединений (МО) одной из передовых лабораторий в мире, ведущей разработки в этой области (Samsung Electromechanis). Интегральная интенсивность длинноволновой ФЛ ($\lambda=580\text{--}630$ нм) составляла лишь 11% относительно коротковолновой ФЛ из структуры, выращенной ГФЭ МО [10].



Раздел §5.1 посвящен исследованиям кинетики роста слоев AlGaIn методом МПЭ ПА при различных полярностях слоев, температурах подложки, соотношениях потоков атомов третьей группы и активированного азота.

В §5.1.1 описываются факторы, задающие полярность атомарно гладких слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}(x=0\text{--}1)$ во время их роста в металл-обогащенных условиях $F_{III}/F_N=1.2\text{--}1.5$ при $T_S\sim 700^\circ\text{C}$. В результате исследований было установлено, что при использовании плазменно-нитридизованных подложек с- Al_2O_3 эти слои повторяют полярность буферных слоев AlN или GaN с металлической (катионной) и азотной (анионной) полярностью соответственно [34]. Дополнительно было установлено, что слои $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}(x=0\text{--}1)$, выращенные на Ga-полярных темплейтах наследуют эту полярность. В случае роста на плазменно-нитридизованных подложках с- Al_2O_3 слои $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ с относительно небольшим содержанием ($x<0.2$) имеют азотную полярность, а при большем содержании $\text{Al}(x=0.2\text{--}1)$ – металлическую. Эти особенности могут быть объяснены образованием в начале роста $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}(x>0.2)$ нескольких монослоев Al-атомов, которые в соответствии термодинамическими расчетами образуют связи Al–N в кристаллографическом направлении (0001), как было показано [36*].

Исследования температурных зависимостей скоростей роста слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}(x>0.3)$ с различной полярностью показали, что N-полярные слои AlGaIn имеют (как и бинарные слои $\text{GaN}(000\bar{1})$), более высокую температурную

стабильность по сравнению с аналогичными Ga-полярными слоями – их скорости роста начинают снижаться при $T_s=760^\circ$ и 710°C соответственно. Это свидетельствует о том, что термическая стойкость слоев AlGaN даже при относительно высоком содержании Al ($x\sim 0.5$) определяется менее прочной связью Ga-N, для которой (как и в случае GaN) более высокая скорость разложения наблюдается для металл-полярной поверхности.

В §5.1.2 подробно исследуется влияние упругих напряжений на кинетику роста слоев и ГС AlGaN [37]. С этой целью прежде всего анализировались временные зависимости скорости роста $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}(0001)$ с различным содержанием Al ($x=0-1$) на буферных слоях AlN/c-Al₂O₃ при единичных стехиометрических условиях, постоянных значениях всех потоков ($F_{\text{III}}=F_{\text{N}}=0.5$ МС/с) и температуры подложки ($T_s=700^\circ\text{C}$). В результате был обнаружен эффект ступенчатого возрастания скорости роста слоев по мере увеличения их толщины, что было связано с релаксацией упругих напряжений в слоях. Этот вывод был подтвержден с помощью измерений карт остаточных напряжений (*reciprocal space mapping*- RSM) в слоях, построенных с помощью РД измерений, позволяющих независимо определять состав слоев и остаточные упругие напряжения в них. Подобные эффекты изменения скорости роста и изменения морфологии поверхности от планарной к 3D наблюдались и при росте AlGaN слоев в слегка азот-обогащенных условиях.

Вышеописанные эффекты были объяснены влиянием напряжений сжатия на скорость разложения связи Ga-N за счет уменьшения энтальпии образования GaN на величину упругой энергии Гиббса, что приводит к заметному увеличению переиспарения азота и смене стехиометрии роста на металл-обогащенную, а вслед за этим и к переиспарению оставшегося несвязанным Ga. Увеличение встраивания Ga происходит лишь по мере релаксации упругих напряжений. В результате при использовании единичных и азот-обогащенных условий роста слои характеризуются неоднородным распределением Al в направлении роста и, кроме того, при их использовании невозможно получение толстых слоев AlGaN с двумерной морфологией поверхности.

Решение задачи получения атомарно-гладких слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ с постоянным и контролируемым составом описывается в разделе §5.1.3. С этой целью использовались металл-обогащенные условия ($F_{\text{III}}>F_{\text{N}}$, $F_{\text{Al}}<F_{\text{N}}$), характерные только для МПЭ ПА (Рисунок 10). В первую очередь для этих условий экспериментально была подтверждена возможность задания состава слоев с помощью простого соотношения $x=F_{\text{Al}}/F_{\text{N}^*}$, следующего из большой разницы в энергиях связи Al-N и Ga-N (§3). Дополнительно были определены минимальные значения отношения потоков $F_{\text{III}}/F_{\text{N}^*}$, обеспечивающие переход от 3D- к 2D-механизму роста слоев в наиболее интересном диапазоне $x=0-0.8$ при различных температурах подложки $T_s=685-715^\circ\text{C}$. Полученная зависимость свидетельствует о необходимости существенного увеличения суммарного потока атомов III группы, главным образом Ga, при возрастании содержания Al в слоях [30,31].

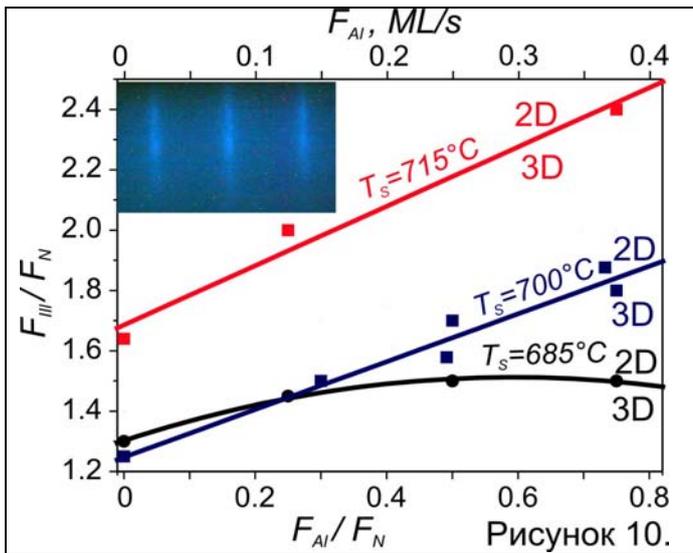


Рисунок 10.

Важно отметить, что полный поток Ga, необходимый для 3D→2D перехода, при постоянной температуре оставался неизменным и составлял $F_{Ga} \sim 0.6$ и 0.8 МС/с при температурах $T_s = 700^\circ$ и 715°C , соответственно. Таким образом было обнаружено, что относительно низкая поверхностная подвижность адатомов Al, приводящая к 3D морфологии поверхности и флуктуациям состава даже в металлообогащенных условиях, может быть повышена за счет обогащения по-

верхности атомами Ga, концентрация которых определяется только поступающим потоком F_{Ga} . В этих условиях избыточный поток Ga почти равен полному потоку Al на поверхность и возрастает с увеличением T_s на величину, определяемую скоростью переиспарения Ga.

В результате были выращены различные слои $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x=0.07-0.7$)/AlN/c-Al₂O₃ с атомарно-гладкой поверхностью (со среднеквадратичным отклонением шероховатости $r_{ms} < 1$ нм на площади $1 \times 1 \mu\text{m}^2$) [34]. Для этих слоев с помощью РД измерений была подтверждена однородность состава по толщине, который не зависел от упругих напряжений. Определенные таким образом режимы использовались в дальнейшем при росте большинства ГС.

В разделе §5.2 описываются различные способы снижения в ГС AlGaN плотности прорастающих дислокаций (ПД), которые являются серьезной проблемой этого материала, поскольку типичные плотности ПД в нем ($\sim 10^{10} \text{см}^{-2}$) при использовании любой технологии по крайней мере на порядок больше по сравнению с плотностями ПД в слоях GaN. Эти дислокации, зарождаясь в самом начале роста во время формирования микроструктуры буферных слоев AlN, могут затем легко распространяться в направлении роста на несколько мкм, достигая активных областей ГС.

Исследования процессов зарождения ПД выявили, что размер зерна зародышевых слоев AlN является ключевым фактором, определяющим плотность как винтовых, так и краевых ПД (Рисунок 11). С помощью РД измерений симметричного и асимметричного рефлексов AlN(0002) и AlN(10 $\bar{1}$ 5) в толстых (1–3 мкм) слоях AlN было обнаружено, что при высоких (до $T_s = 800^\circ\text{C}$) температурах роста первых

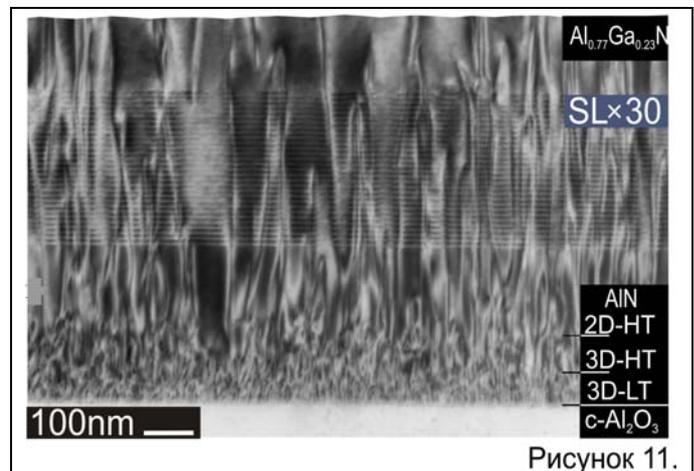


Рисунок 11.

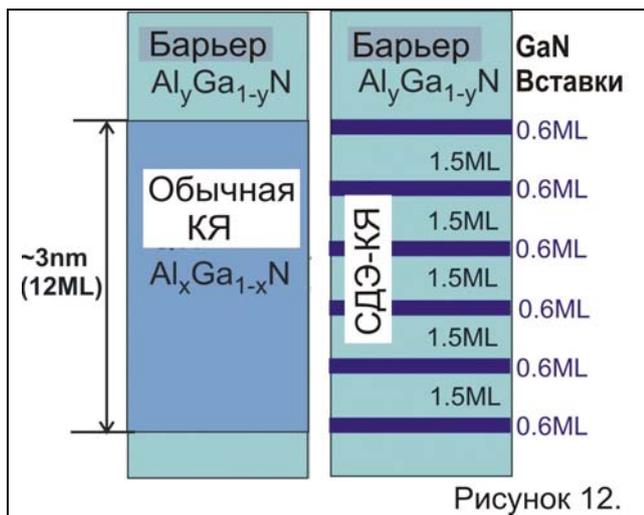
50 нанометров зародышевого слоя в режиме эпитаксии с повышенной подвижностью плотности винтовых и краевых дислокаций могут быть снижены до $6 \cdot 10^8$ и $5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$, соответственно, что на порядок меньше значений в слоях с низкотемпературным ($T_S \sim 550^\circ\text{C}$) AlN зародышевым слоем [38].

Дополнительное снижение плотности ПД в активных областях ГС было достигнуто за счет ограничения распространения ПД в направлении роста (0001) в результате введения дополнительных упругих напряжений в растущий буферный слой AlN [37*]. С помощью ПЭМ продемонстрировано, что с этой целью могут использоваться одиночные вставки бинарного GaN, толщина которых (3–5 нм) ограничена полной релаксацией этих слоев с последующей генерацией растягивающих упругих напряжений в слоях AlGa_xN, что может приводить к их растрескиванию. Дополнительное воздействие на ПД могут оказывать сверхрешетки AlN/Al_xGa_{1-x}N с переменной морфологией слоев, что достигалось с помощью варьирования стехиометрических условий (3D/2D соответственно). Полученные результаты объясняются происходящим при этом наклоном ПД по отношению к направлению роста (0001), что приводит к их слиянию и/или аннигиляции.

В разделе §5.3 излагаются результаты по легированию слоев Al_xGa_{1-x}N примесями n-(Si) и p-типа (Mg) [32]. Холловские измерения концентрации носителей заряда в слоях Al_{0,6}Ga_{0,4}N:Si, легирование которых проводилось из твердотельного Si-источника, обнаружили концентрацию электронов до $n \sim 1.7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ при подвижности $18 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. Слои Al_xGa_{1-x}N:Mg с концентрацией примеси до $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$, продемонстрировали с помощью холловских и CV-измерений концентрации электрически активной примеси (дырок) $p = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ при содержании Al в слоях $x = 0.15$ и 0.42 соответственно.

В этом же разделе кратко описываются основные постростовые технологии изготовления образцов для измерений характеристик прототипов светоизлучающих диодов. Для формирования меза-структур использовалось сухое ионно-плазменное травление в Cl₂, а многослойные контакты Ni(15нм)/Au(50нм) и Ti(15нм)/Al(35нм)/Ti(20нм)/Au(100нм) к p и n слоям, соответственно, осаждались с помощью электронно-лучевого испарения.

Раздел §5.4 посвящен подробному описанию метода субмонослойной дискретной эпитаксии (СДЭ) для получения квантооразмерных ГС (квантовых ям - КЯ) на основе AlGa_xN (Рисунок 12) [28,29,38*]. В развитом методе снижение содержания Al в КЯ достигалось за счет формирования короткопериодной СР с субмонослойными вставками GaN в материал AlGa_xN барьера путем импульсного прерывания потока Al. Таким образом были получены ГС с множественными КЯ Al_xGa_{1-x}N/Al_yGa_{1-y}N ($x = 0.3 - 0.6$ при $x - y = 0.1 - 0.2$), которые продемонстрировали относительно яркую ФЛ в УФ спектральном диапазоне от 260 до 360 нм с двумя пиками, соответствующими ФЛ квантовых ям и барьерных слоев.



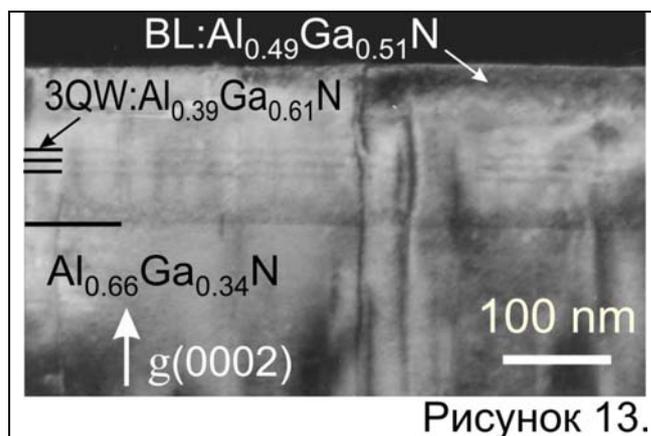
Наличие КЯ в ГС было подтверждено с помощью комплексных исследований с использованием ПЭМ (Рисунок 13), температурных и мощностных зависимостей спектров ФЛ, а также их измерений с временным разрешением в сочетании с измерениями спектров ВФЛ, оптического поглощения и отражения.

Эти исследования позволили оценить степень локализации носителей заряда в КЯ, наличие и величины внутренних поляризованных полей в ГС с КЯ с различной морфологией.

В результате технологических исследований была продемонстрирована возможность существенного снижения этих полей за счет перехода к 3D-росту, что позволило в несколько раз усилить наблюдаемую ФЛ.

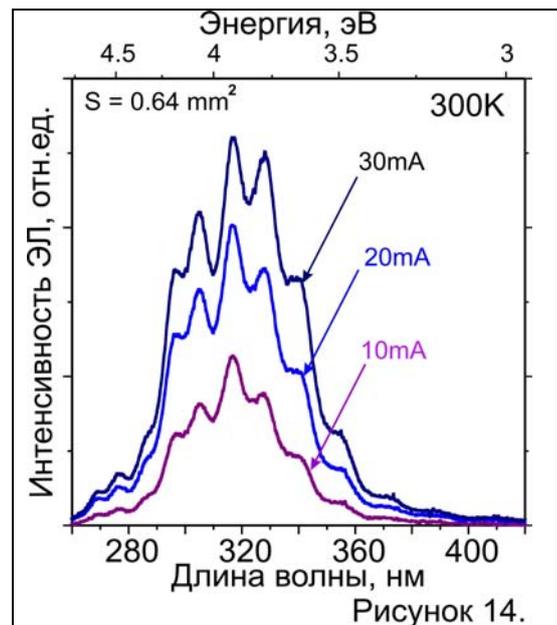
В заключительном разделе §5.5 сообщается об основных результатах по разработке ростовых (МПЭ ПА) и постростовых технологий изготовления ГС на основе AlGa_xN для различных приложений в УФ-оптоэлектронике.

Диодные структуры, демонстрируемые в §5.5.1, были изготовлены на основе ГС с тремя КЯ Al_{0.3}Ga_{0.7}N(3nm)/Al_{0.45}Ga_{0.55}N(7nm), полученных методом СДЭ. В областях структур для получения концентрации электронов $n > 10^{18} \text{ см}^{-3}$ использовалось легирование кремнием, а верхний слой Al_xGa_{1-x}N (x=0–0.15) имел p-тип проводимости с концентрацией дырок до $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, которая достигалась легированием Mg без использования высокотемпературного отжига. С использованием Ti/Al/Ti/Au и Ni/Au были получены омические контакты к n и p слоям диодной меза структуры, изготовленной с помощью сухого (плазменного) травления и имеющей площадь от 300 до 1000 мкм². Данная структура демонстрировала электролюминесценцию в УФ спектральном диапазоне $\lambda = 300\text{--}320 \text{ нм}$, интенсивность которой последовательно возрастала при увеличении прямого тока до 30мА (Рисунок 14) [39].

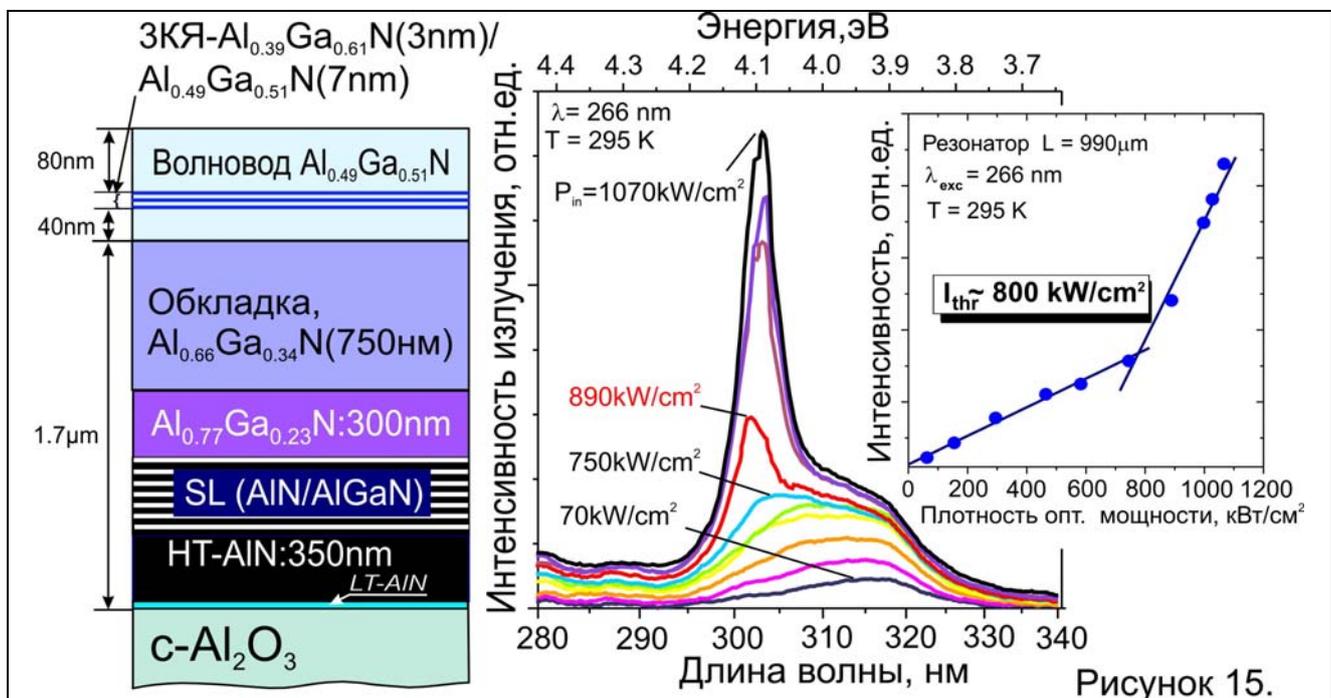


В разделе §5.5.2 описываются фотокатодные структуры Al_xGa_{1-x}N:Mg/AlN(x=0–0.3)/c-Al₂O₃, которые после Cs-O активировки поверхности показали квантовый выход 10–25% (в режиме отражения) с длинноволновой границей фоточувствительности в солнечно-слепом диапазоне (до 300 нм). Неравномерность чувствительности фотокатода на длине 8 мм находилась в пределах $\pm 15\%$, что указывает на высокую однородность свойств гетероструктуры [40].

Раздел §5.5.3 описывает результаты использования разработанной технологии для изготовления источников лазерного УФ излучения [33,36,38]. С этой целью были рассчитаны и изготовлены ГС, в которых множественные или одиночная КЯ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (3 нм)/ $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ ($x=0.39-0.45$, $x-y=0.1$) располагались в волноводном слое асимметрично с целью максимального перекрытия фундаментальной волноводной моды с МКЯ областью электронного ограничения. Параметры КЯ, волноводного слоя и всей ГС рассчитывались с целью достижения максимального усиления и минимальных потерь для фундаментальной моды лазерного излучения.



В результате была продемонстрирована возможность генерации лазерного (стимулированного) излучения с $\lambda=303(289)$ нм с пороговой плотностью оптической мощности $0.8(1.2)$ МВт/см² (Рисунок 15) [33]. Эти результаты являются одними из лучших в мире и рекордными для лазерных ГС, выращенных на гетероэпитаксиальных подложках с- Al_2O_3 . Таким образом, можно утверждать о высоком потенциале МПЭ ПА для развития УФ-оптоэлектроники.



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения диссертационной работы были получены следующие основные результаты.

1. Развита научная основа технологии получения широкозонных соединений III-N методом МПЭ ПА:
 - 1.1. Развита методика к описанию процессов роста соединений III-N при МПЭ ПА, рассматривающая неравновесную кинетику реакций синтеза этих соединений с участием различных плазменно-активированных частиц азота и атомов III группы. Сравнительный анализ этих реакций с участием метастабильных электронно-возбужденных молекул, атомов и ионов азота выявил преимущества первых частиц с точки зрения минимизации энергетического воздействия на поверхность растущего слоя, что приводит к меньшей дефектности слоев.
 - 1.2. Для описания процессов теплового разложения соединений III-N во время их роста МПЭ ПА предложено использовать термохимический анализ реакций разложения. На основании расхождения результатов расчетов в равновесном приближении и экспериментальных данных делается вывод о лэнгмюровской десорбции продуктов реакций разложения, что требует анализа различных кинетически контролируемых процессов, включая, прежде всего, образование молекул азота на поверхности III-N соединений.
 - 1.3. В результате сравнительного анализа скоростей реакций теплового разложения соединений III-N и скоростей испарения металлической фазы, установлено, что в случае AlGaN соединений испарение продуктов реакций имеет конгруэнтный характер, а для In-содержащих соединений - неконгруэнтный, что может приводить к образованию в последних избыточного металлического In.
2. Создана технологическая и методологическая база проведения процессов МПЭ ПА слоев соединений III-N и ГС на их основе. В результате:
 - 2.1. Определены условия возбуждения ВЧ-разряда в плазменном источнике активного азота, обеспечивающие практически безинерционное регулирование интенсивности выходного пучка постоянного состава в пределах (0.2–0.8) МС/с при относительно низких уровнях ВЧ-мощности 120-200 Вт.
 - 2.2. Разработан и защищен патентом РФ новый способ управления процессом встраивания атомов III группы, обладающих меньшей энергией связи с азотом, в МПЭ ПА тройных соединений в системе (AlGaIn)N. Предложенный способ основан на изменении поверхностной плотности вакантных мест для встраивания атомов III группы в растущий слой. Требуемое изменение задается потоком активированного азота и может контролироваться и безинерционно регулироваться путем изменения ВЧ-мощности активатора азота.
 - 2.3. Предложено формировать квантоворазмерные гетероструктуры в материалах III-N с помощью метода субмонослойной дискретной эпитаксии, в котором используется концепция дискретных твердых растворов (“digital alloying”). Модуляция состава в таких слоях, представляющих собой полупроводниковые

сверхрешетки с периодом $\leq 2\text{МС}$, происходит с помощью изменения временных параметров подачи молекулярных пучков.

2.4. Разработан диагностический комплекс для *in situ* контроля и исследований физико-химических процессов при МПЭ ПА, в который входят:

- лазерная рефлектометрия для определения скоростей роста и состава растущих слоев, а также оценки морфологии слоев на микроуровне.
- система средств измерений и статистического анализа картин дифракции отраженных быстрых электронов для оценки морфологии поверхности растущих слоев и стехиометрических условий роста.

3. На основании экспериментальных исследований с учетом теоретических представлений о МПЭ ПА разработана воспроизводимая технология получения слоев различных бинарных и тройных растворов в системе $(\text{AlGaIn})\text{N}$ с заданными структурными, оптическими и электрофизическими свойствами:

3.1. Определены оптимальные условия проведения начальных стадий гетероэпитаксиального роста на подложках $\text{s-Al}_2\text{O}_3$ и GaN -темплейтах, а также предложены различные методы ограничения распространения прорастающих дислокаций в активную область гетероструктур до уровня $< 5 \cdot 10^8 \text{см}^{-2}$.

3.2. Выявлены основные факторы, задающие полярности эпитаксиальных слоев всех бинарных и тройных соединений в системе $(\text{AlGaIn})\text{N}$ и проведены сравнительные исследования особенностей их роста и свойств.

3.3. Исследована МПЭ ПА тройных соединений $(\text{InGaAl})\text{N}$ с различными составами и морфологией поверхности, которые зависели от стехиометрических условий роста, определявшихся отношением потоков ростовых материалов и температурой подложки, упругими напряжениями в гетероструктурах, полярностью слоев, наличием поверхностно-активных веществ и др.

3.4. Изучены особенности пространственного распределения In в слоях $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ с морфологией, изменявшейся от атомарно-гладкой (возможной лишь при $x < 0.20$) до наноклончатой ($x = 0-1$), переход к которой происходит при азот-обогащенных условиях роста. Использование последних при относительно высоких температурах роста (до 650°C) необходимо для достижения максимальной эффективности излучательной рекомбинации в слоях, что объясняется формированием в них большой плотности когерентных нанообластей эффективной локализации и рекомбинации неравновесных носителей заряда.

3.5. Исследованы явления, обуславливающие и сопровождающие фазовый распад в слоях $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x > 0.2$). Показано, что этот процесс может быть кинетически ограничен упругими напряжениями, низкими температурами роста МПЭ ПА (до 450°), а также формированием наноклончатой структуры слоев.

3.6. В эпитаксиальных слоях InN , выращенных в стехиометрических условиях близких к единичным и в диапазоне температур $450-520^\circ\text{C}$, обнаружен неконгруэнтный характер теплового разложения InN , приводящего к образованию индиевых металлических нанокластеров с размером $20-50 \text{нм}$, что подтверждено с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Композитная

металл-полупроводниковая природа InN, выращенного в этих условиях, также подтверждена комплексными исследованиями оптических и электрофизических свойств InN с использованием широкого набора современных методик.

3.7. Выполнен цикл работ по кинетике роста МПЭ ПА слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x=0-1$) с различной стехиометрией поверхности, в результате чего выявлены диапазоны металл-обогащенных условий, зависящие от состава и температуры роста, которые необходимы для получения атомарно-гладкой поверхности слоев (с шероховатостью <1 нм на площади $2 \times 2 \text{ мкм}^2$) с контролируемым однородным составом. Исследования роста в азот-обогащенных условиях обнаружили возможность получения слоев с шероховатой поверхностью и неоднородным распределением состава, что принципиально важно для реализации эффектов локализации носителей в AlGaIn.

3.8. Исследованы особенности р- и п-легирования $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ слоев молекулярными пучками Mg и Si, позволившие получить концентрации дырок до $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (для $x=0-0.15$) и $3 \cdot 10^{17}$ ($x=0.42$), а также электронов до $4 \cdot 10^{19}$ ($x=0-0.6$).

4. С использованием разработанных методов роста, диагностических методик и результатов исследований выращены различные квантоворазмерные ГС на основе InGaIn и AlGaIn соединений, включая:

4.1. Структуры $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ с одиночной и множественными КЯ с различным содержанием In (до 30 мол. %), которые демонстрируют ФЛ в спектральном диапазоне от $\lambda=470$ нм до 650 нм. Сравнение интегральных интенсивностей ФЛ этих ГС и аналогичных структур, выращенных другими (газофазными) методами, показали, что в коротковолновой области видимого диапазона (470–520 нм) эти интенсивности примерно равны, а в длинноволновой области ($\lambda > 550$ нм) интенсивность ФЛ ГС, полученных МПЭ ПА существенно выше.

4.2. Фотокатодные ГС $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}:\text{Mg}/\text{AlN}$ ($x=0-0.3$) с квантовым выходом 10-25% (в режиме отражения) с длинноволновой границей fotocувствительности в солнечно-слепом диапазоне (до 300 нм).

4.3. ГС с КЯ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ ($x < 0.5$, $x-y=0.1-0.2$), в том числе и светодиодные, обнаруживающие эффективную ФЛ и ЭЛ в УФ диапазонах с $\lambda=260-360$ нм и $\lambda=300-320$ нм, соответственно, при комнатной температуре.

4.4. Оптически накачиваемые лазерные гетероструктуры $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ ($x < 0.5$, $x-y=0.1$) на подложках с-сапфира, демонстрирующие стимулированное излучение на длинах волн 303 и 289 нм с рекордно низкими пороговыми плотностями мощности ~ 0.8 и $\sim 1.2 \text{ МВт/см}^2$ при комнатной температуре.

Полученные результаты свидетельствуют о решении важной для нашей страны задачи создания научных основ и разработки воспроизводимой современной технологии МПЭ ПА для получения слоев широкозонных полупроводниковых соединений (AlGaIn)N и квантово-размерных гетероструктур на их основе, что необходимо как для продолжения фундаментальных научных исследований этих новых материалов, так и для разработки различных оптоэлектронных приборов, работающих от глубокого УФ диапазона до инфракрасной области спектра.

ОСНОВНЫЕ РАБОТЫ, ВКЛЮЧЕННЫЕ В ДИССЕРТАЦИЮ

- [1] В.Н. Жмерик, А.М. Мизеров, Т.В. Шубина, С.Б. Листошин, С.В. Иванов, Способы управления потоком активного азота при росте A^3 -нитридов методом молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией // Письма в ЖТФ, Т. 33 Вып. 8, (2007), С. 36-45.
- [2] S.V. Ivanov, V.N. Jmerik, InN growth by plasma-assisted molecular beam epitaxy // *Chapter in Nitrides as Seen by the Technology*, edited by T. Paskova and B. Monemar, Publisher Research Signpost, Kerala, (2002), P. 369-400.
- [3] В.Н. Жмерик, В.А. Векшин, М.Г. Ткачман, В.В. Ратников, Т.В. Шубина, С.В. Иванов, П.С. Копьев, Изоэлектронное легирование In при низкотемпературном росте GaN методом МПЭ с плазменной активацией азота // Тезисы VI Российской конференции по физике полупроводников, Санкт-Петербург, Россия 158 (2003).
- [4] М.Г. Ткачман, Т.В. Шубина, В.Н. Жмерик, С.В. Иванов, П.С. Копьев, Т. Паскова, Б. Монемар, Фононная люминесценция экситонов в слоях GaN, выращенных методами молекулярно-пучковой и хлорид-гидридной газофазной эпитаксии // Физика и техника полупроводников, Т. 37 Вып. 5, (2003), С. 552-556.
- [5] T.V. Shubina, V.N. Jmerik, S.V. Ivanov, D.D. Solnyshkov, N.A. Cherkashin, K.F. Karlsson, P.O. Holtz, A. Waag, P.S. Kop'ev, B. Monemar, Polarized microphotoluminescence spectroscopy of GaN nanocolumns // *Phys. Stat. Sol. (c)*, **0** (7), 2602–2605 (2003)
- [6] V.N. Jmerik, T.V. Shubina, M.G. Tkachman, S.V. Ivanov, Reflectometry of InN films during plasma-assisted MBE growth // *Proc. of 6th Int. Conf. on Nitride Semiconductors (ICNS-6)*, Bremen, Germany, Th-P-132 (2005).
- [7] A.M. Mizerov, V.N. Jmerik, V.K. Kaibyshev, T.A. Komissarova, S.A. Masalov, A.A. Sitnikova, S.V. Ivanov, Growth control of N-polar GaN in plasma-assisted molecular beam epitaxy // *Acta Physica Polonica A*, V. 114 N. 5, (2008), P. 1253.
- [8] V.N. Jmerik, T.V. Shubina, M. Yagovkina, A.A. Sitnikova, S.V. Ivanov, M.-H. Kim, M. Koike, B.-J. Kim, Phase separation in InGaN epilayers grown by plasma-assisted MBE // *Proc. of ISGN-I*, Linköping, Sweden, WeP-27 (2006).
- [9] V.N. Jmerik, A.M. Mizerov, T.V. Shubina, M. Yagovkina, V.B. Listoshin, A.A. Sitnikova, S.V. Ivanov, M.-H. Kim, M. Koike, B.-J. Kim, Plasma-assisted MBE of InGaN epilayers with atomically smooth and nanocolumnar morphology, grown on MOVPE GaN/Al₂O₃-templates // *J. Cryst. Growth*, V. 301/302, (2007), P. 469-472.
- [10] S.V. Ivanov, V.N. Jmerik, T.V. Shubina, S.B. Listoshin, A.M. Mizerov, A.A. Sitnikova, M.-H. Kim, M. Koike, B.-J. Kim, P.S. Kop'ev, InGaN-based epilayers and quantum wells with intense room-temperature photoluminescence in a 500-650 nm range // *J. Cryst. Growth*, V. 301/302, (2007), P. 465-468.
- [11] K.B. Joon, K. Masayoshi, K.M. Ho, S.V. Ivanov, V.N. Jmerik, Method of Growing InGaN-Based Multilayer Structure by Plasma-Assisted MBE and Manufacturing Group III-Nitride Light Emitting Device Using the Same // RU 2344509 C1 20.01.2009 (заявка 17.01.2007).

- [12] В.Н. Жмерик, А.М. Мизеров, А.Н. Семенов, Т.В. Шубина, С.Б. Листошин, М.В. Загорянская, М.А. Яговкина, Я.В. Домрачева, А.А. Ситникова, С.В. Иванов, Исследования неоднородного распределения In в слоях $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x < 0.6$), выращенных молекулярно-пучковой эпитаксией с плазменной активацией // Тезисы докладов VIII российской конференции по физике полупроводников, Екатеринбург, Россия 325 (2007).
- [13] T.V. Shubina, S.V. Ivanov, V.N. Jmerik, A.M. Mizerov, J. Leymarie, A. Vasson, B. Monemar, P.S. Kop'ev, Inhomogeneous InGaN and InN with In-enriched Nanostructures // AIP Conf. Proc., V. 893, (2007), P. 269-272.
- [14] T.A. Komissarova, M.A. Shakhov, V.N. Jmerik, T.V. Shubina, R.V. Parfeniev, S.V. Ivanov, X. Wang, and A. Yoshikawa, Abnormal magnetic-field dependence of Hall coefficient in InN epilayers// Appl. Phys. Lett., V. 95, (2009) P. 012107.
- [15] Y.V. Domracheva, L.A. Bakaleinikov, E.Yu. Flegontova, V.N. Jmerik, T.B. Popova, M.V. Zamoryanskaya, Investigation of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ layers by local methods // Microchimica Acta, V. 161, N. 3-4, (2008), P. 371-375.
- [16] В.Н. Жмерик, А.М. Мизеров, Т.В. Шубина, Д.С. Плотников, М.В. Загорянская, М.А. Яговкина, Я.В. Домрачева, А.А. Ситникова, С.В. Иванов, Особенности пространственного распределения In в эпитаксиальных слоях InGaN, выращенных молекулярно-пучковой эпитаксией с плазменной активацией // Физика и техника полупроводников, Т.42, В.5, (2008), С. 630.
- [17] A.A. Toropov, T.V. Shubina, V.N. Jmerik, S.V. Ivanov, Y. Ogawa, F. Minami, Optically Enhanced Emission of Localized Excitons in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Films by Coupling to Plasmons in a Gold Nanoparticle // Phys. Rev. Lett., V.103, (2009), P. 037403.
- [18] T.A. Komissarova, M.A. Shakhov, V.N. Jmerik, R.V. Parfeniev, P. Paturi, X. Wang, A. Yoshikawa, S.V. Ivanov, Large magnetoresistance effect in InN epilayers // Phys. Rev. B V.82, (2010), P. 245204
- [19] V.N. Jmerik, A.A. Toropov, A.M. Mizerov, K.G. Belyaev, D.V. Nechaev, S.I. Troshkov, P.S. Kop'ev, S.V. Ivanov, Phase separation in $\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{N}$ nanocolumns grown by catalystfree PA MBE at an extremely low growth temperature ($< 500^\circ\text{C}$) // Abstracts of the 9 Int. Conf. on Nitride Semiconductors (ICNS 9), Glasgow, Scotland, (2011), P. D1.5.
- [20] V.N. Jmerik, V.A. Vekshin, T.V. Shubina, V.V. Ratnikov, S.V. Ivanov, B. Monemar, Growth of optically-active InN with AlInN buffer by plasma-assisted molecular beam epitaxy // Phys. Stat. Sol. (c), V.0, N.7, (2003), P.2846-2850.
- [21] T.V. Shubina, S.V. Ivanov, V.N. Jmerik, D.D. Solnyshkov, V.A. Vekshin, P.S. Kop'ev, A. Vasson, J. Leymarie, A. Kavokin, H. Amano, K. Shimono, A. Kasic, B. Monemar, Mie Resonances, Infrared Emission, and the Band Gap of InN // Phys. Rev. Lett., V. 92, N. 11, (2004), P. 117407.
- [22] S.V. Ivanov, T.V. Shubina, V.N. Jmerik, V.A. Vekshin, P.S. Kop'ev, B. Monemar, Plasma-assisted MBE growth and characterization of InN on sapphire // J. Cryst. Growth, V.269, N.1, (2004), P. 1-9.
- [23] T.V. Shubina, S.V. Ivanov, V.N. Jmerik, M.M. Glazov, A.P. Kalvarskii, M.G. Tkachman, A. Vasson, J. Leymarie, A. Kavokin, H. Amano, I. Akasaki, K.S.A. Butcher, Q. Guo, B. Monemar, P.S. Kop'ev, Optical properties of InN with

- stoichiometry violation and indium clustering // *Phys. Stat. Sol. (a)*, V.202, N.3, (2005), P.377-382.
- [24] T.P. Bartel, C. Kisielowski, P. Specht, T.V. Shubina, V.N. Jmerik, S.V. Ivanov, High resolution transmission electron microscopy of InN // *Appl. Phys. Lett.*, V. 91, N.10, (2007), P.101908.
- [25] T.V. Shubina, A.V. Andrianov, A.O. Zakhar'in, V.N. Jmerik, I.P. Soshnikov, T.A. Komissarova, A.A. Usikova, P.S. Kop'ev, S.V. Ivanov, V.A. Shalygin, A.N. Sofronov, D.A. Firsov, L.E. Vorob'ev, N.A. Gippius, J. Leymarie, X. Wang, A. Yoshikawa, Terahertz electroluminescence of surface plasmons from nanostructured InN layers // *Appl. Phys. Lett.*, V.96, N.18, (2010), P.183106.
- [26] Т.В. Шубина, В.Н. Жмерик, В.А. Шалыгин, Н.А. Гиппиус, С.В. Иванов, Многофункциональные металл-полупроводниковые нанокompозиты // *Известия РАН, серия физическая*, Т. 74 Вып. 1, (2010), P. 68-71.
- [27] Г.В. Бенеманская, В.Н. Жмерик, М.Н. Лапушкин, С.Н. Тимошнев, Аккумуляционный нанослой -- 2D-электронный канал ультратонких интерфейсов Cs/n-InGaN // *ФТТ Т.51 Вып.2*, (2009), С.372-376.
- [28] V.N. Jmerik, A.N. Semenov, A.M. Mizerov, T.V. Shubina, A.A. Toropov, S.B. Listoshin, A.V. Sakharov, M.V. Zamoryanskaya, P.S. Kop'ev, S.V. Ivanov Plasma-assisted MBE of AlGaIn-based heterostructures for UV spectral region // *Proc. 14 European MBE Workshop, 5-7-March, Sierra Nevada, Granada, Spain, TuP20* (2007).
- [29] В.Н. Жмерик, Разработка светодиодов ультрафиолетового диапазона на основе широкозонного соединения AlGaIn // *Proc. 6 Belarusian-Russian Workshop, Minsk, Belarus*, (2007), P. 102. (приглашенный).
- [30] В.Н. Жмерик, А.М. Мизеров, Т.В. Шубина, А.В. Сахаров, А.А. Ситникова, П.С. Копьев, С.В. Иванов, Е.В. Луценко, А.В. Данильчик, Н.В. Ржеуцкий, Г.П. Яблонский, Квантово-размерные гетероструктуры на основе AlGaIn для светодиодов глубокого УФ-диапазона, полученные методом субмонослойной дискретной молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией азота // *Физика и техника полупроводников*, Т.42 В.12,(2008), С.1452.
- [31] В.Н. Жмерик, А.М. Мизеров, Т.В. Шубина, А.В. Сахаров, К.Г. Беляев, В.Ю. Давыдов, М.В. Заморянская, А.А. Ситникова, П.С. Копьев, С.В. Иванов, Е.В. Луценко, А.В. Данильчик, Н.В. Ржеуцкий, Г.П. Яблонский, Разработка технологии дискретной субмонослойной МПЭ полупроводниковых наногетероструктур в системе AlGaIn для оптоэлектронных приборов глубокого УФ-диапазона // *Тезисы 1-го Межд. Форум по Нанотехнологиям (Rusnanotech), 5-8 декабря, Москва, Россия*, 54 (2008).
- [32] T.A. Komissarova, V.N. Jmerik, A.M. Mizerov, N.M. Schmidt, B.Ya. Ber, D.Yu. Kasantsev, S.V. Ivanov, Electrical properties of Mg-doped GaN and Al_xGa_{1-x}N // *Phys. Stat. Sol. (c)*, V. 6, (2009), P.S466-S469.
- [33] V.N. Jmerik, A.M. Mizerov, A.A. Sitnikova, P.S. Kop'ev, S.V. Ivanov, E.V. Lutsenko, N.P. Tarasuk, N.V. Rzhetskii, G.P. Yablonskii, Low-threshold 303 nm lasing in AlGaIn-based multiple-quantum well structures with an asymmetric waveguide grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy on c-sapphire // *Appl. Phys. Lett.*, V.96, N.14, (2010), P.141112.

- [34] A.M. Mizerov, V.N. Jmerik, P.S. Kop'ev, S.V. Ivanov, Growth kinetics of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ layers ($0 < x < 1$) in plasma-assisted molecular beam epitaxy // *Phys. Stat. Sol. (c)*, V. 7, N. 7-8, (2010), P. 2046-2048.
- [35] В.В. Бакин, С.Н. Косолюбов, Г.Э. Шайблер, А.С. Терехов, В.Н. Жмерик, А.М. Мизеров, С.В. Иванов, Планарный вакуумно-полупроводниковый фотоприемник с полупрозрачным фотокатодом $\text{p-GaN}(\text{Cs},\text{O})/\text{AlN}/\text{c-Al}_2\text{O}_3$, Тезисы 7 Всероссийской конференции «Нитриды галлия, индия и алюминия – структуры и приборы», 1-3 февраля 2010 г., Москва, Россия, 127 (2010).
- [36] V.N. Jmerik, A.M. Mizerov, T.V. Shubina, A.A. Toropov, K.G. Belyaev, A.A. Sitnikova, M.A. Yagovkina, P.S. Kop'ev, E.V. Lutsenko, A.V. Danilchuk, N.V. Rzhetskii, G.P. Yablonskii, B. Monemar, S.V. Ivanov, Optically Pumped Lasing at 300.4 nm in AlGa_N MQW Structures Grown by Plasma-Assisted Molecular Beam Epitaxy on c-Al₂O₃ // *Phys. Stat. Sol. (a)*, V.207,N.6, (2010), P. 1313.
- [37] A. Mizerov, V. Jmerik, M. Yagovkina, S. Troshkov, P. Kop'ev, S. Ivanov, Role of strain in growth kinetics of AlGa_N layers during plasma-assisted molecular beam epitaxy // *J. Crys. Growth*, V. 323, (2011), P. 68-71.
- [38] V.N. Jmerik, A.A. Toropov, A.M. Mizerov, D.V. Nechaev, E.A. Shevchenko, A.A. Sitnikova, P.S. Kop'ev, E.V. Lutsenko, N.V. Rzhetskii, S.V. Roussinov, G.P. Yablonskii, S.V. Ivanov, Enhanced UV-emission from localized states in Al-GaN layers and quantum well structures grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy // *Abstracts of the 9 Int. Conf. on Nitride Semiconductors (ICNS 9)*, Glasgow, Scotland, (2011), PB 1.19.
- [39] В.Н. Жмерик, С.В. Иванов, Е.В. Луценко, Оптоэлектроника глубокого УФ диапазона на основе наногетероструктур AlGa_N, выращенных методом молекулярно-пучковой эпитаксии // Тезисы X Российской конференции по физике полупроводников, Нижний Новгород, Россия, (2011), P. 229. (приглашенный).
- [40] М.Р. Айнбунд, А.Н. Алексеев, О.В. Алымов, В.Н. Жмерик, Л.В. Лапушкина, А.М. Мизеров, С.В. Иванов, А.В. Пашук, С.И. Петров, Солнечно-слепые УФ-фотокатоды на основе гетероструктур AlGa_N с границей спектральной чувствительности в диапазоне 300-330 nm // *ПЖТФ*, Т. 38 В. 9, (2012), С. 88.

СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- [1*] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, Y. Toyoda, Metalorganic vapor phase epitaxial growth of a high quality GaN film using an AlN buffer layer // *Appl. Phys. Lett.*, 1986, V.48, P.353-355.
- [2*] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, InGa_N-Based Multi-Quantum-Well-Structure Laser Diodes // *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1996, V. 35, P. L74-76.
- [3*] LED Manufacturing Technologies // EPIC & Yole Development, 2008 Edition, Paris, France, P.330.
- [4*] M. Shatalov, M. Gaevski, V. Adivarahan, A. Khan, Room-Temperature Stimulated Emission from AlN at 214 nm // *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2006, V. 45, L1286.
- [5*] T. Mukai, Recent progress in group-III nitride light-emitting diodes // *IEEE journal on selected topics in quantum electronics*, V. 8, N. 2, (2002), P. 264-270.

- [6*] А. Алексеев, Д. Красовицкий, С. Петров, В. Чалый, Многослойные гетероструктуры AlN/AlGaN/GaN/AlGaN — основа новой компонентной базы твердотельной СВЧ-электроники // Журнал "Компоненты и технологии", №2, (2008), С.138-142.
- [7*] С.В. Дроздов, Г.Д. Кипшидзе, В.Б. Лебедев, С.В. Новиков, Л.В. Шаронова, А.Я. Шик, В.Н. Жмерик, В.М. Кузнецов, А.В. Андрианов, А.М. Гуревич, Н.Н. Зиновьев, С.Т. Фошон, T.S. Cheng, Использование источника активированного азота в геометрии обращенного магнетрона при молекулярно-лучевой эпитаксии GaN // ФТП, 1996, Т.30, В.7, С.1313-1319.
- [8*] V.N. Jmerik, V.V. Mamutin, V.A. Vekshin, T.V. Shubina, S. V. Ivanov, P.S. Kop'ev, Coaxial rf-magnetron nitrogen activator for GaN MBE growth // Materials Science and Engineering B, 1999, V.59, P.60-64.
- [9*] B. Heying, R. Averbek, L.F. Chen, E. Haus, H. Riechert, J.S. Speck, Control of GaN surface morphologies using plasma-assisted molecular beam epitaxy // J. Appl. Phys., 2000, V. 88, N. 4, P. 1855.
- [10*] G. Mula, C. Adelman, S. Moehl, J. Oullier, B. Daudin, Surfactant effect of gallium during molecular-beam epitaxy of GaN on AlN (0001) // Phys. Rev. B, 2001, V. 64, P. 195406.
- [11*] A.R. Smith, R.M. Feenstra, D.W. Greve, A. Ptak, T.H. Myers, M. Shin, M. Skowronski, Surface Reconstruction During Molecular Beam Epitaxial Growth of GaN(0001) // MRS Int. J. Nitride Semicond. Res., 1998, V. 3, N. 12.
- [12*] A. Kikuchi, M. Yoshizawa, M. Mori, N. Fujita, K. Kushi, H. Sasamoto, K. Kishino, Shutter control method for control of Al contents in AlGaIn quasi-ternary compounds grown by RF-MBE // J. Crystal Growth, 1998, V. 189/190, P. 109.
- [13*] S. Fernández-Garrido, G. Koblmüller, E. Calleja, J. S. Speck, *In situ* GaN decomposition analysis by quadrupole mass spectrometry and reflection high-energy electron diffraction // J. Appl. Phys., 2008, V. 104, P. 033541.
- [14*] J. Neugebauer, T. Zywietz, M. Scheffler, J. Northrup, Theory of surfaces and interfaces of group III-nitrides // J. Appl. Surf. Science, 2000, V. 159-160, P. 355.
- [15*] A. Koukitsu, Y. Kumagai, Thermodynamic analysis of group III nitrides grown by metal-organic vapour-phase epitaxy (MOVPE), hydride (or halide) vapour-phase epitaxy (HVPE) and molecular beam epitaxy (MBE) // J. Phys.: Condens. Matter 13, (2001), P.6907–6934.
- [16*] B. L'vov, Thermal Decomposition of Solids and Melts // in Hot Topics in Thermal Analysis and Calorimetry, ed. J. Simon, Springer, 2007.
- [17*] D.M. Follstaedt, S.R. Lee, A.A. Allerman, and J. A. Floro, Strain relaxation in AlGaIn multilayer structures by inclined dislocations // J. Appl. Phys., 2009, V. 105, P. 083507.
- [18*] V.Yu. Davydov, A.A. Klochikhin, R.P. Seisyan, V.V. Emtsev, S.V. Ivanov, F. Bechstedt, J. Furthmüller, H. Harima, A.V. Mudryi, J. Aderhold, O. Semchinova, J. Graul, Absorption and Emission of Hexagonal InN. Evidence of Narrow Fundamental Band Gap // Phys.stat.sol. B, V. 229, N. 3, P.r1 (2002).
- [19*] S.Yu. Karpov, Suppression of phase separation in InGaIn due to elastic strain // MRS Internet J. Nitride Semicond. Res., 1998, V. 3, P. 16.

- [20*] E. Iliopoulos, T.D. Moustakas, Growth kinetics of AlGaIn films by plasma-assisted molecular-beam epitaxy // *Appl. Phys. Lett.*, 2002, V. 81, P. 295.
- [21*] E. Monroy, B. Daudin, E. Bellet-Amalric, N. Gogneau, D. Jalabert, F. Enjalbert, J. Brault, J. Barjon, Le Si Dang, Surfactant effect of In for AlGaIn growth by plasma-assisted molecular beam epitaxy // *J. Appl. Phys.*, 2003, V. 93, P. 1550.
- [22*] W.S. Tan, M. Kauer, S. Hooper, J. Barnes, M. Rossetti, T. Smeeton, V. Bousquet, J. Heffernan, High-power and long-lifetime InGaIn blue-violet laser diodes grown by molecular beam epitaxy // *Electronics Lett*, 2008, V.44 N5.
- [23*] C. Skierbiszewski, P. Wiśniewski, M. Siekacz, P. Perlin, A. Feduniewicz-Zmuda, G. Nowak, I. Grzegory, M. Leszczyński, S. Porowski, 60 mW continuous-wave operation of InGaIn laser diodes made by plasma-assisted molecular-beam epitaxy // *Appl. Phys. Lett.*, (2006), V. 88, P.221108.
- [24*] K. Kishino, A. Kikuchi, H. Sekiguchi, S. Ishizawa, InGaIn/GaIn Nanocolumn LEDs Emitting from Blue to Red // *Gallium Nitride Materials and Devices II*, ed. by H. Morkoc, C.W. Litton, Proc. of SPIE V.6473, P.64730T, (2007).
- [25*] H.-W. Lin, Yu-J. Lu, H.-Y. Chen, H.-M. Lee, S. Gwo, InGaIn/GaIn nanorod array white light-emitting diode // *Appl. Phys. Lett.*, V.97, N.7, (2010), P. 073101.
- [26*] Y. Taniyasu, M. Kasu and T. Makimoto // An aluminium nitride light-emitting diode with a wavelength of 210 nanometres, *Nature*, 2006, V. 441, P. 325.
- [27*] H. Hirayama, N. Noguchi, S. Fujikawa, J. Norimatsu, N. Kamata, T. Takano, K. Tsubaki, 222-282 nm AlGaIn and InAlGaIn based deep-UV LEDs fabricated on high-quality AlN template // *Proc. of SPIE*, 2009, N 7216, P. 721621-1.
- [28*] S. Nikishin, M. Holtz, H. Temkin, Digital Alloys of AlN/AlGaIn for deep UV light emitting diodes // *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2005, V. 44, P. 7221.
- [29*] H. Yoshida, Y. Yamashita, M. Kuwabara, H. Kan, Appl. Demonstration of an ultraviolet 336 nm AlGaIn multiple-quantum-well laser diode // *Appl. Phys. Lett.*, 2008, V. 93, P. 241106.
- [30*] T. Takano, Y. Narita, A. Horiuchi, H. Kawanishi, Room-temperature deep-ultraviolet lasing at 241.5 nm of AlGaIn multiple-quantum-well laser // *Appl. Phys. Lett.*, 2004, V 84, P. 3567.
- [31*] J.W. Glesener, A.M. Dabiran, J.P. Estrera, Nitride Image Intensifiers // *Enabling Photonics Technologies for Defense, Security, and Aerospace Applications V*, edited by Michael J. Hayduk, Peter J. Delfyett Jr., Andrew R. Pirich, Eric J. Donkor, Proc. of SPIE V. 7339, P.73390S (2009).
- [32*] A.V. Sampath, G.A. Garrett, C.J. Collins, W.L. Sarney, E.D. Readinger, P.G. Newman, H. Shen, M. Wraback, Growth of AlGaIn Alloys Exhibiting Enhanced Luminescence Efficiency // *J. Electron. Mater.*, 2006, V. 35, N. 4.
- [33*] A. Bhattachary, T.D. Moustakas, Lin Zhou, D.J. Smith, W. Hug, Deep ultraviolet emitting AlGaIn quantum wells with high internal quantum efficiency // *Appl. Phys. Lett.*, 2009, V. 94, P. 181907.
- [34*] F.B. Naranjo, M.A. Sanchez-Garcia, F. Calle, E. Calleja, B. Jenichen, K.H. Ploog., Strong localization in InGaIn layers with high In content grown by molecular-beam epitaxy // *Appl. Phys. Lett.*, 2002, V. 80, N. 2, P. 231.

- [35*] C. Adelman, J. Simon, G. Feuillet, N.T. Pelekanos, B. Daudin, G. Fishman, Self-assembled InGaN quantum dots grown by molecular-beam epitaxy // *Appl. Phys. Lett.*, 2000, V. 76, P. 1570.
- [36*] K. Xu, A. Yoshikawa, Effects of film polarities on InN growth by molecular-beam epitaxy // *Appl. Phys. Lett.*, 2003, V. 82, N. 2, P. 251.
- [37*] P. Cantu, F. Wu, P. Waltereit, S. Keller, A.E. Romanov, S.P. DenBaars, J.S. Speck // Role of inclined threading dislocations in stress relaxation in mismatched layers, *J. Appl. Phys.*, 2005, V. 97, P. 103534.
- [38*] A. Kikuchi, M. Yoshizawa, M. Mori, N. Fujita, K. Kushi, H. Sasamoto, K. Kishino, Shutter control method for control of Al contents in AlGaN quasi-ternary compounds grown by RF-MBE // *J. Crystal Growth*, 1998, V. 189/190, P. 109.