

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе
Российской академии наук

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

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Санкт-Петербург
2012

Содержание.....	2
Введение	6
1 Основы молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией азота соединений III-N. Проблемы, поднимаемые в диссертации. (Обзор литературы).....	15
1.1 Базовые процессы МПЭ ПА.....	15
1.1.1 Способы плазменной генерации активированного азота и необходимые параметры его пучков для роста соединений III-N.....	15
1.1.2 Механизмы взаимодействия ростовых частиц с поверхностью соединений III-N в процессе МПЭ ПА	18
1.1.2.a Процессы адсорбции/десорбции атомов III группы и факторы определяющие их поверхностную подвижность.....	18
1.1.2.b Термическое разложение соединений III-N.....	23
1.2 Особенности гетероэпитаксиального роста III-N соединений.....	25
1.2.1 Генерация упругих механических напряжений и механизмы из релаксации.....	25
1.2.2 Методы снижения плотности прорастающих дислокаций.....	29
1.3 Особенности роста слоев тройных соединений в системе (AlGaIn)N и исследования их свойств.....	30
1.3.1 Особенности роста слоев InGaN методом МПЭ ПА и их свойства	30
1.3.2 Свойства слоев InGaN.....	33
1.3.3 Проблемы фазового распада и термического разложения In-содержащих соединений.....	36
1.3.4 Кинетика роста слоев соединений $Al_xGa_{1-x}N(x=0-1)$ МПЭ ПА	39
1.3.5 Свойства слоев AlGaN.....	42
1.4 Оптоэлектронные приборы на основе гетероструктур на основе (AlGaIn)N, изготовленных с помощью МПЭ ПА	45
1.4.1 Рост квантоворазмерных гетероструктур InGaN/GaN.....	45
1.4.2 Развитие ультрафиолетовой оптоэлектроники на основе AlGaIn-гетероструктур	50
1.5 Выводы по обзору и постановка задач.....	55

2 Технические и методологические аспекты технологии МПЭ ПА

широкозонных соединений III-N.....	56
2.1 Общее описание установки Compact21T (Riber SA).....	56
2.2 Подготовка установки Compact 21T для МПЭ ПА соединений III-N.....	60
2.2.1 Калибровка системы нагрева подложки.....	60
2.2.2 Калибровка потоков молекулярных пучков атомов III группы из эффизонных источников Кнудсена.....	62
2.2.3 Расчет рабочих параметров плазменного активатора азота HD-25.....	66
2.3 Основные аналитические методы исследования свойств слоев III-N и гетероструктур на их основе.....	71
2.4 Основные постростовые технологии изготовления приборных гетероструктур.....	72
2.5 Выводы.....	73

3 Экспериментально-теоретические основы технологии МПЭ ПА

широкозонных соединений в системе (AlGaIn)N.....	74
3.1 Введение. Общее описание процессов синтеза/разложения III-N соединений	74
3.2 Анализ основных реакций синтеза соединений III-N с использованием плазменно-активированного азота.....	79
3.2.1 Роль различных активных частиц азота в МПЭ ПА III-N соединений	79
3.2.2 Анализ состава выходного пучка источника активированного азота...	80
3.3 Исследования основных механизмов управления поверхностной подвижностью адатомов в процессе МПЭ ПА соединений III-N.....	93
3.3.1 Формирование нанокolonчатых слоев (НКС).....	93
3.3.2 Рост слоев III-N с трехмерной морфологией поверхности.....	99
3.3.3 Рост слоев III-N с атомарно-гладкой морфологией поверхности.....	102
3.4 Термохимический анализ термического диссоциативного разложения соединений III-N в процессе МПЭ ПА.....	109
3.4.1 Термическое диссоциативное конгруэнтное разложение соединений III-N.....	109
3.4.2 Термическое диссоциативное неконгруэнтное разложение соединений III-N.....	123

4 Развитие МПЭ ПА для роста слоев твердого раствора $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x=0-1$) и гетероструктур на их основе.....	128
4.1 Кинетика роста соединений $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x=0-1$) методом МПЭ ПА.....	
4.1.1 Рост слоев тройного соединения InGaN в различных стехиометрических условиях МПЭ ПА.....	128
4.1.2 Рост слоев бинарного соединения InN методом МПЭ ПА.....	139
4.2 Исследования оптических свойств, морфологии и структурного качества эпитаксиальных слоев $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x=0-1$), выращенных МПЭ ПА.....	149
4.2.1 Исследования слоев $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ с небольшим содержанием In ($x<0.3$)	152
4.2.2 Особенности фазового распада в слоях $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ со средним содержанием In ($x\sim 0.3$) во время их роста МПЭ ПА.....	162
4.2.3 Фазовый распад в слоях $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ с высоким содержанием In ($x\sim 0.65$) во время их роста МПЭ ПА.....	169
4.2.4 Исследование связи между особенностями МПЭ ПА слоев InN и его свойствами.....	171
4.2.5 Выводы по результатам исследований базовых свойств и технологий слоев $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x=0-1$).....	180
4.3 Развитие нового метода роста квантоворазмерных гетероструктур на основе $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ для оптоэлектронных приборов длинноволнового диапазона	181
5 МПЭ ПА слоев и гетероструктур на основе широкозонных соединений $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x=0-1$) для приборов ультрафиолетового диапазона	191
5.1 Экспериментальные исследования кинетики роста слоев AlGaN	191
5.1.1 Проблема полярности слоев тройных соединений AlGaN при росте на различных подложках.....	191
5.1.2 Исследования зависимостей скоростей роста AlGaN слоев в единичных и азот-обогащенных условиях роста от температуры и упругих напряжений	193
5.1.3 Исследования роста AlGaN слоев в металл-обогащенных условиях..	204
5.2 Решение проблемы повышения структурного качества слоев AlGaN в процессе их роста МПЭ ПА.....	212
5.2.1 Разработка технологий начальных стадий роста AlN буферных слоев	212

5.2.2 Развитие методов ограничения распространения прорастающих дислокаций в гетероструктурах на основе AlGaN.....	215
5.3 Развитие методов p- n-легирования слоев AlGaN в процессе МПЭ ПА.....	
5.3.1 Разработка технологии n-легирования кремнием.....	221
5.3.2 Разработка технологии p-легирования магнием.....	222
5.4 Разработка метода субмонослойной дискретной эпитаксии для получения гетероструктур с квантовыми ямами на основе $Al_xGa_{1-x}N(x=0-1)$	230
5.4.1 Описание метода субмонослойной дискретной эпитаксии.....	230
5.4.2 Исследование гетероструктур с квантовыми ямами, сформированными методом субмонослойной дискретной эпитаксии.....	232
5.5 Демонстрация возможностей МПЭ ПА по изготовлению приборных AlGaN-гетероструктур для УФ-оптоэлектроники.....	238
5.5.1 Рост прототипов УФ светодиодов на основе AlGaN-гетероструктур с квантовыми ямами	238
5.5.2 Рост гетероструктур $Al_xGa_{1-x}N:Mg(x=0-0.3)$ для фотокатодов, работающих в УФ-А и УФ-В (солнечно-слепом с $\lambda < 300$ нм диапазоне).....	245
5.5.3 Рост квантоворазмерных гетероструктур AlGaN для источников лазерного (стимулированного) излучения в УФ-диапазоне	248
Заключение	258
Список цитированной литературы.....	262
Работы, вошедшие в диссертацию	283

ВВЕДЕНИЕ

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*, *B.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, что иллюстрируется на рисунке В.1.

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 ультра-фиолетового (УФ) излучения (до $\lambda=210\text{ нм}$), так и в длинноволновой области видимого спектра ($\lambda>530\text{ нм}$) и инфракрасном (ИК) диапазоне до 1900 нм (см. рисунок В.2) [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 ($\lambda<360\text{ нм}$), 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 $(\text{AlGaIn})\text{N}$, 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 $(\text{AlGaIn})\text{N}$ (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 $(\text{AlGaIn})\text{N}$.

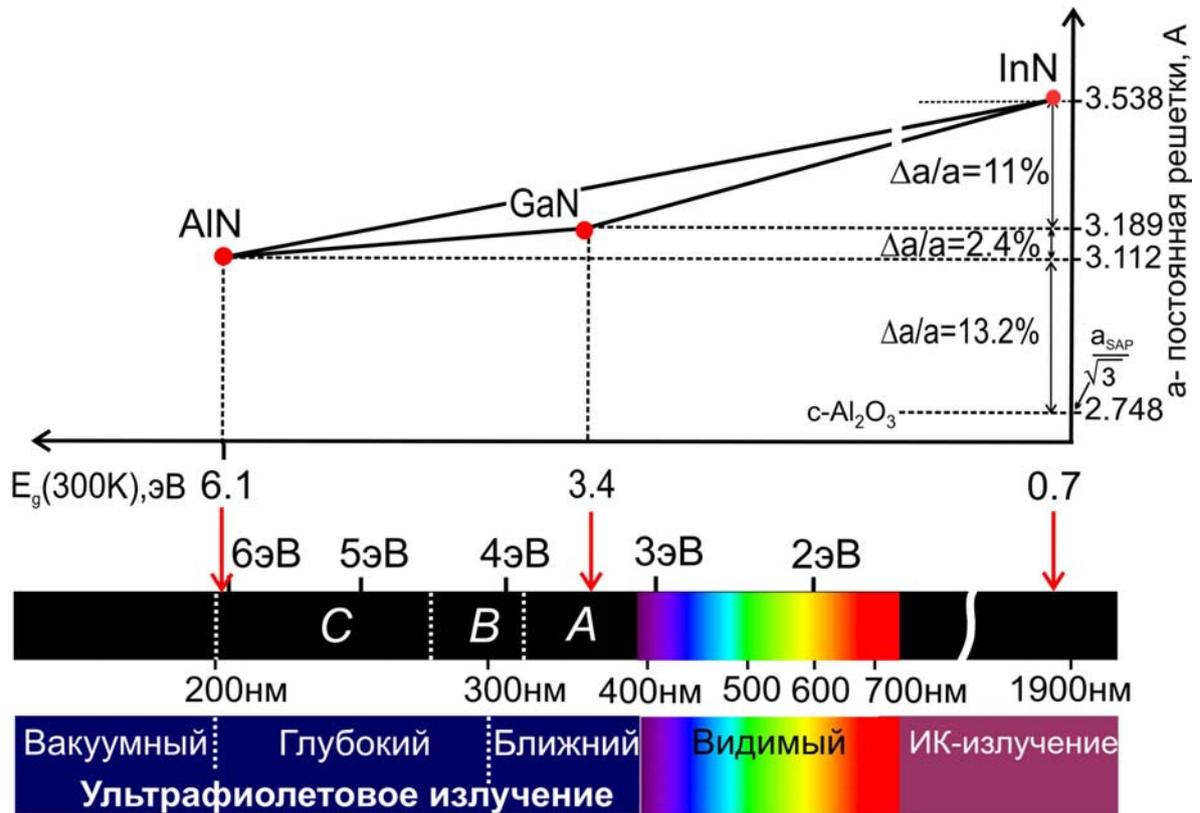


Рисунок В1. Изменение ширины запрещенной зоны и a -постоянной решетки в системе (AlGaIn)N.

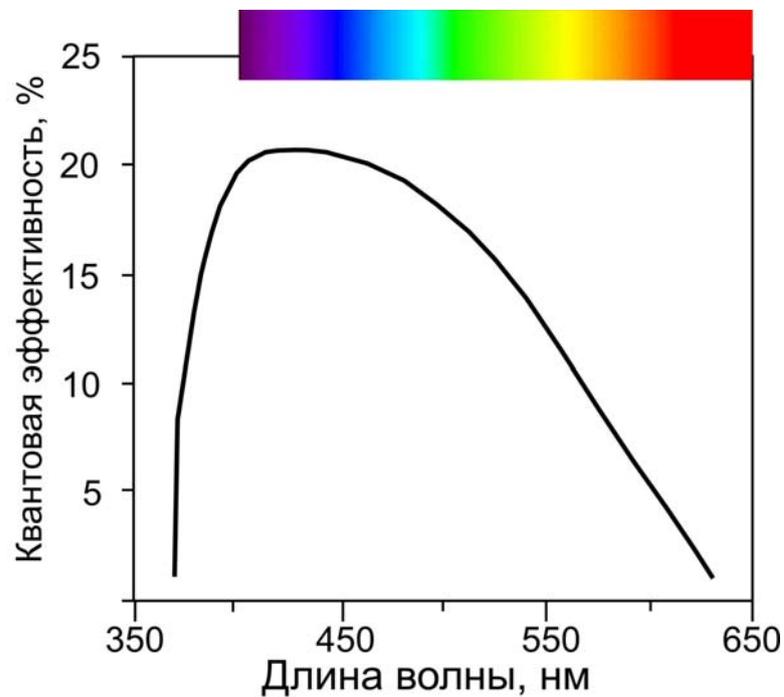


Рисунок В2. Зависимость квантовой эффективности светоизлучающих диодов от рабочей длины волны [5*].

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 21T фирмы Ribet 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 $\lambda < 360\text{нм}$) и длинноволновых (видимом с $\lambda > 500\text{нм}$, 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 гетероэпитакциальном 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 за счет оптимизации условий начальных стадий роста буферных слоев и введения в них различных дополнительных слоев (сверхрешеток) впервые для МПЭ ПА изучены процессы генерации прорастающих дислокаций и развиты методы ограничения их распространения в активную область приборных ГС.
- 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.

- Развита новая, защищенная патентом РФ и заявкой на международный патент, способ управления процессами встраивания атомов III группы в слои InGaN, позволяющий проводить безостановочный рост квантоворазмерных ГС InGaN/GaN 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 ($\lambda=500-1700$ нм) и генерации терагерцового излучения.
- Впервые предложено и реализовано применение дискретной субмонослойной эпитаксии (ДСЭ) для создания квантоворазмерных ГС на основе AlGaIn.
- Разработаны процессы р 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 лучших в мире результатов по генерации стимулированного излучения в диапазоне глубокого УФ (289–303 нм) и 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 ($\lambda < 360$ 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 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ 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 "Нанофизика 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.
- 5,6,8,9 International Conferences on Nitride Semiconductors (ICNS), Nara, Japan, 2003; Bremen, Germany, 2005; Jeju, Korea, 2009; Glasgow, UK, 2011.

- International Workshop on Nitride Semiconductors (IWN-2008), Montreux, Switzerland, 2008.
- International Symposium on Blue Laser and Light Emitting Diodes (ISBLLED), Montpellier, France, 2006.
- 1-st International Symposium on Growth of Nitrides, Linköping, Sweden, 2006.
- 14 European MBE Workshop, Sierra Nevada, Spain, 2007.
- 5,6 Belarusian-Russian Workshops, Minsk, Belorussia, 2005, 2007 (*invited*).
- 6-th Russian-French Workshop on Nanoscience and Nanotechnologies, Paris, 2010.
- -French Workshop on Nanoscience and Nanotechnologies, Paris, 2010.

Публикации. Основные результаты исследований опубликованы в 38 печатных работах, 1 монографии и одном патенте РФ.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и списка цитируемой литературы, включающего 239 наименований. Общий объем диссертации составляет 287 страниц, включая 197 страниц текста, 114 рисунка и 12 таблиц.

1 Основы молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией (МПЭ ПА) азота соединений III-N. Проблемы, поднимаемые в диссертации. (Обзор литературы)

1.1 Базовые процессы МПЭ ПА

1.1.1 Способы плазменной генерации активированного азота и необходимые параметры его пучков для роста соединений III-N

Широкозонные нитридные соединения третьей группы ((Al,Ga,In)N или III-N) являются прямозонными полупроводниками, которые могут быть синтезированы с помощью целого ряда технологий, использующих различные реакции между атомами третьей группы и химически активным азотом. Одной из таких технологий является молекулярно-пучковая эпитаксия (МПЭ), для которой характерным признаком является проведение синтеза III-N соединений в условиях высокого вакуума ($<10^{-4}$ Торр).

В настоящее время разработано несколько видов МПЭ III-N соединений, различающихся, прежде всего, источниками химического активного азота. В первой из разновидностей, в т.н. аммиачной МПЭ, используется, как и в других газофазных эпитаксиальных (ГФЭ) технологиях, высокотемпературный крекинг аммиака. В другой разновидности МПЭ используется плазменная активация молекулярного азота и отсюда происходит ее название (МПЭ ПА). Необходимость этой активации связана с тем, что тройная связь в молекуле азота (с энергией связи 4.95 эВ/атом) является одной из самых прочных ковалентных связей в природе и поэтому в основном состоянии азот остается химически инертным при любых температурах, практически достижимых в МПЭ (как и в других эпитаксиальных технологиях). Химическую активность проявляют лишь электронно-возбужденные молекулы и свободные атомы азота, а также молекулярные и атомарные ионы, для генерации которых используются специальные источники активированного азота (активаторы азота), размещаемые в стандартных каналах установок МПЭ.

История развития МПЭ ПА за 20-летний срок показывает, что данная технология последовательно перешла от активаторов с разрядами, имеющими относительно высокую электронную температуру ($T_e \geq 4$ эВ) - на постоянном токе [9*] и СВЧ-разрядами на основе электронного циклотронного резонанса [10*], к активаторам с относительно низкоэнергетичным индуктивным (ВЧИ) разрядом

($T_e < 4\text{эВ}$). За это время произошла смена трех поколений ВЧИ-активаторов, при разработке которых решалась непростая задача повышения в разряде плотности электронов ($\geq 10^{11}\text{см}^{-3}$) с одновременным снижением их температуры (до $T_e = 2\text{-}3\text{эВ}$). Это достигалось улучшением дизайна разрядной камеры и ее выходной апертуры (EPI Uni-bulb [11*]), введением в конструкцию постоянного аксиального магнитного поля (HD-25 [12*]) в конфигурации скрещенных $E \times H$ полей. Это приводило к возрастанию частоты электрон-молекулярных столкновений и, следовательно, к увеличению плотности плазмы без разогрева электронов, что неизбежно происходит при увеличении с этой целью мощности разряда. Отметим, что подобный подход с использованием скрещенных $E \times H$ полей использовался и в работах по разработке ВЧ емкостного активатора азота [8*].

В результате решения технических задач развития активаторов азота с ВЧИ разрядом была решена основная задача 90-х годов по повышению скорости роста нитридных соединений в МПЭ ПА до уровня 1МС/с , что соответствует потоку активированного азота до $10^{15}\text{частиц}\cdot\text{см}^2\cdot\text{с}^{-1}$ (в предположении единичной эффективности встраивания). Однако о составе этого пучка в литературе сведений крайне мало и сообщения отдельных авторов носят противоречивый характер. Например, в [12*] сообщается об экспериментальных исследованиях типичного активатора азота rf-4 фирмы *SVT Associates, Inc.* которые проводились с помощью прямопролетной масс-спектропии в диапазонах изменений значений ВЧ мощности $150\text{-}400\text{ Вт}$ и расхода азота $0.3\text{-}4\text{ нсм}^3\text{ мин}^{-1}$. В этой работе, во-первых, была подтверждена крайне низкая плотность ионизованной компоненты в выходном пучке ($< 10^{12}\text{ионов/см}^2\cdot\text{с}$, что составило $< 0.1\%$ от общего пучка) при использовавшейся р-BN апертуре с 25 отверстиями диаметром 0.5 мм каждое. Основной частицей, выходящей из данного активатора, как утверждают авторы, является атомарный азот, относительное содержание которого в пучке нейтрального азота составило 33% при минимальном расходе $0.3\text{ нсм}^3\text{ мин}^{-1}$ и ВЧ-мощности 400 Вт . Отметим также, что при относительно небольших ВЧ-мощностях ($< 200\text{ Вт}$) с возрастанием расхода азота регистрируемый сигнал атомарного азота исчезал, на основании чего авторы статьи сделали вывод о доминирующей роли атомарного азота в процессах роста III-N соединений, который разделяется большинством исследователей.

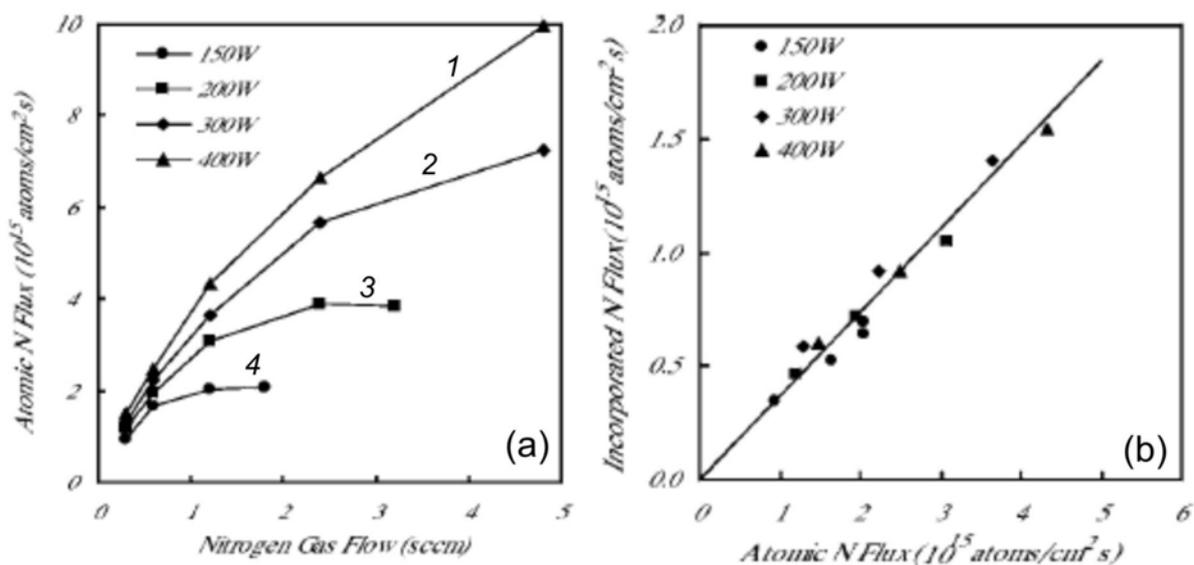


Рисунок 1.1. (а)- Зависимость потока активированного азота от расхода азота при различных мощностях (1-400, 2-300, 3-200, 4-150 Вт) возбуждения ВЧИ разряда в активаторе азота rf-4 (SVT). (б)- Зависимость встроившегося азота в слой GaN от потока атомарного азота этого активатора. [12*]

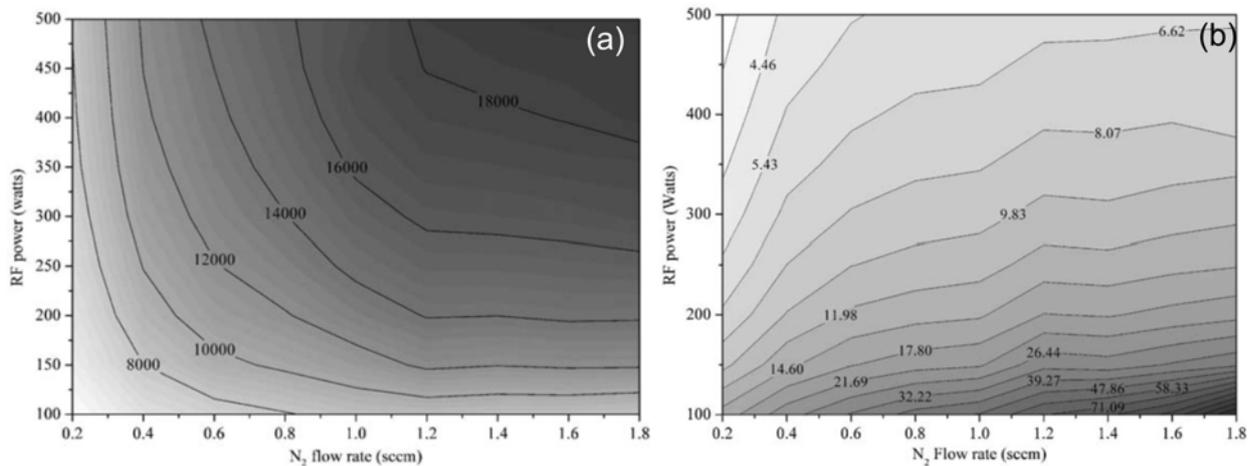


Рисунок 1.2. Интегральная интенсивность оптических переходов в возбужденных молекулах азота (а) и отношение интенсивностей линий, связанных с оптическими переходами в возбужденных молекулах и атомах (б) в зависимости от ВЧ мощности и расхода азота через активатор азота HD-25. [13*].

Однако, в работе других авторов, где также оценивался состав выходного пучка активатора HD25 (*Oxford Appl.Res.*), конструктивно похожего на предыдущий источник, были сделаны другие выводы [13*]. В этой работе с помощью оптической эмиссионной спектроскопии анализировались интенсивности основных молекулярных серий и атомарных линий азота при изменениях ВЧ-мощности разряда в пределах 100-500 Вт и расходах азота $0.2-1.8 \text{ нсм}^3 \text{ мин}^{-1}$. В результате авторы сделали вывод о линейном возрастании в выходном пучке концентрации метастабильных молекул при увеличении, как ВЧ-мощности, так и расхода азота. Другие работы по характеристике активаторов будут рассмотрены во второй главе.

1.1.2 Механизмы взаимодействия ростовых частиц с поверхностью соединений III-N в процессе МПЭ ПА

1.1.2.a Процессы адсорбции/десорбции атомов III группы и факторы, определяющие их поверхностную подвижность

При анализе поверхностных процессов во время роста соединений III-N необходимо учитывать стехиометрические условия роста, определяемые, прежде всего, соотношением между потоками атомов III группы (F_{III}) и активированного азота (F_{N^*}) падающими на ростовую поверхность. Наличие на ее поверхности предсорбционных слабосвязанных состояний с конечным временем пребывания приводит к тому, что атом (молекула) может либо встроиться в слой или десорбироваться с поверхности. Таким образом, кинетика встраивания атомов III группы будет зависеть от температуры подложки (T_S) и потока активированного азота (с учетом возможной десорбции, стимулированной частицами с гипертермальной энергией). Важно, что, находясь в этих предсорбционных состояниях, атомы могут диффундировать по поверхности и, следовательно, их встраивание будет происходить в первую очередь в местах с пониженной координацией (на ступенях, изломах, выходах различных дефектов и т.д.).

Свойства гексагональных соединений III-N во многом зависят от полярности слоев, которая определяется ориентацией связи Ga-N относительно кристаллографического направления (0001), что иллюстрируется на рисунке 1.3. Уникальным свойством МПЭ ПА является N-полярный рост GaN на поверхности самой распространенной подложки с-Al₂O₃, которая в этой технологии, как правило,

предварительно экспонируется под потоком плазменно-активированного азота (практически во всех других технологиях на тех же подложках с-Al₂O₃ растут Ga-полярные слои). Однако слои AlN, выращенные МПЭ ПА в этих же условиях, имеют Al-полярность. Эти особенности были объяснены термодинамическими расчетами энергии поверхности при различных конфигурациях связи между первым слоем азота в нитризованной сапфировой подложке и атомами Ga(Al) [14*].

Кинетика роста соединений III-N МПЭ ПА при различных стехиометрических условиях, полярностях слоев и температурах подложки интенсивно изучается в течение последнего десятилетия несколькими группами во главе *B.Daudin* [15-19*], *R.Feenstra* [20,21*], *J.Speck* [22-26*], *E.Calleja* [27-29*] и др. В этих работах экспериментально были изучены особенности роста в т.н. металл-обогащенных условиях (т.е. при значения отношения $F_{III}-F_{III}^D/F_{N^*} \geq 1$), при которых согласно теоретическим моделям структуры поверхности, развиваемых *J. Neugebauer and J. Northrup* [30-32*], происходит образование тонких металлических адслоев, иллюстрируемых на рисунке 1.4. Например, для поверхностей GaN(0001) и GaN(000 $\bar{1}$) толщины этих слоев составляют ~2.7 и ~1 МС, соответственно, что было подтверждено измерениями характеристик десорбции Ga с помощью дифракции отраженных быстрых электронов (ДОБЭ) [16,18*] и прямопролетной масс-спектропии [23*], а также постростовыми исследованиями поверхности с помощью сканирующей туннельной микроскопии [20*].

Важно, что существенное возрастание в случае металл-обогащенных условий поверхностной подвижности адатомов позволяет достигать атомарно гладкой (2D) морфологии поверхности слоев III-N даже при относительно небольших температурах роста МПЭ ПА (как правило $T_S < 800^\circ\text{C}$). Данный эффект был установлен как теоретическими оценками энергии активации поверхностной диффузии (которая уменьшается с 2.4 до 0.7 эВ при переходе от единичных к металл-обогащенным условиям [30*]), так и экспериментально с помощью ДОБЭ и различных микроскопов, обнаруживших 2D рост либо по механизму встраивания через ступени (*step-flow*), либо по спиральному механизму роста, показанному на рисунке 1.5a [17*].

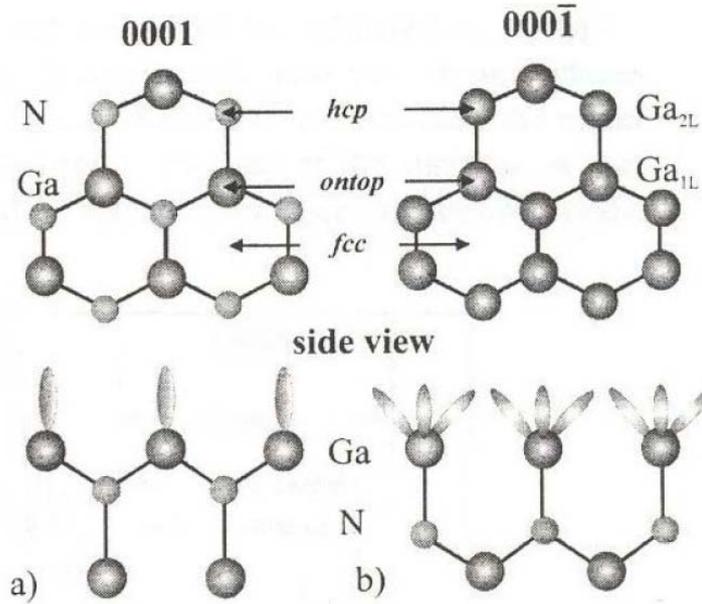


Рисунок 1.3. Структура поверхностных слоев GaN с Ga- (a) и N-(b) полярностями. [30*]

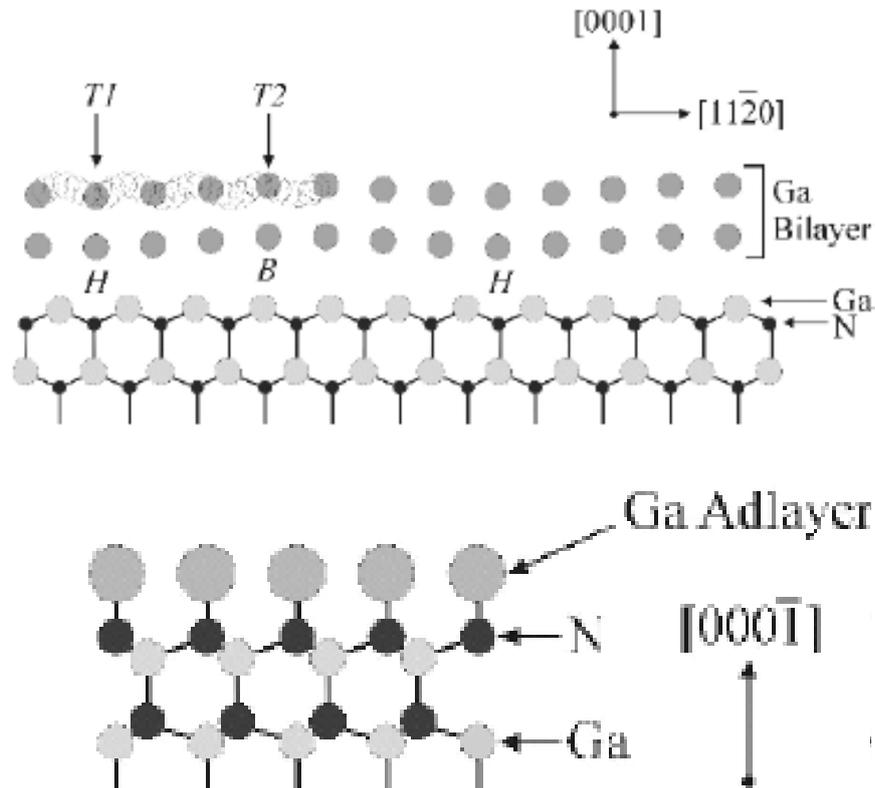


Рисунок 1.4. Образование металлических адслоев с толщами 2.7МС (a) и 1МС (b) в случаях роста слоев GaN(0001) и GaN(000 $\bar{1}$) соответственно. [20*,18*]

Однако при росте в сильно металл-обогащенных условиях $F_{III}-F_{III}^D/F_{N^*}>1$ происходит образование металлических микрокапель, наличие которых крайне нежелательно в приборных структурах, где это может приводить к деградации их оптических свойств и образованию закороток [33*].

В противоположном случае азот-обогащенных условий роста $F_{III}-F_{III}^D/F_{N^*}<1$ образование поверхностных металл-обогащенных слоев не происходит. Вследствие низкой поверхностной подвижности адатомов в этом случае происходит формирование грубой трехмерной (3D) морфологии поверхности вплоть до образования отдельных наноколонн с диаметром <100 нм, как показано на рисунке 1.5b.

На рисунке 1.6 приводится предложенная в работе *Heying* [22*] диаграмма роста GaN в вышеописанных условиях МПЭ ПА при относительно небольших температурах роста ($T_S < 700^\circ\text{C}$). В дальнейшем эти представления были развиты многими группами. В частности в работах группы *Daudin* [17*], были рассмотрены особенности роста в металл-обогащенных условиях при неполном и полном заполнении бислоя Ga. Эта группа также экспериментально подтвердила теоретическое предположение о формировании монослоя Ga в случае роста GaN(000 $\bar{1}$) [18*]. Кроме того, этой группой были определены условия перехода к двумерному росту GaN при добавлении на поверхность растущего слоя атомов In, которые, даже не встраиваясь в растущий слой, существенно снижают поверхностную энергию (т.е. являются “*surfactants*”). Это приводит к облегчению поверхностной миграции всех адатомов и, как следствие, к существенному улучшению структурных и оптических свойств слоев. Позже подобный эффект наблюдался и при добавлении атомов Si, As, Bi [34-36*] и др.

Исследования температурных зависимостей перехода от 2D-условий к росту с микрокапельной фазой при относительно низких температурах (при $T_S < 720^\circ\text{C}$) обнаружили энергию активации десорбции Ga $E_a = 2.832$ эВ близкую к значениям характерным для испарения Ga из жидкой фазы (2.72 эВ [37,38*]).

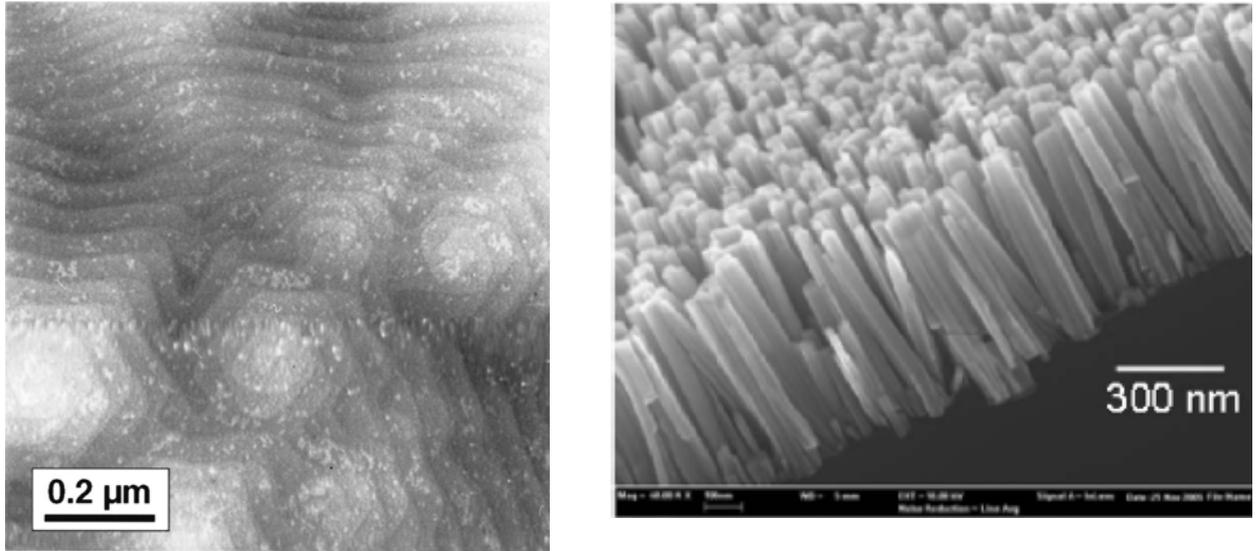


Рисунок 1.5. Изображения слоев GaN с атомарно-гладкой (a) и наноколончатой (b) морфологиями, которые были выращены в Ga- и N-обогащенных условиях соответственно [17*], [28*].

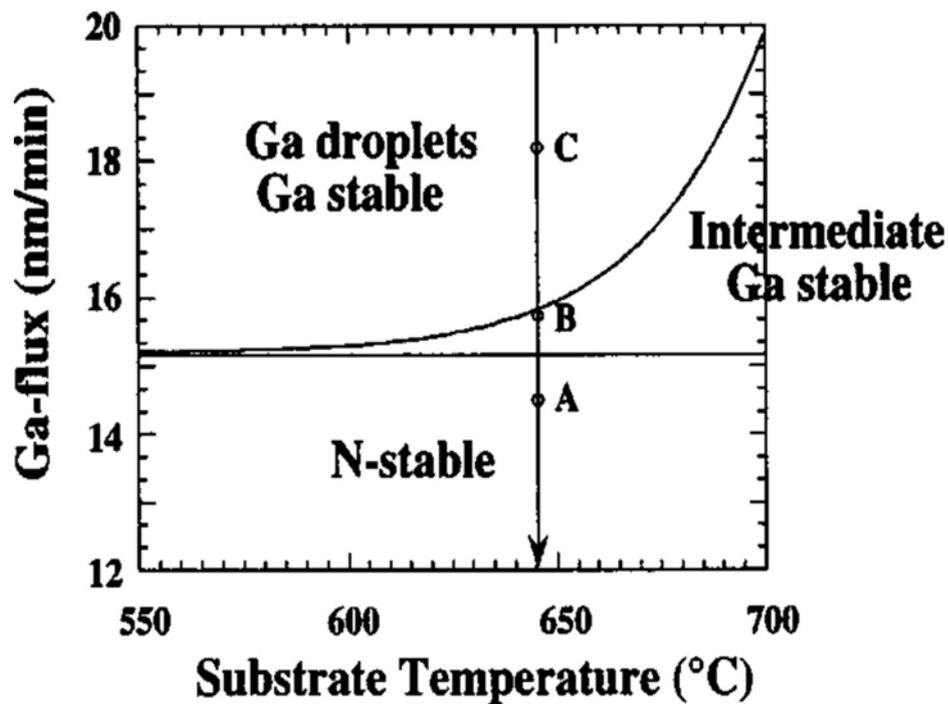


Рисунок 1.6. Диаграмма роста GaN(0001) при постоянном потоке активного азота 0.96 МС/с, иллюстрирующая потоки Ga необходимые для роста в условиях N-обогащения (A-область), образования Ga-бислоя (область B) и микрокапель Ga (область C) [22*].

1.1.2.b Термическое разложение соединений III-N

Существенной особенностью МПЭ ПА соединений III-N является их относительно невысокая тепловая стойкость, что с повышением температуры роста приводит к протеканию обратной реакции разложения, которая, как правило, записывается в виде



В литературе обычно приводятся данные *Munir&Searcy* [39*], полученные из наблюдением за свободным испарением GaN в температурном интервале $T_S=920-1125^\circ\text{C}$, которые показаны на рисунке 1.7а, где также приводится температурная зависимость равновесного давления над GaN, рассчитанная согласно термодинамическим постоянным соединения и составляющих его элементов [37*].

Значительная разница между данными термогравиметрических измерений и результатами термодинамических расчетов наблюдается и для слоев AlN [40*], что свидетельствует о существовании кинетических барьеров для реакций разложения, что присуще свободному (лэнгмюровскому) испарению. Скорости разложения GaN(0001) недавно были определены с помощью прямопролетных масс-спектроскопических измерений давления Ga в МПЭ ПА камере с образцом, нагреваемым в диапазоне $T_S=720-810$ эВ, которые приводятся на рисунке 1.7б.

Необходимо также отметить, что в литературе имеются сведения о термодинамическом моделировании роста III-N соединений, проводившихся группой *Koikitu* [41*] на основании простой равновесной модели с участием одной химически активной частицы – атомарного азота. Однако, рекомендуемые в этой работе температурные режимы роста GaN и InN (до максимальных значений $T_S=900^\circ$ и 700°C) резко расходятся с экспериментальными данными.

Из вышесказанного следует необходимость анализа кинетики роста соединений III-N с учетом различного энерговыделения при встраивании химически активных частиц азота и наличия предсорбционных состояний атомов III группы. Необходимо также рассмотреть термохимию процессов теплового разложения соединений III-N с использованием теории диссоциативного разложения с учетом различных кинетических факторов. При этом отдельного рассмотрения требует неизученный вопрос возможных нарушений конгруэнтности разложения соединений III-N, которые хорошо известны для других соединений.

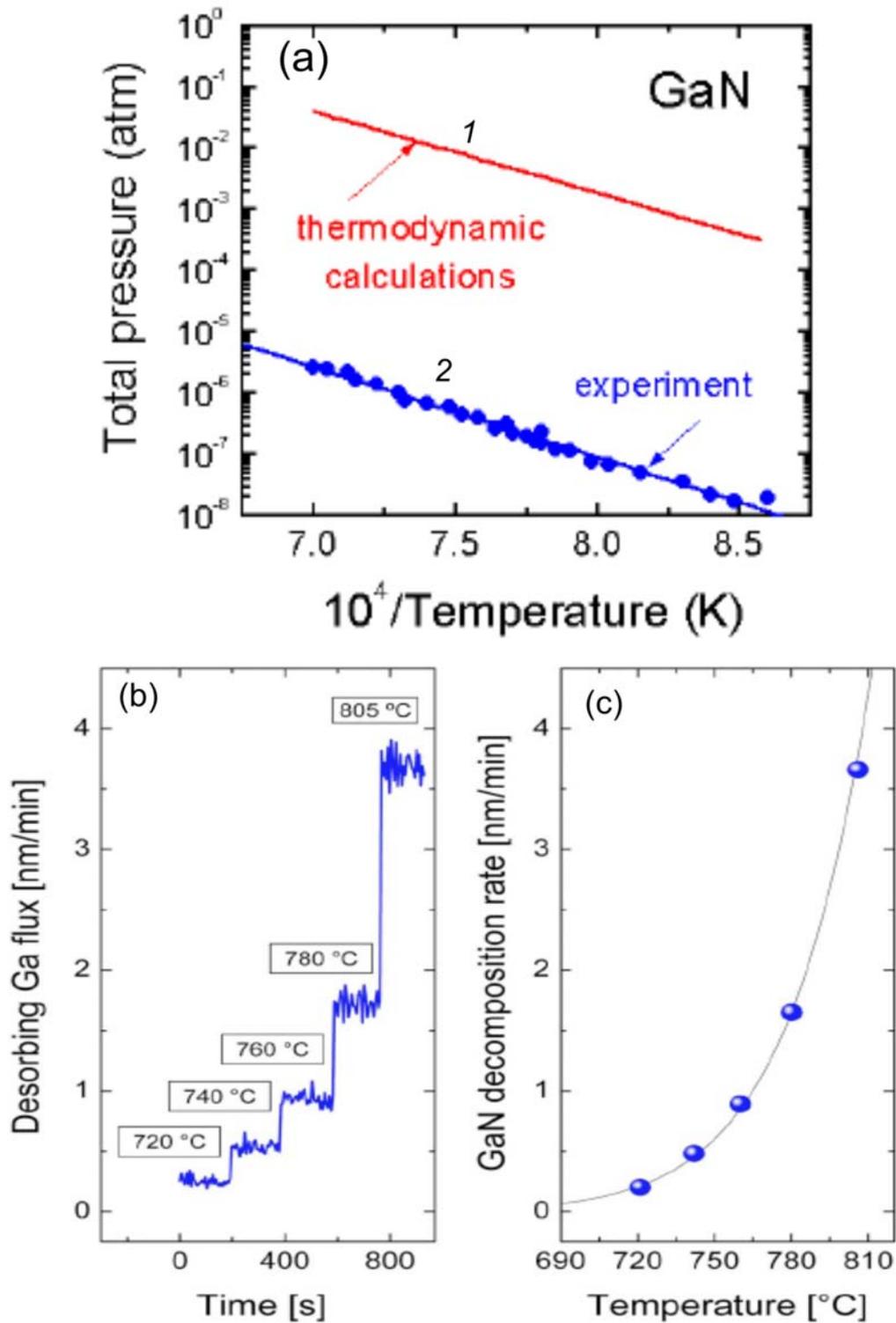


Рисунок 1.7. Результаты термодинамических расчетов равновесного давления над поверхностью GaN (1) [38*] и экспериментальная температурная зависимость давления над слоем GaN (2) [39*] (a). Десорбирующий поток Ga с поверхности GaN, измеренный масс-спектроскопическим методом (b) и температурная зависимость скорости разложения GaN [29*] (c).

1.2 Особенности гетероэпитаксиального роста III-N соединений

1.2.1 Генерация упругих механических напряжений и механизмы их релаксации

В большинстве приборных ГС используются твердые растворы в системе материалов (Al,Ga,In)N гексагональной модификации. На рисунке В.1 приводилась диаграмма, иллюстрирующая изменение ширины запрещенной зоны системе и постоянной решетки соединений в этой системе. Одним из наиболее существенных недостатков этих материалов является отсутствие гомоэпитаксиальных или кристаллографически согласованных подложек. Наиболее часто используются подложки с-Al₂O₃, параметры которых приводятся в справочной литературе [42,43*].

Основными механизмами релаксации возникающих упругих напряжений в гетероструктурах III-N/подложка являются генерация дислокаций несоответствия и формирование микроструктуры пленок. В результате наблюдается нарушение когерентности роста как в направлении роста (т.е. вдоль направления (0001)), так и в латеральных направлениях [11-20], что обусловлено разориентацией зерен относительно друг друга, как показано на рисунке 1.8, что приводит к генерации вертикальных прорастающих дислокаций (ПД). В результате действия первой разориентации возникают винтовые ПД с типичной плотностью 10^8 - 10^9 см⁻², а вторая обуславливает появление краевых ПД.

Эти, а также смешанные дислокации, можно численно определить с помощью просвечивающей электронной микроскопии, в которой на изображениях, полученных с ориентацией электронного дифракционного пучка [0002], наблюдаются винтовые и смешанные ПД, в то время как при ориентации пучка [11-20] выявляются краевые и смешанные ПД [44*]. Как правило, концентрация краевых ПД существенно выше остальных, что демонстрируется на рисунке 1.9. Для гексагональных соединений III-N характерна относительно небольшая подвижность ПД, что затрудняет их взаимодействие с возможным слиянием или аннигиляцией [45*]. В результате ПД могут распространяться в направлении роста и достигать активных областей приборов, где они, являясь дефектными центрами, вызывают резкое падение эффективности излучательной рекомбинации в активных областях (рисунок 1.10) [46*], затрудняет легирование слоев, увеличивают паразитные токи утечки и т.д.

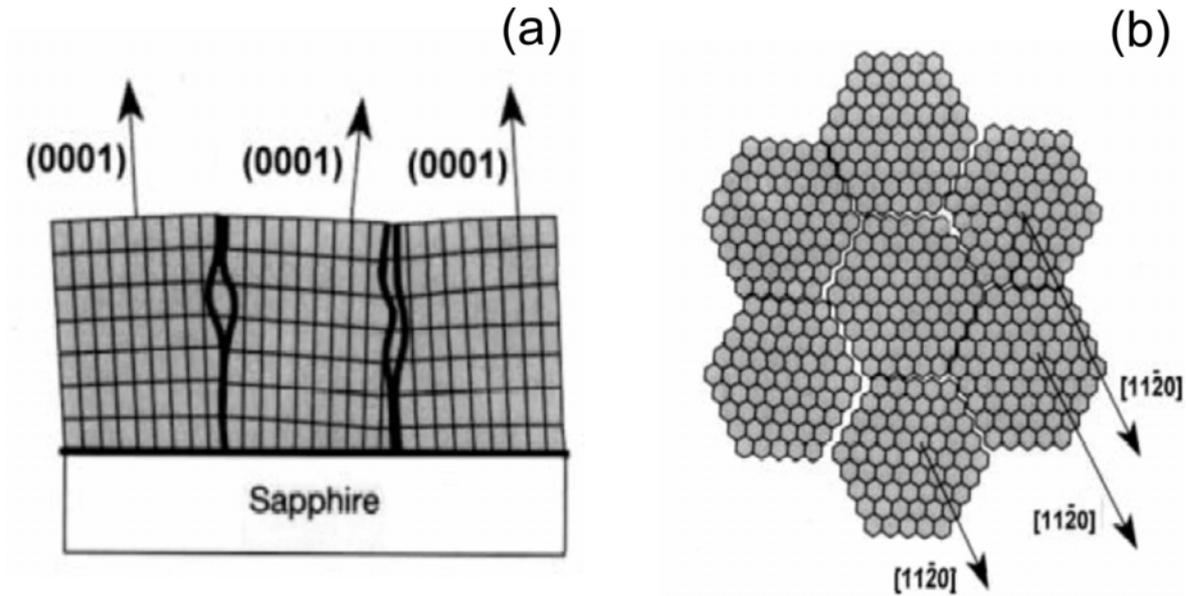


Рисунок 1.8 – Зеренная структура соединений III-N, показывающая нарушение когерентности слоев в направлении роста (а) и взаимный разворот зерен относительно латерального направления $[11\bar{2}0]$ (б).

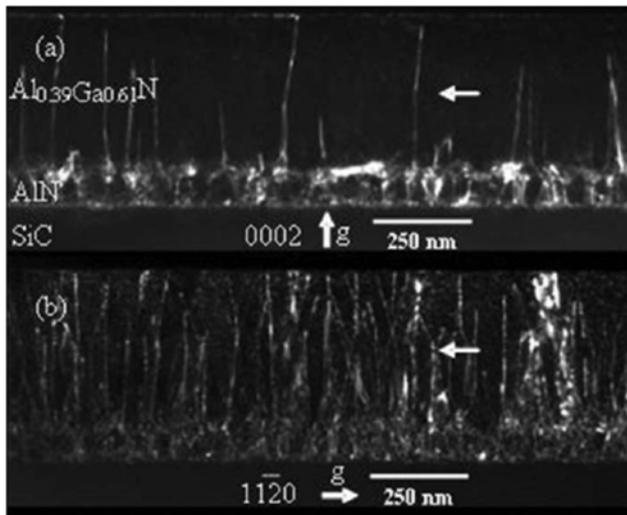


Рисунок 1.9. ПЭМ изображения одного участка слоя $\text{Al}_{0.39}\text{Ga}_{0.61}\text{N}$, полученные при геометрии наблюдения дифракционной картины $[0002]$ (а) и $[11\bar{2}0]$ (б). [44*].

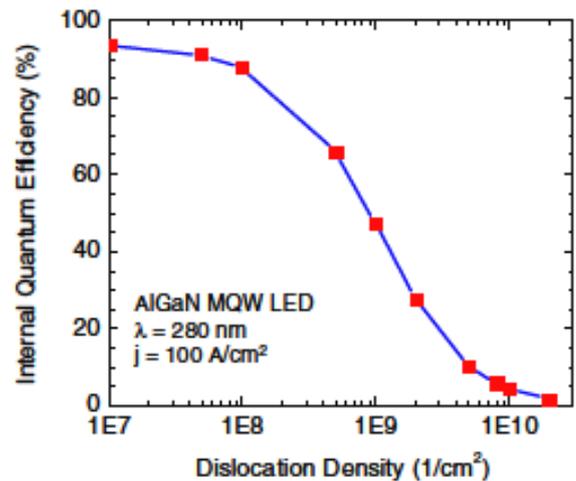


Рисунок 1.10. Зависимость внутренней квантовой эффективности УФ-СД с рабочей длиной волны 280 нм от плотности прорастающих дислокаций [46*].

Релаксация упругих напряжений в ГС, возникающих из-за рассогласования между слоями нитридов, происходит, прежде всего, через образование дислокаций несоответствия, трещин, V-образных дефектов и др. Полной теории, описывающей эти явления, не существует, но в работе *Humphrey* [47*] предложена адаптированная теория расчета критических толщин образования дислокаций несоответствия в гексагональных соединениях III-N на основе подходов, первоначально развитых в классических работах *Matthews and Blakeslee* [48*], *People and Bean* [49*] для материалов с изотропными (кубическими) решетками (GaAs, SiGe и др.), которые базируются на выполнении критерия баланса между упругой энергией, связанной с рассогласованием слоев и работой, производимой при введении этой дислокации. Результаты этих расчетов вместе с экспериментальными данными различных авторов для ГС $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ ($x=0-1$) и $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ ($x=0-0.2$) приводятся на рисунке 1.11.

В работе *Daudin* [50*] детально описаны результаты экспериментальных исследований релаксации напряжений в ГС GaN-AlN, InN-GaN во время их роста МПЭ ПА. Для этого использовались *in situ* измерения постоянных решетки методом ДОБЭ и постростовой рентгенодифракционный анализ. Результаты этих исследований, которые приводятся на рисунке 1.12, свидетельствуют о сложной и различной картине релаксации в зависимости от стехиометрических условий. В случае азот-обогащенных условий роста GaN на AlN (рисунок 1.12a) наблюдалась практически мгновенная 50% релаксация в начале роста, во время которой, по-видимому, происходило образование островков. Затем на стадии коалесценции этих островков релаксация приобретала пластический характер из-за прогрессирующего образования дислокаций несоответствия. В отличие от этого, при релаксации в металл-обогащенных условиях, как показано на рисунке 1.12b, первичной упругой релаксации не наблюдалось, и она носила целиком пластический характер с постепенным образованием дислокаций несоответствия. Именно, этой зависимостью процессов релаксации от условий роста объясняется большой разброс литературных данных по критическим толщинам. Однако, для такой сильно рассогласованной гетероструктуры InN/GaN ($\Delta a/a \sim 11\%$), наблюдалась практически мгновенная (на уровне точности измерений в несколько монослоев) релаксация упругих напряжений, что показано на рисунке 1.12c.

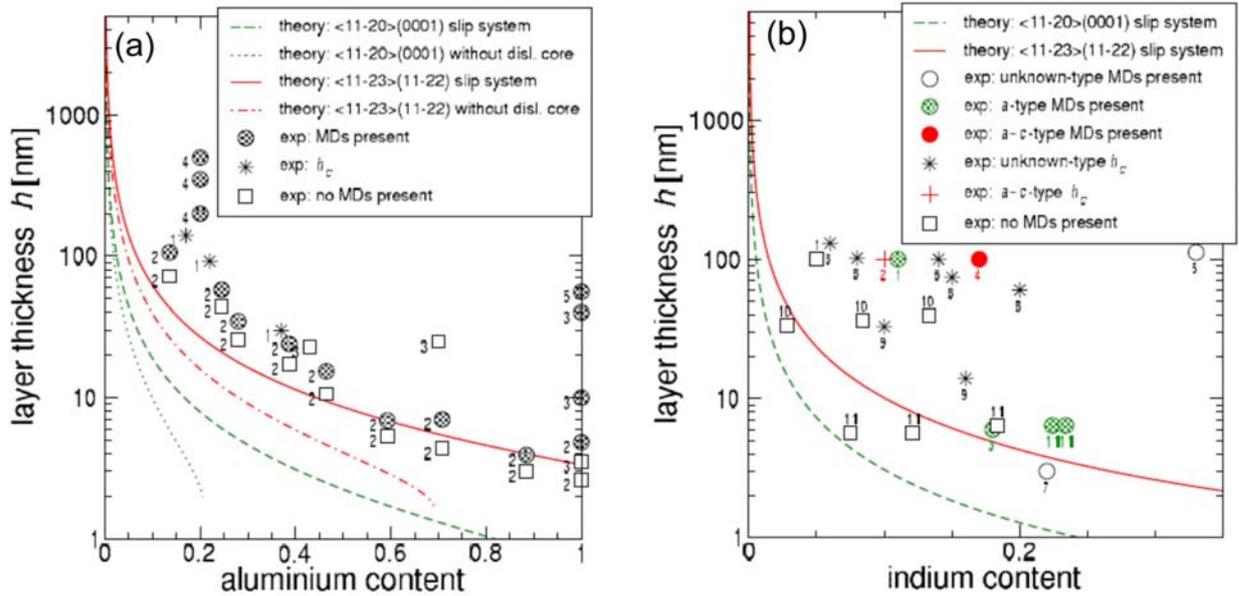


Рисунок 1.11. Критические толщины слоев при росте ГС $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ ($x=0-1$) (a) и $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ ($x=0-0.2$) (b). [47*]

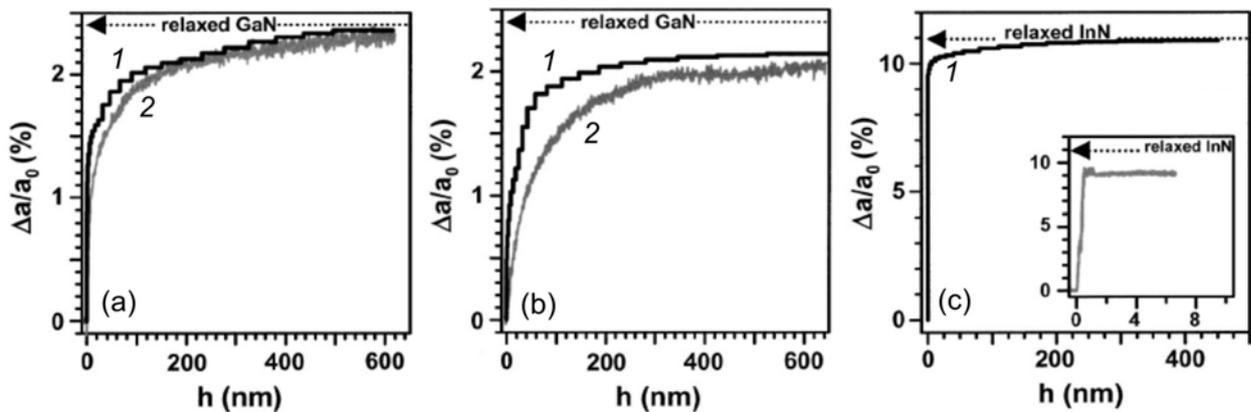


Рисунок 1.12. Временные диаграммы релаксации рассогласования $\frac{\Delta a}{a}$ во время МПЭ ПА ГС GaN/AlN в азот-обогащенных (a) и металл-обогащенных (b) условиях, а также ГС InN/GaN (c). [50*]. 1- результаты получены после обработки профилей линий ДОБЭ с учетом данных РД анализа, 2- результаты *in situ* измерений.

1.2.2 Методы снижения плотности прорастающих дислокаций

Во многих работах отмечается низкая вероятность скольжения (*gliding*) дислокаций в гексагональных соединениях III-N, что приводит, во-первых, к их низкой подвижности и низкой вероятности взаимодействия в процессе роста и посторостового охлаждения [45*]. Отмечается, что по сравнению с другими (газофазными) технологиями в МПЭ ПА методы снижения плотности ПД исследованы и разработаны относительно слабо. Можно отметить лишь положительное влияние на структурные и оптические свойства GaN при

- высоких температурах отжига с-Al₂O₃ перед ростом (T_S до 1380°C [51*]), что приводило к терассоподобной поверхности подложек с отчетливыми атомными ступенями ;
- использовании вицинальных подложек с-Al₂O₃, слегка разориентированных (0.25°-2.5°) в направлении (1 $\bar{1}$ 00) [52*], что дает несколько лучшие результаты по сравнению с разориентацией [11-20];
- низкотемпературной (при $T_S \sim 200^\circ\text{C}$) нитридации с-Al₂O₃, что приводит к росту Ga-полярных слоев GaN(0001), которые имеют более планарную поверхность и меньший уровень загрязнений по сравнению с N-полярными поверхностями [53*];
- применение слоев с наноколончатой морфологией и слоев с квантовыми точками в качестве буферных (зародышевых) слоев [54*,55*];
- введение в растущий слой нанометровых GaN слоев и/или сверхрешеток GaN/AlN, которые, как показывают ПЭМ, эффективно изменяют направление или останавливают распространение ПД [56*];

Особенно остро проблема высокой плотности ПД оказывается в случае роста слоев Al_xGa_{1-x}N/с-Al₂O₃ с высоким содержанием Al ($x > 0.3$), где их плотности примерно на порядок выше по сравнению с GaN/с-Al₂O₃ [57*]. Вместе с тем, в литературе достаточно подробно описаны различные способы снижения плотности ПД при росте III-N с помощью ГФЭ за счет роста буферных слоев AlN с переменной морфологией [57*], введения в буферные слои различных сверхрешеток AlN/AlGaN [58*] и тонких одиночных вставок GaN [59*] и др. Исходя из этого, в работе ставилась задача по переносу и развитию этих методов в МПЭ ПА.

1.3 Особенности роста и свойства слоев тройных соединений в системе (AlGaIn)N

Кинетика роста тройных соединений в системе материалов (Al,Ga,In)N определяется различными равновесными давлением атомов III группы и их энергиями связи с азотом, значения которых 2.88, 2.20, 1.98 эВ для AlN, GaN и InN, соответственно [43*]. Во время роста соединений $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ и $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ максимальная температура подложки ограничена процессами десорбции атомов In и Ga, соответственно, которые можно охарактеризовать в первом приближении коэффициентами встраивания (α_{III}), определяемыми через отношение встроившегося в растущий слой потока атомов третьей группы ($F_{III,1}$) к падающему потоку ($F_{III,0}$)

$$\alpha_{III} = F_{III,1}/F_{III,0} \quad (1.8)$$

1.3.1. Кинетика роста слоев InGaN методом МПЭ ПА

Кинетика роста слоев InGaN методом МПЭ ПА впервые подробно исследовалась в серии работ *Feenstra* и *Neugebauer* в конце 90-х годов [60-62*]. С помощью методов ДОБЭ и сканирующей туннельной микроскопии изучалась атомарная структура объемных слоев $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x=0-0.4$), которые выращивались при различных стехиометрических условиях в диапазоне температур от 580-660 С. Объемное содержание In оценивалось с помощью РД измерений. В этих работах было установлено, что встраивание In определяется не только температурой подложки, но и стехиометрическими условиями роста. Из последнего следует, что максимальное содержание In при росте в металл-обогащенных условиях ($F_{Ga} + F_{In} > F_N$), как показано на рисунке 1.13а, определяется выражением

$$x = (F_N - F_{Ga})/F_N \quad (1.9)$$

В случае азот-обогащенных условий $F_{Ga} + F_{In} < F_N$ с учетом десорбирующегося потока In (R_{In})

$$x = (F_{In} - R_{In})/(F_{Ga} + F_{In} - R_{In}) \quad (1.10)$$

Полученные экспериментальные данные свидетельствовали об единичном коэффициенте встраивания Ga в этом температурном диапазоне и сильном эффекте сегрегации In в слоях InGaN – т.е. о вытеснении атомов In в верхние

адслои на поверхности растущего слоя, что объяснялось большей энергией азотной связи Ga по сравнению с In (см. выше) [59*]. На рисунке 1.13b иллюстрируются температурные и стехиометрические зависимости содержания In в слоях, рассчитанные согласно формулам (1.9),(1.10), которые демонстрируют в целом удовлетворительное согласие с экспериментом.

Аналогичные результаты получены и в работах других групп по росту $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ слоев в различных условиях МПЭ ПА [63-66*]. Измерения температурных зависимостей в работе [63*] обнаружили аррениусовскую зависимость испарения In с поверхности растущего слоя с энергией активации $\sim 3.5\text{эВ}$, что близко к энергии активации теплового разложения InN согласно данным *Ambacher* [67*]. На основании этого сравнения был сделан вывод о том, что десорбция с поверхности InGaN определяется более слабой связью In-N.

Кроме того, в этих работах был обнаружен эффект снижения встраивания In при росте в сильно In-обогащенных условиях, что объяснялось образованием In-микрочастиц на поверхности растущего слоя, эффективно поглощающих атомы In [65*].

Полученные результаты были использованы в нескольких феноменологических теориях адсорбции-десорбции In на поверхности слоев InGaN, развитых в работах [68*,69*], в которых кинетика этих процессов описывалась в предположении единичного встраивания Ga и различных температурных зависимостей для встраивания In – задававшихся либо в линейном [68*], либо в аррениусовском виде [69*]. Кроме того, в этих моделях встраивание In сложным образом зависело от стехиометрии роста и полярности слоев.

Наряду с вышеописанным кинетическим подходом к описанию роста InGaN в литературе описывается и термодинамическая модель, развиваемая японской группой *Koikitu* [70*]. Однако, и в этом случае результаты этих расчетов встраивания In при температуры от $T_s=600$ до 890°C резко противоречат данным различных технологических групп о возможном температурном диапазоне роста InGaN методом МПЭ ПА ($<660^\circ\text{C}$). Поэтому развитую этими авторами термодинамическую модель нельзя признать удовлетворительной и необходимо развивать другие феноменологические подходы к описанию кинетики роста InGaN.

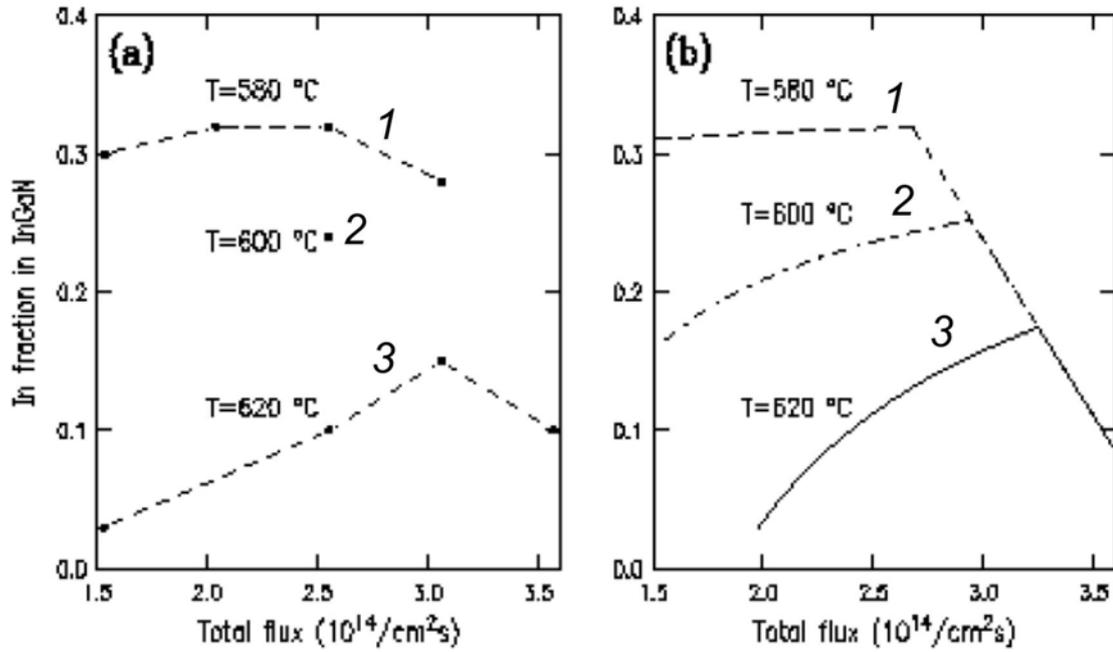


Рисунок 1.13. Экспериментальные (а) и расчетные (б) зависимости встраивания In в слой InGaN(0001) при различных температурах подложки (1-580, 2-600, 3-620 °C) и значениях общего потока атомов третьей группы F_{III} [61*].

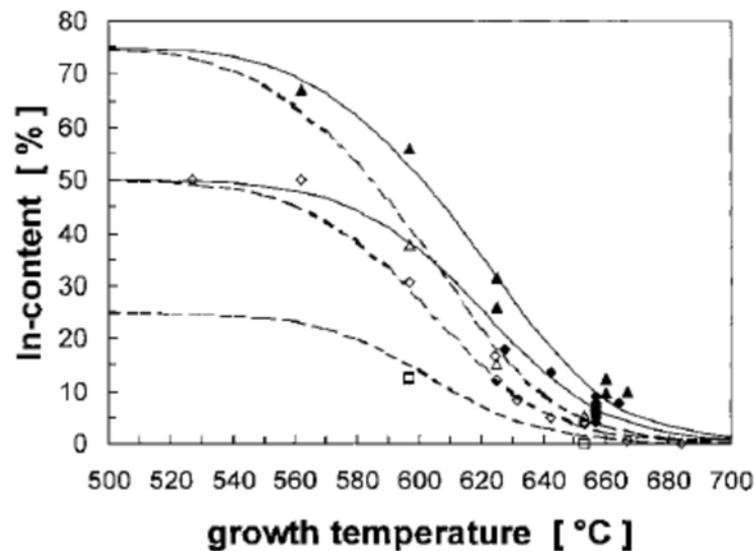


Рисунок 1.14. (а) Экспериментальные зависимости содержания In в слоях InGaN от температуры их роста при различных значениях потока азота (полые символы $F_{N^*}=4.7$ нм/мин, заполненные - $F_{N^*}=12$ нм/мин. Квадраты - $F_{Ga}/F_{N^*}=0.75$, ромбы - $F_{Ga}/F_{N^*}=0.5$, треугольники $F_{Ga}/F_{N^*}=0.25$. Пунктирная линия соответствует расчетам для потока азота $F_{N^*}=4.7$ нм/мин, сплошная - $F_{N^*}=12$ нм/мин [63*].

1.3.2. Свойства слоев *InGaN*

Анализ литературы показывает, что диапазон составов $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ может быть разделен на несколько областей: низкого ($x < 0.1$), среднего ($x = 0.1 - 0.35$) и высокого ($x > 0.35$) содержания In. При этом содержание In в слоях наиболее надежно определяется с помощью методов, нечувствительных к упругим напряжениям в слоях, а именно, с помощью метода резерфордского обратного рассеяния или рентгеноспектрального микроанализа [71*, 72*]. В случае использования широко распространенной методики РД-анализа стандартных $\theta/2\theta$ кривых качания возможна существенная ошибка в оценке состава, т.к. этим методом измеряются кристаллографические постоянные решетки, которые определяются как составом соединения *InGaN*, так и упругими напряжениями в нем [73*]. Данная ошибка возрастает с увеличением содержания In в слоях и для ее исключения необходимы измерения распределения интенсивностей рассеянного рентгеновского излучения в пространстве обратной решетки [74*].

На рисунке 1.15 приводятся результаты группы *O'Donnell* [75*], исследовавшей зависимости ширины запрещенной зоны и положения пика катодо-(фото)люминесценции от содержания In в слоях с низким и средним содержанием In, соответственно. Эти зависимости были получены для слоев *InGaN*, выращенных различными группами с использованием двух основных эпитаксиальных технологий – ГФЭ МО и МПЭ ПА. Содержание In в слоях с $x < 0.25$ определялось методом РД с учетом напряжений, а в диапазоне $0.15 < x < 0.35$ с помощью метода резерфордского обратного рассеяния.

Следует отметить удовлетворительное совпадение зависимостей для всех образцов с малым содержанием In, полученных различными технологиями. Однако в образцах со средним содержанием In увеличивается разброс между значениями этих энергий для образцов с одинаковым содержанием In, но выращенных различными технологиями – при этом образцы, полученные МПЭ, характеризуются, как правило, меньшими значениями энергий люминесценции и ширины запрещенной зоны (при ее определении из спектров оптического поглощения) по сравнению с этими характеристиками для слоев, выращенных газофазной технологией. Отметим, что для всех образцов с ростом среднего содержания In в слоях наблюдалось возрастание разницы между этими характеристиками.

Существенно меньше данных для слоев InGaN с высоким содержанием In, что подтверждается рисунком 1.16, который взят из часто цитируемой работы *Wu* по данной тематике [75*]. В этой работе было предложено выражение для зависимости ширины запрещенной зоны от содержания In

$$E_g(x)=0.77+3.42(1-x)-1.43x(1-x) \quad (1.11)$$

Однако следует отметить отсутствие экспериментальных данных для областей состава $x=0.3-0.5$.

В более поздней работе O'Donnell [76*] с помощью измерений особенностей поглощения синхротронного рентгеновского излучения получил свидетельства об агрегации In в слоях твердых растворов $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x=0.1-0.9$), в результате которой образуются In-обогащенные области в In-обедненной матрице.

Отметим также недавнюю теоретическую работу [77*], где был продемонстрирован энергетический выигрыш от сегрегации In на границах вертикальных винтовых дислокаций (с вектором Бюргера параллельном оси c), поскольку это приводит к снижению общей энергии дислокации и уменьшает деформацию решетки GaN вблизи дислокации. На основании этих расчетов было сделано предположение о дополнительном механизме образования In-обогащенных кластеров в слоях InGaN (дополнительно к механизму фазовой сепарации, обсуждаемому в следующей главе).

Неоднородное распределение In в слоях наблюдается с помощью измерений спектров катодо- и фото- люминесценций с пространственным разрешением, на которых наблюдается неоднородности люминесценции по интенсивности и спектральному положению [78*-80*]. Дополнительные свидетельства об образовании In-обогащенных кластеров в слоях $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x=0.07-0.33$) были получены с помощью временных измерений спектров оптического пропускания и отражения при возбуждении носителей с помощью фемтосекундного лазера. [81*].

И, наконец, отметим наблюдавшуюся в работе [82*] разницу в структурном качестве между слоями InGaN с Ga- и N- полярностью, которые были выращены на GaN(0001)-ГФЭ темплейте и буферном слое GaN(000 $\bar{1}$)-МПЭ ПА, соответственно. Первые из них демонстрировали существенно более узкие полуширины РД кривых качания и одиночные пики ФЛ с максимальной длиной волны $\sim 650\text{nm}$ ($x\sim 0.36$).

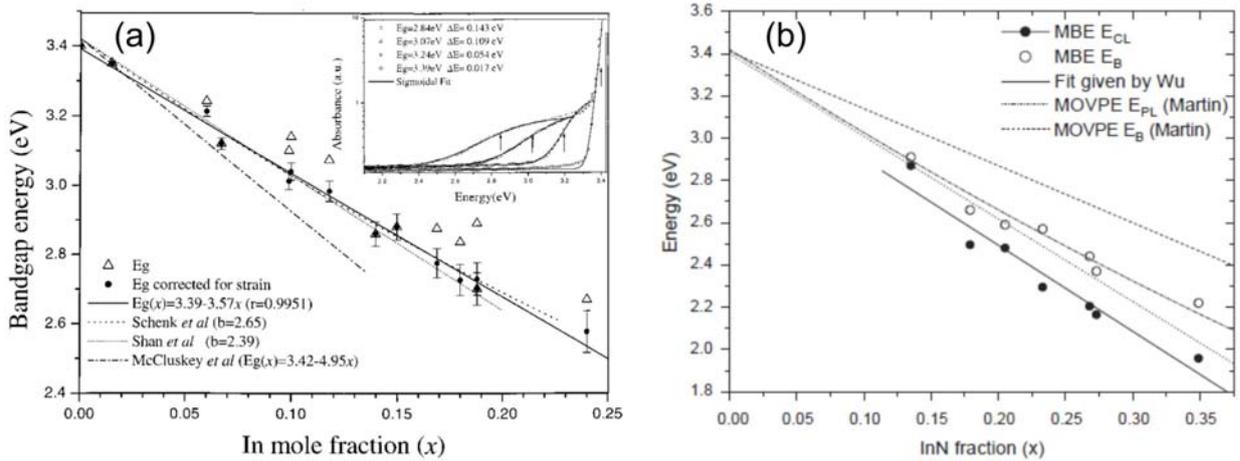


Рисунок 1.15. Зависимость ширины запрещенной зоны InGaN от содержания In в области - малых ($x=0-0.25$) (a) и средних ($x=0.12-0.35$) (b) составов, выращенных различными методами (ГФЭ МО, МПЭ ПА) [71*].

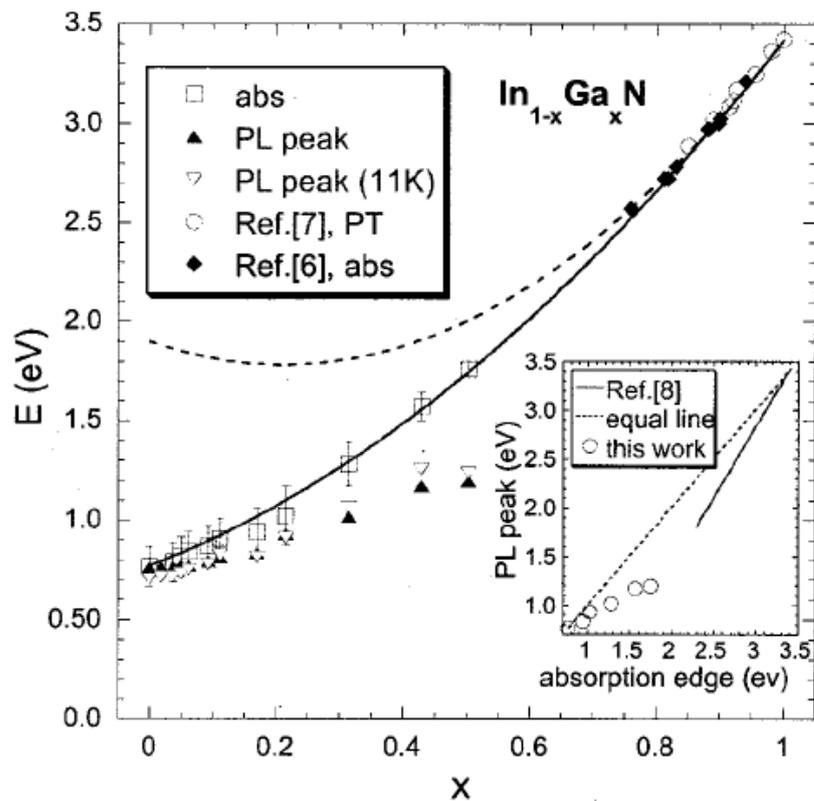


Рисунок 1.16. Зависимость ширины запрещенной зоны InGaN (определенная различными методами) от содержания In в области во всей области составов ($x=0-1$) составов, выращенных различными технологиями [75*].

1.3.3 Проблемы фазового распада и термического разложения In-содержащих соединений

Фазовый распад в слоях InGaN является одной из основных особенностей этого материала. Считается, что лишь при относительно небольших температурах роста (до 640° для ГФЭ МО [83*]) твердый раствор InGaN состоит из однородно распределенных катионных атомов и среднее содержание In определяется отношением потоков прекурсоров III группы (при использовании азот-обогащенных условий роста). Однако с повышением температуры коэффициент распределения In начинает отличаться от единицы. Главной причиной термодинамической неустойчивости InGaN относительно фазового распада (ФР) является большая разница длин связей In-N и Ga-N, что впервые было описано в работе *Ho, StringFellow* [84*] и результаты расчетов в предположении полностью релаксированных слоев приводятся на рисунке 1.17а. Однако, согласно теории *Карнова* [85*] граница термодинамической неустойчивости слоев твердых растворов InGaN, выращенных на гетероэпитаксиальных подложках, с учетом упругих напряжений в слоях может смещаться в область более высоких составов, как показано на рисунке 1.17b. Это явление необходимо учитывать при росте тонких слоев InGaN и, особенно, в квантоворазмерных ГС, в которых рост происходит согласно механизму Странски-Крастанова и упругие напряжения играют существенную роль в развитии ФР).

Явление ФР в слоях $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, выращенных МПЭ ПА, экспериментально исследовалось в работах *Moustakas* [86*] и первоначально им была обнаружена возможность роста слоев с x до 0.55 без явных (на основании РД анализа и спектров фотолюминесценции) признаков ФР, что объяснялось авторами кинетическим ограничением развития этого процесса из-за относительно низких температур роста ($T_S < 500^\circ\text{C}$), использовавшихся в этой работе. Аналогичные результаты, демонстрирующие согласно данным РД-анализа возможность роста слоев $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x=0-1$) без явных признаков ФР, были получены и в работе [87*], в которой рост слоев проводился при температурах подложки $T_S=400-435^\circ\text{C}$ (необходимо отметить, что в этой работе ничего не сообщается об оптических свойствах полученных слоев). Однако в более поздней работе *Moustakas* [88*], в которых описывалась МПЭ ПА при более высоких температурах), явление ФР

наблюдалось для слоев с $x=0.35$ и 0.25 при $T_S \sim 650-700^\circ\text{C}$ в виде образования новых фаз с содержанием In отличным от среднего, регистрируемых с помощью как РД-анализа, так и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Кроме того, с помощью этих методов в слоях InGaN с высоким содержанием In было обнаружено не только усиление случайного мозаичного контраста, но и самопроизвольное упорядочивание твердого раствора в виде образования сверхрешеточных (*atomic ordering*) или доменных структур, которые можно рассматривать как частный случай проявления ФР, поскольку они также обусловлены большой разницей длин связи In-N и Ga-N в твердом растворе InGaN.

Необходимо отметить, что ФР при большом содержании In ($x=0.35$) наблюдался даже после постростового отжига (при $T_S=725^\circ\text{C}$) таких слоев. При этом на РД кривых качания появлялись в первую очередь пики, соответствующие образованию фазы GaN.

В известных нам работах практически не анализируются различные стадии ФР, хотя известно, что для InGaN существует довольно широкая область метастабильного ФР (в области составов между бинодалью и спинодалью), в которой и должно происходить образование кластеров переменного состава InGaN вплоть до бинарного InN.

И, наконец, следует отметить малую исследованность вопросов термической стабильности образующихся при ФР фаз InN и InGaN с высоким содержанием In с относительно небольшой температурой разложения ($\sim 500^\circ\text{C}$). Необходимо отметить лишь несколько работ, посвященных росту InGaN слоев с помощью газофазной эпитаксии, в которых сообщалось о регистрируемом с помощью РД-анализа образовании In-металлических кластеров в слоях $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ даже при относительно небольшом среднем содержании In: $x=0.21$ и 0.36 [89*,90*]. С помощью измерений симметричных и асимметричных РД рефлексов были оценены размеры этих чистых In-металлических кластеров, которые имели диаметр от нескольких десятков нанометров (10-50нм), а их длина вдоль направления роста достигала нескольких сотен нанометров. Это позволило авторам [89*] назвать их нанопроводами. создают серьезные проблемы с возможными короткими p-n переходов. Образование In-металлических кластеров наблюдалось и в квантоворазмерных структурах InGaN/GaN [91*].

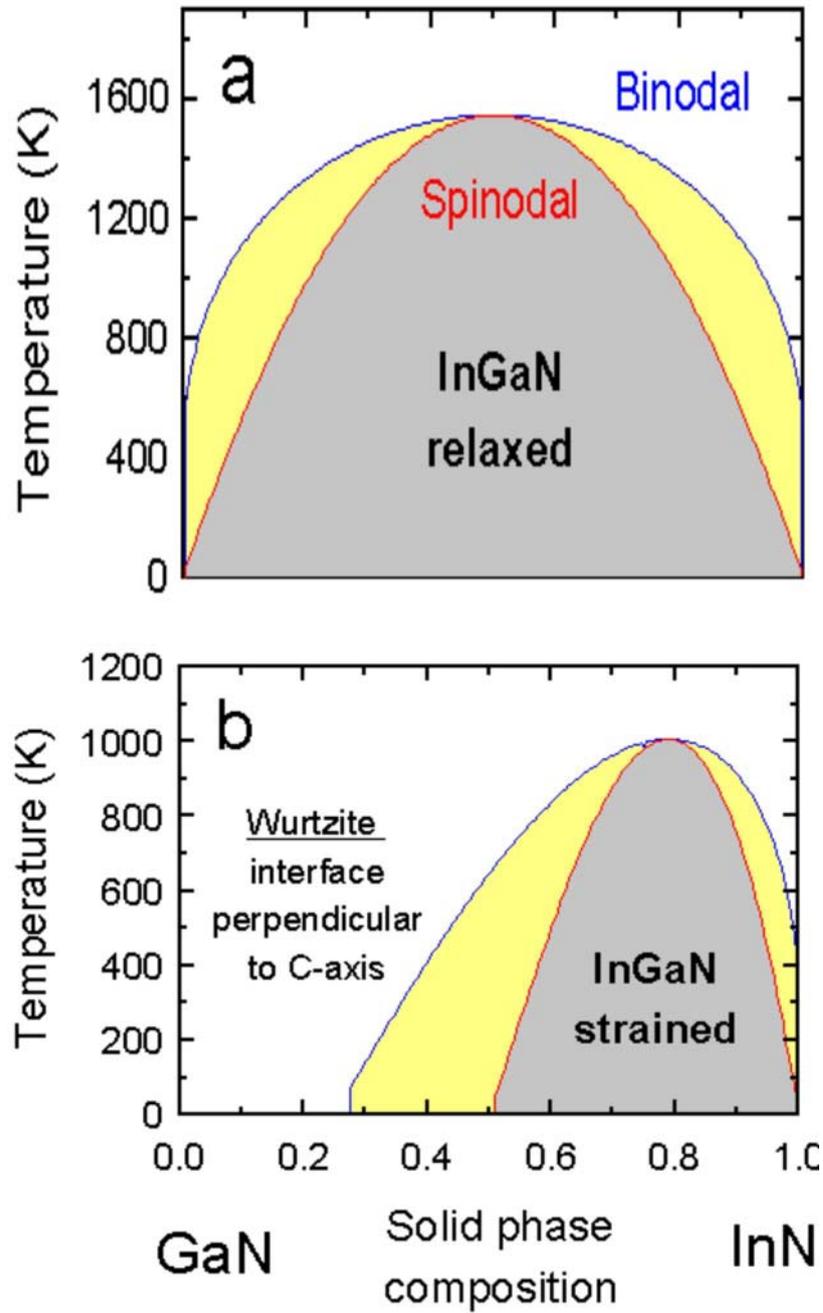


Рисунок 1.17. Диаграммы термодинамически нестабильных областей фазового распада в InGaN, рассчитанные в приближении полной релаксации упругих напряжений (a) и с учетом упругих напряжений (b) [85*].

1.3.4 Кинетика роста слоев соединений $Al_xGa_{1-x}N(x=0-1)$ методом МПЭ ПА

Кинетика роста AlGaN слоев впервые исследовалась в 1982г. группой *Yoshida* [92*] с помощью NH_3 -МПЭ при относительно низких температурах ($\sim 700^\circ C$), в результате чего были выращены эпитаксиальные слои AlGaN в полном диапазоне его состава. Следующие работы по росту AlGaN были опубликованы 15 лет спустя (1997) группами под руководством *Moustakas* [93*] и *Ambacher* [94*], которые использовали только что начавшую развиваться в то время технологию МПЭ ПА. В первой из этих работ подробно анализировался эффект упорядочивания в слоях тройного соединения AlGaN, а во второй основное внимание уделялось возможностям повышения скорости роста AlGaN до 0.6мкм/ч с помощью нового на то время ИАА Oxford Appl. Res. CARS-25. В это же время продолжалось развитие аммиачной МПЭ, с помощью которой в работе *Jenny et al.* [95*] был продемонстрирован практически единичный коэффициент встраивания атомов Al в растущий слой AlGaN и обнаружено протекание реакции замещения атомами Al атомов Ga, что объяснялось различной энергией связи AlN и GaN. Другая группа под руководством *Temkin* [96*] с использованием этой технологии продемонстрировала рост слоев $Al_xGa_{1-x}N$ ($x=0-1$), в том числе и на кремниевых подложках.

В 2002 году группа *Moustakas* опубликовала первую работу [97*] по кинетике роста AlGaN МПЭ ПА, в которой, также как и в NH_3 -МБЕ, наблюдалось единичное встраивание Al во всем температурном диапазоне $750-800^\circ C$, что следовало из зависимостей скорости роста AlGaN от потоков атомов III-группы, которые приводятся на Рисунке 1.18a,b. Встраивание Ga определялось, во-первых, числом свободных мест, т.е. разностью между потоками азота и алюминия - $|F_N - F_{Al}|$, и, во-вторых, его значение зависело от температуры подложки через аррениусовскую зависимость с энергией активации $E_a=2.88$ эВ, что близко к энергии активации Ga. В этой работе было предположено образование в слоях AlGaN поверхностного Ga-слоя (аналогично слоям GaN), который, играя роль *surfactant* приводит к двумерному росту и, кроме того, ограничивает встраивание Ga в слои, т.е.

$$F_{inc}^{Ga} = \sigma_N (F_N - F_{Al}), \quad (1.12)$$

В этой работе приводилось экспериментальное значение $\sigma_N=0.74$, но, к сожалению, не было указано для каких слоев и условий были получены эти данные. На Рис.1.18с приводится ростовая диаграмма AlGaN слоев от азот-обогащенных до металл-обогащенных режимов.

Кинетика роста слоев AlGaN исследовалась и в работе группы *Daudin* [98*], в которой, в частности, впервые было продемонстрировано, что при возрастании значений $x=0-0.7$ для достижения 2D роста необходимо повышение значений III/N от 1.11 до 1.37. На основании этого был сделан вывод о том, что присутствие Al уменьшает коэффициент прилипания атомов Ga (т.е. заполнение предсорбционных состояний на поверхности растущего слоя) вследствие усиления их десорбции, что приводит к сильной зависимости роста от температуры подложки и делает его плохо воспроизводимым.

Хотя согласно расчетам, твердые растворы $Al_xGa_{1-x}N$ ($x=0-1$) являются стабильными соединениями в отношении классического фазового распада, во многих работах сообщается о неоднородностях состава. Это касается, прежде всего, наблюдения упорядочивания типа 1:1 и более высоких порядков (закрывающееся в чередовании катионных слоев каждого из атомов III группы), что наблюдалось уже в первых работах по МПЭ ПА слоев AlGaN [93*]. В более поздней работе *Gao* [99*] эти эффекты исследовались в полном диапазоне изменения составов и было обнаружено, что при относительно небольшом содержании Al ($x<0.5$) в слоях наблюдается т.н. «фазовый распад» (*phase separation*), поскольку в этой области наблюдалось расщепление пиков ФЛ и КЛ. Основное внимание в этой статье уделяется образованию сверхрешеточных структур с переменным содержанием Ga, период которых может составлять ~ 10 МС (2.5 нм) и его значение возрастает с ростом содержания Al. Наблюдаемая разница в процессах развития неоднородностей слоев с различным содержанием Al объясняется более высокой поверхностной подвижностью атомов Ga по сравнению с атомами Al, что приводит к образованию неоднородностей в латеральных направлениях при малых значениях $x<0.5$ и подавляет их образование при более высоких значениях. В последнем случае в соответствии с общей теорией [100*,101*] роста упруго напряженных слоев более вероятно образование сверхрешеточных структур.

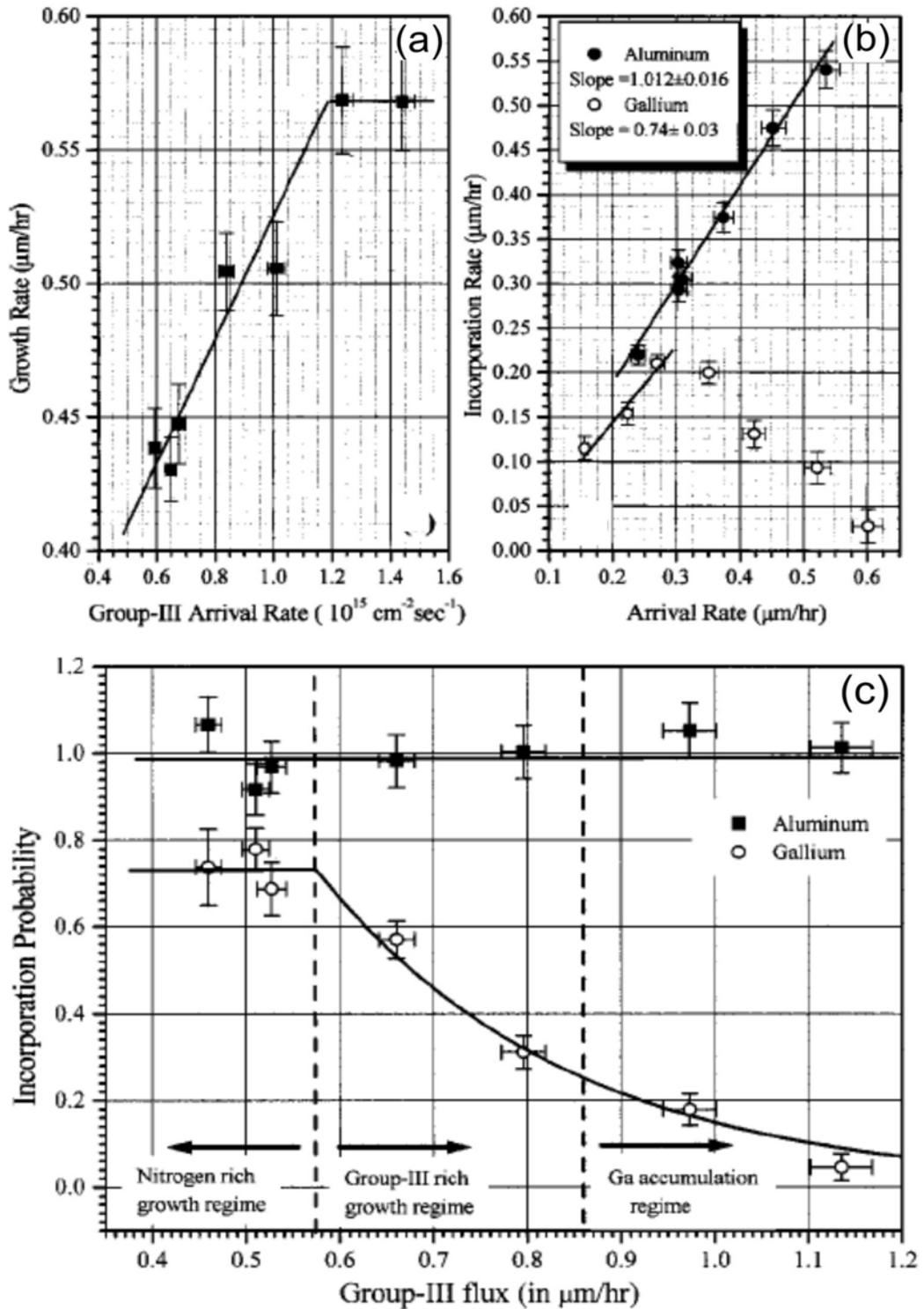


Рисунок 1.18. (a) Зависимость скорости роста AlGaIn слоев от потока атомов III группы при $T_s = 750^\circ\text{C}$. (b) Зависимость скорости встраивания потоков Al и Ga от скоростей их поступления (c) вероятности встраивания атомов Al и Ga при $T_s = 750^\circ\text{C}$ [97*].

1.3.5 Свойства слоев AlGaN

Согласно термодинамическим расчетам, соединение AlGaN в отличие от InGaN стабильно относительно фазового распада и образует непрерывный ряд твердых растворов. Это подтверждается зависимостью ширины запрещенной зоны от содержания Al на основе измерений оптических спектров поглощения и рентгенодифракционного анализа, которая приводится на Рисунке 1.19а. Данная зависимость может быть представлена в виде.

$$E_g^{AlGaN} = xE_g^{AlN} + (x-1)E_g^{GaN} - x(x-1)b \quad (1.13)$$

(E_g^i $i=AlN, GaN, AlGaN$ - ширины запрещенных зон бинарных и тройного соединений, в которой коэффициент «провисания» составил $b=1.3$). Близкие результаты были получены другими группами с использованием образцов, выращенных различными технологиями (NH_3 -МПЭ, ГФЭ МО). Отметим, что для определения ширины запрещенной зоны AlGaN могут использоваться измерения спектров оптического отражения или поглощения, а содержание Al с высокой точностью определяется с помощью рентгеноспектрального или рентгенодифракционного методов, а также из анализа спектров комбинационного рассеяния (Раман-спектроскопии) [102*].

Чрезвычайно серьезной проблемой для AlGaN слоев и ГС является высокая плотность прорастающих дислокаций в этом соединении, что является одной из основных причин относительно низкой эффективности излучательной рекомбинации в этом соединении по сравнению со структурами на основе InGaN/GaN с высокой плотностью локализованных состояний. В этой связи необходимо отметить, что хотя согласно термодинамическим расчетам AlGaN стабилен во всей области составов, большое количество работ было посвящено поиску технологических методов создания пространственно неоднородного состава с формированием потенциального рельефа, который может приводить к локализации носителей, подобно тому, как это происходит в InGaN. В частности, эти проблемы рассматривались в работах группы *Kneissl* по росту слоев AlGaN методом МПЭ ПА в различных стехиометрических условиях, которые показали эффекты сильной локализации и относительного усиления интенсивности фотолюминесценции в слоях, выращенных в азот-обогащенных условиях с 3D-морфологией. [103*].

Кроме того, сильное к сильному снижению энергии краевой люминесценции приводит образование сверхрешеточных структур в слоях AlGaN, выращенных в металл-обогащенных условиях, описанное в предыдущем параграфе. В случае образования сверхрешеток с локальным увеличением содержания Ga наблюдается дополнительное «провисание» зависимости оптически измеряемой ширины запрещенной зоны от состава [99*], которое может достигать 300 мэВ для $x=0.65$, а максимальное отклонение составляет 525 мэВ при $x=0.80$. Наблюдаемые эффекты объясняются эффектом локализации носителей заряда, приводящим к рекомбинации экситонов в сверхрешетках в местах с пониженной шириной запрещенной зоны. Существование этих сверхрешеток подтверждалось и прямыми наблюдениями с помощью просвечивающей электронной микроскопии с высоким разрешением в геометрии электронной дифракции [2Π0], чувствительной к атомной массе элементов. На кривых качания РД измерений и спектрах фото-и катодо-люминесценции наблюдались одиночные пики, положение которых определяем эффективным параметрами сверхрешетки).

При относительно небольшом содержании Al ($x < 0.5$) авторы [99*] наблюдали несколько пиков на РД кривых качания и расщепление пиков на спектрах фото и катодолюминесценции, что и послужило причиной объявления ими о наблюдении фазового распада в этой области.

Однако, в недавней работе группы Daudin [104*] отсутствовали сведения о наблюдении каких-либо эффектов «фазового распада» в слоях $Al_xGa_{1-x}N$ ($x \sim 0.5$). Интересно, что авторы этой работы обнаружили, что лучшие по структурному качеству слои выращиваются в единичных стехиометрических условиях и при относительно невысоких температурах роста ($T_s = 660-680^\circ C$), а любое отклонение как в сторону больших, так и меньших температур ведет к деградации качества.

В заключение отметим, что важную роль в физике приборов на основе AlGaN играют электрофизические свойства твердых растворов в системе AlN-GaN, которые исследовались в ЛПИ им.М.И. Калинина в 1980 году [105*]. В настоящее время центральной проблемой в этой области является достижение достаточно высокого уровня р-легирования ($> 10^{17} \text{ см}^{-3}$) [106*].

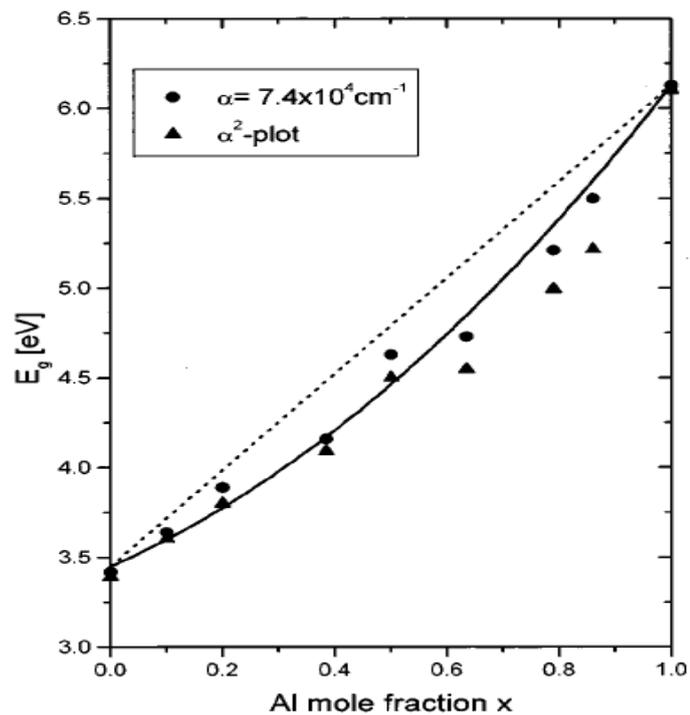
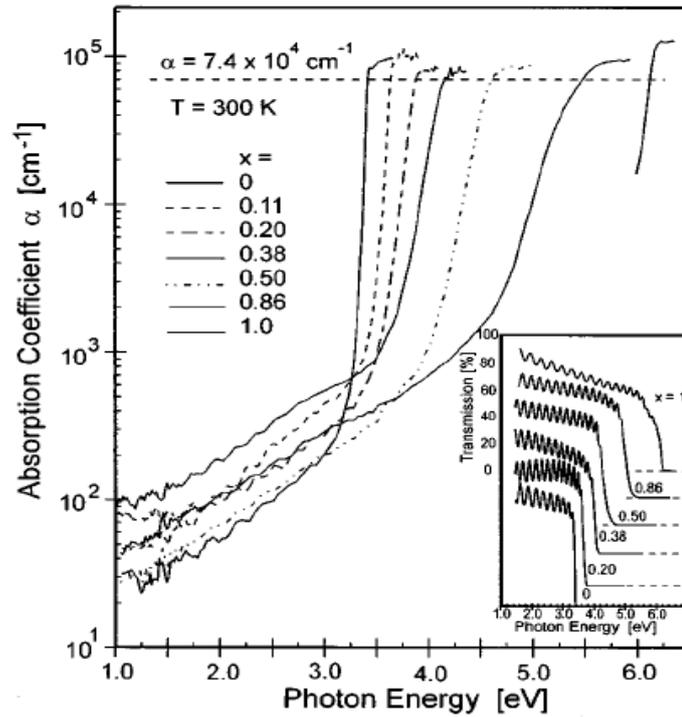


Рис. 1.19. (a)- Спектры поглощения (RT) слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x=0-1$), полученные из измерений спектров пропускания (приведены на вставке) и фототепловой отклоняющей спектроскопии. (b)- Зависимость ширины запрещенной зоны слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ от содержания Al [94*].

1.4 Оптоэлектронные приборы на основе гетероструктур (AlGaIn)N, изготовленных с помощью МПЭ ПА

1.4.1 Рост квантоворазмерных гетероструктур InGaN/GaN

В большинстве светоизлучающих диодов в качестве оптически активных областей используются ГС в виде квантовых ям (КЯ) InGaN/GaN с типичной толщиной ям 2-3 нм, которые имеют свою специфику в гексагональных, термодинамически нестабильных полупроводниковых соединениях III-N с высокой плотностью прорастающих дислокаций.

Среди этих особенностей, прежде всего, необходимо отметить локализацию носителей в потенциальном рельефе, вызванном неоднородным распределением индия в КЯ. В результате этого замедляется транспорт носителей в латеральных направлениях, т.е. увеличивается время ухода носителей на центры безызлучательной рекомбинации - прорастающие дислокации, в результате чего повышается эффективность излучательной рекомбинации. Именно с этим эффектом большинство исследователей связывают чрезвычайно быстрый прогресс приборов на основе КЯ InGaN/GaN с плотностью прорастающих дислокаций до $\sim 10^9 \text{ см}^{-2}$ [78*]. В этой связи отметим, что критическая (максимально допустимая) плотность ПД в приборах на основе GaAs не превышает 10^4 см^{-2} .

Важную роль в неоднородном распределении In в КЯ играет фазовый распад в метастабильной области составов, который является одной из причин образования в КЯ фаз с различным содержанием In (или кластеризации). Однако упругие напряжения в случае псевдоморфного роста КЯ должны затруднять развитие этого явления по сравнению с объемными слоями того же состава. Дополнительно при анализе КЯ и слоев InGaN необходимо учитывать сегрегационный эффект, приводящий к обогащению приповерхностных слоев атомами In из-за существенной разницы в энергии связи между GaN и InN [107,108*].

На рисунке 1.20 приводятся результаты ПЭМ ВР изображения областей квантовых ям $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ ($x=0.17$) с толщиной 3 нм, выращенные технологиями ГФЭ МО и МПЭ, которые демонстрируют в обоих случаях резко неоднородное распределение In в ямах с максимальным значением локальной концентрации In около $42\% \pm 6\%$ при среднем содержании In $21 \pm 3\%$. [109*] Аналогичные результаты были получены и другой группой, использовавшей также ПЭМ ВР [110a*].

В обеих работах был сделан примерно одинаковый вывод о формировании InN-обогащенных кластеров, которые в случае газофазной эпитаксии имеют несколько большие размеры по сравнению с кластерами, наблюдавшимися в МПЭ образцах (с шириной и высотой 1.6-1 и 3-2 нм для КЯ, полученных ГФЭ и МПЭ, соответственно).

Дополнительные свидетельства о положительном влиянии неоднородного распределения в квантовых ямах были получены в сравнительных исследованиях структур с КЯ InGaN/GaN, выращенных МПЭ ПА на атомарно-гладких и шероховатых (фасетированных) поверхностях темплейтов GaN [111*]. Измерения спектров катодолюминесценции с пространственным разрешением подтвердили ожидаемую большую неоднородность люминесценции во втором случае, но вместе с этим наблюдалась и существенное возрастание ее интенсивности, что объяснялось эффектом локализации носителей в неоднородном потенциальном рельефе. Эффект локализации подтверждался и характерным видом температурной зависимости фотолюминесценции.

Существенной особенностью КЯ InGaN/GaN является наличие внутренних поляризованных полей, иллюстрируемых на рисунке 1.21, которые практически всегда имеются в гексагональных полупроводниках вследствие их асимметрии [67*]. Наиболее важную роль в InGaN/GaN играет пьезоэлектрическая составляющая этого поля, значение которой может превышать 1МВ/см. Сравнение энергетических диаграмм структур с КЯ InGaN/GaN, выращенных на различных ориентациях подложки, показывает, что внутреннее поле вдоль направления роста происходит к пространственному разделению носителей и уменьшению разницы между положениями уровней локализации носителей. Это приводит к длинноволновому сдвигу люминесценции и снижению перекрытия волновых функций, что ведет к уменьшению силы осциллятора и, как следствие, к снижению эффективности излучательной рекомбинации. В случае роста на подложках с неполярной ориентацией такие поля отсутствуют и это позволяет, в частности, ослабить эффект смещения пика люминесценции с увеличением накачки структур [112*]. Однако при увеличении содержания In в КЯ эффективность излучательной рекомбинации резко падала, что объяснялось резким возрастанием структурных дефектов в квантовой яме.

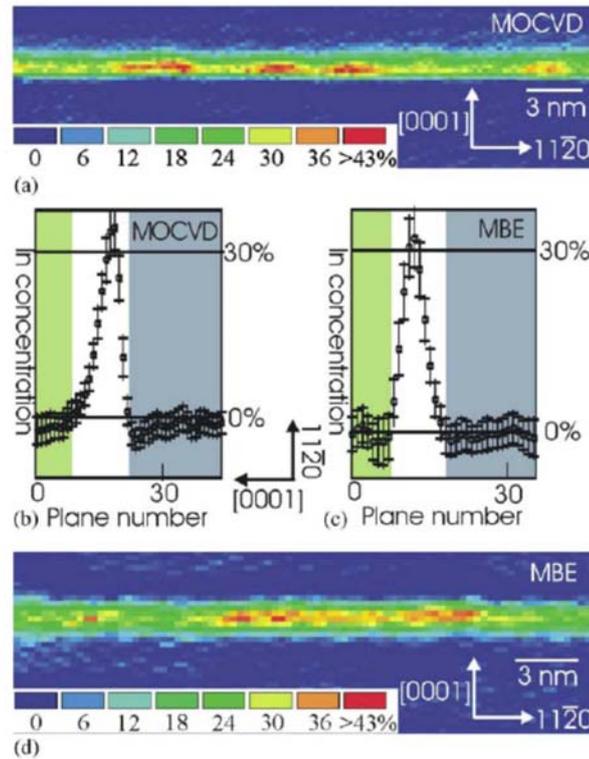


Рисунок 1.20. ПЭМ изображения с высоким разрешением КЯ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$, выращенных ГФЭ МО ($x=18.8\pm 4.9\%$) (a,b) и МПЭ ПА ($x=17.4\pm 5.1\%$) (c,d) [109*].

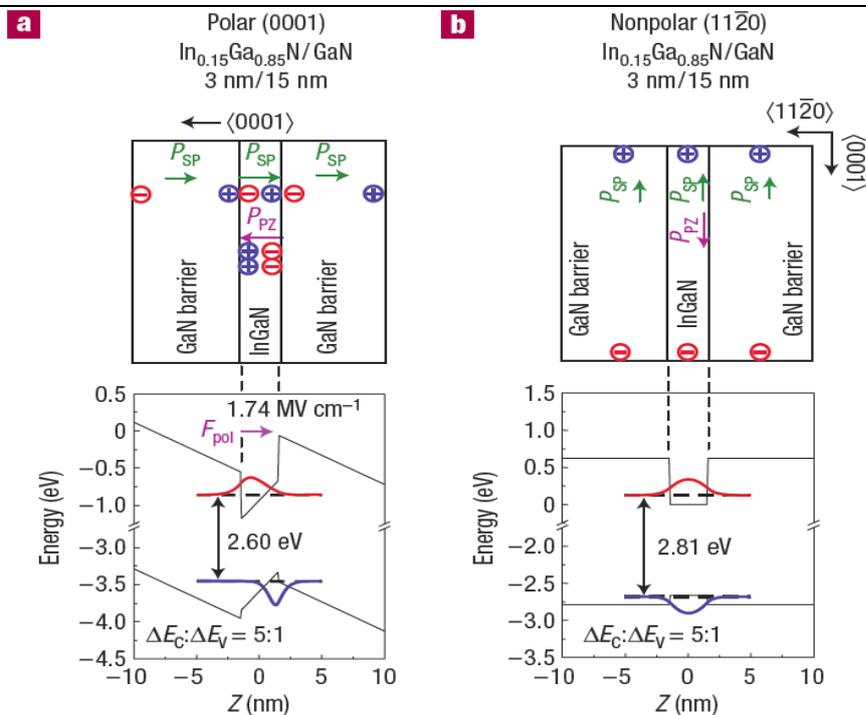


Рисунок 1.21. Энергетические диаграммы структур с КЯ $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}/\text{GaN}$, выращенных на полярной (0001) (a) и неполярной (11-20) (b) подложках сапфира [78*].

В заключение необходимо отметить, что в области низкого содержания In ($x < 0.2$) эффективность излучательной рекомбинации в гетероэпитаксиальных структурах на основе КЯ InGaN/GaN, выращенных с помощью МПЭ ПА, более чем на порядок хуже по сравнению с аналогичными структурами, выращенными ГФЭ МО. Лучшие образцы светодиодов с длиной волны 410 нм, выращенные МПЭ ПА группой *Speck*, продемонстрировали выходную мощность < 1 мВт (при 20 мА) и квантовую эффективность 1.68% [113,114*].

Однако при использовании гомоэпитаксиальных подложек GaN с помощью МПЭ ПА были выращены лазерные диоды с высокой эффективностью в фиолетовом диапазоне (411 нм) при пороговом токе 4.2 kA/cm^2 и прямом напряжении на ЛД 5.3 В. Постоянная выходная мощность этого ЛД достигала 60 мВт [115*]. Достигнутые параметры объяснялись реализацией 2D-роста в *step-edge* режиме при росте на гомоэпитаксиальных подложках вместо обычно наблюдаемого спирального роста при росте на стандартных GaN-ГФЭ-темплейтах.

Следует отметить, что о удовлетворительные результаты по росту КЯ InGaN/GaN с помощью МПЭ ПА, как и в случае их роста ГФЭ МО, наблюдаются в относительно узком диапазоне составов InGaN и в случае повышения содержания In выше 20% эффективность излучательной рекомбинации в КЯ резко падает. Поэтому интересными представляются результаты по изготовлению светодиодов на основе гетероструктур InGaN/GaN с наноклончатой морфологией, для получения которых МПЭ ПА является оптимальной технологией, поскольку позволяет легко менять морфологию растущих слоев за счет изменения стехиометрических условий роста [116*,117*]. Кроме того, в безводородной атмосфере МПЭ ПА нет необходимости в постростовой активации примеси Mg с помощью высокотемпературного отжига, что может вести к деградации структур на основе InGaN с высоким содержанием In. В настоящее время различными группами (среди которых лидирующее положение занимает группа *Kishino* [116*]) с помощью такого подхода получены светодиоды, работающие во всем ближнем УФ и видимом диапазоне спектра вплоть до красной области ($\lambda > 600$ нм), что показано на рисунке.1.22. В этом же спектральном диапазоне (до $\lambda > 640$ нм) работают и светодиоды с квантовыми точками высотой, диаметром и плотностью $3, 30 \text{ nm}$ and $7 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, соответственно [118*].

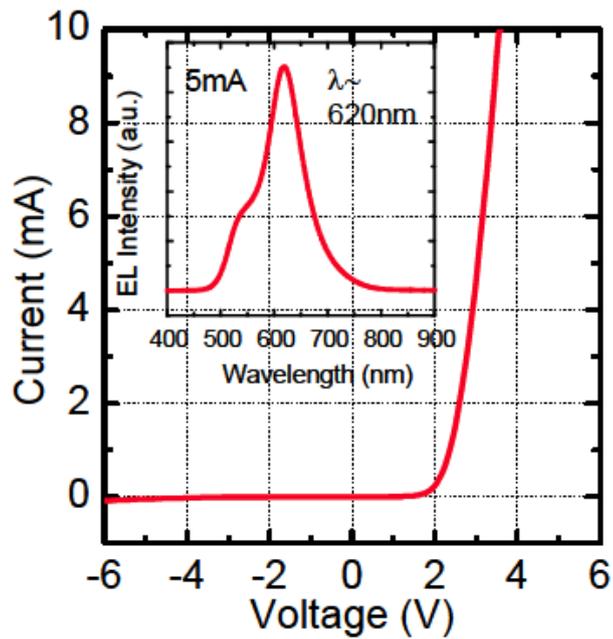
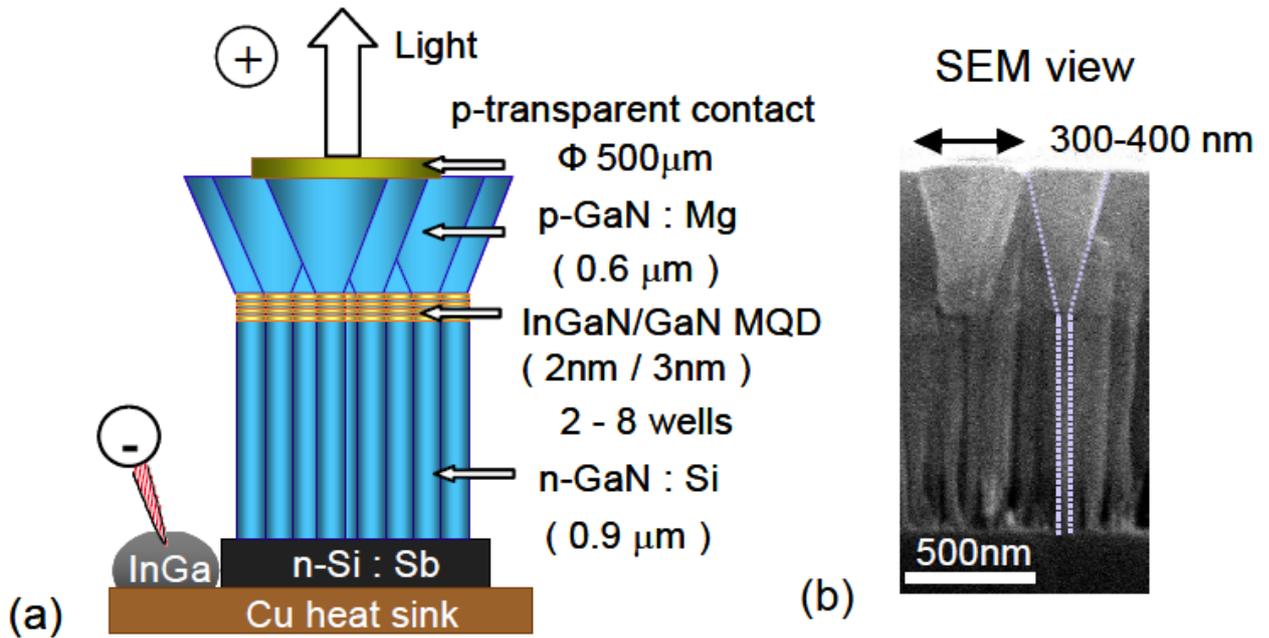


Рисунок 1.22. Схема (a), РЭМ-изображение (b) СД на основе КЯ InGaN/GaN с нанолончатой морфологией. (c) Вольт-амперная характеристика и спектр электролюминесценции этого СД [116*].

1.4.2 Развитие УФ-оптоэлектроники на основе AlGaN-гетероструктур

Исследования структурных свойств слоев AlGaN/c-Al₂O₃ обнаружили в них существенно более высокую концентрацию прорастающих дислокаций (до $\sim 10^{10} \text{ см}^{-2}$) по сравнению с аналогичными слоями GaN ($\sim 10^9 \text{ см}^{-2}$). Поэтому повышение структурного качества является центральной задачей необходимой для повышения излучательной рекомбинации в слоях и квантоворазмерных гетероструктурах. Кроме того, в последних, также как и в КЯ InGaN/GaN, возникает внутреннее поляризационное поле, основным источником которого в этом материале является спонтанная поляризация (что отличает это соединение от InGaN, где главную роль играет пьезоэлектрическая поляризация). Для снижения квантоворазмерного эффекта Штарка необходимо развитие новых методов, снижающих действие этого поля (например, поиск методов ведения локализованных состояний в структуры [119*], рост структур на неполярных подложках [120*]).

Существенной проблемой соединений Al_xGa_{1-x}N является строение их валентной зоны (отличное от остальных соединений III-N), обуславливающее возрастание степени поляризации выходного излучения параллельно с-оси (E||c) с увеличением содержания Al при $x > 0.5$, что приводит к существенному ограничению выхода УФ-излучения через плоские поверхности структур с большим содержанием, выращенных на с-ориентированных подложках [121*].

Другой серьезной проблемой соединений Al_xGa_{1-x}N ($x > 0.2$) с высоким содержанием Al является сложность их легирования электрически активными примесями как p-, так и n-типа. Используемые с этой целью атомы Mg и Si образуют уровни, энергия ионизации которых увеличивается по мере возрастания содержания Al, что приводит к падению эффективности легирования [122*].

Светодиоды для УФ-диапазона являются объектом интенсивных исследований и разработок в течение последнего десятилетия [46*]. За это время был продемонстрирован существенный прогресс в уменьшении рабочих длин волн вплоть до минимально возможной 210 нм в светодиоде на основе AlN [123*], что демонстрируется на рисунке 1.23. Однако до сих пор достигнутые значения выходной оптической мощности (<5 мВт) и квантового выхода (<3%) существенно уступают аналогичным параметрам светодиодов видимого диапазона на основе КЯ

InGaN/GaN [46*,124-126*]. Серьезной проблемой остается деградация выходных характеристик УФ-светодиодов даже после нескольких сотен часов эксплуатации [127*].

В конце 90-х группой *Temkin* были начаты работы по развитию технологии роста AlGaN слоев и гетероструктур методом NH_3 -МПЭ, с помощью которой были получены УФ светодиоды с минимальной длиной волны $\lambda=250$ нм с максимальной выходной мощностью 160 $\mu\text{Вт}$ ($\lambda=280$ нм) в импульсном режиме возбуждения током 250 мА [128*]. Особенностью этой работы являлось широкое использование дискретных методов создания твердых растворов (*digital alloying*) в виде короткопериодных сверхрешеток $\text{Al}_{0.08}\text{Ga}_{0.72}\text{GaN}/\text{AlN}$ со средним содержанием Al 72%, что использовалось, в первую очередь, для создания n- и p-легированных слоев с концентрацией электрически активных примесей $\sim 10^{19}$ и $\sim 10^{18}\text{см}^{-3}$, соответственно.

С 2005 года группой *Wraback* публикуются работы по росту МПЭ ПА слоев AlGaN с содержанием Al ($x=0.2-0.5$) в различных условиях. Несмотря на относительно высокую концентрацию прорастающих дислокаций ($\sim 3 \cdot 10^{10}\text{см}^{-2}$), авторы, используя азот-обогащенные условия, сумели через год продемонстрировать УФ светодиод ($\lambda=320$ нм) с двойной гетероструктурой [129*]. Относительно высокую эффективность излучательной рекомбинации в этих структурах по сравнению со структурами, выращенными в металл-обогащенных условиях, авторы объяснили эффектом локализации носителей, о котором свидетельствовала довольно большая разница между краем запрещенной зоны и пиком фотолюминесценции, которая для слоев $\text{Al}_{0.32}\text{Ga}_{0.68}\text{N}$ возрастала с уменьшением стехиометрического отношения потоков $F_{\text{III}}/F_{\text{N}}$ и достигала максимального значения 340 мэВ. Природа этих локализованных состояний осталась непонятной.

Альтернативный подход с использованием металл-обогащенных условий МПЭ ПА был развит в 2009-2010гг. группой *Moustakas* [130*,131*], которые изготовили УФ светодиоды с $\lambda=273$ нм с выходной постоянной (импульсной) мощностью 0.35(1.3) МВт при значениях силы возбуждающего тока 20(100)мА, соответственно. Авторы этой работы также утверждают о весьма сильной локализации носителей, используя данные по относительно слабой температурной зависимости интенсивности фотолюминесценции.

На рисунке 1.23 иллюстрируется ситуация, сложившееся для УФ-светодиодов с рабочей длиной менее 300 нм, полученных МПЭ ПА и альтернативной технологией ГФЭ МО. Согласно этим зависимостям выходная мощность в лучших образцах, выращенных второй технологией, достигает ~5 мВт при квантовой эффективности <3% [46*], что существенно отличается от ситуации, сложившейся в производстве светодиодов видимого диапазона и где газофазные технологии, безусловно, занимают лидирующее положение.

Чрезвычайно сложным и медленным оказалось развитие источников УФ лазерного излучения, что иллюстрируется на Рисунке 1.24. Для коммерческих лазерных диодов минимальная длина волны составляет 360 нм, а для исследовательских образцов минимальная длина волны долгое время оставалась равной 351 нм [132*]. В настоящее время фирмой Hamamatsu продемонстрирован лазерный диод с рекордно малой длиной волны 336 нм при выходной мощности 3 мВт в импульсном режиме [133*]. Для меньших длин волн ($\lambda < 300$ нм) (вплоть до предельной 214 нм [4*]) лазерное излучение достигается лишь при оптической накачке с пороговой плотностью мощности 1-10 МВт/см² [134*, 135*].

В совсем недавно опубликованной работе американской фирмы *Crystal IS* по росту AlGaIn-КЯ структур на гомоэпитаксиальных подложках AlN была продемонстрирована лазерная генерация на длине волны 267 нм при рекордно низкой пороговой плотности оптической мощности ~130 кВт/см² [136*]. Светодиоды с рабочей длиной волны ($\lambda = 248$ нм), выращенные на этих же подложках продемонстрировали выходную мощность до 5 мВт [137*]. Эти результаты свидетельствуют о первоочередности задачи снижения плотности ПД в приборных ГС на основе AlGaIn.

И, наконец, отметим, что в известной нам литературе отсутствуют работы по развитию технологии МПЭ ПА для источников УФ-лазерного излучения.

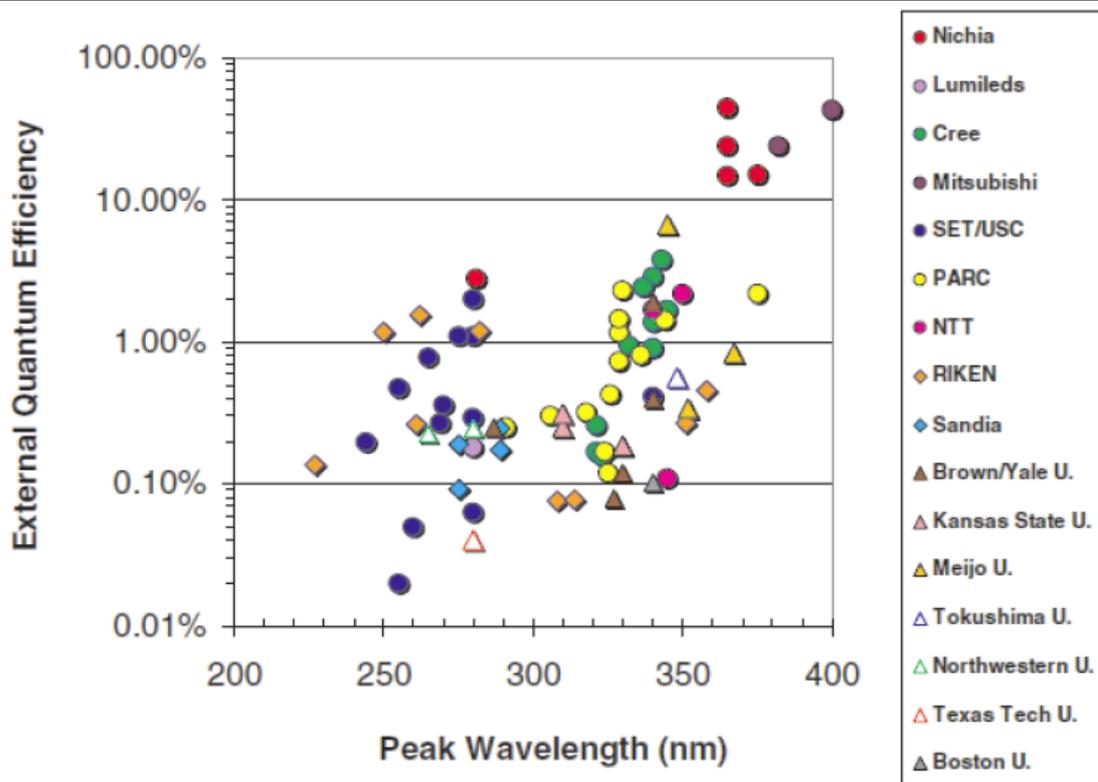
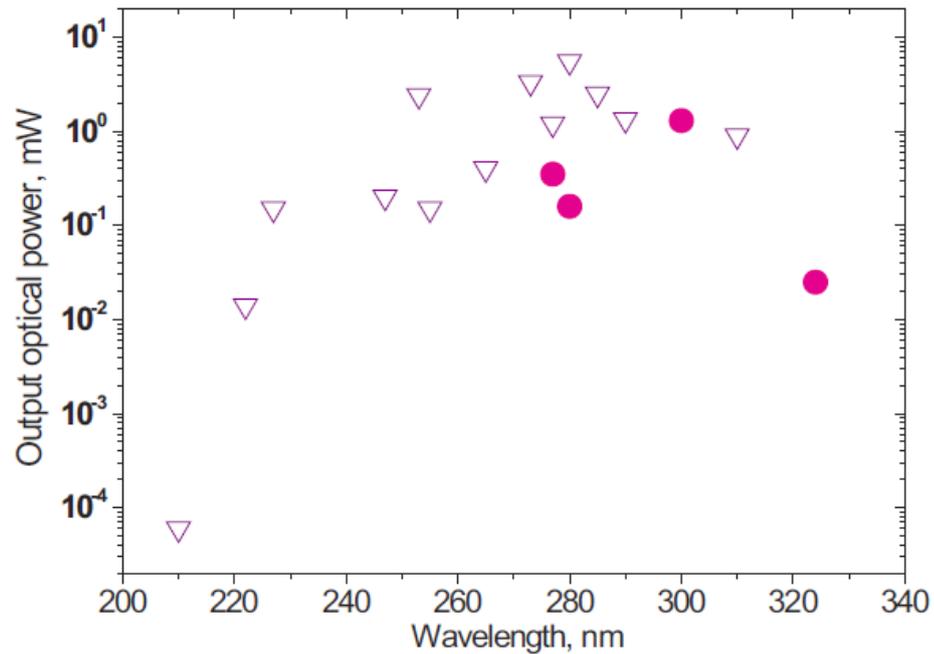


Рисунок 1.23. а- Диаграмма, показывающая лучшие результаты на 2011г. по выходной мощности УФ СД, выращенных ГФЭ МО (∇) и МПЭ (\bullet). (b) – Диаграмма лучших значений квантовой эффективности УФ-СД, полученные различными технологиями. [46*]

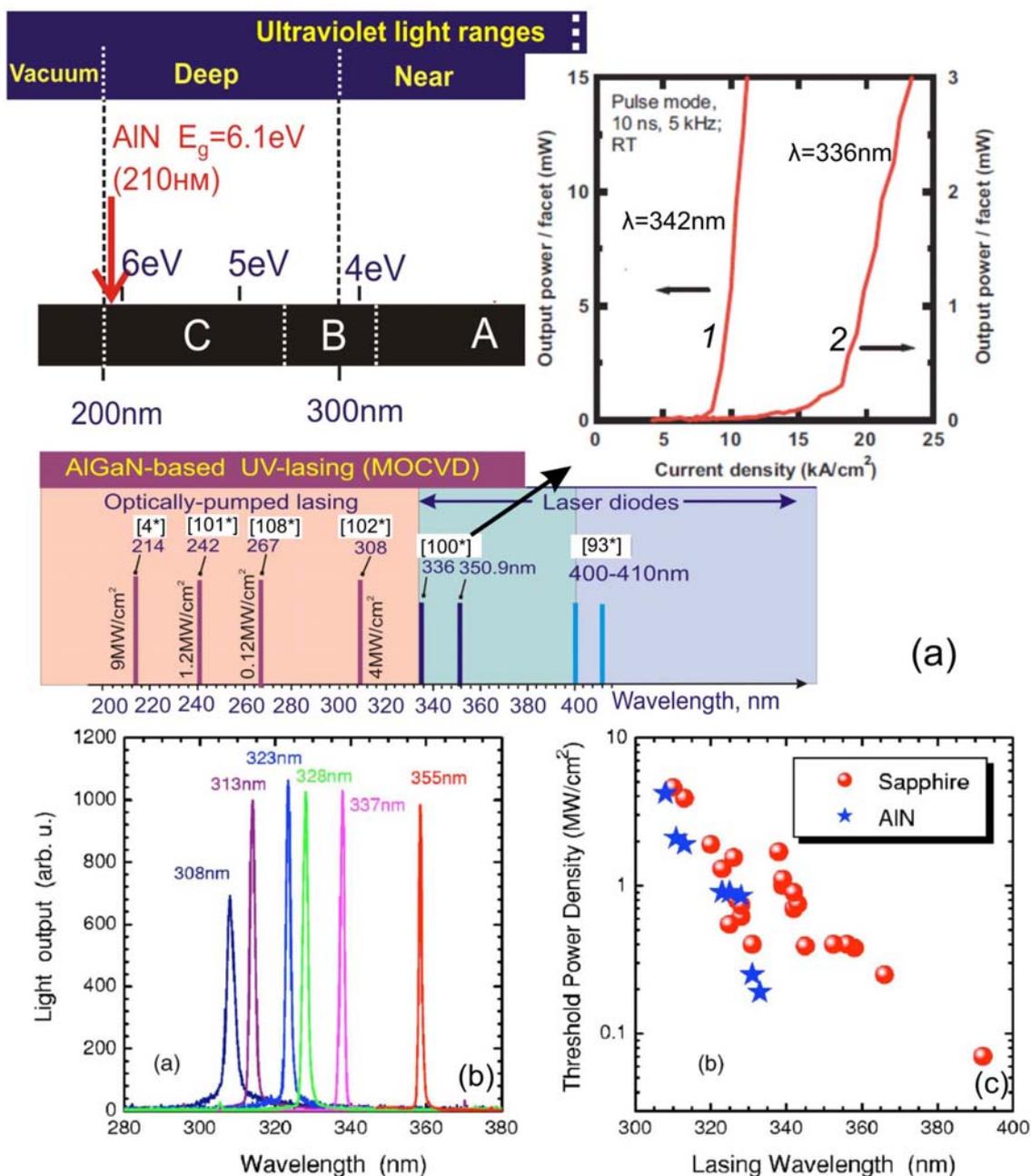


Рисунок 1.24 (а) Лучшие результаты по УФ лазерной генерации с помощью, выращенными различными технологиями (ГФЭ МО-[100], МПЭ ПА-[92*]. На вставке показана зависимость выходной мощности от тока накачки лучших в мире УФ-ЛД с длиной волны излучения 342(1) и 336(2) нм, продемонстрированных фирмой *Hamamatsu* в 2009г. [133*]. Спектры лазерного излучения, полученные при оптическом возбуждении МКЯ структур на основе AlGaN (b) и зависимости пороговой оптической плотности мощности возбуждения от длины волны лазерного излучения (c) [135*].

1.5 Выводы по обзору и постановка задач

Таким образом, кинетика роста соединений InGaN и AlGaN имеет общие черты - элемент с меньшим равновесным давлением (Ga и Al, соответственно) имеет единичный коэффициент встраивания, а все температурные и стехиометрические зависимости определяются элементом с большим давлением (In и Ga, соответственно). При этом для достижения атомарно-гладкой поверхности необходимо, как и в других соединениях A^3N , применение Me-обогащенных условий роста, что связывалось с формированием на поверхности адслоев из атомов с большим равновесным давлением и обеспечивающим повышенную поверхностную подвижность.

Сопоставление МПЭ ПА с другими технологиями показывает, что данный метод имеет следующие достоинства:

- низкие температуры эпитаксиального роста (для InGaN до $\leq 500^\circ\text{C}$) и независимость генерации активного азота от температуры подложки;
- широкие возможности диагностики эпитаксиального роста с контролем морфологии поверхности и релаксации упругих напряжений на атомарном уровне с помощью ДОБЭ и оптической рефлектометрии;
- возможности мгновенных переключений молекулярных пучков атомов третьей группы и активированного азота;
- возможность управления поверхностной подвижностью адатомов как температурой подложки, так и изменением стехиометрических условий;
- исключение паразитных газофазных реакций между Al-содержащими прекурсорами и аммиаком, которые приводят к дефектообразованию в слоях AlGaN, выращенных газофазными технологиями;

К недостаткам МПЭ ПА можно отнести:

- ограничение максимальных температур эпитаксиального роста (для InGaN $\sim 660^\circ\text{C}$) и связанные с этим проблемы снижения плотности прорастающих дислокаций;
- отсутствие промышленных установок МПЭ ПА для массового производства приборных структур.

2 Технические и методологические аспекты технологии МПЭ ПА широкозонных соединений III-N

2.1 Общее описание установки Compact21T (RIBER SA)

В настоящей работе использовалась современная установка молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией (МПЭ ПА) COMPACT 21T с серийным (порядковым) номером №6, которая была произведена в 2004г. фирмой *Riber SA* (Франция) и до сих пор остается базовой установкой этой фирмы. В установках Compact-21 подложка находится в положении «лицевая сторона вниз», как показано на рисунке 2.1, и, следовательно, используется нижняя геометрия радиального расположения эффузионных источников с направлением пучков «снизу вверх».

Данная геометрия обеспечивает сравнительно «легкую» передачу подложек из камеры в камеру без вращательных и поворотных движений. Подобный дизайн и основные конструкторские решения используются в большинстве других установок ведущих мировых фирм (*Veeco, SVT, USA, ULVAC Japan, DCA, Finland etc.*), а также в последних российских установках МПЭ, выпускаемых фирмой ЗАО «Научно-технологическое оборудование» (НТО).

Сверхвысокий вакуум в ростовой камере с предельным давлением $\sim 10^{-11}$ Торр обеспечивался комбинированным ионно-сублимационным насосом PEG 1000 S (*Varian, USA*) с производительностью $400/1000 \text{ л}\cdot\text{с}^{-1}$ для ионной/сублимационной откачки, а также сверхвысоковакуумным турбомолекулярным насосом STP-2203AC (*BOC Edwards, UK*) с производительностью $2000 \text{ л}\cdot\text{с}^{-1}$. Остаточная атмосфера в ростовой камере контролировалась масс-спектрометром HAL 2 Series фирмы *Hiden Analytical, UK*.

Потоки ростовых элементов Ga, In, (Al) обеспечивались эффузионными источниками ABN-60DF с объемом р-BN тиглей 60 см^3 и имеющих двойную (одиночную) зоны нагрева, обеспечиваемого с помощью ленточных танталовых нагревателей. Для легирующих примесей Si и Mg использовались одиночные эффузионные ячейки ABN135L с р-BN тиглями с объемом 28 см^3 . Максимальная температура нагрева тиглей 1300°C . Кроме того, в работе использовались отечественные эффузионные источники Ga и Al производства ЗАО НТО.

Эквивалентные давления потоков измерялись ионным датчиком Байярда-Альперта JBA 307 S0 с диапазоном измерений от 10^{-3} до 10^{-9} Торр.

Для плазменной активации азота применялся специально разработанный источник HD25 фирмы *Oxford Appl. Research, UK*, в котором возбуждался высокочастотный (ВЧ) индуктивно-связанный азотный разряд с мощностью 100-600Вт. При рабочем расходе азота через источник до $1-10 \text{ нсм}^3 \text{ мин}^{-1} (\text{sccm})$ давление в ростовой камере изменялось в пределах $(0.6-6) \cdot 10^{-5}$ Торр, что обеспечивалось турбомолекулярным насосом.

Установка оснащена различными системами контроля эпитаксиального роста. Во-первых, для измерений эквивалентных давлений элементов III группы использовался подвижный датчик Байярда-Альперта. Во вторых, для *in situ* контроля роста на атомарном уровне использовалась система наблюдения за дифракцией отраженных быстрых электронов (ДОБЭ) RH 30 с максимальной энергией пучка 30 кВ производства фирмы *Staeb Instrumente, Germany*. Наблюдаемые картины ДОБЭ фиксировались CCD-камерой *VEC-535 (ООО ЭВС)* с разрешением 5Мпкс(2592×1944), чувствительностью $\sim 1 \text{ лк}$ и возможностью передачи сигнала в компьютер по протоколу USB2.0. Кроме того, для *in situ* контроля скорости роста, состава тройных соединений и морфологии поверхности на микроуровне используется самодельная система лазерной рефлектометрии (ЛР). В эту систему входит полупроводниковый лазер с длиной волны 532 нм или 660 нм и выходной мощностью ~ 20 мВт, излучение которого направляется на поверхность растущего слоя под небольшим углом ($< 3^\circ$) и затем измеряется с помощью CCD-камеры *VEC-135* с разрешением 1Мпкс и передачей сигнала по интерфейсу USB2.0, как показано на рисунке 2.1. И, наконец, для контроля температуры подложки использовался ИК-пирометр M680 фирмы *Mikron, USA* с минимальной измеряемой температурой $T_S = 450^\circ\text{C}$.

На рисунке 2.2 приводится схема вакуумной системы установки, которая кроме основной ростовой камеры оснащена камерой загрузки образцов с турбомолекулярным насосом *Varian Turbo V 70*, а также промежуточной (буферной) камерой с отдельным постом для предварительного отжига подложек с максимальной температурой 300°C . Последняя камера оснащена лишь комбинированным ионно-сублимационным насосом *PEG 1000 S*. Все камеры

соединены между собой через сверхвысоковакуумные затворы с ручным приводом, а турбомолекулярный насос ростовой камеры имеет пневматически управляемый затвор, который автоматически закрывается либо при превышении давления в ростовой камере, либо при отказе турбины.

В целом, с начала эксплуатации установки в 2004г, было проведено свыше 700 ростовых процессов. В течение этого времени не было существенных претензий к стабильности работы эффузионных источников элементов третьей группы и плазменного источника активированного азота. Отсутствовали серьезные проблемы с узлами и механизмами передачи и вращения подложки, блоками управления заслонками, ионно-разрядными и форвакуумными насосами, датчиками давления и блокирующими аварийными датчиками в условиях практически непрерывной круглосуточной эксплуатации и при неоднократных аварийных отключениях электрического питания установки и водяного охлаждения. Надежно проявила себя система автоматического контроля и управления работой установки на основе программы *Crystal 5.50 (Riber CA)*.

Вместе с тем, необходимо отметить выход из строя без видимых причин турбомолекулярного насоса *VH2000T* фирмы *Varian* после 17000 часов эксплуатации (при заявленном сроке службе 100000), что потребовало его замены на насос *STP2203AC* с аналогичными характеристиками фирмы *BOC Edwards-50*. Некоторые проблемы были связаны с нагревателем сапфировой подложки, который не обеспечивал необходимые для III-N соединений высокие температуры отжига и роста ($T_s > 800^\circ\text{C}$).

Из вышесказанного следует, что основные параметры установки Compact 21T соответствуют основным требованиям современной технологии МПЭ ПА.

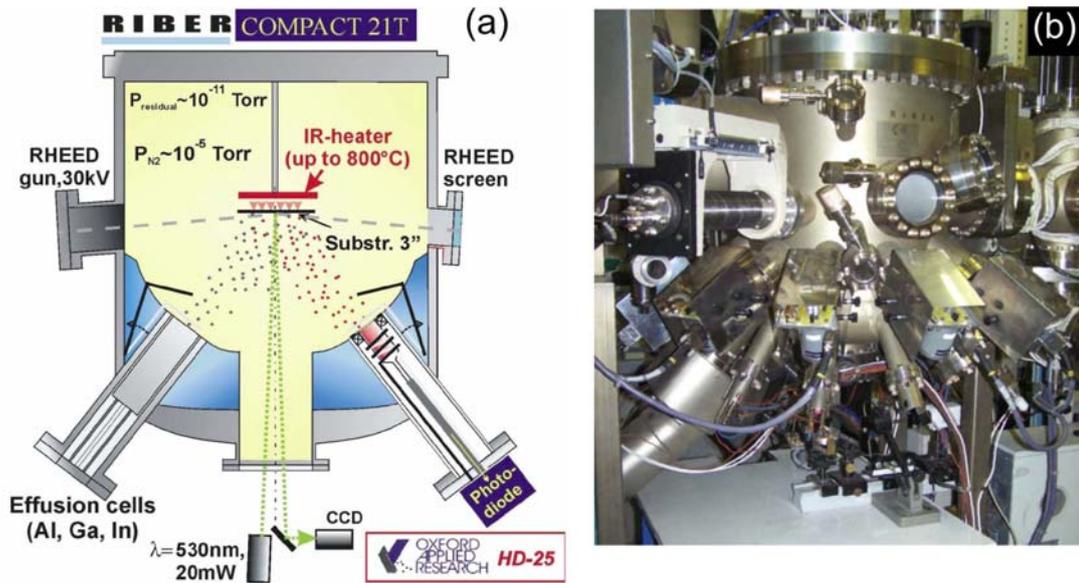


Рисунок 2.1 Схема (a) и внешний вид (b) ростовой камеры установки Compact 21T.

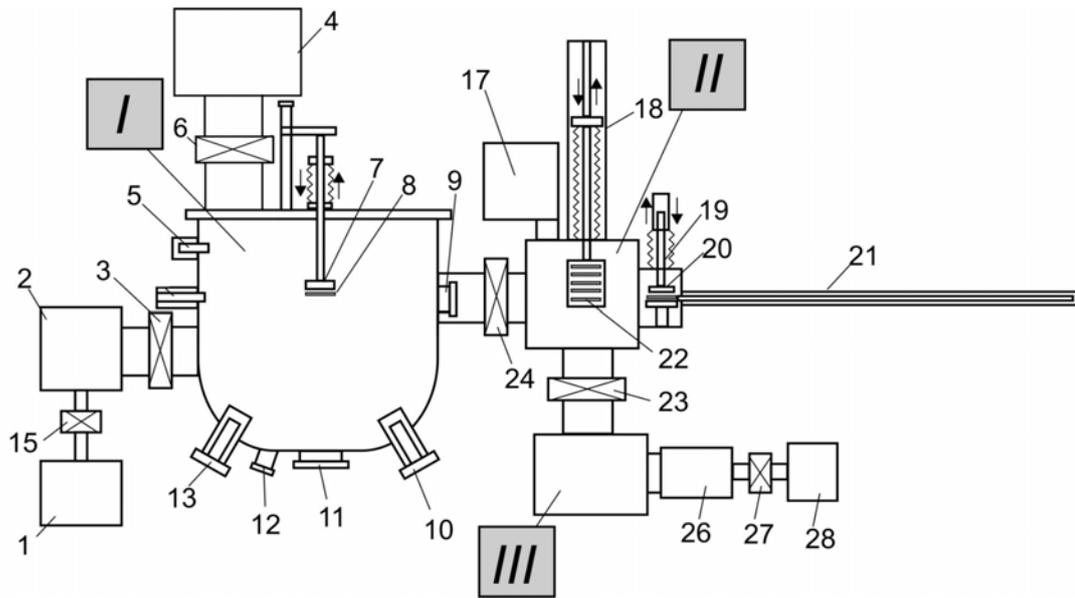


Рисунок 2.2 Блок-схема вакуумной системы установки Compact21T: **I**-ростовая камера, включающая 1-форвакуумный насос, 2-турбомолекулярный насос, 4-магнетронный насос, 5-датчик вакуума, 7-нагреватель подложки, 8-подложкодержатель, 9- боковое окно, 11-нижнее окно, 10,12,13-эффузионные и плазменный источники; **II**-буферная камера, включающая 17-магнетронный насос, 22-кассета для 8 подложкодержателей, 18-сильфонная передача, 19,20 пост предварительного отжига подложки, **III**- загрузочная камера, 26- турбомолекулярный насос, 28-форвакуумный насос, 3,15-пневматические затворы с аварийными датчиками на отказ турбины и превышение давления в ростовой камере, 24,23,27 –затворы с ручным приводом.

2.2 Подготовка установки Compact 21T для МПЭ ПА соединений III-N

2.2.1 Калибровка системы нагрева подложки

Высокотемпературный нагреватель-манипулятор PSCT является критическим элементом любой установки МПЭ, поскольку он обеспечивает необходимые высокие температуры эпитаксиального роста (в принципе, желательно до $T_S \sim 900^\circ\text{C}$). В установке Compact21T используется ленточный танталовый нагреватель, закрепленный между двумя пластинами пиролитического нитрида бора (p-BN). Его основными контролируемыми параметрами являются вольт-амперная характеристика, температура W-Re термопары (T_{tc}), спай которой находится между верхней пластиной p-BN и подложкой, а также измеряемые пирометром Mikron M680 значения температуры (T_S) сплошного молибденового подложкодержателя и различных подложек. В качестве последних использовались, как правило, c-Al₂O₃ с напыленным на заднюю шлифованную поверхность слоем Ti толщиной 0.2 мкм с эмиссионной постоянной 0.8.

Рисунок 2.3а демонстрирует удовлетворительную стабильность вольт-амперных характеристик нагревателя в течение нескольких дней-месяцев. Однако за семь лет эксплуатации сопротивление нагревателя выросло от 2.5 до 3.6 Ом. Максимальное значение силы тока через нагреватель составляло 16 А, при которой значение электрической мощности составляло ~640 Вт. Как показано на рисунке 2.3б, при этом температура подложки составила $T_S=850^\circ\text{C}$ и $T_{tc}=1100^\circ$. В настоящей работе при оценках температуры роста (T_S) всегда используется первое значение.

На рисунке 2.4 приводятся результаты пирометрических измерений распределения температуры по поверхности 2-х дюймовой подложки и ее одной четвертой части. В первом случае температура снижается к краю подложки на $\Delta T_S = 10\text{-}15^\circ\text{C}$, а в случае нецелой подложки возрастает в этом же направлении примерно на $\Delta T_S = 20\text{-}30^\circ\text{C}$. Максимальные значения температуры в центре 2" и 1/4 2" подложек составили при максимальном сопротивлении нагревателя ~850°C и 880°C.

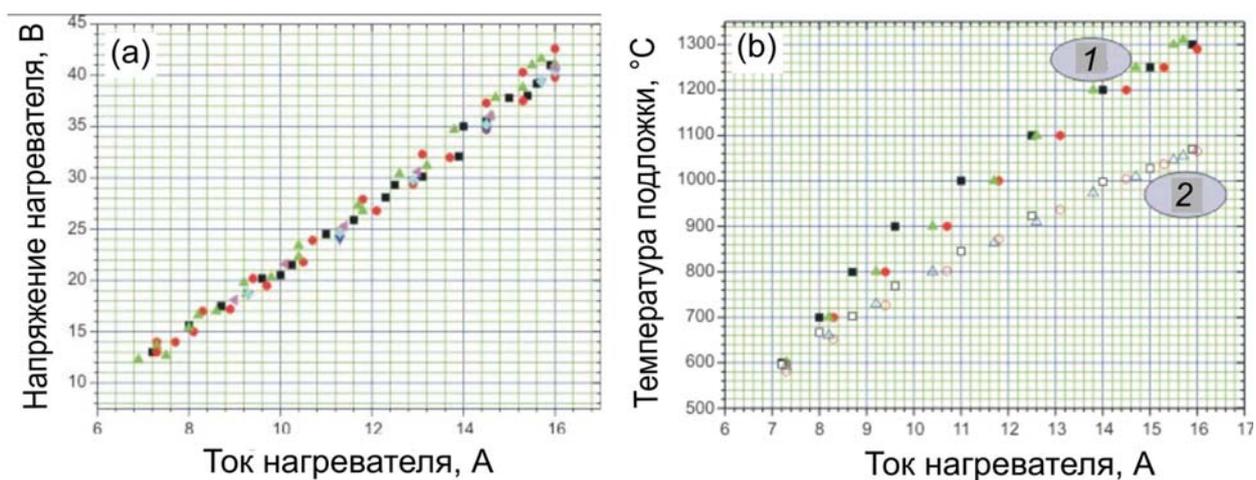


Рисунок 2.3 (а) - Вольт-амперные характеристики нагревателя подложки PSCT в первый год эксплуатации. (b) - температуры сплошного подложкодержателя в зависимости от силы тока через нагреватель (1-показания термопары (T_{tc}), 2-показания пирометра(T_S)).

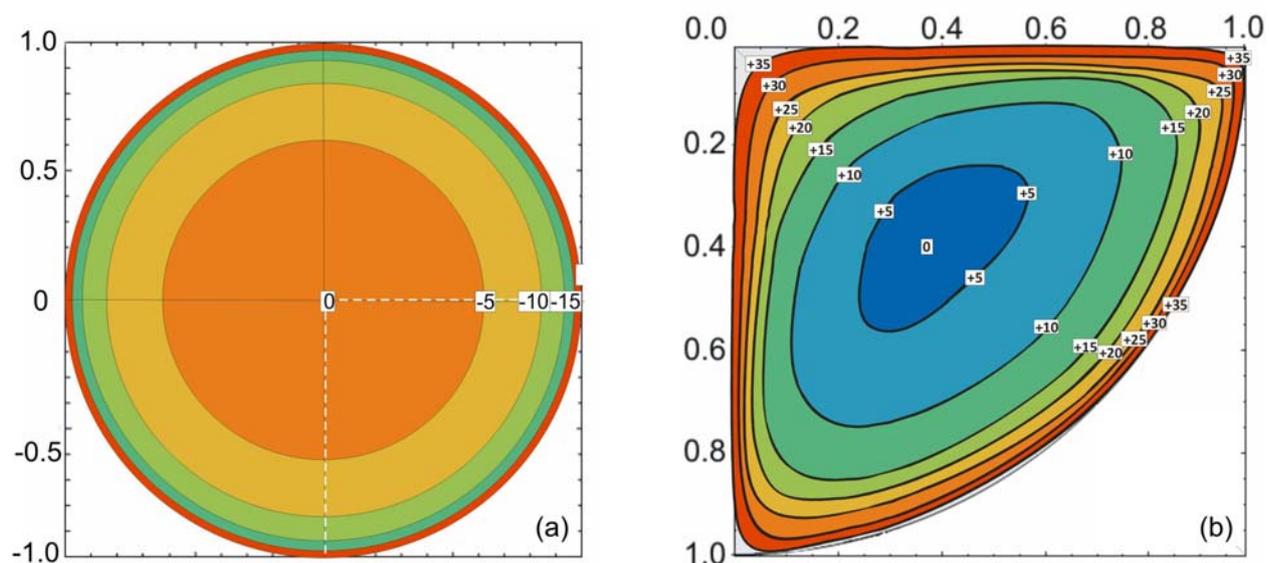


Рисунок 2.4 Распределение температуры по поверхности целой (а) и $\frac{1}{4}$ 2'' подложки $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ (b).

2.2.2 Калибровка потоков молекулярных пучков элементов третьей группы из эффузионных источников Кнудсена

В процессе МПЭ ПА широкозонных нитридных соединений III-N для создания молекулярных пучков атомов третьей группы (Al,Ga,In), как правило, используются стандартные эффузионные источники Кнудсена с резистивным нагревом высокотемпературных р-VN тиглей, в которые помещены металлы. Непрерывный контроль температур тиглей с помощью W-Re термопары с точностью $<1^{\circ}\text{C}$ позволяет точно регулировать выходные потоки этих элементов ($F_{III}=F_{Al}, F_{Ga}, F_{In}$ – потоки Al,Ga,N, соответственно) с помощью программного управления силой тока через нагреватель. При достаточном нагреве ($800-1200^{\circ}\text{C}$) эти источники формируют эффузионные пучки, которые обеспечивают необходимые скорости роста III-N соединений ($0.1-1 \text{ MC/c}$).

Необходимо отметить также существенное достоинство МПЭ ПА, как отсутствие поверхностной диффузии Al из Al-источника по поверхности р-VN тигля, что является серьезной проблемой в технологии МПЭ с использованием аммиака, в которой данный эффект приводит к закорачиванию элементов источника и требует разработки для них специальных конструкций. В настоящей работе использовался стандартный эффузионный источник Al с одним нагревателем и с так называемым «холодным» выходом. Для испарения Ga(In) использовались источники с двумя нагревателями, и температуры вторых нагревателей, расположенных у выходной апертуры, на $50(0)^{\circ}\text{C}$ превышали температуры основных нагревателей, определявших значения потоков Ga, In.

Контроль потоков F_{III} осуществлялся как с помощью измерений эквивалентных давлений (*BEF- Beam Equivalent Pressure*) каждого из пучков Al,Ga,In датчиком типа Байярда-Альперта, так и путем *in situ* измерений скорости роста методом лазерной рефлектометрии (ЛР) нитридных соединений этих металлов в азот-обогащенных условиях при относительно низких температурах полужки, при которых скорость их роста определяется только потоками атомов третьей группы, а скорость их десорбции пренебрежимо мала. В случае роста InN это выполняется при $T_S < 470^{\circ}\text{C}$, а в случае GaN(AlN) $T_S < 690(800)^{\circ}\text{C}$. Таким образом потоки с помощью единиц измерений выражались в единицах измерений Торр и MC/c.

Определение скорости роста слоев соединений III-N с помощью ЛР основано на измерениях периода интерференционных осцилляций во время роста слоев с показателями преломления, отличающимися от показателя преломления подложки (для $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ при длине волны 500-600 нм он принимался равным $n_s=1.77$). На рисунке 2.5 приводятся зависимости полупериодов колебаний от скорости роста (v_g), которые при известном показателе преломления (о его нахождении будет сказано ниже) определялись с помощью простого выражения

$$T=\lambda/(2n \cdot v_g). \quad (2.1)$$

На рисунке 2.6 демонстрируются рефлектограммы, снятые во время роста гетероструктуры $\text{InN}/\text{GaN}/c\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($n_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{660} = 1.77$), РЭМ-изображение которой приводится на рисунке 2.6а. На рисунке 2.6б, соответствующем росту GaN наблюдаются осцилляции с постоянной амплитудой и периодом, что позволило с помощью (2.1) и известной скорости роста слоя уточнить значение коэффициента преломления GaN ($n_{\text{GaN}}^{660} = 2.38 \pm 0.01$). Аналогично был прокалиброван рост AlN, для которого значение показателя преломления составило $n_{\text{AlN}}=2.05$. Отметим, что эти данные соответствует данным других авторов [138*]. Во время роста InN, наблюдалась рефлектограмма, показанная на рисунке 2.6с, из периода которой также можно было оценить скорость роста InN v и его показатель преломления ($n_{\text{InN}}^{660} = 2.70$). Применение ЛР для *in situ* определения коэффициента поглощения InN и оценки морфологии слоев будет более подробно разобрано в главе 4.

В работе также был развит подход к определению скорости роста и содержания In(Al) в тройных соединениях $Y_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($Y=\text{In,Al}$) с помощью ЛР в приближении линейного изменения показателя преломления тройного соединения (n_x) для этих тройных соединений. Хотя для $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ слоев это приближение, по-видимому, выполняется лишь в диапазоне $x=0\text{-}0.35$ (рисунок 1.15), но его использование оправдано тем, что большинство исследовавшихся слоев выращивалось именно в этом диапазоне. Для AlGaN слоев возможная ошибка в определении скорости роста, связанная с нарушением линейного закона изменения показателя преломления, не превышает нескольких процентов. Таким образом, для показателя преломления $Y_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ можно записать

$$n_x=n_{YN} \cdot x+n_{\text{GaN}}(1-x). \quad (2.2)$$

Учитывая, что скорость роста этого соединения определяется наблюдаемым периодом колебаний T

$$V_{YxGa1-xN} = v_{YN}/x = \lambda/(2n_x T), \quad (2.3)$$

можно получить выражение для определения содержания Y :

$$x = 2 \cdot T \cdot v_{YN} \cdot n_{YN} / (\lambda + 2T \cdot v_{YN} (n_{GaN} - n_{YN})). \quad (2.4)$$

Таким образом с помощью метода ЛР становится возможным определять *in situ* состав растущих тройных соединений. На рисунке 2.7 иллюстрируется показание ЛР при росте гетероструктуры $In_xGa_{1-x}N/GaN/c-Al_2O_3$ с содержанием In $x=0.3$.

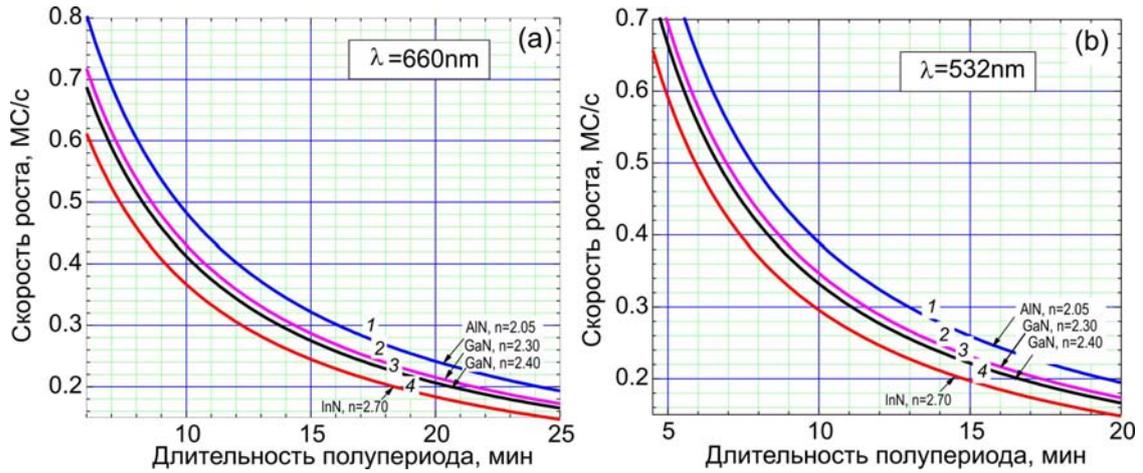


Рисунок 2.5 Расчетные зависимости полупериодов осцилляций ЛР для лазеров с $\lambda=660\text{nm}$ (a) и $\lambda=532\text{nm}$ (b) во время роста III-N слоев со следующими показателями преломления : 1- $n_{\text{AlN}}=2.05$, 2- $n_{\text{GaN}}=2.30$, 3- $n_{\text{GaN}}=2.40$, 4- $n_{\text{InN}}=2.70$.

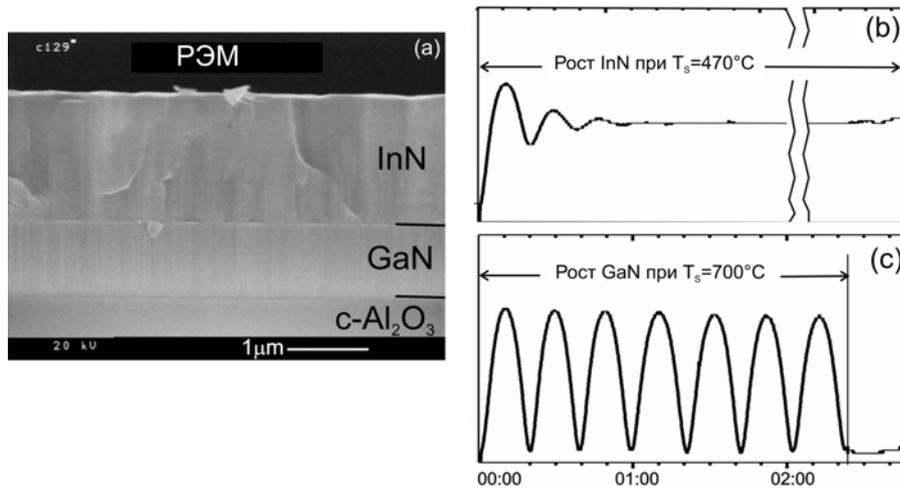


Рисунок 2.6 РЭМ изображение (a) и рефлектограммы во время роста слоев InN (b) и GaN (c) в гетероструктуре InN/GaN/c-Al₂O₃.

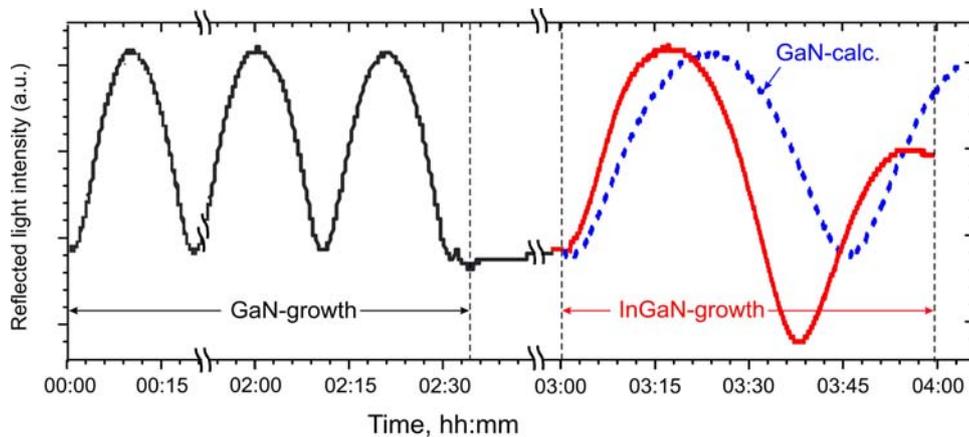


Рисунок 2.7 Рефлектограмма во время роста гетероструктуры In_xGa_{1-x}N/GaN ($x\sim 0.3$).

2.2.3 Расчет рабочих параметров плазменного активатора азота HD-25

Установка МПЭ *COMPACT-21*, выпускаемая фирмой *Riber*, позволяет реализовывать различные методы получения химически активного азота – как в результате высокотемпературного крекинга аммиака, так и активации молекулярного азота в газоразрядной плазме, возбуждаемой в специально сконструированных плазменных источниках, которые размещаются в стандартных каналах источников установок МПЭ ПА (с внутренним диаметром ~60 мм). В настоящей работе использовался только второй способ с помощью источника HD25 (*Oxford Appl. Res., UK*), который относится к классу источников с высокочастотным (13.56 МГц) индуктивным разрядом, схема и фото которого представлена на рисунке 2.8. Взаимодействие высокоэнергетичных частиц плазмы (главным образом электронов) с молекулами азота приводит к возбуждению последних в метастабильные состояния или диссоциации на нейтральные, атомы. Разрядная камера из пирозлектрического BN представляет собой замкнутую полость, в которой необходимые для возбуждения и поддержания плазмы относительно высокие давления (>0.1 Торр) обеспечиваются специальной сменной апертурной диафрагмой, установленной на выходе источника.

Образовавшиеся нейтральные частицы азота химически активны и способны эффективно проникать через апертурную диафрагму из разрядной зоны в камеру роста. Необходимо также учитывать, что часть электрон-молекулярных столкновений являются ионизирующими, и в их результате образуются молекулярные и атомарные ионы. Однако константы скоростей этих реакций, по крайней мере, меньше констант реакций с сохранением нейтральности частиц, и, кроме того, распространение заряженных частиц из разрядной камеры через диафрагму ограничено. Поэтому выходной пучок источника состоит в основном из нейтральных, химически активных молекул и атомов азота, которые будут подробнее рассматриваться в главе 3.

Из конструктивных особенностей использовавшегося источника необходимо отметить, что модель HD25 разработана в 2001г. на основе многолетнего опыта фирмы *Oxford Applied Research* в изготовлении ВЧ атомарных источников различных газов в условиях сверхвысокого вакуума для научных целей. В состав источника входит эффективный автоматизированный согласователь ВЧ

генератора с плазмой, который исключает потери мощности при высоких значениях входной мощности и автоматическое поддержание нулевой отраженной мощности.

В ходе проведения работы необходимо было определить рабочие параметры источника для получения регулируемого пучка активированного азота. В первую очередь рассчитывались параметры апертурной диафрагмы, обеспечивающей ограниченную вакуумную проводимость между ростовой и разрядными камерами и, следовательно, определяющую необходимый перепад давлений. Эти расчеты приводятся ниже.

Значения допустимого расхода азота (q_m) при давлении в ростовой камере, ограниченном условием молекулярного течения, $P_{growth} < 5 \cdot 10^{-5}$ Торр определялись эффективной скоростью откачки вакуумной системы установки $S_{pump} = 2000$ л/с и рассчитывались через соотношение

$$q_{max} = S_{pump} \cdot P_{growth}^{max} \quad (2.5)$$

Перепад давлений между ростовой и разрядной камерой активатора ($\Delta P = P_{disch} - P_{growth} \cong P_{disch}$), где P_{disch} – давление в разрядной камере источника) определялся вакуумной проводимостью между этими камерами (G) и рассчитывался согласно

$$\Delta P = P_{disch} = \frac{S_{pump} \cdot P_{growth}}{G} \quad (2.6)$$

Значения вакуумной проводимости, определявшиеся, прежде всего, параметрами апертурной диафрагмы, рассчитывались путем последовательных приближений с учетом различных режимов течения азота в вакуумной системе “ростовая камера-апертура-источник”, которая рассматривалась как последовательно/параллельный трубопровод сложного цилиндрического сечения согласно [139*,140*]. В случае использовавшейся апертуры с 185 отверстиями диаметром 0.3мм вакуумная проводимость составила 0.2 л/с.

На рисунке 2.9 приводятся зависимость между давлениями в разрядной и ростовой камерами и зависимость последней величины от расхода азота при использовании данной апертурной диафрагмы. Из этих зависимостей следует, что необходимые для возбуждения ВЧИ-разряда в т.н. «яркой» моде значения

давлений в разрядной камере 0.1-1 Торр обеспечиваются при расходах азота 1.5-7 нсм³мин⁻¹, что подтверждалось экспериментально.

Испытания источника подтвердили устойчивую работу источника HD-25 в широком диапазоне изменения параметров разряда- его ВЧ-мощности, изменявшейся в диапазоне 100-200 Вт и расхода азота, значения которого могли варьироваться в пределах от 1 до ~5 нсм³мин⁻¹. Во время этих испытаний с помощью фотодиода, установленного на заднем окне источника, измерялась интенсивность свечения плазмы в разряде, которая зависела от параметров разряда как показано на рисунке 2.10. Следует отметить, что во всем диапазоне изменений параметров интенсивность свечения разряда линейно зависела от мощности разряда и сложным образом изменялась при варьировании расхода азота. Анализ этих зависимостей будет проведен в следующей 3 главе.

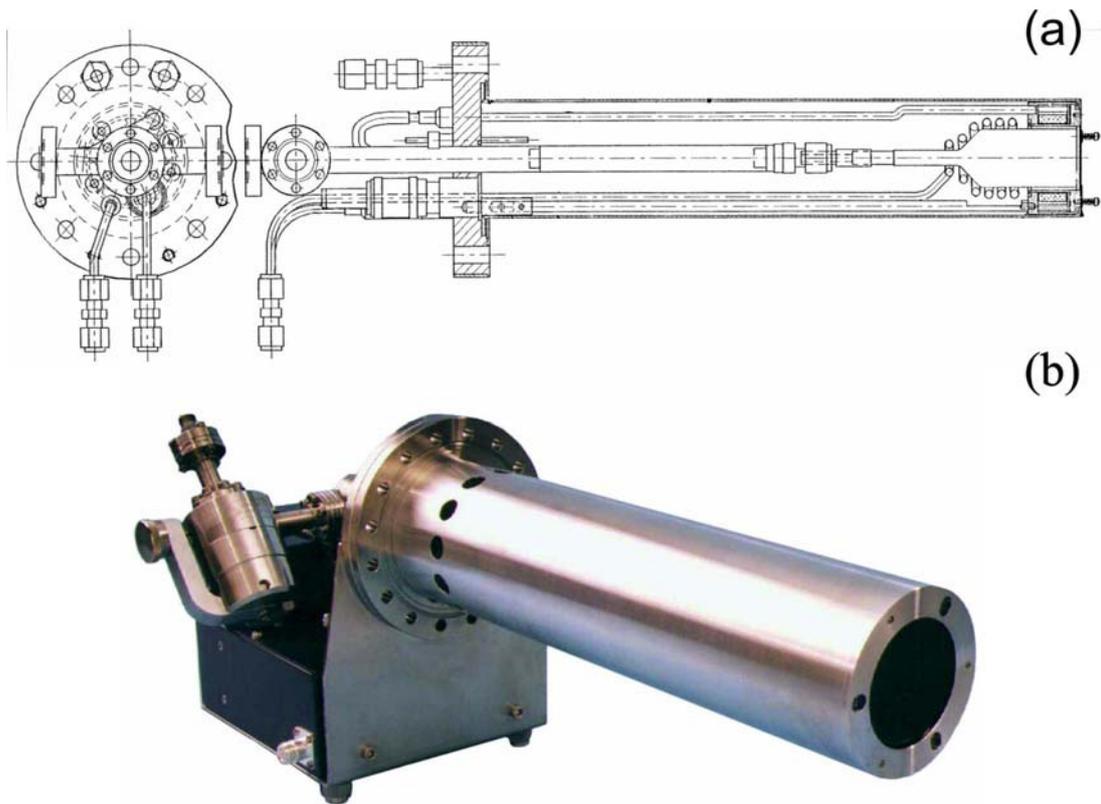


Рисунок 2.8 - Схема (a) и фото (b) плазменного источника активированного азота HD25 (Oxford Appl.Res.) с высокочастотным индуктивным разрядом.

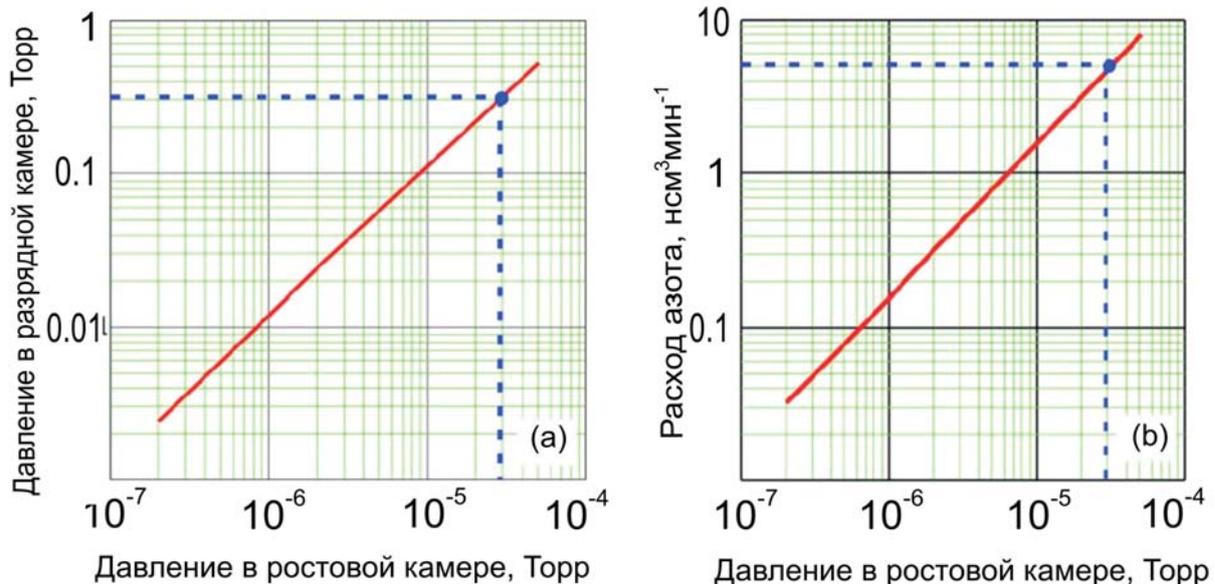


Рисунок 2.9 - (a)- Взаимосвязь давлений в разрядной и ростовой камерах. (b)- Зависимость между расходом азота и давлением азота в ростовой камере. На зависимостях пунктирными линиями указаны рабочие параметры источника.

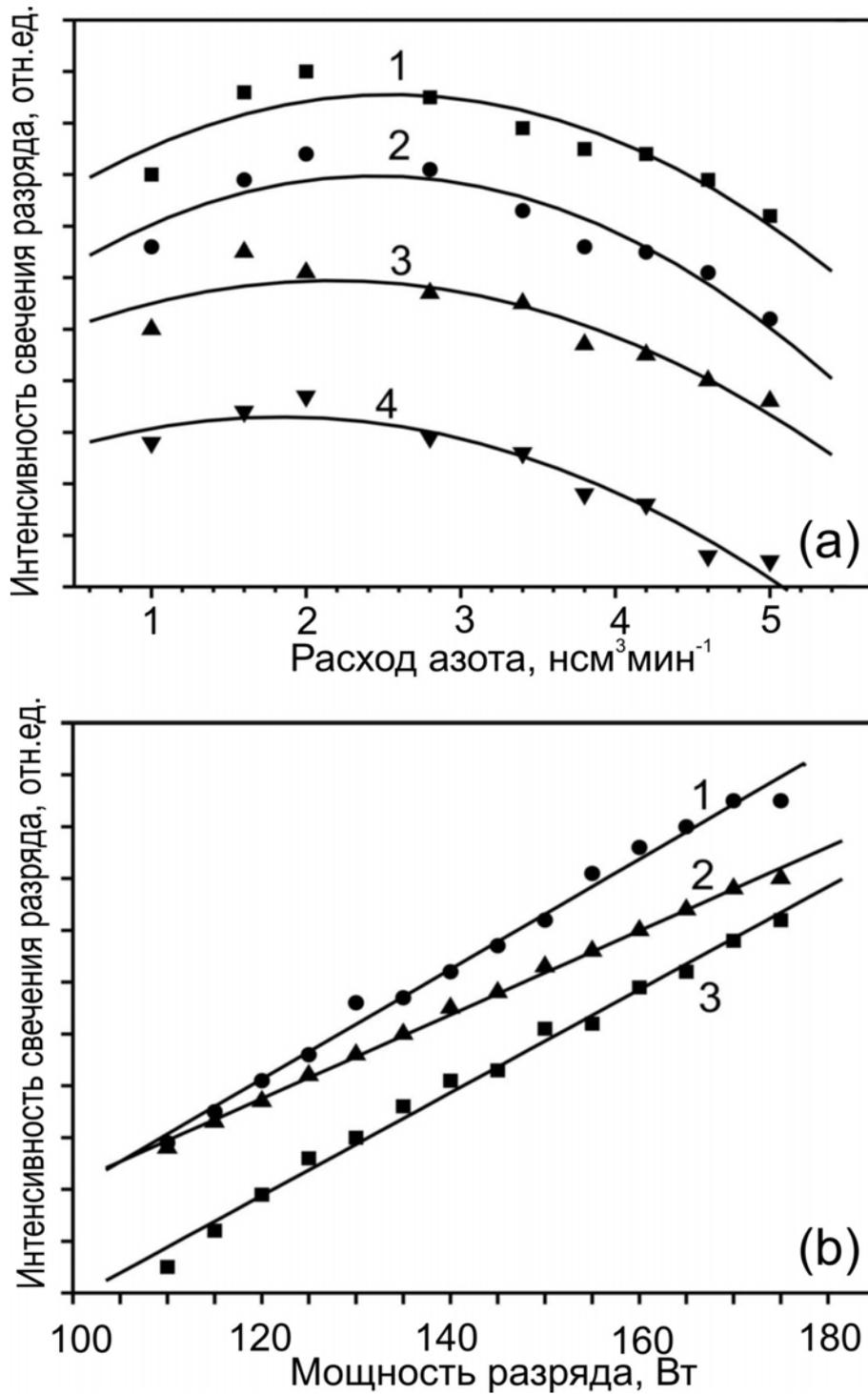


Рисунок 2.10 Зависимости интенсивности свечения плазмы источника HD 25 от (а) расхода азота при различных значениях ВЧ-мощности: кривая 1 – $Q=300$ Вт, кривая 2 – $Q=260$ Вт, кривая 3 – $Q=220$ Вт, кривая 4 – $Q=170$ Вт; (б) ВЧ-мощности при различном расходе азота: прямая 1 – $q_{N_2}=3$ нсм³/мин, прямая 2 – $q_{N_2}=1$ нсм³/мин, прямая 3 – $q_{N_2}=5$ нсм³/мин.

2.4 Основные аналитические методы исследования свойств слоев III-N и гетероструктур на их основе

В настоящей работе для исследований структурных, оптических и электрофизических свойств соединений III-N и их ГС использовался широкий парк аналитического оборудования. Для характеристики морфологии поверхности и оценок толщин слоев структур использовались растровый электронный и атомно-силовой микроскопы (РЭМ и АСМ, соответственно). Для более тщательных исследований структурных свойств использовался просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) в сочетании с двух- и трехкристальной рентгеновской дифрактометрией (РД), измерениями спектров катодолуминесценции (КЛ) и измерениями состава слоев методом возбуждения характеристического рентгеновского излучения электронным пучком. Для определения составов тройных твердых растворов использовалась также спектроскопия комбинационного рассеяния (КР).

Для оптической характеристики образцов использовались измерения спектров фотолюминесценции (ФЛ), в том числе и с временным разрешением (ФЛВР), а также спектры возбуждения ФЛ (ВФЛ), оптического отражения (ОО) и пропускания (ОП) с различными постоянными и импульсными источниками возбуждения.

Концентрация электрически активных примесей определялась из C - V измерений на Hg-барьерах Шоттки. С помощью холловских измерений (ХИ) в широком диапазоне магнитных полей и температур определялись концентрация носителей и их подвижность, а также исследовались гальваномагнитные эффекты. Для определения концентрационных профилей примесей использовалась вторичная ионная масс-спектрометрия (ВИМС). Конкретные типы оборудования и условия экспериментов будут описываться в разделах, посвященных изучению свойств образцов.

2.5. Основные посторостовые технологии создания приборных гетероструктур

Для измерений вольт-амперных характеристик (ВАХ) и спектров электролюминесценции приборных гетероструктур с p-n переходами использовались посторостовые технологии формирования меза-структур и напыления металлических контактов.

Меза-структуры формировались с помощью оптической контактной литографии и реактивного ионно-плазменного травления (РИПТ) на установке RDE-300, *Alcatel* с ВЧ(13.56МГц) емкостным разрядом в смеси хлор-содержащих газов с параметрами, обеспечившими скорости травления III-N соединений ~ 50 нм/мин.

Для создания омических контактов к слоям $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}:\text{Si}(x=0-0.7)$ с *n*-проводимостью использовались многослойные структуры $\text{Ti}(20\text{нм})/\text{Al}(100\text{нм})/\text{Ti}(60\text{нм})/\text{Au}(100\text{нм})$, которые отжигались в N_2 в течение 2 минут. Для омических контактов к слоям p-типа $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}:\text{Mg}(x=0-0.15)$ использовалась двухслойная структура $\text{Ni}(20\text{нм})/\text{Ag}(200\text{нм})$. Все контакты напылялись с помощью установки с электронно-лучевым испарением с предельным остаточным давлением $\sim 10^{-7}$ Торр. Все металлические контакты были сформированы техникой взрывной литографии, что накладывало некоторые ограничения на температуру пластины в процессе осаждения, которая составляла 170°C .

При исследованиях фотоэмиссионных свойств гетероструктур $\text{AlGaN}:\text{Mg}/\text{AlN}/\text{c-Al}_2\text{O}_3$ выращенные образцы переносились через воздух в вакуумную камеру установки с предельным давлением $5 \cdot 10^{-11}$ Торр, где они отжигались в вакууме и затем производилась их активировка цезием и кислородом.

Для исследований оптического возбуждения лазерного УФ-излучения в гетероструктурах с КЯ на основе AlGaN использовались рост образцы, выращенные на стандартных с-сапфировых подложках с толщиной ~ 400 мкм, которые после роста без использования операции утоньшения раскалывались вдоль базового (11-20) направления на узкие полоски шириной ≤ 1 мм и длиной до ~ 30 мм. Полученные таким образом необработанные боковые поверхности служили резонаторами для возбуждения лазерного излучения.

2.5 Выводы

1. Проанализирован современный уровень технологии на установке молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией азота (МПЭ ПА) Compact 21T (*Riber CA*) и сделан вывод о ее соответствии самому современному мировому уровню технологического приборостроения.
2. Выявлены критичные узлы вакуумно-откачной системы установки, среди которых наименее надежным признан сверхвысоковакуумный турбомолекулярный насос производительностью 2000л/с, который в условиях низких расходов газов в МПЭ ПА может быть, в принципе, заменен на более надежную и производительную криосорбционную вакуумную откачку.
3. Установлены и прокалиброваны эффузионные источники элементов III группы (Al, Ga, In) в качестве которых использовались как стандартные источники ABN60DF и ABN60SF фирмы *Riber CA*, так и отечественные источники фирмы НТО. С этой целью разработана и изготовлена оптическая интерференционная система контроля скоростей. Для калибровки потоков атомов III группы в единицах скоростей роста ($1\text{MC}/\text{c}=1\text{мкм}/\text{ч}$) использовались азот-обогащенные стехиометрические условия роста соответствующих бинарных соединений III-N при низких температурах.
4. Определены оптимальные условия применения плазменного источника HD-25 фирмы *Oxford Appl.Res.*, обеспечивающие возможность линейного управления интенсивностью свечения плазмы ВЧИ разряда при изменении ВЧ-мощности в диапазоне относительно небольших ее значений 100-200Вт.
5. Проанализирована возможность достижения максимально высоких температур подложки ($\sim 800^\circ\text{C}$) с помощью стандартного резистивного нагревателя и определены однородность и характер распределения температурных полей на различных подложках.
6. Разработаны основные посторостовые технологии подготовки образцов для исследований электролюминесценции, фотоэмиссии электронов и генерации лазерного излучения с помощью оптической накачки.

3 Экспериментально-теоретические основы технологии МПЭ ПА широкозонных соединений в системе (AlGaIn)N

3.1 Введение. Общее описание процессов синтеза/разложения III-N соединений

Теоретические исследования процессов МПЭ ведутся с использованием нескольких подходов, включая квазиравновесное термодинамическое (термохимическое) описание процессов синтеза/разложения и различные кинетические теории роста. Несмотря на то, что процессы МПЭ протекают в незамкнутой системе, и, следовательно, для нее невозможно определить единые равновесные значения температуры и давления, термохимический подход успешно используется для описания роста соединений III-V. Это связано с практически мгновенной термализацией падающего молекулярного пучка на подложке, что позволяет использовать температуру подложки (T_S) в качестве основного параметра, характеризующего процессы на поверхности. Равновесное описание МПЭ базируется на предположении, что движущей силой роста кристаллов является разница $\Delta\mu_\alpha = \mu_\alpha - \mu_{\alpha eq}$ между химическими потенциалами ростовых элементов (μ_α) в газовой фазе (молекулярном пучке) и равновесными химическими потенциалами, описывающими процесс их испарения (или сублимации) ($\mu_{\alpha eq}$) из жидкой (или твердой) фаз на поверхности подложки.

Термодинамические основы рассмотрения такой квазихимической задачи применительно к общим задачам роста кристаллов были заложены в 30-х годах в работах *Wagner* и *Schottky* [141*], а позже, в пятидесятые годы, развиты в работах *Kröger* [142*]. С развитием полупроводниковых технологий этот подход применялся все шире и, например, в 1958г. термодинамика учитывалась в классической работе *Bauer* [143*] по расчету поверхностной энергии в системе слой-подложка с целью описания различных режимов эпитаксиального роста. Отметим, что после появления в 1969г. технологии МПЭ [144*] применение термодинамики для описания эпитаксии оказалось особенно успешным и продуктивным благодаря известным работам *Heckingbottom* [145*]. В этих работах было сформулировано основное требование, необходимое для корректного использования квазиравновесного термохимического подхода, а именно, для установления термодинамического равновесия должны быть обеспечены высокие скорости всех промежуточных реакций переходов из фазы в фазу. В работах

различных групп по развитию этого метода для описания МПЭ обычных соединений III-V было показано, что хотя это условие на практике выполняется не в полной мере, термодинамический подход позволяет определять скорости роста, составы растущих слоев бинарных и тройных соединений [146*]. Кроме того, этот подход позволяет учитывать сегрегационные явления в слоях в зависимости от основных параметров роста – температуры подложки, стехиометрических условий, наличия упругих напряжений в гетероструктурах [147*]. Таким образом для определения многих характеристик растущих слоев бывает достаточно предположения о частичном локальном равновесии твердой фазы.

Однако для описания морфологии поверхности эпитаксиальных слоев и определения границ приложения квазиравновесной термодинамики необходимо также учитывать и кинетические особенности роста, которые могут затруднять достаточно быстрое (т.е. сравнимое со скоростью роста) достижение на всей поверхности частичного термодинамического равновесия. Кинетический подход представляется вполне обоснованным для МПЭ, поскольку данный процесс характеризуется относительно низкими температурами роста и многостадийными процессами встраивания адсорбирующихся атомов и молекул, переходящими последовательно из слабосвязанных (физадсорбционных) состояний в сильносвязанные (хемосорбционные) состояния с промежуточной миграцией по поверхности в поисках энергетически выгодных (с минимальной поверхностной энергией) положений для встраивания в растущий слой. В качестве последних обычно рассматриваются границы кристаллических ступеней, зародыши, выходы дислокаций, металлические капли и др.

Для исследования кинетических процессов используются уравнения, описывающие профиль интерфейсной границы твердое тело – газовая фаза. Кроме того, по мере развития вычислительной техники все более широко используются различные методы математического моделирования движения молекул на поверхности методом Монте-Карло и других статистических методов молекулярной динамики [148*].

Из вышесказанного следует, что термодинамический и кинетический подходы являются взаимодополняющими, и для полного описания процесса роста методом МПЭ ПА необходимо использование обоих подходов. При этом термодинамика

позволяет сразу же решить вопрос о возможности того или иного процесса между различными энергетическими состояниями системы слой-пучок, а кинетика описать каким образом произойдет встраивание/испарение ростовых элементов в этой системе. Например, расширенный термодинамический подход с использованием кинетических коэффициентов, учитывающих особенности встраивания различных элементов, был развит для описания сложных случаев роста полупроводниковых соединений II-VI [149*].

Начиная анализ роста соединений III-N методом МПЭ ПА, отметим в первую очередь общие черты этой технологии с обычной МПЭ других соединений III-V. К таким чертам относится сильная зависимость особенностей роста от стехиометрических условий, определяемых отношением потоков атомов третьей группы и активированного азота (F_{III}/F_N), а также температурой подложки (T_s). При этом скорость роста слоев III-N определяется потоком атомов той группы, которые находятся в недостатке на поверхности роста. Таким образом говорят либо о металл-, либо об азот-обогащенных стехиометрических условиях роста с отношением потоков $F_{III}/F_N > 1$ и $F_{III}/F_N < 1$, соответственно.

Общим является и многостадийность процессов встраивания атомов в кристаллическую решетку (хемосорбции), происходящих, как правило, через различные предсорбционные состояния, занимая которые атом (молекула) может сохранять подвижность и, следовательно, диффундировать по поверхности растущего слоя. Как и для других соединений, при МПЭ ПА соединений III-N наблюдаются обратные реакции их термического разложения. Температурная зависимость скоростей этих реакций определяется с помощью уравнения Вант-Гоффа (*van't Hoff*) (1884), из которого следует более известное уравнение Аррениуса (*Arrhenius*) (1889), связывающее константу этих скоростей (K_p) с температурой поверхности экспоненциальной зависимостью

$$K_p = A \exp(-E/kT_s), \quad (3.1)$$

где A - предэкспоненциальный множитель, k - постоянная Больцмана. Смысл этого уравнения заключается в том, что из всех поверхностных частиц лишь некоторая «активная часть» поверхностных атомов обладает достаточной энергией для перехода в несвязанное состояние. В более поздних работах Констамм (*Kohnstamm*), Шеффер (*Scheffer*) и Брандсма (*Brandsma*) (1911) было показано, что

в качестве энергии E в (3.1) необходимо рассматривать изменение энергии Гиббса в результате протекания реакции и, следовательно,

$$K_p = A \exp(\Delta S/R) \exp(-\Delta H/RT_s), \quad (3.2)$$

где ΔS и ΔH - изменение энтропии и энтальпии при переходе из начального в конечное состояние, R - универсальная газовая постоянная. Отметим, что применение аррениу-совского уравнения для описания гетерогенных реакций впервые было предложено в работе *Hinshelwood and Bowen* в 1921г. «The influence of physical conditions on the velocity of decomposition of certain crystalline solids». В этом подходе константы скорости гетерогенной реакции тепловой диссоциации $AB = 1/i \cdot A_i + 1/j \cdot B_j$ (i, j -стехиометрические коэффициенты реакции) определяются через произведение парциальных давлений продуктов этой реакции с учетом стехиометрических коэффициентов

$$K_p = P_A^{1/i} P_B^{1/j}. \quad (3.3)$$

При рассмотрении реакций разложения необходимо учитывать основные положения про испарение веществ в вакуум, впервые сформулированные Герцем (*Hertz*) (1882). Согласно первому из них, максимальная скорость испарения материала зависит только от температуры и свойств данного материала (т.е. это положение качественно повторяет аррениусовское уравнение). Второе положение определяет невозможность превышения испаряющимся потоком значения обратного потока молекул, конденсирующихся на эту же поверхность при равновесных условиях. В более поздних работах Кнудсена (*Knudsen*) (1909) и Лэнгмюра (*Langmuir*) (1913) эти положения были выражены математически с помощью выражения, называемого теперь уравнением Герца-Лэнгмюра (Кнудсена)

$$J_A = \frac{N_A P_A}{(2\pi M_A RT)^{1/2}}, \quad \left(\frac{\text{частиц}}{\text{см}^2 \cdot \text{с}} \right). \quad (3.4)$$

Вместе с тем, имеется и ряд существенных различий между обычной МПЭ и развиваемой в настоящей работе МПЭ с плазменной активацией (МПЭ ПА) азота. Они связаны, прежде всего, с использованием в ростовых процессах неравновесных плазменно-активированных частиц – атомарного азота, электронно-возбужденных молекул, заряженных ионных частиц с потенциальной и кинетической энергией, намного превышающей характерные тепловые энергии молекул, которые сложным образом передаются кристаллической решетке

растущего слоя. При этом наряду с реакциями синтеза могут протекать и реакции образования различных дефектов - междуузельных атомов, вакансий и др.

Для системы пучок-подложка в МПЭ ПА соединений III-N вследствие высоких энергий плазменно-активированных частиц и сложного характера межчастичного взаимодействия невозможно определить квазиравновесные химические потенциалы с единой температурой, и, следовательно, в этом случае исключается классическое термодинамическое рассмотрение.

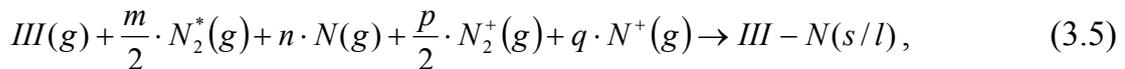
Другой существенной особенностью МПЭ ПА является нарушение принципа обратимости прямой и обратной реакций образования соединений III-N - одного из наиболее фундаментальных понятий химической кинетики (Бертолле (*Berthollet*), 1803). Это связано с использованием для синтеза этих соединений плазменно-активированного азотного пучка, состав которого резко отличается от состава нейтрального азотного пучка, десорбирующего с поверхности соединения при обратной реакции термического разложения. Поэтому эти реакции необходимо рассматривать независимо друг от друга.

И, наконец, необходимо учитывать относительно короткий срок развития этой технологии эпитаксиального роста даже по сравнению с классической МПЭ. Хотя различные плазменные технологии развиваются уже более ста лет, но в исследованиях и производстве полупроводниковых приборов они использовались в основном для травления структур и напыления поликристаллических или металлических слоев. Лишь в 1989г. была опубликована первая работа *M.A.Paisley et al.* [150*] по эпитаксиальному росту слоев GaN кубической модификации методом МПЭ с использованием эффузионного пучка Ga и нейтральных плазменно-активированных частиц азота с относительно большими (гипертермальными) энергиями по сравнению с энергиями частиц в обычных молекулярных пучках, но которые существенно меньше энергии ионов. В этой работе использовался активатор азота на основе СВЧ-разряда.

3.2 Анализ основных реакций синтеза соединений III-N с использованием плазменно-активированного азота

3.2.1 Роль различных активных частиц азота в МПЭ ПА III-N соединений

В основном состоянии молекулярный азот обладает чрезвычайно низкой химической активностью, что приводит к необходимости его плазменной активации для проведения реакции синтеза соединений III-N в процессе МПЭ ПА. В общем виде эта реакция протекает с участием множества химически активных частиц, имеющих в выходном пучке источника активированного азота (ИАА): ($N_2^*(g)$) молекул в метастабильных электронно-возбужденных состояниях $A^3\Sigma_u^+$ (с временем жизни $\sim 2c$) и высоких колебательных состояниях ($X^1\Sigma_g^+, v > 16$), нейтральных атомов азота ($N(g)$), а также молекулярных ($N_2^+(g)$) и атомарных ($N^+(g)$) ионов азота, сведения о которых приводятся в широко известной монографии Д.И. Словецкого [151*]. Таким образом, прямая реакция образования соединения III-N записывается



$$m + n + p + q = 1, \quad (3.6)$$

где m, n, p, q - относительные содержания активированных частиц в пучке. На рисунке 3.1 приводятся энергетическая диаграмма молекулы азота и зависимость сечений неупругих электрон-молекулярных реакций генерации основных химически активных частиц азота.

При рассмотрении реакции (3.5) с участием атомарных и молекулярных ионов необходимо учитывать их относительно большие массы и слишком большую кинетическую энергию (до 10 эВ и выше), которую они неизбежно приобретают в приэлектродных слоях (в т.ч. и вблизи подложки) в условиях низких давлений МПЭ ПА ($< 10^{-4}$ Торр). Это приводит к высокой вероятности образования дефектов в результате их неупругого взаимодействия с атомами кристаллической решетки растущего слоя, и поэтому одним из основных требований к активаторам азота является минимальное содержание ионизированной компоненты в их выходном пучке ($p, q \approx 0$) (см. п.2.1).

Более неоднозначная ситуация складывается при описании процессов роста III-N с участием электронно-возбужденных молекул и атомов азота. В первом случае хемо-сорбция азота происходит по диссоциативному механизму, а во втором происходит прямое встраивание атомов, что иллюстрируется энергетическими диаграммами этих процессов, показанных на рисунке 3.2 [153*]. Сравнение этих процессов показывает, что в первом случае реакция протекает с существенно большим энерговыделением по сравнению со вторым, что приводит к большей вероятности выхода поверхностных атомов из занимаемых ими мест с образованием дефектов. На основании этого был сделан вывод о меньшей дефектности слоев III-N, выращенных с участием возбужденных молекул, и поэтому они рассматривались в качестве более предпочтительных частиц для роста низкодефектных слоев III-N соединений, что соответствует представлениям некоторых других авторов [11*,12*,153*].

3.2.2 Анализ состава выходного пучка источника активированного азота

Из общего вида реакции (3.5) следует, что для ее анализа необходимо прежде всего исследовать состав пучка активированного азота, который определяется конструкцией и параметрами активатора азота. Кроме того, в этом разделе обсуждается возможность линейного управления интенсивностью плазменно-активированного пучка с постоянным характеристическим отношением его компонент ($\xi=m/n$), что крайне важно для технологических работ.

В настоящей работе использовался ИАА HD-25 с высокочастотным индуктивным разрядом низкого давления ($\sim 10^{-2}$ - 10^{-1} Торр) азота, возбуждаемого в т.н. H-mode (кольцевой) или «*high-brightness*» моде в разрядной камере объемом ~ 50 см³ [154*]. Электронная подсистема плазмы поглощает ВЧ-энергию, которая затем через электрон-молекулярные столкновения распределяется между различными процессами, включая ионизацию (молекулярную и диссоциативную), диссоциацию, активацию молекул в колебательные и электронно-возбужденные состояния, которые приводят к генерации химически активных частиц, участвующих в реакции (3.5).

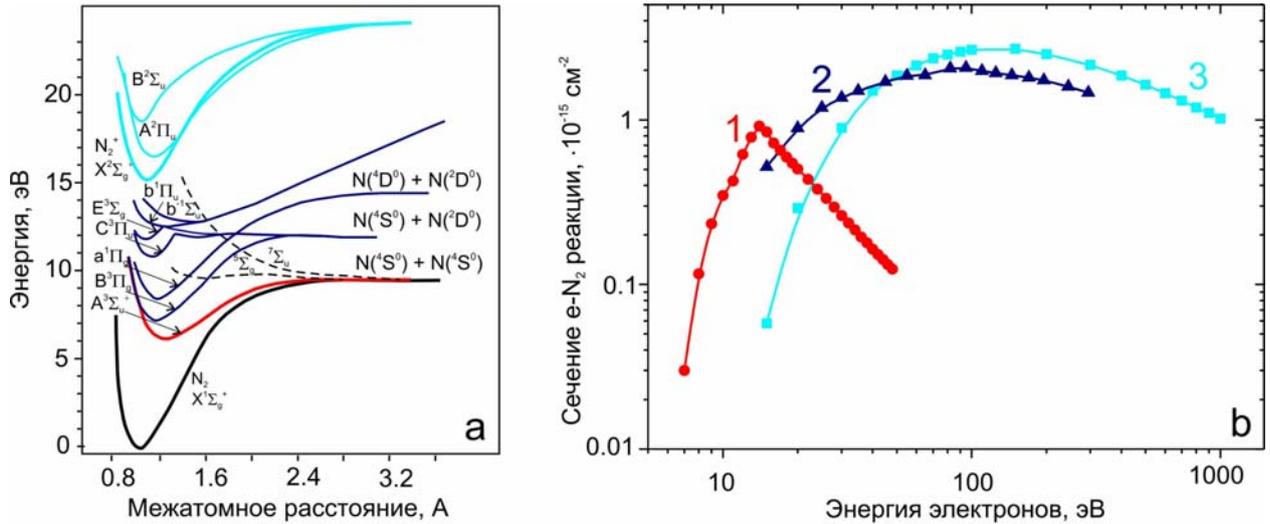


Рисунок 3.1. *a* – Диаграмма потенциальной энергии молекулы азота. *b* – Зависимость сечений различных электрон-молекулярных реакций возбуждения и диссоциации и ионизации молекулярного азота от энергии электрона (1- суммарное сечение возбуждения нижних триплетных состояний, 2- диссоциации молекулы, 3- ионизации. Данные из [151*].

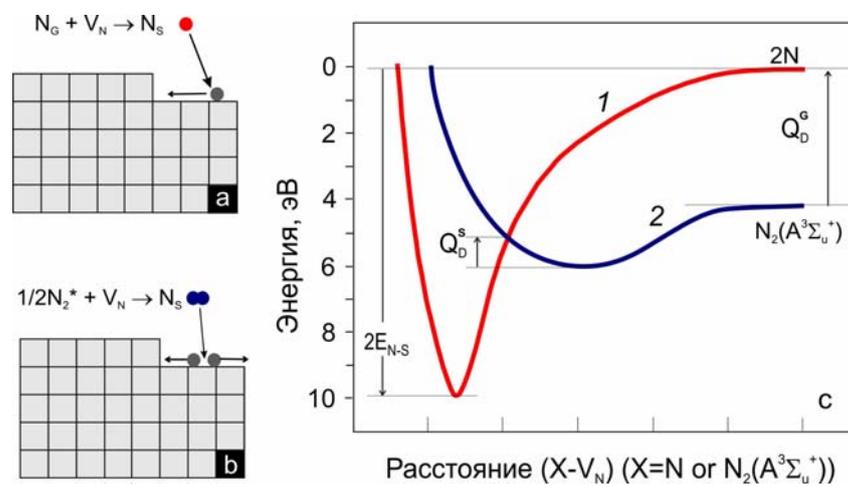


Рисунок 3.2. Схемы, иллюстрирующие прямое встраивание атома азота (а) и возбужденной молекулы (b) в растущий слой. (с) Потенциальные энергии взаимодействия активных частиц азота (1- атом азота и 2- молекула азота в метастабильном электронно-возбужденном состоянии $N_2\Sigma_u^+$) с поверхностью соединений III-N.

Скорость каждой из i -вышеназванных ($i = N_2^*, N, N_2^+, N$) электрон-молекулярных реакций (\dot{n}_i) в азоте с концентрацией молекул (n_0) равна

$$\dot{n}_i = n_e n_0 \langle \sigma v_e \rangle_i \quad (3.9)$$

где $\langle \sigma v_e \rangle_i$ сечение i -реакции, усредненное по энергиям электронов (рисунок 3.1b)

$$\langle \sigma v_e \rangle_i = (8/\pi m_e)^{1/2} (kT_e)^{3/2} \int_0^\infty \sigma_i(i) \varepsilon \cdot \exp\left(-\varepsilon/kT_e\right) d\varepsilon \quad (3.10)$$

Таким образом, анализируя зависимости энергии и концентрации электронов от регулируемых параметров ВЧИ разряда, можно исследовать зависимости концентраций всех химически активных частиц азота в выходном пучке активаторов.

Следует отметить, что для полного описания ВЧИ разряда кроме электрон-молекулярных реакций необходимо учитывать и многочисленные реакции межчастичного взаимодействия молекул, атомов и ионов в основных и возбужденных состояниях. Однако эти процессы существенны в разрядах высокого давления, где высока частота межчастичных столкновений, а при анализе разрядов низкого давления (~ 0.1 Торр) в первом приближении они могут не учитываться.

Состав плазмы определяется также излучательными переходами электронно-возбужденных молекул из высокоэнергетичных в низкоэнергетичные состояния, что приводит к каскадному заселению метастабильного уровня $N_2 A^3 \Sigma_u^+$ через широкий набор промежуточных состояний. Генерацией излучения сопровождается и дезактивация возбужденных атомов. Наблюдаемые в результате этих процессов системы полос и отдельные пики излучения в широком спектральном диапазоне (от ультрафиолетового до инфракрасного) широко используются для характеристики плазмы.

И, наконец, важную роль в формировании выходного пучка активаторов азота играют процессы взаимодействия частиц разряда с диэлектрическими (p-BN) стенками разрядной камеры и каналов с диаметром 0.3 мм и длиной ~ 1.5 мм выходной апертуры. Поскольку вероятности дезактивации возбужденных молекул азота и рекомбинации атомов при их соударениях с диэлектрической (p-BN) поверхностью примерно равны (согласно [155*, 156*] они составляют 10^{-2} и 10^{-3}), то этот фактор будет одинаково воздействовать на сравниваемые частицы.

Необходимо отметить, что узкие отверстия в диэлектрической апертуре практически полностью ограничивают распространение заряженных частиц (в т.ч. и высокоэнергетичных ионов) в ростовую камеру и попадание их на подложку.

Все вышеназванные процессы образуют сложную систему из нескольких десятков кинетических уравнений для каждого из многочисленных состояний активных частиц. В известной литературе сведения о решении таких систем для ИАА, используемых в МПЭ ПА, отсутствуют. Поэтому в настоящей работе для характеристики активатора HD-25 использовались результаты теоретического моделирования и зондовых измерений параметров электронов в модельном цилиндрическом ВЧИ разряде с несколько большим радиусом катушки возбуждения ~ 10 см [157*] (в использовавшемся нами источнике внутренний диаметр катушки составлял ~ 2.5 см). Поскольку эти размеры различаются менее чем на порядок, то характеристики разрядов должны качественно совпадать.

В настоящей работе на активаторе HD-25 была установлена выходная апертура, параметры которой рассчитывались по методике, описанной в п.2.3.1. Данная апертура обеспечила возбуждение разряда при относительно небольших уровнях ВЧ-мощности (< 200 Вт) и высоких давлениях в разрядной камере ($\sim 10^{-1}$ Торр при расходе азота до $5 \text{ нсм}^3 \text{ мин}^{-1}$). При работе с этим источником с использованием стандартной апертуры уровни ВЧ-мощности превышают 300 Вт, а расходы азота составляют $1-2 \text{ нсм}^3 \text{ мин}^{-1}$.

На рисунке 3.3 приводятся результаты теоретического моделирования и экспериментальных измерений с помощью зондовых методов значений температуры и концентрации электронов в модельном цилиндрическом ВЧИ разряде при различных давлениях и уровнях ВЧ-мощности [157*]. Из них в частности следует, что повышение давления в разряде должно приводить к снижению температуры электронов, а изменение ВЧ-мощности — к практически линейному изменению концентрации электронов.

Рисунок 3.4 демонстрирует результаты измерений интенсивности свечения плазмы плазмы в длинноволновой (747 нм) области спектра в использовавшемся нами активаторе HD-25 [1]. В результате этих измерений были установлены принципиально разные зависимости интенсивности свечения от значений расхода азота и мощности разряда. При увеличении расхода (давления) азота наблюдалось

немонотонное изменение интенсивности свечения с максимумом при расходе $3 \text{ нсм}^{-3} \text{ мин}^{-1}$ (давление в ростовой камере при этом составляло $\sim 1.5 \cdot 10^{-5}$ Торр). В отличие от этого, зависимость интенсивности свечения от ВЧ-мощности, варьировавшейся от 110 до 300 Вт, была линейной.

Эти результаты можно объяснить с помощью анализа выражений для скоростей элетрон-молекулярных реакций различных частиц (3.9) и зависимостей сечений этих реакций от температуры электронов, приведенных на рисунке 3.1b. Таким образом, можно предположить, что наблюдаемое на рисунке 3.4 снижение свечения плазмы после прохождения его максимума связано с уменьшением температуры электронов при увеличении давления азота в разряде, показанном на рисунке 3.3a, что согласно (3.9-3.10) ведет к снижению скорости генерации частиц в разряде. Таким образом, в первую очередь будут снижаться скорости генерации частиц, имеющих зависимости сечения от энергии, смещенные в область более высоких энергий (см. рисунок 3.1). С другой стороны линейное изменение интенсивности свечения при варьировании ВЧ-мощности, показанное на рисунке 3.4b, можно объяснить практически линейным изменением плотности электронов в этом относительно узком диапазоне изменения мощности (см. рисунок 3.3b).

Из описанных выше результатов следует возрастание доли возбужденных молекул в выходном пучке активатора HD-25 HD-25 при увеличении давления в его разрядной камере, в результате чего в качестве оптимального рабочего давления было выбрано значение 0.3 Торр, которое немного превышает значение, соответствующее максимуму интенсивности излучения. Кроме того, был сделан предварительный вывод о возможности линейного регулирования интенсивностью выходного активированного пучка за счет варьирования ВЧ-мощности в диапазоне относительно невысоких значений (120-200Вт) при постоянном давлении в разряде.

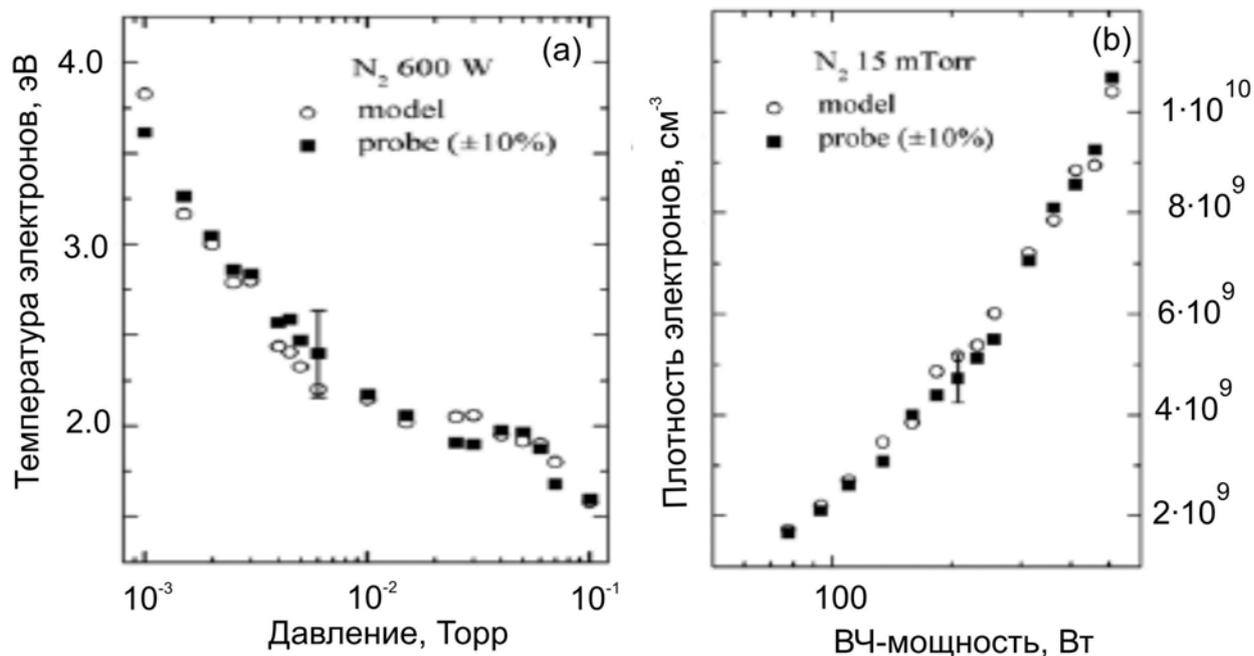


Рисунок 3.3 Теоретическая (o) и экспериментальная (■) зависимости электронной температуры (T_e) от давления азота (при постоянной ВЧ мощности 600 Вт) (a) и плотности электронов (n_e) от ВЧ мощности (при постоянном давлении в разряде 15мТорр) (b) [157*].

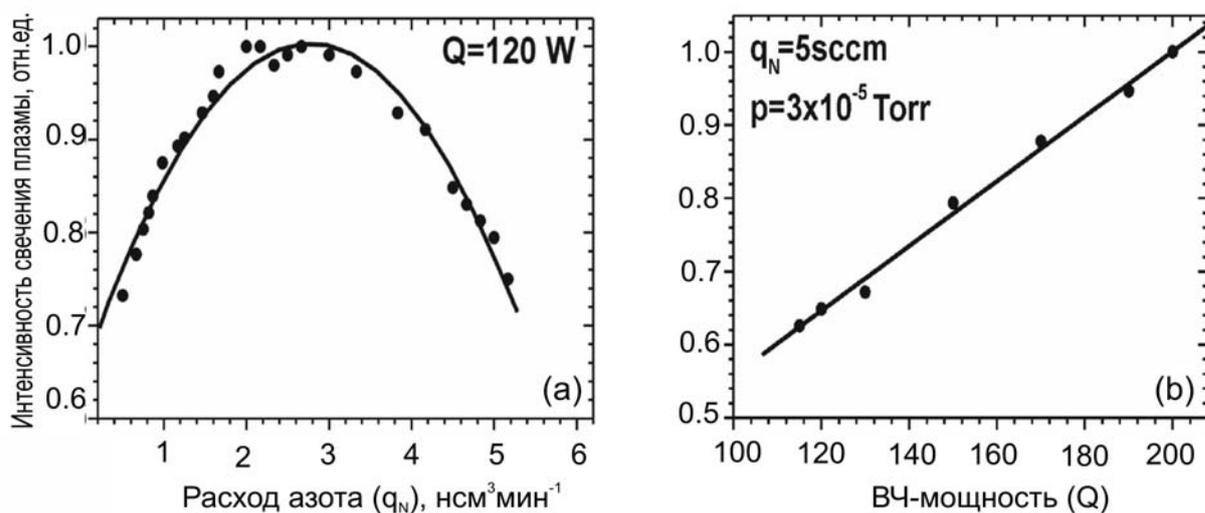


Рисунок 3.4 Зависимости интенсивности свечения плазмы от расхода азота (a) и ВЧ-мощности (b) ИАА HD-25 [1].

К сожалению, в использовавшейся нами установке отсутствовала возможность проведения исследований параметров активированного пучка ИАА зондовыми или масс-спектроскопическими методами, и поэтому сделанные выше предположения об активированном пучке проверялись из зависимостей скорости роста слоев GaN от параметров пучка и путем исследований их свойств.

Прежде всего экспериментально измерялась зависимость максимальной скорости роста GaN (v_g^{\max}) от потока активного азота (F_{N^*}), задававшегося уровнем ВЧ-мощности. Эти измерения проводились при относительно низкой температуре подложки ($T_S < 680^\circ\text{C}$), что позволило не учитывать реакции десорбции Ga и термического разложения GaN. В ходе измерений, иллюстрируемых на рисунке 3.5а, при постоянном значении мощности монотонно повышался поток Ga (F_{Ga}) до тех пор, пока не наблюдалось насыщение зависимости скорости роста, что соответствовало переходу из азот- в галлий-обогащенные условия роста. Было принято, что в точке начала насыщения этой зависимости отношение потоков является единичным ($F_{III}/F_{N^*}=1$). На рисунке 3.5b приводятся результаты измерений таких зависимостей в широком диапазоне изменения ВЧ мощности от 120 до 200 Вт. Наблюдаемая при этом практически линейная зависимость максимальной скорости роста, свидетельствует о возможности регулирования потока активного азота в пределах $F_{N^*} = v_g^{\max} = 0.22\text{--}0.85 \text{ мкм}\cdot\text{ч}^{-1}$ [1].

Полученная таким образом зависимость использовалась во всех последующих технологических экспериментах, а для численной характеристики потока активного азота использовались единицы измерений скорости роста. Потоки атомов III группы измерялись по скорости роста в азот-обогащенных условиях.

Важной особенностью МПЭ ПА слоев в металл-обогащенных условиях является образование на их атомарно-гладкой поверхности микрочастицы Ga, что иллюстрируется на рисунке 3.5а. Хотя эти капли можно удалить с помощью постростового травления в растворе HCl [114*], была поставлена задача развития технологии роста слоев III-N с атомарно гладкой и свободной от капель морфологией поверхности, получаемой *in situ*.

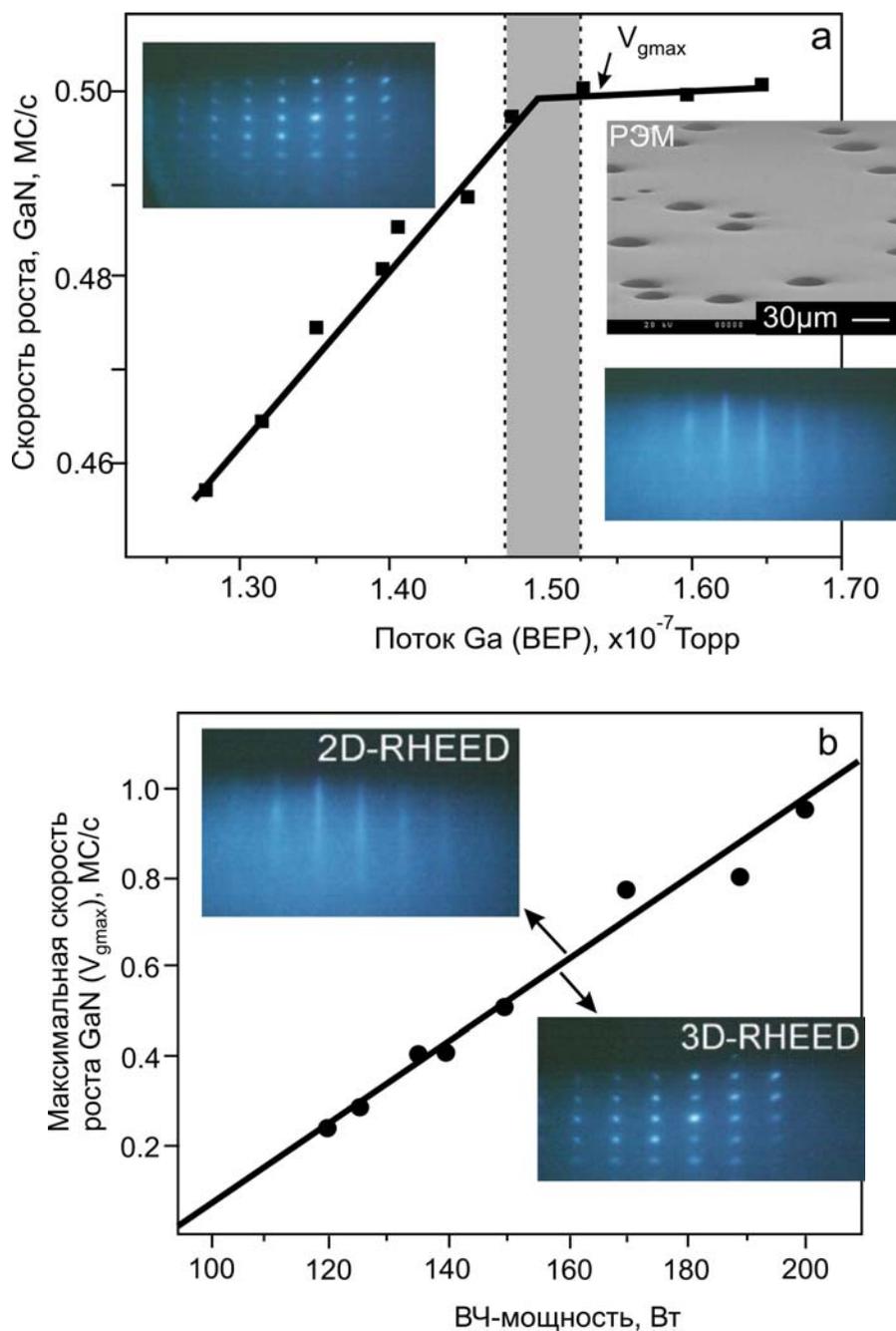


Рисунок 3.5 - *a*- Зависимость наблюдаемой скорости роста GaN от потока Ga (температуры Ga-источника) при постоянном потоке азота и низкой температуре подложки $T_s=680^\circ\text{C}$. *b*-Зависимость максимальной скорости роста GaN от ВЧ-мощности разряда в ИАА HD25. Точки соответствуют результатам экспериментов [1].

Относительно небольшое содержание высокоэнергетичных частиц (ионов, атомов азота) в выходном пучке использовавшегося ИАА было подтверждено относительно небольшой дефектностью тестовых GaN слоев, оценивавшейся в ходе исследований их структурных и оптических свойств. С этой целью были выращены слои как на ГФЭ-GaN темплейтах, так и непосредственно на с-Al₂O₃ подложках без каких-либо буферных слоев. Измерения полуширин симметричного РД максимума GaN(0002) для $\omega(\Theta/2\Theta)$ мод сканирования показали, что для слоев, выращенных на темплейте и сапфире, значения этих параметров составляют 280(80) и 705(120) угл.сек., соответственно, что позволяет говорить об удовлетворительном структурном качестве слоев [7].

В результате был сделан вывод о низком содержании высокоэнергетичных ионов в выходном пучке и об определяющей роли в структурном качестве GaN упругих напряжений в гетероструктуре слой-подложка. Этот вывод подтверждался и результатами исследований слоев GaN с помощью ПЭМ. На рисунке 3.6а приводится изображение сечения слоя GaN, полученное в геометрии наблюдения дифракционного контраста [0002], что позволило оценить плотность прорастающих вертикальных винтовых дислокаций равной $\sim 10^9 \text{ см}^{-2}$. Рисунок 3.6б демонстрирует ПЭМ-изображение слоя GaN, который был выращен на подложке с-Al₂O₃ с помощью высокоэнергетичного пучка активированного азота, полученного с помощью активатора на основе СВЧ-разряда с электронным циклотронным резонансом [158*], характеризуемым гораздо более высокой электронной температурой и большим содержанием ионов в выходном пучке. В данном случае, в отличие от предыдущего, контраст изображения выражен очень слабо, что свидетельствует о низком структурном качестве слоев GaN.

Дополнительные подтверждения высокого структурного качества слоев GaN, выращенных МПЭ ПА, были получены с помощью исследований их оптических свойств. Рисунок 3.7 демонстрирует спектры низкотемпературной (20К) ФЛ слоев GaN, выращенных на темплейте и сапфире, для которых характерные полуширины экситон-связанных линий D⁰X составили ~ 3 и 8 мэВ, соответственно [1,4].

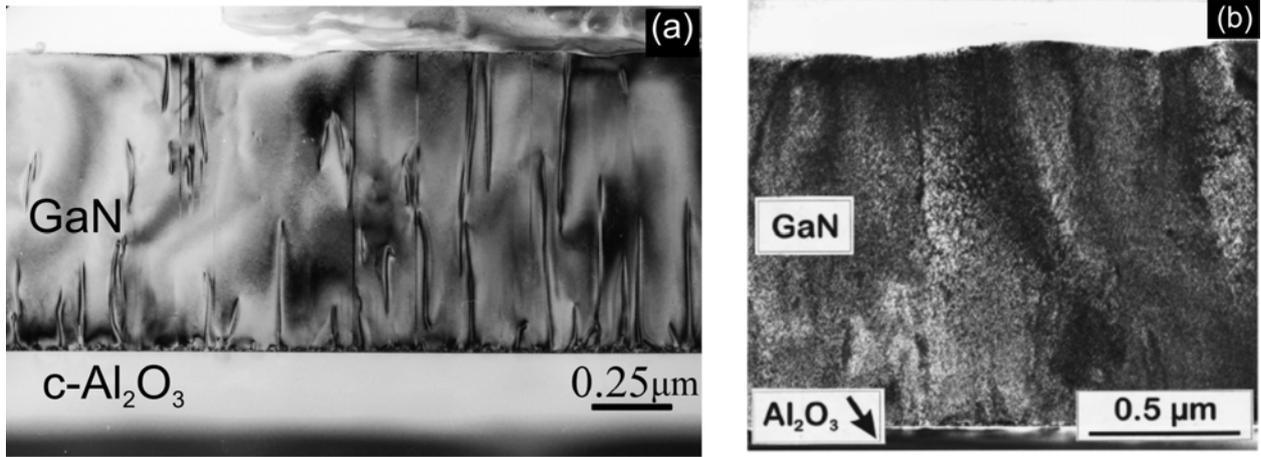


Рисунок 3.6 ПЭМ изображения поперечных сечений слоев GaN, выращенных с помощью ИАА HD-25, оснащенный апертурой 185×0.3 мм, который использовался в настоящей работе (a), и с использованием ЭЦР источника с высокой энергией ионов [120*] (b).

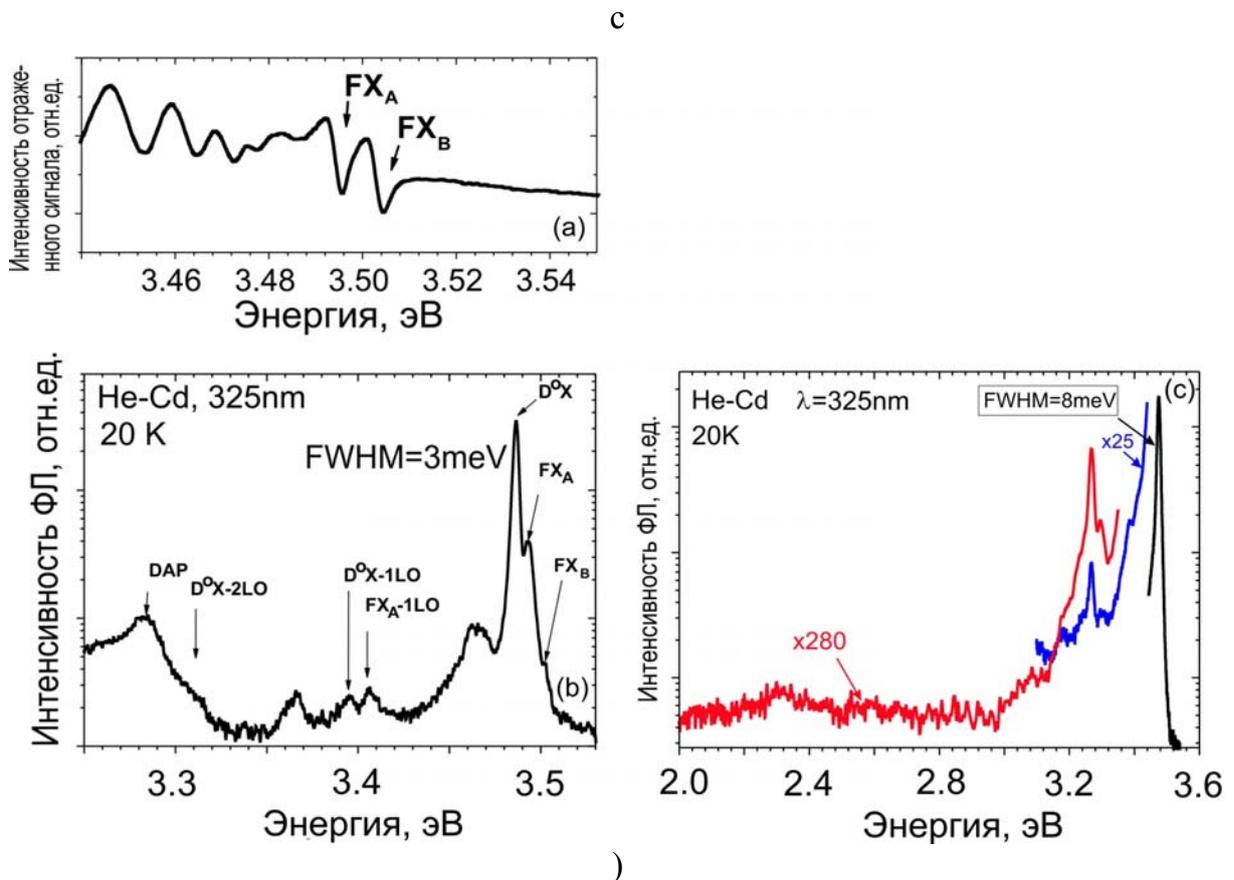


Рисунок 3.7 Спектры отражения и низкотемпературной (20K) ФЛ слоев GaN/GaN-ГФЭ МО (a,b) и GaN/c-Al₂O₃ (c), выращенных в оптимальных режимах МПЭ ПА [1,7].

Аналогичные значения полуширин обычно демонстрируют высококачественные слои GaN, полученные как аммиачной МПЭ, так и ГФЭ МО [159*]. Более того, спектры ФЛ этих слоев характеризуются низкой интенсивностью дефектных линий с энергиями излучения 3.41, 3.27 эВ и т.н. «желтой линии» с энергией 2.0-2.4 эВ. Отметим, что последняя полоса излучения практически всегда наблюдалась в первых слоях GaN, выращенных с помощью ИАА со значительной долей высокоэнергетичной ионизированной компоненты в выходном пучке [158*].

Слои GaN, выращенные на GaN-ГФЭ темплейтах и подложках с-Al₂O₃, имели соответственно галлиевую и азотную полярности, что следовало из более высокой химической стойкости первых по сравнению со вторыми при их травлении 20% KOH растворе при комнатной температуре, как показано на рисунке 3.8 [7]. Этот результат соответствует общепринятой концепции наследования полярности темплейта (как правило, галлиевой) и формирования полярности гетероэпитаксиальных слоев за счет термодинамически выгодной N-полярной конфигурации первого слоя металлов на плазменно-нитридной с-сапфировой подложке. Отметим, что в случае МПЭ ПА роста на буферных AlN слоях более энергетически выгодным является формирование первого слоя с металлической полярностью связи [14*]).

Концентрация и подвижность остаточных носителей (электронов) в нелегированных слоях GaN/с-Al₂O₃ составили $1.5 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и $200 \text{ см}^2/\text{Вс}$, что соответствует типичным значениям для азот-полярных слоев [18*].

В заключение отметим возможности МПЭ ПА по росту соединений III-N в широком температурном диапазоне с $T_S=450-800^\circ\text{C}$. Измерения зависимости максимальных скоростей роста всех этих соединений в металл-обогащенных условиях от потока азота обнаружили полное количественное совпадение (с точностью до 10%) с аналогичной зависимостью для GaN, описанной выше (рисунок 3.3b). Это позволило сделать вывод об отсутствии температурных зависимостей реакций взаимодействия активированного азота с поверхностью нитридов, что принципиально отличает МПЭ ПА от газозависимых методов, в которых наблюдается резкое снижение скорости химического крекинга аммиака при температурах $T_S < 600^\circ\text{C}$ [160*]. Как будет показано в дальнейшем, это

открывает широкие возможности применения МПЭ ПА для роста In-содержащих соединений с относительно невысокой тепловой стойкостью и небольшой эффективностью разложения аммиака на их поверхности по сравнению с другими нитридами.

Относительно атомов третьей группы, участвующих в эпитаксиальном росте необходимо рассматривать несколько процессов, которые схематично иллюстрируются на рисунке 3.9. После первичной, т.н. физической адсорбции атомы третьей группы занимают предсорбционные состояния в поверхностном верхнем слое. Находясь в этих состояниях атомы, могут принимать участие в процессах поверхностной диффузии до тех пор, пока не займут более энергетически выгодные (хемосорбированные) положения – на границе ступеньки формирующегося слоя (*step-flow mode*), в местах выхода на поверхность прорастающих дислокаций и других объемных дефектов, а также в микрокаплях металла, образование которых практически всегда наблюдается при росте в металл-обогащенных условиях (т.е. при $F_{III}/F_N > 1$). Эти капли всегда остаются на поверхности растущего слоя и, более того, под ними также протекает рост слоев III-N соединений. Однако, качество морфологии слоев под микрокаплями, как правило, хуже и их следы остаются на поверхности даже в случае испарения капель после роста. Важно отметить, что во время поверхностной диффузии атомы могут десорбироваться с поверхности с вероятностью, определяемой, главным образом, температурой подложки. И, наконец, к изменению заселения поверхностного слоя приводят процессы теплового диссоциативного разложения соединений III-N, в результате которых происходит разрыв связей III-N и образуются атомы III группы и азота, которые и переходят в верхние слои.

Таким образом, были определены основные процессы взаимодействия плазменно-активированных частиц азота и атомов третьей группы с поверхностью растущего слоя, которые будут более подробно рассмотрены в следующих разделах.

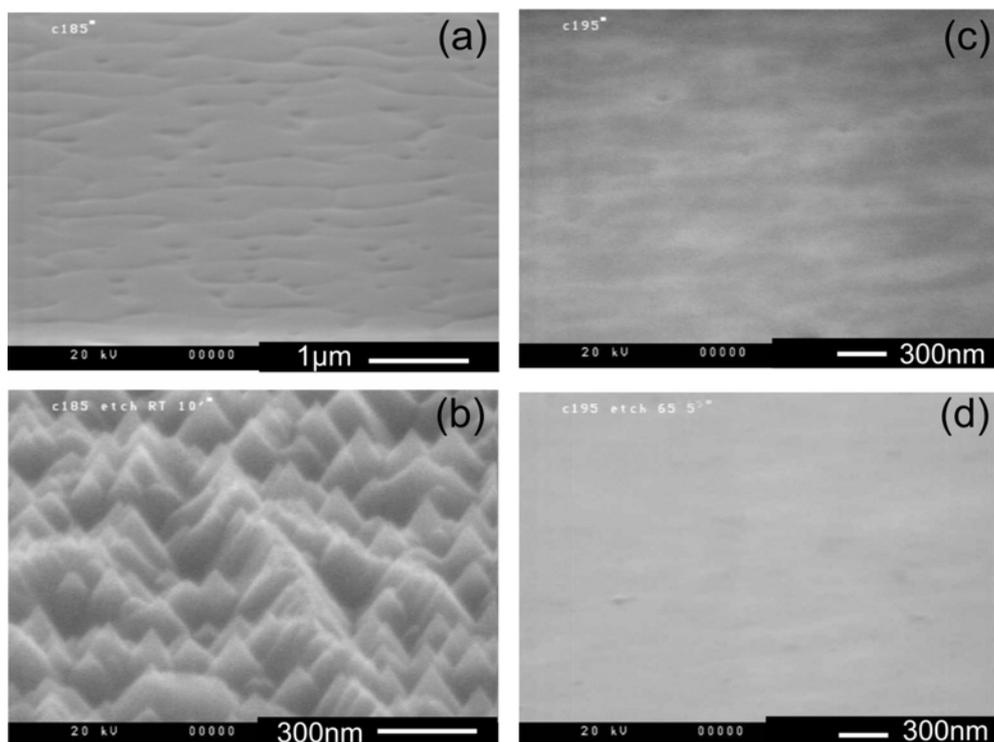


Рисунок 3.8 РЭМ изображения поверхности слоев GaN (000 $\bar{1}$) до (a) и после травления (b) в 20% растворе NaOH в течение 10 минут при комнатной температуре. (c) и (d) – РЭМ изображения поверхности слоев GaN (0001) до и после травления в тех же условиях, соответственно [7].

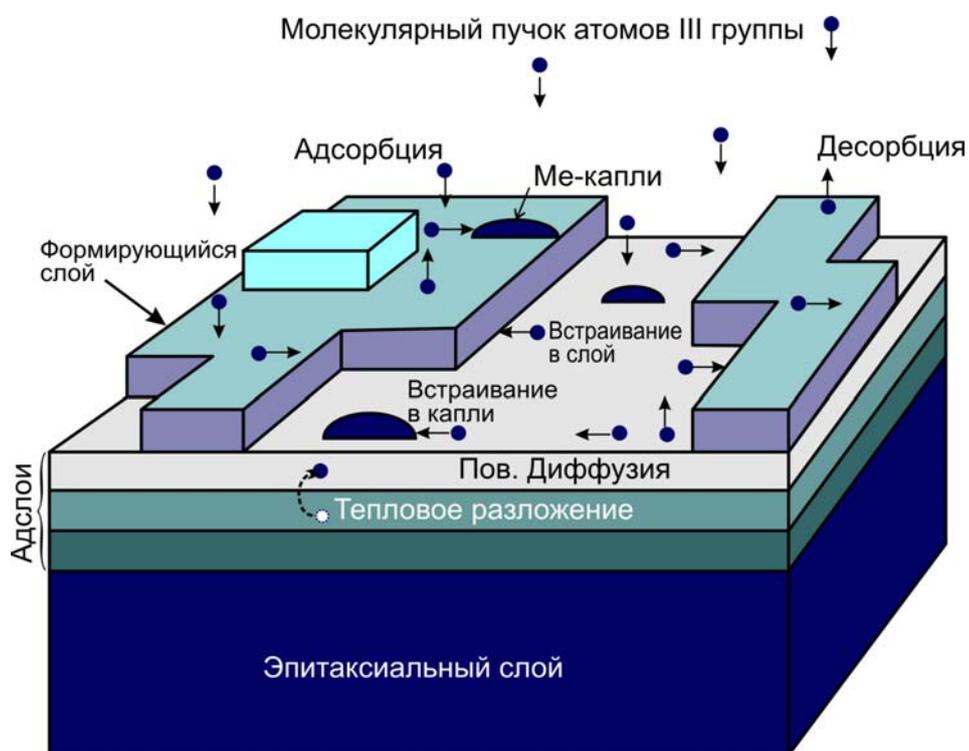


Рисунок 3.9 Схема поверхностных процессов с участием атомов III группы при МПЭ ПА соединений III-N.

3.3 Исследования основных механизмов управления поверхностной подвижностью адатомов в процессе МПЭ ПА соединений III-N

Одной из основных особенностей МПЭ ПА является возможность контролируемого изменения во время эпитаксиального роста поверхностной подвижности адатомов в очень широких пределах. Прежде всего это касается адатомов III группы, для которых энергия активации поверхностной диффузии возрастает при переходе от металл к азот-обогащенным условиям роста. Например, для GaN, согласно теоретическим расчетам *Ziywiets et al.* [30*], этот энергетический барьер возрастает от 0.4 до 1.8 эВ, что подтверждено многочисленными исследованиями различных технологических групп [16*,20*,22*,28*]. Аналогичные зависимости экспериментально наблюдаются и для роста слоев InN и AlN в различных стехиометрических условиях [161*,27*]. Эта разность приводит к росту слоев III-N соединений либо с атомарно гладкой морфологией поверхности, либо нанокolonчатых слоев (НКС) с диаметром отдельно стоящих колонн в несколько десятков нанометров и поверхностной плотностью до 10^{10} см⁻². В следующих параграфах описываются особенности роста бинарных соединений III-N в режимах с различной подвижностью адатомов.

Отметим, что по сравнению с атомами III-группы поверхностная подвижность актив-ных частиц азота исследована слабее. Можно предположить более высокую поверхностную подвижность в случае захвата метастабильных возбужденных молекул в предсорбционные состояния из-за наличия энергетического барьера на их встраивание в кристаллическую решетку. Атомарный азот встраивается, по-видимому, напрямую и поэтому время его диффузии по поверхности ограничено. Однако необходимо учитывать, что в теоретической работе *Neugebauer et al.* [162*] была предложена модель формирования подповерхностного слоя с повышенной подвижностью адатомов азота и, следовательно, эта проблема требует дополнительных исследований.

3.3.1 Формирование нанокolonчатых слоев (НКС)

Нанокolonчатые слои наблюдаются при росте всех соединений III-N в сильно азот-обогащенных условиях, далеких от термодинамического равновесия, и в условиях большого рассогласования с подложкой - в большинстве работ рост этих структур проводится либо на Si, либо на c-Al₂O₃ [28*,5,22]. Это свидетельствует

об определяющей роли кинетических особенностей роста в формировании трехмерной (3D) морфологии НКС, при рассмотрении которых необходимо последовательно рассмотреть две основные стадии их роста, а именно – (i) стадию гетероэпитаксиального зарождения, во время которой задается плотность и диаметр наноколонн, а также (ii) последующую стадию роста наноколонн с практически постоянным диаметром в направлении, как правило, перпендикулярном к поверхности подложки.

Рассматривая первую стадию, необходимо отметить, что соединения III-N при гетероэпитаксиальном росте на сильно рассогласованных подложках (с-Al₂O₃, Si, имеющих рассогласование $\Delta a/a > 10\%$) всегда зарождаются в виде небольших островков (квантовых точек) III-N, которые возникают в результате релаксации упругих напряжений при критической толщине менее 1 монослоя (МС) [163*]. На рисунке 3.10 приводятся АСМ изображение поверхности слоя GaN толщиной ~20 нм, выращенного в азот-обогащенных условиях на подложке с-Al₂O₃. Таким образом на подложке формируются зародышевые зерна, которые начинают развиваться согласно капиллярной теории Фольмера-Вебера. Согласно этой теории у зерен имеется максимальный диаметр, который определяется, прежде всего, температурой подложки и, например, для GaN при увеличении температуры подложки от 720 до 760°C его значение возрастает от 30 до 120 нм, а плотность этих зерен уменьшается с 185 до $9.2 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$ [28*]. Наблюдаемое среднее межзеренное расстояние соответствует удвоенной диффузионной длине адатомов Ga, которая определяется

$$L_D = \sqrt{D\tau_d}, \quad (3.7)$$

где $D = v_{da} \exp(-E_D/kT_S)$ - коэффициент поверхностной диффузии, определяемый частотой колебаний адатомов v_{da} и энергией активации поверхностной диффузии (E_D), и временем жизни адатомов на поверхности ($\tau_d = v_{da} \exp(E_{des}/kT_S)$, где E_{des} - энергия десорбции адатомов). Коэффициент поверхностной диффузии определяется свойствами поверхности (ее полярностью, ориентацией и др.), а также ее температурой и отношением потоков F_{III}/F_{N^*} . Например, в результате снижения значения последнего параметра (т.е. при переходе в азот-обогащенные условия) и/или температуры подложки происходит снижение коэффициента диффузии [30*] и, следовательно, можно ожидать уменьшения диаметра колонн.

Таким образом, именно сильно азот-обогащенные условия (с отношением потоков $F_{III}/F_{N^*}=0.1-0.7$) являются одним из необходимых условий получения НКС с диаметром колонн менее 100 нм.

Важно отметить, что для зарождения наноконн и роста НКС нет необходимости в применении каких-либо каталитических эффектов за счет предварительного осаждения металлических капель на поверхности III-N [164*,165*]. Более того, в большинстве проводившихся нами ростовых процессов использовались только сильно азот-обогащенные условия, исключаящие появление каких-либо металлических образований на поверхностях слоев III-N и их подложках. Трехмерный механизм роста подтверждался практически мгновенным формированием точечных картин ДОБЭ. Постростовые микроскопические исследования морфологии поверхности НКС InN, показанные рисунке 3.11, не обнаружили на верхних гранях колонн признаков образования каких либо металлических капель, несмотря на предельно низкие температуры роста ($T_S \sim 450^\circ\text{C}$) и мгновенное перекрытие потока азота после роста, что исключало их возможное постростовое испарение [22].

Однако для образования НКС III-N критически важным является наличие существенного (>10%) рассогласования периода кристаллической решетки между этим соединением и подложкой. Это иллюстрирует рисунок 3.12, на котором показано, что несмотря на абсолютно одинаковые условия роста ($F_{Ga}/F_{N^*}=0.2$, $T_S=730^\circ\text{C}$, $F_{Ga}=0.2\text{MC/c}$) возникновение НКС наблюдается лишь в случае роста на подложке с-Al₂O₃ (Рисунок 3.12a,b), в то время как при росте на 2D-AlN буферном слое наблюдалось формирование сплошного слоя GaN (Рисунок 3.12c,d). Дополнительным фактором, усиливающим поверхностную подвижность адатомов Ga, является Ga-полярность слоев GaN при их росте на буферных слоях AlN. Данный эффект согласно (3.7) приводил к увеличению диффузионной длины и затруднял образование Ga-полярных НКС – в этом случае для их формирования требовались существенно более низкие значения $F_{III}/F_N < 0.5$ [9].

Другим важным эффектом, который, по-видимому, во многом определяет зарождение и рост наноконн (а также важен во всех случаях 3D-морфологии слоев III-N), является образование барьера Эрлиха-Швобля (*Ehrlich-Schwoebel*) [166*]. На рисунке 3.13 показано формирование этого барьера у краев зерен

(терасс), в результате чего происходит ограничение нисходящей диффузии адатомов с вершин зерен в нижележащие слои. В настоящее время отсутствуют экспериментальные работы по определению точных значений энергии этого барьера, и в литературе имеются лишь модельные расчеты формирования 3D поверхности при характерных значениях энергии этого барьера 0.02-0.07 эВ. Результаты таких расчетов методом Монте-Карло, проводившиеся в [167*], показывают, что возникновение этого барьера приводит к формированию сложной 3D морфологии поверхности, одна из разновидностей которой приводится на рисунке 3.14b.

При рассмотрении следующей стадии роста НКС необходимо определить причины практически постоянного диаметра наноколонн во время их роста. Прежде всего, необходимо отметить, что рост на вершине каждой из зародившихся колонн происходит из двух источников (потоков) атомов третьей группы (скорость роста определяется только потоком этих атомов, поскольку рост происходит в сильно азот-обогащенных условиях). Во-первых, рост протекает через прямое встраивание атомов Ga, бомбардирующих вершины колонн. Кроме того существенную роль играет восходящая диффузия адатомов Ga по боковым стенкам к вершине наноколонн, схематично изображенная на рисунке 3.14 и экспериментально подтверждаемая на рисунке 3.15.

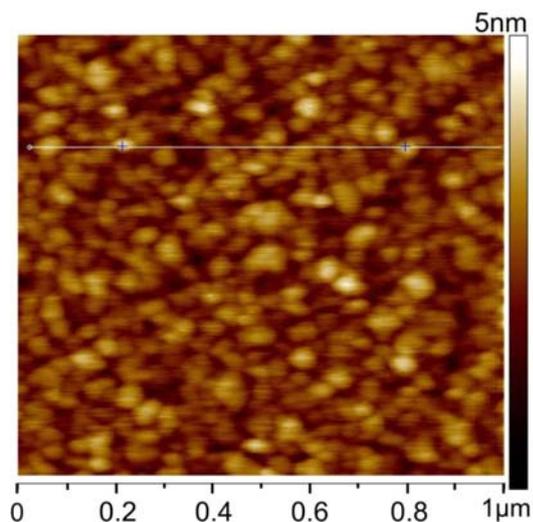


Рисунок 3.10. АСМ-изображение поверхности слоя GaN/c-Al₂O₃ толщиной 20 нм [19].

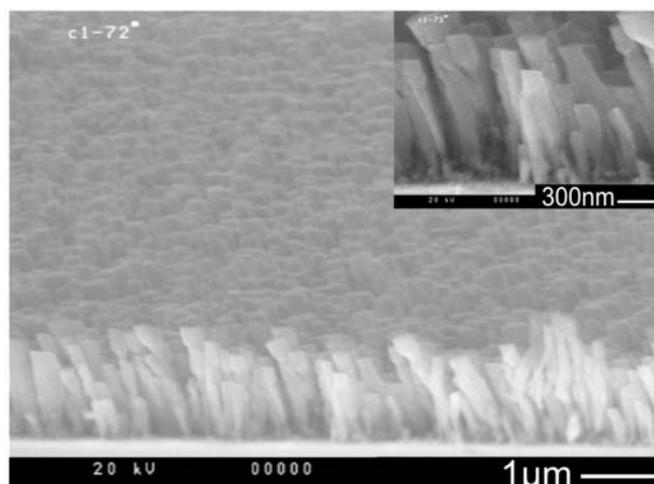


Рисунок 3.11. РЭМ-изображение НКС InN/c-Al₂O₃, выращенного при температуре 470°C (на вставке показан тот же слой в более крупном масштабе) [22].

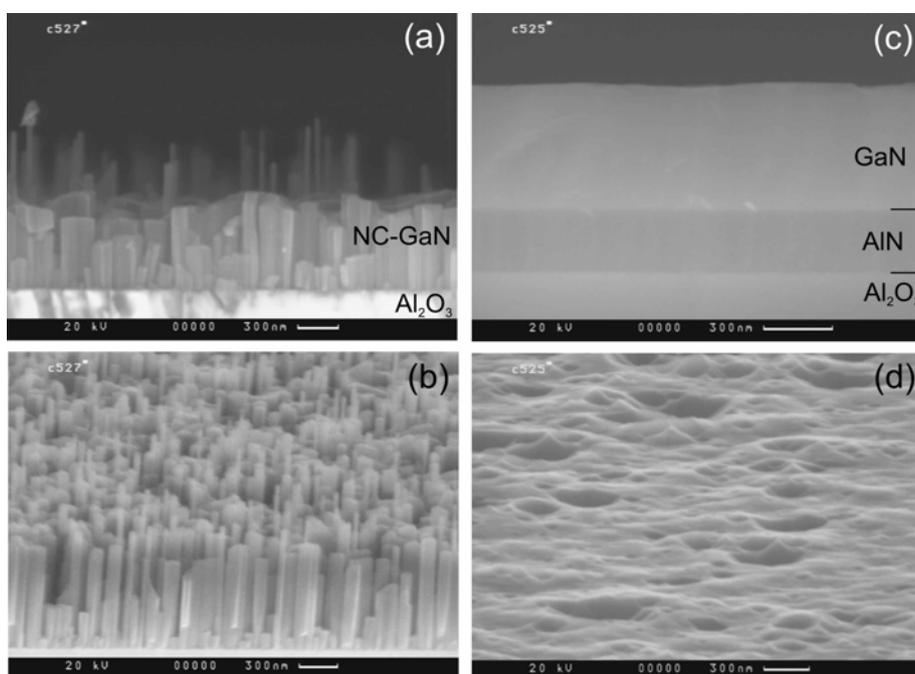


Рисунок 3.12. РЭМ изображения НКС GaN, выращенных непосредственно на подложке c-Al₂O₃ (a,b) и сплошных слоев GaN, выращенных на буферном слое AlN/c-Al₂O₃ в одних и тех же условиях роста (c,d) [5].

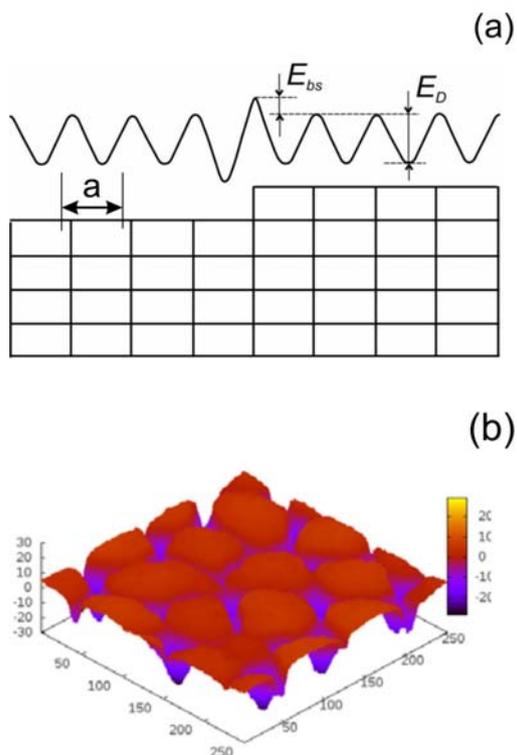


Рисунок 3.14. (a)- Схема образования барьера Эрлиха-Швобля на краю террасы поверхности III-N. (b)- Результаты моделирования роста 1000 MC GaN в предположении существования барьеров Эрлиха-Швобля [167*].

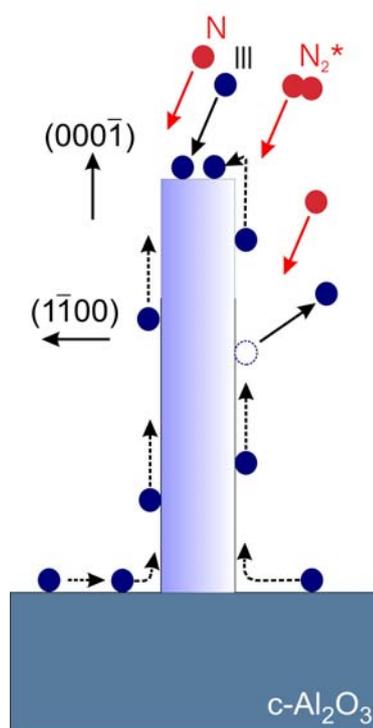


Рисунок 3.13. Схематичное изображение роста наноколонны III-N из двух источников поступающих атомов III-группы.

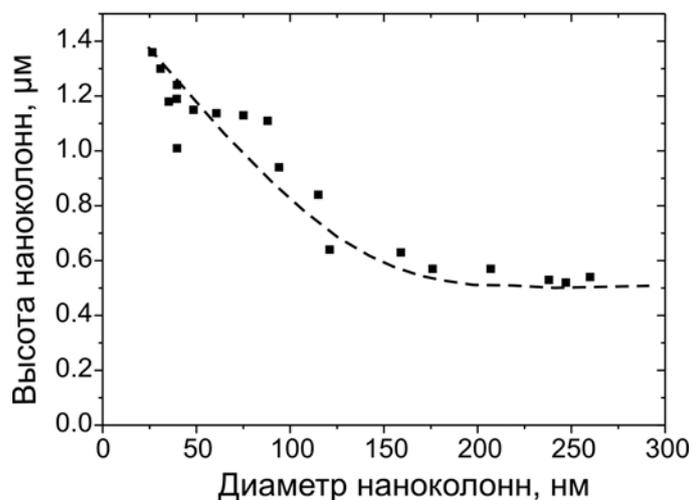


Рисунок 3.15. Зависимость длины наноколонны GaN/c-Al₂O₃ от ее диаметра для образца, РЭМ изображение которого показано на рисунке 3.12a,b.

Подставляя в общую формулу для диффузионной длины (3.7) выражения для времени жизни адатомов, можно вычислить диффузионную длину для их диффузии по боковой стенке

$$\Lambda_D = \sqrt{2} \cdot a \cdot \exp\left(\frac{E_{des} - E_D}{2kT_s}\right), \quad (3.8)$$

где a - среднее расстояние между адсорбционными центрами на поверхности, E_{Dm} - энергия активации поверхностной диффузии по поверхности с кристаллографической ориентацией (1 $\bar{1}$ 00) (т.е. они являются m -плоскостями), для которой выполняется условие $E_{Dm} < E_{Dc}$ поскольку она характеризуется наличием двух оборванных связей, в то время как основная полярность вершины (000 $\bar{1}$) имеет три оборванные связи. Кроме того, m -плоскость имеет существенно большие расстояния между центрами адсорбции. Этими факторами объясняется сильная анизотропия диффузионных длин вдоль направлений (0001) и (1-100), приводящее к постоянству диаметра во время роста НКС в сильно азот-обогащенных условиях $F_{Ga}/F_{N^*} \ll 1$ (рисунок 3.12a,b). На рисунке 3.15 показаны зависимости высоты наблюдаемых наноколонн от их диаметра, которые определялись из рисунка 3.12a,b.

Таким образом, можно утверждать о возможности роста НКС соединений III-N по механизму «пар-кристалл», отличного от классического механизма «пар-жидкость-кристалл» (ПЖК), в котором существенную роль играет каталитический эффект ускорения роста под металлической каплями, что впервые наблюдалось Вагнером (*Wagner*) при росте нитевидных кристаллов Si под каплями золота [168*]. К сожалению, теория роста таких НКК, свободных от каталитических металлов развита существенно слабее по сравнению с теориями роста, идущими в соответствии с ПЖК механизмом [165*].

3.3.2 Рост слоев III-N с трехмерной (3D) морфологией поверхности

Кроме рассмотренного в предыдущем разделе случая роста НКС соединений III-N существуют задачи получения 3D морфологии этих слоев, для чего обычно достаточно относительно небольшого смещения стехиометрических условий в сторону азотного обогащения (т.е. рост при значениях отношения потоков $F_{III}/F_{N^*} \sim 0.7-1.0$). На рисунке 3.16 приводятся РЭМ изображения слоев GaN(000 $\bar{1}$) GaN(0001) с 3D рельефом поверхности со среднеквадратичным отклонением

высоты 10-50 нм, что легко регистрируется по переходу к точечно-линейчатому или чисто точечному виду картин ДОБЭ, как показано на рисунке 3.5. Этот эффект связан с неоднократно упоминавшимся выше снижением поверхностной подвижности при переходе в азот-обогащенные условия. К ухудшению планарности морфологии приводит и наличие барьеров Эрлиха-Швобля, рассмотренных выше. Следует отметить, что для Ga-полярных слоев переход к 3D росту происходит при меньших значениях отношения F_{III}/F_{N^*} по сравнению с N-полярными слоями и морфология этих слоев, показанная на рисунке 3.16, существенно различна, что подтверждает теоретический вывод о разной поверхностной подвижности адатомов на слоях с различной полярностью [32*].

Важно, что при росте III-N соединений методом МПЭ ПА повышение температуры роста вблизи единичных стехиометрических условий, как правило, приводит не к выглаживанию морфологии слоев, как это можно было бы ожидать из общей температурной зависимости поверхностной подвижности, а к усилению 3D роста, что можно объяснить снижением поверхностной концентрации вследствие усиления тепловой десорбции адатомов III-группы.

В заключение отметим, что переход к 3D росту не сопровождается генерацией дополнительных прорастающих дислокаций. Более того, зачастую слои с 3D морфологией демонстрируют более интенсивную ФЛ по сравнению со слоями с атомарно-гладкой морфологией [9]. В первую очередь это объясняется снижением эффекта полного внутреннего отражения – например для идеально планарных слоев GaN лишь 18% процентов общего излучения из активных областей приборных структур может выйти наружу. Поэтому слои с 3D-морфологией, для которых значение этого угла выхода увеличивается, могут найти применение в качестве верхних слоев светоизлучающих структур. Кроме того, как будет показано в следующих главах, формирование слоев с 3D морфологией является одним из ключевых факторов, определяющих повышение эффективности излучательной рекомбинации в слоях и гетероструктурах на основе тройных соединений в системе (AlGaIn)N с локализованными состояниями.

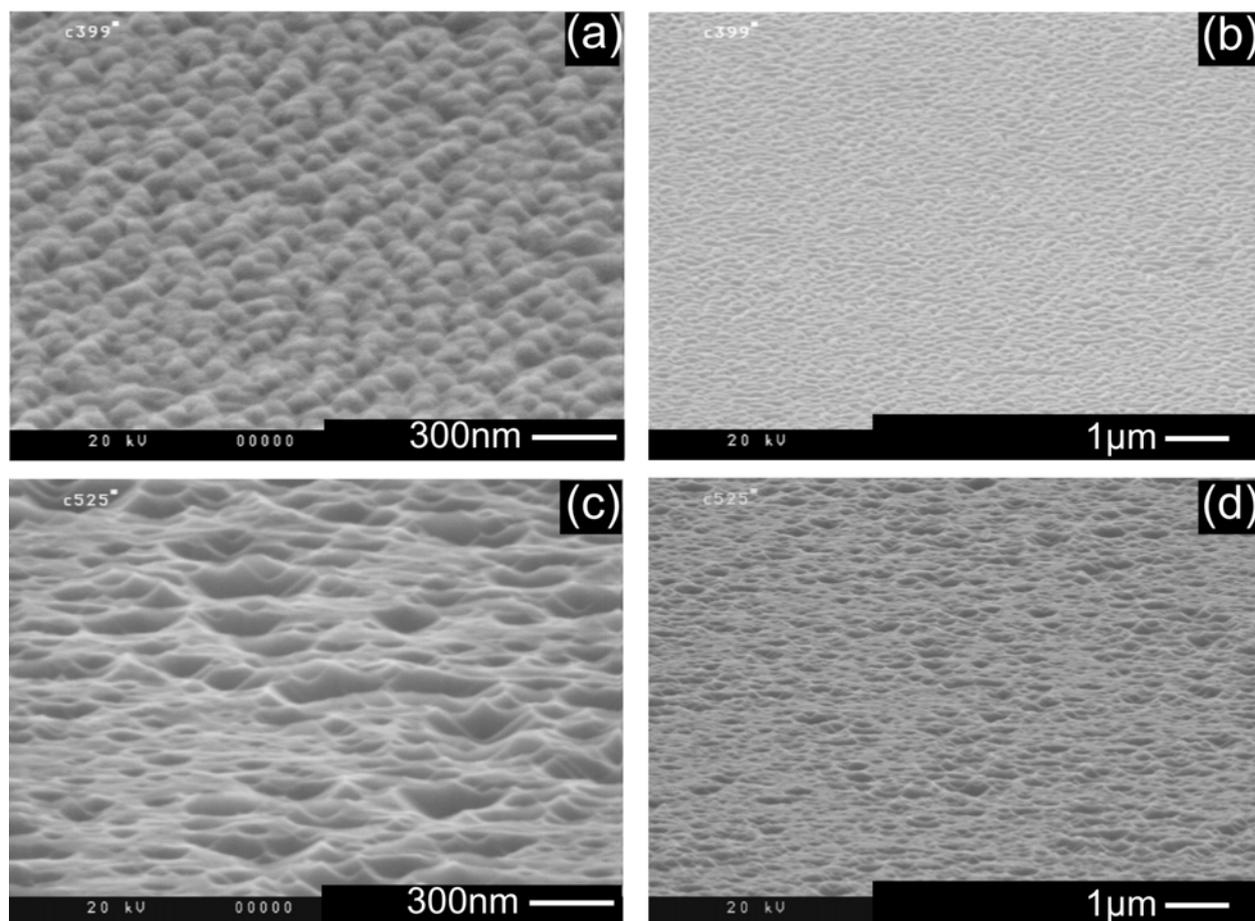


Рисунок 3.16 – РЭМ-изображения морфологии поверхности и поперечного сечения слоев GaN(0001) (a,b) и GaN(0001) (c,d), выращенные в азот-обогащенных условиях при одинаковом отношении потоков $F_{\text{Ga}}/F_{\text{N}}=0.3$.

3.3.3 Рост слоев III-N с атомарно-гладкой морфологией поверхности

Достижение атомарно-гладких поверхностей соединений III-N в условиях МПЭ ПА является непростой задачей из-за относительно низких температур роста, используемых в этой технологии ($T_S < 850^\circ\text{C}$), что обусловлено принципиальной невозможностью компенсировать реакции теплового разложения слоев III-N (которые будут рассмотрены в разделе 3.5) за счет увеличения потоков ростовых элементов, как это делается в газофазных технологиях. Для такой компенсации требуются расходы реактивных газов в несколько тысяч $\text{нсм}^3\text{мин}^{-1}$, что неизбежно приведет к нарушению основополагающего условия любой МПЭ - молекулярного режима течения пучков в ростовой камере.

Поэтому в МПЭ ПА развиваются другие методы увеличения поверхностной подвижности адатомов, и наиболее широко используется рост в т.н. металл-обогащенных условиях роста, в которых отношение потоков $F_{III}/F_{N^*} > 1$. С этой целью либо регулируются ростовые потоки, либо снижается температура роста с целью уменьшения потока десорбирующихся атомов III группы (отметим, что последнее используется лишь при росте слоев GaN и AlN).

При переходе из азот-обогащенных в металл-обогащенные условия на картине ДОБЭ наблюдается переход от точечной картины к малоконтрастным узким линиям, а постростовые исследования с помощью РЭМ и АСМ подтверждают переход от 3D к атомарно-гладкой морфологии поверхности со средней шероховатостью $< 2\text{МС}$, что показано на примере роста AlN на рисунке 3.17c,d. К сожалению, в этом режиме уже при относительно небольших превышениях единичного отношения $F_{III}/F_N > 1$ наблюдается образование микрокапель металлов на поверхности с плотностью $\sim 10^5\text{см}^{-2}$ и диаметром сфероидных капель ~ 10 микрон при высоте нескольких микрон (рисунок 3.17b). Поскольку поверхность между каплями остается атомарно-гладкой, то этот переход не заметен на картине ДОБЭ.

На рисунке 3.17a изображена стехиометрическая диаграмма роста AlN, графически иллюстрирующая значения отношения потоков Al и активированного азота, необходимые для получения каждой из описанных выше морфологий поверхности. Сформированные микрокапли на толстых слоях, как показали эксперименты, не могут быть полностью удалены с помощью постростового отжига в вакууме или дополнительного роста в азотной атмосфере.

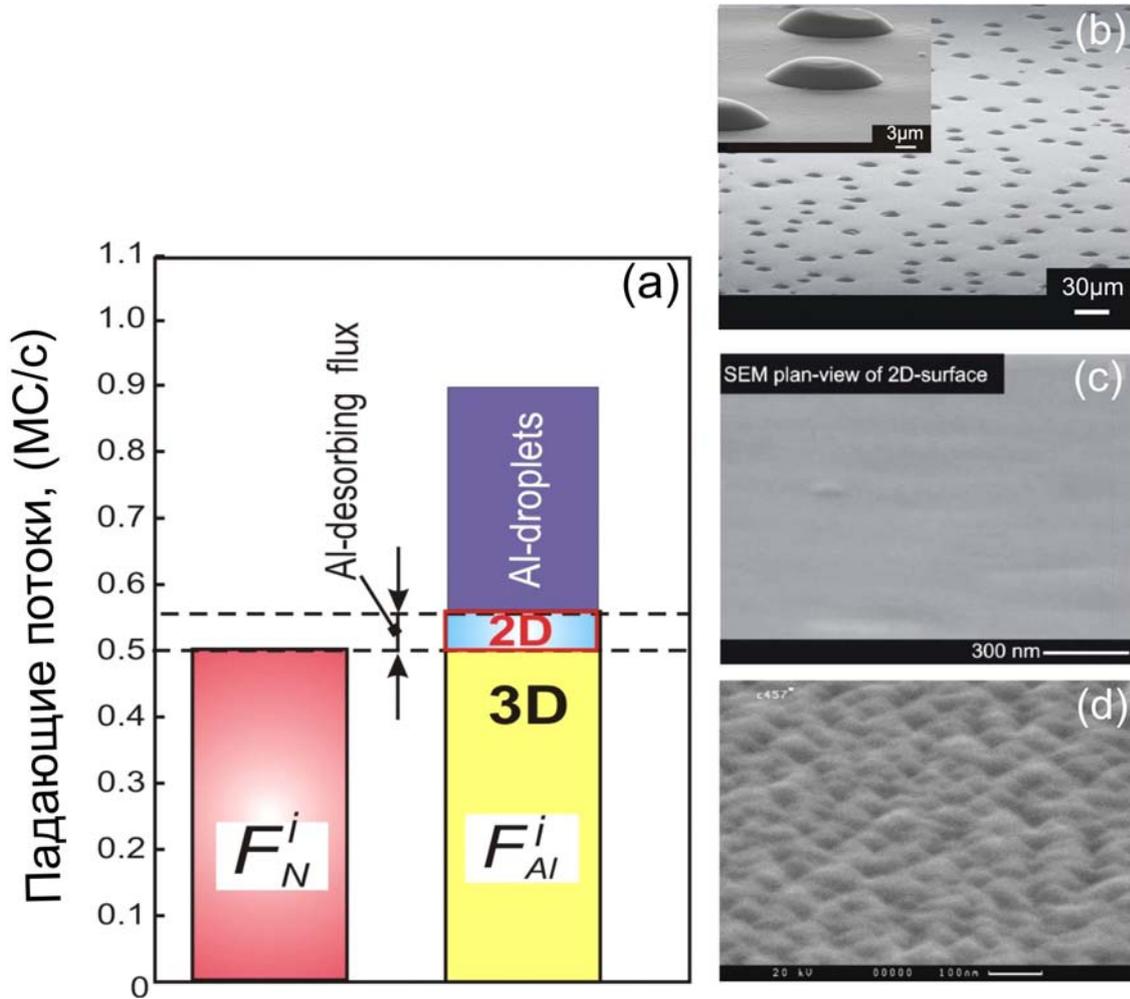


Рисунок 3.17. (a)- Ростовая диаграмма роста слоев AlN, показывающая диапазон изменения соотношения между потоком активированного азота и потоком Al и области, соответствующие типичным морфологиям слоев. Справа приводятся РЭМ изображения слоев, выращенных в сильно металл-обогащенных ($F_{Al}/F_{N^*} \sim 1.3$) (b), слегка металл-обогащенных ($F_{Al}/F_{N^*} \sim 1.1$) (c) и азот-обогащенных ($F_{Al}/F_{N^*} \sim 0.5$) (d) условиях.

Для исключения образования этих микропель был разработан метод роста AlN слоев в сильно металл(Al)-обогащенных условиях с периодическими кратковременными прерываниями потока Al при непрерывной подаче потока активированного азота и постоянной температуре подложки [39].

В этих условиях с помощью *in situ* измерений скорости роста методом лазерной рефлектометрии был обнаружен непрерывный рост слоя AlN с постоянной скоростью, несмотря на кратковременные (с длительностью ~1 минута) прерывания потока Al, как показано на рисунке 3.18a. Однако, при увеличении продолжительности времени прерывания на рефлектограмме наблюдался резкий излом, соответствующий остановке роста (рисунок 3.18b). Таким образом, ростовой цикл может быть разбит на три стадии, которые указаны римскими цифрами на рисунке 3.18, а происходящие в них процессы иллюстрируются на рисунке 3.19.

В течение первой стадии (*I*-стадия накопления) происходит рост слоя AlN и металлических Al-кластеров в сильно Al-обогащенных условиях при температурах подложки ($T_S=730-750^\circ\text{C}$), исключающих полное испарение избыточного Al, в результате чего формируются кластеры Al.

Во время *II* стадии рост слоя AlN продолжается с той же скоростью, что и во время стадии *I*, определяемой потоком азота. При этом происходит латеральное распространение атомов алюминия из кластеров и рост, как следует из линейчатой картины ДОБЭ, остается двумерным. Физической причиной этого распределения Al является его более высокое равновесное давление над кластерами по сравнению с равновесным давлением Al над поверхностью AlN, что приводит к образованию разности химических потенциалов между этими участками поверхности и расширению площади областей с большим потенциалом. Непрерывная бомбардировка поверхности активированным азотом приводит к встраиванию этого алюминия в слой. Кроме того, нельзя исключать некоторого дополнительного воздействия плазменно-активированных частиц (атомов и молекулярно-возбужденных частиц) с гипертермальными энергиями на поверхностную подвижность Al атомов подобно тому, как это было описано на примере воздействия на поверхность низкоэнергетичных ионов [169*].

III стадия соответствует остановке роста в результате истощения металла в кластерах, и во время ее протекания происходит экспозиция поверхности AlN под потоком активированного азота, не приводящее к заметному изменению морфологии.

На рисунке 3.20а приводится зависимость длительности стадии *II* от температуры подложки, изменявшейся в пределах $T_S=690-840^\circ$, при одинаковых длительности стадии накопления ($t_I=1$ мин) и отношении потоков $F_{Al}/F_{N^*}=1.4$. Эта зависимость может быть использована для определения энергии активации тепловой десорбции атомов Al (E_a^{Al}), поток которой (F_D^{Al}) выражается с помощью уравнения Аррениуса

$$F_D^{Al} = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a^{Al}}{kT_S}\right). \quad (3.9)$$

В первом приближении скорость накопления атомов Al во время *I* стадии

$$\frac{dh_+}{dt} = F_{Al} - F_D^{Al} - F_{N^*}, \quad (3.10)$$

а скорость расходования избытка Al под потоком азота во время *II* стадии

$$\frac{dh_-}{dt} = -F_D^{Al} - F_{N^*}. \quad (3.11)$$

Интегрируя эти выражения по времени протекания стадий *I* и *II* и решая систему линейных уравнений, можно определить поток десорбирующихся атомов Al через значения падающих потоков и экспериментальные значения длительностей стадий *I* и *II*

$$F_D^{Al} = \frac{F_{Al} \cdot t_I}{t_I + t_{II}} - F_{N^*}. \quad (3.12)$$

В результате анализа температурной зависимости потока десорбции атомов алюминия, показанной на рисунке 3.20b, энергия активации этого процесса составила $E_a=3.0\pm 0.2$ эВ, что соответствует энергии активации испарения Al из жидкой фазы (3.27эВ) [37*].

Таким образом был развит метод роста буферных слоев AlN с атомарно гладкой и свободной от капель поверхностью в металл-обогащенных условиях ($F_{Al}/F_N \sim 1.4$) при относительно низкой температуре подложки $< 800^\circ\text{C}$. Рисунки 3.21a,b демонстрируют атомарно гладкую поверхность выращенного этим методом слоя AlN толщиной ~ 2 мкм со степенью шероховатости поверхности (rms) 0.43 нм на площади 2×2 мкм² без признаков трещин и капельной фазы на поверхности.

Контрольный рост с теми же значениями постоянных потоков Al и азота привел к росту слоя AlN с большим количеством (10^5 см^{-2}) микрокапель, что показано на рисунке 3.21с. Важно, что вследствие минимальной длительности стадии III скорость роста AlN в обоих режимах роста (с прерываниями потока алюминия и без них) была практически одинаковой. Отметим, что предварительные исследования показали наличие максимальной длительности фазы I, во время которой осаждается избыточный алюминий с номинальной толщиной 60 МС, который уже не исчезает полностью во время фазы II, что приводит к модификации и огрублению поверхности, как это уже наблюдалось в [170*].

В заключение отметим, что кроме решения технологической задачи по получению атомарно-гладкой поверхности буферного слоя был продемонстрирован большой аналитический потенциал сравнительно редко используемого в МПЭ ПА метода лазерной рефлектометрии. Другой метод прямопролетной масс-спектропии хотя и позволяет определять параметры десорбции атомов с поверхности растущих слоев [23*], но его применение для *in situ* контроля роста невозможно. Таким образом, разработанный метод позволяет, как контролировать избыток металлов на поверхности растущего слоя, так и исследовать процессы его испарения и латерального распределения по поверхности.

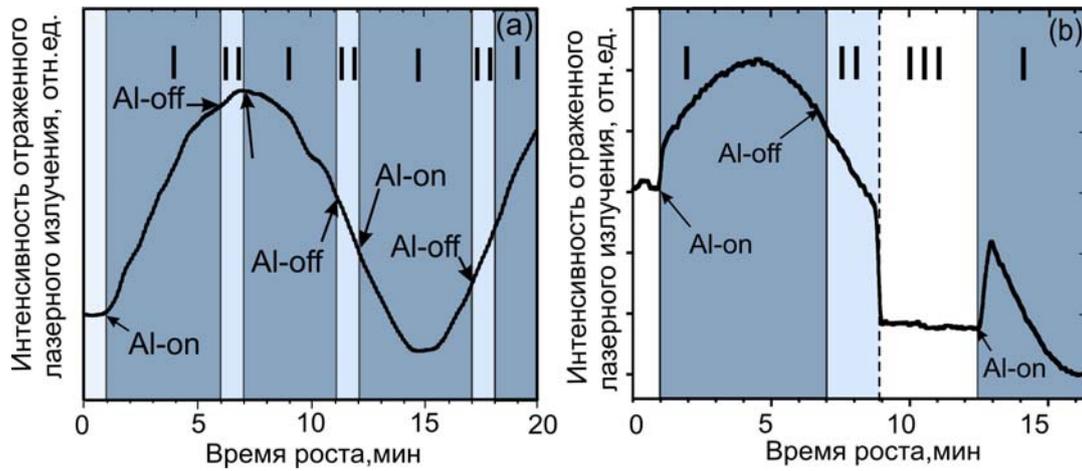


Рисунок 3.18 Рефлектограммы, измеренные во время роста буферного слоя AlN с кратковременными прерываниями различной длительности: 1 минута (a) и 5 минут (b).

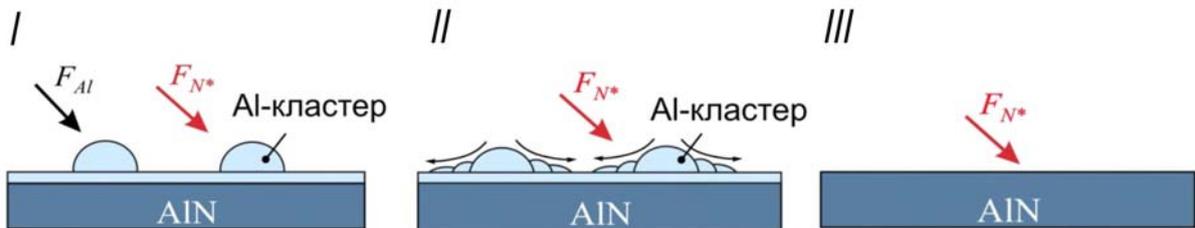


Рисунок 3.19 Схема, иллюстрирующая основные стадии роста AlN с прерываниями потока Al: I- стадия накопления Al, II- стадия латерального распределения избыточного алюминия и III-стадия экспозиции поверхности слоя AlN.

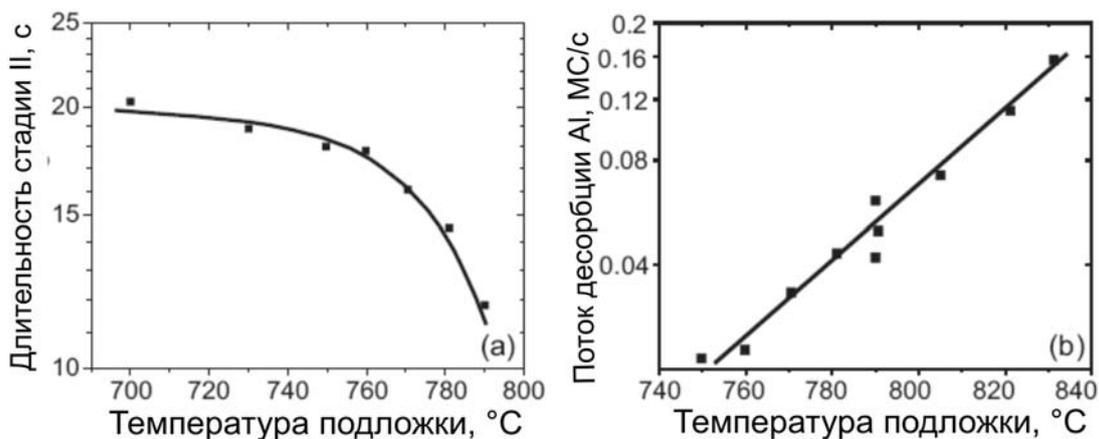


Рисунок 3.20 Зависимости длительности II стадии роста AlN с прерываниями потока Al (a) и потока десорбции Al (b) от температуры подложки.

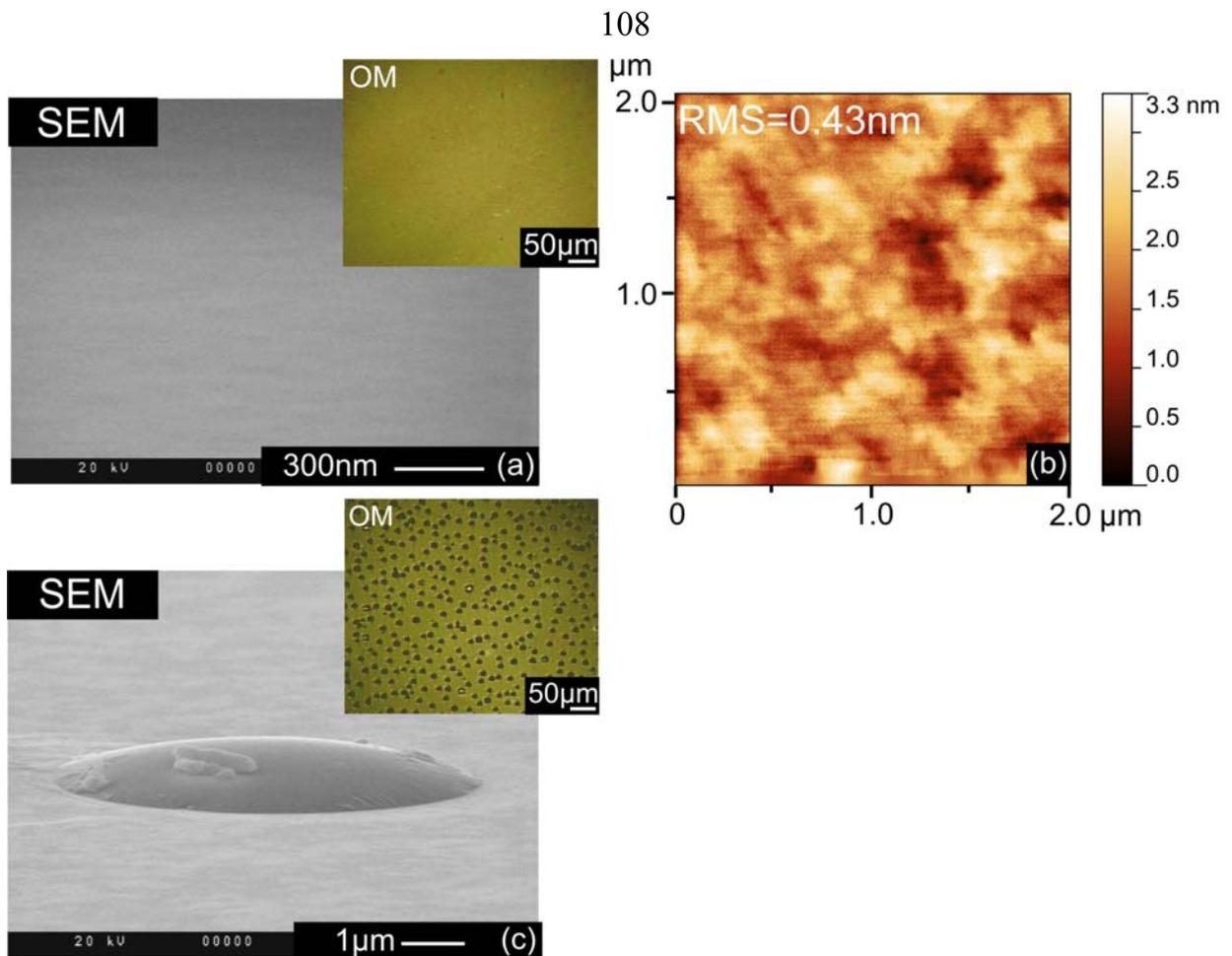
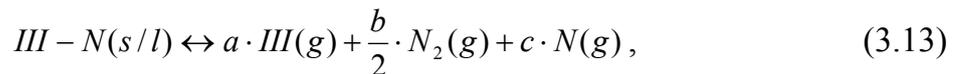


Рисунок 3.21 -Изображения поверхности слоев $\text{AlN}/\text{c-Al}_2\text{O}_3$, выращенных с кратковременными прерываниями пучка Al (a,b) и постоянной подачей пучков (c). (a) и (c) получены с помощью растровой электронной микроскопии, для (b) использовался атомно-силовой микроскоп. На вставках приводятся изображения поверхности в оптическом микроскопе [39].

3.4 Термохимический анализ термического диссоциативного разложения соединений III-N в процессе их роста МПЭ ПА

3.4.1 Термическое диссоциативное конгруэнтное разложение

В этом разделе будут рассмотрены обратные реакции диссоциативного разложения соединений III-N, которые могут протекать как при выполнении условия конгруэнтности, так и при его нарушении. Условие конгруэнтности означает испарение (переход в газовую фазу) обоих компонентов разлагающегося соединения, и в общем виде эта реакция записывается следующим образом



где для относительных содержаний молекулярного (b) и атомарного (c) азота выполняется условие нормировки $b+c=1$. В случае неконгруэнтного испарения один из компонентов (атом III группы в случае III-N) конденсируется на поверхности, образуя вторую фазу.

Будем рассматривать процесс разложения соединения III-N как двухступенчатый процесс, в котором во время первой стадии предполагается равновесие между поверхностью испарения и первичными продуктами диссоциативного испарения, как было предложено в общем случае *Львовым* в [171*,172*]. Согласно этому подходу вводится понятие «равновесия в первичной стадии испарения», и производится расчет «равновесного давления первичных продуктов реакции разложения».

Будем считать, что в условиях МПЭ ПА отсутствуют диффузионные ограничения на течение газовых пучков, и поэтому для нее характерен т.н. «эквимольный режим», при котором не происходит накопления продуктов реакции в зоне испарения и падающие пучки не взаимодействуют с испаряющимися с поверхности потоками. Константа равновесия реакции (3.13) равна произведению парциальных давлений каждой из компонент этой реакции с учетом их относительного содержания (b, c - содержание молекулярной и атомарной компонент, соответственно, при условии: $b+c=1$) и стехиометрических коэффициентов

$$K_p = P_{\text{III}} \cdot P_{\text{N}_2}^{b/2} \cdot P_{\text{N}}^c. \quad (3.14)$$

В условиях конгруэнтного испарения для каждого из парциальных потоков, выраженных в единицах «моль·м⁻²·с⁻¹», должно выполняться соотношение

$$J_{III} = \frac{2 \cdot J_{N_2}}{b} = \frac{J_N}{c}. \quad (3.15)$$

Применяя уравнения Герца-Лэнгмюра (3.3), эти соотношения представляются в виде

$$\frac{P_{III}}{(2\pi M_{III} RT)^{1/2}} = \frac{2 \cdot P_{N_2}}{b(2\pi M_{N_2} RT)^{1/2}} = \frac{P_N}{c(2\pi M_N RT)^{1/2}}. \quad (3.16)$$

Таким образом, используя выражения (3.14-3.15) константа равновесия реакции (3.13) может быть выражена через парциальное давление одного компонента (например, атомов третьей группы)

$$K_p = \delta \times P_{III}^\nu, \quad (3.17)$$

где $\delta = \left(\frac{b}{2}\right)^{b/2} \cdot c^c \cdot \left(\frac{M_{N_2}}{M_{III}}\right)^{b/4} \cdot \left(\frac{M_N}{M_{III}}\right)^{c/2}$ и $\nu = 1 + \frac{b}{2} + c$.

Запишем теперь фундаментальное уравнение химической термодинамики, связывающее константу реакции (3.13) с ее термодинамическими параметрами – энтальпией и энтропией реакции ($\Delta_r H_T^\circ$ и $\Delta_r S_T^\circ$, соответственно)

$$\Delta_r H_T^\circ = T(\Delta_r S_T^\circ - R \cdot \ln K_p). \quad (3.18)$$

Параметры в уравнении (3.18) определяются через значения стандартных энтальпий образования и энтропий каждого из исходных реагентов и конечных продуктов $\Delta_f H_T^\circ(i)$, $S_T^\circ(i)$ ($i = III, N_2, N, III - N$), которые приводятся ниже в таблицах 3.1-3.8

$$\Delta_r H_T^\circ = \Delta_f H_T^\circ(III) + \frac{b}{2} \cdot \Delta_f H_T^\circ(N_2) + c \cdot \Delta_f H_T^\circ(N) - \Delta_f H_T^\circ(III - N), \quad (3.19)$$

$$\Delta_r S_T^\circ = S_T^\circ(III) + \frac{b}{2} \cdot S_T^\circ(N_2) + c \cdot S_T^\circ(N) - S_T^\circ(III - N). \quad (3.20)$$

Эти данные были получены многими авторами с помощью различных методик в работах, непрерывно публикуемых с 1940 года. В этой же таблице приводятся формулы для расчета теплоемкостей (C_p) этих соединений, необходимых для расчета значений термодинамических параметров при различных температурах.

Из этих исследований следует, что параметры простых веществ определены достаточно точно, и разброс их значений не превышает нескольких процентов, а

разница абсолютных значений $\Delta_f H_T^\circ$ и S_T° не превышает 5кДж/моль·К и <1Дж/моль·К, соответственно. Однако для значений стандартных энтальпий образования соединений III-N ситуация существенно хуже и они у разных авторов могут различаться друг от друга на ± 20 кДж/моль·К, что составляет ~30% от их абсолютных значений. Причиной такого большого разброса данных является сложность проведения термодинамических измерений параметров соединений III-N, которые характеризуются аномально высокими давлениями необходимыми для достижения равновесных условий и наличием различных кинетических факторов, ограничивающих точность измерений в условиях испарения Лэнгмюра. В результате критического анализа достоверности справочных данных для расчетов были выбраны значения термодинамических параметров, которые приводятся в Таблице 3.9-3.10.

Таблица 3.1 Термодинамические параметры атомов **Ga(g)**, ($M_{Ga}=69.72$)

T, К	$\Delta_f H_{Ga}^\circ$, кДж/моль	S_{Ga}° , Дж/моль·К	Примечание	Источник год
300	277.598	169.090	$C_p=26.286-26.225$ Дж/моль·К	[37*] 1982
900	293.147	197.787		
1000	295.528	200.296		
1100	297.861	202.519		
1200	300.155	204.516		
1300	302.419	206.328		
900	287.524	197.864	$C_p=24.38-22.5$ Дж/моль·К (900-1300К)	[173*] 1998
1000	289.926	200.395		
1100	292.268	202.627		
1200	294.566	204.627		
1300	296.83	206.440		
900	287.6	197.8		[174*] 1994
1200	294.6	204.5		
1300	296.8	206.3		

Таблица 3.2 Термодинамические параметры атомов **Al(g)**, ($M_{Al}=26.98$)

T, К	$\Delta_f H_{Al}^\circ$, кДж/моль	S_{Al}° , Дж/моль·К	Примечание	Источник год
300	334.304	164.576	$C_p=20.849-20.811$ Дж/моль·К	[37*] 1982
900	346.892	187.672		
1000	348.976	189.868		
1100	351.06	191.853		
1200	353.142	193.665		
1300	355.224	195.332		

1400	357.305	196.874		
300	329.70	187.764	C _p =20.847-20.851 Дж/моль·К (900-1400К)	[173*] 1998
900	342.309	189.961		
1000	344.394	191.948		
1100	346.479	193.762		
1200	348.564	195.431		
1300	350.649			
1300	350.7	195.3		[174*]
1700	359.0	200.9		1994
1800	361.1	202.1		

Таблица 3.3 Термодинамические параметры атомов **In(g)**, (**M_{In}=114.82**)

T, К	$\Delta_f H_{In}^\circ$, кДж/моль	S_{In}° , Дж/моль·К	Примечание	Источник год
300	247.037	173.799	C _p =23.064-27.035 Дж/моль·К	[37*] 1982
600	253.532	187.672		
700	255.899	189.868		
800	258.383	191.853		
900	260.963	193.665		
1000	263.612	195.332		
1100	266.303	204.072		
1000	257.0	201.5		[174*]
1100	259.7	204.1		1994

Таблица 3.4 Термодинамические параметры молекул **N₂(g)**, (**M_{N₂}=28.01**)

T, К	$\Delta_f H_{Ga}^\circ$, кДж/моль	S_{Ga}° , Дж/моль·К	Примечание	Источник, год
0	0		C _p =32.090-34.147 Дж/моль·К	[37*] 1982
300	8.724			
900	26.892	224.646		
1000	30.132	228.059		
1100	33.430	231.201		
1200	36.778	234.115		
1300	40.172	236.831		
900	18.223	224.758		
1000	21.463	228.171		
1100	24.76	231.312		
1200	28.108	234.226		
1300	31.502	236.942		

900	18.2	224.6		[174*]
1000	21.5	228.1		1994
1100	24.8	231.2		
1200	28.1	234.1		
1300	31.5	236.8		

Таблица 3.5 Термодинамические параметры атомов **N(g)**, ($M_N=14.01$)

T, K	$\Delta_f H_N^\circ$, кДж/моль	S_N° , Дж/моль·К	Примечание	Источник
0	470.818	-	$C_p=20.786-20.786$ Дж/моль·К	[37*]
300	472.680	153.318		1982
900	489.525	176.154		
1000	491.604	178.344		
1100	493.683	180.325		
1200	495.761	182.134		
1300	497.840	183.798		
900	-	-		[173*]
1000	487.3	178.3		1998
1100	489.3	180.3		
1200	491.4	182.1		
1300	493.5	183.8		

Таблица 3.6 Термодинамические параметры h-GaN(s), $M_{\text{GaN}}=83.72$

T, K	$\Delta_r H_{\text{GaN}}^\circ$ кДж/моль	S_{GaN}° Дж/моль·К		Первый автор	Год	#
298	-110			<i>Hahn and Juza</i>	1940	[175*]
298	-110.6	-135	$C_p=38.1+8.96 \cdot 10^{-3}T$	<i>Morcos,</i>	2003	[43*]
298	-117			<i>A.Davydov</i>	1998	[176*]
298	-140			<i>Unlande</i>	2003	[177*]
298	-150			<i>Leitner</i>	1996	[178*]
298	-156.8			<i>Ranade</i>	2000	[179*]
298	-157±2			<i>Vasil'ev</i>	2006	[180*]
298	-156.8±1			<i>Furtado</i>	1983	[181*]
298	-157.8			<i>Karpinski</i>	1984	[182*]
298	-161.56			<i>Sedmidubski</i>	2006	[183*]
298	-163±4.2			<i>Zieborak-</i>	2006	[184*]
298	-165±16	19±14		<i>Peshek</i>	2008	[156*]
1200 1300	-112.7 -107.1	101.9 106.2		<i>Leitner</i>	2003	[157*]
298 900 1000 1100 1200 1300	-129.289 -133.080 -132.237 -131.326 -130.363 -129.358	34.120 82.255 87.650 92.621 97.226 101.515		<i>Jacob</i>	2009	[158*]

Таблица 3.7 Термодинамические параметры h-AlN(s), $M_{\text{AlN}}=40.98$

T, K	$\Delta_r H_{\text{AlN}}^\circ$ кДж/моль	S_{AlN}° Дж/моль·К	Примечание	Первый автор	год	#
298	-268.16		$C_p=45-50\text{J/mol}\cdot\text{K}$	<i>Morcos,</i>	2003	[43*]
298	-311.2±3			<i>McHale</i>	199	[188*]
298	-313.0			<i>Neugebauer</i>	1957	[189*]
298	-316.3			<i>Hillenbrand</i>	1963	[190*]
298	-318			<i>Vasil'ev</i>	2006	[180*]
298	-318.4	20.1		<i>Mah</i>	1961	[191*]
298	-319			<i>L.V.Gurvich</i>	1994	[192*]
1700 1800	-254.1 -248.9	96.7 99.6		<i>Leitner</i>	2003	[186*]

Таблица 3.8 Термодинамические параметры **h-InN(s)**, $M_{\text{InN}}=128.82$

Т, К	$\Delta_f H_{\text{InN}}^\circ$ кДж/моль	S_{InN}° Дж/моль·К	Примечание	Первый автор	год	#
298	-96.6	31.6		<i>Onderka</i>	2002	[193*]
298	-109.7			<i>Vorob'ev</i>	1971	[194*]
298	-112±3	50		<i>Vasil'ev</i>	2006	[180*]
298	-124.3			<i>Gordienko</i>	1977	[195*]
298	-125			<i>Leitner</i>	1998	[186*]
298	-128.1			<i>Jones</i>	1987	[196*]
298	-140.2			<i>McChesney</i>	1970	[197*]
298	-143.7		$C_p=38.13+12.15 \cdot T/1000$	<i>Morcoc,</i>	2003	[43*]
1000	-90.6	106.0		<i>J.H.Edgar</i>	1994	[174*]
1100	-84.5	111.6				

Таблица 3.9 Значения термодинамических параметров индивидуальных веществ, использовавшиеся в расчетах

	N ₂	N	Al	Ga	In
$\Delta_f H_T^\circ(T)$ (кДж/моль)	33(1050°C) 26(750°C) 23(500°C)	499(1050°C) 494(750°C) 490(500°C)	348(1050°C)	295(750°C)	258(500°C)
$\frac{S_T^\circ(T)}{1.5}$, (Дж/моль·К)	236(1050°C) 228(750°C) 220(500°C)	184(1050°C) 178(750°C) 174(500°C)	82(1050°C)	200(750°C)	196(500°C)

Таблица 3.10 Значения термодинамических параметров соединений III-N, использовавшиеся в расчетах

	AlN	GaN	InN	
$T, (^\circ\text{C})$	1050	750	500	
$\Delta_f H_T^\circ(\text{III} - \text{N}),$ (кДж/моль)	-284	-132	-76	
$\frac{\Delta_f H_T^\circ(\text{III} - \text{N})}{1.5}$ (кДж/моль)	432	291	232	
$S_T^\circ,$ (Дж/моль·К)	78	88	96	
$\frac{\Delta_f S_T^\circ}{1.5}$, (Дж/моль·К)	153	151	143	

Из уравнения (3.18) может быть выражена в аррениусовском виде температурная зависимость равновесного давления атомов III группы

$$P_{III} = \exp\left(\frac{\Delta_r S_T^\circ}{\nu \cdot R} - \frac{\ell n \delta}{\nu} - \frac{\Delta_r H_T^\circ}{\nu \cdot R \cdot T}\right). \quad (3.21)$$

Эта зависимость может быть измерена экспериментально и, построив ее в координатах $\ell n P_{III}$ и $1/T$, из наклона прямой можно определить энергию активации диссоциативного разложения соединения III-N $E_a = \frac{\Delta_r H_T^\circ}{\nu}$. Таким образом, для определения энтальпии реакции разложения необходимо знать состав десорбирующего азота, который в общем случае неизвестен. Однако он может быть определен из наблюдаемой экспериментально энергии активации (E_a) и табличных значений энтальпий реакций разложения с испарением только атомарного, или только молекулярного азота - $\Delta_r H_{N_2}^\circ$ и $\Delta_r H_N^\circ$, соответственно. Предположим, что процесс испарения азота определяется суммарной скоростью двух параллельных процессов десорбции молекулярного и атомарного азота с различной энтальпией реакций

$$b \cdot \Delta_r H_{N_2}^\circ + c \cdot \Delta_r H_N^\circ = \Delta_r H_T^\circ = E_a \cdot \nu, \quad (3.22)$$

$$1 + \frac{b}{2} + c = \nu, \quad (3.23)$$

$$b + c = 1. \quad (3.24)$$

Решая эту систему уравнений можно получить формулы для определения стехиометрических коэффициентов реакции (3.13)

$$b = \frac{\Delta H_N^\circ - 2 \cdot E_a}{\Delta H_N^\circ - \Delta H_{N_2}^\circ - 0.5 E_a}, \quad c = 1 - b. \quad (3.25)$$

Таким образом, становится возможным термодимический анализ реакции диссоциативного испарения соединений III-N, который проводится ниже.

Прежде всего, отметим очень большая область неопределенности в определении равновесного давления галлия над слоем GaN при использовании крайних значений параметров из Таблицы 3.6 - диапазон изменения этого давления составляет примерно два порядка, что демонстрируется на рисунке 3.22а.

В настоящей работе в качестве наиболее достоверных (рекомендованных) данных для расчетов разложения GaN было выбрано значение энтальпии

$\Delta_f H_{750}^\circ(\text{GaN}) = 132 \text{ кДж/моль}$, измеренное недавно (в 2009г.) электрохимическим способом в работах *Jacob* [187*].

Дополнительно на рисунке 3.22 на правой оси приводятся значения потоки галлия в единицах МС/с, которые рассчитывались по формуле Герца-Лэнгмюра при поверхностной плотности атомов кристаллической решетки GaN равной $1.14 \cdot 10^{15} \text{ ат}\cdot\text{см}^{-2}$.

Для определения состава испаряющегося азота с поверхности соединения GaN были проведены расчеты равновесного давления атомов Ga над слоями GaN с помощью уравнения (3.21) в предположении доминирования в испаряющемся потоке либо молекулярного ($b=1, \nu=1.5$), либо атомарного ($b=0, \nu=2$) азота. Из результатов этих расчетов, которые приводятся на рисунке 3.22b, следует, что скорость равновесной реакции для молекул азота существенно больше скорости испарения атомов азота, что объясняется гораздо большим энергетическим барьером во втором случае. Таким образом, можно считать, что в наиболее интересном температурном диапазоне $<1000^\circ\text{C}$ атомы азота не могут покинуть поверхность растущего слоя.

Сделанный выше вывод о доминировании молекулярного азота в испаряющемся потоке был дополнительно подтвержден экспериментальными измерениями температурных зависимостей скоростей разложения различных слоев GaN - на рисунке 3.23 приводятся разности между максимальной скоростью роста GaN при низкой температуре подложки ($V_{g,\text{GaN}}^{\max}$) и скоростью роста при более высоких температурах ($V_{g,\text{GaN}}(T_S)$). Все зависимости построены по результатам измерений температурных зависимостей скоростей роста слоев GaN обеих полярностей нашей группой [7,34] и GaN(0001) группой *Speck* [29*], использовавшей дополнительно масс-спектрометрические измерения десорбирующихся при разложении атомов Ga. Все эти зависимости демонстрируют примерно одинаковый наклон, который соответствует энергии активации разложения GaN ~ 3.0 эВ с образованием только молекулярного азота.

Для дальнейшего анализа условий роста III-N необходимо также определить значения насыщенных давлений паров металлов группы, для чего будем использовать наиболее широко распространенную формулу численной записи

уравнения Клаузиуса-Клапейрона, учитывающую температурные зависимости термодинамических параметров металлов

$$\log(p, \text{бар}) = A + \frac{B}{T} + C \cdot \log(T) \quad (3.26)$$

где значения численных коэффициентов приводятся в Таблице 3.11. В настоящее время наиболее часто используются различные наборы коэффициентов, определенные *Honig* [198*] и *Alcock* [199*]. Вычисления с использованием этих наборов коэффициентов дают приблизительно одинаковые значения давлений для Al и In и существенно различные значения для Ga, что иллюстрируется на рисунке 3.23 (прямые 2 и 4).

Сопоставление теоретических зависимостей с результатами экспериментов, которые приводятся на рисунке 3.23, обнаруживают существенно меньшие абсолютные значения давления испаряющихся атомов по сравнению с равновесным давлением, рассчитанным в соответствии с (3.21). Это расхождение является обычным для лэнгмюровского испарения со свободной поверхности, которое может существенно отличаться от испарения в равновесных условиях (кнудсеновское испарение) [171*]. В качестве физической причины этой разницы обычно рассматриваются различные факторы - многостадийность процесса испарения, включающая необходимость формирования молекулярных форм частиц, способных покинуть поверхность, особенности поверхностного рельефа, наличие примесей, дефектов, бомбардировки поверхности частицами с высокой энергией и т.д.

В качестве наиболее вероятного кинетического ограничения испарения азота с поверхности III-N можно предположить существенно большие характерные расстояния между атомами азота, адсорбированными на поверхности III-нитридов (~1.7Å для GaN) по сравнению с межатомным расстоянием в молекуле азота (~1.1Å) [31*,151*]. Это приводит к снижению вероятности сближения атомов до расстояний, необходимых для эффективного их взаимодействия с последующей рекомбинацией и таким образом служит кинетическим барьером для десорбции молекул азота.

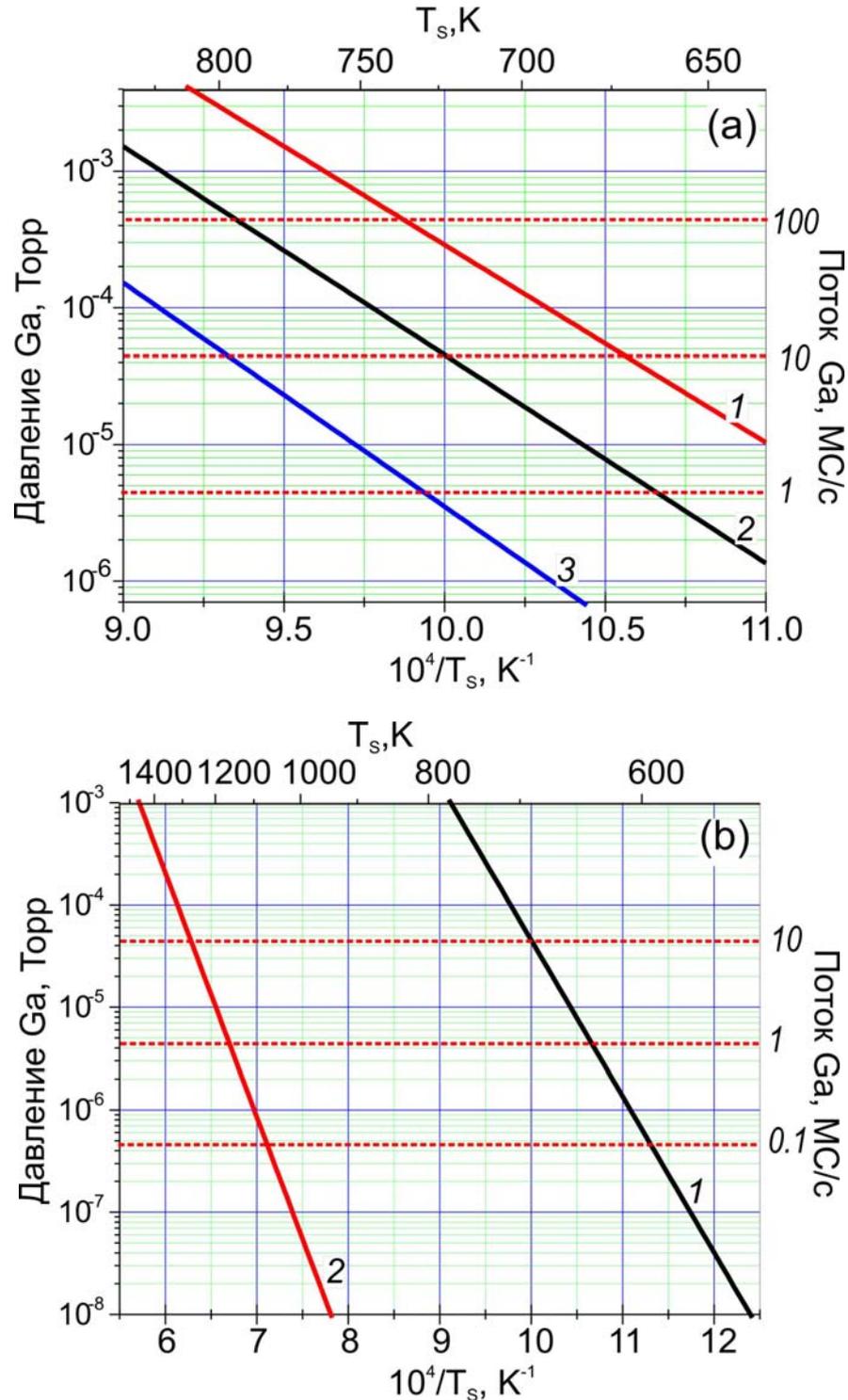


Рисунок 3.22. Температурные зависимости равновесного давления Ga над поверхностью GaN, рассчитанные с помощью (3.21) при (a) различных значениях стандартной энтальпии образования GaN: 1-165 кДж/моль [185*], 2-132 кДж/моль [187*], 3- 110 кДж/моль [175*]. (b) – различных составах азота, испаряющегося с поверхности GaN: 1- $b=0$ $c=1$; 2- $b=1$ $c=0$ (энтальпии образования GaN в обоих случаях 132 кДж/моль).

Таблица 3.11 Значения коэффициентов для расчетов равновесного давления металлов

	A	B	C		Ссылка
Ga[атм]	7.34	-14900	-0.515	<i>Honig</i>	[198*]
Ga[атм]	6.754	-13984	-0.3413	<i>Alcock</i>	[199*]
Al[атм]	5.911	-16211	0	<i>Alcock</i>	[199*]
In[атм]	5.374	-12276	0	<i>Alcock</i>	[199*]

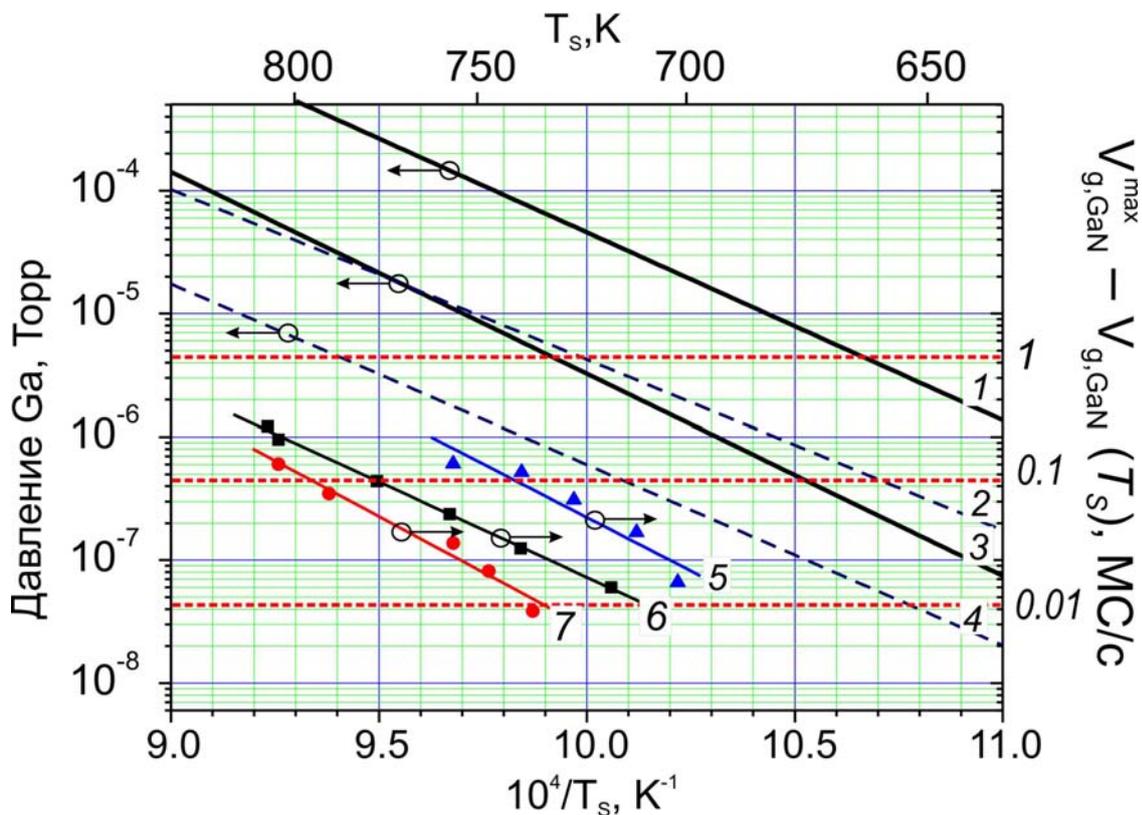


Рисунок 3.23. Температурные зависимости равновесного давления Ga над поверхностью слоя GaN, рассчитанные с помощью (3.21) при различных значениях их стандартной энтальпии образования $\Delta_f H_T^\circ(\text{GaN}) = 132$ (1) и 165 (3) кДж/моль. Пунктирными линиями показаны равновесные давления над жидким Ga рассчитанные (3.26) с использованием коэффициентов из [198*]-(2) и [199*]-(4). Приводятся также экспериментальные значения давления Ga, определенные из температурных зависимостей скорости роста GaN(0001)- (5) и GaN(000 $\bar{1}$)- (7) [7,34], а также данные из работы [29*] (6), которые были получены с помощью масс-спектрометрических измерений.

Отметим также, что в условиях относительно низких давлений МПЭ данный механизм десорбции азота с предварительной рекомбинацией двух поверхностных атомов азота (называемый десорбцией Лэнгмюра-Хиншельвуда) является основным и преобладает над другим механизмом десорбции азота (Или-Ридила), который заключается в прямой рекомбинации атомов газовой фазы с поверхностными атомами и слабо проявляется в условиях низких давлений технологии МПЭ ПА.

Дополнительным свидетельством в пользу существенной роли десорбции по Лэнгмюру-Хиншельвуду служит наблюдавшаяся разница в скорости разложения Ga- и N-полярных слоев GaN, которая следует из соответствующих зависимостей на рисунке 3.23 (прямые 5, 7). Более высокая скорость разложения Ga-полярных слоев может быть связана с относительно высокой поверхностной подвижностью атомов азота, что приводит к повышению вероятности поверхностной рекомбинации и, следовательно, к более высокой скорости испарения азота. Этим же эффектом можно объяснить и каталитический эффект ускорения разложения соединений III-N в металл-обогащенных условиях.

В заключение рассмотрим проблему, отмеченную в первой главе, в которой обсуждалась теоретические работы *Koikitu* [41*,70*] по термодинамическому анализу реакций синтеза/разложения соединений III-N в МПЭ ПА и других технологиях и предсказавшие существенно более высокую тепловую стойкость соединений III-N по сравнению с экспериментально наблюдаемыми. В этих работах, в частности, были построены диаграммы роста GaN и InN в температурных диапазонах 800-900°C и 600-700°C. На наш взгляд причиной этого расхождения является учет в реакциях теплового разложения соединений III-N лишь атомарного азота, что, как было показано выше, приводит к заниженным значениям равновесного давления азота и, следовательно, к более высоким максимальным температурам их роста.

3.4.2 Термическое диссоциативное неконгруэнтное разложение соединений III-N

Одной из существенных особенностей реакций диссоциативного разложения химических соединений является возможность достижения равновесных давлений продуктов реакций (P^{eq}), превышающих давления насыщенного пара этих элементов (P^{sat})

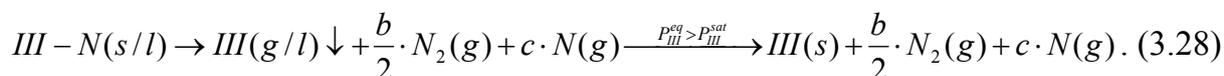
$$P^{eq} > P^{sat}. \quad (3.27)$$

Это явление наблюдается у многих химических соединений и сведения о некоторых реакциях, в которых эквивалентное давление первичной реакции разложения превышает давление насыщенного пара одного из компонентов приводятся в Таблице 3.12 [171*].

Таблица 3.12 Реакции неконгруэнтного диссоциативного разложения

Первичная реакция диссоциативного разложения	T(K)	P^{eq} , (бар)	P^{sat} (бар)	P^{eq}/P^{sat}
$\text{Ag}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{Ag}(\text{g}) + 1/2\text{O}_2$	500	$3 \cdot 10^{-19}$	$6 \cdot 10^{-24}$	$5 \cdot 10^4$
$\text{CaCO}_3 \leftrightarrow \text{CaO}(\text{g}) + \text{CO}_2$	900	$7 \cdot 10^{-17}$	$7 \cdot 10^{-31}$	$1 \cdot 10^{14}$
$\text{Zn}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{ZnO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$	400	$4 \cdot 10^{-25}$	$1 \cdot 10^{-50}$	$4 \cdot 10^{25}$

В случае выполнения условия (3.27) диссоциативное разложение соединений следует рассматривать как двухстадийный процесс. Во время первой стадии происходит диссоциативное разложение соединения и переход продуктов в газовую фазу или в слабосвязанные предсорбционные поверхностные состояния. Разложение соединений III-N, как было показано выше, можно характеризовать эквивалентным давлением P_{III}^{eq} , которое определяется только температурой подложки и термодинамическими параметрами соединения. При выполнении условия (3.26) для атомов III группы $P_{III}^{eq} > P_{III}^{sat}$ процесс переходит во вторую стадию, во время которой происходит достижение конечного состояния с равновесным для данной температуры давлением через конденсацию или хемосорбцию неравновесной первичной компоненты. Таким образом, в общем виде реакция диссоциативного неконгруэнтного испарения запишется в виде



Важно отметить, что процесс конденсация испаренных атомов будет определяться только выполнением условия (3.27) даже в случае относительно низких концентраций испаренных атомов (вплоть до нескольких атомов в см^{-3}) и, следовательно, возврат частиц на поверхность может наблюдаться при любых температурах разложения [2].

Нуклеация атомов III группы во время второй стадии реакции (3.28) происходит прежде всего в областях с нарушенной структурой кристаллической решетки (т.е. в областях с пониженной поверхностной энергией), - в областях выхода на поверхность дислокаций, скоплений вакансий, примесных атомов и других местах формирования зародышей. Необходимо отметить, что в этих местах можно ожидать не только усиленное осаждение нелетучих компонентов III-N, но и ускоренное их испарение вследствие энергетического вклада энергии конденсации в энтальпию испарения.

Проанализируем теперь конгруэнтность диссоциативного разложения соединений III-N, для чего проведем сравнение давления насыщенных паров металлов третьей группы с эквивалентными давлениями первичной реакции разложения, рассчитанными в равновесном приближении согласно (3.21) и взятыми из экспериментальных данных, в которых проявляются дополнительные кинетические эффекты ограничения испарения.

Как уже указывалось, на рисунке 3.23, наряду с температурными зависимостями равновесных и экспериментально наблюдаемых давлений Ga над поверхностью слоев GaN, приводятся и значения равновесного давления Ga над жидкой металлической фазой, определенные в соответствии с обоими наборами коэффициентов в (3.28). Из сопоставления этих прямых следует, что для этого соединения практически выполняется условие конгруэнтности разложения ($P_{Ga}^{eq} < P_{Ga}^{sat}$). Еще большая разница наблюдается для соединения AlN ($P_{Al}^{eq} \ll P_{Al}^{sat}$), что иллюстрирует рисунок 3.24а, где показаны равновесные давления Al над слоем AlN и жидким Al с отрицательной разницей в несколько порядков. Учитывая, что экспериментально наблюдаемые давления над соединением еще меньше, то можно утверждать о конгруэнтности разложения GaN.

Ситуация в In-содержащих соединениях резко отличается от вышеописанных случаев. На рисунке 3.24b приводятся температурная зависимость равновесного

давления In над InN, рассчитанная при относительно больших значениях стандартной энтальпии образования InN ($\Delta_f H_{InN}^\circ = 76 \text{ кДж/моль}$), и результаты экспериментальных исследований роста слоев. Результаты нашей работы [22], в которой исследовался InN(000 $\bar{1}$), и данные *Speck* по росту слоев InN(0001) [200*] свидетельствуют о выполнении для этого соединения условия $P_{In}^{eq}/P_{In}^{sat} \sim 100$ практически во всем температурном диапазоне роста, что говорит о неконгруэнтном характере разложения этого соединения.

Данный характер разложения был подтвержден экспериментально в работах [6,20]. Прежде всего было обнаружено, что при отжиге слоев эпитаксиального InN ($T_S > 550^\circ\text{C}$) практически сразу же исчезает картина ДОБЭ и на экране наблюдается лишь диффузное свечение, свидетельствующее о присутствии на поверхности сплошного металлического слоя In с толщиной более 10 монослоев. Сигнал лазерной рефлектометрии также демонстрировал резкое уменьшение интенсивности. Лишь при подъеме температуры подложки выше $T_S > 600^\circ\text{C}$ вместо свечения возникала картина ДОБЭ подложки и практически восстанавливалась интенсивность ЛР, что свидетельствовало о полном испарении индия с поверхности. В этой связи необходимо отметить, что во время отжига слоев GaN в температурном диапазоне $T_S > 750^\circ\text{C}$ картина ДОБЭ полностью не исчезала (хотя ее интенсивность становилась значительно слабее), и наблюдались «обратные» осцилляции ЛР, свидетельствующие о конгруэнтном разложении этого соединения.

Эксперименты групп *Speck* и *Gunshor* [200*,201*], в которых измерялись состав атмосферы над постепенно нагреваемыми слоями InN(0001) и InN(000 $\bar{1}$) в диапазонах $T_S = 435\text{-}485^\circ\text{C}$ и $604\text{-}643$, соответственно, подтвердили неконгруэнтность разложения InN, что следовало из опережающего появления в масс-спектрах азота ^{28}N по сравнению с обнаружением сигнала ^{111}In . В дальнейших работах была обнаружена различная тепловая стабильность слоев InN с азот и индиевой полярностью, максимальные температуры роста которых различались примерно на 100°C [202*]. В результате это было объяснено более высокой скоростью десорбции In в первом случае, что, по мысли авторов, позволяет поддерживать In-обогащенные условия роста при более высоких температурах подложки. Более низкая скорость десорбции In в случае In полярности приводит к накоплению этих атомов на поверхности и каталитическому ускорению реакции

разложения соединения. Однако, можно предложить и другой механизм объяснения этого эффекта – а, именно, связать его с более низкими кинетическими ограничениями на испарение молекул азота с металл(In)-полярной поверхности из-за более высокой в этом случае поверхностной подвижности адатомов по сравнению с N-полярной поверхностью.

В связи с анализом работ группы Speck следует отметить сообщаемые им относительно высокие значения температур роста InN(000 $\bar{1}$) (вплоть до $T_S=600^\circ\text{C}$), что противоречит данным другим авторов. Например, в работах *Nanishi* [203*] и других авторов [204*]

максимальная температура роста InN(000 $\bar{1}$) никогда не превышала значения $T_S=550^\circ\text{C}$. Это различие, по-видимому, связано с общей погрешностью определения абсолютных значений температур, поскольку используются различные пирометры, подложки с различным слоем теплопоглощающих металлов с различными излучательными характеристиками, что приводит к возможной ошибке в абсолютных температурах $\Delta T_S \sim \pm 25^\circ\text{C}$.

Кроме того, поскольку InN является оптически непрозрачным материалом, то во время роста InN происходит изменение показаний пирометра из-за дополнительного нагрева слоя вследствие поглощения излучения в нем, изменений состояния поверхности и т.д.

Таким образом, общую картину процессов на поверхности InN можно описать следующим образом. Оценки равновесного давления над поверхностью InN (Φ_{dec}^{In}) в ростовом диапазоне температур $T_S=400-500^\circ\text{C}$ приводят к значениям, которые превышают равновесное давление над жидкой фазой In (Φ_{dr}^{In}) - $\Phi_{dec}^{In} > \Phi_{dr}^{In}$, что означает неконгруэнтный характер диссоциативного разложения этого соединения и будет приводить к конденсации атомов третьей группы (In) на поверхности при повышенных температурах роста. В результате рост InN будет возможен только в условиях избыточного потока активированного азота. Поскольку N-полярные слои имеют более высокую тепловую стойкость по сравнению с In-полярными слоями, то их можно выращивать при более высоких температурах подложки (до $T_S \sim 520-550^\circ\text{C}$), в то время максимальная температура роста In-полярных слоев ограничена значением $T_S \sim 450-470^\circ\text{C}$. Подробно процесс роста InN будет разобран в следующей главе.

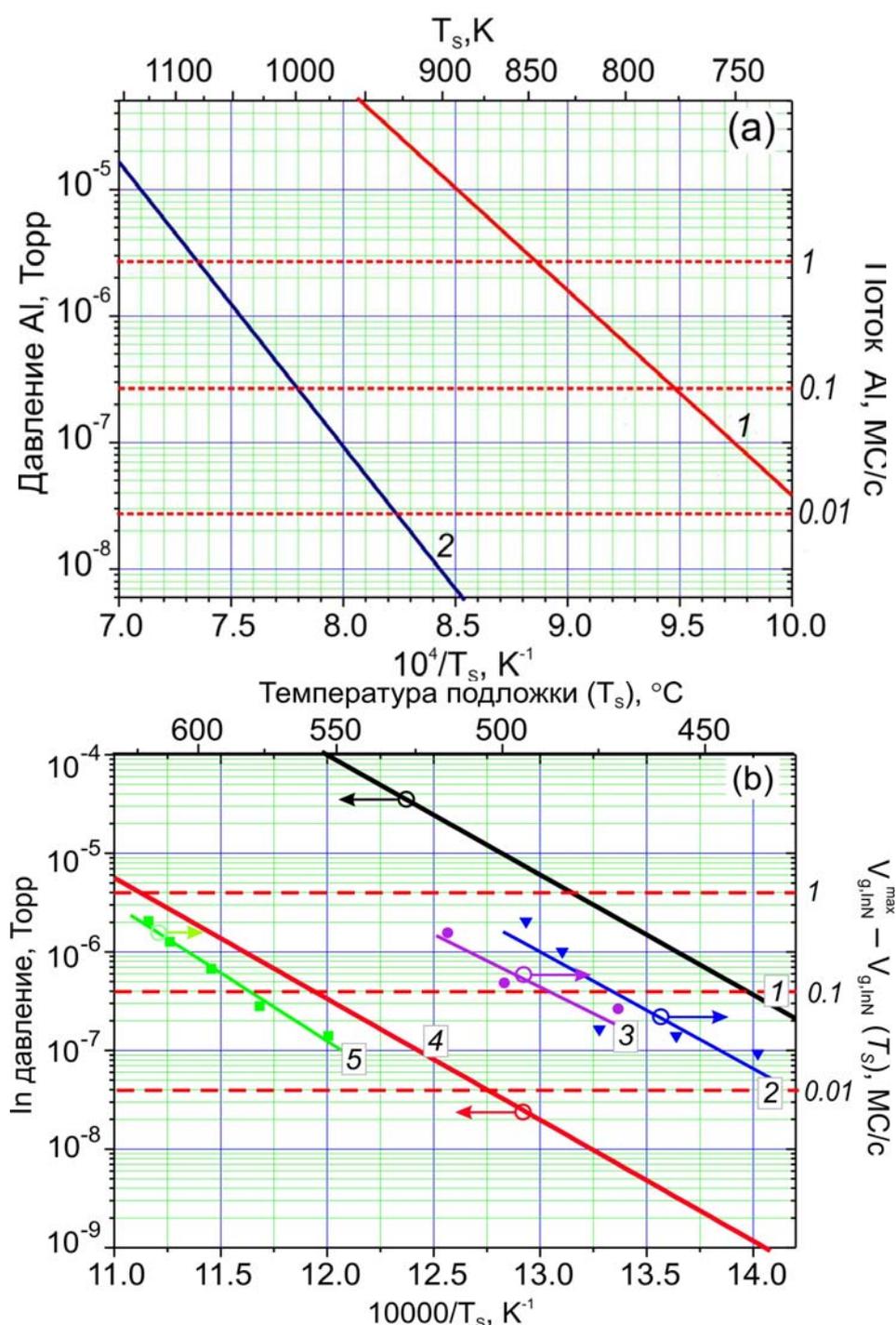


Рисунок 3.24 (a) - Температурные зависимости равновесных давлений Al над поверхностью соединения AlN (2), и жидким Al (1) рассчитанные с помощью (3.21),(3.28), соответственно. (b)- Температурные зависимости равновесных давлений In над жидким In (4) и поверхностью InN (1), рассчитанное с помощью (3.28),(3.21). Приводятся также экспериментальные значения эквивалентного давления азота над поверхностью InN, определенные с помощью измерений скорости роста InN при различных температурах: (5)- InN(0001) [202*],(2)- InN(000 $\bar{1}$) [161*], (3)-InN(000 $\bar{1}$)-[2,22].

4 Развитие МПЭ ПА для роста слоев твердого раствора $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x=0-1$) и гетероструктур на их основе

4.1 Кинетика роста соединений $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x=0-1$) методом МПЭ ПА

4.1.1 Рост слоев тройного соединения InGaN в различных стехиометрических условиях

Во время роста слоев InGaN методом МПЭ ПА могут реализовываться различные стехиометрические условия, которые определяются соотношением между потоком активированного азота ($F_{N^*}=0.2-1.2\text{MC/c}$) и потоками атомов III-группы (F_{Ga}, F_{In}). Поскольку при обычно используемых для роста InGaN температурах ($T_S < 700^\circ\text{C}$) можно пренебречь испарением Ga, то ключевым фактором кинетики роста слоев InGaN является эффективность встраивания In $\alpha_{In} = G_{In} / F_{In}$, где G_{In} - эффективный поток встраивающегося In (MC/c), который по формуле Герца-Лэнгмюра может быть выражен также в единицах эквивалентного давления (Торр) с учетом поверхностной плотности атомов $1.14 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-2}$ для GaN и $9.17 \cdot 10^{14} \text{cm}^{-2}$ для InN. Встраивание In в первую очередь определяется температурой подложки (T_S), поскольку уже при $T_S > 550^\circ\text{C}$ становится заметной тепловая десорбция атомов In, характеризуемая эффективным потоком F_D .

Как показывают теоретические расчеты *Neugebauer* [205*], на поверхности InGaN в зависимости от стехиометрических условий роста образуются различные термодинамически стабильные поверхностные структуры, которые в виде диаграммы представлены на рисунке 4.1. Согласно этой диаграмме на поверхности формируются различные адслои, которые при росте в металл-обогащенных условиях состоят из различных атомов III группы, а при сильном обогащении входного потока этими атомами могут образовываться металлические капли. Важно, что структура поверхности InGaN слоев сильно зависит от их полярности, и в случае катионной (галлиевой) полярности на поверхности образуется двойной (бислой) адсорбированных атомов In, а в случае азотной – одиночный In-адслой, что показано на рисунке 4.2. Экспериментальные подтверждения формирования этих адслоев приводятся в [60*-62*]. Падающий поток In (F_{In}) будет распределяться между различными процессами, включая встраивание атомов в слой (F_{Ini}) и капли (F_{Imm}), а также тепловую десорбцию атомов (F_{Ind})

$$F_{Ini} \sim F_{In} - F_{Ind} - F_{Imm}. \quad (4.1)$$

Рассмотрим рост InGaN слоев при различных стехиометрических условиях.

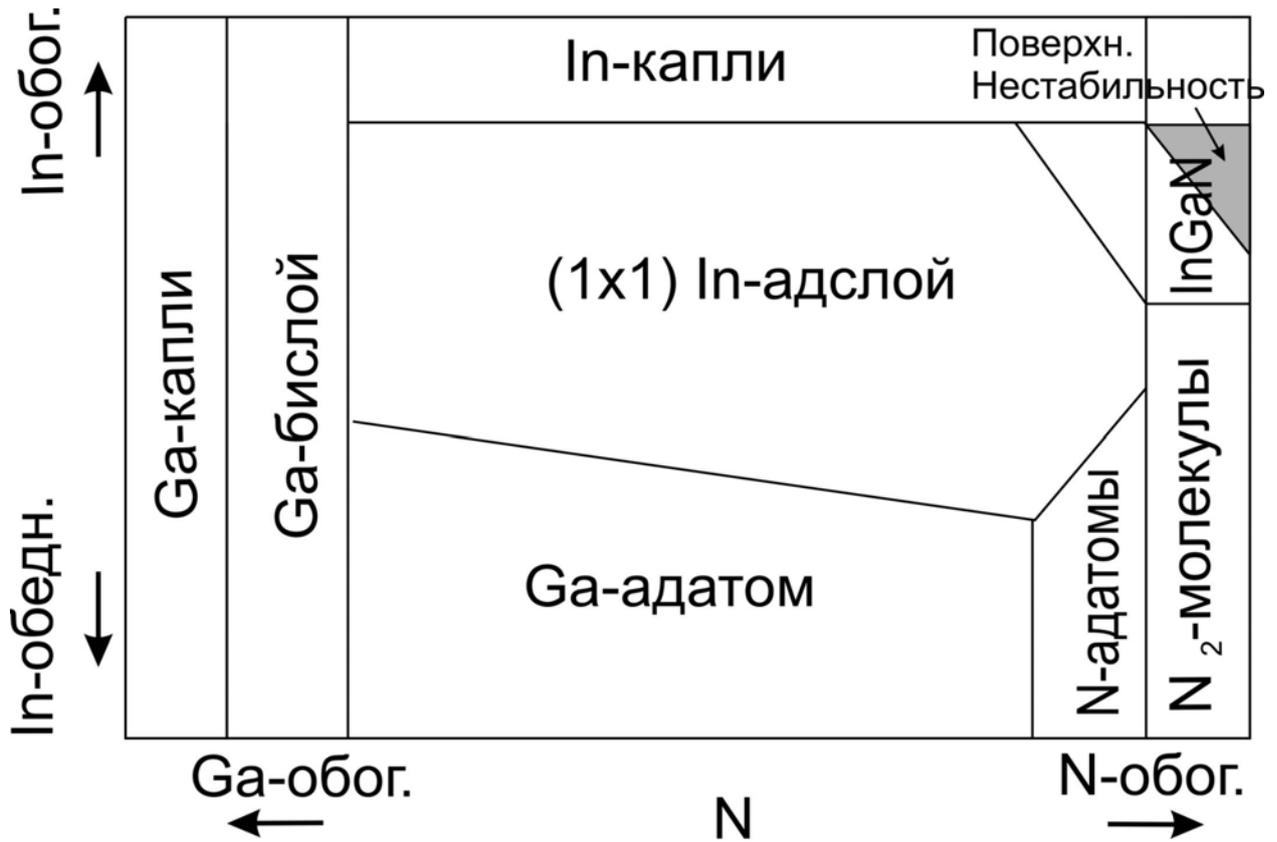


Рисунок 4.1. Диаграмма, иллюстрирующая образование различных термодинамически стабильных структур на поверхности InGaN(0001) в зависимости от стехиометрических условий роста [205*].

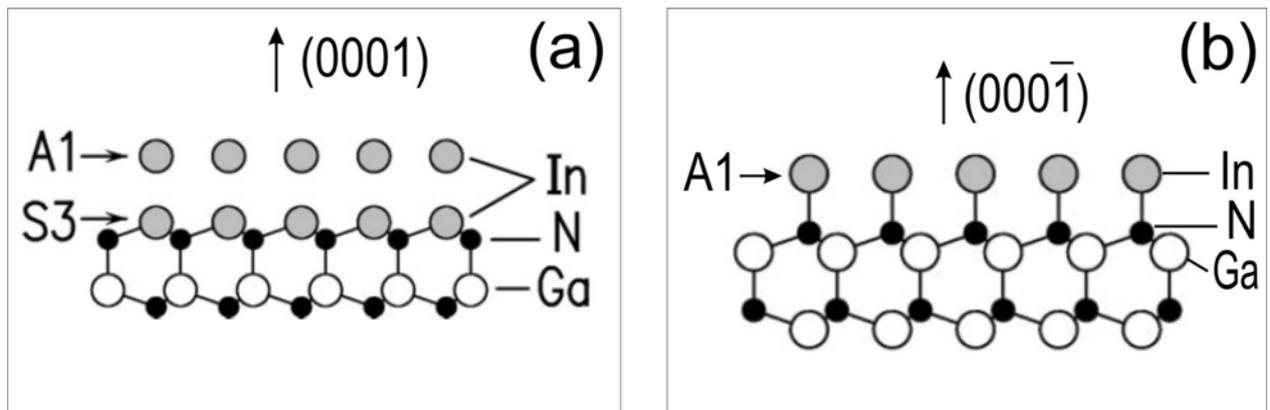


Рисунок 4.2. Атомарные структуры поверхности InGaN слоев с катионной (0001) (a) и азотной (000 $\bar{1}$) (b) полярностями [62*].

4.1.1.a Случай азот-обогащенных условий

В условиях высокого пресыщения входного потока азотом ($F_{III^*}/F_{N^*}<1$) (т.е. при росте в азот-обогащенных условиях) все падающие атомы третьей группы при достаточно низких температурах подложки ($T_S \ll 600^\circ\text{C}$) входят в слой InGaN. Однако при повышении температуры роста в первую очередь будет наблюдаться усиление испарения In, и его содержание в слоях будет определяться выражением

$$x_{\max} = \frac{\alpha_{In} F_{In}}{F_{Ga} + \alpha_{In} F_{In}}. \quad (4.2)$$

Для определения температурной зависимости коэффициента встраивания In ($\alpha_{In}(T_S)$) была выращена серия слоев InGaN при различных температурах в диапазоне $T_S=580-670^\circ\text{C}$ с использованием калиброванных пучков In и Ga (см. 2 главу) на различных буферных слоях, включая как слои GaN(000 $\bar{1}$)/с-Al₂O₃, которые выращивались в одном с InGaN технологическом процессе, так и слои GaN(0001) толщиной 3 мкм, предварительно выращенные ГФЭ МО на подложках с-Al₂O₃, которые в дальнейшем называются темплейтами. На рисунке 4.3 приводится зависимость эффективности встраивания от температуры подложки, которая была построена в результате оценок содержания In в слоях во время роста с помощью ЛР и посторостовых измерений. Данная зависимость имеет аррениусовский вид $\alpha_{In}(T_S) \sim \exp(-E_a/kT)$ с энергией активации близкой к энергии активации теплового разложения InN $E_{In-N} \sim 2.5$ эВ, рассчитанной в 3 главе. Из этого можно сделать вывод, что тепловая стойкость тройных соединений определяется разрывом наиболее слабой (In-N) связи.

Полученные нами результаты [10] примерно соответствуют результатам, полученным в аналогичных работах по росту слоев InGaN методом МПЭ ПА, в которых исследовалось встраивание In в процессе МПЭ ПА в том же температурном диапазоне $500-700^\circ\text{C}$ [64*-66*]. Новым результатом оказалась обнаруженная зависимость эффективности встраивания In от полярности буферного слоя. Из этого следует несколько выводов. Во-первых, можно утверждать о наследовании слоем InGaN полярности буферного слоя и, во-вторых, — большая эффективность встраивания в случае N-полярной поверхности может быть объяснена меньшей поверхностной сегрегацией In в этом случае, что приводит к меньшей поверхностной концентрации In и, как следствие, к снижению

его испарения. Это предположение базируется на детальных исследованиях атомарной структуры поверхностных слоев InGaN с помощью сканирующей туннельной микроскопии и теоретических расчетах поверхностной энергии в работе [62*]. Согласно теоретической модели, предложенной в работе [205*], поверхность InGaN(000 $\bar{1}$) состоит из одного In-адслоя A1, в то время как поверхность InGaN(0001) имеет двухслойную структуру (A1+S3), которые схематично показаны на рисунке 4.2a,b. Следовательно, можно предположить, что в первом случае время жизни адатомов в предсорбционных состояниях больше по сравнению со вторым случаем, что и приводит к наблюдаемой большей эффективности встраивания In.

Рост InGaN слоев в азот-обогащенных условиях так же, как и в случаях бинарных соединений, приводит к грубой морфологии поверхности слоев InGaN, что можно объяснить пониженной поверхностной подвижностью адатомов. Необходимо отметить, что при достаточно высоких температурах роста $T_S > 600^\circ\text{C}$ N-обогащенные условия наблюдаются и в случае выполнения соотношения $F_{III}/F_N > 1$, и поэтому для оценок стехиометрических условий роста InGaN при высокой десорбции In необходимо использовать в качестве характеристического отношения F_{III^*}/F_{N^*} , где $F_{III^*} = F_{Ga} + \alpha_{In} \cdot F_{In} < F_{III}$.

На рисунке 4.4 приводятся верхние границы содержания In в $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}(000\bar{1})$ слоях при типичных значениях потоков атомов третьей группы и азота, рассчитанные с использованием определенной выше температурной зависимостью $\alpha_{In}(T_S)$. Дополнительно необходимо отметить экспериментально обнаруженную возрастающую зависимость эффективности встраивания от потока активированного азота, что подтверждает сделанное выше предположение о конечном времени пребывания адатомов In в предсорбционных состояниях, и поэтому в большинстве серий экспериментов поток азота поддерживался постоянным. Таким образом, зависимости на рисунке 4.4 можно рассматривать как верхний предел содержания In в InGaN слоях, полученных методом МПЭ ПА в температурном диапазоне $T_S = 500\text{-}700^\circ\text{C}$.

На рисунке 4.5 приводятся изображения морфологии поверхности типичного слоя $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0.33 \pm 0.05$), выращенного в азот-обогащенных условиях с

$\frac{F_{III}^*}{F_{N^*}} = 0.74 \left(\frac{F_{III}}{F_{N^*}} = 1.1 \right)$ при относительно высокой температуре $T_S = 620^\circ\text{C}$ со скоростью роста $v_g = 0.2 \text{ МС/с}$. Грубая морфология слоя с шероховатостью на уровне несколько десятков нанометров, обусловившая наблюдение во время роста точечной картины ДОБЭ (см. вставку на рисунке 4.5), свидетельствует о низкой поверхностной подвижности адатомов. Дополнительно возникновению развитой поверхности способствовали большие упругие (сжимающие) напряжения на гетерогранице InGaN/GaN (для ГС GaN/InN рассогласование а-постоянных решеток составляет 11%), которые релаксировали в том числе и за счет формирования на поверхности многочисленных островков со средним диаметром 100-300 нм. Рисунок 4.5b демонстрирует ПЭМ изображение поперечного сечения этого слоя с несколькими так называемыми V-образными дефектами, которые обычно возникают в слоях InGaN в местах выхода винтовых дислокаций [206*].

Интересные результаты были получены при низкотемпературном ($T_S < 500^\circ\text{C}$) росте слоев InGaN(000 $\bar{1}$) в азот-обогащенных условиях ($F_{III}/F_{N^*} < 1$) на буферных слоях GaN(000 $\bar{1}$)/с-Al₂O₃, которые выращивались в одном процессе. Поскольку при столь низких температурах реализуется полное встраивание In ($\alpha_{In} = 1$), то содержание In в слоях определяется простым соотношением $x = F_{In}/F_{III}$. Для проверки этих положений и исследований структурных и оптических свойств таких слоев была выращена серия образцов при различных соотношениях потоков атомов третьей группы (F_{In}/F_{III}) и постоянных значениях температуры подложки ($T_S \leq 480^\circ\text{C}$), потока активированного азота ($F_{N^*} = 0.5 \text{ МС/с}$), отношения потоков ($F_{III}/F_{N^*} = 0.8-0.9$).

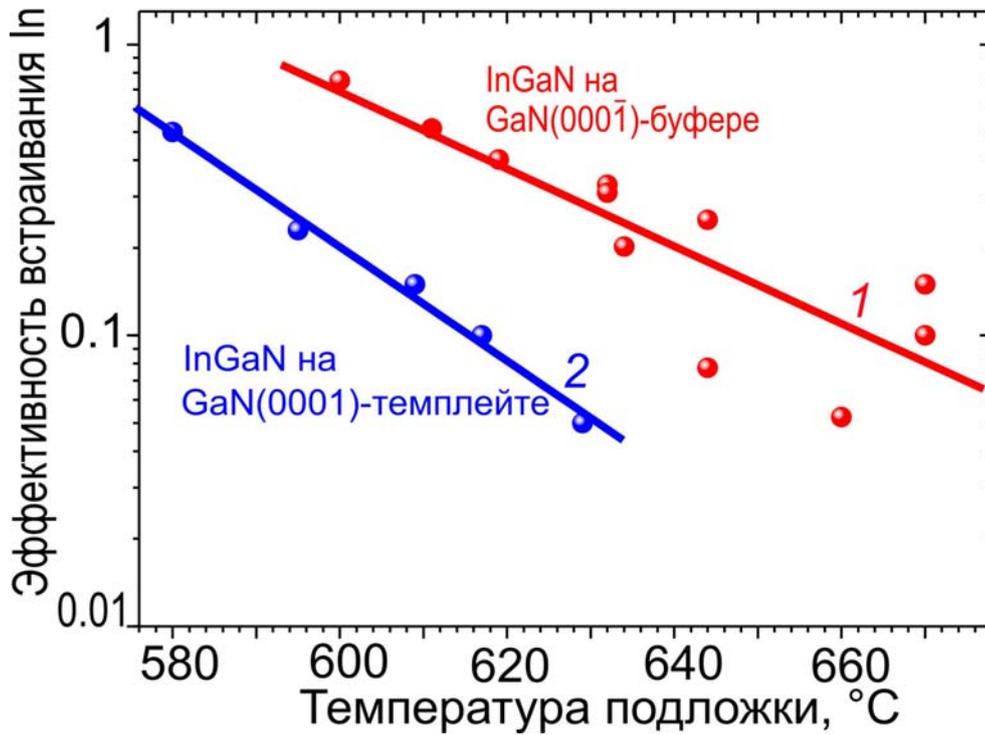


Рисунок 4.3. (а)- Температурные зависимости встраивания In при росте слоев InGaN на буферных слоях GaN(000 $\bar{1}$) (1) и GaN(0001) (2) в одних и тех же условиях ($F_{N^*}=0.2\text{MC/c}$) [10].

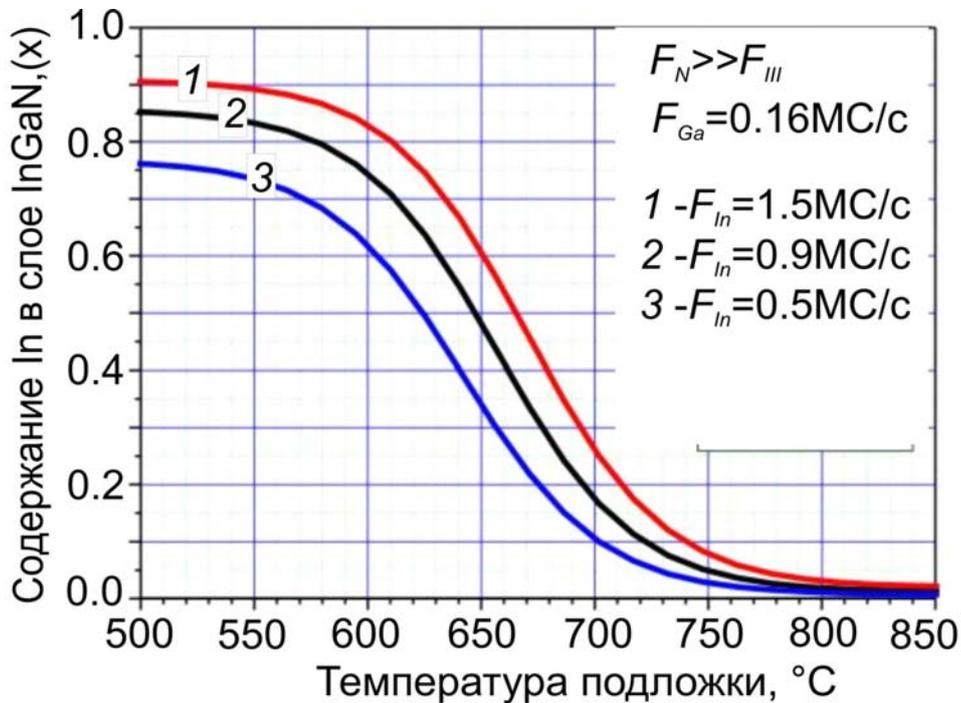


Рисунок 4.4. Расчетные температурные зависимости максимального содержания In в слоях InGaN(000 $\bar{1}$) при постоянных значениях потоков азота ($F_N \gg F_{III}$), галлия ($F_{Ga}=0.16\text{MC/c}$) и различных потоках In (1- $F_{In}=1.5\text{MC/c}$, 2- $F_{In}=0.9\text{MC/c}$, 3- $F_{In}=0.5\text{MC/c}$), построенные с использованием экспериментальных данных по эффективности встраивания In (α_{in}), показанных на рисунке 4.3.

Все слои, выращенные в этих условиях, имели наноколончатую морфологию, что иллюстрирует рисунок 4.6, на котором показаны РЭМ изображения слоев InGaN [19]. Данная морфология соответствует общим представлениям о переходе к росту НКС при снижении поверхностной подвижности адатомов вследствие снижения температуры роста. Необходимо отметить, что внимательный анализ поверхности этих слоев не обнаружил никаких металлических капель или следов от них и, следовательно, можно утверждать о росте НКС по механизму «пар-кристалл», как и в случаях роста НКС GaN и InN. На определяющую роль снижения поверхностной подвижности в формировании НКС InGaN указывает тот факт, что уже при незначительном повышении температуры роста (до $T_s=510^\circ\text{C}$) наблюдался переход к росту слоев со сплошной (трехмерной) морфологией.

Отметим, что НКС $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ в полном диапазоне составов ($x=0-1$) получены впервые, и основные исследования в этой области до сих пор проводились в структурах с НКС бинарного соединения GaN, в которые были вставлены квантовые ямы InGaN/GaN толщиной несколько нанометров [116*,117*].

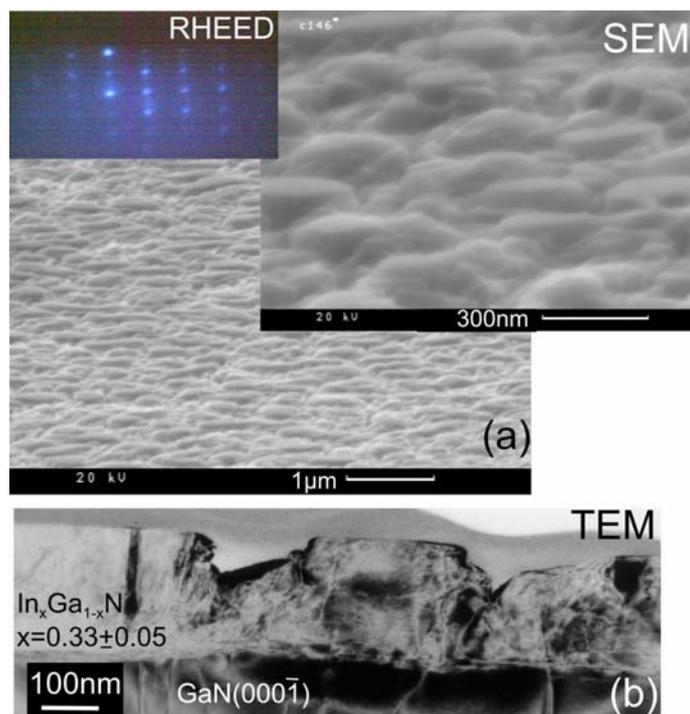


Рисунок 4.5. РЭМ изображение поверхности (a) и ПЭМ-изображение поперечного сечения (b) слоя $\text{In}_{0.33}\text{Ga}_{0.67}\text{N}$, выращенного в N-обогащенных условиях. На вставке приводится типичная картина ДОБЭ во время роста такого слоя [22].

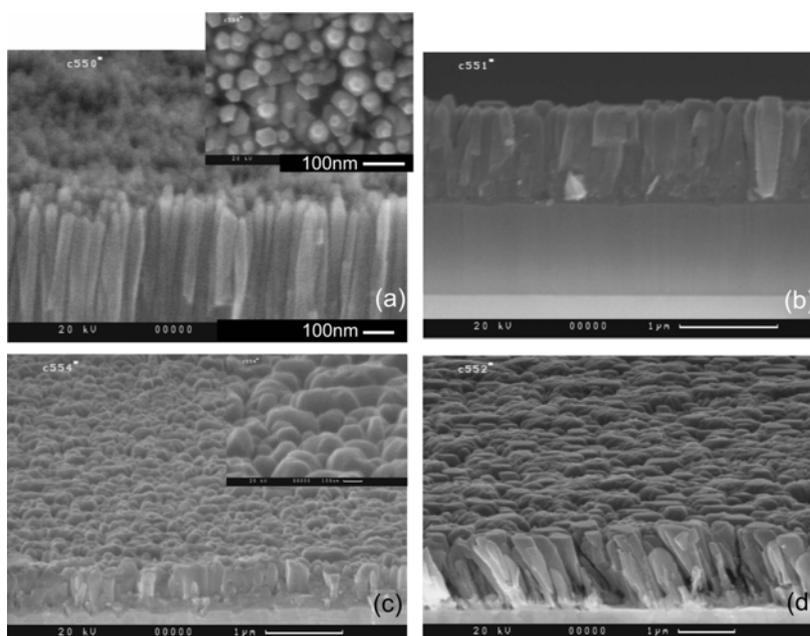


Рисунок 4.6. РЭМ-изображения поперечных сечений и поверхности (на вставках) слоев $\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{N}$ (a), $\text{In}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ (b), $\text{In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{N}$ (c) и InN (d), имеющих нанокolonчатую морфологию, которые были выращены при температуре подложки $T_S=480^\circ\text{C}$ с использованием слегка азот-обогащенных условий ($F_{III}/F_{N^*}\sim 0.83$) и одинаковым потоком азота ($F_{N^*}=0.5\text{MC}/\text{c}$) [19].

4.1.1.b Случай металл-обогащенных условий

При исследованиях роста InGaN в металл-обогащенных условиях ($F_{III^*}/F_{N^*}>1$) 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 определяется наличием свободных позиций для адсорбции In, т.е. числом мест не занятых Ga. При типичных температурах роста InGaN $T_S<680^\circ\text{C}$ десорбция атомов галлия отсутствует, и они встраиваются в слой с единичной вероятностью вследствие разницы между энергиями связи Ga-N и In-N (2.2 и 1.93 эВ, соответственно, [174*]) и, следовательно,

$$x_{\max} = 1 - \frac{F_{Ga}}{F_{N^*}}. \quad (4.3)$$

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 $F_{Ga}/F_{N^*}=0-1$ [10,12].

На рисунке 4.7а,с приводятся РЭМ-изображения поверхности слоя, выращенного при единичном отношении потоков $F_{Ga}/F_{N^*}=1$ и большом значении потока индия $F_{In}=1$ МС/с. Эти слои состоят из больших зерен (с диаметром в несколько сотен нанометров) и имеют атомарно-гладкую поверхность, о чем свидетельствовала линейчатая картина ДОБЭ, появлявшаяся после включения потока In, как показано на рисунке 4.7b,d. РД анализ состава этого слоя подтвердил отсутствие в нем индия и, более того, данный слой демонстрировал низкотемпературный спектр ФЛ (рисунок 4.7е) с единственным пиком с энергией $E_x=3.474$ эВ, что характерно для излучения экситонов в GaN, связанных на мелком донорном уровне. Отметим также отсутствие в спектрах пиков, соответствующих излучению донорно-акцепторных пар 3.27 эВ и других более глубоких уровней, например, т.н. «желтой» линии в области энергий 2.0-2.4 эВ.

Таким образом, присутствие атомов In на поверхности растущего слоя существенно улучшает структурное качество слоев [3]. Важно, что в этих условиях отсутствует какое-либо заметное встраивание In в объемные слои, хотя присутствие In в тонком приповерхностном слое подтверждается двойной линейчатой картиной ДОБЭ при $T_S<100^\circ\text{C}$ (рисунок 4.7d) с относительной

разницей между рефлексами, соответствующей а-кристаллографическим постоянным решеток GaN и InN ($\Delta a/a=11\%$).

Однако при снижении температур роста меньше 600°C скорости десорбции атомов In и, тем более, Ga становятся настолько малы, что они не обеспечивают испарение избыточного металла, и на поверхности образуются микрокапли с плотностью $10^4\text{-}10^5\text{ см}^{-2}$ и средним диаметром до $\sim 10\text{ мкм}$, что иллюстрируется на рисунке 4.8, где приводятся РЭМ изображения слоя InGaN, выращенного при относительно небольшой температуре $T_S=580^\circ\text{C}$ в сильно металл(In)-обогащенных условиях $F_{\text{III}}/F_{N^*}>1$ $F_{\text{Ga}}/F_{N^*}<1$ [9].

Таким образом, при росте в металл-обогащенных условиях необходимо тщательно контролировать температуру подложки, чтобы избежать образования металлических микрокапель.

В заключение отметим, что в процессе МПЭ ПА даже после образования металлических микрокапель на поверхности рост продолжается практически с той же скоростью при неизменной линейчатой картине ДОБЭ, что создает определенные проблемы в диагностике процесса. Такое поведение роста в металл-обогащенных условиях резко отличает МПЭ ПА от роста методом аммиачной МПЭ, который в аналогичных условиях полностью прекращается [207*]. Данное различие технологий можно объяснить существенно большей химической активностью плазменно-активированных частиц (атомов, возбужденных молекул) по сравнению с радикалами аммиака. Во втором случае необходима дополнительная энергия для разрыва связей в радикалах аммиака, которая сообщается этим частицам нагретой подложкой (в NH_3 -МПЭ минимальная температура роста GaN со скоростью 0.1 мс/с составляет $T_S=500^\circ$, и она снижается по мере обогащения поверхности атомами Ga вплоть до полной остановки роста [207*]. В случае МПЭ ПА подобных явлений не наблюдается, и эффективность взаимодействия активированного азота с поверхности практически не зависит от температуры роста даже при сверхнизких температурах роста $T_S<500^\circ\text{C}$, необходимых для роста бинарных слоев InN, которые рассматриваются в следующем разделе.

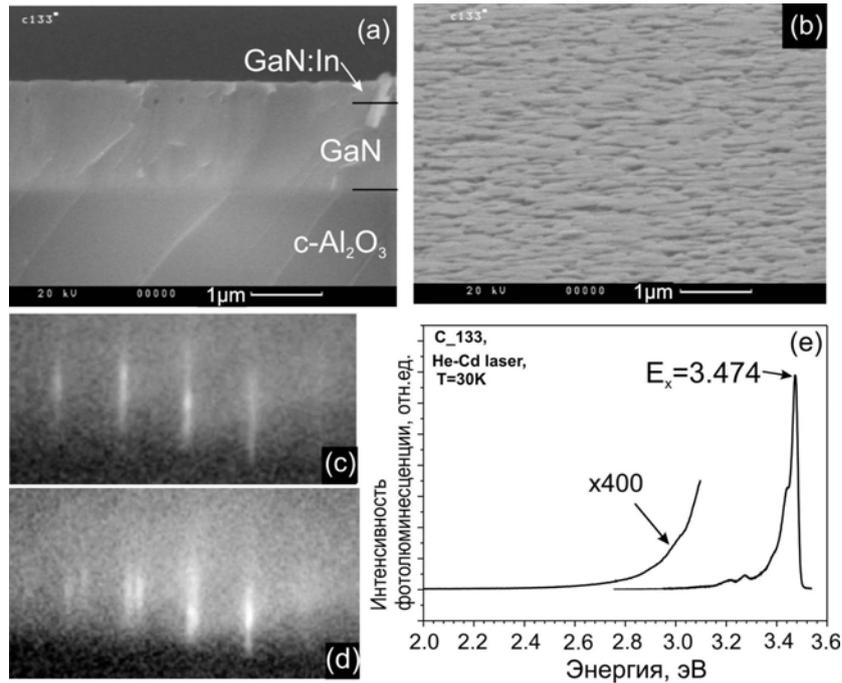


Рисунок 4.7. РЭМ изображения поперечного сечения (а) и поверхности (б) слоя GaN:In, выращенного в сильно-металлобогатых условиях при выполнении $F_{Ga}/F_{N^*}=1$ ($F_{In}=0.8$ МС/с) и температуре подложки $T_S=610^\circ\text{C}$. Приводятся также картины ДОБЭ во время (с) и после (д) роста слоя, а также его низкотемпературный спектр ФЛ (е) [3].

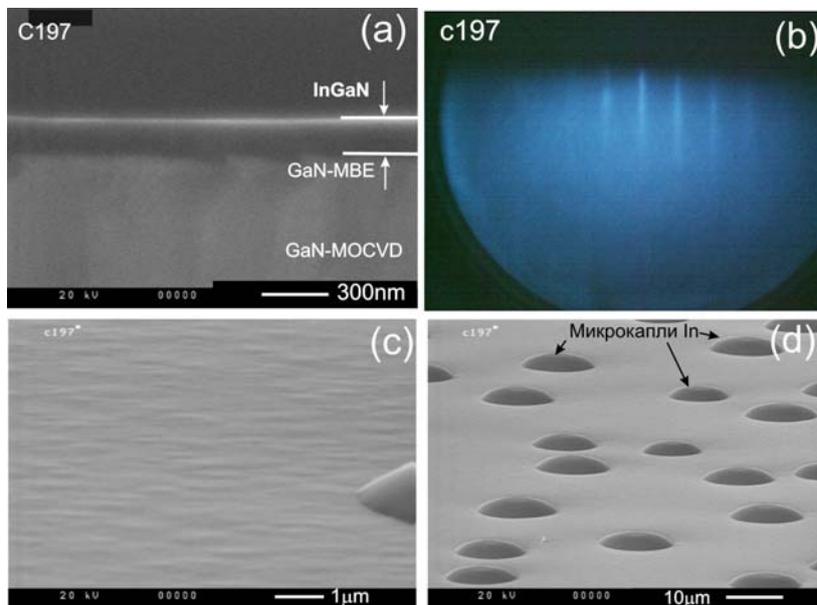


Рисунок 4.8. РЭМ-изображения поперечного сечения (а) и поверхности слоя $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ (с,д), выращенного при относительно небольшой температуре $T_S=580^\circ\text{C}$ в сильно металл-обогащенных условиях $F_{III}/F_N > 1$ и $F_{Ga}/F_N < 1$. (б) – демонстрирует ДОБЭ поверхности данного слоя [9].

4.1.2 Рост слоев бинарного соединения InN методом МПЭ ПА

Для роста эпитаксиальных слоев InN необходимо было решить несколько проблем и, прежде всего, разработать критически важные технологии начальных стадий его роста, поскольку в случае стандартных подложек $c-Al_2O_3$ рассогласования а-постоянных кристаллической решетки и коэффициентов теплового расширения составляют +29% и -55%, соответственно. Вследствие этих гигантских рассогласований, эпитаксиальный рост InN , в отличие от других соединений III-N, на обычной плазменно-нитризированной сапфировой подложке $c-Al_2O_3$ невозможен, что долгое время не позволяло исследовать его свойства. Для решения этой проблемы было разработано несколько технологий буферных слоев для эпитаксии InN .

Во-первых, был развит предложенный ранее в [208*] метод низкотемпературного (при $T_S=300^\circ C$) осаждения нуклеационного слоя InN толщиной 20 нм, который затем отжигался при температуре $710^\circ C$, что приводило к его полному испарению с одновременным формированием тонкого приповерхностного слоя $AlInO$, на котором и проводился рост основного слоя InN .

Дополнительно, для выявления физических процессов, происходящих при такой подготовке ростовой поверхности с различной максимальной температурой отжига, была выращена серия образцов InN на низкотемпературных ($T_S=300^\circ C$) буферных слоях $In_xAl_{1-x}N$ с различным содержанием In ($x=0.1-0.5$) толщиной 20 нм, данные о которых приводятся в Таблице 4.1 [20].

Сравнительные исследования слоев этих образцов показали, что в случае использования первого способа подготовки подложки наилучшее структурное качество демонстрируют слои, выращенные при использовании максимальной температуры отжига ($T_S=710^\circ C$), а при втором способе содержание In в зародышевом слое должно было составлять 30-50%. Структурное качество слоев оценивалось как по полуширине симметричных рентгенодифракционных пиков $InN(0002)$, так и по морфологии интерфейсов $InN/c-Al_2O_3$ $InN/In_xAl_{1-x}N$ с помощью РЭМ, которые приводятся в таблице и на рисунке 4.9. Из последнего видно, что при недостаточно высокой температуре отжига происходит образование микрополостей, а в случае неоптимального состава зародышевого слоя $In_xAl_{1-x}N$ ($x<0.3$) наблюдается частичное отслоение пленки (другие случаи отслоения при

$x > 0.5$ не показаны). Более того, при неоптимальных зародышевых слоях могло наблюдаться полное отслоение пленки InN как во время ее роста, так и при постростовом охлаждении подложки. Критически важным оказался подбор температуры начала роста InN, которая в начале работ по оптимизации роста буферных слоев поддерживалась минимальной - т.е. рост InN мог быть успешно начат лишь при $T_S = 400^\circ\text{C}$, но по мере оптимизации буферного слоя значение начальной температуры повысилось до $T_S = 450^\circ\text{C}$.

В качестве основной причины ограничения начальной температуры роста InN и образования описанных выше микрополостей был предложено рассогласование постоянных решетки InN с любым нижележащим буферным слоем ($>10\%$), что приводит в первые моменты роста к генерации огромных упругих напряжений и, следовательно, вызывает существенное снижение энтальпии образования этого соединения. В результате существенно (более чем на порядок) возрастает скорость разложения этого соединения и нарушается качество интерфейса. Поэтому практически всегда рост слоев начинался при пониженных температурах (не выше 450°C) и в азот-обогащенных условиях. В противном случае могло наблюдаться отслоение слоя, либо во время роста, либо при его остывании.

И, наконец, была развита технология буферных слоев GaN(000 $\bar{1}$)/c-Al₂O₃ с толщиной не меньше нескольких сотен нанометров, которые выращивались непосредственно перед ростом InN. По-видимому, рассогласование 11% (сопоставимое с 15% рассогласованием GaN/c-Al₂O₃) позволяет инициировать эпитаксиальный рост, хотя все проблемы, описанные выше, остаются и в этом случае. Отметим, что в случае использования темплейтов GaN(0001) с совершенной морфологией качество слоев InN(0001) было существенно хуже, и в ходе их роста температура подложки не могла быть поднята выше $T_S = 420-450^\circ\text{C}$. Полученные результаты можно объяснить реализацией в этом случае индиевой полярности слоев InN(0001) с меньшей тепловой стойкостью по сравнению со слоями InN(000 $\bar{1}$), во время роста которых температура подложки могла достигать $T_S \sim 520^\circ\text{C}$.

Таблица 4.1 Основные параметры роста гетероструктур InN/InAlN/c-Al₂O₃

Образец No	Буферный слой	In/N ₂ * OSR	T _S , °C	InN/Al ₂ O ₃	ω ₀ 0002, arcsec	ω _{0-2θ} 0002, arcsec	R, m
W544	InN, T _{an} =635°C	N- обог.	400- 490	микрополости	1180	78	∞/0
W550	InN, T _{an} =635°C	N- обог.	400- 450	микрополости	848	86	∞/0
W588	InN, T _{an} =710°C	In- обог.	470	планарный	21/400 **	67	+56/ -1.4
W583	Al _{0.5} In _{0.5} N	N- обог.	470	планарный	3420	180	∞/0
W562	Al _{0.3} In _{0.7} N	In- обог.	480	планарный	1620	120	∞/0
W587	Al _{0.1} In _{0.9} N	N- обог.	480	отслоение	1140	75	∞/0
W592	Al _{0.5} In _{0.5} N	In- обог.	460	планарный	2031	132	+47/ -1.5

* состоит из двух («широкой» и «узкой») компонент с отношением интенсивностей пиков 0.8.

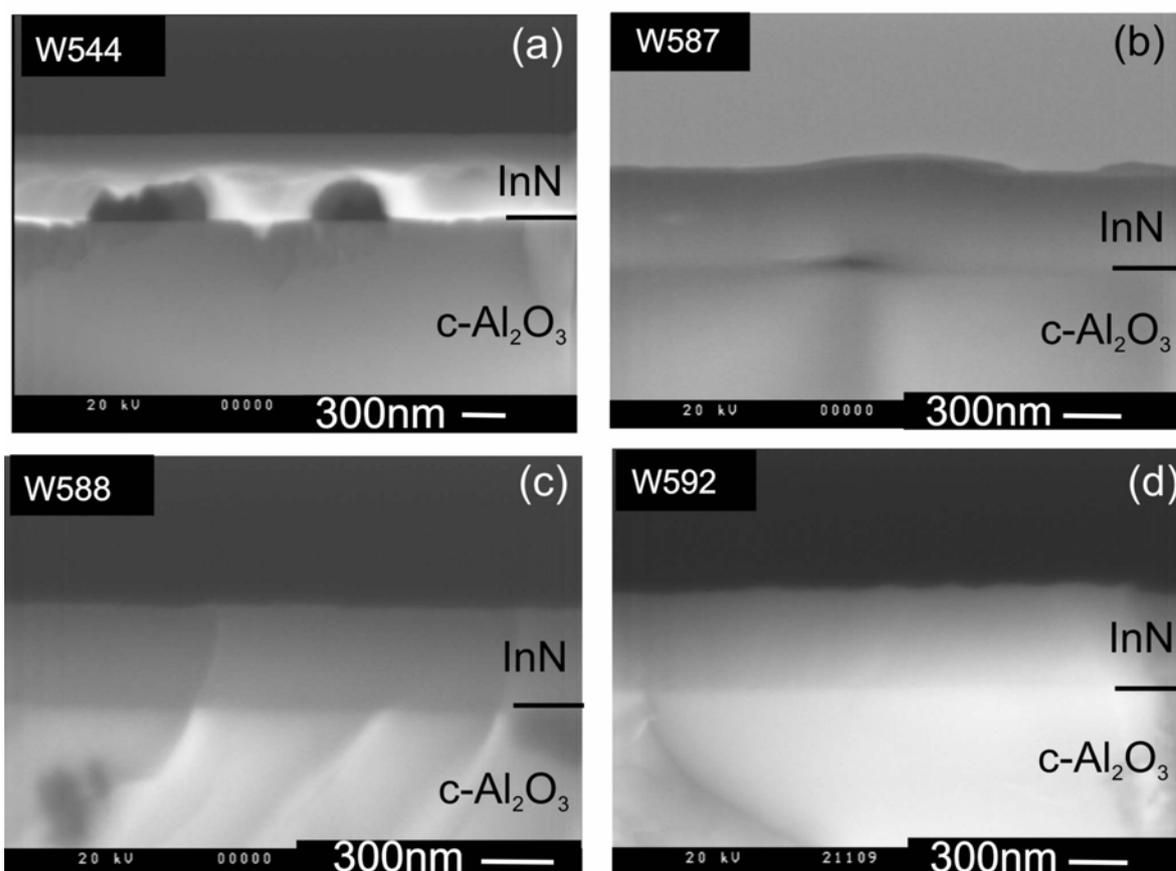


Рисунок 4.9. РЭМ изображения поперечного сечения структур InN/c-Al₂O₃, сформированных при различных температурах отжига зародышевого слоя (*a* – T_S=635°C, *c*- T_S=710°C) и InN/In_xAl_{1-x}N (*b*- x=0.1, *d*- x=0.5) [20].

Дополнительно было выявлено несколько факторов, приводящих к существенным изменениям морфологии растущего слоя или даже к прекращению его роста. Была разработана технология оптической (лазерной) рефлектометрии, в которой была рассмотрена задача интерференции в системе вакуум-InN-GaN, показанная на рисунке 4.10, в которой каждая граница сред характеризовалась комплексным показателем преломления $n^* = n - ik$, где n – главный показатель преломления, а k – главный показатель поглощения (коэффициент экстинкции) [6]. Согласно формулам Френеля энергетические коэффициенты отражения (R_{ab}) и пропускания (T_{ab}) при использовавшемся нами нормальном падении пучка лазера и плоских (нерассеивающих) границ структуры:

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}, \quad T = \frac{4n}{(n+1)^2 + k^2}. \quad (4.4)$$

При анализе распространения излучения в InN этот слой рассматривался как изотропная среда, в которой происходит распространение волны с амплитудой E в направлении z с затухающей амплитудой $E(z) = E_0 \exp\left(-\frac{\omega k}{c} z\right)$, и интенсивность светового излучения прошедшего через слой толщиной z будет равна $I = I_0 e^{-\alpha z}$, где α - коэффициент поглощения. Поскольку интенсивность пропорциональна квадрату амплитуды, то коэффициент поглощения равен $\alpha = \frac{2\omega k}{c} = \frac{4\pi k}{\lambda}$. Таким образом, интенсивности отраженных лучей при распространении излучения из вакуума (0) в слое GaN (1), InN (2) и сапфира (3) запишутся в виде

$$I_1 = R_{01}, \quad (4.5)$$

$$I_2 = T_{01} R_{12} T_{10} \exp(-2\alpha_1 d_1) = R_{12} T_{01}^2 \exp(-2\alpha_1 d_1), \quad (4.6)$$

$$I_3 = R_{23} T_{01}^2 T_{12}^2 \exp(2(\alpha_1 d_1 + \alpha_2 d_2)). \quad (4.7)$$

Выражение для суммарной интенсивности отраженного луча имеет вид

$$I = I_1 + I_2 + I_3 - 2\sqrt{I_1 I_2} \cos\left(\frac{4\pi n_1 d_1}{\lambda}\right) + 2\sqrt{I_2 I_3} \cos\left(\frac{4\pi n_2 d_2}{\lambda}\right) - 2\sqrt{I_3 I_1} \cos\left(\frac{4\pi(n_1 d_1 + n_2 d_2)}{\lambda}\right). \quad (4.8)$$

) Используя значения главных показателей преломления для всех слоев (InN $n_1=2.69$, GaN $n_2=2.39$, с-Al₂O₃ $n_3=1.78$), с помощью сопоставления результатов расчетов затухающих колебаний по формулам (4.5-4.8) и результатов экспериментов по росту InN/GaN/с-Al₂O₃ (показанных на рисунке 4.10b и 4.11a)

были определены для использовавшейся длины волны лазера ($\lambda=660\text{нм}$) значения коэффициента экстинкции и показателя поглощения InN - $k=0.5226$ и $\alpha=0.99\cdot 10^5\text{ см}^{-1}$, соответственно, и соответствуют результатам [75*].

В дальнейшем были продемонстрированы возможности ЛР по контролю морфологии слоев InN, которая, как и в случае других нитридных соединений III-N, определялась соотношением потоков атомов In и активированного азота (F_{In}/F_{N^*}), что иллюстрируется на рисунке 4.11. Наиболее планарная сплошная морфология слоев InN(000 $\bar{1}$) наблюдалась при росте на атомарно-гладких слоях GaN(000 $\bar{1}$) в условиях вблизи единичного отношения $F_{In}/F_{N^*}\sim 1$ (рисунок 4.11а-с). В случае роста в азот-обогащенных условиях в ($F_{In}/F_{N^*}\ll 1$) слои InN имели нанокolonчатую морфологию с диаметром отдельных колонн до нескольких сотен нанометров, определявшихся стехиометрическим отношением F_{In}/F_{N^*} и температурой подложки (эти факторы будут рассмотрены ниже). поскольку вершины этих колонн, как показано на рисунке 4.11f,k, имели относительно планарную поверхность, то это затрудняло контроль роста с помощью ДОБЭ. Однако ЛР демонстрировала высокую чувствительность к изменению морфологии на этом уровне размеров (нескольких сотен нанометров), что демонстрируют рисунки 4.11d,g. Отражение лазерного сигнала существенно падало при росте слоев с нанокolonчатой морфологией или при образовании на поверхности металлической (In) микрокапельной фазы, что связано с дополнительным поглощением и рассеянием лазерного сигнала на межзеренных (межкolonчатых) границах и микрокаплях, соответственно.

Другой методологической проблемой роста слоев InN являлся их возможный нагрев в результате поглощения тепла во время роста, что приводило к необходимости непрерывного контроля температуры поверхности слоя InN с помощью инфракрасного пирометра. Кроме того, к небольшому изменению показаний пирометра приводило изменение состояния поверхности InN и связанное с этим изменение коэффициента серости.

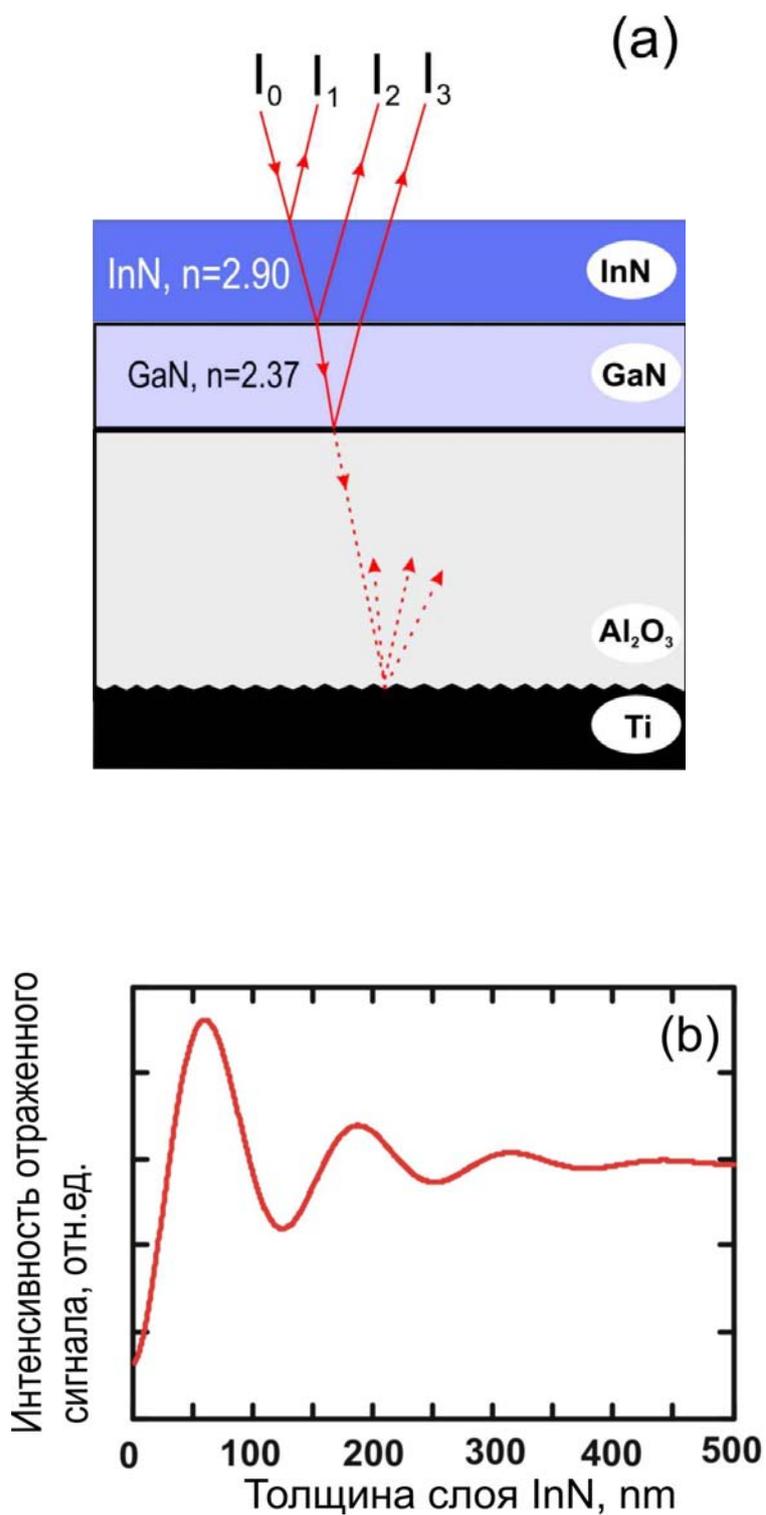


Рисунок 4.10. Схема интерференции при росте гетероструктуры InN/GaN/c-Al₂O₃ (a) и результаты расчета затухающих колебаний при росте верхнего слоя InN в предположении $n_0=1$, $n_1=1.77$, $n_2=2.39$, $n_3=2.7$, $\alpha=10^5 \text{ см}^{-1}$, $d_{\text{GaN}}=700 \text{ nm}$ (b) [6].

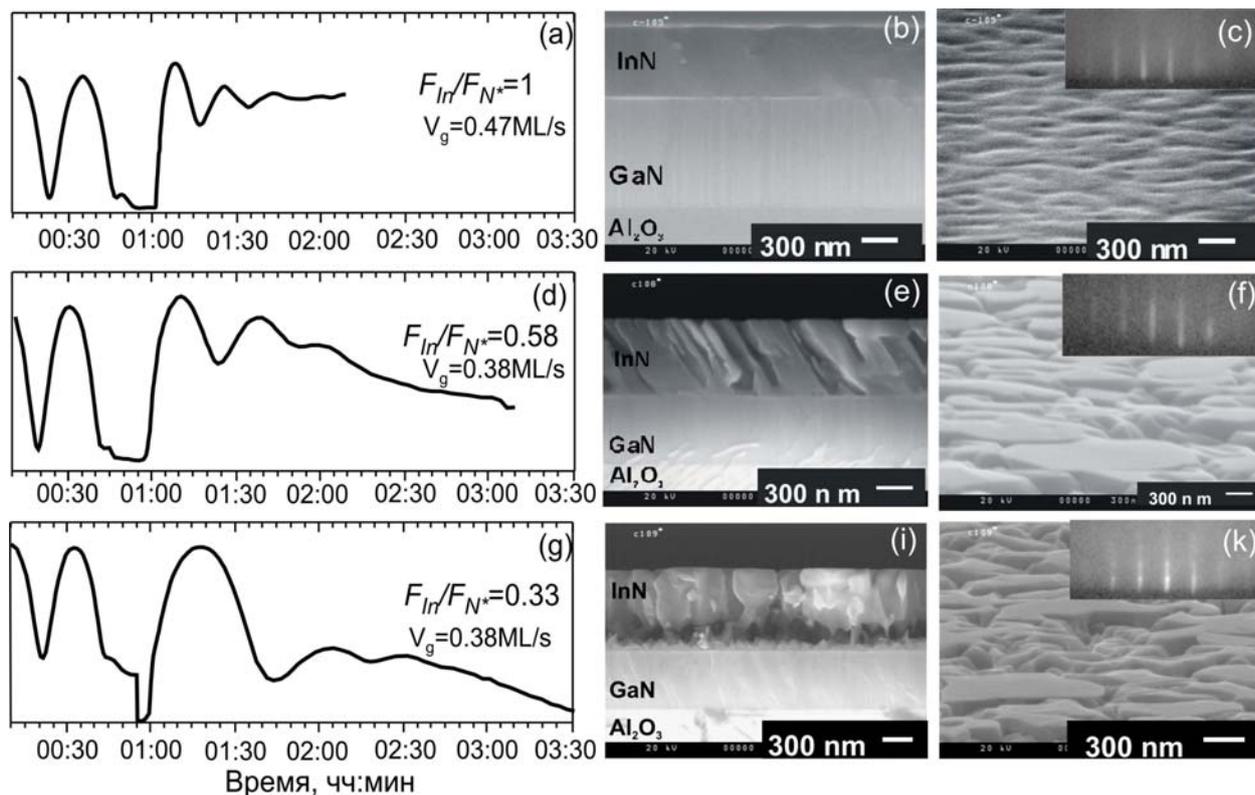


Рисунок 4.11. Рефлектограммы и РЭМ изображения (на вставках также приводятся картины ДОБЭ), наблюдавшиеся во время роста слоев InN в единичных (a,b,c), азот-обогащенных (d,e,f) и сильно азот-обогащенных (g,i, k) стехиометрических условиях [6,22].

Для исследований влияния стехиометрических условий роста слоев InN, в первую очередь, была проанализирована диаграмма роста этого соединения [2,22], показанная на рисунке 4.12, которая строилась на основании результатов, изложенных в разделе 3.5. Сплошная линия на этой диаграмме определяет поток азота, необходимый для поддержания постоянной скорости роста InN $v_g = 0.23 \text{ МС/с}$ при единичных стехиометрических условиях и различных температурах подложки. Ее подъем определяется необходимостью компенсации испаряющегося азота при диссоциативном разложении In. Поскольку равновесное давление In при столь низких температурах роста ($T_s < 500^\circ\text{C}$) мало, то необходимо очень точно поддерживать соотношение потоков $F_{In}/F_N^* \leq 1$, чтобы избежать перехода в In-обогащенные условия и образования на поверхности индиевых микрокапель, показанных на рисунке 4.13с. Следует отметить, что эти капли могли быть переведены в InN путем экспонирования поверхности под потоком активированного азота или сравнительно легко удалены травлением в HCl после роста.

Однако гораздо более критичным для структурного качества и оптических свойств слоев могло быть даже кратковременное повышение температуры во время роста InN до значений $T_s > 500^\circ\text{C}$, соответствующих началу его неконгруэнтного разложения. Это повышение, кроме оказываемого им влияния на поверхностные процессы, приводило к образованию (развитию) внутренних полостей, которые наблюдались, в первую очередь, вблизи интерфейсной границы с подложкой или буферным слоем. В этой области вероятность их образования особенно велика, поскольку в ней имеются сильные упругие напряжения, которые, как уже отмечалось выше, увеличивают скорость разложения InN.

На изображениях РЭМ слоев, испытавших кратковременный подъем температуры $T_s=530^\circ\text{C}$ обнаруживаются следы разложения вблизи интерфейса (рисунки 4.11i, 4.13g) [20]. Кроме того, можно предположить и существование объемной сегрегации индиевых атомов на вертикальных межзеренных границах, формирующиеся при росте в азот-обогащенных условиях, что будет приводить к формированию In металлических кластеров внутри объема слоев InN, которые невозможно удалить посторостовым травлением. Поэтому использование азот-обогащенных условий роста не служит гарантией отсутствия выделения металлической фазы в слоях. Поскольку для увеличения структурного качества InN необходимо повышение температур роста, то при этом необходимо принимать во внимание возможность внутреннего разложения слоев. Дополнительные свидетельства неконгруэнтного разложения InN будут представлены в следующем разделе 4.2.

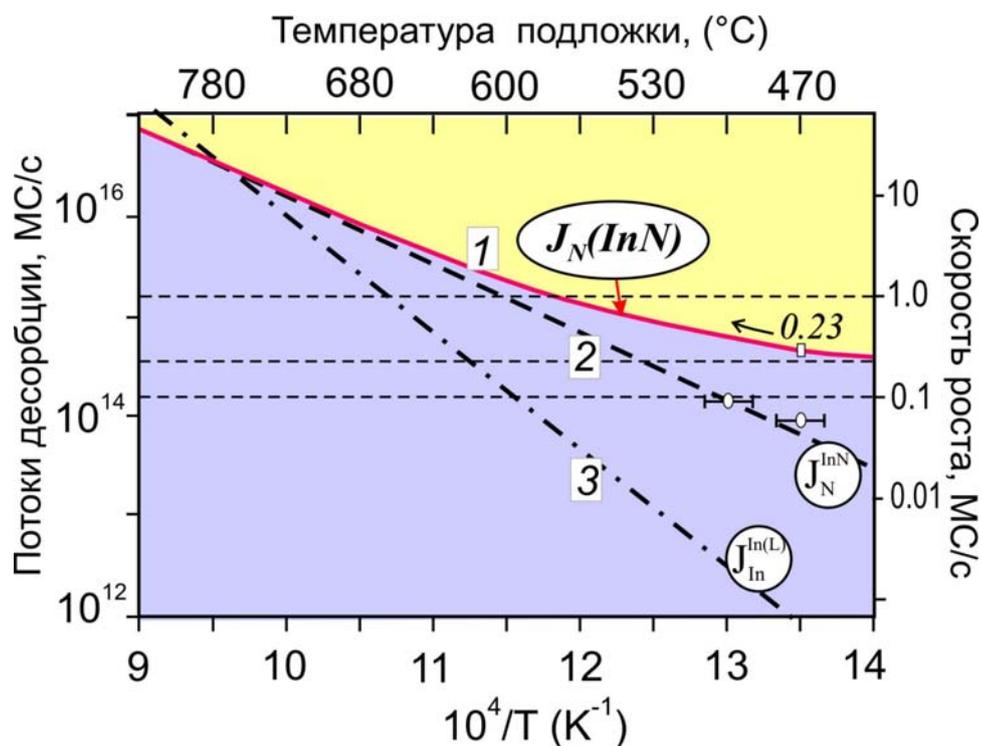


Рисунок 4.12. Ростовая диаграмма InN: 1- поток In, необходимый для поддержания единичных стехиометрических условий роста InN (выше этой кривой реализуются азот-обогащенные условия), 2- поток азота, десорбирующийся с поверхности InN, 3- поток In из жидкой фазы [2].

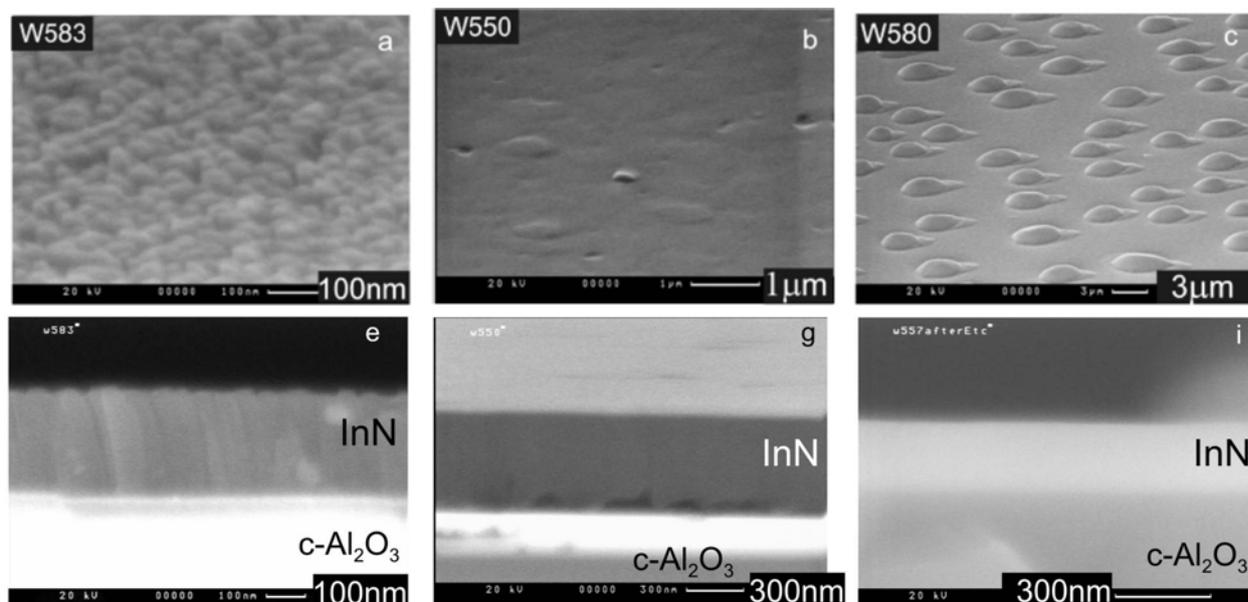


Рисунок 4.13. РЭМ-изображения поверхности и поперечного сечения слоев InN слоев, выращенных в азот-обогащенных (a,e), единичных (b,g) и индий-обогащенных условиях (c,i) [22].

4.2 Исследования оптических свойств, морфологии и структурного качества эпитаксиальных слоев $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x=0-1$), выращенных МПЭ ПА

В данном разделе рассматриваются оптические свойства слоев $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{NGaN}/\text{c-Al}_2\text{O}_3$ ($x=0-1$) 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 ($\lambda > 520 \text{ nm}$) [10,16,17].

Для исследования морфологии и структуры образцов использовались РЭМ, ПЭМ и АСМ. При измерениях ПЭМ применялась селективная угловая дифракция. Для определения содержания In в слоях (x) применялся локальный метод рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) с энергией пучка электронов 4кэВ, глубина проникновения которого в InGaN составляет около 50 нм [15]. Измерения спектров микрокатодолюминесценции (КЛ) проводились при энергиях электронов до 5 кэВ с пространственным разрешением $\sim 1 \mu\text{м}$. При исследованиях слоев InN и InGaN с высоким содержанием In дополнительно применялся аналитический РЭМ LEO 1550 *Gemini*, оборудованный системой низкотемпературных (до 4К) измерений спектров КЛ с высоким пространственным разрешением, в котором использовались охлаждаемый Ge детектор и GaAs-фотоумножитель. Данный микроскоп имел детектор обратно отраженных электронов (ДООЭ), который был чувствителен к атомным весам, а также энергодисперсионный рентгеновский анализатор для количественного анализа элементного состава эпитаксиальных слоев с пространственным разрешением [13]. Структурное качество слоев исследовалось с помощью РД-анализа θ и θ - 2θ кривых качания симметричного пика отражения InGaN(0002), а также пика (101) тетрагональной фазы чистого In.

Для исследований оптических свойств образцов измерялись спектры фотолуминесценции (ФЛ), возбуждения ФЛ (ВФЛ), в широком температурном диапазоне (25-300К) с использованием He-Cd лазера с $\lambda=325$ нм и мощностью 10 мВт. Для измерений спектров ФЛ в ИК-диапазоне использовался Ar⁺ лазер и InGaAs лазерный диод с $\lambda=809$ нм.

Основные параметры процесса роста исследовавшихся образцов слоев $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x=0.1-0.3$) приведены в Таблице 4.2 [16]. Буферные слои GaN(000 $\bar{1}$) толщиной от 0.2 до 1.2 мкм были выращены на подложках с-Al₂O₃ непосредственно перед ростом InGaN при $T_S=700^\circ\text{C}$ в стехиометрических условиях с отношением потоков Ga и активированного азота близком к единичному ($F_{\text{Ga}}/F_{\text{N}^*}\leq 1.1$), обеспечивающим 2D-механизм роста и планарную поверхность слоя [7].

В образце с196 использовался темплейт – слой GaN толщиной 3 мкм на с-сапфировой подложке, выращенный ГФЭ МО. В случае роста слоя с147 на стандартном GaN МПЭ ПА буферном слое выращивался дополнительный метаморфный $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ буферный слой толщиной 100 нм с плавно возрастающим содержанием In до $x=0.6$.

Таблица 4.2 Параметры роста эпитаксиальных слоев InGaN [16,8]

образец	T_s	F_{Ga} , МС/с	F_{In} , МС/с	F_{N^*} (МС/с)	GaN- буферный слой	Толщина InGaN, нм	v_g	F_{III^*}/F_{N^*}	x
#с196	630 620	0.13	0.43	0.36	0.2μм-GaN- МПЭ ПА/ GaN- ГФЭ МО	70	~0.14	0.61	0.1
#с203	635	0.22	0.92	1.12	3D-200nm (N/Ga~1.6)/ GaN- MOVPE	100	-	<0.2	-
#с189	640- 620	0.24	0.92	0.65	1.0μм-GaN- МПЭ ПА	190 200	0.3- 0.33	0.46- 0.5	0.22- 0.27
#с146	620- 600	0.14	0.16	0.27	1.0μм-GaN- МПЭ ПА	180 200	0.18 0.21	0.67- 0.77	0.22 0.30
#с186	630	0.12	0.44	0.36	1.2μм-GaN- МПЭ ПА	160	0.20	0.55	0.35
#с187	630	0.12	0.44	0.36	1.2μм-GaN- МПЭ ПА	60	0.20	0.55	0.35
#с147	590	0.15	0.35	0.71	1.0μм-GaN- МПЭ ПА	180	0.42	0.62	0.65

4.2.1. Исследования слоев $In_xGa_{1-x}N$ с небольшим содержанием In ($x < 0.3$)

Измерения с помощью метода РСМА показали, что значение x в образце с196 изменяется в соответствии с градиентом температуры по $\frac{1}{4} 2''$ подложке от 0.08 до 0.11 в (меньшей температуре подложки соответствовало меньшее содержание In), но на характерных расстояниях в несколько микрон разброс значений содержания индия соответствует точности его определения (± 0.005) [16].

Согласно данным РД-анализа рефлекс (0002) характеризуется симметричной формой θ - 2θ -кривой с полушириной 218 угл. сек., а для θ -кривой полуширина составляет 345 угл.сек., что свидетельствует о высоком структурном совершенстве слоя. Поскольку симметричная форма θ - 2θ кривой свидетельствует о незначительной релаксации напряжений в слое, то оценка содержания In по положению максимума этой кривой проводилась в предположении псевдоморфного роста $InGaN$. Согласно этой оценке значение $x=0.10$ [16]. На рисунке 4.14е приводятся две θ - 2θ кривые, одна из которых с хорошо различимыми интерференционными максимумами получена экспериментально, а вторая рассчитана для слоя с $x=0.1$ и толщиной 70 нм.

Исследования морфологии слоя с196 с помощью ПЭМ, РЭМ, АСМ и показали, что данный образец имеет атомарно-гладкую поверхность (со среднеквадратичным отклонением ~ 1 нм в пределах поля 200×200 нм²) и однородный контраст ПЭМ изображения поперечного скола, которое приводится на рис. 4.14. Это согласуется с наблюдением линейчатой картины ДОбЭ на протяжении всего роста слоя. Однако, в некоторых точках образца наблюдались микродефекты – ямки диаметром ~ 1 мкм, плотность которых составляла $\sim 10^7$ см⁻². Этим дефектам соответствуют характерные спектры КЛ, имеющие единственный широкий пик с энергией ~ 2.2 эВ, как показано на рис. 4.15а. Однако в областях с атомарно-гладкой морфологией поверхности характерные спектры КЛ лежат при больших энергиях и представляют собой суперпозицию двух пиков с энергией максимумов 3.12 и 2.90 эВ, существенно отличающихся спектральной шириной. На рис.4.15b приводятся спектры ФЛ этого образца, которые лежат практически в том же спектральном диапазоне. При $T=25$ К высокоэнергетичный пик с энергией 3.22 эВ имеет полуширину ~ 50 мэВ, а линия с энергией максимума 2.9 эВ – на порядок большую ширину. Контраст коэффициента преломления света на границе сапфира

и эпитаксиальной структуры InGaN/GaN приводит к появлению интерференционной картины в спектре длинноволновой части спектра ФЛ в области прозрачности эпитаксиальной пленки. Для выяснения природы обоих пиков был измерен спектр ВФЛ с энергией регистрации в области низкоэнергетичной полосы ФЛ, который представлен на рис.4.15b. Спектр демонстрирует отчетливо выраженный край поглощения, энергия которого составляет 3.28 эВ при 25К. Незначительная затянутость края поглощения в область меньших энергий позволяет сделать вывод о слабой неоднородности слоя по составу. В области энергий менее ~3.2 эВ заметная плотность состояний отсутствует.

Из представленных данных следует, что широкая линия в спектрах КЛ и ФЛ с энергией максимума 2.8 – 2.9 эВ соответствует излучательной рекомбинации с участием глубоких центров, в то время как более узкий пик (3.1 – 3.2 эВ) может быть, по-видимому, приписан краевой люминесценции, смещенной в сторону меньших энергий относительно края поглощения (Стоксов сдвиг ФЛ) на ~60-70мэВ из-за локализации носителей в областях, обусловленных относительно слабой неоднородностью слоя по составу.

Таким образом, совокупность структурных и оптических данных свидетельствует об отсутствии в этом слое $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ (с196) явных признаков ФР и релаксации механических напряжений. Это соответствует теоретическим фазовым диаграммам стабильности твердых растворов InGaN с учетом сжимающих напряжений [85*]. Отметим также, что отсутствие релаксации в данном слое соответствуют значению критической толщины свыше 100 нм для $x=0.10$, рассчитанному согласно модели *People-Bean* [49*]. Полученные результаты также согласуются с экспериментальными результатами *Grandjean et al.* [180*], которые, используя несколько иную технологию - NH_3 -МПЭ, определили $x=0.1$, как граничный состав твердого раствора $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, при котором не происходит перехода от 2D к 3D условиям роста, характеризующим начало процесса разупорядочивания твердого раствора за счет упругой релаксации напряжений. Имеются сведения об отсутствии такого перехода в МПЭ ПА вплоть до $x=0.18$ [210*].

Несмотря на то, что данные РДА и ПЭМ говорят об относительно высоком структурном совершенстве данного слоя $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ на уровне до нескольких нанометров, его оптические свойства позволяют предположить наличие еще более мелкомасштабной неоднородности слоя по составу, вызванной, вероятно, кластерированием нескольких атомов In согласно модели, предложенной *Chichibu et al.* [78*].

Однако данный слой демонстрировал относительно слабую и спектрально уширенную ФЛ с $\lambda=470$ нм, что было объяснено существенной безызлучательной рекомбинацией носителей на прорастающих дислокациях с плотностью $\leq 2 \cdot 10^9$ см⁻².

Существенное увеличение (более чем на порядок) и сужение линии ФЛ наблюдались в слоях с неоднородной наноклончатой морфологией, выращенных в сильно азот-обогащенных условиях ($F_{\text{Ga}}/F_{\text{N}^*} \leq 0.7$) (Рисунок 4.16) [9,17]. Это позволило предположить, что рост в 3D моде предпочтительней, поскольку позволяет существенно увеличить плотность когерентных локализованных состояний — In-обогащенных узкозонных кластеров InGaN. Последние способны эффективно локализовать носители заряда, подавляя тем самым их транспорт к центрам безызлучательной рекомбинации, что и приводит к увеличению эффективности излучательной рекомбинации. В связи с этим в дальнейшем слое InGaN выращивались преимущественно в азот-обогащенных условиях.

Дополнительно было установлено положительное влияние подъема 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.

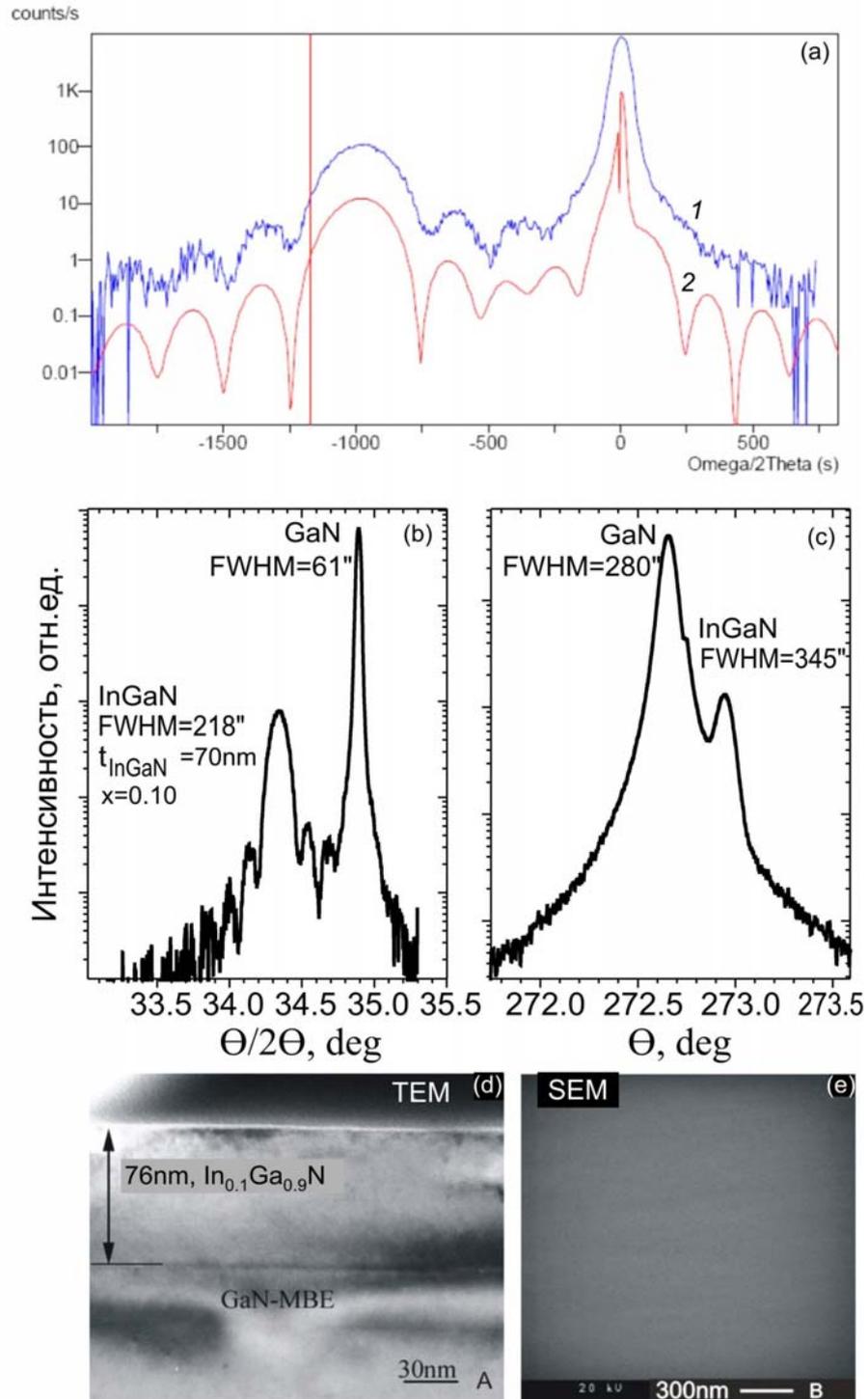


Рисунок 4.14 (a)- Сравнение экспериментальной кривой качания рефлекса (0002) в $\omega/2\theta$ моде (1) с результатами моделирования (2). (b),(c) - кривые качания рефлекса (0002), измеренные в $\theta/2\theta$ и θ модах измерения, соответственно. (d), (e)-ПЭМ изображение поперечного сечения, РЭМ-изображение поверхности слоя In_{0.1}Ga_{0.9}N, соответственно [16].

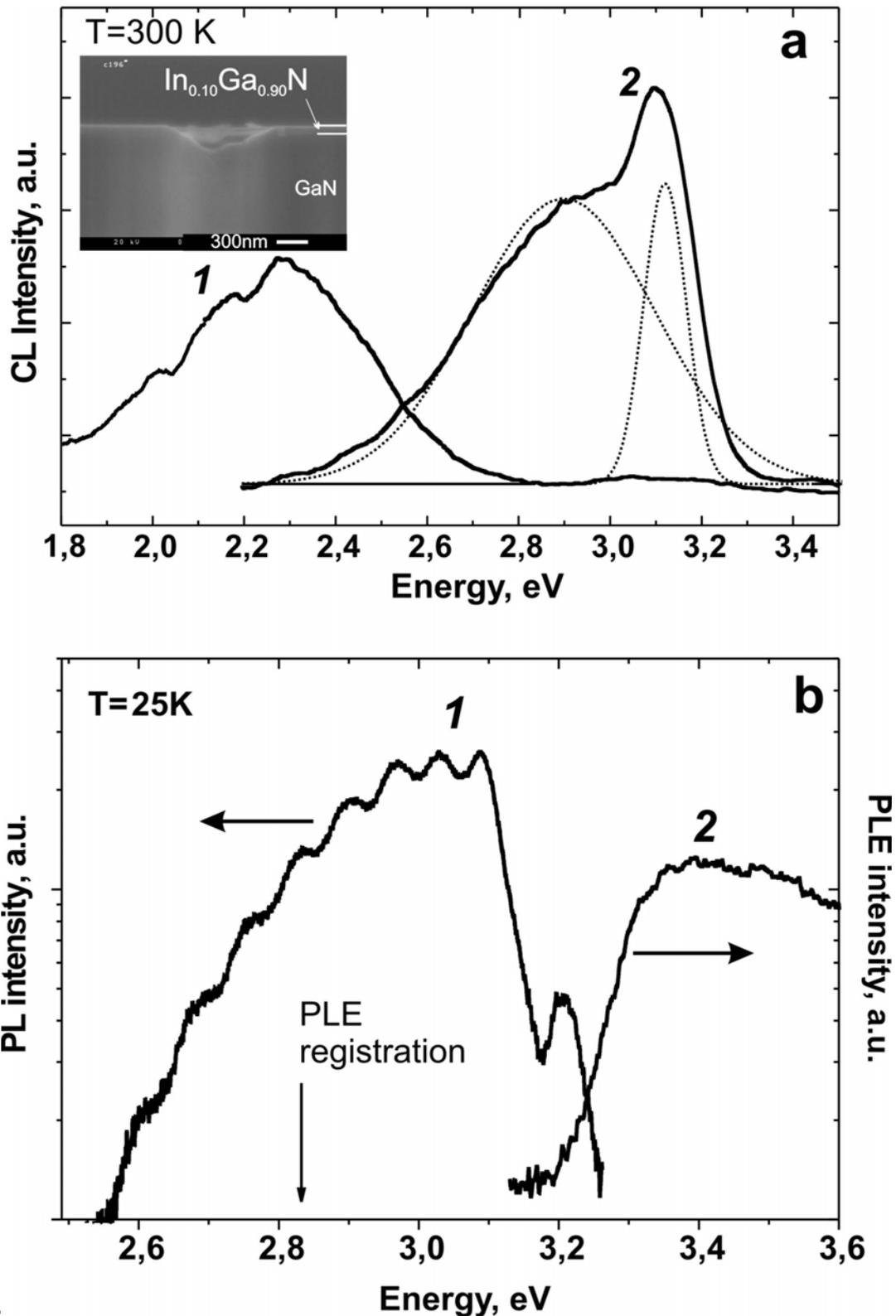


Рисунок 4.15. *a* - Спектры КЛ, измеренные в различных точках поверхности слоя $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ (с196): 1- в области с *v*-образным дефектом, 2- в точках поверхности с атомарно-гладкой морфологией (пунктирные линии - представление спектра в виде суперпозиции двух пиков в приближении Гаусса). *b* - Спектры ФЛ (1) и ВФЛ (2) слоя $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ (с196) [16].

Эффект перехода к трехмерной наноколончатой морфологии слоев за счет азот-обогащенных условий ($F_{III^*}/F_{N^*} \leq 0.5$) и повышения температуры роста до диапазона $T_S = 620\text{--}650^\circ\text{C}$ особенно «ярко» (в т.ч. и в прямом смысле) проявился для N-полярных слоев InGaN. Для реализации структур НКС в этом случае требовались существенно меньшие значения отношения $F_{III^*}/F_{N^*} \sim 0.5\text{--}0.85$ по сравнению со слоями с катионной полярностью, и таким образом были получены слои InGaN(000 $\bar{1}$) с содержанием In $x \sim 0.2\text{--}0.3$ на буферных слоях GaN(000 $\bar{1}$)/Al₂O₃ с концентрацией прорастающих дислокаций ($> 5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$). Несмотря на столь высокую плотность дислокаций, интегральная интенсивность ФЛ таких слоев в зеленом диапазоне ($\lambda \sim 500\text{--}530 \text{ нм}$) была сравнима с интенсивностью ФЛ, наблюдаемой в слоях InGaN(0001), выращенных на GaN-ГФЭ МО темплейтах с плотностью дислокаций $\leq 10^9 \text{ см}^{-2}$. Таким образом было подтверждено более слабое влияние дислокаций на излучательную рекомбинацию в НКС InGaN.

Необходимо отметить, что из-за весьма существенного градиента температуры ($\Delta T_S \sim 20^\circ\text{C}$, см. главу 2) образцы демонстрировали широкое распределение значения содержания In по площади, и это всегда принималось во внимание при исследованиях частей образцов различными методиками

На рисунке 4.17 приводятся спектры ФЛ и ВФЛ слоев In_xGa_{1-x}N ($x \sim 0.25$), выращенных в азот-обогащенных условиях, приведенных в Таблице 4.1. Несмотря на примерно одинаковое среднее содержание In ($x \sim 0.25$), слои, выращенные в условиях с отношением потоков $F_{In^*}/F_{N^*} \sim 0.5$, демонстрировали существенно меньший стоксов сдвиг и более резкую структуру края поглощения по сравнению со слоем, выращенным в менее азот-обогащенных условиях ($F_{In^*}/F_{N^*} \sim 0.7$). Сопоставление РЭМ изображений этих слоев позволяет заключить, что НКС во втором случае имеют большие характерные размеры колонн - образец с146 по морфологии даже ближе к сплошному слою с очень неровной морфологией (его ТЕМ приводился на рисунке 4.3), в то время как с помощью АСМ в образце с189 была продемонстрирована четко выраженная структура НКС с характерной конусообразной формой колонн с верхним диаметром $< 100 \text{ нм}$, как показано на рисунке 4.18 [9]. На основании этих первичных данных был сделан предварительный вывод о большей фазовой упорядоченности в слое с более выраженной структурой НКС.

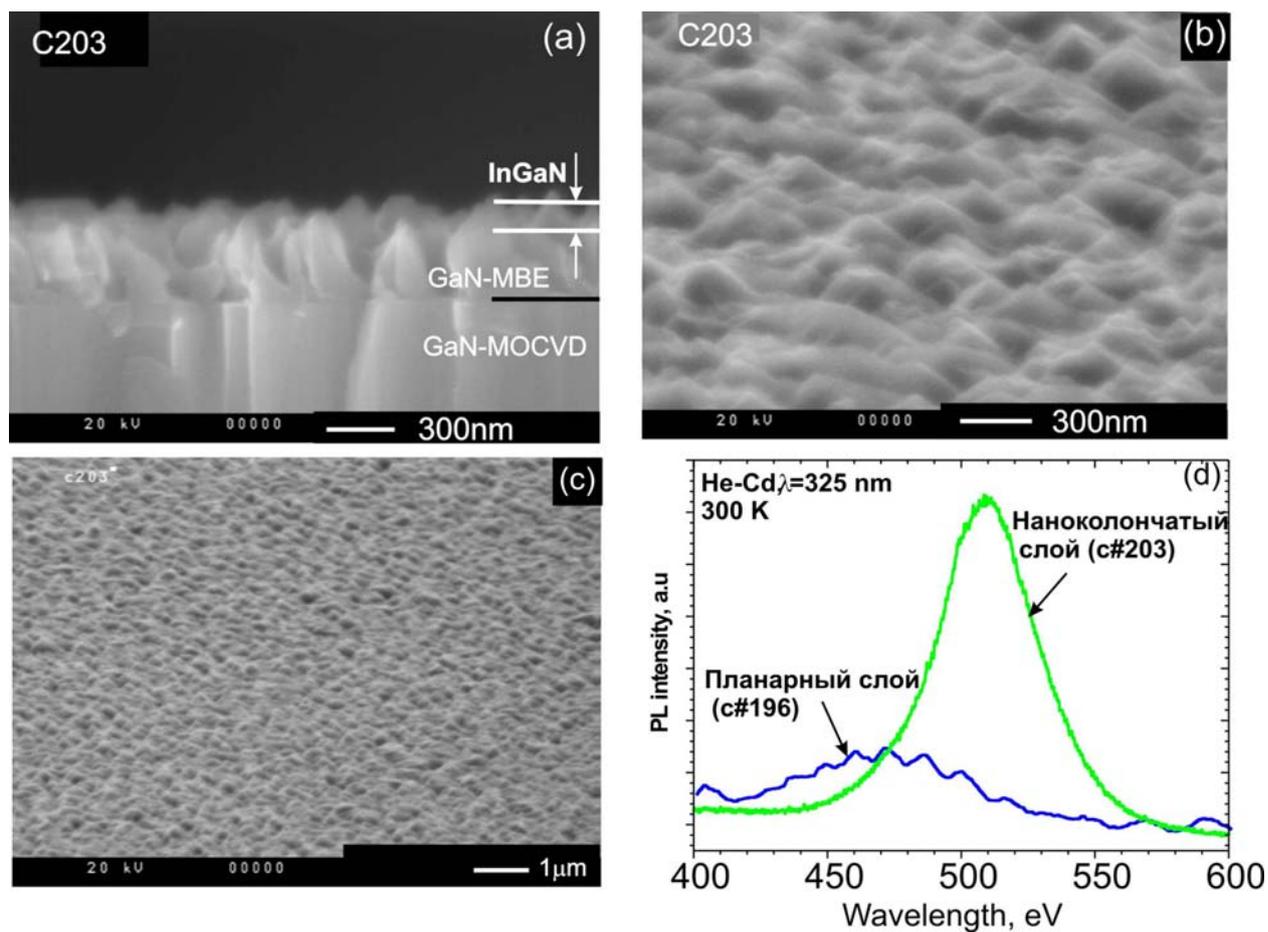


Рисунок 4.16. РЭМ изображения поперечного сечения (a) и поверхности (b,c) слоя InGaN(0001), выращенного на наноклончатых слоях GaN(0001). (d)- спектр ФЛ этого слоя [9].

Данный образец был также подробно исследован с помощью измерений спектров КЛ при комнатной температуре в диапазоне ускоряющих электроны напряжений 0.4-30 кВ [13]. Было установлено, что спектры КЛ содержат две компоненты с характерными длинами волн 500-520 нм (2.4-2.5 эВ) и 560-580 нм (2.2-2.1эВ), и максимумы интенсивности этих пиков достигаются при напряжении 10кВ, что демонстрируется на рисунке 4.19а. Анализ этих спектров показывает, что интенсивность длинноволновой компоненты ($\lambda=580$ нм) возрастает по отношению к коротковолновой ($\lambda=520$ нм) при приложении напряжения 20кВ. При дальнейшем повышении напряжения до 30 кВ наблюдается излучение GaN буферного слоя ($\lambda=360$ нм) и сапфировой подложки ($\lambda=695$ нм). Отметим отсутствие длинноволнового пика в спектрах ФЛ, измерившихся при небольших уровнях возбуждения, что позволяет его связать с интерфейсной областью гетероструктуры InGaN/GaN. Этот вывод был подкреплён анализом монохроматических ($\lambda=520$ нм) изображений поверхностного распределения интенсивности КЛ при различных напряжениях, которые показаны на рисунке 4.19b-d. При высоких напряжениях >30 кВ, соответствующих возбуждению нижней интерфейсной области, эмиссия в этой спектральной области была слабой и имела характерный размер светящихся областей 1.5-2мкм, но с уменьшением напряжения до 7-15кВ интенсивность свечения резко возрастала, а размер светящихся областей уменьшался до 300-500нм. При этом возрастал и контраст свечения – разница интенсивности свечения в центральной точке в три раза превосходила интенсивность свечения окружающей матрицы (Рисунок 4.20). Как следует из сопоставления изображений РЭМ и КЛ, эти наиболее яркие области возникают в областях, имеющих в РЭМ изображениях муаровый контраст, связанный с избытком In.

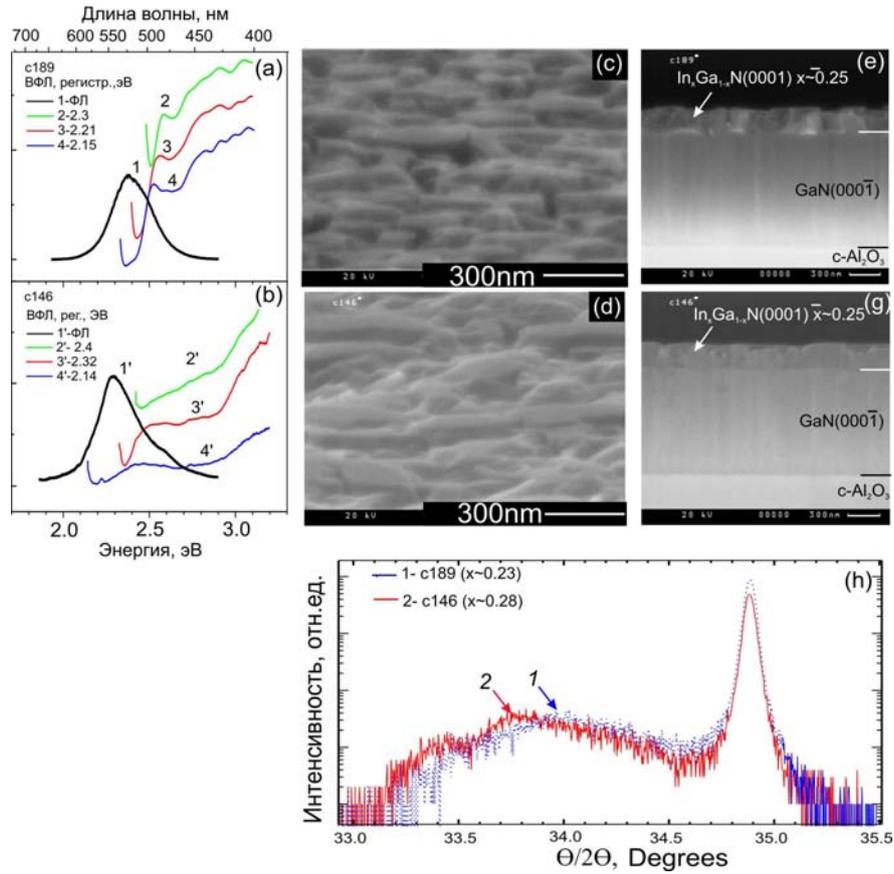


Рисунок 4.17. Низкотемпературные спектры ФЛ, ВФЛ и оптического поглощения, а также РЭМ изображения двух слоев $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ с189(a,c,e) и с146(b,d,g) с примерно одинаковым составом ($x \sim 0.23-0.28$), но выращенных в различных условиях (см.Таблицу 4.2). (h) – кривые качания симметричного РД рефлекса [0002] этих слоев: 1-с189, 2-с146 [13].

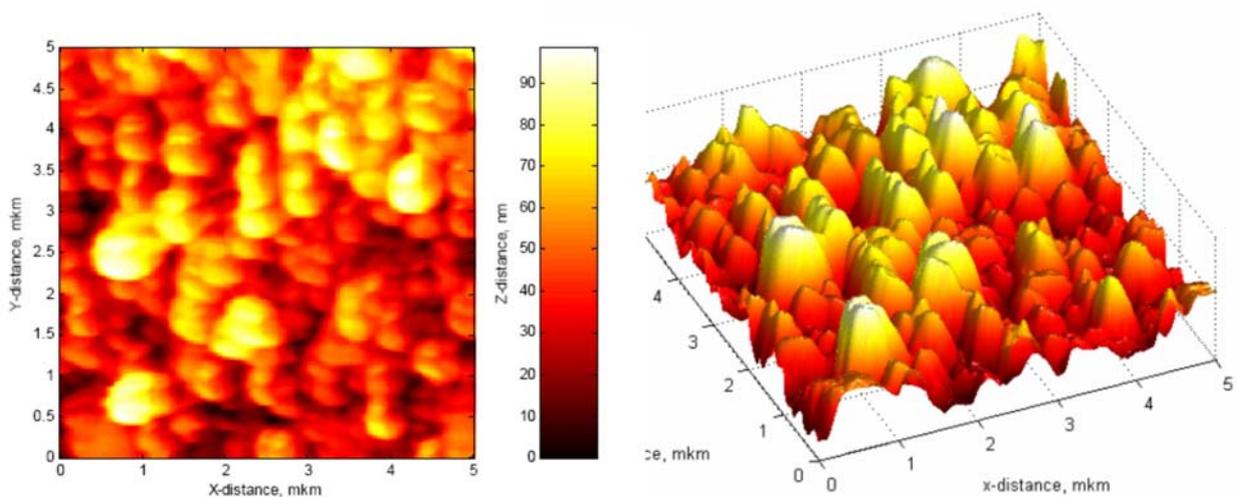


Рисунок 4.18. АСМ изображение морфологии поверхности НКС $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x \sim 0.3$) [17].

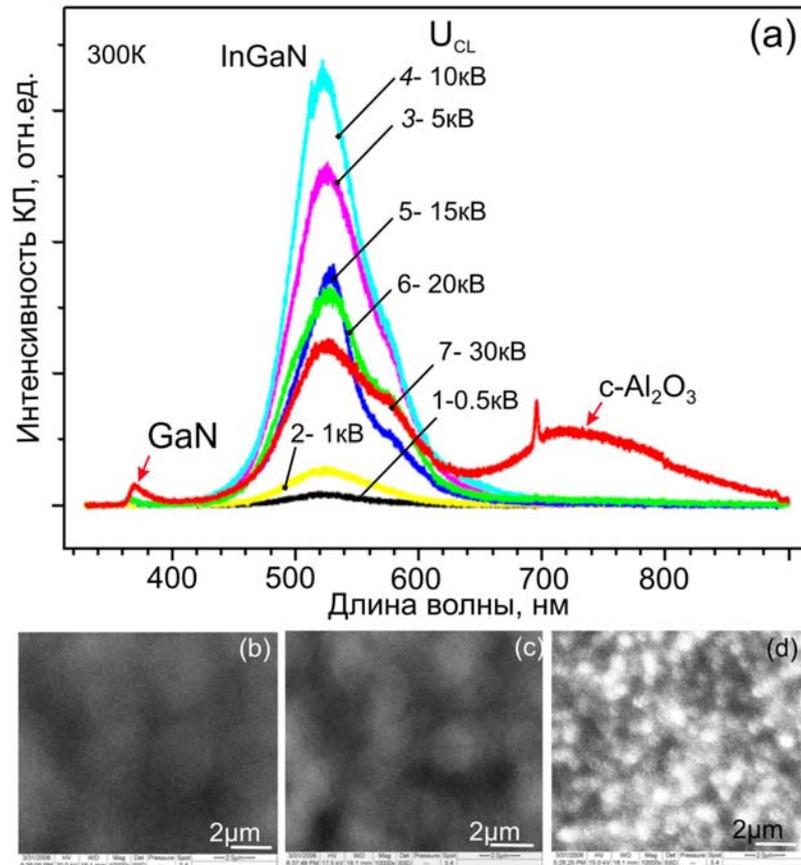


Рисунок 4.19 (a)-Спектры катодолуминесценции слоя $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x=0.22-0.27$) (с189), измеренные при различных ускоряющих напряжениях электронного зондового пучка. Изображения КЛ при различных напряжениях пучка: (b)- 20 (c)- 17.5 (d)-7-15 кВ [13].

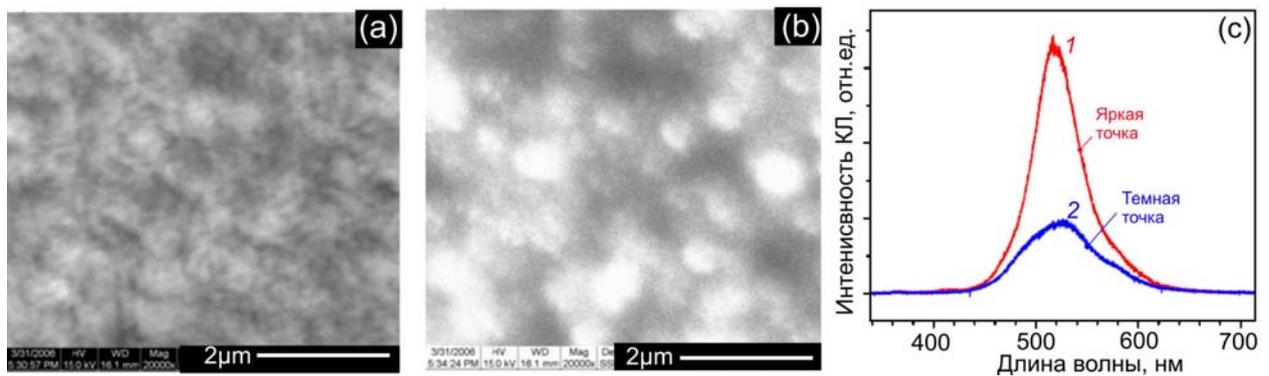


Рисунок 4.20 РЭМ изображение (a) и КЛ-изображение (b), зарегистрированные в одной точке при напряжении 15кВ. (c)- характерные спектры КЛ для яркой (1) и темной (2) областей [13].

Таким образом, можно утверждать, что наблюдаемая в НКС InGaN люминесценция (ФЛ и КЛ) имеет экситонный характер. Данные по измерению КЛ с различным напряжением свидетельствуют о существовании на определенной глубине области, где происходит модификация поверхности, а именно, - излучение начинает носить квантово-точечный характер с резким возрастанием интенсивности из-за локализации носителей в потенциальном рельефе и подавления их транспорта к центрам безызлучательной рекомбинации. Кроме того, зарегистрирована люминесценция с длиной волны 580 нм, связанная с существованием дефектов вблизи интерфейсной границы InGaN/GaN. Отметим также отсутствие явных признаков фазового распада (образование нескольких фаз с различным составом) в НКС, хотя некоторые признаки начинающегося формирования второй In-обогащенной фазы (т.е. начало фазового распада (ФР)) были отмечены в РД кривых слоя $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x \sim 0.2-0.3$), имеющего менее колончатую морфологию (с146). Более подробно это явление рассматривается в следующей главе.

4.2.2 Особенности фазового распада в слоях $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ со средним содержанием In ($x \sim 0.3$) во время их роста МПЭ ПА

Для исследования кинетики ФР были выращены слои InGaN(000 $\bar{1}$)/GaN(000 $\bar{1}$) с186 и с187 (см.Таблицу 4.1), для роста которых использовались те же условия, что и для рассматривавшегося выше слоя InGaN(0001)/GaN(0001) (с196), что подтвердило существенное (более чем в три раза) возрастание коэффициента встраивания In в N-полярные слои по сравнению с Ga-полярными [8].

В результате были получены слои с относительно высокой концентрацией In ($x=0.35-0.40$), соответствующей области составов неустойчивых однородных состояний по отношению к ФР, в которой наступает нарушение устойчивости по отношению к локальным отклонениям от равновесной концентрации, и случайно возникшие неоднородности состава не рассасываются, а усиливаются реакцией системы, что соответствует отрицательному коэффициенту диффузии (восходящая диффузия) и приводит к резко неоднородному распределению содержания In с образованием как обогащенных, так и обедненных In областей, что разбирается в недавней работе *Stringfellow* [211*]. В качестве мест нуклеации таких

неоднородностей (кластеров), в первую очередь, следует рассматривать области вблизи прорастающих дислокаций [212*].

Поскольку ФР является диффузионным процессом, то малые коэффициенты диффузии замедляют фазовое разделение в области несмешиваемости, что отмечалось в работах по низкотемпературному росту слоев $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x=0-1$) МПЭ ПА при температурах подложки $T_S=400-435^\circ$, при которых этот процесс практически не проявлялся. Для данного ограничения необходимо ограничить лишь поверхностную диффузию, т.к. коэффициенты объемной диффузии в III-N соединениях достаточно малы. Кроме кинетического ограничения ФР к подавлению этого процесса приводит увеличение свободной энергии Гиббса смешения фаз в результате влияния упругих напряжений при когерентном росте гетероструктур в системе $(\text{InGa})\text{N}$ с максимальным $\Delta a/a=11\%$, что теоретически рассматривалось в [85*]. Упругие напряжения могут объяснить также эффект самоограничения развития ФР, возникающий вследствие того, что образующиеся в этом процессе кластеры или упорядоченные сверхрешеточные структуры с повышенным содержанием In испытывают действие сжимающих напряжений, которые при относительно небольших температурах роста МПЭ ПА и ограничивают ФР.

Для экспериментальных исследований процессов релаксации упругих напряжений InGaN/GaN и выявления их влияния на процессы ФР были выращены слои с186 и с187, различавшиеся только толщинами, которые из-за разной продолжительностей роста составили 60 и 160 нм, соответственно [8]. *in situ* наблюдения морфологии поверхности слоев методами ДОбЭ, ЛР и их постростовые исследования с помощью РЭМ, результаты которых приводятся на рисунке 4.21, показали, что блочная структура слоев InGaN в процессе роста претерпевает существенные изменения. В начале роста наблюдался рост относительно крупных (до нескольких сотен нанометров) блоков, на вершинах которых реализовывался двумерный механизм роста с атомарно-гладкой поверхностью, о чем свидетельствовала линейчатая картина ДОбЭ, сохранявшаяся неизменной в течение всего роста «тонкого» слоя (с187) и в течение роста первых (60-70) нм «толстого» слоя (с186).

По окончании роста «тонкого» слоя блоки имели атомарно-гладкие террасообразные вершины с характерным латеральным размером 500-1000 нм (рис. 4.21d). «Толстый» слой имел более развитую трехмерную морфологию поверхности и состоял из блоков со средним размером ~ 100 нм (рис. 4.21e). Ему соответствовала более точечная картина ДОБЭ, переход к которой во время роста происходил в течение нескольких минут после достижения толщины слоя 60-70 нм.

На рис. 4.22a приводятся θ - 2θ кривые РД этих слоев, которые могут быть представлены через суперпозицию двух пиков I и II. Оценка содержания In по положению пика I приводит к значениям $x=0.29$ и 0.48 в приближениях нерелаксированного (псевдоморфного роста) и полностью релаксированного слоя, соответственно. Относительно небольшая полуширина этого пика позволяет оценить толщину этого слоя 35-45 нм в предположении $x=0.29$. Положение пика II в предположении полной релаксации слоя соответствует содержанию In от $x=0.20$ до 0.33 с максимумом при $x=0.27$.

Важно также отметить, что интенсивность пика I в обоих слоях (с186 и с187) практически одинакова, а относительная интенсивность пика II в «толстом» слое (с186) существенно возрастает по сравнению с «тонким» слоем с187.

Все эти данные свидетельствуют о сложном развитии процессов ФР в ходе релаксации упругих механических напряжений в гетероструктуре $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ ($x \sim 0.3$), для которой можно предположить псевдоморфный рост слоя в течение роста первых десятков нанометров толщины, после чего начинается частичная упругая релаксация напряжений через образование относительно крупных блоков (сотни нм) с атомарно-гладкой поверхностью. В этих блоках механические напряжения практически сохраняются до достижения слоем толщины 60-70 нм, при достижении которой наступает сильная пластическая релаксация напряжений в блоках с образованием дислокаций. Быстрое изменение двумерной картины ДОБЭ на трехмерную свидетельствует о резком характере этой релаксации сопровождаемой развитием неровностей поверхности с характерным размером областей порядка нескольких десятков нанометров (с186).

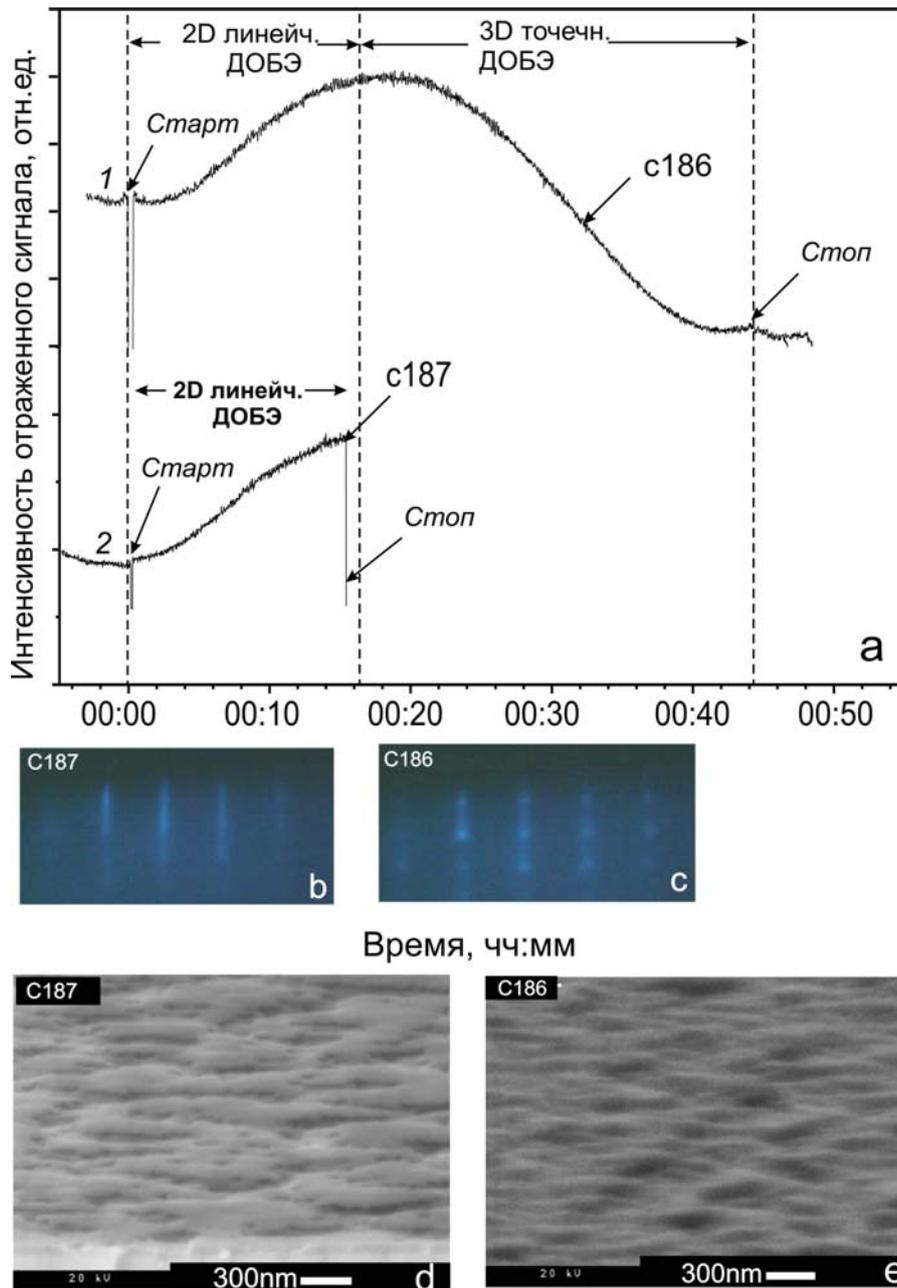


Рисунок 4.21. а- Рефлектограммы, измерившиеся во время роста слоев $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ с толщиной 160 нм (с186-1)- и 60 нм (с187-2). б, с- Картины ДОБЭ, наблюдавшиеся во время роста всего роста слоя с187 и во время роста последних 100 нанометров слоя с186, соответственно. д,е – РЭМ изображения поверхности слоев с187 и с186, соответственно [8].

Сильное влияние релаксации напряжений на морфологию поверхности InGaN слоев можно объяснить несколькими причинами. Во-первых, необходимо учитывать влияние упругих напряжений в слое на стехиометрические условия роста III-N соединений. В результате этого влияния обычно наблюдается переход от металл-обогащенных условий в начале роста с планарной морфологией поверхности к N-обогащенным условиям роста, приводящих к росту слоев с трехмерной морфологией. Этот переход, согласно термодинамике роста, возникает в результате ослабления энергии связи за счет уменьшения свободной энергии Гиббса на дополнительную энергию упругих напряжений, пропорциональную $\sim \left(\frac{\Delta a}{a}\right)^2$ [10]. Таким образом, в условиях роста InGaN/GaN вблизи In-Ga-ликвидуса это приводит к увеличению равновесного давления азота над InGaN или, другими словами, к увеличению десорбции азота. Релаксация напряжений «выключает» это дополнительное переиспарение азота, и падающий поток азота становится избыточным. Таким образом, можно предположить реализацию слегка металл-обогащенных условий в течение псевдоморфного роста тонкого слоя и начальных ~ 50 нм толстого слоя, и переход к N-обогащенным условиям после релаксации напряжений, что и объясняет переход от линейчатой к точечной картине ДОБЭ (рис. 4.21b). В этом смысле морфология поверхности служит индикатором релаксации напряжений.

Кроме того, с кинетической точки зрения планарный рост напряженных слоев InGaN/GaN объясняется повышенной поверхностной подвижностью адатомов из-за снижения высоты энергетических барьеров поверхностной диффузии в случае реализующихся в данной системе сжимающих напряжений, как теоретически было описано в [205*].

Возвращаясь к проблеме ФР, отметим, что наблюдающееся уширение пика РД в «толстом» слое с186 по сравнению с «тонким» слоем с187 свидетельствует как о возрастающей по мере роста дефектности слоев, так и о повышении неоднородности распределения In, т.е. об образовании кластеров InGaN с различным составом. В качестве причин образования кластеров с повышенным содержанием In в слое с186, в первую очередь, следует рассматривать ФР, который одновременно с этим процессом приводит к обеднению содержания In в

полупроводниковой матрице. Согласно представлениям о ФР в метастабильной области составов (т.е. между бинадалью и спинадалью на кривой ФР) этот процесс не является самопроизвольным и требует некоторой энергии, что приводит к его первоначальному развитию вблизи мест в решетке с пониженной координацией связей, к каковым, в первую очередь, относятся прорастающие дислокации с плотностью $>10^9 \text{ см}^{-2}$.

Таким образом, можно предположить отсутствие ФР в течение роста первых нескольких десятков нанометров толщины слоя (~ 50 нм) в условиях высоких упругих напряжений, сдерживающих его развитие. Лишь после релаксации этих напряжений начинают образовываться локальные области с различным составом индия – In обогащенные кластеры вблизи (или даже внутри) прорастающих дислокаций и In-обедненные области. Однако для этой области составов $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x \sim 0.3$) следует говорить лишь о начальном этапе развития ФР, который не сопровождается массовым образованием областей с сильно-различным содержанием In (вплоть до почти чистого InN). Это, вероятно, обусловлено кинетическими ограничениями достижения распадающимся раствором термодинамически стабильных фаз InGaN из-за относительно небольших температур роста ($T_S = 630^\circ\text{C}$). Дополнительные свидетельства описанной выше картины развития ФР в ГС $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ ($x \sim 0.3$) были получены с помощью измерений их спектров ФЛ в спектральной области 1.9-2.6 эВ (480-650 нм), которые приводятся на рисунке 4.22b.

В первую очередь, необходимо отметить, что в то время как в спектре ФЛ «тонкого» слоя (с187) наблюдается только один основной пик с энергией максимума 2.16 эВ, «толстый» слой демонстрирует несколько пиков с энергиями 1.96, 2.24 и 2.42 эВ, что подтверждает выводы РДА о более неоднородном распределении In в этом слое. Можно предположить, что данным пикам отвечают кластеры InGaN с различным относительным содержанием In (по отношению к окружающей матрице) и размером.

Во-вторых, толстый слой характеризуется, более чем на порядок, большей интенсивностью интегральной ФЛ по сравнению с тонким слоем. Это, на наш взгляд, можно объяснить эффективной локализацией носителей в когерентных кластерах InGaN, обогащенных In по отношению к матрице.

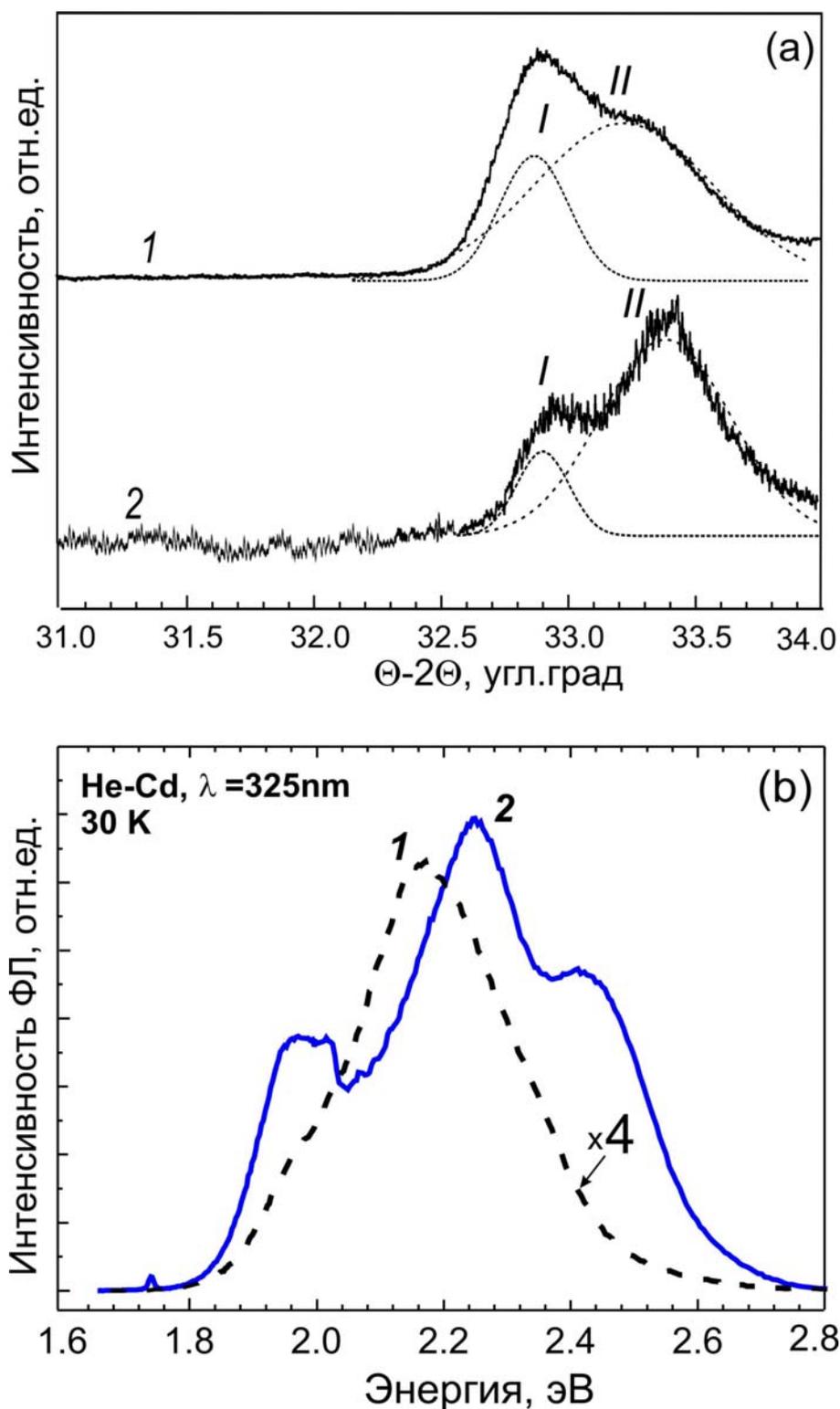


Рисунок 4.22 (a)- $\Theta-2\Theta$ кривые качания РД (a) низкотемпературные спектры ФЛ (b) слоев $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ с толщинами 60 нм (1 - с187) и 160 нм (2 - с186) [8].

Таким образом, было подтверждено начало протекания процесса ФР в релаксировавших InGaN слоях с $x > 0.3$ при относительно больших толщинах слоев и 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 InGaN/GaN упругих напряжений и/или кинетическими ограничениями ФР из-за недостаточно высокой поверхностной подвижности адатомов при низких температурах роста InGaN $T_S < 600^\circ\text{C}$ (при этих температурах объемной диффузией можно пренебречь).

4.2.3 Фазовый распад в слоях $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ с высоким содержанием In ($x \sim 0.65$) во время их роста МПЭ ПА

Для роста слоя с высоким содержанием In (с147) использовались относительно низкие значения $T_S = 590^\circ\text{C}$ (см. Табл.4.1), что должно было приводить к увеличению вхождения In в растущий слой ($\alpha_{\text{In}} \rightarrow 1$), и не слишком сильно азот-обогащенные условия ($F_{\text{III}^*}/F_{\text{N}^*} \sim 0.6$), повышение которых, как было показано выше, препятствует развитию ФР. С помощью метода ЛР среднее содержание In в этом слое было определено равным $x \sim 0.65$, что примерно совпало с оценками, сделанными методами РСМА и РДА. Исследования морфологии слоя показали, что данный слой имеет блочную структуру со средним размером блоков 100-200 нм, которые имели относительно плоские вершины [16].

На рисунке 4.23а приводится θ - 2θ кривая РД этого слоя, которая свидетельствует о существовании различных фаз InGaN, включая широкую полосу в области средних составов $x = 0.45-0.67$ (оценка в предположении полной релаксации) и твердый раствор вблизи области, соответствующей бинарному соединению InN. Последнее наблюдение прямо свидетельствует о сильном развитии процесса ФР. Это явление было подтверждено данными ПЭМ, которые не только выявили на изображениях поперечных сколов образца сильный контраст, соответствующий различным кластерным образованиям InGaN (рис.4.23b), но и обнаружили на картине селективной угловой дифракции для верхней (релаксировавшей) части образца дополнительные рефлексы, характерные для фазы InN (рис. 4.23c,d). И, наконец, измерения спектров ФЛ данного слоя, которые приводятся на рисунке 4.23е, обнаружили в каждой точке измерений наличие двух пиков излучения в различных спектральных областях [13].

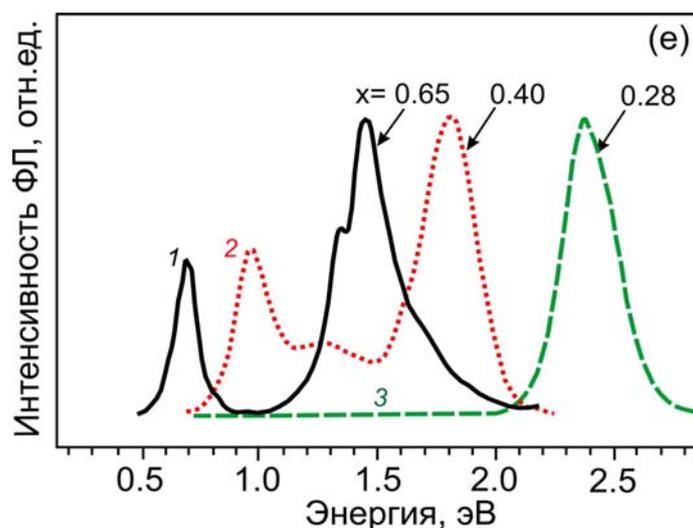
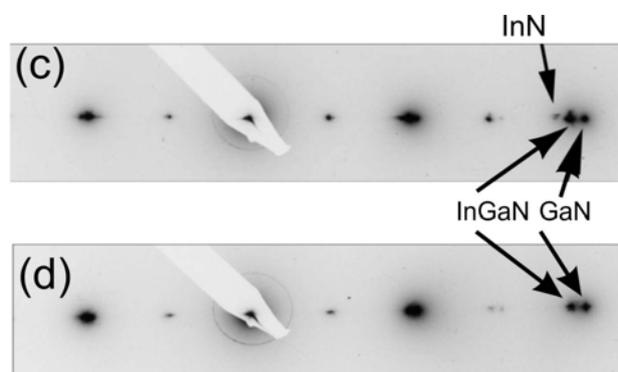
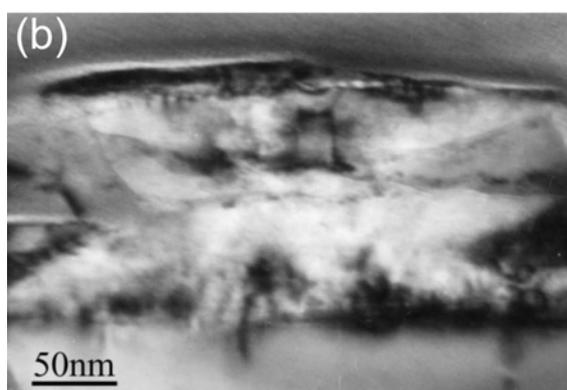
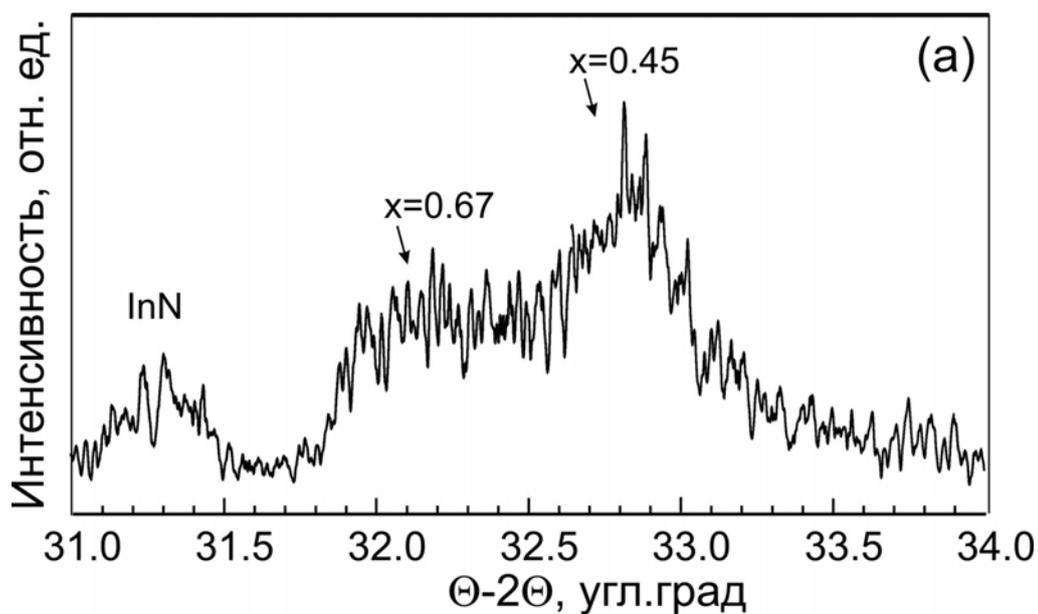


Рисунок 4.23. $\Theta - 2\Theta$ кривая качания симметричного рефлекса [0002] (a) и ПЭМ изображение скола (b) слоя $\text{In}_{0.65}\text{Ga}_{0.35}\text{N}$ (с147), а также картины селективной угловой дифракции, измеренные в верхней (c) и нижней (d) частях слоя. (e)- Спектры ФЛ слоев $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ с разным содержанием In: 1- $x=0.65$, 2- $x=0.4$, 3- $x=0.56$ [13,8].

Первый из них наблюдался вблизи границы видимого спектра $\lambda=700-900$ нм (~ 1.5 эВ), а второй в инфракрасной области с $\lambda=1700-1800$ нм (~ 0.7 эВ). Поскольку второй пик ФЛ обычно наблюдается в спектрах бинарного соединения InN (что будет рассматриваться в следующем параграфе), то его обнаружение может рассматриваться как дополнительное свидетельство сильного проявления эффекта ФР в слоях $\text{In}_{0.65}\text{Ga}_{0.35}\text{N}$. Однако интенсивность обоих пиков существенно меньше интенсивности ФЛ, наблюдавшейся в слоях с малым и средним содержанием In.

Таким образом, было установлено сильное проявление эффекта ФР в объемных, полностью релаксировавших слоях InGaN в области термодинамически нестабильных составов ($x\sim 0.65$) в условиях низкотемпературной ($T_S\sim 600^\circ\text{C}$) МПЭ ПА при умеренно азот-обогащенных условиях ($F_{III^*}/F_{N^*}\sim 0.6$).

4.2.4 Исследование связи между особенностями МПЭ ПА слоев InN и его свойствами

В данном разделе рассматривается взаимосвязь между свойствами InN и особенностями его структурных свойств, определявшихся, 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 вплоть до ~ 0.6 [213*]. Данный пересмотр был связан с проблемами получения качественных эпитаксиальных слоев этого материала, и технология МПЭ ПА сыграла и продолжает играть лидирующую роль в этих исследованиях. Однако в ходе этих исследований было выявлено принципиальное отличие соединения InN от других соединений III-N – неконгруэнтный характер его термического диссоциативного разложения, что подробно рассматривалось в главах 3.5.

Для экспериментального доказательства образования металлических частиц In в полупроводниковой матрице InN использовались, прежде всего, прямые наблюдения с помощью ПЭМ высокого разрешения (ВР) [24]. В ходе этих исследований использовалась специальная процедура подготовки образцов на последних стадиях полировки их поверхности, проводившейся при температуре жидкого азота с минимальным воздействием на их поверхность низкоэнергетичными ионами с энергией не выше 500 эВ, поскольку было обнаружена высокая вероятность декомпозиции In частиц или их взаимодействие с азотными вакансиями. На рисунке 4.24 демонстрируются полученные таким образом ПЭМ ВР изображения InN, в которых обнаруживаются частицы In с минимальным размером 5-10 нм в областях InN слоев, выращенных при относительно низких температурах подложки ($T_S=480^\circ$). В периферийных областях подложки (1/4 от 2'' подложки) с более высокой температурой роста (до $T_S=500-510^\circ\text{C}$) размер этих частиц достигал 20-40 нм. Эти наблюдения также проводились в течение 10 секунд при плотности тока электронного пучка не выше $1\text{A}/\text{cm}^2$ с энергией 300 кэВ поскольку при больших временах наблюдалось изменение картины вплоть до полного исчезновения или трансформации наблюдаемого контраста.

Исследования оптических свойств слоев InN(000 $\bar{1}$), выращенных при различных температурах с разницей $T_S=20^\circ\text{C}$, обнаружили существенно неоднородное распределение интенсивности и положения ФЛ, а также формы ТДОП соответствующее распределению температуры по подложке (см. Главу 2) [21]. Наиболее сильная линия с энергией 0.69 эВ наблюдалась в области высокотемпературного InN ($T_S=500^\circ\text{C}$) с большим размером частиц по сравнению с «низкотемпературной» частью образца. Кроме того, в высокотемпературной области наблюдалась и сильная пространственная неоднородность характеристик слоя на микроуровне. Для исследований этой микронеоднородности сопоставлялись РЭМ-изображения поверхности InN слоев, полученные с помощью обратно рассеянных электронов, пространственные распределения интенсивности характеристической рентгеновской флюоресценции и μ -катодолюминесценции (КЛ), которые приводятся на рисунке 4.25. На этом совмещенном рисунке, сделанном в высокотемпературной области, обнаруживается корреляция между

областями с высокой интенсивностью КЛ с энергией 0.7-0.8 эВ и местами нахождения кластеров In, а также пор в InN – т.е. местами, где в результате неконгруэнтного разложения InN формируется двухфазная граница «металл-полупроводник». Для «низкотемпературной» ($T_S=480^\circ\text{C}$) области образца интенсивность КЛ была существенно меньше и однородней, а РЭМ не обнаруживал образования каких-либо кластеров и пор. Таким образом, был сделан вывод о необходимости исследований оптических свойств InN слоев с учетом возможности формирования в нем нанокompозитных образований (кластеров, пор) InN/In, приводящих к плазмонным резонансам, которые во многом обуславливают его базовые оптические свойства, включая эмиссию, поглощение, фотовозбуждение носителей и др.

Целая серия таких исследований была проведена с использованием специально выращенных периодических InN/In структур, во время роста которых модулировался поток In [26]. Результаты исследований оптических свойств этих структур были детально проанализированы с учетом эффекта плазмонного усиления от присутствия металлических кластеров InN различной формы в полупроводниковой матрице InN с использованием спектральных зависимостей комплексной диэлектрической функции металлического In и диэлектрических функций InN полупроводниковой матрицы, а также электронных спектров In с внутренними зонами поглощения в ИК-области (~ 0.6 и 1.5 эВ).

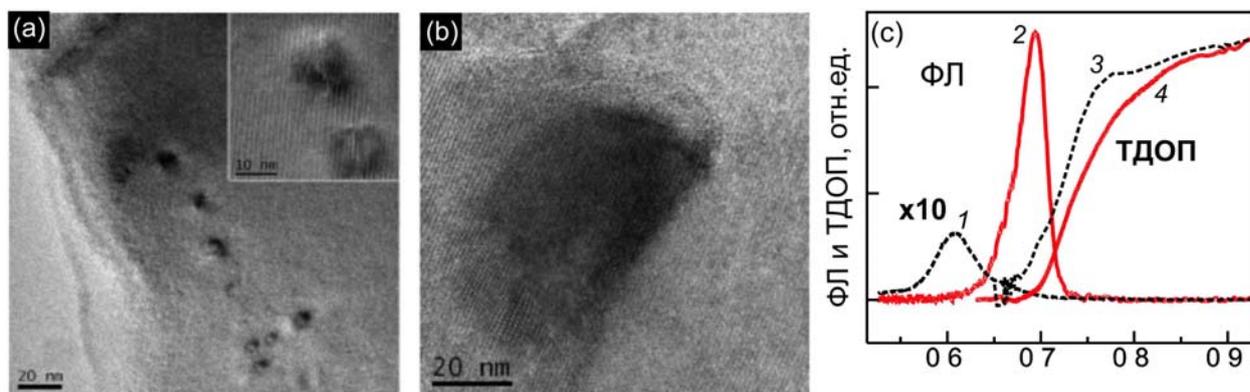


Рисунок 4.24. Изображения, полученные ПЭМ ВР, эпитаксиальных слоев InN, выращенных при различных температурах роста (*a* и *b*- $T_S=480$ и 500°C , соответственно), которые демонстрируют разный размер спонтанно образовавшихся в них In частиц- $<10\text{nm}$ (*a*) и $20\text{-}40\text{ nm}$ (*b*). Спектры ФЛ и ТДОП низкотемпературных слоев InN с малыми In частицами (1,3) и высокотемпературных слоев с большим размером этих частиц (2,4) [24].

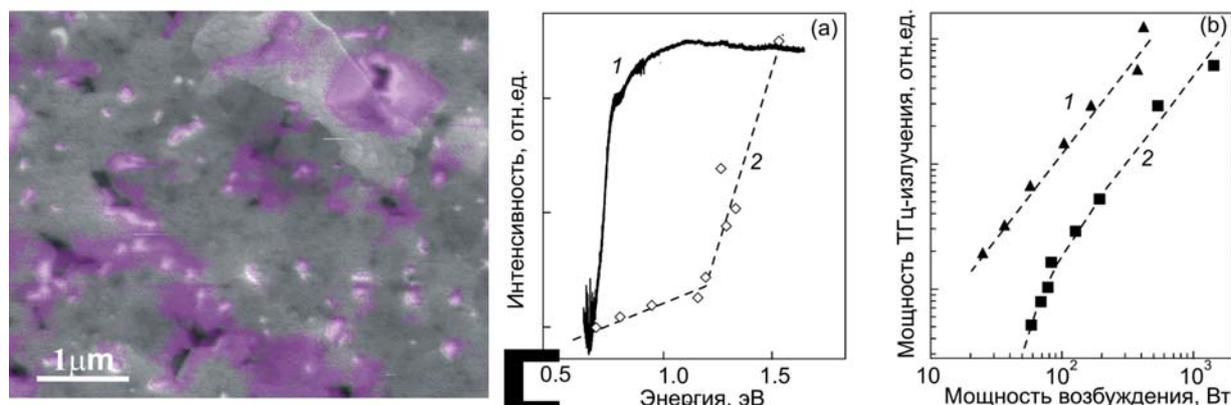


Рисунок 4.25. (*a*)- Наложенные изображения РЭМ и μ -КЛ одного участка поверхности InN, на котором участки с белым и черным контрастом соответствуют In-частицам и порам, а люминесценция наблюдается на участках поверхности, выделенных фиолетовым цветом. (*b*)- Спектры ТДОП (1) и фототока слоя InN (2). (*c*)- зависимость излучаемого 3ТГц излучения от мощности накачки для слоев InN: (1) $n=5\cdot 10^{18}\text{cm}^{-3}$, $\mu=1000\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{c}$; (2) $n=1\cdot 10^{19}\text{cm}^{-3}$, $\mu=200\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{c}$ [25,26].

Таким образом, было обнаружено удовлетворительное согласие между эффектом плазмонного усиления спектров и экспериментальными спектрами поглощения композитных InN/In слоев, показанных на рисунке 4.24.

Необходимо также отметить и несколько существенных особенностей оптических свойств таких резко неоднородных структур. В частности, было обнаружено расхождение между краем оптического поглощения, измеренного с помощью метода ТДОП и методики на основе измерений спектров возбуждения фототока, измерявшихся с помощью полупроводниковых лазеров с различной длиной волны (от ~ 1700 до $\sim 800\text{nm}$) и выходной мощностью ~ 100 мВт (Рисунок 4.25b). Первая из этих методик основана на тепловом эффекте поглощаемого света, который возникает в результате межзонного поглощения в полупроводниковой матрице и диссипативными процессами в результате возбуждения плазмонов в металлическом In. Вторая методика основана лишь на процессах возбуждения носителей в полупроводниковой матрице, и наблюдаемая разница могла быть связана с плазмонными эффектами.

Дополнительно в нанокompозитных слоях InN/In исследовались особенности генерации терагерцевого излучения с частотой 3-5 ТГц, возбуждаемого с помощью импульсов электрического тока [25,26]. В результате была установлена зависимость интенсивности ТГц-излучения от электрофизических параметров слоев – наибольшие мощности наблюдались в слоях с минимальной концентрацией и максимальной подвижностью электронов ($n=5 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$ и $\mu=1000 \text{cm}^2 \text{V} \cdot \text{s}^{-1}$, соответственно). Исследования механизма генерации терагерцевого излучения привели к выводу о его связи с поверхностными плазмонными поляритонными волнами, возбуждаемыми в тонком приповерхностном (5-10 нм) слое полупроводника с n-типом проводимости. В этом случае наблюдаемое усиление выходной мощности при увеличении уровня накачки можно объяснить ростом температуры электронного газа, что приводит к заполнению состояний плазмонных мод.

И, наконец, признаки образования In-кластерной фазы с металлическим характером проводимости были подтверждены характером электрофизических свойств InN. Прежде всего, было обнаружено резкое снижение сопротивления пленок InN при температурах ниже $T=3.6-3.9\text{K}$ [14], что было объяснено эффектом

сверхпроводимости в In-наночастицах. Кластерная природа In в пленках InN была подтверждена более высокими значениями критических температур перехода по сравнению с объемным индием ($T_c=3.41\text{K}$) в соответствии с законом Мак-Миллана [214*]. Магнитно-полевые зависимости сопротивления в низкотемпературном диапазоне ($T=1.6-4.2\text{K}$) также подтвердили существование наночастиц In в InN, поскольку исчезновение сверхпроводимости наблюдалось лишь при критических магнитных полях с индукцией 0.5-0.9Т, в то время как для объемного In этот эффект достигается уже в полях с индукцией 0.023Т, что соответствует теории Гинзбурга-Ландау о сверхпроводимости в наноструктурах [215*]. В результате сопоставления полученных экспериментальных результатов с упомянутыми выше теориями средний размер нанокластеров In был оценен равным 10-30 нм, что соответствует данным ПЭМ ВР.

Кроме того, композитная природа InN слоев подтверждалась аномальными магнитно-полевыми зависимостями коэффициента Холла и поперечного магнитосопротивления в широком температурном диапазоне от 1.6 до 300К [14]. В отличие от объемных вырожденных полупроводников (в которых такие зависимости отсутствуют) слои InN демонстрировали возрастающие зависимости для обоих параметров во всем температурном диапазоне, как показано на рисунке 4.26. Анализ литературы по проводимости композитных материалов (GaAs/Ga [216*], InSb/In [217*]), демонстрирующих аналогичные зависимости, позволил предположить, что обнаруженные эффекты могут быть объяснены присутствием в полупроводниковой матрице InN с проводимостью $\sigma=10^3-10^4\text{Ом}\cdot\text{см}^{-1}$ высокопроводящих включений In ($\sigma=10^5\text{Ом}\cdot\text{см}^{-1}$). При выключенном магнитном поле поверхности последних служат эквипотенциальными линиями для протекания тока, и в результате этого ток фокусируется в этих нановключениях, что приводит к минимальному сопротивлению. Однако при увеличении магнитного поля линии тока отклоняются в направлении перпендикулярном направлению магнитной индукции и происходит увеличение коэффициента Холла и поперечного магнитосопротивления. Кроме того, магнитное поле оказывает влияние и на транспорт носителей в плоскости параллельной его направлению. В этом случае при увеличении индукции линии тока отклоняются от нановключений и наблюдается непрерывное возрастание магнитосопротивления с полем.

Более того, с использованием полученных зависимостей и развитых моделей проводимости сложных нанокompозитных слоев InN/In было установлено различие между электрофизическими параметрами полупроводниковой матрицы InN и результатами их измерений в предположении однородных слоев InN [18]. Например, для слоев InN/In с измеренными стандартным методом Холла значениями концентрации электронов $n_H=1\cdot 10^{19}\text{см}^{-3}$ и подвижностью $\mu_H=600\text{см}^2\text{В}\cdot\text{с}^{-1}$, полупроводниковая матрица может быть охарактеризована существенно лучшими значениями $n=6.4\cdot 10^{18}\text{см}^{-3}$ и подвижностью $\mu_H=1350\text{см}^2\text{В}\cdot\text{с}^{-1}$.

Таким образом, в случае аномального поведения холловского сопротивления в магнитных полях применение обычных холловских измерений для определения электрофизических характеристик слоев невозможно, и с этой целью необходимо измерять магнитополевые зависимости.

С использованием полученных зависимостей была сделана оценка содержания In в слоях согласно модели, развитой в [18]. Исследования слоев InN, выращенных при различных стехиометрических условиях показали, что при возрастании отношения $F_{In}/F_{N^*}=0-1.38$ происходит возрастание содержания In от 3 до 7% соответственно. Дополнительные исследования показали, что наибольший магниторезистивный эффект с максимальным относительным изменением магнитосопротивления 600%(4.2K) и 350%(200K) при увеличении индукции поля до 25Т наблюдается в слоях с относительно высокой подвижностью электронов и большой концентрацией наночастиц In, что достигается при использовании максимальных температур роста InN ($T_S=500^\circ\text{C}$) и слегка металл-обогащенных условий $F_{In}/F_{N^*}\sim 1.1$. В этом случае эти слои InN могут использоваться в датчиках магнитных полей с широким диапазоном измерений.

В заключении отметим возможность использования рассмотренного выше подхода для характеристики ФР в слоях $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ с высоким содержанием In ($x > 0.35$), где, как было показано выше, также наблюдается образование InN и In наночастиц. Измерения магниторезистивного эффекта в этих слоях также обнаружили его аномальный характер, в то время как для слоев $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x < 0.35$) какая-либо зависимость отсутствовала вплоть до магнитных полей 20Т, а при больших полях магнитосопротивление падало, как в обычных полупроводниках, что показано на рисунке 4.27.

Таким образом, было подтверждено образование In наночастиц в слоях InGaN с высоким содержанием In, что, по-видимому, следует рассматривать как вторичный эффект неконгруэнтного разложения InN, образовавшегося в результате ФР в условиях высоких температур роста InGaN ($T_S \sim 600^\circ\text{C}$). Кроме того, были проведены исследования гальваномагнитных свойств слоев $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ со средним содержанием In ($x \sim 0.2-0.3$), которые обнаружили также аномальную магнитополевою зависимость, которая не могла быть описана в рамках модели образования In-наночастиц, но могла быть объяснена с помощью общей модели [215*], из которой следовало формирование локальных областей InGaN с различной проводимостью, что соответствует начальным стадиям ФР.

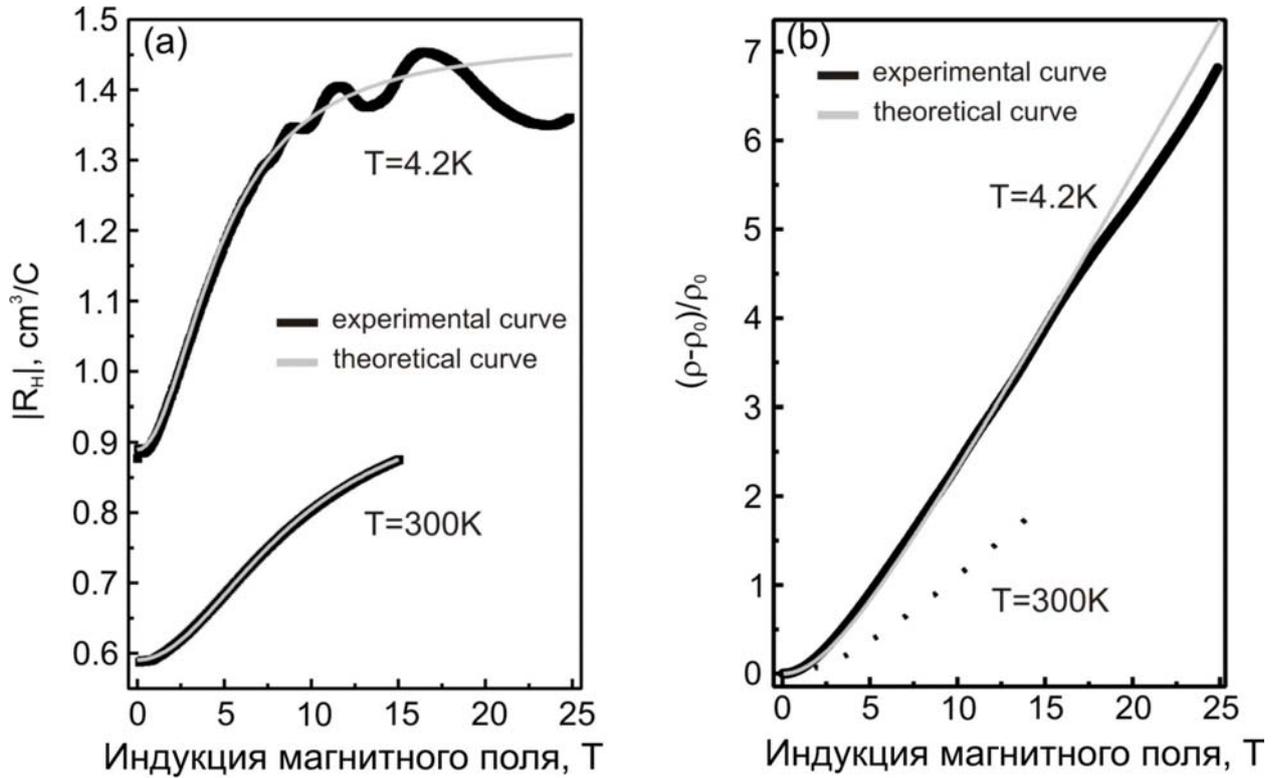


Рисунок 4.26. Типичные магнитополевые зависимости коэффициента Холла (а) и поперечного магнитосопротивления (б) для InN слоев, измеренные при температуре 4.2 и 300К. Серые линии построены в соответствии с теоретическими моделями [18].

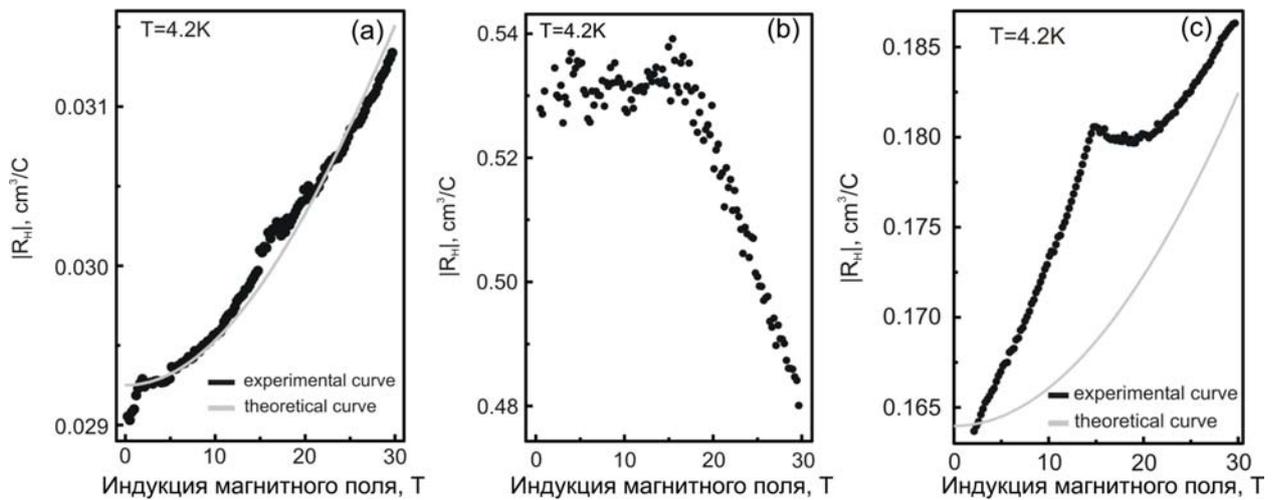


Рисунок 4.27. Типичные зависимости коэффициента Холла для $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ слоев с различным содержанием In: $x > 0.38$ (а), $x < 0.35$ (б) и $x = 0.2-0.3$ (с), измеренные при 4.2К. Серые линии соответствуют результатам теоретических моделей.

4.2.5 Выводы по результатам исследований базовых свойств и технологий слоев $In_xGa_{1-x}N$ ($x=0-1$)

В результате описанных выше исследований можно сформулировать основные особенности формирования пространственно неоднородного распределения In в слоях $In_xGa_{1-x}N$, выращенных МПЭ ПА при относительно низких температурах роста ($<680^\circ\text{C}$).

Установлено, что при низком среднем содержании In ($x=0.1$) рост слоев происходит псевдоморфно (по крайней мере, до толщины 60-70 нм), и эти слои характеризуется высокой однородностью морфологии на нано- и микроуровне, что подтверждает их термодинамическую стабильность. Измерения спектров люминесценции слоев свидетельствуют о наличии локализованных состояний вблизи края запрещенной зоны и формировании глубоких дефектных уровней с существенно меньшей концентрацией, которые формируют спектр излучения этих слоев в диапазоне длин волн $\lambda=390-440$ нм.

В слоях с более высоким содержанием In ($x\sim 0.2-0.3$) наблюдаются признаки неоднородного распределения In, что вызывается взаимосвязанными процессами релаксации механических напряжений и началом фазового распада в метастабильной области. При этом релаксация слоев протекает с образованием блочной структуры слоя с первоначальным диаметром блоков до 1 мкм. По мере увеличения толщины слоя происходит переход от атомарно-гладкой к трехмерной поверхности вершин блоков и уменьшение характерного размера блоков, связанные с изменением стехиометрии ростовой поверхности от металл к азот-обогащенной за счет резкого снижения переиспарения N из InGaN после достижения критической толщины и релаксации упругих напряжений в слое. Показано, что слои с более неоднородным распределением In имеют более интенсивную ФЛ в области энергий 2.0-2.2 эВ. Однако отсутствие признаков образования фазы с составом вблизи бинарного InN не позволяет говорить о полном ФР, что обусловлено влиянием кинетических ограничений за счет относительно низких температур роста.

Для слоев InGaN с высоким содержанием In ($x>0.35$) можно утверждать о сильном развитии ФР с образованием в том числе фазы с составом вблизи InN, что подтверждалось наблюдением двух пиков как в РД (один в области бинарного

InN), так и в ФЛ (один находился вблизи границы видимого спектра $\lambda=700-900$ нм, а второй - в инфракрасной области с $\lambda=1700-1800$ нм).

И, наконец, комплексные исследования оптических и электрофизических свойств InN и InGaN с высоким содержанием In свидетельствуют о необходимости их рассмотрения как нанокompозитных материалов InN/In и InGaN/In, что является следствием их протекания ФР с последующим неконгруэнтным разложением.

4.3 Развитие нового метода роста квантоворазмерных гетероструктур на основе $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ для оптоэлектронных приборов длинноволнового диапазона

Рост InGaN квантоворазмерных структур методом МПЭ ПА подробно исследовался в работах групп *Ploog* и *Speck* [113*], в которых было развито несколько подходов к их созданию. В работах первой группы модуляция содержания In в КЯ достигалась в результате изменения азотного потока в два раза (от 1 до $2\text{нсм}^3\text{мин}^{-1}$), а в работах второй группы для этого использовались два Ga-источника с потоками, отличающимися примерно в два раза. Основные усилия в этих работах были направлены на снижение эффекта поверхностной сегрегации In в КЯ. С этой целью использовались переменные стехиометрические условия, которые поддерживались металл-обогащенными во время роста барьерных слоев, в то время как КЯ выращивались в азот-обогащенных. Дополнительно для снижения поверхностной концентрации In использовались относительно высокие для МПЭ ПА температуры подложки ($T_s > 600^\circ\text{C}$). В результате эти группы получили вполне удовлетворительные результаты по росту МКЯ структур $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ с толщиной ям 2.6 нм и содержанием In $x=0.15$, которые демонстрировали резкие интерфейсные границы и относительно высокую интенсивность люминесценции в спектральном диапазоне с максимальной длиной волны $\lambda=470\text{нм}$. В дальнейшем с помощью развитого подхода были изготовлены СД с рабочей длиной волны 480 нм, выходной мощностью 0.87 мВт при токе 20 мА и внешним квантовым выходом 1.68% [114*].

Однако, описанные выше методы формирования КЯ в МПЭ ПА имели несколько недостатков, среди которых главным, на наш взгляд, является усложнение конструкции установки при использовании двух источников Ga и сложность реализации заданного изменения состава вследствие большой тепловой инерционности эффузионных источников Кнудсена. Альтернативному подходу с

использованием модуляции расхода азота присуща нелинейная связь между расходом азота и параметрами активированного азота пучка, что затрудняет получение потока азота с заданной интенсивностью и составом. Исходя из этого, была поставлена задача по разработке нового способа модуляции состава в слоях InGaN и в квантоворазмерных гетероструктурах на их основе.

В настоящей работе в предыдущих разделах подробно рассматривался рост InGaN в различных стехиометрических условиях, изменявшихся от азотно-обогащенных до металл-обогащенных условий ($F_{In^*} < F_{N^*}$ и $F_{In^*} > F_{N^*}$, соответственно), что приводило не только к изменению морфологии слоев от наноколончатой до атомарно-гладкой, но и сопровождалось изменением законов регулирующих вхождение In в слои. В то время как в азот-обогащенных условиях содержание In определялось отношением между потоками третьей группы и температурой подложки, то при использовании металл-обогащенных условий роста появляется дополнительная возможность управления вхождением In - а именно за счет варьирования интенсивности активированного азота. Как было показано в 4.1.1, необходимыми условиями реализации этого является поддержание температур подложки достаточно высокими для обеспечения переиспарения In с поверхности растущего слоя ($T_S > 600^\circ\text{C}$) и выполнение соотношения $F_{Ga} < F_{N^*}$. В этом случае максимальное содержание In определяется стехиометрическим пределом $x=1-F_{Ga}/F_{N^*}$ и может задаваться как температурой подложки, так и потоком активированного азота. Отметим, что возможность проведения роста нитридов в металл-обогащенных условиях является уникальным свойством МПЭ ПА, резко отличающим данную технологию от всех остальных (ГФЭ, NH_3 -МПЭ и др.).

В результате был предложен метод роста эпитаксиальных слоев InGaN и квантоворазмерных гетероструктур на их основе с заданным законом изменения состава за счет варьирования потока активированного азота, который может линейно и безинерционно регулироваться ВЧ-мощностью плазменного источника [11]. В предлагаемом методе изменение содержания индия достигается при постоянных значениях расхода азота и температур подложки, Ga и In источников. Ключевым моментом данного изобретения является выбор в качестве регулируемого параметра ВЧ-мощности азотного активатора. Этому предшествовал расчет и изготовление нестандартной выходной диафрагмы

активатора HD-25, которая обеспечивает условия ВЧИ разряда в области относительно небольших ВЧ-мощностей (100-200Вт) с возможностью линейного изменения интенсивности выходного пучка.

Таким образом, данный метод обеспечивает регулируемое вхождение In, которое может легко и быстро изменяться в широких пределах по заданному закону. Кроме того, данный способ позволяет быстро и контролируемо изменять стехиометрические условия роста гетероструктур на основе InGaN от металл-обогащенных условий во время роста барьерных слоев до азот-обогащенных во время формирования квантовых ям, что обеспечивает снижение эффекта сегрегации In и приводит к 3D росту КЯ с возможным формированием локализованных состояний, обеспечивающих повышение эффективности излучательной рекомбинации в таких структурах.

Временная последовательность работы заслонок и изменений основных параметров во время роста структуры с одиночной квантовой ямой, показанной на рисунке 4.28а приводится на рисунке 4.28с.

Рост структур с КЯ InGaN/GaN характеризовался несколькими наиболее важными чертами. В первую очередь, рост нижнего и верхнего барьерных слоев проходил при одновременном открытии Ga и In-источников с потоками равными $F_{Ga}=0.22\text{MC/с}$ и $F_{In}=0.92\text{MC/с}$, что при выполнении условия $F_{N^*}=F_{Ga}$ (достигавшееся при ВЧ мощности активатора $Q=110\text{Вт}$) обеспечивало вхождение в слой лишь атомов Ga. Достаточно высокая температура подложки ($T_s=637^\circ\text{C}$) обеспечивала при этом переиспарение In с поверхности, что было подтверждено относительно яркой и двухмерной (линейчатой) картиной ДОБЭ во время роста.

Для формирования КЯ после роста нижнего барьерного слоя рост кратковременно (20с) останавливался для увеличения ВЧ мощности до 170 Вт, т.е. до значений $F_{N*} = 0.65 \text{ МС/с}$. Таким образом, следовавшее за этим открытие заслонок приводило к росту КЯ в азот-обогащенных условиях, и вхождение In в тройное соединение определялось, главным образом, температурой подложки и отношением потоков атомов третьей группы $F_{\text{In}^*}/F_{\text{III}^*}$. При продолжительности роста ямы 35 секунд номинальная толщина ямы составляла 3нм. После роста ямы рост опять останавливался на 20 секунд для снижения ВЧ-мощности до исходного значения 110 Вт, т.е. содержание In в верхнем барьерном слое также было ограничено несколькими процентами.

Возможность формирования предложенным способом КЯ InGaN/GaN была подтверждена прямыми наблюдением таких структур с помощью ПЭМ, что показано на рисунке 4.29а,b [10]. Для дополнительной проверки основных положений данного метода вместе с контрольной структурой с КЯ InGaN/GaN (с190) был выращен контрольный объемный слой InGaN (с189 в Таблице 4.1) в тех же условиях, что использовались при росте квантовой ямы. Дополнительно были выращены и контрольные слои в тех же условиях, что и барьерные слои GaN, анализ которых показал атомарно-гладкую поверхность во время их роста и минимальное присутствие в них In ($x \ll 0.01$).

Для слоя InGaN, выращенного в тех же условиях, что и в КЯ, наблюдалась нанокolonчатая морфология слоя (рис.4.21с,d), что подтверждает азот-обогащенные условия во время роста КЯ. Спектры ФЛ этих слоев и структуры с КЯ приводятся на рисунке 4.29с. Отметим относительно высокую интенсивность одиночных пиков ФЛ структуры и контрольного слоя с полуширинами при комнатной температуре 150 и 300 мЭВ, соответственно. Разница в положениях этих пиков может быть связана как с эффектом квантования энергии в КЯ, так и несколько большим содержанием In в объемном слое.

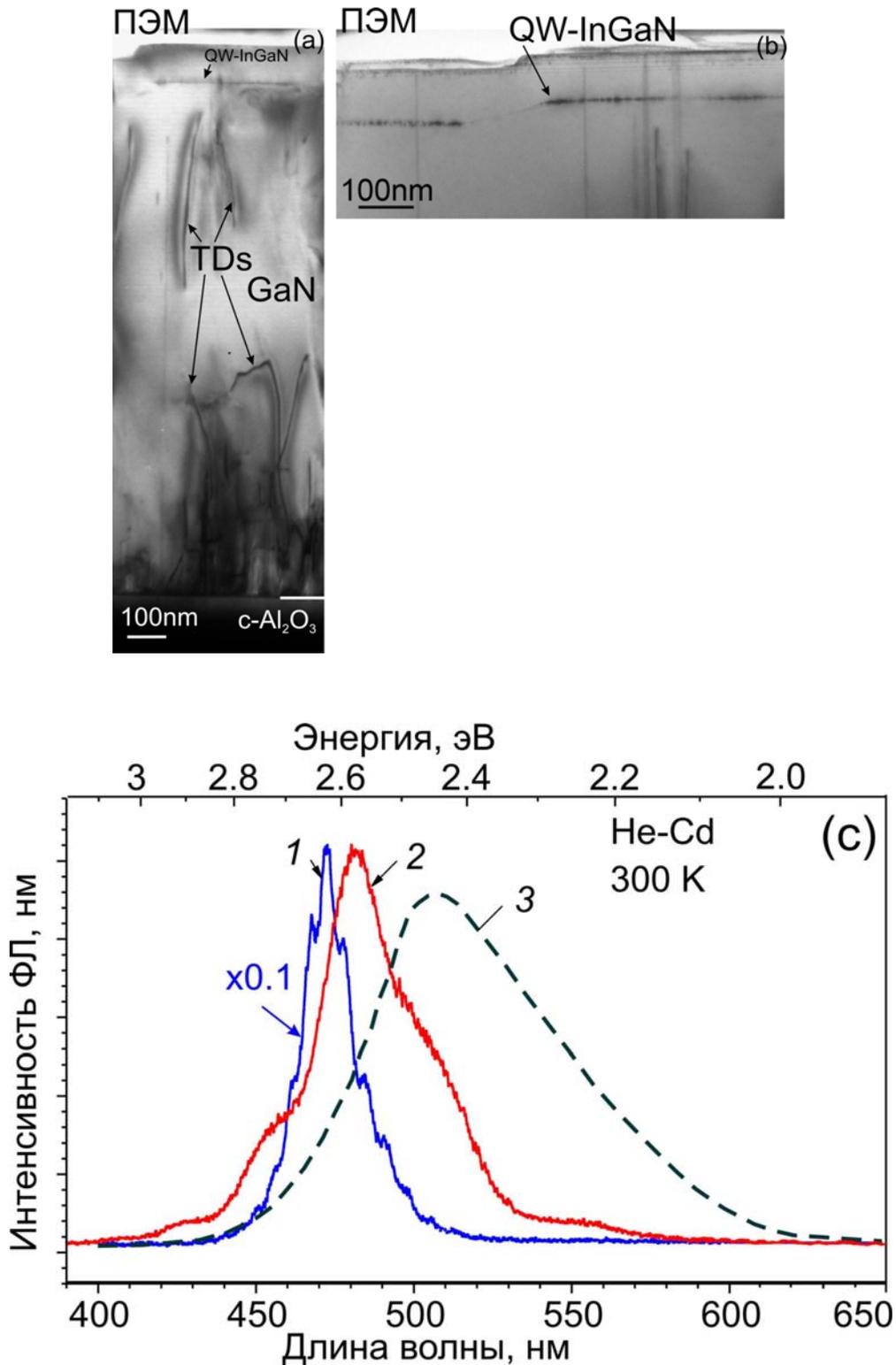


Рисунок 4.29 ПЭМ (a,b) и РЭМ (c) изображения структуры с одиночной квантовой ямой $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ ($x \sim 0.15$). (e)-спектры ФЛ(300К): (1)- контрольной структуры с МКЯ $5 \times \text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ ($x \sim 0.1$), выращенной ГФЭ МО, (2) - структуры, которая была выращена согласно предложенному методу и (3) - слоя $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x \sim 0.25$), для роста которого использовались те же условия, что и при росте КЯ [10].

Интенсивность основного пика ФЛ в структуре с КЯ существенно превосходила краевую люминесценцию из барьерного слоя, которая наблюдалась лишь при низких температурах. Отсутствие длинноволновых пиков в спектрах ФЛ структуры с КЯ подтверждает сделанное выше предположение об отсутствии заметного встраивания In во время роста барьерных слоев. Отметим также, что для оценки интенсивности ФЛ в выращенных структурах использовались референсные структуры с 5 КЯ $\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{N}(3\text{nm})/\text{GaN}$, полученные методом ГФЭ МО одним из ведущих мире центров по разработкам светоизлучающих диодов (SEMCO, Ю.Корея). Спектр ФЛ этой структуры также приводится на рисунке 4.29с.

Важным достоинством предложенного метода его широкие возможности по росту наборов КЯ, слоев InGaN с градиентным изменением состава, а также КЯ-структур $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ ($y>x$), что схематично иллюстрируются на рисунке 4.30а.

Возможности нового «метода модуляции азотного пучка» были продемонстрированы для роста различных гетероструктур $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ с толщиной КЯ от 2.5 до 5 нм и содержаниях In $x=0.2-0.4$ и $y=0.01-0.55$. Основной задачей, которая решалась при росте этих структур было получение интенсивной люминесценции в зеленой и красной областях видимого спектра (т.е. в диапазоне длин волн 500-630нм). Данная задача решалась путем использования таких подходов, как

- Снижение температуры роста (T_S) от 640°C до 610°C ;
- Повышение толщины КЯ с типичной величины 2.5 до 5nm;
- Повышение содержания In барьерных слоях до $x=0.30-0.35$ при разнице составов в барьерных слоях и КЯ $y-x=0.1-0.2$.

Наиболее яркая длинноволновая ФЛ ($\lambda\sim 600\text{nm}$) была получена в структурах с одиночной КЯ с максимальным содержанием In $\text{In}_{0.37}\text{Ga}_{0.63}\text{N}(2.3\text{nm})/\text{In}_{0.29}\text{Ga}_{0.71}\text{N}$, выращенных при относительно низких температурах $T_S=625^\circ\text{C}$. Интенсивность ФЛ в максимуме этой структуры составила 10% от интенсивности излучения «синей» КЯ $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}/\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$, полученной в тех же условиях при $T_S=640^\circ\text{C}$, и ~1% от референсной 5КЯ-ГФЭ МО структуры. Однако ее интегральная интенсивность вследствие большей ширины спектра ФЛ несколько меньше уступала интенсивности референсных структур [12].

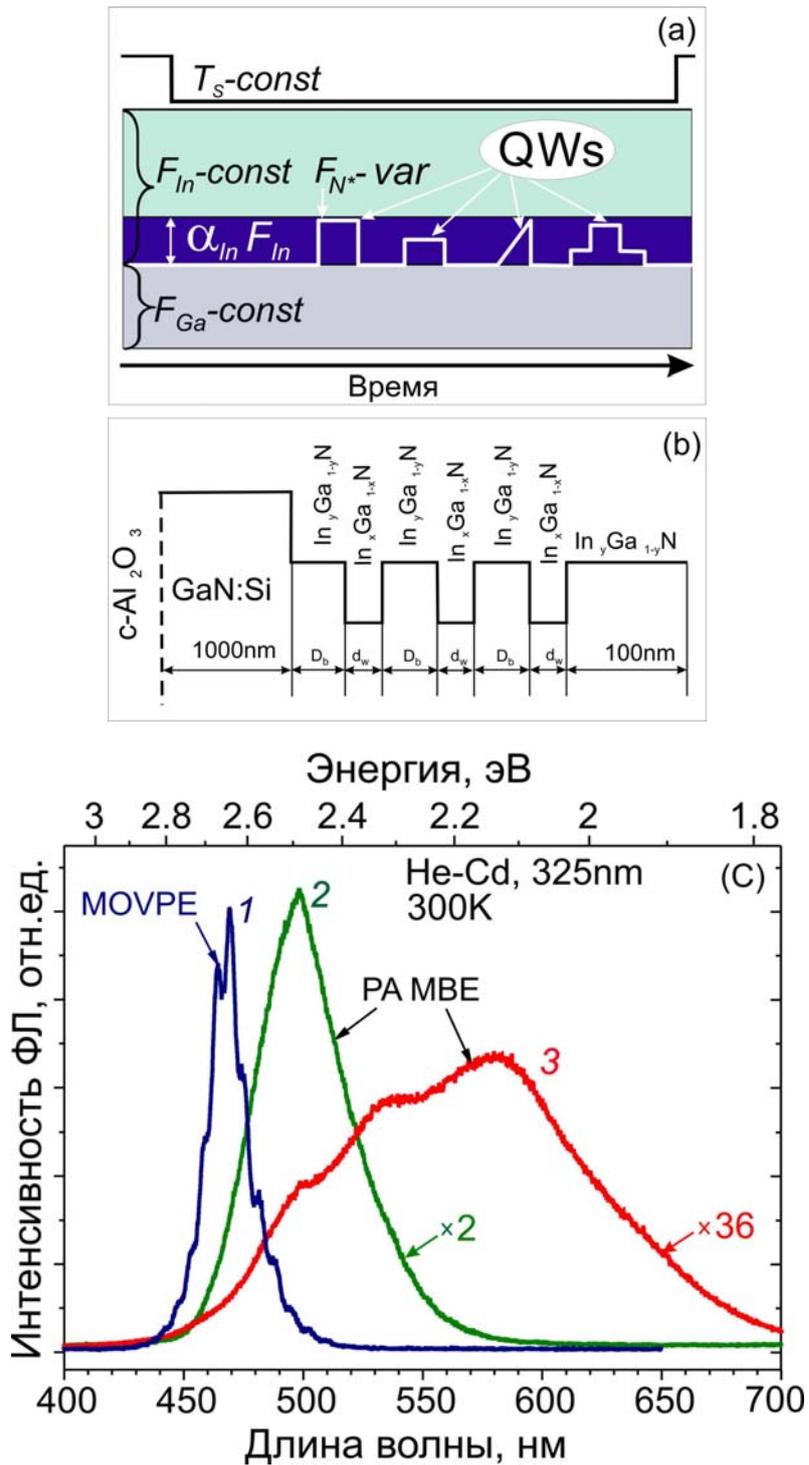


Рисунок 4.30 (a) -Схема, иллюстрирующая возможности нового метода формирования КЯ и слоев InGaN с переменным содержанием In . (b)- Схема структур с МКЯ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$, использовавшихся при исследованиях ФЛ в длинноволновой (зелено- красной) области спектра. (c)- спектры ФЛ (300K) структур, выращенных при различных температурах роста ($1-T_s=640$, $2-T_s=625^\circ\text{C}$) [10].

На следующем этапе разработки исследовался т.н. эффект «красного» смещения ФЛ при увеличении толщины КЯ выше типичной величины (2.5-3) нм, возникающего в результате модификации зонной диаграммы ГС внутренним пьезоэлектрическим полем. Эти исследования показали, что при толщинах >5 нм данный эффект сопровождается существенным падением эффективности излучательной рекомбинации, и поэтому толщина ям была ограничена этим значением. В результате была выращена серия структур с множественными КЯ $3 \times \text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}(5\text{нм})/\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}(20\text{нм})$ (рисунок 4.30b) при различных температурах роста от $T_S=650^\circ$ до 620°C , что позволило наблюдать ФЛ от 480 нм до длинноволновой области вплоть до $\lambda=650$ нм (Рисунок. 4.30с и Таблица 4.2).

Наиболее яркая ФЛ наблюдалась в «зеленой» области спектра ($\lambda \sim 500\text{нм}$) при исследованиях структуры $3 \times \text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.25}\text{N}(5\text{нм})/\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}(20\text{нм})$. Для этой структуры интегральная интенсивность ФЛ даже превосходила интенсивность ФЛ в «голубой» ($\lambda \sim 470\text{нм}$) области спектра для структуры, выращенной ГФЭ МО. В структурах $3 \times \text{In}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{N}(5\text{нм})/\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}(20\text{нм})$, выращенных при минимальной в этой серии температуре подложки ($T_S=620^\circ\text{C}$), интегральная интенсивность ФЛ в области 580-630 нм достигала 11% относительно структуры с коротковолновой ФЛ ($\lambda \sim 470\text{нм}$), полученной ГФЭ МО (SEMCO) (см. Таблицу 4.3) [10].

Таким образом, исследования кинетики роста соединений InGaN в различных стехиометрических условиях позволили разработать оригинальный технологический метод изготовления с помощью МПЭ ПА InGaN- слоев и квантоворазмерных ГС с количественным контролем состава, поверхностной стехиометрии, скорости роста и морфологии поверхности слоев.

Таблица 4.3 Характеристики ФЛ структур с КЯ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$

# структуры	Положение пика ФЛ, нм	ФЛ FWHM, нм	Нормализованная интегральная интенсивность ФЛ
ЗКЯ-ГФЭ МО SEMCO InGaN/GaN	469	18	1.00
ЗКЯ МПЭ ПА $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$	498	45	1.21
ЗКЯ МПЭ ПА $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$	583	135	0.11

5 МПЭ ПА слоев и гетероструктур на основе широкозонных соединений

$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}(x=0-1)$ для приборов ультрафиолетового диапазона

5.1 Экспериментальные исследования кинетики роста слоев AlGaN

5.1.1 Проблема полярности слоев тройных соединений AlGaN при их росте на различных подложках

Для исследований полярности слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}(x=0-1)$ использовался метод химического травления в 20% растворе КОН или NaOH при комнатной температуре, согласно которому образцы, демонстрировавшие более высокая скорость травления, так же как и в случае травления бинарных соединений, считались азот-полярными (000 $\bar{1}$), а в случае химической инертности – катион-полярными (0001) [218*,7].

Слои AlGaN выращивались на различных подложках, но для большинства использовались стандартные подложки с- Al_2O_3 , отожженные при максимальной температуре $T_S=850^\circ\text{C}$ в течение 60 минут, а затем нитридизованные при $T_S=700^\circ\text{C}$ в течение 10 минут в потоке активированного азота, обеспечиваемом активатором азота со значениями мощности ВЧ-разряда $Q=130$ Ватт и расхода азота $q_N=5$ нсм³мин⁻¹. Росту тройных соединений, как правило, предшествовал рост буферных слоев AlN(0001) с различной (трехмерной-3D или двухмерной-2D) морфологией поверхности и толщиной в диапазоне от 250 до 800 нм. В качестве буферных слоев использовались также слои GaN(000 $\bar{1}$), выращенные МПЭ ПА на отожженных и нитридизованных подложках с- Al_2O_3 . И, наконец, несколько слоев было выращено на темплейтах GaN(0001)/с- Al_2O_3 толщиной 3 мкм, предварительно выращенных методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений. В последнем случае темплейт перед ростом отжигался при температуре подложки $T_S=700^\circ\text{C}$ в течение 40 минут.

Слои $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}(x=0-1)$ с толщинами от 0.05 до 2.5 мкм выращивались при температурах подложки $T_S=650-820^\circ\text{C}$ и скоростях роста $v_g=0.2-0.5$ МС/с. Отношение потоков атомов металлов III группы ($F_{III}=F_{Ga}+F_{Al}$) к потоку активированного азота (F_N) изменялось от металл-обогащенных ($F_{III}/F_{N^*}=1.2-2.2$ и $F_{Al}<F_N$) до N-обогащенных ($F_{III}/F_{N^*}=0.5-0.7$). Содержание Al в слоях определялось с помощью *in situ* измерений скоростей роста из калиброванных пучков (см. главу 2) и посторостовых измерений различными методами.

В Таблице 5.1 приводятся результаты определения полярности в различных слоях, из которых следует, что полярность слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, также как и при росте бинарных соединений, прежде всего, определяется полярностью буферных слоев [34]. Из нее следует, что полярность слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x=0-1$), выращенных на N- и Ga-полярных буферных слоях GaN, повторяет полярность последних.

Таблица 5.1 Полярности слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x=0-1$), выращенных на различных подложках и буферных слоях

Буферный слой/подложка	Содержание Al	Полярность
c- Al_2O_3	$0 < x < 0.2$	Азотная
1 μm -GaN(0001)-РА МВЕ/c- Al_2O_3	$0 < x < 1$	
c- Al_2O_3	$0.2 < x < 1$	Металлическая
3 μm -GaN(0001)-MOVPE/c- Al_2O_3	$0 < x < 1$	
200nm-AlN(0001)-РА МВЕ/c- Al_2O_3	$0 < x < 1$	

В случае роста слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x=0-1$) на буферном слое AlN/c- Al_2O_3 во всем диапазоне изменения состава наблюдалась Ga-полярность слоев. Более сложная ситуация наблюдалась при росте слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ на нитридизованной подложке c-сапфира - при низких значениях содержания Al ($x < 0.2$) слои имели анионную(азотную) полярность слоев, а при более высоком содержании Al ($x > 0.2$) практически всегда наблюдалась катионная (металлическая) полярность слоев.

Полученные результаты соответствуют общим представлениям о том, что полярность растущего слоя A^3N определяется верхним мономолекулярным слоем подложки (буферного слоя) [14*]. В случае плазменно-нитридизованной поверхности c-сапфира этот слой состоит из азотных атомов и термодинамически выгодным оказывается рост слоев с азотной полярностью, что наблюдается для бинарных слоев GaN. Использование буферных AlN слоев сопровождается формированием на поверхности сапфира монослоя Al, который и задает металлическую полярность как самого слоя AlN, так и всех последующих слоев AlGa_xN. По-видимому, этим же процессом образования Al-монослоя объясняется наблюдавшееся изменение от азотной полярности слоев к металлической в случаях роста $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ с повышением содержанием Al ($x > 0.2$).

5.1.2 Исследования зависимостей скоростей роста AlGaN слоев в единичных и азот-обогащенных условиях роста от температуры и упругих напряжений

Температурные зависимости скоростей роста III-N соединений в случае МПЭ ПА определяются несколькими процессами. Во-первых, скорость роста может зависеть от десорбции атомов III группы из предсорбционных состояний на поверхности растущего слоя. Это влияние особенно сильно будет проявляться при росте вблизи единичного отношения F_{III}/F_{N^*} и может быть компенсировано путем перехода в металл-обогащенные условия роста. Во-вторых, при повышении температуры подложки будет экспоненциально возрастать скорость термической диссоциации III-N, что будет, как было разобрано в 3-й главе, приводить к десорбции молекул азота и, следовательно, к дополнительному снижению скорости роста слоев. Таким образом, скорости роста соединений III-N при постоянных потоках азота и атомов III группы с отношением потоков, близким к единичному будут определяться

$$v_{III-N} = F_{III} - F_{III}^{des} - F_N^{des} \quad (5.1)$$

где F_{III}^{des} – поток атомов III группы из предсорбционных состояний, F_N^{des} – поток азота вследствие теплового разложения слоев.

Вследствие различной энергии связи Ga-N и Al-N (значения температур подложки, выше которых начинает наблюдаться снижение скоростей роста бинарных соединений GaN и AlN, существенно различны. Если для первых это происходит при температурах подложки 700-750°C, то для вторых этот эффект не наблюдается вплоть до максимальной в нашей установке температуры $T_S=800^\circ\text{C}$ (согласно [219*] для этого требуются температуры выше 950°C). Кроме того, была выявлена зависимость скорости теплового разложения слоев GaN от их полярности, что иллюстрируется на рисунке 5.1. Из него следует, что Ga-полярные слои GaN начинают разлагаться при температуре 700°C, а подобный эффект в N-полярных слоях наблюдается при температурах на 50°C выше (т.е. при 750°C). На рисунке 5.1b приводятся результаты измерений температурных зависимостей скоростей роста слоев AlGaN различной полярности с высоким содержанием Al (поскольку слои выращивались при единичном отношении $F_{III}/F_{N^*} \sim 1$ и $F_{Al}/F_{N^*} \sim 0.5$, то значение $x=0.5$ считалось нижним пределом содержания Al в слоях). Кривые 3 и 4, соответствующие росту N- и Ga-полярных слоев практически повторяют

аналогичные зависимости слоев GaN (рисунок 5.1a), что позволило сделать вывод об определяющей роли более слабой связи Ga-N в кинетике роста слоев AlGaN и невозможности использования закона Вегарда.

Относительно меньшая тепловая стойкость слоев с катионной полярностью (как GaN, так и AlGaN) может объясняться несколькими причинами, включая меньшую химическую активность данной поверхности и меньшим кинетическим барьером для образования десорбирующихся молекул азота (см. 3-ью главу).

В ходе исследований был обнаружен еще один фактор, влияющий на эффект снижения скорости роста AlGaN от температуры. На рисунке 5.1b кривые 4 и 5 строились из результатов измерений для ростов AlGaN на AlN буферном слое и GaN(0001) темплейте, соответственно. Поскольку, в обоих случаях все слои имели одинаковую (катионную) полярность, то было сделано предположение о связи наблюдаемой разницы с упругими напряжениями различного знака, возникающими в гетероструктурах AlGaN/GaN (растягивающие) и AlGaN/AlN(сжимающие) [37]. Ниже приводятся результаты различных экспериментов и оценок, подтверждающих эту гипотезу.

Каждая зависимость на рисунке 5.1b определялась в рамках одного ростового процесса, во время которого для каждой экспериментальной точки (температуры подложки) выращивался слой с минимальной толщиной 120 нм, соответствующей одному периоду ЛР, и только после этого температура подложки повышалась для аналогичного измерения при следующей более высокой температуре. Таким образом, начальные точки на этих зависимостях, полученные при низких температурах подложки, измерялись для относительно тонких слоев, а конечные измерения при высоких температурах проводились для слоев достаточной толщины. Таким образом, постепенное сближение этих кривых может быть объяснено резкой и постепенной релаксацией упругих растягивающих (кривая 4) и сжимающих (кривая 5) упругих напряжений в соответствующих гетероструктурах.

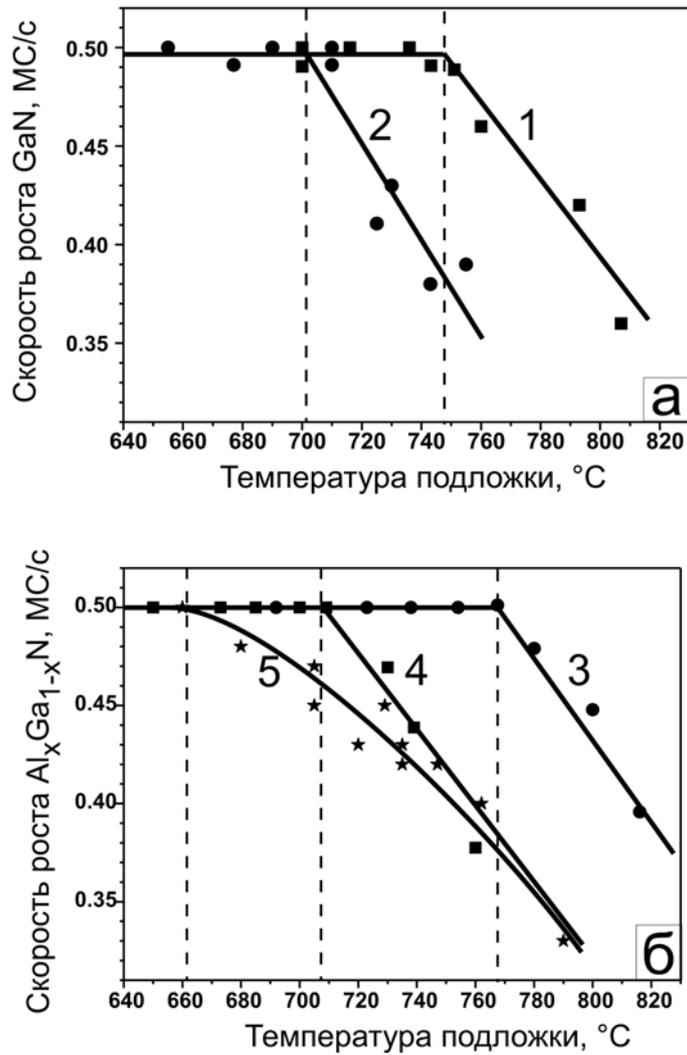


Рисунок 5.1 Температурные зависимости скоростей роста выращенных при $F_{III}/F_N \sim 1$ слоев (а) GaN на подложке с- Al_2O_3 с N-полярной (кривая 1) поверхностью и GaN на GaN ГФЭМОС темплейте с Ga-полярной (кривая 2) поверхностью; (б) $Al_xGa_{1-x}N$, выращенных при $F_{Al}/F_N \sim 0.5$: кривая 3 - N-полярный слой на GaN-МПЭ ПА буферном слое; кривая 2 - Ga-полярный слой на GaN ГФЭМОС темплейте; кривая 5 - Ga-полярный слой на AlN-МПЭ ПА буферном слое [37].

В результате возрастает равновесное давление азота (соответствующее потоку F_N^{des}), что можно описать как эффект уменьшения энтальпии образования GaN за счет добавочной отрицательной энергии Гиббса в уравнении (3.21), которая согласно [85*] для вюрцитных соединений рассчитывается следующим образом:

$$\Delta G_{str} = \Delta H_{str} = (c_{11} + c_{12} - 2 \cdot \frac{c_{13}^2}{c_{33}}) \cdot V_m \cdot \left(\frac{a - a_0}{a_0} \right)^2, \quad (5.2)$$

где $V_m = \sqrt{3}/4 \cdot N_A \cdot a^2 \cdot c$ - мольный объем GaN (a, c – постоянные решетки GaN, N_A – число Авогадро), c_{ij} - упругие постоянные GaN (Таблица 5.2). Поскольку упругие напряжения не влияют на энтропию системы, то $\Delta S_{str} = 0$.

Таблица 5.2. Параметры GaN для расчета добавочной энергии Гиббса [43*]

C_{11} , ГПа	C_{12} , ГПа	C_{13} , ГПа	C_{33} , ГПа	a , нм	c , нм	A_0 , нм
390	145	106	398	0.3189	0.5185	0.3112

Расчеты согласно (5.2) показали, что возникающие упругие напряжения сжатия приводят к дополнительной энергии Гиббса $\Delta H_s \cong 7.7$ кДж/моль, что согласно оценке по (3.21) приводит к увеличению скорости разложения (равновесного давления азота) в ~ 1.7 раза.

Таким образом была объяснена наблюдавшаяся разница между температурными зависимостями скоростей роста слоев AlGaN с одинаковой полярностью, но с различными упругими напряжениями из-за различных буферных слоев. Более того, можно предположить, что релаксация упругих сжимающих напряжений происходит медленней по сравнению с растягивающими, поскольку в последнем случае эффекта увеличения скорости разложения в начале роста не наблюдается.

Дополнительные подтверждения предлагаемой интерпретации наблюдаемых зависимостей были получены с помощью *in situ* измерений скоростей роста AlGaN с различным содержанием Al и посторостовыми измерениями остаточных напряжений в слоях с помощью РД измерений, результаты которых приводятся на рисунках 5.2 и 5.3 соответственно. Из рисунка 5.2 следует, что начальные скорости слоев AlGaN, растившихся на одинаковых буферных слоях AlN(0001)/с-Al₂O₃ при постоянных значениях отношения потоков $F_{III}/F_N \sim 1$ и абсолютном значении потока активного азота $F_N = 0.45$ МС/с (который определял максимальную скорость роста

III-N), были несколько меньше последнего и составляли $v_g = 0.405 \pm 0.005 \text{ МС/с}$. Лишь по мере роста наблюдалось их возрастание до максимально возможного значения. В случае большего рассогласования (т.е. при росте с меньшим содержанием Al) это возрастание происходило при меньших толщинах слоя, а при росте слоев с относительно большим содержанием Al ($x \sim 0.5$) возрастание скорости роста наблюдалось лишь после достижения слоев толщины $\sim 1.5 \text{ мкм}$.

Остаточные упругие напряжения в гетероструктурах $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{AlN}$ ($x=0.2-0.5$) определялись с помощью РД-анализа (*reciprocal space mapping*), результаты которых приводятся на рисунке 5.3 [37]. Из рисунка 5.3а следует, что практически полная (90%) и быстрая (завершившаяся при толщине слоя 110 нм) релаксация наблюдалась в слоях $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$, имевших относительно большое рассогласование с буферным слоем. В противоположность этому, для слоев с большим содержанием Al ($x \sim 0.5$), заметная релаксация отсутствовала даже при толщине слоя 280 нм (рисунок 5.3b), и лишь после достижения толщин в несколько микрон ($\sim 2.5 \text{ мкм}$) степень релаксации упругих напряжений достигала уровня 70% (рисунок 5.3с).

Таким образом, было подтверждено наличие в гетероструктурах $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{AlN}$ с высоким содержанием Al ($x > 0.5$) существенных упругих сжимающих напряжений, для релаксации которых необходим рост слоев с толщиной несколько микрон. В противоположность этому релаксация растягивающих упругих напряжений происходит существенно быстрее и, как следует из РЭМ-изображений таких структур (морфология одной из них $\text{Al}_{0.42}\text{Ga}_{0.58}\text{N}/\text{GaN}(0001)/\text{c-Al}_2\text{O}_3$ приводится на рисунке 5.4, она происходит через образование микротрещин в слое (*cracking*). Полная релаксация подтверждается данными РД-анализа (рисунок 5.4b,c) и *rsm*-анализа (не показано).

Отметим, что во время роста первых 150-200 нм Ga-полярных слоев AlGaN/AlN (кривая 1 на рис. 5.1) наблюдалась линейчатая картина ДОБЭ, которая затем переходила в точечную, в то время как Ga- и N- полярные слои AlGaN/GaN демонстрировали точечную картину ДОБЭ с самого начала роста. Это было объяснено образованием избыточного адслоя Ga в первом случае вследствие усилившего разложения AlGaN из-за действия упругих сжимающих напряжений и

отсутствием такого адслоя во втором случае вследствие мгновенной релаксации растягивающих напряжений.

В дальнейшем эффект развития морфологии структур AlGa_N/AlN подробно исследовался с помощью ДОБЭ в процессе роста структур при постоянных значениях отношения потоков вблизи единичного ($F_{III}/F_N=0.7-1$), температуры подложки ($T_S \sim 700^\circ\text{C}$), потока атомов III группы ($F_{III} \sim 0.5 \text{ MC/c}$) и различных морфологиях буферных слоев AlN.

В случае 3D морфологии поверхности буферного слоя, при использовании азот-обогащенных условий роста немедленно возникала точечная картина ДОБЭ, что свидетельствовало о наследовании слоем AlGa_N 3D морфологии. Следовательно, использование 3D буферного слоя приводит к быстрой релаксации напряжений в AlGa_N даже при относительно небольшом рассогласовании параметров решетки при $x \sim 0.75$, что обеспечивает максимальное встраивание Ga и азот-обогащенные условия роста. В этом случае содержание Al в растущем слое Al_xGa_{1-x}N задается изменением какого-либо из потоков металлов (F_{Al} или F_{Ga}) в общем потоке атомов третьей группы (F_{III}) согласно

$$x = \frac{\alpha_{Al} F_{Al}}{\alpha_{Al} \cdot F_{Al} + \alpha_{Ga} \cdot F_{Ga}}. \quad (5.3)$$

где α_{Al}, α_{Ga} – коэффициенты встраивания Al и Ga, соответственно. При использовавшихся в большинстве ростовых процессов относительно низких температурах подложки ($T_S < 750^\circ\text{C}$) можно предположить единичный коэффициент встраивания Al ($\alpha_{Al} = 1$).

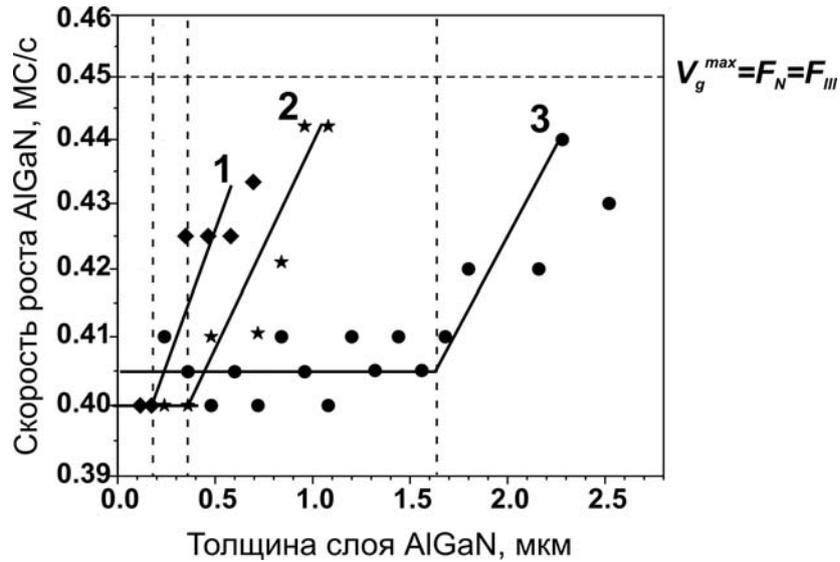


Рисунок 5.2 Зависимости скорости роста слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/2\text{D-AlN}$ от толщины $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ во время их роста при постоянных значениях $T_S \sim 700^\circ\text{C}$, $F_{III}/F_N \sim 1$ и различных $F_{AI}/F_N \sim 0.15$ (кривая 1), $F_{AI}/F_N \sim 0.25$ (кривая 2), $F_{AI}/F_N \sim 0.5$ (кривая 3) [37].

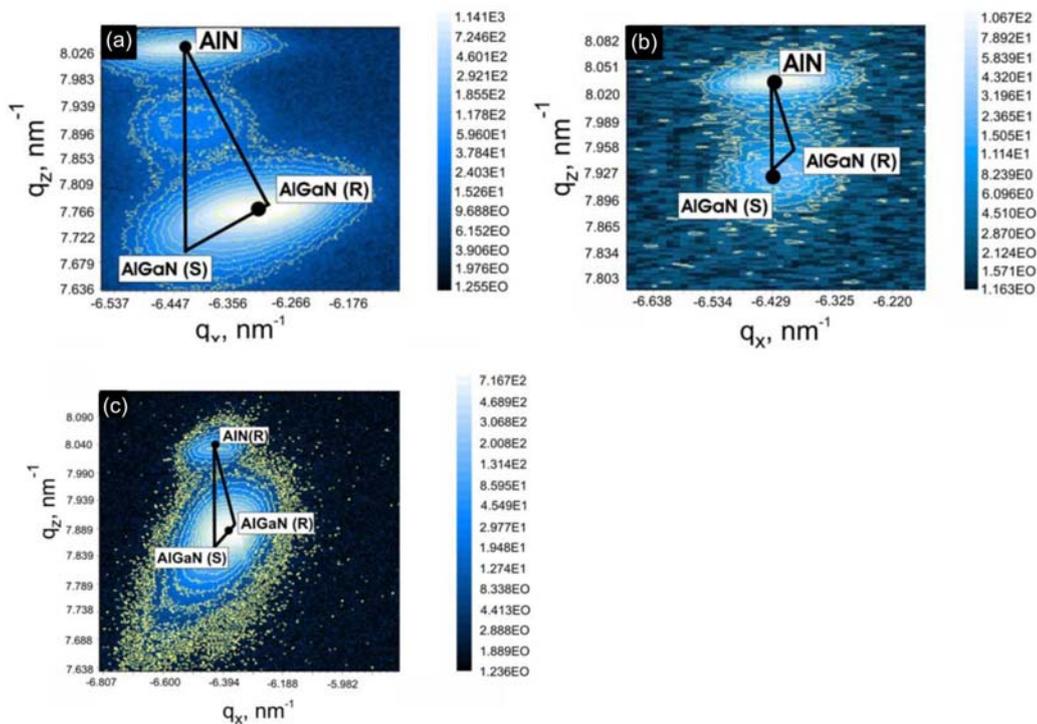


Рисунок 5.3 RSM в области отражения $[\bar{1}\bar{1}24]$ в геометрии скользящего падения измеренные для слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/2\text{D-AlN}$, выращенных при одинаковых значениях $T_S \sim 700^\circ\text{C}$, $F_{III}/F_N \sim 1$ и различных значениях отношения F_{AI}/F_{III} и толщины слоев (d): (a) $F_{AI}/F_{III} \sim 0.2$, $d=120$ нм; (b) $F_{AI}/F_{III} \sim 0.5$, $d=280$ нм; (c) $F_{AI}/F_{III} \sim 0.5$, $d=2.5$ мкм [37].

Однако, коэффициент встраивания Ga может сильно зависеть от температуры $\alpha_{Ga} = F(T_S)$, что затрудняет точное задание состава при высоких температурах.

Приведенная на рисунке 5.5а временная зависимость интенсивности ДОБЭ во время роста слоя AlGaN на 2D буферном AlN слое свидетельствует о более сложной эволюции морфологии. Во время начальной стадии роста (до толщины слоев $d=150$ нм) наблюдается линейчатая картина ДОБЭ с пониженной яркостью (даже при росте в слегка азот-обогащенных условиях с $F_{III}/F_{N^*}=0.7$), соответствующая 2D-росту, и лишь затем наблюдался переход к более яркой точечной картине ДОБЭ, свидетельствующей о 3D механизме роста. Данные ДОБЭ подтверждались РЭМ исследованиями слоев AlGaN с различной толщиной. На рисунке 5.5b, приводится РЭМ изображение поверхности выращенной AlGaN/AlN структуры толщиной верхнего слоя 280 нм, а на рисунке 5.5с демонстрируется 2D-морфология другой структуры с «тонким» слоем AlGaN толщиной 120 нм, который выращивался в тех же условиях, что и описанная выше «толстая» структура.

Исследования этих слоев с помощью РЭМ показали, что средняя скорость роста «тонкого» слоя $\bar{v}_g = 0.42$ МС/с ниже максимально возможного значения ($v_g^{\max} = F_{N^*} = 0.5$ МС/с), в то время как во время роста «толстого» слоя с помощью лазерной рефлектометрии было обнаружено увеличение абсолютной величины скорости роста до максимального значения (0.5 МС/с). Кроме того, с помощью РД анализа было обнаружено большее содержание Al в «тонком» слое ($x \sim 0.9$) по сравнению с толстым слоем ($x \sim 0.75$).

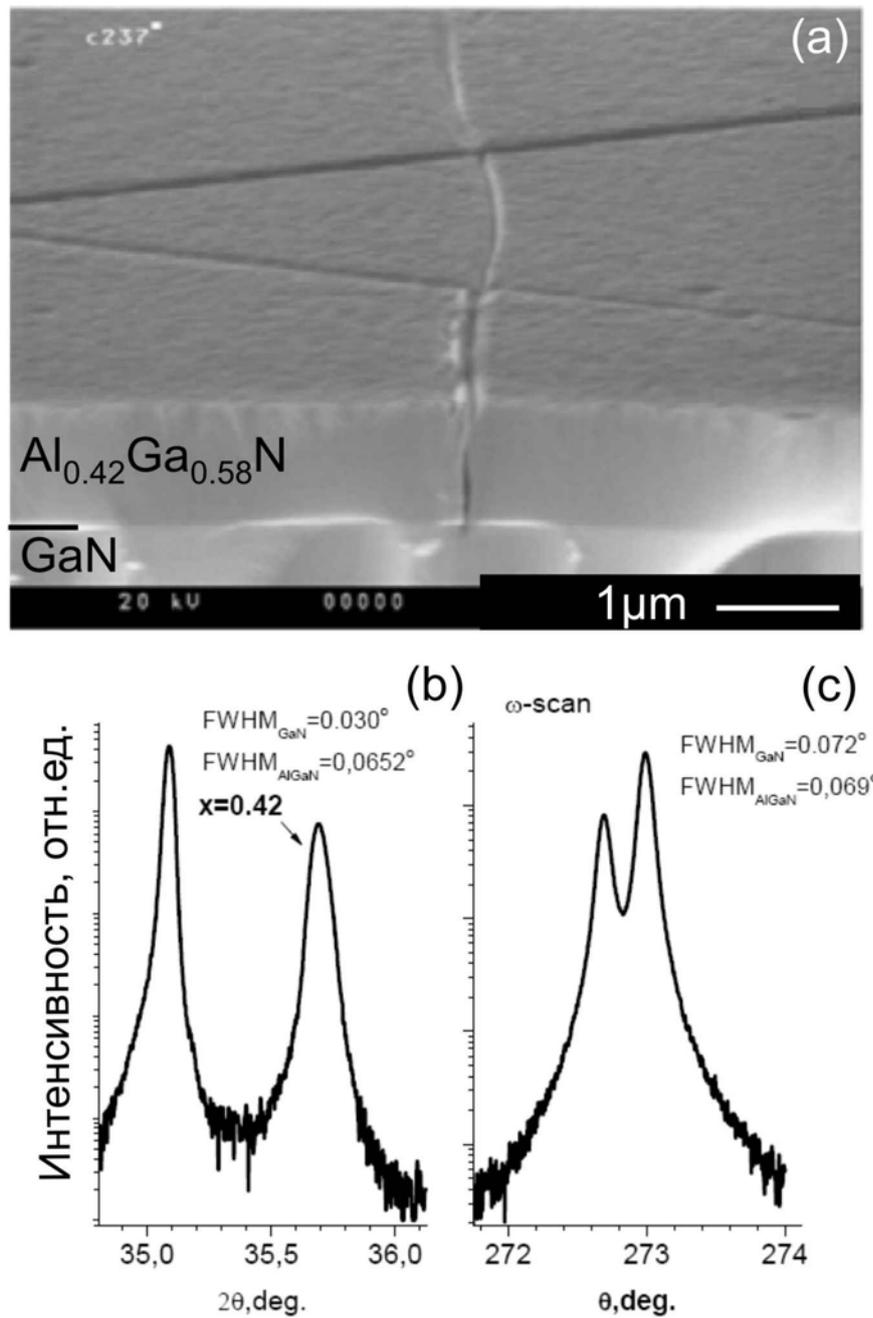


Рисунок 5.4 РЭМ изображение гетероструктуры $\text{Al}_{0.42}\text{Ga}_{0.58}\text{N}/\text{GaN}$ -ГФЭ-МО/ $\text{c-Al}_2\text{O}_3$ и результаты РД измерений кривой качания (0002) в \square - 2θ (b) и \square - (c) модах измерения [28].

Все описанные выше эффекты, наблюдавшиеся на начальной стадии «толстого» слоя и во время роста всего «тонкого» слоя можно объяснить эффектом упругих сжимающих напряжений, которые облегчают разрыв связи Ga-N с последующим переиспарением азота и уменьшением коэффициента встраивания Ga, что в свою очередь, с учетом низких температур роста $\sim 700^\circ\text{C}$, приводит к образованию на поверхности роста металлического (Ga) адслоя и уменьшение содержания Ga в слоях (см.(5.3)). Однако по мере релаксации напряжений в структуре Ga-адслоя встраивается или испаряется, что приводит к увеличению интенсивности рефлексов и трансформации линейчатой картины ДОБЭ в точечную, характерную для 3D-роста. Влиянием упругих напряжений на связь Al-N при используемых температурах роста можно пренебречь.

При росте AlGaN/AlN в сильно азот-обогащенных условиях ($F_{III}/F_N < 0.75$) даже на буферном слое с 2D-морфологией, как и предполагалось, в результате образования наноклончатой морфологии слоев (что описывалось в главе 3) происходила быстрая релаксация упругих напряжений и переход к 3D росту с постоянной скоростью, соответствующей скорости поступления на подложку атомов металлов $v_g = F_{III}$. В этом случае содержание Al в слоях также определялось выражением (5.3) [36].

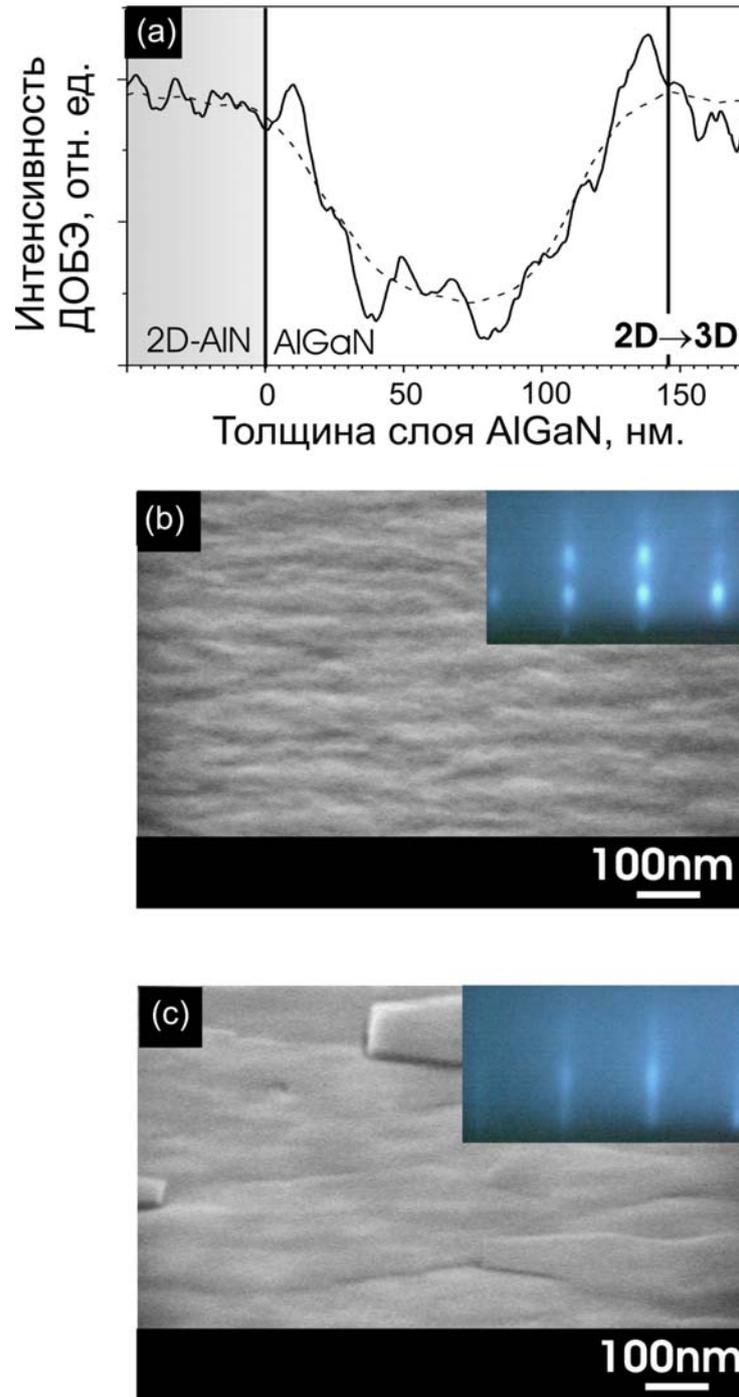


Рисунок 5.5. Изменение картины ДОБЭ при МПЭ ПА слоя $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/2\text{D-AlN}$ при $T_S \sim 700^\circ\text{C}$, $F_{\text{III}}/F_N \sim 0.7$ и $F_{\text{Al}}/F_N \sim 0.75$ (a) и изображения, полученные с помощью РЭМ и ДОБЭ, поверхности слоев, выращенных при этих же условиях с толщиной 280 нм (b) и 120 нм (c). [37].

5.1.3 Исследования роста AlGaN слоев в металл-обогащенных условиях

В случае МПЭ ПА слоев AlGaN металл-обогащенные условия означали всегда выполнение неравенств $F_{Al}+F_{Ga}>F_{N^*}$, $F_{Al}<F_{N^*}$ и $\alpha_{Al}=1$, что обусловлено низкими значениями равновесных давлений Al над поверхностями AlGaN и металлического Al при типичных температурах роста гетероструктур AlGaN ($T_S<750^\circ\text{C}$). В этих условиях ростовая диаграмма стехиометрических условий AlGaN (аналогичная рассматривавшейся в 3-главе диаграмме роста бинарных соединений) может быть представлена в виде нескольких областей возможных значений потока Ga по отношению к потоку активированного азота, что иллюстрируется на рисунке 5.6 [30,34]. Рассмотрим эти области.

(i)- Область азот-обогащенного роста AlGaN, соответствующий выполнению условия $F_{Al}+\alpha_{Ga}F_{Ga}<F_{N^*}$, который рассматривался в предыдущем разделе.

(ii)- Область 3D роста AlGaN в металл-обогащенных условиях. Существование этой области отличает рост тройных и бинарных соединений, поскольку данная область существует только для тройных соединений. Типичная морфология слоя, выращенного в этих условиях, приводится на рисунке 5.6d. В этих условиях избыточный поток Ga десорбируется с поверхности, а поверхностная подвижность остается недостаточной для обеспечения двумерного роста.

(iii)- Область 2D-роста AlGaN в металл-обогащенных условиях, в которых, в отличие от предыдущего, уже обеспечивается высокая поверхностная подвижность, но еще не наблюдается формирование микрокапель Ga. Морфология слоя, выращенного в таких условиях приводится на рисунке 5.6с.

(iv)- область роста AlGaN с микрокаплями Ga на поверхности слоя AlGaN, морфология которых показана на рисунке 5.6b. Отметим атомарно-гладкую морфологию между каплями.

Прежде всего необходимо отметить, что при росте в металл(Ga)-обогащенных условиях роста AlGaN содержание Al в слоях определяется простым отношением

$$x = \frac{F_{Al}}{F_{N^*}}, \quad (5.4)$$

из которого следует независимости состава слоев от температур роста и абсолютных потоков Ga (при условии сохранения данного режима) [220*].

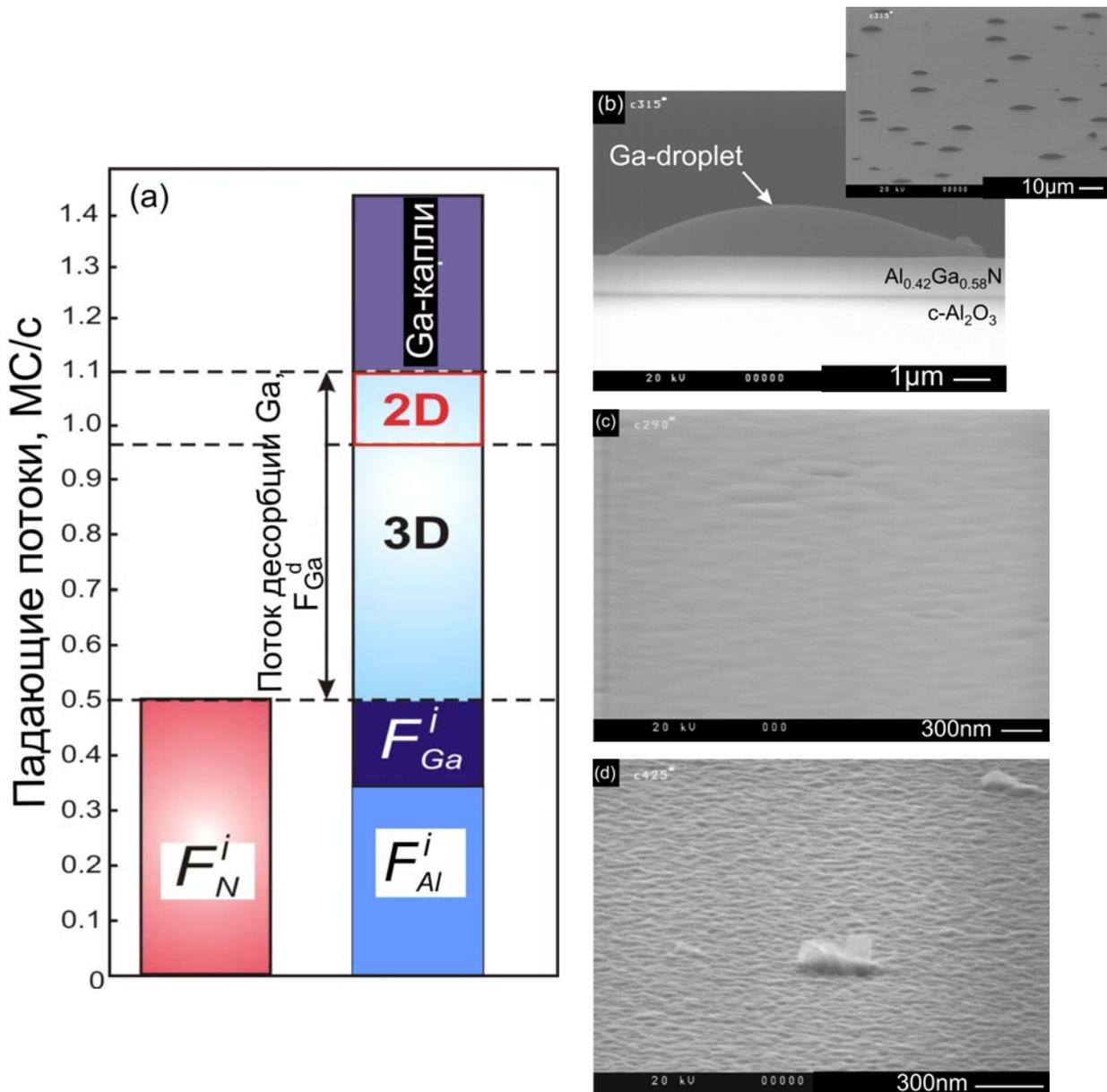


Рисунок 5.6 (a)- Ростовая диаграмма потоков для МПЭ ПА слоев $Al_{0.7}Ga_{0.3}N/2D-AlN$ с различной морфологией поверхности, Слева приводятся типичные РЭМ изображения слоев, выращенных в сильно-металл-обогащенных (b), металл-обогащенных (c) и азот-обогащенных условиях (d) $T_S \sim 700^\circ C$ и потоке азота 0.5 МС/с. [30,34].

Кроме того, в этих условиях обеспечивается резкость интерфейсных границ в гетероструктурах на основе AlGaN. Отметим также, что эти свойства являются существенным достоинством данного режима роста по сравнению с азот-обогащенными условиями, в которых состав слоя практически всегда зависит от температуры подложки и определяется двумя потоками атомов III группы. Существенное внимание в работе уделялось исследованиям переходу во время роста слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x=0-0.8$) от трех- к двумерной морфологии (АСМ-изображение одной из которых приводится на рисунке 5.7а, что необходимо для контролируемого роста приборных структур [34]. На рисунке 5.7b приводятся зависимости соотношения F_{III}/F_N , обеспечивающего такой переход, в зависимости от состава $x=F_{Al}/F_N$, построенные при различных температурах роста $T_S=685^\circ\text{C}$ (кривая 1), $T_S=700^\circ\text{C}$ (кривая 2) и $T_S=715^\circ\text{C}$ (кривая 3).

Каждая из зависимостей на рисунке 5.7b определялась в рамках одного ростового процесса, при котором на 3D буферном слое AlN последовательно выращивались слои AlGaN, и при этом каждый последующий слой AlGaN выращивался с меньшим соотношением F_{Al}/F_N по сравнению с предыдущим слоем. Слои $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x=0-1$) в этих экспериментах выращивались при постоянных значениях температуры подложки, потоке азота ($F_N=0.5$ МС/с) и содержании Al ($x=F_{Al}/F_N$), но при плавно увеличивающемся потоке Ga до тех пор пока не наблюдался переход от точечной к линейчатой картине ДОБЭ. После этого поток Ga снижался до исходных значений, обеспечивающих единичные стехиометрические условия роста с $F_{III}/F_N \sim 1$ и возврат к 3D картине ДОБЭ.

Рисунок 5.7b демонстрирует, что при низкой температуре роста $T_S=685^\circ\text{C}$ слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ в диапазоне составов $x=0-0.5$ 3D→2D переход наблюдался при относительно небольшом увеличении отношения F_{III}/F_N от 1.3 - 1.5 в зависимости от содержания Al. При более высоких температурах роста $T_S=700$ и 715°C такой же 3D→2D переход наблюдался при более высоких отношениях $F_{III}/F_N^*=1.4-1.8$ и $1.6-2.4$ соответственно. Используя эти результаты, было рассчитано, что полный поток Ga, необходимый для 3D→2D перехода в процессе роста слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ в диапазоне составов $x=0-0.8$ при температурах $T_S=700$ и 715°C , остается неизменным и составляет $F_{Ga} \sim 0.6$ и 0.8 МС/с,

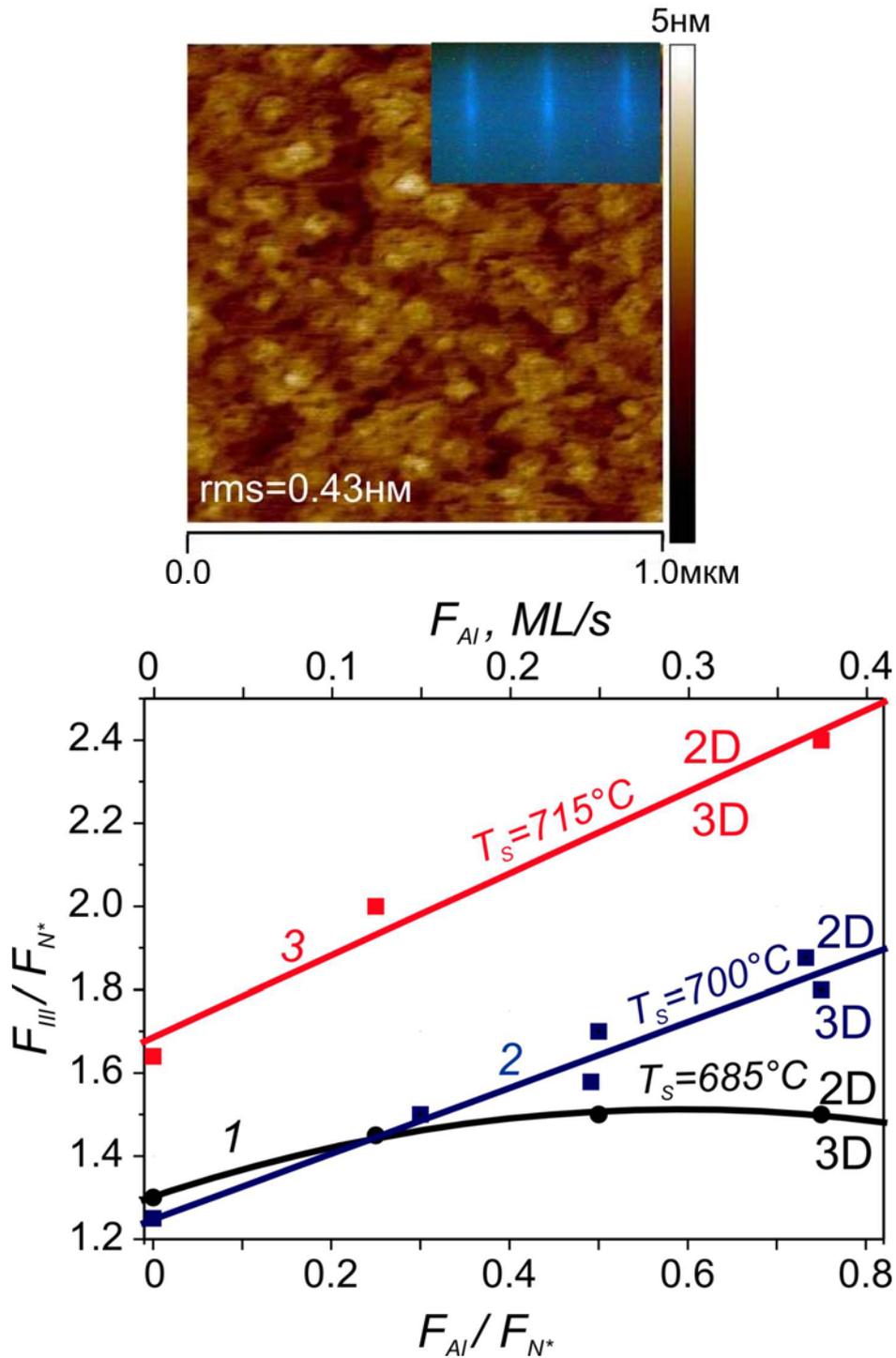


Рисунок 5.7 Изображение АФМ слоя $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}/\text{AlN}/\text{c-Al}_2\text{O}_3$, выращенного при $T_s=700^\circ\text{C}$, $v_g=F_N=0.5$ МС/с, $F_{Al}/F_N=0.6$ и $F_{III}/F_N=1.9$.

(b) -Соотношения F_{III}/F_N необходимые для обеспечения перехода от 3D к 2D режиму роста при МПЭ ПА слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{AlN}$ с $F_N=0.5$ МС/с и различными значениями $x=F_{Al}/F_N$ и температурами роста $T_s=685^\circ\text{C}$ (кривая 1), $T_s=700^\circ\text{C}$ (кривая 2) и $T_s=715^\circ\text{C}$ (кривая 3) [34].

Таким образом, при увеличении потока Al (содержания Al) значение избыточного потока Ga, необходимого для 3D→2D перехода увеличивалось на аналогичную величину. При незначительном снижении потока Ga (снижении F_{III}/F_N) наблюдалось постепенное изменение картины ДОбЭ с линейчатой (2D) к точечной (3D), которая восстанавливалась в 2D только после возвращения F_{Ga} к уровню, соответствующему зависимости 2 на рисунке 5.7b.

Полученные результаты демонстрируют необходимость существенного больших значений соотношения потоков F_{III}/F_N (за счет увеличения потока F_{Ga}) при МПЭ ПА для получения атомно-гладких слоев $Al_xGa_{1-x}N$ с большим содержанием Al ($x>0.2$) по сравнению с аналогичными отношениями, используемым для роста атомарно-гладких слоев бинарных соединений GaN и AlN.

Существенная разница в энергии связи и периоде кристаллической решетки бинарных соединений, составляющих твердый раствор AlGaN, а также в поверхностной подвижности адатомов Al и Ga вызывает неоднородное латеральное распределение по поверхности роста AlGaN адатомов Ga и Al, а в твердой фазе областей с преимущественными связями Al-N и Ga-N, группирующимися для уменьшения полной энергии пленки. С увеличением концентрации Al на поверхности и в твердой фазе эти явления приводят к развитию 3D морфологии поверхности слоев даже в условиях обогащения поверхности металлическими компонентами (Ga). Как следует из экспериментальных данных, существенного увеличения поверхностной подвижности адатомов Al, приводящего к гомогенизации жидкой и, вслед за ней, твердой фаз и планаризации поверхности роста, можно достичь при относительно низких используемых температурах ($T_S \sim 700^\circ\text{C}$) лишь при выравнивании поверхностной концентрации адатомов Al и избыточного Ga (рис. 5.7, кривая 2). При более высокой температуре роста $T_S=715^\circ\text{C}$ для 2D роста слоев AlGaN требуется компенсация дополнительной тепловой десорбции Ga (рис. 5.7, кривая 3). Насыщение, наблюдавшееся на низкотемпературной ($T_S=685^\circ\text{C}$) зависимости (рис. 5.7, кривая 1), по-видимому, обусловлено более низкой подвижностью адатомов Ga, обеспечивающей принудительное перемешивание Al и Ga на поверхности роста при меньших прессыщениях, но вместе с тем и более шероховатую поверхность.

Сделанные предположения была проверены с помощью роста в одинаковых условиях ($F_{N^*}=v_g=0.5\text{MC/c}$, $x=F_{Al}/F_{N^*}=0.70$, $T_S=700^\circ\text{C}$) серии слоев AlGaN различной толщины ($d=50\text{-}500\text{nm}$), исследования которых с помощью АСМ и РД-анализа подтвердили одинаковую 2D-морфологию слоев (с $rms < 1\text{nm}$ на площади $1 \times 1\text{ мкм}^2$, как показано на рисунке 5.7а) и содержание Al $x=0.72 \pm 0.03$ при степени релаксации в слоях $\sim 50\%$.

В развитии процессов каплеобразования при росте слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x=0\text{-}1$) критически важную роль играет температура подложки, снижение которой только на 10°C (с 700 до 690°C) при тех же потоках металлов и активированного азота приводило к интенсивному образованию капель Ga. Для слоев AlGaN, выращенных при $T_S=685^\circ\text{C}$ образование микрокапель при превышении потоком избыточного Ga значения 0.3 MC/c не позволило получить слои с 2D морфологией и содержанием Al $x > 0.5$. Однако, слои $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x=0\text{-}1$), выращенные при $T_S=700^\circ\text{C}$ и высоких значениях отношения потоков вплоть до $F_{III}/F_N \sim 2$ (избыточный поток $F_{Ga}=0.5\text{ MC/c}$) демонстрировали отсутствие капельной фазы Ga на поверхности. При $T_S=715^\circ\text{C}$ капельной фазы не наблюдалось вплоть до насыщения по Ga на 0.7 MC/c . Учитывая, что максимальное значение потока тепловой десорбции Ga с поверхности роста, соответствующее скорости испарения Ga из жидкой фазы, при этих температурах находится в диапазоне $0.3\text{-}0.5\text{ MC/c}$, можно предположить существование при МПЭ ПА слоев AlGaN дополнительного потока десорбции Ga, который, вероятнее всего, активируется под воздействием плазменно-активированных частиц, присутствующих в потоке активированного азота.

Для определения энергетического положения ширины запрещенной зоны AlGaN и подтверждения возможности точного регулирования состава этого соединения при его росте в металл-обогащенных условиях была выращена серия слоев при постоянной температуре подложки $T_S=700^\circ\text{C}$ при различных значениях $x=F_{Al}/F_N$ [30]. На рисунке 5.8 представлены спектры оптического отражения и пропускания одного из образцов этой серии, а также построенная по результатам этих измерений зависимость ширины запрещенной зоны слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ от состава слоев, измерявшихся как с помощью *in situ* измерений скорости роста слоев методом ЛР, так и различными *ex situ* методами, включая количественный

рентгеноспектральный микроанализ и Раман спектроскопию [102*,30]. Данная зависимость наилучшим образом аппроксимируется выражением

$$E_g(x) = x \cdot E_g^{AlN} + (1-x) \cdot E_g^{GaN} - b \cdot x(1-x) \quad (5.5)$$

при значениях $E_g^{GaN} = 3.42 \pm 0.02$ эВ, $E_g^{AlN} = 6.08 \pm 0.02$ эВ и $b = 1.1 \pm 0.1$ эВ, что примерно соответствует данным других авторов по измерениям этой зависимости [78*,80*].

Спектры ФЛ слоев $Al_xGa_{1-x}N$ при возбуждении их с помощью 4 или 5 гармоники Nd-YAG лазера, наблюдались вплоть до комнатной температуры и имели, как правило, одиночный пик, положение которого в первую очередь определялось содержанием Al (они будут рассмотрены в следующих разделах). Минимальная измеренная при 300 К длина волны ФЛ для слоя $Al_{0.93}Ga_{0.07}N$ составила 230 нм.

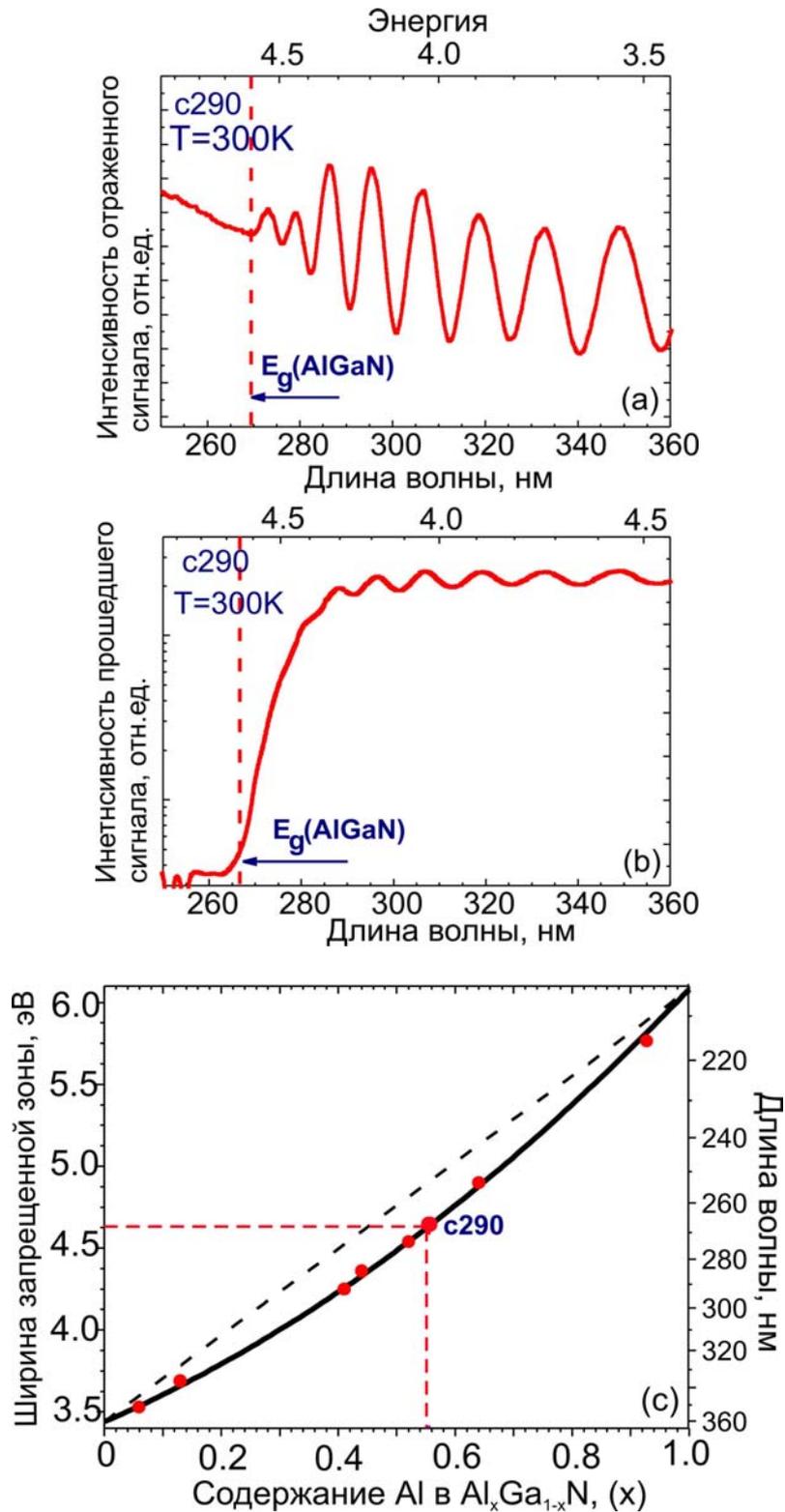


Рисунок 5.8 Спектры оптического отражения (a) и пропускания (b) одного из объемных слоев $\text{Al}_{0.55}\text{Ga}_{0.45}\text{N}$ (c290). (c)- Зависимость ширины запрещенной зоны объемных слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (E_g) от содержания Al (x). Экспериментальные точки аппроксимированы зависимостью $E_g(x) = x \cdot E_g^{\text{AlN}} + (1-x)E_g^{\text{GaN}} - b(1-x)$ со значениями $E_g^{\text{GaN}} = 3.42 \pm 0.02$ эВ, $E_g^{\text{AlN}} = 6.08 \pm 0.02$ эВ и $b = 1.1 \pm 0.1$ эВ [30].

5.2 Решение проблемы повышения структурного качества слоев AlGaN в процессе их роста МПЭ ПА

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

5.2.1 Разработка технологий начальных стадий роста AlN буферных слоев

Для решения этой проблемы были разработаны технологии начальных стадий роста буферных AlGaN слоев [30,38]. Прежде всего *epi-ready* подложка с-Al₂O₃ последовательно отжигалась в предварительной (буферной) и основной (ростовой) камерах установки при температуре $T_S \sim 300$ и 800°C в течении 5 и 1 часов, соответственно. Затем поверхность подложки нитридизовалась в течение 10 минут при температуре $\sim 700^\circ\text{C}$ в потоке плазменно-активированного пучка (F_{N^*}) с плотностью $\sim 0.35 \text{ МС/с}$.

Далее было разработано несколько технологий роста зародышевых AlN слоев. В первой из них на плазменно-нитридизованной подложке выращивался низкотемпературный ($T_S \sim 550^\circ\text{C}$) зародышевый слой (ЗС) AlN толщиной 20-30 нм в азот-обогащенных условиях ($F_{Al}/F_N \sim 0.8$), после которого, в тех же стехиометрических условиях выращивался слой AlN толщиной 100 нм при относительно высокой температуре ($T_S \sim 800^\circ\text{C}$). Затем условия менялись на металл-обогащенные ($F_{Al}/F_N = 1.1$) и выращивались последние 120 нм AlN-буферного слоя, в начале роста которого наблюдалось изменение картины ДОБЭ, соответствующее переходу от трехмерного (3D) к двумерному (2D) механизму роста.

На рисунке 5.9 приводятся ПЭМ-изображения буферного AlN слоя, выращенного согласно вышеописанной процедуре. Его анализ показывает, что во время всех переходных стадий наблюдается снижение плотности ПД вследствие междислокационного взаимодействия, которое усиливается во время коалесценции зародышевых островков во время переходов от низкотемпературного к высоко-

температурному росту и от трехмерного к двумерному росту. Согласно теории дислокаций при встрече ПД с противоположным вектором Бюргера происходит их полная аннигиляция, а при несовпадении направлений векторов может происходить их объединение, образование дипольных полупетель. В результате этих процессов, как видно из рисунка 5.9, наблюдается существенное снижение плотности всех типов ПД, включая винтовые, краевые и смешанные.

Кроме описанного выше низкотемпературного зародышевого слоя AlN, были проведены первые эксперименты по использованию высокотемпературных (с температурой подложки до $T_S=800^\circ\text{C}$) зародышевых слоев AlN толщиной 50 нм, которые выращивались или при Al-обогащенных стехиометрических условиях, либо с использованием т.н. эпитаксии с повышенной подвижностью адатомов (*migration enhanced epitaxy*). В этом случае во время роста с помощью ДОБЭ наблюдалась гораздо более двухмерная морфология слоев.

5.2.2 Развитие методов ограничения распространения прорастающих дислокаций в гетероструктурах на основе AlGaN

Следующим шагом, направленным на снижение плотности ПД в гетероструктурах было ограничение их распространения в направлении роста (0001), что было достигнуто с помощью введения дополнительных упругих напряжений в растущий буферный слой AlN [38,221*-224*]. С этой целью использовались либо одиночные вставки бинарного GaN, толщина которых не превышала (3–5) нм, либо сверхрешеточные структуры AlN/Al_xGa_{1-x}N с относительно высоким средним содержанием Al ($x\sim 0.7-0.9$). Снижение плотности ПД объясняется происходящим при введении упругих (сжимающих) напряжений отклонением ПД от первоначального направления распространения параллельно роста (0001) [45*]. В результате этого отклонения увеличиваются вероятности слияния и/или аннигиляции ПД, а также их полная остановка в областях с резким изменением поля упругих напряжений. Все эти эффекты иллюстрируются на рисунках 5.10-5.11.

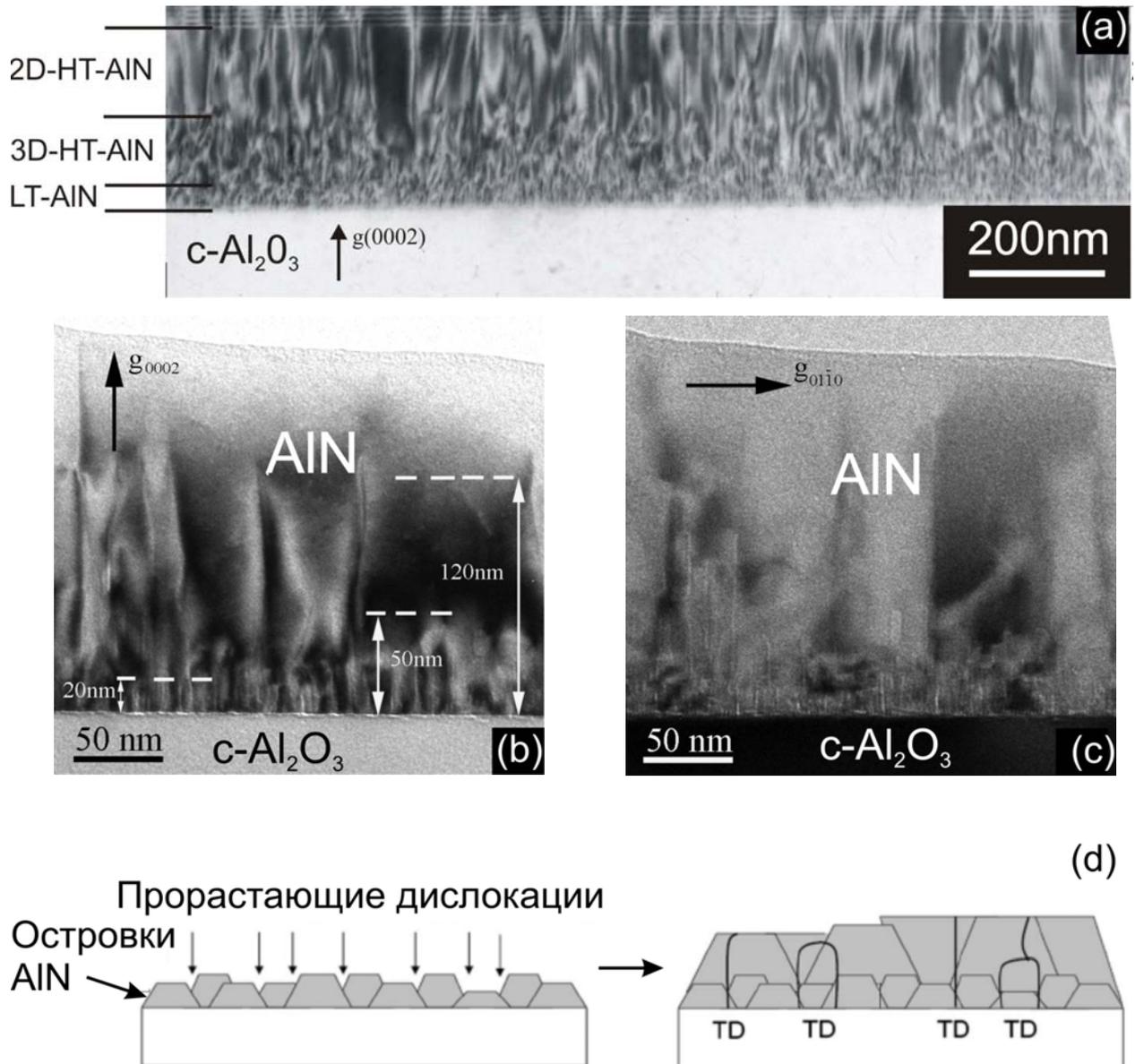


Рисунок 5.9. (a) -ПЭМ изображение поперечного сечения интерфейсной границы между буферным слоем AlN и подложкой c-Al₂O₃, показывающие изменение плотностей проарстающих дислокаций с толщиной. Рост зародышевого AlN слоя толщиной 20 нм проводился при низкой (LT) температуре ($T_S=550^\circ\text{C}$) в азот-обогащенных условиях. Затем температура подложки поднималась до максимальной (HT) ($T_S=800^\circ\text{C}$) и рост AlN продолжался в азот-обогащенных (3D) стехиометрических условиях до толщины 120 нм, а затем верхние 120 нм выращивались в металл-обогащенных (2D) условиях. ПЭМ изображения интерфейсной границы AlN/c-Al₂O₃, полученные в геометрии дифракции (0002) (b) и (0110) (c), соответственно. (d)- схема, иллюстрирующая процессы, происходящие при коалесценции островков AlN [38].

Толщина одиночной вставки GaN была ограничена эффектом полной релаксации упругих напряжений в этих слоях, в результате чего, после них наблюдалась генерация растягивающих напряжений. Об этом свидетельствовало образование характерных трещин (*microcracking*) или даже полное разрушение слоя при слишком больших толщинах вставок GaN (>5нм).

Интересные эффекты наблюдались и при введении короткопериодных сверхрешеточных структур (СР) $30 \times (\text{AlN}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N})$ со средним содержанием Al ~ (80-90)%. Во-первых, было обнаружено, что при старте роста этих структур на AlN слоях с микрокаплями Al на поверхности начало формирования заданной структуры происходит с некоторой задержкой, что показано на рисунке 5.11b, где показано ПЭМ изображение структуры с буферным слоем AlN, выращенного в сильно металл-обогащенных условиях. Эту задержку можно объяснить большей энергией связи Al-N по сравнению с Ga-N, что приводит к преимущественному встраиванию Al из капель во время номинального роста слоев AlGaN в сверхрешетке.

В результате, во время номинального роста сверхрешетки наблюдался рост AlN слоя и только по мере истощения Al в каплях начиналось формирование заданной структуры. Поэтому во время роста буферных слоев AlN необходимо избегать образования капель, используя или азот-обогащенные условия, или рост с периодическими прерываниями потока Al, который описывался в 3-й главе.

Во время роста СР происходит периодическое открытие закрытие заслонки Ga-эффузионного источника при постоянно открытых источниках Ga и азота. Это, кроме формирования сверхрешеточной структуры AlN/AlGaN, приводит к изменению стехиометрических условий ее роста – от азот-обогащенных во время роста слоев AlN к Ga-обогащенным во время роста слоев AlGaN, что схематически иллюстрируется на рисунке 5.12a. Происходящее при этом изменение морфологии растущих слоев 3D-2D следует из периодических изменений интенсивности отраженного лазерного сигнала от поверхности растущей структуры и соответствующей модуляции картины ДОБЭ, что иллюстрируется на рисунке 5.12b.

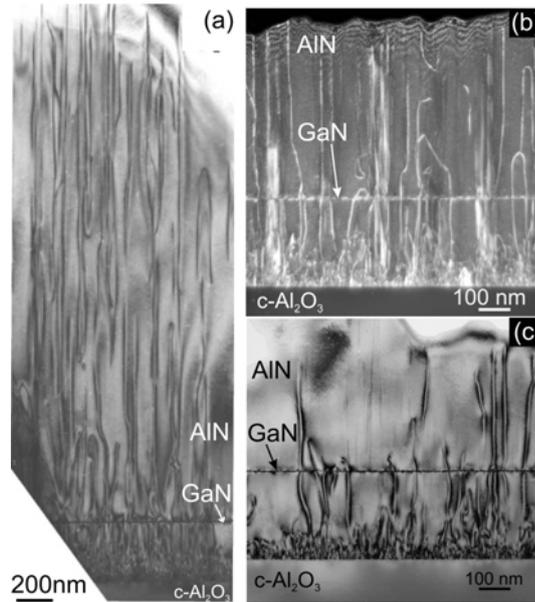


Рисунок 5.10 (a)- Общее ПЭМ изображение с $g=[0002]$ толстого буферного слоя AlN с одиночной вставкой GaN (3нм), после которой, как следует из рисунка, наблюдается безостановочное распространение ПД. Справа показаны ПЭМ темнопольное (b) и светлопольное (c) изображения нижней области этого слоя вблизи вставки GaN [39].

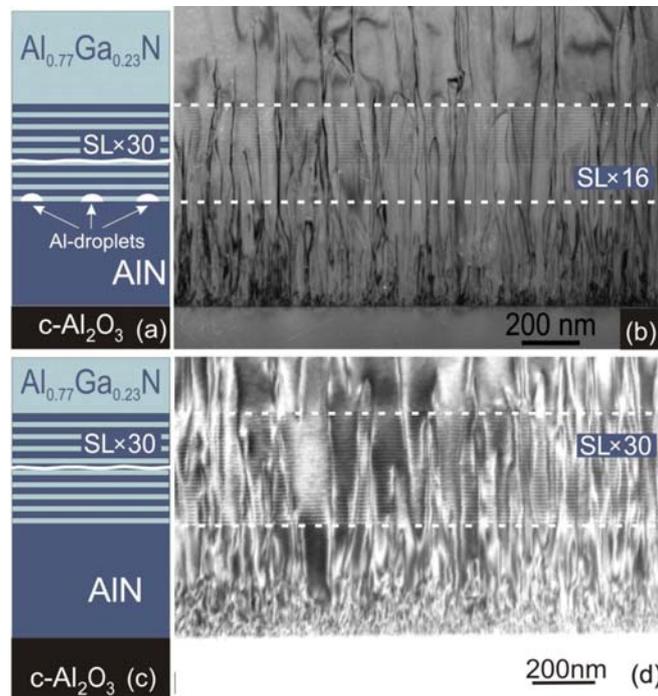


Рисунок 5.11 Схемы номинальных структур и ПЭМ изображения слоев AlN сверхрешетками $30 \times \{AlN/AlGaN\}$, которые выращивались на буферных слоях AlN с микрокаплями Al на поверхности (a,b) и без них (c,d). [39]

Влияние сверхрешеток на ПД сводится, прежде всего, к генерации упругих сжимающих напряжений, для которых одним из наиболее эффективных механизмов релаксации, согласно теории *Romanov and Speck* [222*,223*], является отклонение ПД от прямолинейного направления распространения вдоль оси роста (0001). В этой теории данный механизм релаксации был обоснован расчетами энергетического барьера между двумя состояниями ПД, соответствующих прямолинейному и отклоненному направлениям распространения ПД. Теоретически было показано, что при достаточной толщине напряженного слоя этот барьер становится отрицательным, что и обуславливает отклонение ПД. В результате этого отклонения происходит эффективная релаксация сжимающих напряжений, которая отсутствует в случае прямолинейного распространения ПД.

Кроме того, необходимо учитывать образование неоднородностей морфологии в растущих слоях снижает описанный выше энергетический барьер, т.е. образование шероховатостей способствует наклону ПД. Важно, что, единожды отклонившись, дислокация сохраняет это направление распространения. Поскольку в результате распространения наклонной дислокации происходит релаксация напряжений, то, в принципе, при достаточной толщине может происходить переход от сжимающих к растягивающим напряжениям, что будет приводить к образованию микротрещин в слое.

Описанные эффекты были описаны для гетероструктур, растившихся с помощью высокотемпературных технологий газофазной эпитаксии. Однако эти же эффекты наблюдаются и в низкотемпературной технологии МПЭ ПА ($T_S < 800^\circ\text{C}$). Прежде всего, отметим наблюдавшееся на рисунке 5.10а прямолинейное распространение ПД на несколько микрон в случае отсутствия каких-либо упругих напряжений в толстом буферном слое AlN. На отсутствие релаксации указывают и данные РД анализа (см.5.1.2) по чрезвычайно «медленной» релаксации упругих сжимающих напряжений в гетероструктурах $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}/\text{AlN}$.

С другой стороны, рисунок 5.13а демонстрирует весьма эффективное отклонение ПД в сверхрешеточной структуре, которое наблюдается для всех типов ПД – винтовых, краевых и смешанных, о чем свидетельствуют ПЭМ–изображения сверхрешеток, полученные в разной геометрии электронного пучка, которые приводятся на рисунке 5.13b и c.

Наиболее важным практическим результатом наблюдаемых эффектов является увеличение вероятности взаимодействия дислокаций между собой, приводящего к их объединению, слиянию. Грубая оценка плотностей ПД в областях ниже и выше сверхрешетки, показанной на рисунке 5.13а, обнаруживает их уменьшение, по крайней мере, в 2.5 раза.

Для количественной оценки плотностей ПД с различным вектором Бюргерса (b) использовались ПЭМ изображения поперечных сечений слоев, полученные в различных геометриях волнового вектора электронного пучка $g=[0002]$ и $g=[01\bar{1}0]$. Согласно критерию видимости ПД $g \cdot b = 0$, первые изображения выявляют винтовые и смешанные ПД ($b \parallel c$), а вторые – краевые и смешанные ($b \perp c$) [45*]. Кроме того, общая концентрация ПД оценивалась из РД полуширин симметричных и асимметричных рефлексов [225*].

Исследования структур с помощью ПЭМ показали, что в результате действия вышеописанных механизмов наиболее сильно ограничивается распространение винтовых ПД, плотность которых на расстоянии ~ 1.7 мкм от подложки с минимальным содержанием Al $x=0.4$ снижалась до $1.5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$, что иллюстрирует рисунок 5.14. Плотности смешанных и краевых ПД в этой же области составили $1.7 \cdot 10^{10}$ и $1.2 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ соответственно [33].

В заключение отметим, что приведенные выше результаты были получены для структур, выращенных с использованием низкотемпературных зародышевых слоев AlN. Существенно меньшие плотности дислокаций наблюдались в структурах, единственным отличием которых являлось использование высокотемпературных зародышевых слоев AlN. В этом случае согласно РД анализу симметричного пика AlN(0002) и пика AlN(10 $\bar{1}$ 5) плотности винтовых дислокаций в AlN буферных слоях толщиной 1 мкм, выращенных при $T_S=800^\circ\text{C}$ равны $4.7 \cdot 10^8$, а плотности краевых ПД составляют $6.2 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$. Отметим, что оценки РД методом плотностей ПД в слоях AlN с низкотемпературным зародышевым слоем, обнаружили плотность винтовых и краевых ПД равными $8.4 \cdot 10^9$ и $4.2 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$, что примерно соответствует результатам ПЭМ.

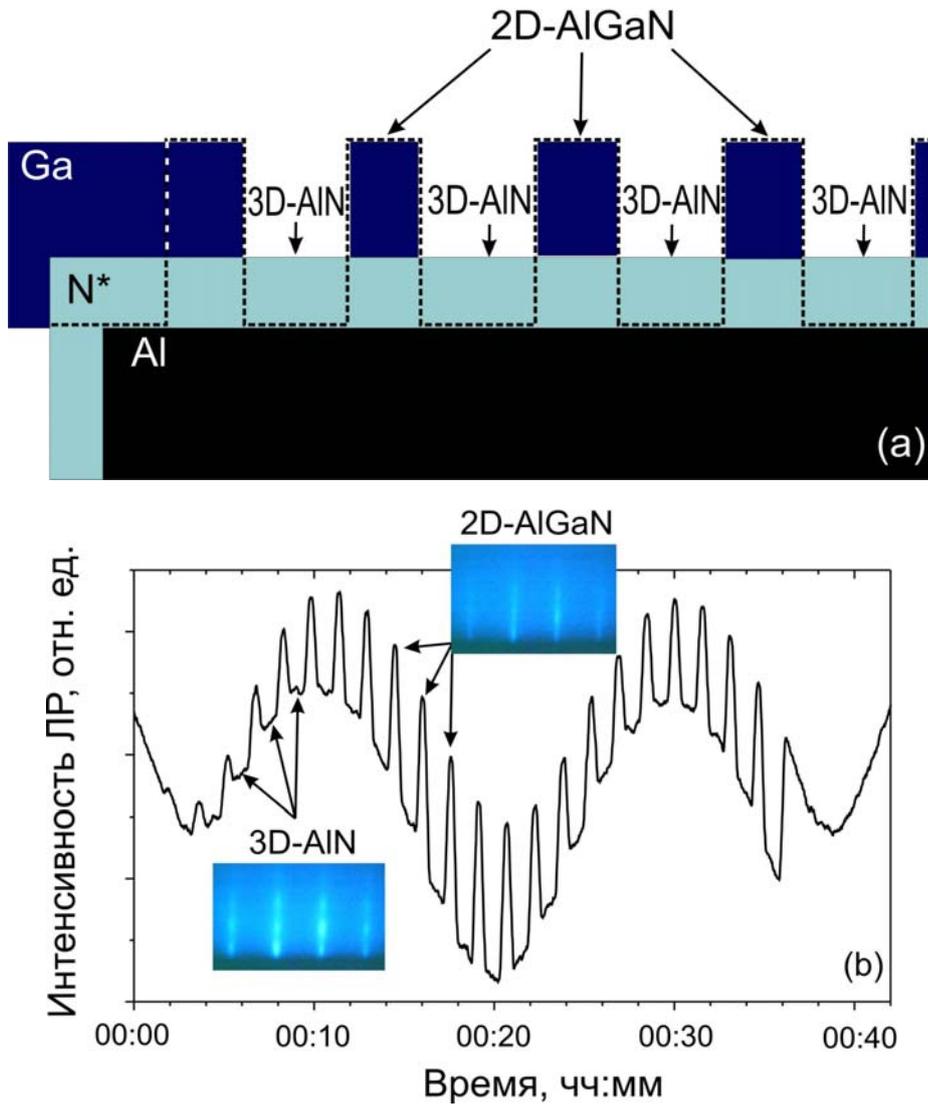


Рисунок 5.12 (а)-Схематичное изображение работы заслонки Ga во время роста СР AlN/Al_xGa_{1-x}N. (b) Модуляция ДОБЭ и ЛР во время роста СР AlN/Al_xGa_{1-x}N. [31].

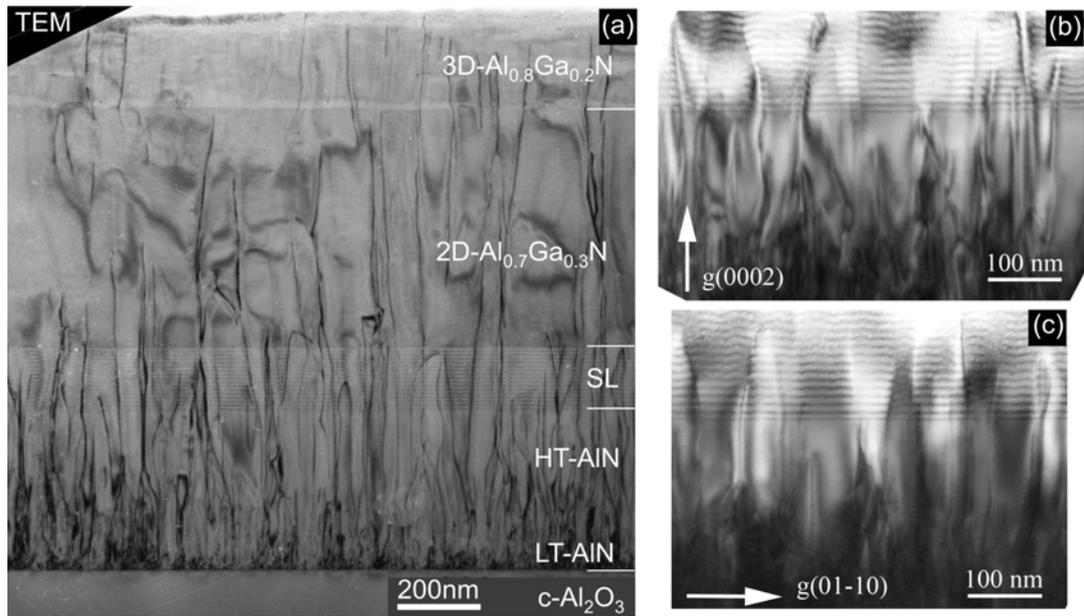


Рисунок 5.13 (а) ПЭМ-изображение гетероструктуры с буферным слоем и с короткопериодной (10 нм) сверхрешеткой $15 \times \{\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}/\text{AlN}\}$ со средним содержанием Al $x=0.9$. Слева приводятся укрупненные изображения областей структур вблизи сверхрешетки, полученные в различной геометрии дифракции $g(0002)$ (b) и $g(01\bar{1}0)$ (c) [33].

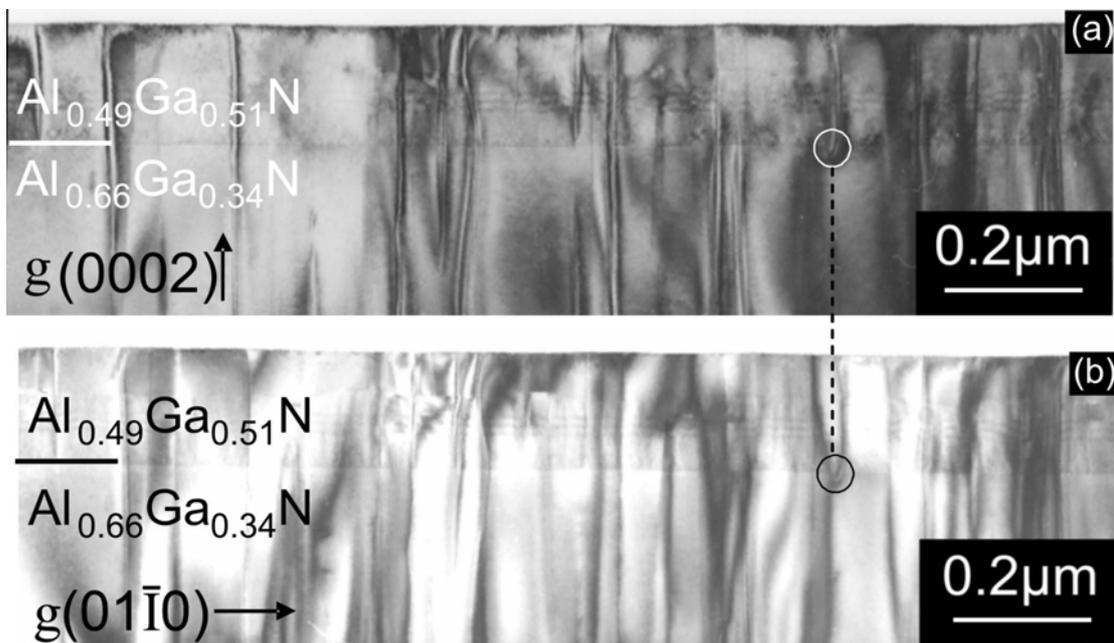


Рисунок 5.14 ПЭМ-изображения, полученные в различной геометрии дифракции $g(0002)$ (a) и $g(01\bar{1}0)$ (b), в верхней (активной) части гетероструктуры $\text{Al}_{0.39}\text{Ga}_{0.61}\text{N}(3\text{nm})/\text{Al}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{N}$, которая была выращена с AlN буферным слоем и сверхрешеткой, показанной на рисунке на рисунке 5.13 [33].

5.3 Развитие методов p- n-легирования слоев AlGaN в процессе МПЭ ПА

Для изготовления светоизлучающих диодов на основе AlGaN-гетероструктур необходима разработка технологий получения слоев с n- и p- типа проводимостью, для чего, как правило, используется легирование атомами Si и Mg, соответственно. Сложность этой одной из центральных задач технологий роста слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ с высоким содержанием Al ($x > 0.2$) вызвана с возрастанием энергии ионизации примесей, происходящим при увеличении содержания Al, что приводит к резкому падению концентрации электрически активных примесей. Особенно серьезной эта проблема является в случае легирования слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}:\text{Mg}$ для получения p-проводимости.

5.3.1 Разработка технологии легирования n- $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}(x=0-0.6):\text{Si}$

Эпитаксиальные слои GaN, независимо от технологии роста, как правило, имеют остаточную проводимость n-типа за счет дефектов, связанных со структурными дефектами включая как различные точечные (вакансии N и Ga), так и протяженные дефекты (прежде всего – прорастающие дислокации). В слоях, полученных в данной работе, концентрация электронов составляла $n_e = 4 \times 10^{16} - 9 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ при подвижности (μ_e) до $200 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ в зависимости от полярности и структурного качества слоев. Кроме того, мелкие донорные уровни вносят такие примеси, как кислород, углерод и кремний. Нелегированные слои $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x \sim 0.3 - 0.5$) с высокой концентрацией прорастающих дислокаций ($> 10^{10} \text{ см}^{-2}$) характеризовались также n-типом проводимости и имели концентрацию электронов до $n_e = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Однако, более качественные слои AlGaN были полуизолирующими, что говорит об определяющей роли структурных дефектов (прорастающих дислокаций) в обеспечении остаточной проводимости AlGaN слоев.

При разработке легирования GaN:Si, прежде всего, были определены температуры эффузионного твердотельного источника необходимые для получения в слоях контролируемой концентрации электронов в диапазоне $10^{17} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Для экстраполяции температур источника использовалась температурная зависимость давления равновесного пара кремния, показанная на рисунке 5.15а. Легирование слоев $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ тем же потоком кремния, что и при легировании GaN, приводило к несколько меньшей концентрации электронов, но она относительно легко повышалась за счет повышения температуры Si-источника [30].

Эти результаты по легированию AlGaN:Si соответствуют аналогичным результатам, полученным при аналогичных работах в газофазной технологии [197*]. Рисунок 5.16 демонстрирует удовлетворительную морфологию данного легированного слоя, выращенного при относительно высокой температуре подложки ($T_S=800^\circ\text{C}$). Отметим, что при меньших температурах подложки ($T_S\sim 680-720^\circ\text{C}$) легирование кремнием приводит к существенному выглаживанию морфологии поверхности слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x=0-0.7$) по сравнению с нелегированными слоями, что свидетельствует о том, что атомы Si снижает поверхностную энергию AlGaN.

5.3.2. Легирование слоев AlGaN примесью р-типа (магнием)

Получение электрически активной примеси р-типа в слоях AlGaN затрудняет большая энергия активации акцепторного уровня атомов Mg ($E_a\sim 200$ мэВ) и, кроме того, сильное взаимодействие последних с различными структурными дефектами AlGaN с образованием глубоких уровней как акцепторного, так и донорного типов.

При легировании AlGaN примесью р-типа с концентрацией N_A и энергией активации примеси E_a необходимо учитывать присутствие в этом полупроводнике донорных уровней N_D , связанных с фоновым легированием кислородом и наличием различных дефектов. В случае компенсированного полупроводника р-типа концентрация свободных носителей (дырок) p может быть рассчитана следующим образом [228*]:

$$p = -\frac{N_D}{2} + \frac{N_D}{2} \left\{ 1 + 2 \left(\frac{N_A - N_D}{N_D^2} \right) \cdot N_V \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right) \right\}^{1/2} \quad (5.5)$$

где k - постоянная Больцмана, T - температура, N_V - эффективная плотность состояний вблизи границы валентной зоны (при ее расчете эффективная масса дырок вычислялась в предположении линейной экстраполяции для $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ - $m_h^*=5(0.8+2.7x)m_e$ при использовании значений $m_h^*=3.5m_e$ для AlN и $m_h^*=0.8m_e$ для GaN).

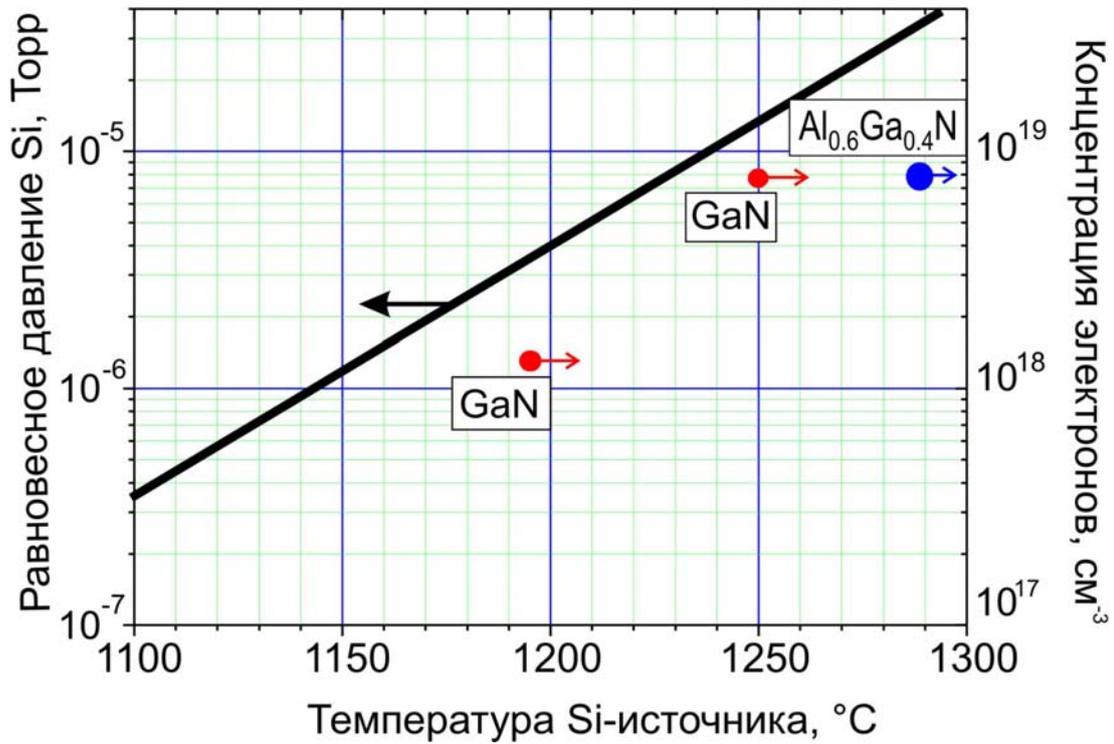


Рисунок 5.15. (а)- Зависимости равновесного давления кремния и концентраций электронов в слоях GaN и AlGaN от температуры эффузионного источника кремния [31].

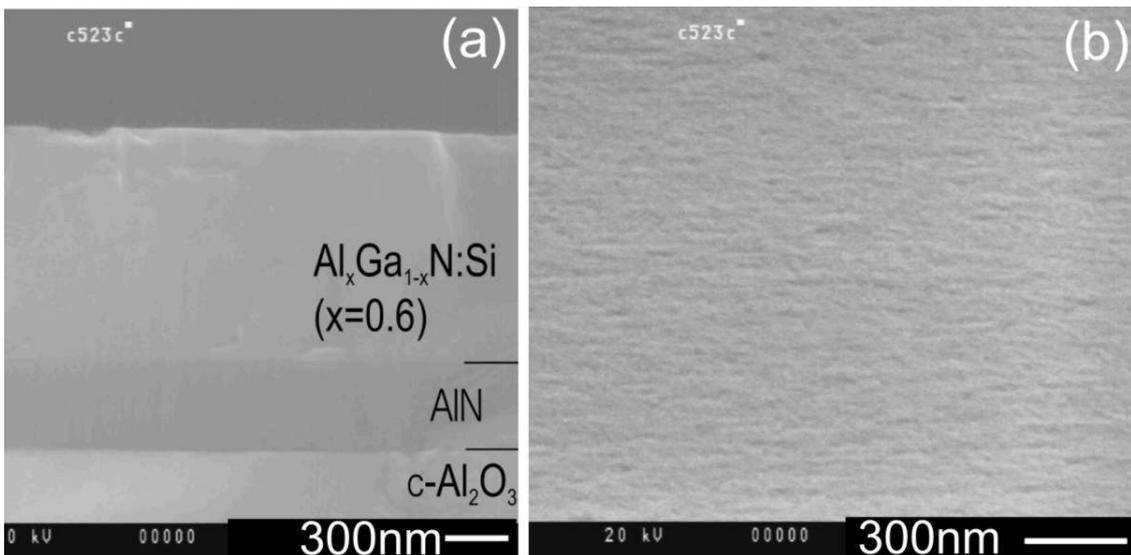


Рисунок 5.16. Изображение поперечного сечения (а) и поверхности (б) слоя $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}:\text{Si}$ с концентрацией электронов $8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Из выражения (5.5) следует, что композиционная зависимость $p(x)$ определяется двумя возможными эффектами в $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, а именно – возрастанием $E_A(x)$ и увеличением концентрации донорной примеси N_D с ростом x . Для первичных оценок этих зависимостей использовались зависимости $E_A=(170+360x)$ мэВ и $N_D=10^{(6x+16)}\text{см}^{-3}$, которые были определены для слоев AlGaN , выращенных с помощью ГФЭ МО [229*].

Результаты оценок $p(x)$ для различных концентраций акцепторной примеси приводятся на рисунке 5.17, который показывает, что достижение необходимой концентрации дырок $p=10^{16}\text{-}10^{17}\text{см}^{-3}$ в слоях $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ при $x=0.4\text{-}0.5$ является сложной задачей, и для ее решения требуется достижение концентрации акцепторной примеси $N_A \geq 10^{20}\text{см}^{-3}$, и, кроме того, необходимо минимизировать образование мелких донорных уровней в слоях.

Для легирования Mg использовался твердотельный эффузионный источник, рабочие температуры которого были предварительно выбраны с помощью измерений концентрация атомов Mg с помощью метода вторичной ионной масс-спектропии (ВИМС). Значение потока Mg контролировалось с помощью измерений датчиком Байярда-Альперта эквивалентного давления пучка (ЭДП) Mg. В результате был определен рабочий диапазон температур Mg-источника (от 320 до 380°C), обеспечивающий варьирование концентрации магния $\sim 10^{19}\text{-}10^{20}\text{см}^{-3}$ при значениях ЭДП, практически линейно изменявшихся в диапазоне $2\text{-}7 \cdot 10^{-9}$ Торр, что иллюстрируется на рисунке 5.18 [32].

Существенной особенностью легирования Mg является его относительно высокая летучесть (высокое давление равновесного пара), что ограничивает максимальные температуры подложки во время легирования на уровне $T_S \sim 650^\circ\text{C}$. При повышении температуры подложки ($T_S > 700^\circ\text{C}$) проводимость слоев GaN и AlGaN исчезала, что может быть объяснено недостаточной концентрацией Mg в слоях.

В результате C-V измерений в слоях GaN:Mg была определено, что максимальная концентрация электрически активной примеси (дырок) достигается с концентрацией Mg до $5 \cdot 10^{19}\text{см}^{-3}$ и составляет $\sim 10^{18}\text{см}^{-3}$ при относительно небольшой концентрации глубоких уровней (на что указывало отсутствие частотных зависимостей C-V характеристик) [32].

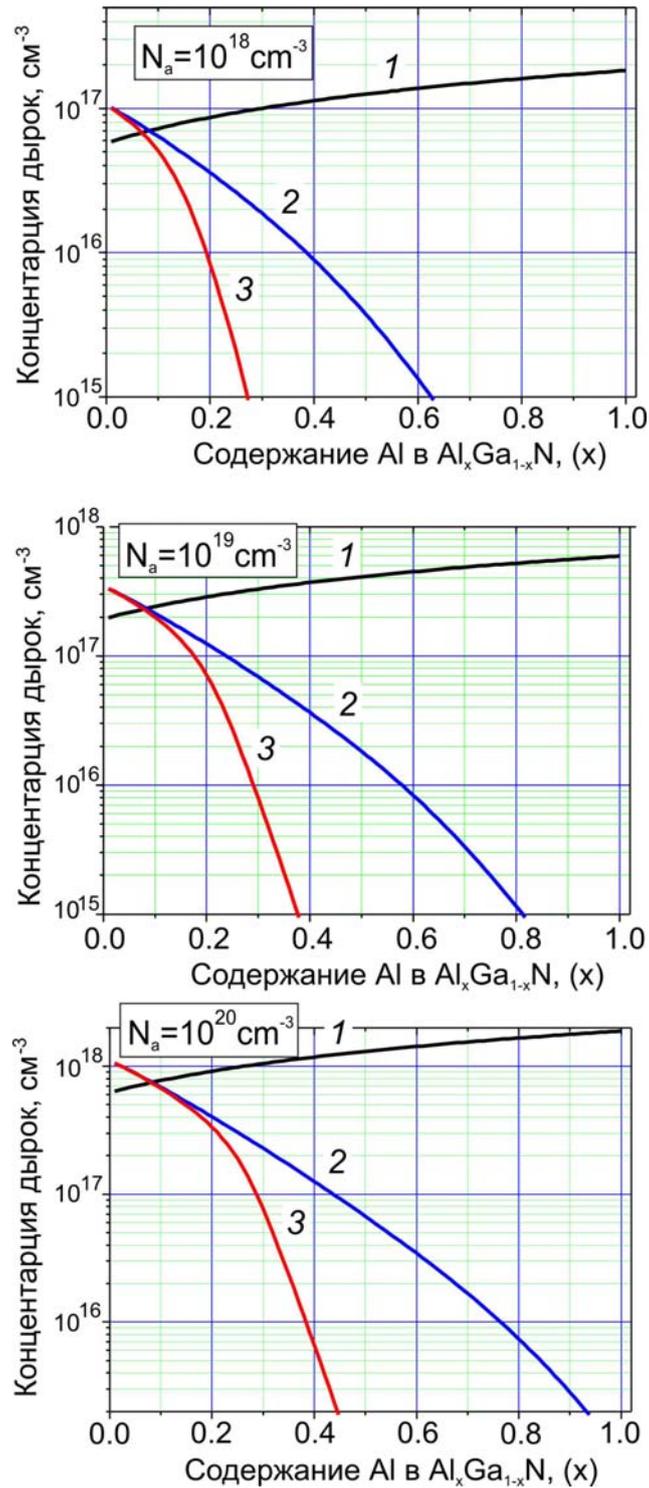


Рисунок 5.17. Расчетные зависимости концентрации электрически активной примеси (дырок) в слоях Al_xGa_{1-x}N от содержания Al при различных параметрах легирования:

1- $N_D = 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $E_A = 200 \text{ мэВ}$

2- $N_D = 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $E_A = (170 + 360x) \text{ мэВ}$

3- $N_D = 10^{(6x+16)} \text{ см}^{-3}$, $E_A = (170 + 360x) \text{ мэВ}$

Как показано на вставке рисунка 5.18, легированные слои GaN имели гладкую морфологию поверхности. Измерения температурной зависимости сопротивления легированного образца GaN:Mg в диапазоне 250-500К показали, что энергия активации примеси составляет $E_a=100$ мэВ. Обнаруженное небольшое расхождение измеренной нами энергии активации с данными других авторов, которые определяли значения $E_a=120-180$ мэВ [229*], могут быть объяснены, например, кулоновским взаимодействием между свободными носителями и ионизованными акцепторами при таких высоких уровнях легирования.

Однако, следует отметить, что в образцах с максимальной концентрацией Mg – $4.5 \cdot 10^{19} - 1.6 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ холловские измерения обнаружили n-тип проводимости, в то время как C-V метод показывал акцепторную примесь с концентрацией $5 \cdot 10^{17} - 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Это расхождение может быть связано с высокой поверхностной подвижностью Mg, что приводит к формированию изолированных друг от друга Mg-легированных областей.

В экспериментах по легированию тройных твердых растворов AlGaN:Mg использовались те же значения потоков Mg и температур подложки ($T_s=650^\circ\text{C}$), что и для легирования GaN. Наилучшие результаты, даже превосходящие результаты для бинарных слоев GaN:Mg, были получены в случае легирования слоев с относительно небольшим содержанием Al ($x=0.1-0.15$), для которых максимальная концентрация дырок составила $p \approx 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ($1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ при нулевом смещении), а C-V характеристики не имели частотной зависимости, что говорит о незначительной концентрации глубоких уровней. На рисунке 5.18b приводятся РЭМ-изображение сечения слоя $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N:Mg}$ и картина ДОБЭ на его поверхности, которые свидетельствуют об атомарной гладкости слоя и, кроме того, на РЭМ наблюдается контраст изображения, подтверждающий p-тип проводимости верхнего легированного слоя.

На рисунке 5.19 приводятся спектры ФЛ слоев $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N:Mg}$ и $\text{Al}_{0.30}\text{Ga}_{0.70}\text{N:Mg}$, демонстрирующие одиночный пик в области 3.4 эВ, что подтверждает легирование слоя Mg и отсутствие в нем глубоких уровней. Кроме того, это постоянство положения пика указывает на эффект закрепления уровня Ферми («*Fermi level pinning*») в слоях $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x=0-0.3$), что подтверждает сложность получения высоких концентраций дырок в слоях с повышенным содержанием Al.

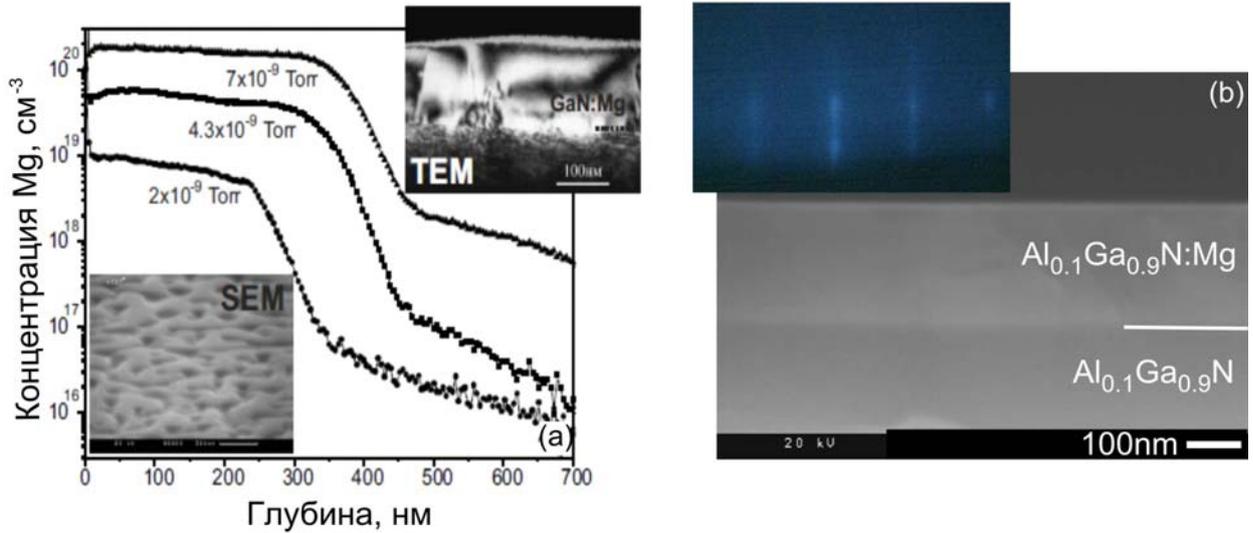


Рисунок 5.18 (a) - Зависимости распределения Mg в легированных слоях GaN:Mg различными потоками Mg, которые измерялись с помощью ВИМС и измерений ЭДП, соответственно. На вставках приводятся РЭМ изображение поверхности и ПЭМ-изображение поперечное сечение слоя GaN:Mg с максимальной концентрацией $[Mg]=2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. (b) – РЭМ-изображение поперечного сечения (скола) слоя $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.85}\text{N:Mg}$ (на вставке приводится типичная картина ДОБЭ, полученная во время роста этого слоя). [32]

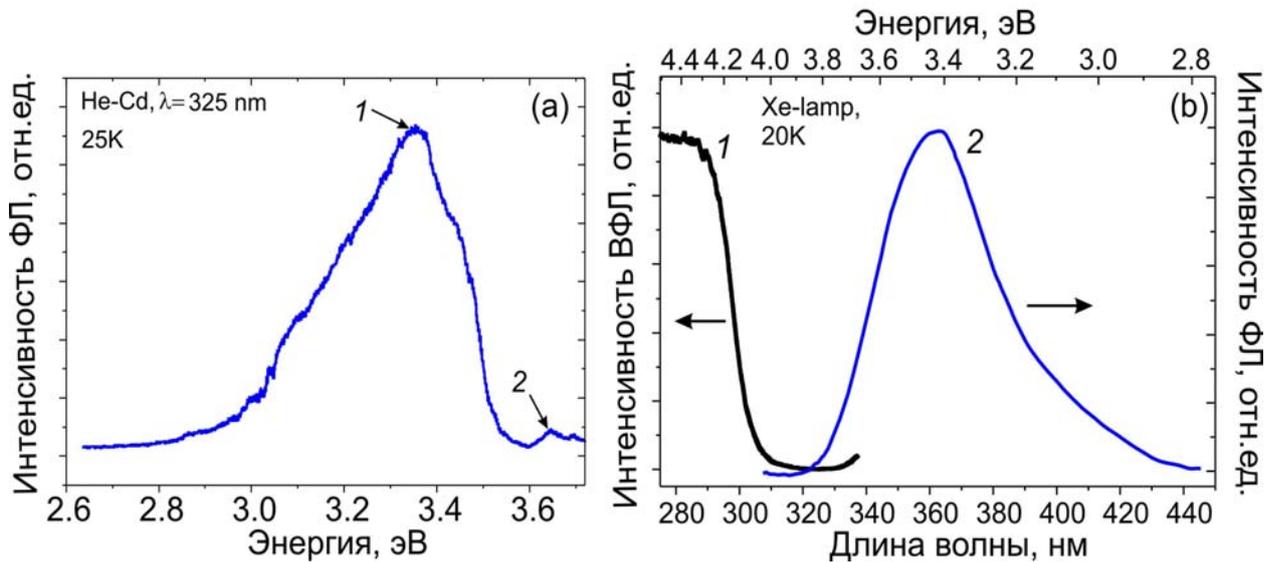


Рисунок 5.19 (a)- Спектр ФЛ слоя $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N:Mg}$ с концентрацией электрически активной примеси (дырок) $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Пики 1 и 2 на спектре соответствуют излучению с участием акцепторов и донорно-связанных экситонов, соответственно. (b) - Спектры возбуждения ФЛ (1) и ФЛ (2), измеренные для слоя $\text{Al}_{0.30}\text{Ga}_{0.70}\text{N:Mg}$. [40].

Измерения температурной зависимости сопротивления образца $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}:\text{Mg}$, которая приводится на рисунке 5.20, позволили определить, что энергия активации акцепторной примеси в этом тройном соединении составляет $E_A=220$ мэВ (как было отмечено выше, для бинарного соединения $\text{GaN}:\text{Mg}$ энергия активации составляла $E_A=100$ мэВ).

При легировании слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}:\text{Mg}$ с более высоким содержанием Al (до $x=0.42$) также было продемонстрировано наличие p-типа проводимости [32], но при C-V измерениях для его проявления требовалось обратное смещение слоя напряжением 5 В. При нулевом смещении слои демонстрировали компенсацию легирующей примеси на уровне $5 \cdot 10^{16} \text{см}^{-3}$. Холловские измерения обнаружили для данного слоя концентрацию дырок $4 \cdot 10^{17} \text{см}^{-3}$. Измерения эффекта Зеебека в данном слое подтвердили его p-тип проводимости. На рисунке 5.21 демонстрируются РЭМ изображения скола и поверхности данного легированного слоя, свидетельствующие об удовлетворительной морфологии этих слоев, позволяющей их использовать в качестве верхних p-эмиттерных слоев в светодиодных структурах для УФ-диапазона. Отметим, что в известной нам литературе имеется только одно сообщение об успешном легировании $\text{Al}_{0.45}\text{Ga}_{0.55}\text{N}:\text{Mg}$ в газофазной эпитаксии до концентрации дырок $p = 2.7 \times 10^{17} \text{см}^{-3}$ [230*].

Таким образом, полученные первые результаты по легированию слоев $\text{AlGaN}:\text{Mg}$ обнаружили относительно высокие концентрации электрически активной примеси (дырок), которые были получены без использования какой-либо постростовой активации примеси и демонстрируют перспективность использования МПЭ ПА для легирования $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}:\text{Mg}$. Эти исследования будут продолжены на приборных структурах светоизлучающих диодов УФ-диапазона.

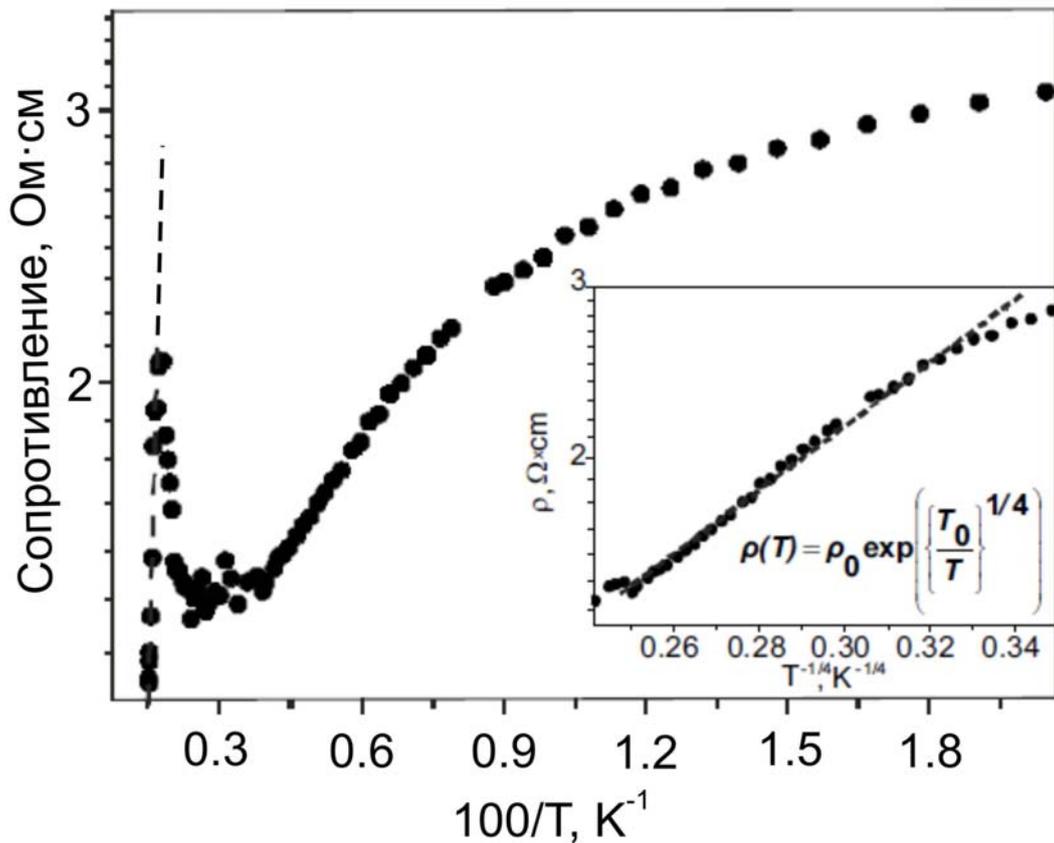


Рисунок 5.20 Температурная зависимость сопротивления слоя $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.75}\text{N}:\text{Mg}$. Пунктирная линия построена для определения энергии активации примеси ($E_a=220$ meV). Вставка показывает низкотемпературную часть зависимости ρ от $T^{-1/4}$ (пунктирная линия построена в соответствии с уравнением Мота). [32]

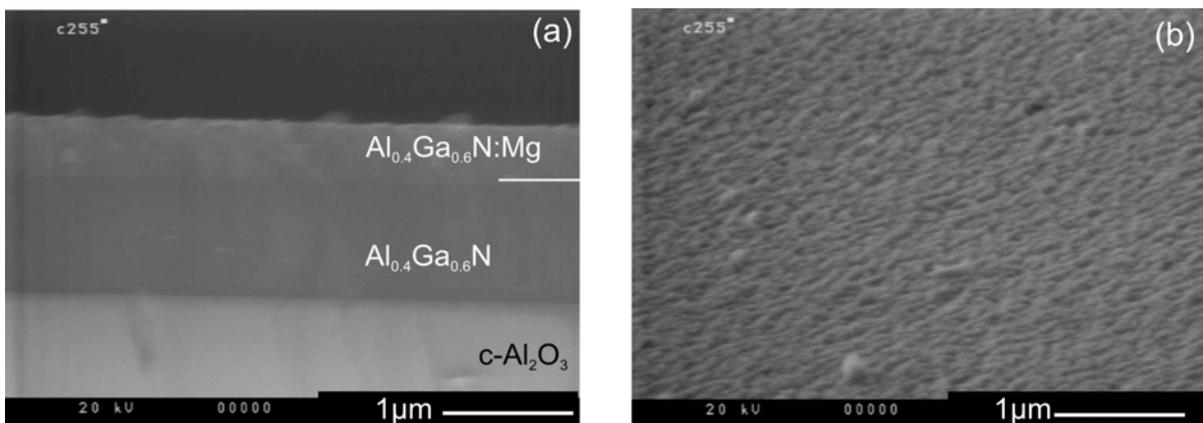


Рисунок 5.21 РЭМ изображения морфологии поперечного сечения (a) и поверхности (b) слоя $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.4}\text{N}:\text{Mg}$ с концентрацией электрически активной примеси (дырок) $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

5.4 Разработка метода субмонослойной дискретной эпитаксии для получения гетероструктур с квантовыми ямами на основе $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x=0-1$)

Существенное внимание в работе уделялось разработке нового метода формирования структур с КЯ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ методом субмонослойной дискретной эпитаксии (СДЭ), в котором снижение содержания Al в КЯ достигается за счет ее формирования как короткопериодной сверхрешетки с субмонослойными вставками GaN в материал AlGaN барьера за счет импульсной подачи потока Al, что схематично показано на рисунке 5.22 [231*, 232*, 128*, 30].

При использовании метода ДСЭ содержание Al в КЯ (x^{QW}) определяется соотношением толщин вставок GaN (d^{GaN}) и $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (d^{AlGaN}) и зависит от содержания Al в барьере $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$:

$$x^{QW} = \frac{x \cdot d^{AlGaN}}{d^{AlGaN} + d^{GaN}}. \quad (5.6)$$

Таким образом, среднее содержание Al в КЯ может регулироваться с высокой точностью за счет варьирования времен открытия (t_{open}) и/или закрытия (t_{close}) заслонок источника Al с характерным временем переключения между состояниями менее 1 секунды. Среднее содержание Al в КЯ зависит от содержания Al в барьерном слое

$$x^{QW} = \frac{y \cdot t_{open}}{t_{open} + t_{close}}. \quad (5.7)$$

Номинальная схема гетероструктур с КЯ, получаемых таким методом, представлена на рисунке 5.23.

В основе данного метода лежит главное достоинство метода МПЭ – возможность сверхбыстрого управления потоками ростовых элементов путем простого механического перекрытия молекулярных пучков ростовых элементов программируемыми заслонками. Таким образом, гетероструктуры с КЯ могут быть выращены при постоянных значениях температуры подложки ($T_S=700^\circ\text{C}$) и падающих потоков F_{Al} , F_{Ga} и F_N , обеспечивающих двумерный режим роста $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ со скоростью $v_g=F_N=0.45$ МС/с и содержанием алюминия $x=F_{Al}/F_N$. Следует отметить, что даже при «выключенном» потоке алюминия интенсивный поток Ga, необходимый для двумерного роста AlGaN, обеспечивал двумерный режим роста субмонослойных вставок GaN.

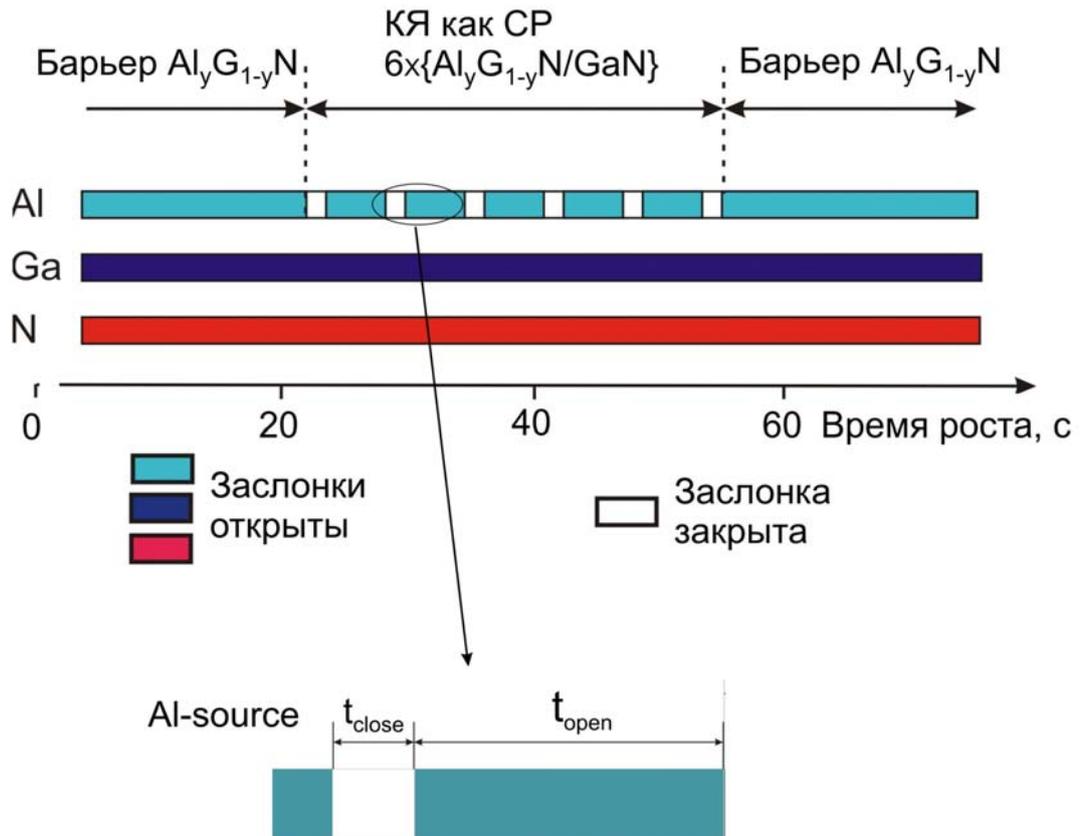


Рисунок 5.22. Временные диаграммы работы заслонок источников металлов (Al,Ga) и активированного азота во время роста квантовой ямы методом

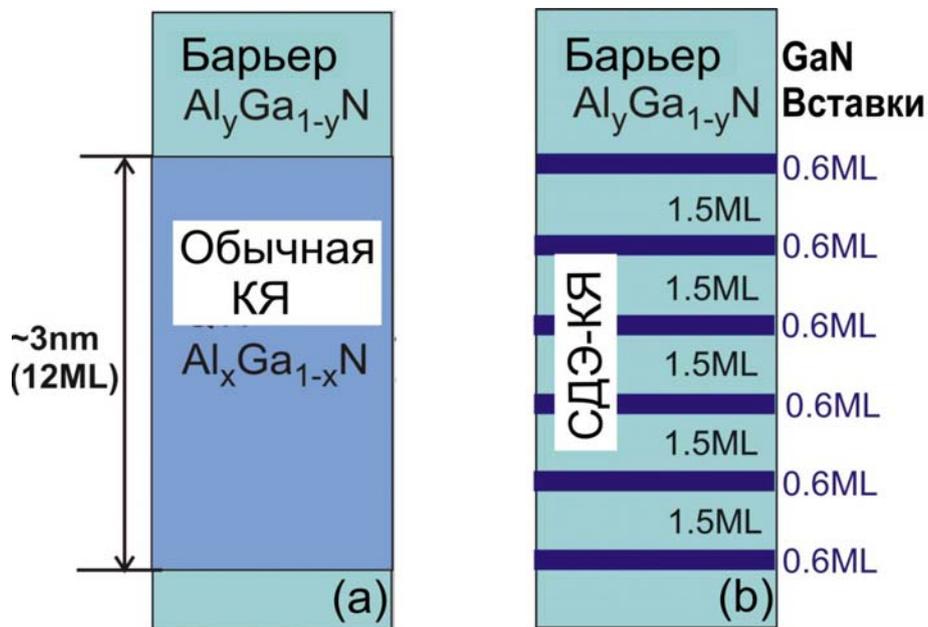


Рисунок 5.23 Номинальные схемы гетероструктур с одиночной КЯ, полученных стандартным методом в результате изменения потока Al (a) и предложенным методом субмонослойной дискретной эпитаксии (b). [30]

Важным достоинством описываемого метода является отсутствие в нем необходимости каких-либо остановок для изменения ростовых параметров (температур эффузионных источников или подложки), что снижает вероятность загрязнения интерфейсных границ гетероструктур атомами остаточной атмосферы ростовой камеры, а также повышает воспроизводимость результатов за счет использования легко регулируемых временных параметров. Модуляция состава в активной области гетероструктур с КЯ, сформированных разработанным методом СДЭ, подтверждалась прямыми исследованиями структур с помощью ПЭМ, результаты которых демонстрируются на рисунке 5.24. На этом рисунке приводятся изображения множественных КЯ, использовавшихся в светодиодных структурах (рисунок 5.24а) и первых лазерных структурах с оптическим возбуждением (рисунок 5.24b), так и одиночные квантовые ямы с планарной или волнообразной морфологией, которые показаны на рисунке 5.24с и d, соответственно.

Дополнительные подтверждения наличия квантовых ям и первая информация, необходимая для оптимизации излучательной рекомбинации в них была получена с помощью исследований оптических свойств тестовых слоев и структур, схемы которых приводятся на рисунке 5.25 [36]. В качестве контрольных образцов использовались объемные слои AlGaIn с толщинами около 2 мкм и содержаниями Al, соответствовавшим средним значениям этого параметра в барьерном слое (рисунок 5.25а) $x=0.53$ и квантовых ямах $x=0.40$ (не показан).

Для оценки влияния внутренних пьезоэлектрических полей были выращены МКЯ структуры с одинаковой толщиной и составом КЯ (3нм и $x=0.4$, соответственно) и различным содержанием Al в барьерных слоях [36]. В структурах МКЯ-А и МКЯ-В содержание Al в барьерных слоях составляло $y=0.55$ и 0.49 , соответственно. Согласно теоретическим расчетам внутренних электрических полей при уменьшении разности между содержаниями Al в барьерных слоях и КЯ напряженность этого поля снижается, что иллюстрируется на рисунке 5.26 [233*]. В результате этого эффекта пространственное разделение носителей заряда в КЯ становится менее выраженным, что должно приводить к возрастанию эффективности излучательной рекомбинации.

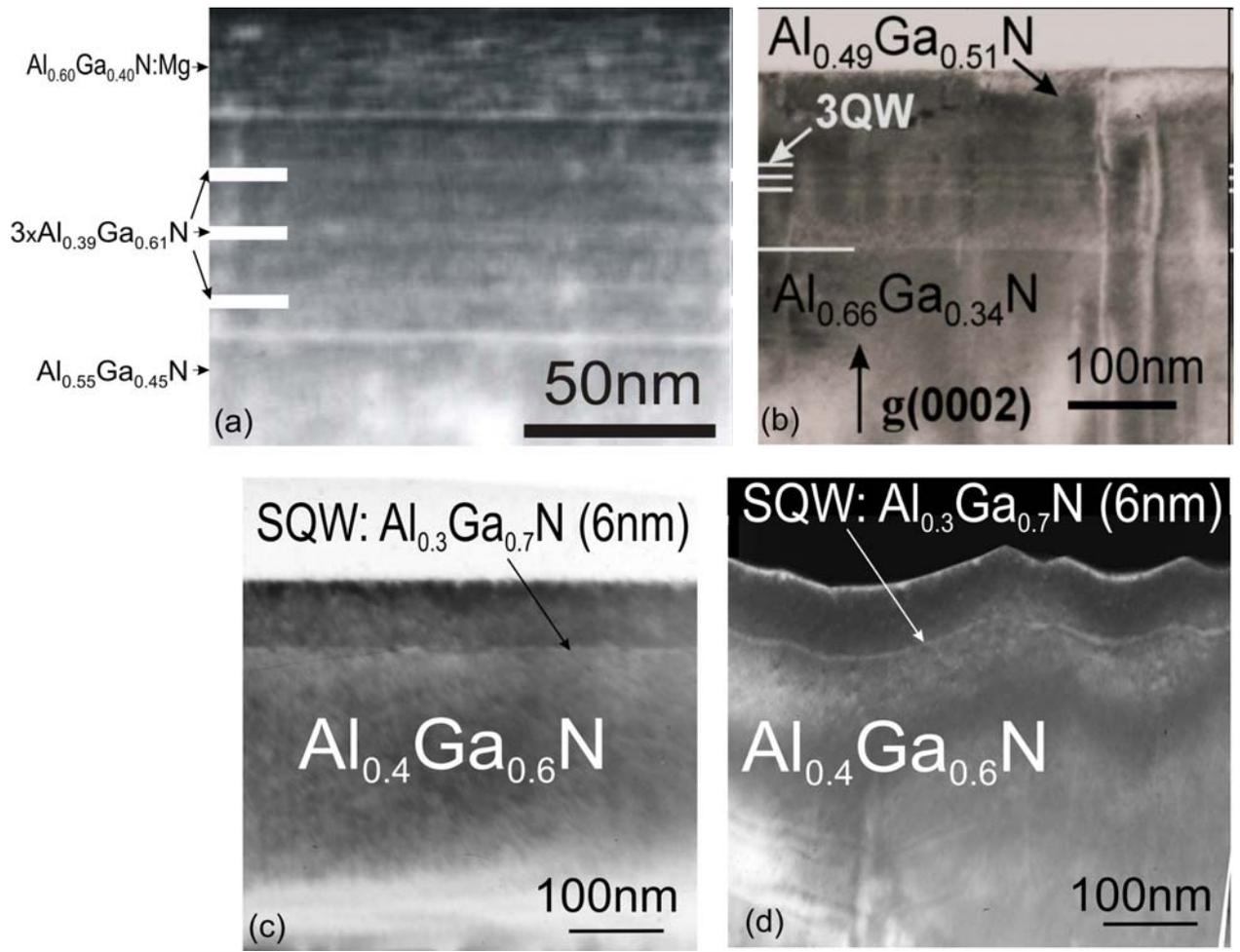


Рисунок 5.24. ПЭМ-изображения двух гетероструктур с квантовыми ямами $3 \times \text{Al}_{0.40}\text{Ga}_{0.60}\text{N}/\text{Al}_{0.55}\text{Ga}_{0.45}\text{N}$ (слева) и $3 \times \text{Al}_{0.39}\text{Ga}_{0.61}\text{N}/\text{Al}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{N}$ (справа), сформированных методом СДЭ [30,33.38].

С другой стороны, необходимо учитывать наблюдаемое при уменьшении разности между содержанием Al в КЯ и барьере ослабление эффекта локализации носителей в КЯ, который также влияет эффективность излучательной рекомбинации, поскольку он во многом определяет транспорт носителей к центрам безызлучательной рекомбинации.

Таким образом, необходимы тщательные исследования КЯ-структур с целью оптимизации их дизайна. Отметим также, что толщина и морфология КЯ также При увеличении толщины КЯ внутреннее поляризованное поле приводит к большему разделению зарядов и, следовательно, к меньшему перекрытию их волновых функций, что уменьшает силу осциллятора межзонового (излучательного) перехода. Расчеты показывают, что уже при толщинах КЯ 5-6 нм сила осцилляторного перехода уменьшается в десятки раз [234*]. Ниже приводятся первые результаты такой работы [36].

На рисунке 5.27а-с приводятся низкотемпературные (8К) спектры ФЛ с временным разрешением ~ 5 пс, с помощью которых было обнаружено, что в отличие от спектров объемных слоев, демонстрирующих одиночный и относительно коротковолновой пик ($\lambda=275$ нм), В случае структуры МКЯ-А спектры имеют несколько полос излучения, включая относительно слабоинтенсивный и «короткоживущий» высокоэнергетический пик с длиной волны $\lambda=280$ нм, соответствовавший ФЛ из барьерного слоя, а также гораздо более интенсивную низкоэнергетичную полосу ($\lambda\sim 290-300$ нм) с большим временем жизни (до ~ 2 нс), которая был приписана излучению из КЯ. При этом спектры структуры МКЯ-В с меньшей разницей составов демонстрировали более интенсивную ФЛ, что может быть объяснено влиянием внутренних поляризованных полей, возникающих в полярных вюрцитных полупроводниках, что было показано на рисунке 5.26.

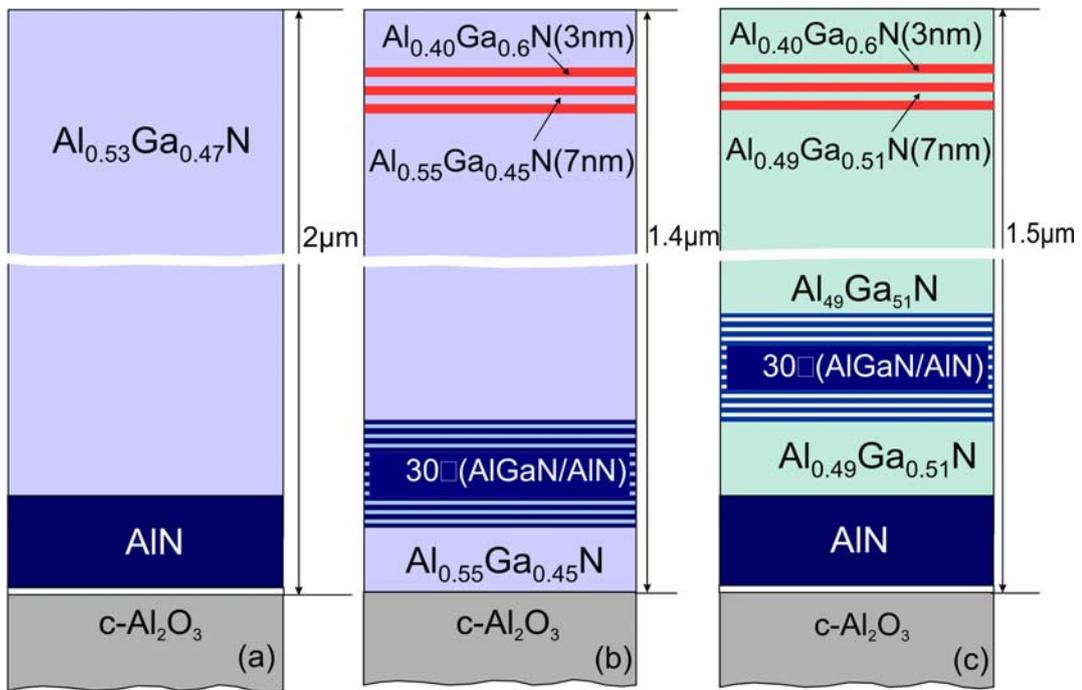


Рисунок 5.25 Схемы исследованных образцов объемного слоя $\text{Al}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{N}$ (a), гетероструктур с КЯ: $3 \times \text{Al}_{0.40}\text{Ga}_{0.60}\text{N}/\text{Al}_{0.55}\text{Ga}_{0.45}\text{N}$ (b) и $3 \times \text{Al}_{0.40}\text{Ga}_{0.60}\text{N}/\text{Al}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{N}$ (c) с толщиной КЯ 3 нм [36].

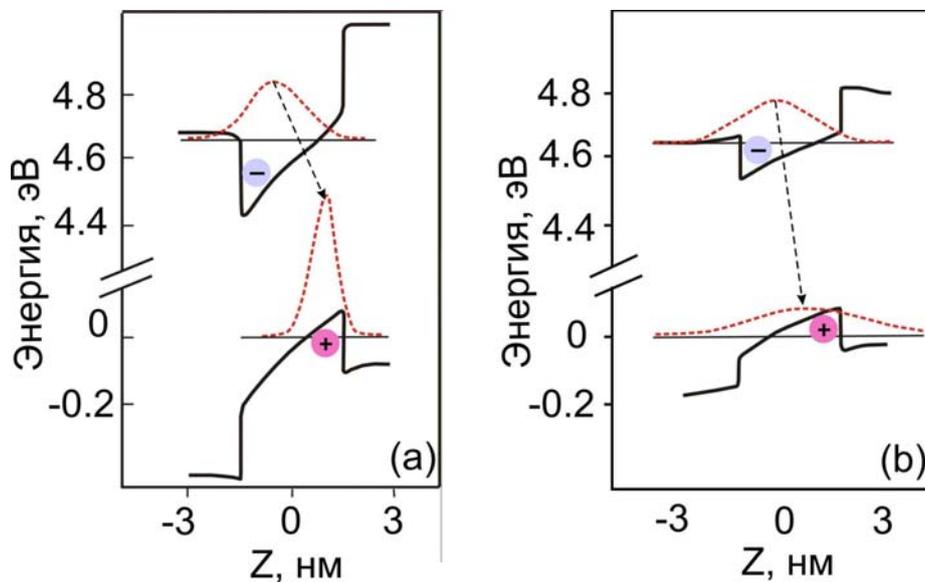


Рисунок 5.26 Зонные диаграммы и распределение зарядов в квантовых ямах $\text{Al}_{0.40}\text{Ga}_{0.60}\text{N}/\text{Al}_{0.55}\text{Ga}_{0.45}\text{N}$ (a) и $\text{Al}_{0.40}\text{Ga}_{0.60}\text{N}/\text{Al}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{N}$ (b) с толщиной 3 нм, влияют на эффективность излучательной рекомбинации, которые рассчитывались с учетом внутренних поляризационных полей [233*].

Температурные зависимости ФЛ этих же структур и слоя, возбуждавшихся пятой гармоникой YAG-лазера с длиной волны 213 нм и плотностью мощности возбуждения $\sim 100 \text{кВт/см}^2$ представлены на рисунках 5.27d-f. Первый из спектров (рис.5.27d) был измерен в объемном слое $\text{Al}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{N}$, который был выращен в тех же самых металл-обогащенных условиях, что использовались при росте квантоворазмерных гетероструктур МКЯ-А,В и имел атомарно-гладкую поверхность (в низкотемпературных областях подложки наблюдались даже микрокапли Ga). При повышении температуры измерений спектров ФЛ наблюдалось температурное тушение ФЛ, вызванное температурной активацией центров безызлучательной рекомбинации.

Однако для объемного слоя во всем диапазоне температур наблюдался одиночный пик ФЛ. Другим было поведение спектров ФЛ структур МКЯ-А, В. В этих случаях в спектрах ФЛ наблюдалось несколько пиков (особенно отчетливо это наблюдалось для структуры МКЯ-А с большей разницей составов), которые были приписаны рекомбинации неравновесных носителей заряда в барьерах (коротковолновой пик) и КЯ (с большими длинами волн). Из спектров видно, что полоса ФЛ из барьеров затухает с температурой быстрее, что связано с улучшением транспорта носителей в ямы при повышении температуры.

В развитом методе снижение содержания Al в КЯ достигалось за счет формирования короткопериодной СР с субмонослойными вставками GaN в материал AlGaN барьера путем импульсного прерывания потока Al. Таким образом, были получены ГС с множественными КЯ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ ($x=0.3-0.6$ 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 [36].

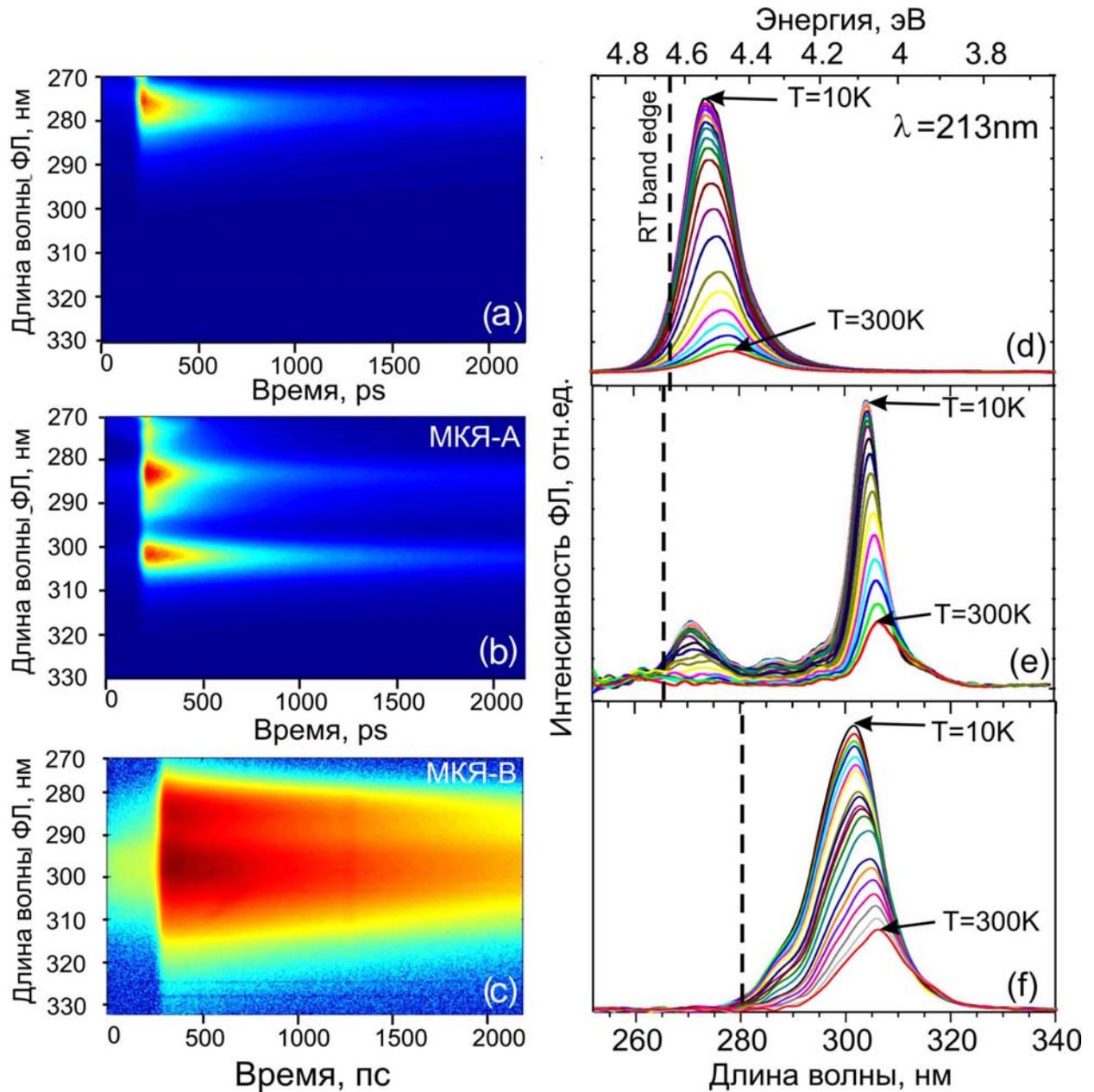


Рисунок 5.27. Спектры ФЛ (8К) с временным разрешением и температурные зависимости спектров ФЛ: объемного слоя $\text{Al}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{N}$ (*a,d*), гетероструктур с КЯ: $3\times\text{Al}_{0.40}\text{Ga}_{0.60}\text{N}/\text{Al}_{0.55}\text{Ga}_{0.45}\text{N}$ (*b,e*) и $3\times\text{Al}_{0.40}\text{Ga}_{0.60}\text{N}/\text{Al}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{N}$ (*c,f*) с одинаковой толщиной КЯ (3нм) и которые были выращены в одинаковых технологических условиях. Пунктирные линии на рисунках (*d-f*) отмечают положение края поглощения слоев и структур, измеренных при комнатной температуре. [36,30].

5.5 Демонстрация возможностей МПЭ ПА по изготовлению приборных AlGaN гетероструктур для УФ-оптоэлектроники

Результаты настоящей работы по разработке технологии МПЭ ПА (AlGa)N гетероструктур и их свойствам использовались для изготовления прототипов различных приборов, включая УФ-светодиоды [28, 29], фотокатодные структуры солнечно-слепого диапазона [27,35,40] и источники УФ-лазерного излучения с оптической накачкой [33,36,38,39]. Они будут описаны в следующих параграфах.

5.5.1 Рост прототипов УФ светодиодов на основе AlGaN-гетероструктур с квантовыми ямами

На рисунке 5.28 показаны схема и РЭМ изображение одной из наиболее удачных диодных структур, которые, в общем, является типичными для УФ-светодиодов с выводом излучения через подложку и используются во всех технологиях их изготовления. Рост приборных структур проводился на стандартных подложках с-сапфира с использованием обычных начальных стадий отжига и плазменной нитридации подложки, как было описано в предыдущих разделах. Далее выращивались буферный слой AlN (с низкотемпературным зародышевым слоем) и короткопериодная сверхрешеточная структура $20 \times \text{Al}_{0.55}\text{Ga}_{0.45}\text{N}(6\text{нм})/\text{AlN}(2\text{нм})$, предназначенная для планаризации поверхности и ограничения распространения проникающих дислокаций. После этого проводился рост относительно толстого ($\sim 1\mu\text{м}$) буферного слоя $\text{Al}_{0.45}\text{Ga}_{0.55}\text{N}:\text{Si}$ с концентрацией электронов $\sim 8 \cdot 10^{17} \text{см}^{-3}$. Рост данного слоя проводился со скоростью 0.33 МС/с в металл-обогащенных условиях при относительно небольшой температуре роста ($T_s \leq 710^\circ\text{C}$), что обеспечивало двумерный характер роста, контролировавшийся наблюдением картины ДОБЭ, которой приводится на рисунке 5.29а. Значения ВЧ-мощности и расхода азота в активаторе азота во время роста составляли 130 Вт и $5 \text{ нсм}^3 \text{ мин}^{-1}$, соответственно.

Активная область структуры представляла собой набор из трех нелегированных КЯ $3 \times \text{Al}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{N}(3\text{нм})/\text{Al}_{0.45}\text{Ga}_{0.55}\text{N}(8\text{нм})$, которые были выращены при немного повышенной температуре подложки 720°C , что приводило к небольшому нарушению двумерного характера роста (при сохранении металл-обогащенных условий), как показано на рисунке 5.29b. Для формирования каждой КЯ использовался разработанный в настоящей работе метод субмонослойной

дискретной эпитаксии (СДЭ), в котором каждая КЯ представляла собой сверхрешеточную структуру GaN/AlGaN. Отметим, что использование металлообогащенных условий для роста диодных структур с атомарно-гладкой поверхностью, а также метода СДЭ носили на момент публикации первых результатов в 2007г. [28,30] приоритетный характер и позже были успешно повторены в работах Т.Мoustakas [235*-236*].

После роста последнего барьерного слоя структуры рост останавливался для снижения температуры подложки до 650°C и после этого в структуру вводился блокирующий слой $Al_{0.65}Ga_{0.35}N$ для ограничения диффузии электронов из активной области. Данный слой представлял собой сверхрешеточную структуру из 20 периодов AlN(1.5Мс)/GaN(1.2Мс) с толщиной 10 нм, которая легировалась потоком Mg с эффективным давлением $5 \cdot 10^{-9}$ Торр. В конце роста выращивался верхний р-эмиттерный слой $Al_{0.15}Ga_{0.85}N:Mg/GaN:Mg(20\text{нм})$ общей толщиной ~200 нм со скоростью $250 \text{ нм} \cdot \text{ч}^{-1}$ и концентрацией акцепторов $10^{17}-10^{18} \text{ см}^{-3}$. Во время роста этого слоя наблюдалась практически идеальная линейчатая картина ДОБЭ, которая приводится на рисунке 5.29с. Это указывает на атомарно-гладкую морфологию поверхности структуры, что было подтверждено изучением морфологии структуры с помощью РЭМ, как показано на рисунке 5.30. В то же время следует отметить, что поверхность структур была свободна от микрокапель металла, недопустимых, как показывает наш опыт, с точки зрения обеспечения низких токов утечек в диодных структурах.

Наличие р-п перехода подтверждалось наблюдением с РЭМ изображении поперчного скола структур отчетливого контраста в области объемного заряда р-п перехода, что иллюстрируется на рисунке.5.30a,b. С помощью ПЭМ был обнаружен существенный эффект снижения плотности прорастающих дислокаций с уровня выше 10^{11} см^{-3} вблизи интерфейсной границы структуры с сапфировой подложкой до уровня $2 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ после введения сверхрешеточной структуры AlGaN/AlN, как показано на рисунке 5.31. Измерения ПЭМ обнаружили также планарные интерфейсные границы в активных областях гетероструктур и наличие контраста между слоями квантовых ям и барьерными слоями, что указывает на уникальные возможности предложенного нами метода СДЭ для формирования кванторазмерных гетероструктур.

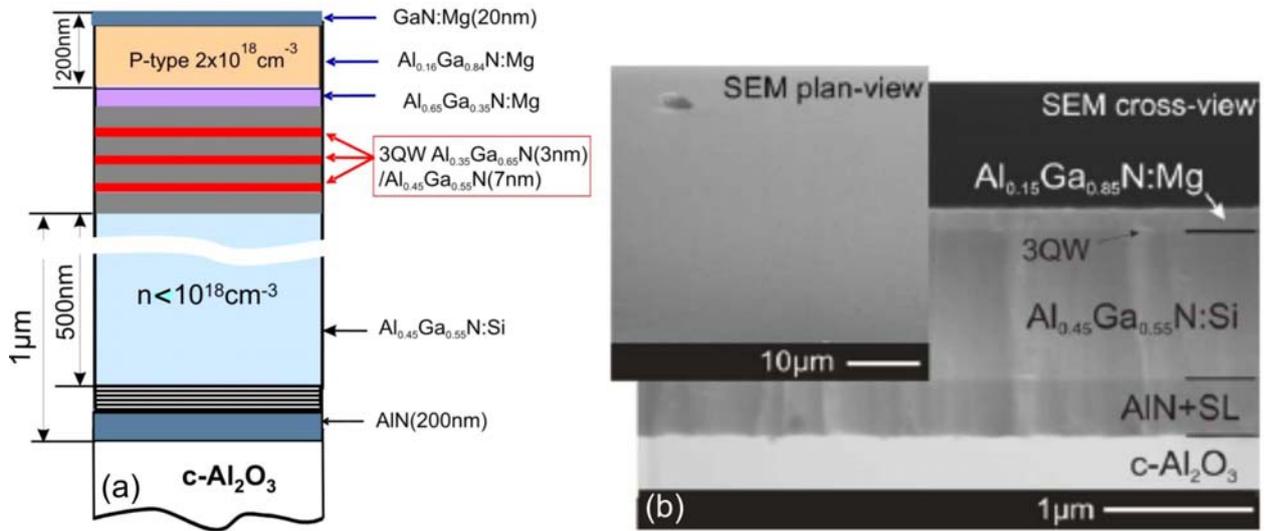


Рисунок 5.28. (а)- Схема экспериментальной AlGaN гетероструктуры, выращенных в качестве прототипа УФ-диодной структуры с инжекционной накачкой. (б)-РЭМ-изображение скола типичной экспериментальной светодиодной структуры [29].

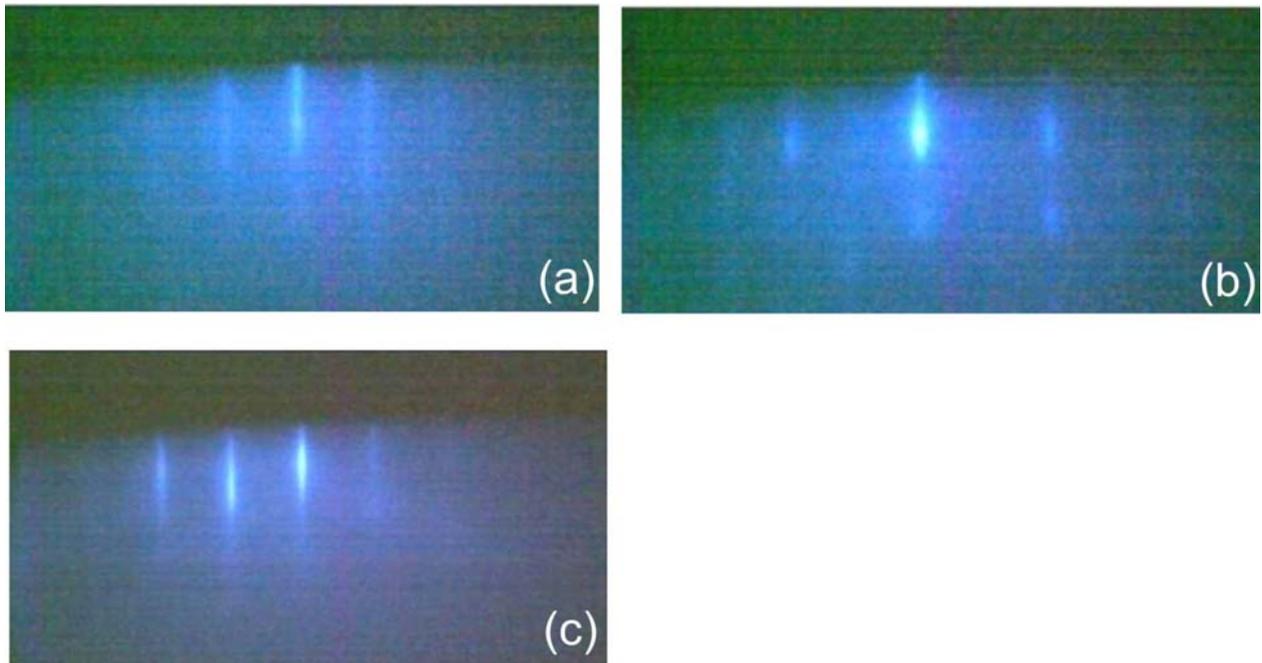


Рисунок 5.29 Картины ДОБЭ во время различных стадий роста диодной AlGaN гетероструктуры: (а) - во время роста буферного слоя, (б) - во время активной области структуры, (с) - после роста верхнего GaN:Mg слоя.

Кроме того, было обнаружено удовлетворительное качество переходных областей между барьерным и блокирующим слоями. Последний представлял собой сверхрешеточную структуру AlN/GaN с предельно малыми субмонослойными толщинами каждого из слоев. Более того, удалось получить планарную границу между блокирующим и р-эмиттерным слоями с относительно небольшой концентрацией вертикальных прорастающих дислокаций, которые могут формироваться на данной гетерогранице с довольно большим рассогласованием а-постоянных кристаллографических решеток ($\Delta a/a \sim 1\%$). Можно предположить, что возможной причиной подавления генерации дислокаций является сверхрешеточная структура блокирующего слоя, которая позволяет эффективно релаксировать возникающие в гетероструктуре упругие напряжения.

Для формирования меза-структуры в выращенных диодных структурах был использован метод реактивного ионно-плазменного травления (РИПТ), реализованный на установке *Alcatel RDE-300* с ВЧ (13.56 МГц) емкостным диодным разрядом. Маска для РИПТ была сформирована фоторезистом AZ 5214 толщиной 1.5 мкм, который засвечивался и проявлялся, как в обычной фотолитографии для получения топологий диодных структур с площадью контактов от 350×350 до $1000 \times 1000 \mu\text{m}^2$, которые приводятся на рисунке 5.32. Параметры процесса были оптимизированы с целью получения достаточно высокой скорости травления при минимальном дефектообразовании на боковых поверхностях стенок мезаструктуры и сохранении хорошего качества маски в течение всего времени травления. Для выполнения данных условий, были выбраны следующие режимы РИТ: смесь газов $\text{Cl}_2 : \text{BCl}_3 : \text{Ar} = 5:5:7$ $\text{нсм}^3 \text{мин}^{-1}$ при давлении в камере $5 \cdot 10^{-6}$ Торр и напряжении смещения 150 В. При таких параметрах скорость травления составляла примерно $50 \text{ нм} \cdot \text{мин}^{-1}$ и для получения мезаструктуры с глубиной ~ 300 нм требовалось 6 минут. Глубина вытравленной мезаструктуры контролировалась с помощью СЭМ или профилометра с точностью 100 нм (рисунок 5.32g).

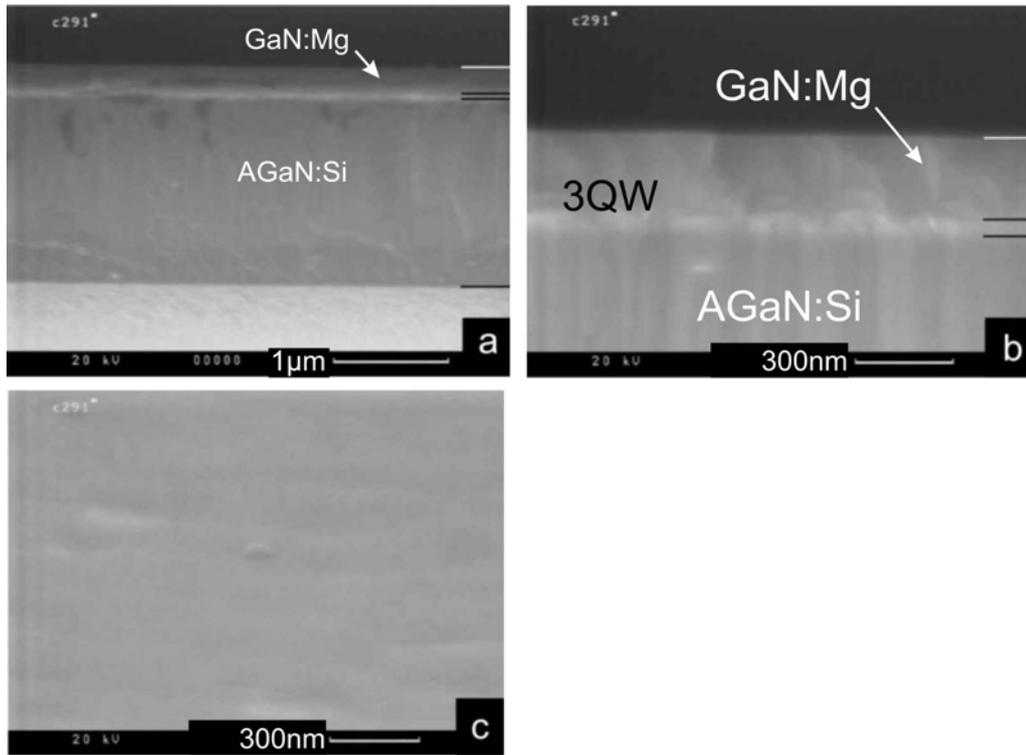


Рисунок 5.30. Изображения поперечного скола (a,b) и поверхности (c) контрольной диодной AlGaIn гетероструктуры.

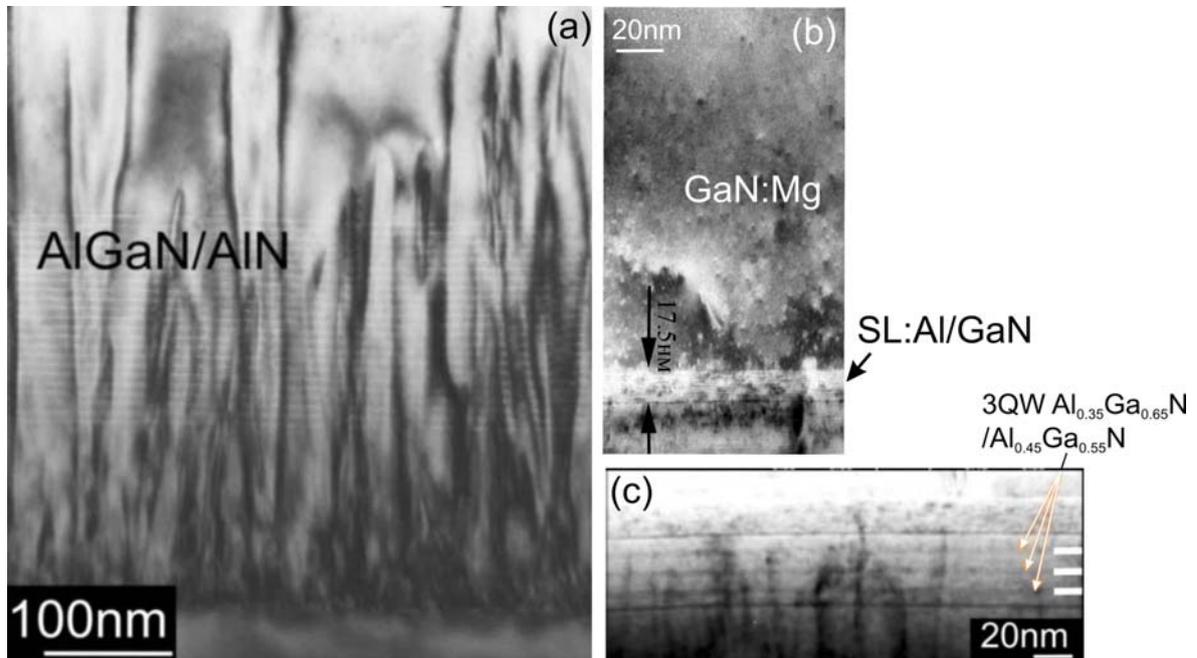


Рисунок 5.31. Изображения диодной AlGaIn-гетероструктуры, полученные с помощью ПЭМ, в различных областях: (a)- нижняя область со сверхрешеткой и прорастающими дислокациями, (b)-область верхнего GaN:Mg эмиттера, (c)- активная область структуры с тремя КЯ [30].

С использованием Ti/Al/Ti/Au и Ni/Au были получены омические контакты к p и r слоям диодной меза-структуры с общей площадью контактных площадок площадь от 350×350 до 1000×1000 мкм², изображение которых приводится на рисунке 5.32.

Таким образом были изготовлены тестовые образцы гетероструктур с активными слоями из квантовых ям $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, $x=0-0.5$, используемых в качестве активных элементов УФ СД.

Зондовые измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) структур обнаружили их асимметричность с прямым напряжением отсечки $\sim 4\text{В}$, что подтверждает наличие p-n перехода в структуре. Однако, эти измерения обнаружили и довольно большие дифференциальные сопротивление структур, что по ряду признаков было связано с недостаточным p-легированием структуры.

Рисунок 5.33b демонстрирует спектр электролюминесценции структуры с максимальной площадью контактов 1000×1000 мкм², который демонстрирует относительно широкий пик с длиной волны 320 нм непрерывно возрастающий в диапазоне прямых токов до 30 мА, что примерно соответствует первым результатам по изготовлению УФ-светодиодов, демонстрировавшихся другими группами.

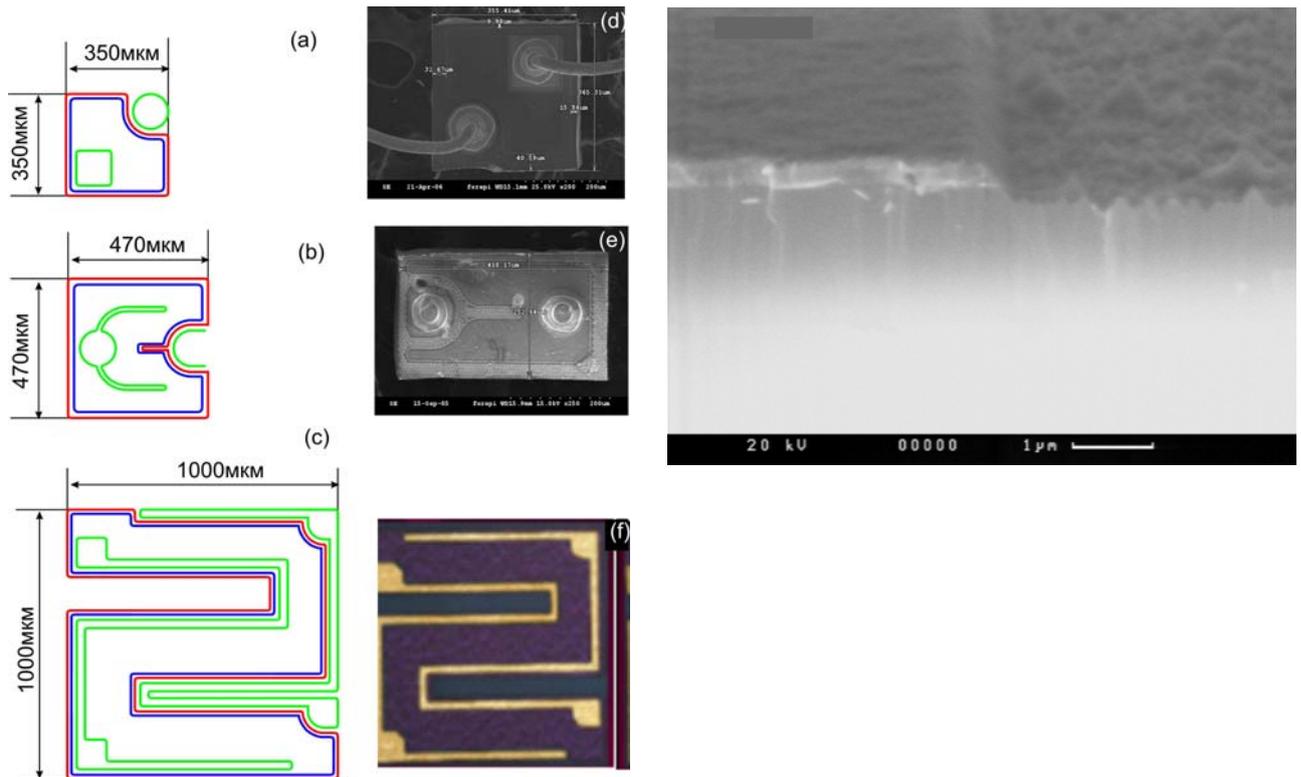


Рисунок 5.32 Схемы и фотографии, показывающие топологии контактных площадок, использовавшихся в светодиодных структурах с размерами: 350×350 мкм (*a, d*), 470×470 мкм (*b, e*), 1000×1000 мкм (*c, f*). *g* - СЭМ изображение меза-структуры, полученной реактивным ионным травлением.

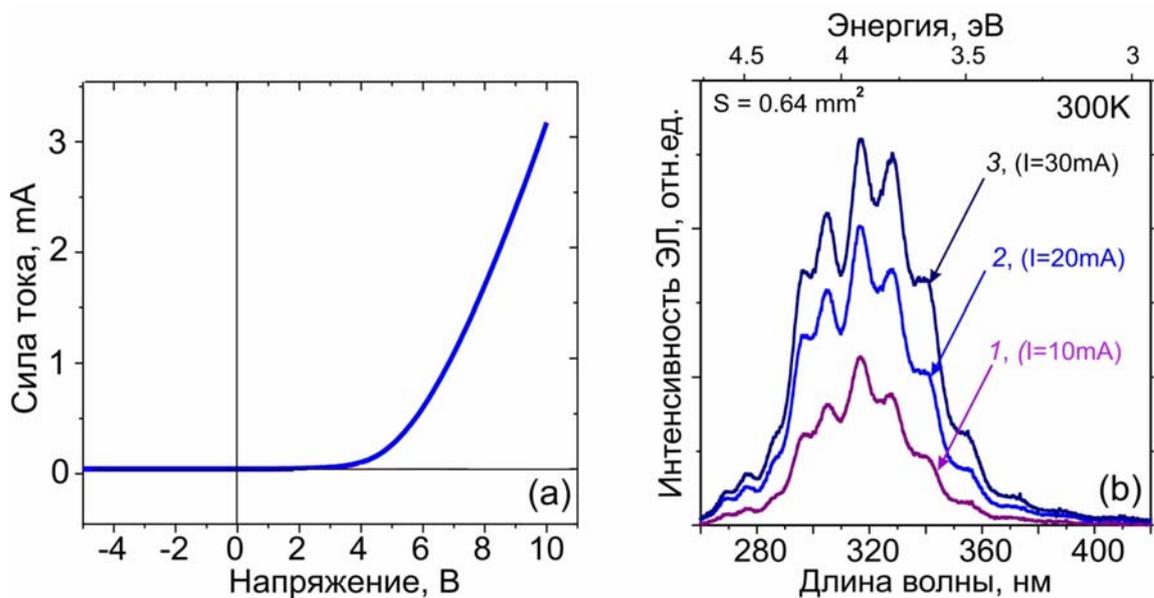


Рисунок 5.33. Вольт-амперная (*a*) и спектр электролюминесценции (*b*) светодиодной AlGaIn-гетероструктуры с активной областью из ЗКЯ $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}/\text{Al}_{0.45}\text{Ga}_{0.55}\text{N}$ (*1* - $I_f=10\text{mA}$, *2* - $I_f=20\text{mA}$, *3* - $I_f=30\text{mA}$) [39].

5.5.2 Рост гетероструктур $Al_xGa_{1-x}N:Mg(x=0-0.3)$ для фотокатодов, работающих в УФ-А и УФ-В (солнечно-слепом с $\lambda < 300$ нм диапазоне)

В последнее время активно разрабатываются полупроводниковые фотокатоды с отрицательным электронным сродством на основе эпитаксиальных гетероструктур AlGaN. Ожидается, что значения квантового выхода (Υ) и крутизны спада чувствительности вблизи видимого диапазона у ФК на основе этого материала будут существенно улучшены. Кроме того, существенным достоинством приборов на основе соединений $Al_xGa_{1-x}N$ является возможность непрерывного регулирования в них длинноволновой границы фоточувствительности в пределах от 360 до 200 нм за счет изменения состава твердого раствора ($x=0-1$, соответственно). Однако, до сих пор большинство известных нам публикаций посвящено разработке ФК на основе структур, использующих в качестве активного слоя бинарное соединение GaN:Mg с фиксированной длинноволновой границей 360 нм [237*,238*]. Несмотря на упоминаемую во многих работах актуальность сдвига этой границы в сторону меньших длин волн, к началу работы экспериментальные данные по разработке таких ФК отсутствовали.

AlGaN-гетероструктуры были получены на AlN темплейтах, выращенных в отдельной установке методом молекулярно-лучевой эпитаксии с использованием высокотемпературного крекинга аммиака при экстремально высоких температурах подложки $T_S=950-1150^{\circ}C$, что позволило значительно уменьшить плотность дислокаций в активной области до концентрации $8 \cdot 10^8 - 1 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$. После переноса темплейта в установку МПЭ ПА она подвергалась кратковременному отжигу при температуре $700^{\circ}C$, после чего на ней выращивалась активные слои $Al_xGa_{1-x}N:Mg$ с различным содержанием алюминия ($x=0.1$ и 0.3) в металл-обогащенных стехиометрических условиях при относительно невысокой температуре подложки $T_S=650^{\circ}C$ и одинаковом потоке Mg из твердотельного эффузионного источника, как было подробно описано в [32]. Толщина активных слоев составляла 200-250 нм. Далее структуры обрабатывались на постростовой установке, имеющей предельное давление $5 \cdot 10^{-11}$ Торр, где образцы подвергались очистке методом прогрева в вакууме, после чего производилась их активировка цезием и кислородом по технологии, описанной в работе [239*].

На рисунке 5.18b уже приводилось РЭМ-изображение приповерхностной области гетероструктуры $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N:Mg}$, которая имело яркостный контраст между легированным и нелегированным слоями. Кроме того, РЭМ-изображение свидетельствовало о планарной морфологии поверхности слоя. Атомарная гладкость этой поверхности подтверждалась также линейчатой картиной дифракции отраженных быстрых электронов, наблюдавшейся в течение всего роста и которая показана на вставке рисунке 5.18. Аналогичные контраст и морфологию поверхности демонстрировала структура со слоем $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N:Mg}$. Измерения с помощью ВИМС показали, что вблизи поверхности исследованных слоев концентрация Mg составила $\sim 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

Спектральные зависимости квантового выхода структур $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ и $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ при их освещении с лицевой (кривые 1 и 3) и тыльной стороны (кривые 4 и 5), измеренные в условиях камеры, изображены на рисунке 5.34а. При освещении с лицевой стороны был получен достаточно высокий квантовый выход $\Upsilon = 10\text{--}25\%$, а длинноволновая граница фотоэмиссии сдвинулась до 330 и 300 nm, соответственно. При освещении с тыльной стороны были получены существенно меньшие чувствительности с резкими максимумами при $\lambda \approx 340$ и 300 nm (кривые 4 и 5). Такой ход спектральных характеристик связан с оптическим поглощением излучения при его прохождении через буферный слой структуры, поскольку содержание алюминия в завершающей части буферного такое же, как и активной области p-AlGaN. Эти данные показывают возможность получения узкополосных фотоприемников при использовании содержания алюминия в завершающей части буферного слоя незначительно больше, чем в активной области.

На одной из структур $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$, размером $12 \times 12 \text{ mm}$, был изготовлен макет фотоэлемента с входным окном из фтористого магния. Спектральная зависимость квантового выхода структуры в макете изображена на кривой 2 (рисунок 5.34). И, наконец, были проведены измерения неравномерности спектральной чувствительности по площади фотокатода при воздействии с лицевой стороны излучением с длиной волны 250 nm через диафрагму диаметром 1 mm, результаты которых приведены на рисунке 5.34b. Неравномерность чувствительности фотокатода на длине 8 mm находилась в пределах $\pm 15\%$, что указывает на высокую однородность свойств гетероструктуры.

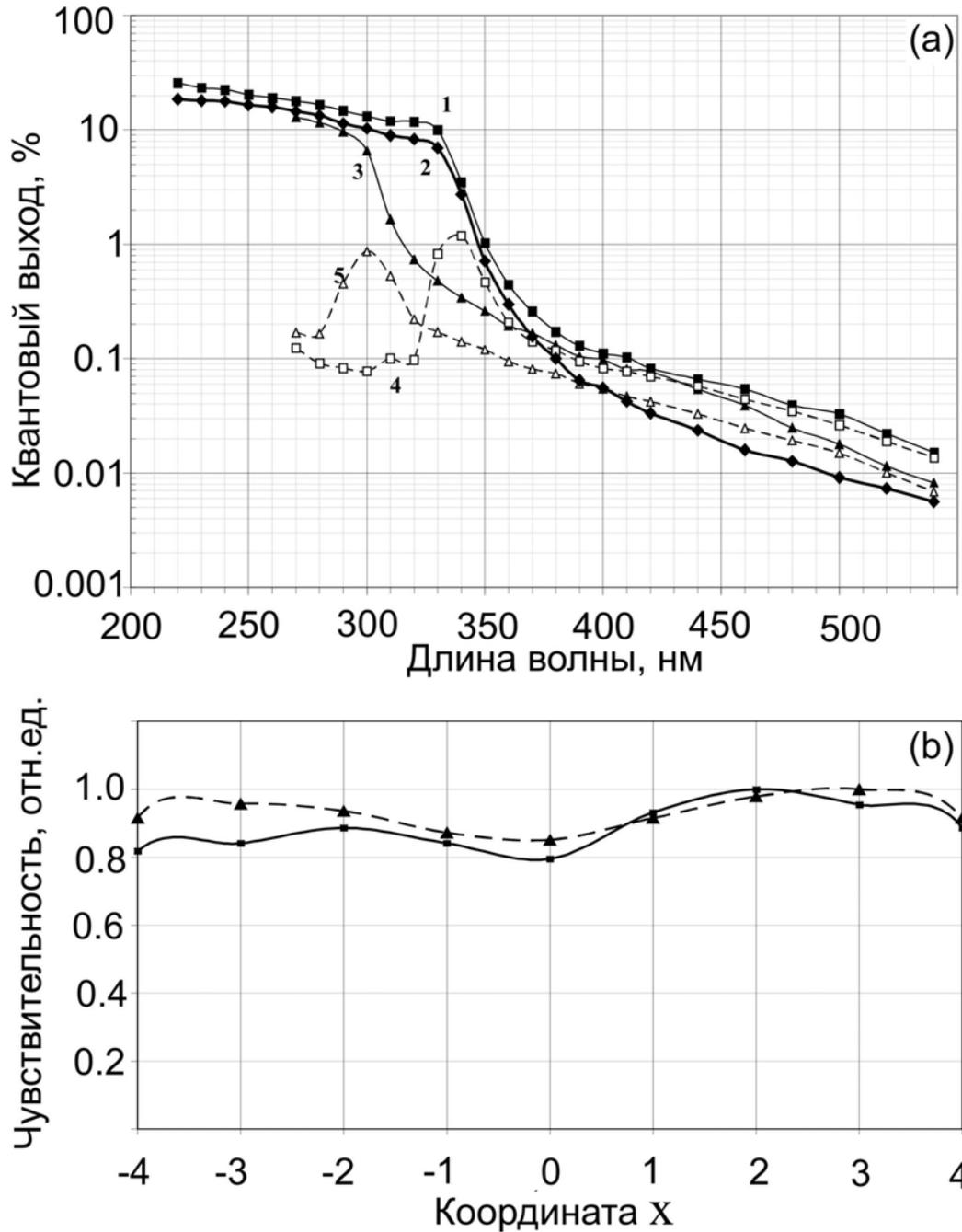


Рисунок 5.34. (а) - Зависимость квантового выхода от длины волны излучения для образцов $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ (кривые 1 и 4) и $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ (кривые 3 и 5). Кривая 2 измерена в макете фотоэлемента. (б)- пространственное распределение чувствительности фотокатода [40].

5.5.3 Развитие МПЭ ПА квантоворазмерных гетероструктур AlGaN для источников лазерного (стимулированного) излучения в УФ-диапазоне

Результаты разработанной технологии МПЭ ПА AlGaN-гетероструктур были использованы для изготовления источников лазерного УФ излучения [33,36,38] с оптическим возбуждением.

5.5.3а Математическое моделирование фактора оптического ограничения AlGaN гетероструктур с несимметричным волноводом

Для эффективной накачки активной области AlGaN лазеров, работающих в глубокой УФ-области спектра, использовалась конфигурация несимметричного волновода, в котором квантовая(ые) яма(ы) располагаются на различном расстоянии от его верхней и нижней интерфейсной границ. При расчете гетероструктур с квантовыми ямами предполагается, что количество неравновесных носителей заряда диффундирующих в верхнюю границу квантовой ямы из вышележащего волновода примерно равно количеству носителей диффундирующих в нижнюю границу из прилегающих областей волновода и обкладочного слоя.

Математическое моделирование фактора оптического ограничения AlGaN гетероструктур с несимметричным волноводом осуществлялось методом матриц переноса. Рассматривался случай ТЕ – мод, распространяющихся в направлении оси z , многослойной волноводной структуры, показанной на рисунке 5.35, в которой первый и последний слои которой считались полубесконечными. Выражение для напряженности электрического поля имеет вид:

$$\varepsilon_y(x, z, t) = \varepsilon_{y,j}(x) \exp[i(\omega t - \beta z)] \quad (5.8)$$

для j -го слоя. Амплитуда напряженности электрического вектора $\varepsilon_{y,j}(x)$ удовлетворяет волновому уравнению:

$$\frac{\partial^2 \varepsilon_{y,j}(x)}{\partial x^2} - (\beta^2 - k_0^2 \tilde{n}_j^2) \varepsilon_{y,j}(x) = 0, \quad (5.9)$$

где $\beta = \beta_{re} + i\beta_{im}$ – проекция волнового вектора $k_0 = \frac{2\pi}{\lambda}$ на плоскость гетероструктуры, $\tilde{n}_j = n + ik$ – комплексный показатель преломления j -го слоя.

Решение уравнения (5.9) имеет вид

$$\varepsilon_{y,j}(x) = A_j \exp[\gamma_j(x - L_j)] + B_j \exp[-\gamma_j(x - L_j)], \quad (5.10)$$

где $\gamma_j = \sqrt{\beta^2 - k_0^2 \tilde{n}_j^2}$, L_j – координаты границы между j и $j+1$ слоями, A_j и B_j – комплексные коэффициенты, определяемые из граничных условий.

Граничные условия следуют из непрерывности тангенциальной составляющей вектора напряженности электромагнитного поля и его производной вдоль нормали к поверхности. В данном случае они будут выглядеть следующим образом:

$$\begin{aligned} A_j \exp[\gamma_j d_j] + B_j \exp[-\gamma_j d_j] &= A_{j+1} + B_{j+1} \\ A_j \frac{\gamma_j}{\gamma_{j+1}} \exp[-\gamma_j d_j] - B_j \frac{\gamma_j}{\gamma_{j+1}} \exp[\gamma_j d_j] &= A_{j+1} - B_{j+1}, \end{aligned} \quad (5.11)$$

где $d_j \equiv (L_{j+1} - L_j)$ – толщина j -го слоя. Выражения (5.11) можно представить в матричном виде:

$$\begin{bmatrix} A \\ B \end{bmatrix}_{j+1} = T_j \begin{bmatrix} A \\ B \end{bmatrix}_j, \quad (5.12)$$

где
$$T_j = \begin{bmatrix} \left(1 + \frac{\gamma_j}{\gamma_{j+1}}\right) \frac{\exp[\gamma_j d_j]}{2} & \left(1 - \frac{\gamma_j}{\gamma_{j+1}}\right) \frac{\exp[-\gamma_j d_j]}{2} \\ \left(1 - \frac{\gamma_j}{\gamma_{j+1}}\right) \frac{\exp[\gamma_j d_j]}{2} & \left(1 + \frac{\gamma_j}{\gamma_{j+1}}\right) \frac{\exp[-\gamma_j d_j]}{2} \end{bmatrix}.$$

Рекурсивные соотношения для коэффициентов первого и последнего слоев имеют вид:

$$\begin{bmatrix} A \\ B \end{bmatrix}_m = T_{m-1} T_{m-2} \dots T_3 T_2 T_1 \begin{bmatrix} A \\ B \end{bmatrix}_1 = T_{tot} \begin{bmatrix} A \\ B \end{bmatrix}_1 \quad (5.13)$$

Для направляемых мод напряженность электромагнитного поля на бесконечности стремится к нулю $\varepsilon_y(x \rightarrow \pm\infty) \rightarrow 0$. Поэтому $B_1 = 0$, $A_m = 0$.

В результате получаем:

$$\begin{bmatrix} 0 \\ B_m \end{bmatrix} = T_{tot} \begin{bmatrix} A_1 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} t_{11} & t_{12} \\ t_{21} & t_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_1 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (5.14)$$

В итоге граничные условия сводятся к уравнению:

$$t_{11}(\beta) = 0 \quad (5.15).$$

Для решения уравнения (5.15) использовался алгоритм скоростного спуска. Для выбранного начального приближения β_0 вычисляется значение $|t_{11}(\beta_0)|$ и сравнивается со значениями –

$$|t_{11}(\beta_1 = \beta_0 + \Delta\beta_0)|, \quad |t_{11}(\beta_2 = \beta_0 - \Delta\beta_0)|, \quad |t_{11}(\beta_3 = \beta_0 + i\Delta\beta_0)|, \quad |t_{11}(\beta_4 = \beta_0 - i\Delta\beta_0)|$$

Начальная величина шага $\Delta\beta_0$ выбиралась следующим образом: $\Delta\beta_0 = b|t_{11}(\beta_0)|$, где $b = 1 \times 10^{-6}$. Для случая $|t_{11}(\beta_i)| < |t_{11}(\beta_0)|$ осуществлялось присваивание $\beta_1 = \beta_i$, где β_i – аргумент наименьшего значения $|t_{11}(\beta_i)|$ и устанавливался $\Delta\beta_1 = 1.1\Delta\beta_0$. Когда $|t_{11}(\beta_i)| \geq |t_{11}(\beta_0)|$, шаг уменьшался $\Delta\beta_0 = \Delta\beta_0 / 2$, расчеты повторялись и снова сравнивались $|t_{11}(\beta_i)|$ с $|t_{11}(\beta_0)|$. Если условие $|t_{11}(\beta_i)| < |t_{11}(\beta_0)|$ все еще не выполнялось, шаг уменьшался, и это происходило до тех пор, пока не выполнялось условие $\Delta\beta_0 = \varepsilon$, где $\varepsilon = 1 \times 10^{-16}$. С изменением шага находилось $\Delta\beta_1$ и процесс повторяется для отыскания β_2 и т. д., пока не выполнялся критерий $|t_{11}(\beta_i)| < \delta$, где $\delta = 1 \times 10^{-10}$.

По известной величине β , определялись общий коэффициент поглощения (усиления) α и эффективный показатель преломления n_{eff} гетероструктуры, которые имеют вид:

$$\alpha = 2\beta_{im} \quad (5.16)$$

$$n_{\text{eff}} = \frac{\beta_{re}}{k_0}. \quad (5.17)$$

Фактор оптического ограничения определялся по формуле:

$$\Gamma = \frac{\sum_{i=1}^N \int_{x_{ai}}^{x_{bi}} E_y^2(x) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} E_y^2(x) dx}, \quad (5.18)$$

где интегрирование в числителе происходит по координатам квантовых ям.

Фактор оптического ограничения вычислялся для длины волны 300 нм, что соответствует среднему содержанию алюминия в активной области ~40%, для гетероструктур, представленных на рисунке 5.35b. Материал обкладочных слоев содержал 50% алюминия. В расчетах варьировалась общая толщина волновода D . При этом положение квантовых ям в активной области (величины d_a и d_b , $D = d_a + d_b$) выбиралось таким образом, чтобы максимум интенсивности электромагнитного излучения фундаментальной моды приходился на середину активной области с квантовыми ямами, что соответствует максимальному фактору оптического ограничения.

Поскольку согласно предварительным расчетам, увеличение толщины обкладочного слоя более 1200 нм не влияет существенно на положение максимума

фундаментальной моды и на величину фактора оптического ограничения, все последующие расчеты велись для толщины обкладочного слоя 1200 нм.

На рисунке 5.36 представлена зависимость фактора оптического ограничения ТЕ фундаментальной моды в зависимости от ширины волноводного слоя для состава обкладочного слоя $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$. Как видно из рисунка, максимальный фактор оптического ограничения равный 12.9% достигается при общей ширине волновода 95 нм, что соответствует значениям $d_a=70$ нм и $d_b=25$ нм.

На рисунке 5.37 приводятся результаты расчетов значений толщин волновода от активной области до границы с воздухом d_a и от активной области до обкладочного слоя d_b в зависимости от ширины волноводного слоя. Как видно из рисунка при малых толщинах волноводного слоя до 50 нм, значение d_b равно нулю. Это свидетельствует о том, что при таких толщинах волновода максимум фундаментальной ТЕ моды расположен в обкладочном слое. И только при $D>50$ нм, значение d_b начинает увеличиваться с ростом толщины волновода, что соответствует уменьшению угла наклона d_a .

Для обнаружения эффекта влияния состава обкладочного слоя на фактор оптического ограничения, были рассчитаны факторы оптического ограничения ТЕ фундаментальной моды в зависимости от состава обкладочного слоя $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x=0.6-0.7$), которые приводятся на рисунке 5.38. Из этого рисунка следует, что увеличение концентрации алюминия в обкладочном слое приводит к увеличению фактора оптического ограничения и уменьшению оптимального значения ширины волновода.

Таким образом, выполнено математическое моделирование фактора оптического ограничения AlGaN гетероструктур с несимметричным волноводом толщиной 95-70 нм и активной областью состоящей из одной квантовой ямы при концентрации алюминия в обкладочном слое 60-70%, соответственно. В этой конструкции фактор оптического ограничения составляет величину 12.9-15.6% для одной КЯ при концентрации алюминия в обкладочном слое 60-70%, соответственно.

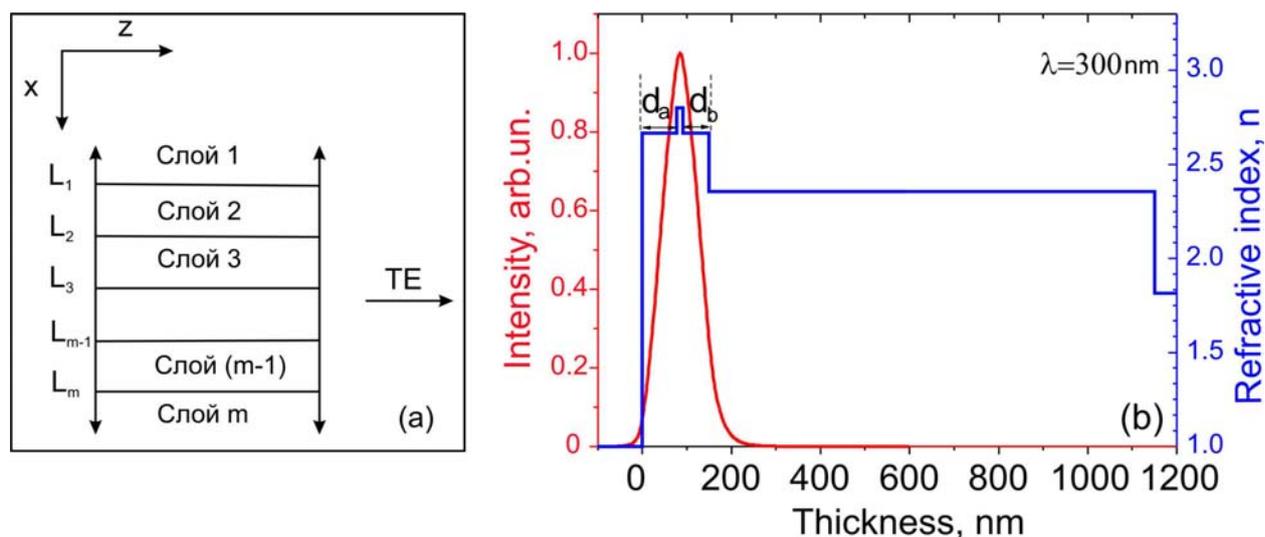


Рисунок 5.35 *a* – Моделировавшаяся многослойная структура, *b* – распределение интенсивности ТЕ фундаментальной моды и показателя преломления типичной моделировавшейся гетероструктуры с активной областью из одной квантовой ямы при толщине обкладочного слоя 1000 нм [33].

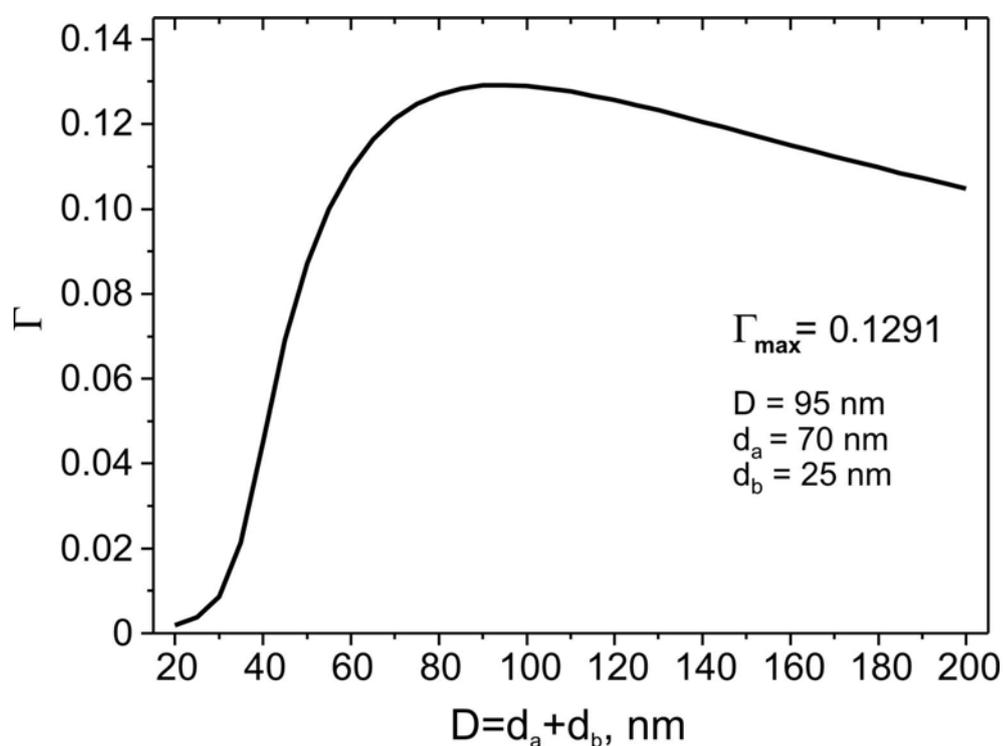


Рисунок 5.36 – Фактор оптического ограничения ТЕ фундаментальной моды в зависимости от ширины волноводного слоя для гетероструктуры с одной квантовой ямой и $\text{Al}_{0.39}\text{Ga}_{0.61}\text{N}/\text{Al}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{N}$ обкладочным слоем $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$. [33].

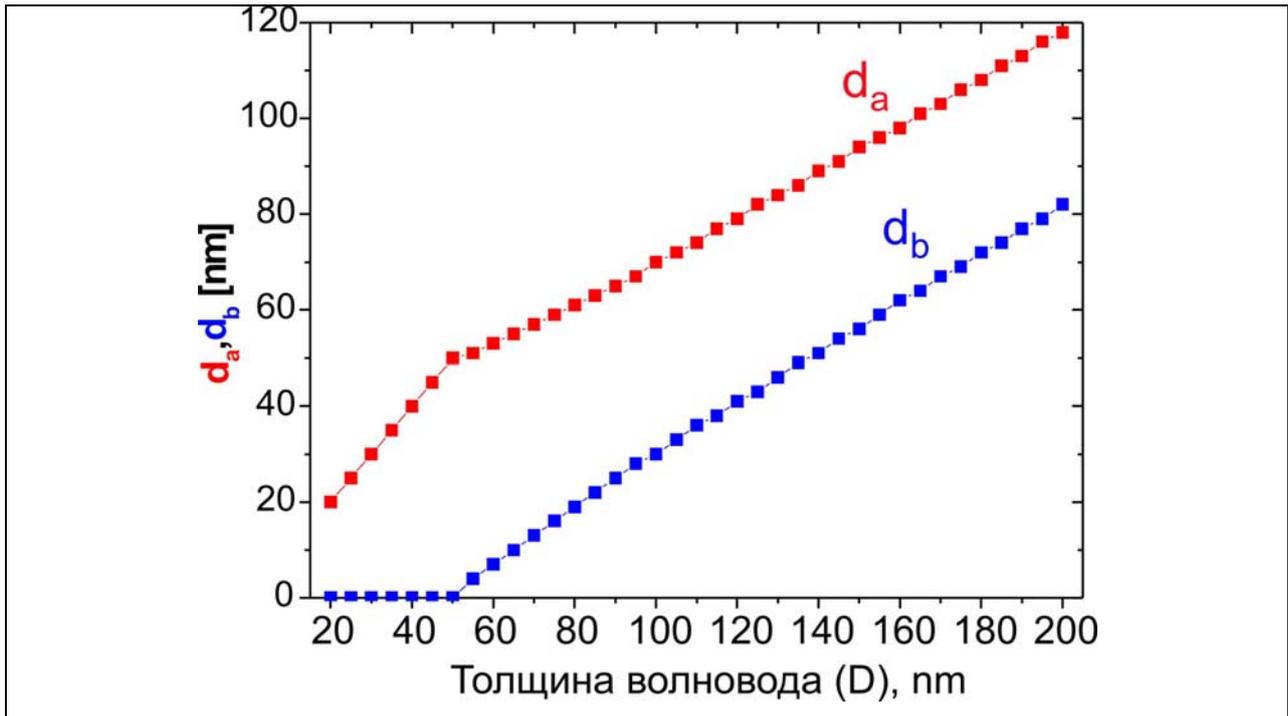


Рисунок 5.37 Оптимальные значения d_a и d_b в зависимости от ширины волноводного слоя для гетероструктур с слоем $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$.

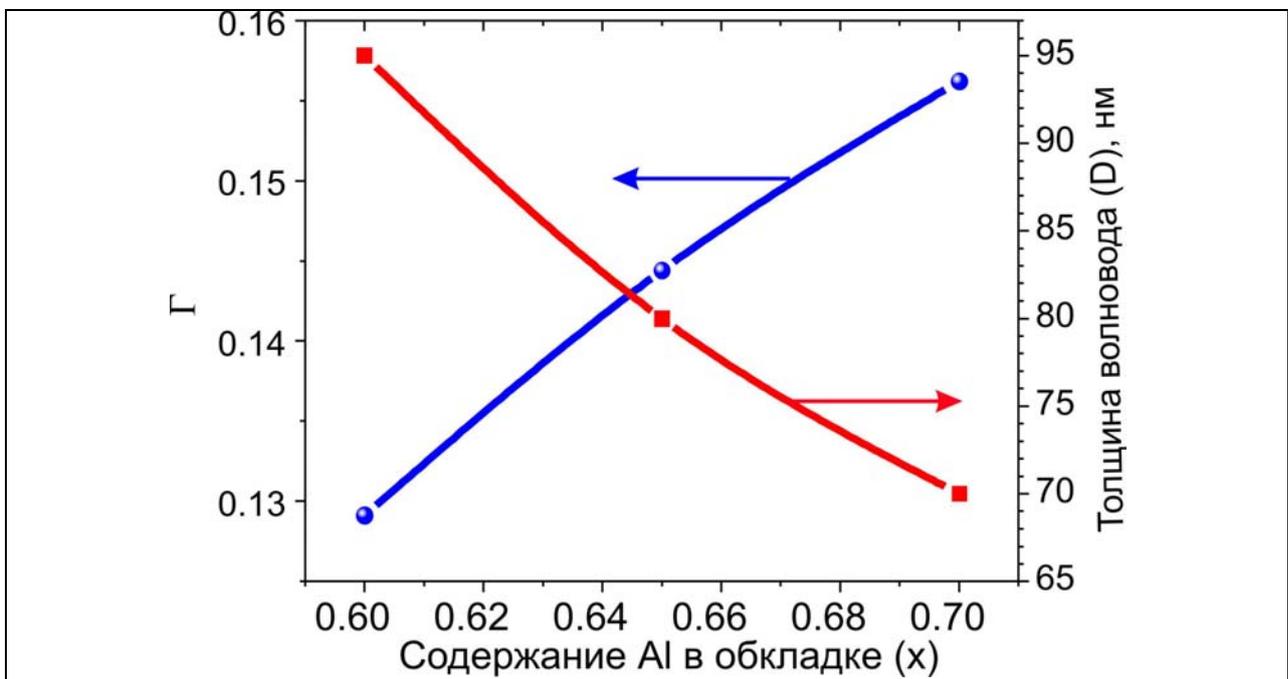


Рисунок 5.38 Фактор оптического ограничения и оптимальная ширина волновода в зависимости от концентрации алюминия в обкладочном слое.

Для полного моделирования лазерных структур необходим учет еще нескольких факторов. Прежде всего необходимо оптимизировать толщину квантовых ям, которая сточки зрения лазерного возбуждения должна быть достаточно широкой, но с другой стороны, ее ширина должна быть достаточно малой, чтобы избежать эффектов, связанных с квантоворазмерным эффектом Штарка. Достаточно малая толщина (~ 3 нм) этих квантовых ям позволяет уменьшить влияние эффектов вызванных пространственным разделением носителей заряда встроенными поляризационными полями на порог и эффективность генерации. Оценка степени влияния этих полей на излучательные рекомбинационные характеристики и однородность возбуждения активной области позволит выбрать дизайн AlGa_xN гетероструктур наиболее подходящий для лазеров с оптической и электронно-лучевой накачкой для глубокого ультрафиолетового диапазона.

В первых неоптимизированных структурах с высокой плотностью прорастающих дислокаций лазерная генерация с длиной волны 300нм, спектр которой приводится на рисунке 5.35, наблюдалась при относительно большой плотности пороговой оптической мощности ~ 12 МВт, что соответствовало порогу оптической прочности нитридного соединения [36]. Поэтому была поставлена задача расчета оптимальной геометрии лазерной структуры. С этой целью были рассчитаны и изготовлены ГС, в которых множественные (3 \times) или одиночная КЯ Al_xGa_{1-x}N(3nm)/Al_yGa_{1-y}N ($x=0.39-0.45$, $x-y=0.1$) располагались в волноводном слое асимметрично с целью наиболее эффективного сбора носителей заряда. Параметры КЯ, волноводного слоя и всей ГС рассчитывались с целью достижения максимального усиления и минимальных потерь для нулевой моды лазерного излучения [33]. На рисунке 5.36 приводится дизайн оптимизированной структуры, в которой максимум напряженности поля находился в области КЯ. Большое внимание в этих структурах уделялось проблеме снижения плотности прорастающих дислокаций, для чего в нее вводились различные упруго напряженные вставки, как было описано в предыдущих параграфах.

В результате была продемонстрирована возможность генерации лазерного излучения с длиной волны $\lambda=303$ нм и пороговой плотностью оптической мощности 0.8 МВт/см², что демонстрируется на рисунке 5.37a,b [33]. Лазерная природа

наблюдаемого эффекта подтверждалась измерениями степени поляризации выходного излучения, которая, как свидетельствует рисунок 5.37с. Результаты данной работы [33] являются одними из лучших в мире и рекордными для лазерных ГС, выращенных на гетероэпитаксиальных подложках с-Al₂O₃ [132*-136*,4*]. Отметим, что данные результаты были получены на структурах с тремя КЯ, сформированными методом СДЭ. В дальнейшем структуры содержали одиночные КЯ и с их помощью было получено стимулированное излучение в УФ-С диапазоне с длиной волны 289 нм при пороговой плотности накачки 1200 Мвт/см² [38,39].

Таким образом, можно утверждать о высоком потенциале МПЭ ПА для развития УФ-оптоэлектроники.

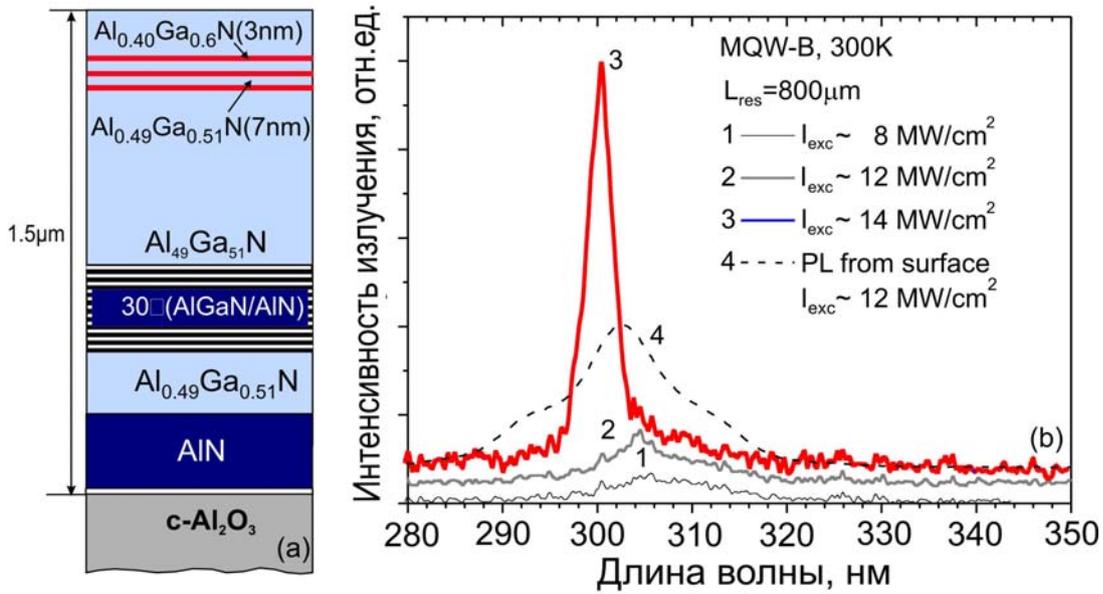


Рисунок 5.35 Схема дизайна AlGaN-гетероструктуры с 3КЯ $\text{Al}_{0.40}\text{Ga}_{0.60}\text{N}/\text{Al}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{N}$, которые использовались для первой демонстрации лазерной генерации с длиной волны 300 нм с помощью оптической накачки с пороговой плотностью мощности 12 мВт/см^2 [36].

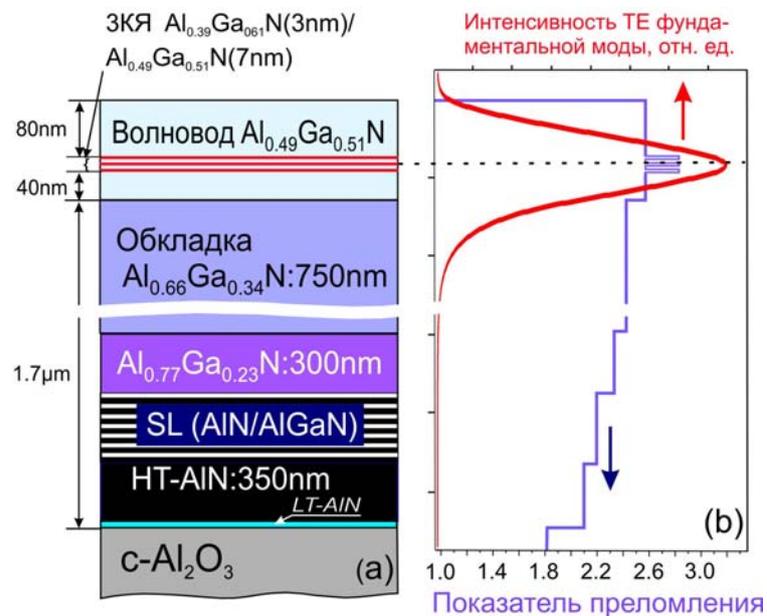


Рисунок 5.36 Схемы дизайна AlGaN-гетероструктуры с 3×КЯ $\text{Al}_{0.39}\text{Ga}_{0.61}\text{N}/\text{Al}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{N}$, которые использовались для получения лазерной генерации с длиной волны 303 нм с помощью оптической накачки с пороговой плотностью мощности 890 кВт/см^2 [33].

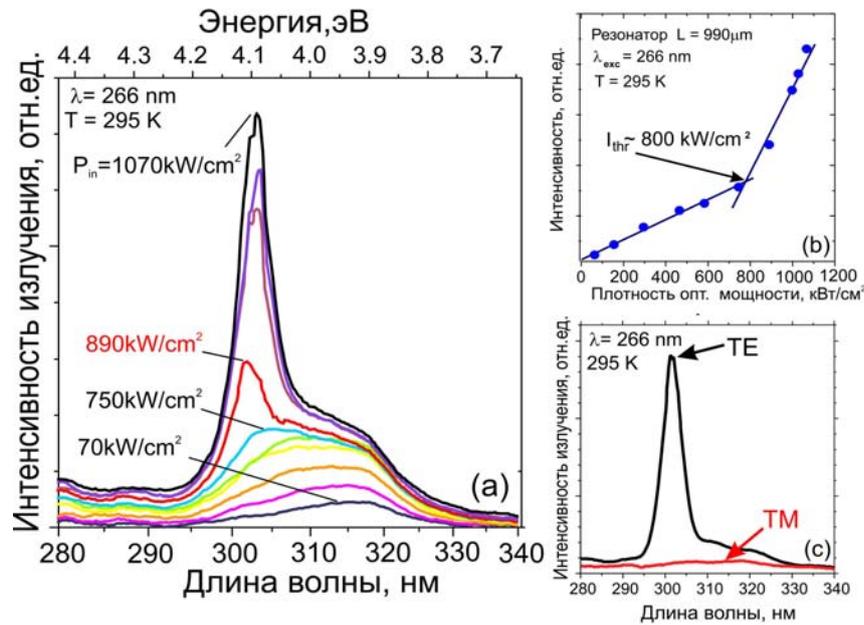


Рисунок 5.37 (a)- Интенсивность излучения структуры $3 \times \text{КЯ}$ $\text{Al}_{0.39}\text{Ga}_{0.61}\text{N}/\text{Al}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{N}$ при оптической накачке выше и ниже пороговой плотности оптической мощности. (b)- Зависимость интенсивности излучения от плотности оптической мощности накачки. (c)- Спектры лазерного излучения для продольной (TE) и поперечной ТМ мод [33]

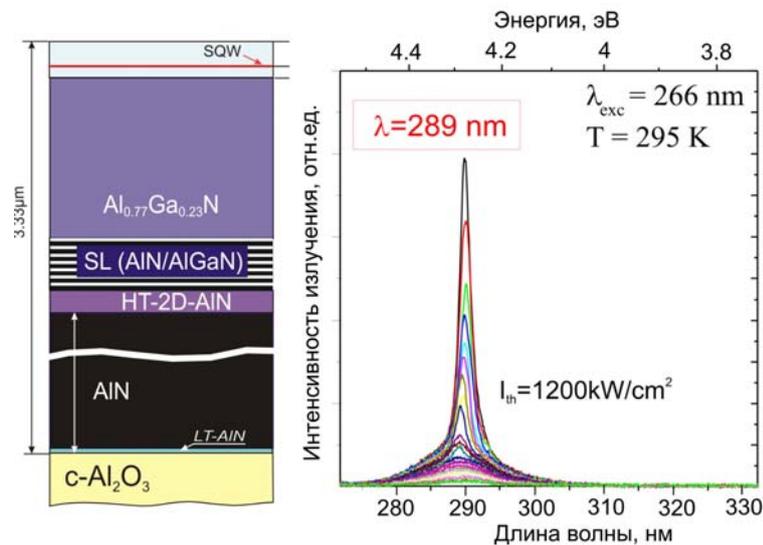


Рисунок 5.38 Схема AlGaN-гетероструктуры с одиночной КЯ $\text{Al}_{0.50}\text{Ga}_{0.50}\text{N}/\text{Al}_{0.60}\text{Ga}_{0.40}\text{N}$, которая демонстрировала стимулированное излучение с длиной волны $\lambda = 289 \text{ nm}$ при оптической накачке с пороговой плотностью мощности $\sim 1200 \text{ кВт/см}^2$ [38].

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. Разработан подход к описанию процессов роста соединений III-N при МПЭ ПА, рассматривающий 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 ≤ 2 нм, 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 (AlGaIn)N с заданными структурными, оптическими и электрофизическими свойствами:

3.1. Определены оптимальные условия проведения начальных стадий гетероэпитаксиального роста на подложках с-Al₂O₃ и GaN-темплейтах, а также предложены различные методы ограничения распространения прорастающих дислокаций в активную область гетероструктур до уровня $< 5 \cdot 10^8$ см⁻².

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

3.3. Исследована МПЭ ПА тройных соединений (InGaAl)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 нанобластей 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 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 n-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 фоточувствительности 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.

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, InGaN-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. Foxon, 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. Kor'ev, Coaxial rf-magnetron nitrogen activator for GaN MBE growth // *Materials Science and Engineering B*, 1999, V.59, P.60-64.
- [9*] R. L. Headrick and S. Kycia A. R. Woll and J. D. Brock, M. V. Ramana Murty, Ion-assisted nucleation and growth of GaN on sapphire 0001 // *Phys.Rev. B*, 1998, V.58, P.4818.
- [10*] V. Kirchner, H. Heinke, U. Birkle, S. Einfeldt, and D. Hommel H. Selke and P. L. Ryder, Ion-induced crystal damage during plasma-assisted MBE growth of GaN layers // *Phys.Rev. B*, 1998, V.58 P.15 749.

- [11*]T.H.Myers, M.R.Millecchia, A.J.Ptak, K.S.Ziemer, C.D. Stinespring, Influence of active nitrogen species on high temperature limitations for (0001) GaN growth by rf plasma assisted molecular beam epitaxy // *J.Vac.Sci.Technol. B* 17(4), 1999, P.1654.
- [12*]E. Iliopoulos, A. Adikimenakis, E. Dimakis, K. Tsagaraki, G. Konstantinidis, A. Georgakilas, Active nitrogen species dependence on radiofrequency plasma source operating parameters and their role in GaN growth // *J. Crystal Growth*, 2005, V.278, P.426–430.
- [13*]J. Osaka, M. Senthil Kumar, H. Toyoda, T. Ishijima, and H. Sugai, T. Mizutani, Role of atomic nitrogen during GaN growth by plasma-assisted molecular beam epitaxy revealed by appearance mass spectrometry // *Appl. Phys. Lett.*, 2007, V.90, P.172114.
- [14*]A. Yoshikawa, K. Xu, Polarity selection process and polarity manipulation of GaN in MOVPE and RF-MBE growth // *Thin Solid Films*, V.412, (2002), P.38–43.
- [15*]F. Widmann, B. Daudin, G. Feuillet, N. Pelekanos, J. L. Rouvière, Improved quality GaN grown by molecular beam epitaxy using In as a surfactant // *Appl. Phys. Lett.*, 1998, V.73, N.18, P.2642.
- [16*]G. Mula, C. Adelman, S. Moehl, J. Oullier, and B. Daudin, Surfactant effect of gallium during molecular-beam epitaxy of GaN on AlN 0001 // *Phys.Rev. B*, 2001, V.64 P.195406.
- [17*]C. Adelman, J. Brault, D. Jalabert, P. Gentile, H. Mariette, Guido Mula, and B. Daudin Dynamically stable gallium surface coverages during plasma-assisted molecular-beam epitaxy of (0001) GaN // *J. Appl. Phys*, 2002, V.91, N12, 9638.
- [18*]E. Monroy, E. Sarigiannidou, F. Fossard, N. Gogneau, E. Bellet-Amalric, J.-L. Rouvière, S. Monnoye H. Mank, B. Daudin Growth kinetics of N-face polarity GaN by plasma-assisted molecular-beam epitaxy // *Appl. Phys. Lett.*, 2004, V.84, N13, P.3684-3686.
- [19*]R. Songmuang, O. Landré and B. Daudin From nucleation to growth of catalyst-free GaN nanowires on thin AlN buffer layer // *Appl. Phys. Lett.*, 2007, V.91, P.251902-251904.
- [20*]A. R. Smith, R. M. Feenstra, D. W. Greve, J. Neugebauer, and J. E. Northrup, Reconstructions of the GaN(0001) Surface // *Phys.Rev.Lett.*, 1997, V. 79, N. 20, P.3934-3937.

- [21*]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.
- [22*]B. Heying, R. Averbeck, 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.
- [23*]G. Koblmüller, R. Averbeck, H. Riechert, P. Pongratz, Direct observation of different equilibrium Ga adlayer coverages and their desorption kinetics on GaN (0001) and (000-1) surfaces // Phys.Rev. B, 2004, V.69 P.035325.
- [24*]G. Koblmüller, J. Brown, R. Averbeck, H. Riechert, P. Pongratz, J. S. Speck Continuous evolution of Ga adlayer coverages during plasma-assisted molecular-beam epitaxy of .0001. GaN // Appl. Phys. Lett., 2005, V.86, P.041908.
- [25*]J S. Brown, G Koblmuller, R Averbeck, H Riechert, J S. Speck Quadrupole mass spectrometry desorption analysis of Ga adsorbate on AlN (0001) // Univ. of California Postprints, 2006 Paper 2141.
- [26*]G. Koblmüller, S. Fernández-Garrido and E. Calleja, J. S. Speck *In situ* investigation of growth modes during plasma-assisted molecular beam epitaxy of (0001) GaN // Appl. Phys. Lett., 2007, V.91, P.161904.
- [27*]M.A.Sanches-Garcia, E.Calleja, E.Monroy, F.J. Sanchez, F.Calle, E.Munoz, R.Beresford, The effect of the III/V ratio and substrate temperature on the morphology and properties of GaN and AlN layers grown by molecular beam epitaxy on Si(111), J. Crystal Growth, 1998, V.183, P.23–30.
- [28*]S. Fernández-Garrido, J. Grandal, E. Calleja, M. A. Sánchez-García, D. López-Romero A growth diagram for plasma-assisted molecular beam epitaxy of GaN nanocolumns on Si(111) // J. Appl. Phys., 2009, V. 106, P. 126102.
- [29*]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.
- [30*]T. Zywietz, J. Neugebauer, M. Scheffler, Adatom diffusion at GaN (0001) and (000-1) surfaces // Appl. Phys. Lett., 1998, V.73, N4, P.487.
- [31*]J. E. Northrup, J. Neugebauer, R. M. Feenstra, A. R. Smith, Structure of GaN(0001): The laterally contracted Ga bilayer model // Phys.Rev. B, 2000, V.61, N15, P.9932-9935.

- [32*]J. Neugebauer, T. Zywietz, M. Scheffler, J. Northrup, Theory of surfaces and interfaces of group III-nitrides // *Appl. Surf. Science*, 2000, V.159–160, P.355–359.
- [33*]C. Kruse, S. Einfeldt, T. Bottcher, D. Hommel, D. Rudloff, J. Christen, Spatially modified layer properties related to the formation of gallium droplets on GaN(0001) surfaces during plasma-assisted molecular-beam epitaxy // *Appl. Phys. Lett.*, 2001, V.78, N24, P.3827.
- [34*]C D Lee, R M Feenstra, A L Rosa, J Neugebauer, J E Northrup, Silicon on GaN(0001) and (000-1) over-bar surfaces // *J. Vacuum Science Technology B*, 2001, V.19, N4, P. 1619-1625
- [35*]S.V. Novikov, A.J. Winser, I. Harrison, C.S. Davis, C.T. Foxon, // *Semicond. Sci. Technol.*, 2001, V.16 P.103.
- [36*]S.V. Novikov, A.J. Winsera, T. Li, R. Champion, I. Harrison, C.T. Foxon, Bismuth a new dopant for GaNfilms grown by molecular beam epitaxy—surfactant effects, formation of GaN_{1-x}Bi_x alloys and co-doping with arsenic // *J. Crystal Growth*, 2003, V.247, P.35–41.
- [37*]Л.В. Гурвич, И.В.Вейц, В.А.Медведев и др., Термодинамические свойства индивиду-дуальных веществ // *Справ.Изд. В 4-х томах, 3-е изд. под ред.В.П.Глушко, М., Наука, 1978-1982.*
- [38*]I. N. Przhevalskii, S. Yu. Karpov, Yu. N. Makarov, Thermodynamic properties of group-III nitrides and related species // *MRS Internet J. Nitride Semicond.* (1998), Res. 3, P.30.
- [39*]Z. A. Munir, A. W. Searcy, Activation energy for the sublimation of gallium nitride // *J. Chem. Phys.*, 1965, 42, P.4223.
- [40*]L.H. Dreger, V.V. Dadape, J.L. Margrave, Sublimation and decomposition of AlN // *J. Phys. Chem.*, 1962, V.66, P.1556-1559.
- [41*]A. Koukitu, 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*, 2001, V.13, P.6907–6934.
- [42*]S.C. Jain, M.Willander, J. Narayan, R. Van Overstraeten, III–nitrides: Growth, characterization, and properties // *J. Appl. Phys.*, 2000, V. 87, P. 965-1006.

- [43*]H. Morkoc, Handbook of Nitride Semiconductors and Devices, Vol. 2: Materials Properties, Physics and Growth, Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim, 2008.
- [44*]J. D. Acord, I. C. Manning, X. Weng, D. W. Snyder, J.M. Redwing *In situ* measurement of stress generation arising from dislocation inclination in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}:\text{Si}$ thin films // *Appl. Phys. Lett.*, 2008, V.93, N24, P.111910.
- [45*]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.
- [46*]M Kneissl, T Kolbe, C Chua, V Kueller, N Lobo, J Stellmach, A Knauer, H Rodriguez, S Einfeldt, Z Yang, N M Johnson and MWeyers, Advances in group III-nitride-based deep UV light-emitting diode technology // *Semicond. Sci. Technol.*, 2011, V.26, P.014036.
- [47*]D. Holec, Y. Zhang, D. V. Sridhara Rao, M. J. Kappers, C. McAleese, C. J. Humphreys, Equilibrium critical thickness for misfit dislocations in III-nitrides // *J. Appl. Phys.*, 2008, V.104, P.123514.
- [48*]J. W. Matthews and A. E. Blakeslee, Defects in epitaxial multilayers // *J. Cryst. Growth*, 1974, V.27, P.118.
- [49*]R. People, J.C. Bean, Calculation of critical layer thickness versus lattice mismatch for $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ strained layer heterostructures // *Appl. Phys. Lett.*, 1985, V.47, P.322.
- [50*]E. Bellet-Amalric, C. Adelman, E. Sarigiannidou, J. L. Rouvie`re, G. Feuillet, E. Monroy, B. Daudin, Plastic strain relaxation of nitride heterostructures // *J. Appl. Phys.*, 2004, V.95, N3, P.1127-1133.
- [51*]J. Cui, A. Sun, M. Reshichkov, F. Yun, A. Baski, H. Morkoç, Preparation of Sapphire for High Quality III-Nitride Growth // *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* 5, 7 (2000).
- [52*]X.Q. Shen, M. Shimizu, T. Yamamoto, Y. Honda, H. Okumura, Characterizations of GaN films and GaN/AlN super-lattice structures grown on vicinal sapphire (0001) substrates by RF-MBE, *J. Crystal Growth* // 2005, V.278, P.378–382.
- [53*]G. Namkoong, W. Alan Doolittle, A. S. Brown, M. Losurdo, P. Capezzuto, G. Bruno, Role of sapphire nitridation temperature on GaN growth by plasma-assisted molecular beam epitaxy: Part I. Impact of the nitridation chemistry on material characteristics // *J. Appl. Phys.*, 2002, V.91, N4, P.2409-2507.

- [54*]K.Kusakabe, A.Kikuchi, K.Kishino, Characterization of overgrown GaN layer on Nano-columns grown by RF-Molecular beam epitaxy // *Jpn. J.ApplPhys.*, 2001, V.40, Part II, N3, L.192.
- [55*]D. Huang, M. A. Reshchikov, F. Yun, T. King, A. A. Baski, and H. Morkoc, Defect reduction with quantum dots in GaN grown on sapphire substrates by molecular beam epitaxy // *Appl. Phys. Lett.*, 2002, V. 80, N2, P. 216.
- [56*]E. Feltin, B. Beaumont, M. Lau'gt, P. de Mierry, P. Venne'gue', H. Lahre'che, M. Leroux, P. Gibart, Stress control in GaN grown on silicon „(111)... by metalorganic vapor phase epitaxy // *Appl. Phys. Lett.*, 2001, V. 79, N12, P.3230.
- [57*]Z. Wu, K. Nonaka, Y. Kawai, T. Asai, F. A. Ponce, C. Chen, M. Iwaya, S. Kamiyama, H. Amano, I. Akasaki, Strain Relaxation Mechanisms in AlGa_N Epitaxy on AlN Templates // *Applied Physics Express*, 2010, V.3, 111003.
- [58*]J. P. Zhang, H. M. Wang, M. E. Gaevski, C.Q. Chen, Q. Fareed, J. W. Yang, G. Simin, M. Asif Khan, Crack-free thick AlGa_N grown on sapphire using AlN/AlGa_N superlattices for strain management // *Appl. Phys. Lett.*, 2002, V. 80, N19, P.3542.
- [59*]H. Jiang, T. Egawa, M. Hao, Y. Liu, Reduction of threading dislocations in AlGa_N layers grown on AlN/sapphire templates using high-temperature GaN interlayer // *Appl. Phys. Lett.*, 2005, V.87, P.241911.
- [60*]H. Chen, R. M. Feenstra, J. E. Northrup, T. Zywietz, J. Neugebauer, Spontaneous Formation of Indium-Rich Nanostructures on InGa_N(0001) Surfaces // *Phys.Rev.Lett.*, 2000, V.85, N9, P/1902.
- [61*]H. Chen, R. M. Feenstra, J. E. Northrup, T. Zywietz and J. Neugebauer, J. D.W.Greve, Surface structures and growth kinetics of InGa_N.0001. grown by molecular beam epitaxy // *J. Vac. Sci. Technol. B*, 2000, V.18, N4, P.2284-2289.
- [62*]H. Chen, R. M. Feenstra, J. Northrup, Jörg Neugebauer, D. W. Greve, Indium incorporation and surface segregation during InGa_N growth by molecular beam epitaxy: experiment and theory // *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.*, 2001, V.6, 11.
- [63*]R. Averbeck, H. Riechert, Quantitative Model for the MBE-Growth of Ternary Nitrides // *phys. stat. sol. (a)*, 1999, V.176, P.301.
- [64*]F. B. Naranjo, M. A. Sa'nchez-García, F. Calle, E. Calleja, B. Jenichen, K. H. Ploog, Strong localization in InGa_N layers with high In content grown by molecular-beam epitaxy // *Appl. Phys. Lett.*, 2002, V.80, N2, P.231.

- [65*]T. Bottcher, S. Einfeldt, V. Kirchner, S. Figge, H. Heinke, D. Hommel, H. Selke, P. L. Ryder, Incorporation of indium during molecular beam epitaxy of InGaN // *Appl. Phys. Lett.*, 1998, V.73, P.3232.
- [66*]C. Adelman, R. Langer, G. Feuillet, B. Daudin, Indium incorporation during the growth of InGaN by molecular-beam epitaxy studied by reflection high-energy electron diffraction intensity oscillations // *Appl. Phys. Lett.*, 1999, V.75, N22, P.3518.
- [67*]O. Ambacher, Growth and applications of Group III-nitrides // *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1998, V.31, P.2653–2710.
- [68*]D.F. Storm, Incorporation kinetics of indium and gallium in indium gallium nitride: A phenomenological model, // *J. Appl. Phys.*, 2001, V. 89, N4, P. 2452.
- [69*]M. L. O’Steen, F. Fedler, R. J. Hauenstein, Effect of substrate temperature and V/III flux ratio on In incorporation for InGaN/GaN heterostructures grown by plasma-assisted molecular-beam epitaxy // *Appl. Phys. Lett.*, 1999, V.75, 2280.
- [70*]Y. Li, A. Koukitsu, H. Seki, Thermodynamic analysis of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ growth conditions in molecular beam epitaxy // *J. Appl. Phys.*, 2000, V.88, N1, P.581.
- [71*]K.P. O’Donnell, I. Fernandez-Torrente, P.R. Edwards, R.W. Martin, The composition dependence of the $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ bandgap // *J. Crystal Growth*, 2004, V. 269 P.100–105.
- [72*]R.W. Martin, P.R. Edwards, K.P. O’Donnell, E.G. Mackay, I.M. Watson, Microcomposition and Luminescence of InGaN Emitters // *phys. stat. sol. (a)*, 2002, V.192, P.117.
- [73*]S. Pereira, M. R. Correia and E. Pereira, K. P. O’Donnell, E. Alves, A. D. Sequeira, and N. Franco, Interpretation of double x-ray diffraction peaks from InGaN layers // *Appl. Phys. Lett.*, 2001, V.79, N10, P.1432.
- [74*]S. Pereira, M. R. Correia, E. Pereira, K. P. O’Donnell, E. Alves, A. D. Sequeira, and N. Franco, M. Watson, C. J. Deatcher, Strain and composition distributions in wurtzite InGaN/GaN layers extracted from x-ray reciprocal space mapping // *Appl. Phys. Lett.*, 2002, V.80, N21 2002, P.3913.
- [75*]J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. W. Ager III, E. E. Haller, Hai Lu and William J. Schaff Small band gap bowing in $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ alloys // *Appl. Phys. Lett.*, 2002, V.80, N25, P.4741.
- [76*]V. Kachkanov, K. P. O’Donnell, R. W. Martin, J. F. W. Mosselmanns, S. Pereira, Local structure of luminescent InGaN alloys // *Appl. Phys. Lett.*, 2006, V.96, N21, P.101908.

- [77*]H. Lei, J. Chen, P. Ruterana, Role of c -screw dislocations on indium segregation in InGaN and InAlN alloys // *Appl. Phys. Lett.*, 2010, V.96, P.161901.
- [78*]S.F. Chichibu, A. Uedono, T. Onuma, B. A. Haskell, A. Chakraborty, T.Koyama, P. T. Fini, S. Keller, S.P. DenBaars, J. S. Speck, U. K. Mishra, S. Nakamura, S. Yamaguchi, S. Kamiyama, H. Amano, I. Akasaki, J.Han, A. Sota, Origin of defect-insensitive emission probability in In-containing (Al,In,Ga)N alloy // *Nature materials*, 2006, V. 5, N10, P.810.
- [79*]J. Kim, K. Samiee, J. O. White, J.-M. Myoung, K. Kim, Near-field photoluminescence spectroscopy of InGaN films grown by molecular-beam epitaxy // *Appl. Phys. Lett.*, 2002, V.80, N4.
- [80*]L.V. Stebounova, Y.E. Romanyuk, D.Chen, S.R. Leone, Imaging of InGaN inhomogeneities using visible apertureless near-field scanning optical microscope // *J. Appl. Phys.*, 2007, V.101, P.124306.
- [81*]E. Lioudakis, A. Othonosa, E. Dimakis, E. Iliopoulos, A. Georgakilas, Ultrafast carrier dynamics in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (0001) epilayers: Effects of high fluence excitation // *Appl. Phys. Lett.*, 2006, V.88, P.121128.
- [82*] X.Q. Shen, T. Ide, M. Shimizu, H. Okumura, Growth and characterizations of InGaN on N- and Ga- polarity GaN grown by plasma-assisted molecular-beam epitaxy // *J. Cryst. Growth*, 2002, V.237–239, P.1148–1152.
- [83*]H.J. Kim, Y. Shin, S-Y. Kwon, H.J. Kim, S. Choi, S. Hong, C.S. Kim, J.-W. Yoon, H. Cheong, E. Yoon, Compositional analysis of In-rich InGaN layers grown on GaN templates by metalorganic chemical vapor deposition // *J. Cryst. Growth*, 2008, V.310, P.3004– 3008.
- [84*]I. Ho, G.B. Stringfellow, Solid phase immiscibility in GaInN // *Appl. Phys. Lett.*, 1996, V.69, P.2701-2703 (1996).
- [85*]S. Yu. Karpov, Suppression of phase separation in InGaN due to elastic strain // *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.*, 1998, V.3, 16.
- [86*]R. Singh, D. Doppalapudis, T.D. Moustakas, L.T. Romano, Phase separation in InGaN thick films and formation of InGaN/GaN double heterostructures in the entire alloy composition // *Appl. Phys. Lett.*, 1997, V.70, N9, P.1089.
- [87*]E. Iliopoulos, A. Georgakilas, E. Dimakis, A. Adikimenakis, K. Tsagaraki, M. Androulidaki, N.T. Pelekanos, InGaN(0001) alloys grown in the entire composition

- range by plasma assisted molecular beam epitaxy // *phys. stat. sol. (a)*, 2006, V.203, N 1, P.102–105.
- [88*]D. Doppalapudi, S. N. Basu, K. F. Ludwig, Jr., T. D. Moustakas, Phase separation and ordering in InGaN alloys grown by molecular beam epitaxy // 1998, *J.Appl.Phys.*, V.84, N3, P.1389.
- [89*]A. Krost, J. Blasing, H. Protzmann, M. Lnenburger, M. Heuken, Indium nanowires in thick (InGaN) layers as determined by x-ray analysis // *Appl. Phys. Lett.*, 2000, V.76, P.1395.
- [90*]X.L. Zhu, L.W. Guo, B. H. Ge, M.Z. Peng, N.S. Yu, J.F. Yan, J. Zhang, H.Q. Jia, H. Chen, J.M. Zhou, Observation of metallic indium clusters in thick InGaN layer grown by metal organic chemical vapor deposition // *Appl. Phys. Lett.*, 2007, V.91, P.172110.
- [91*]B. Van Daele, G. Van Tendeloo, K. Jacobs, I. Moerman, M.R. Leys, Formation of metallic In in InGaN/GaN multiquantum wells // *Appl. Phys. Lett.*, 2004, V.85, P.4379.
- [92*]S.Yoshida, S.Mizawa, S.Gonda, Properties of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ films prepared by reactive molecular beam epitaxy // 1982, *J.Appl.Phys.*, V.53, N10, P.6844.
- [93*]D. Korakakis, K. F. Ludwig, Jr., T. D. Moustakas, Long range order in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ films grown by molecular beam epitaxy // 1997, *Appl. Phys. Lett.* V.71, N1, 72.
- [94*]H. Angerer, D. Brunner, F. Freudenberg, O. Ambacher, M. Stutzmann, R. Hopler, T. Metzger, E. Born, G. Dollinger, A. Bergmaier, S. Karsch, H.-J. Korner, Determination of the Al mole fraction and the band gap bowing of epitaxial $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ films // *Appl. Phys. Lett.*, 1997, V.71 N11, P.1504.
- [95*]J. R. Jenny, J. E. Van Nostrand, R. Kaspi, The effect of Al on Ga desorption during gas source-molecular beam epitaxial growth of AlGaIn // *Appl. Phys. Lett.*, V.72, N1, 1998.
- [96*]M. Holtz, T. Prokofyeva, M. Seon, K. Copeland, J. Vanbuskirk, S. Williams, S. A. Nikishin, V. Tretyakov, H. Temkin, Composition dependence of the optical phonon energies in hexagonal $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ // *J. Appl. Phys.*, 2001, V.89, N.12, 7977.
- [97*]E. Iliopoulos, T.D. Moustakas, Growth kinetics of AlGaIn films by plasma-assisted molecular-beam epitaxy // *Appl. Phys. Lett.*, 2002, V. 81, P. 295.
- [98*]E. Monroy, B. Daudin, E. Bellet-Amalric, N. Gogneau, and D. Jalabert, F. Enjalbert, J. Brault, and J. Barjon, Le Si Dang, Surfactant effect of In for AlGaIn growth by plasma-assisted molecular beam epitaxy // *J. Appl. Phys.*, 2003, V.93, N.3, P.1550.

- [99*] M. Gao, Y. Lin, S.T. Bradley, S.A. Ringel, J. Hwang, W.J. Schaff, L.J. Brillson
Spontaneous compositional superlattice and band-gap reduction in Si-doped $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$
epilayers // *Appl. Phys. Lett.*, 2005, V.87, P.191906.
- [100*] Venezuela, J. Tersoff, J.A. Floro, E. Chason, D.M. Follstaedt, F. Liu, M. G. Lagally,
Self-organized growth of alloy superlattices // *Nature*, 1999, London, V.397, P.678.
- [101*] J.E. Northrup, L.T. Roman, J. Neugebauer, Surface energetics, pit formation, and
chemical ordering in InGaN alloys // *Appl. Phys. Lett.*, 1999, V.74, P.2319.
- [102*] V. Yu. Davydov, I. N. Goncharuk, A. N. Smirnov, A. E. Nikolaev, W. V. Lundin, A.
S. Usikov, A. A. Klochikhin, J. Aderhold, J. Graul, and O. Semchinova, H. Harima,
Composition dependence of optical phonon energies and Raman line broadening in
hexagonal $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys // *Phys. Rev. B*, 2002, V.65, P.125203.
- [103*] C.J. Collins, A.V. Sampath, G.A. Garrett, W.L. Sarney, H. Shen, M. Wraback, A. Yu.
Nikiforov, G.S. Cargill III, V. Dierolf, Enhanced room-temperature luminescence
efficiency through carrier localization in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys // *Appl. Phys. Lett.* 2005, V.86,
P.031916.
- [104*] V. Fellmann, P. Jaffrennou, D.S. Gao, B. Gayral, K. Lorenz, E. Alves, B. Daudin
Ternary AlGaIn Alloys with High Al Content and Enhanced Compositional
Homogeneity Grown by Plasma-Assisted Molecular Beam Epitaxy // *Jap. J. Appl.
Phys.*, 2011, V.50, P.031001
- [105*] О.Л. Колесник, В.Г. Сидоров, Е.Б. Соколов, Ю.П. Соловьев, Электрофизические
свойства твердых растворов GaN-AlN // Сб.: Проблемы физики и технологии
полупроводников, Ленинград, 1980, С.358-363.
- [106*] J. Simon, V. Protasenko, C. Lian, H. Xing, D. Jena, Polarization-Induced Hole
Doping in Wide-Band-Gap Uniaxial Semiconductor Heterostructures // *Science*, 2010,
V.327, N1, P.60.
- [107*] O. Mayrock, H.-J. Wunsche, F. Henneberger Polarization charge screening and
indium surface segregation in (In,GaN)/GaN single and multiple quantum wells // *Phys.
Rev. B*, 2000, V.62, N24, P.16870.
- [108*] P. Waltereit, O. Brandt, K. H. Ploog, M. A. Tagliente, L. Tapfer, In surface
segregation during growth of InGaIn/GaN multiple quantum wells by plasma-assisted
molecular beam epitaxy // *Phys. Rev. B*, 2002, V.66, N16, P.165322.

- [109*] V. Potin, E. Hahn, A. Rosenauer, D. Gerthsen, B. Kuhn, F. Scholz, A. Dussaigne, B. Damilano, N. Grandjean, Comparison of the In distribution in InGaN/GaN quantum well structures grown by molecular beam epitaxy and metalorganic vapor phase epitaxy // J. Crystal Growth, 2004, V.262, P.145–150.
- [110*] P. Ruterana, S. Kret, A. Vivet, G. Maciejewski and P. Dluzewski Composition fluctuation in InGaN quantum wells made from molecular beam or metalorganic vapor phase epitaxial layers // J.Appl. Phys., 2002, V.91, P.8979.
- [111*] S. Haffouz, H. Tang, and J.A. Bardwell, P. Lefebvre, T. Bretagnon, T. Riemann and J. Christen, Strong potential profile fluctuations and effective localization process in InGaN/GaN multiple quantum wells grown on {10-1m} faceted surface GaN template // J.Appl. Phys.,2006, V.100, P.013528.
- [112*] C.H. Chiu, S.Y. Kuo, M. H. Lo, C.C. Ke, T.C. Wang, Y.T. Lee, H.C. Kuo,T.C. Lu, S.C. Wang, Optical properties of *a*-plane InGaN/GaN multiple quantum wells on *r*-plane sapphire substrates with different indium compositions // J.Appl. Phys.,2009, V.105, P.063105.
- [113*] O. Brandt, Y. J. Sun, H.-P. Schonherr, K. H. Ploog, P. Waltereit, S.-H. Lim, J. S. Speck, Improved synthesis of .In,Ga.N/GaN multiple quantum wells by plasma-assisted molecular-beam epitaxy // Appl. Phys. Lett. 2003, V.83, P.90.
- [114*] P. Waltereit, H. Sato, C. Poblenz, D. S. Green, J. S. Brown, M. McLaurin, T. Katona, S. P. DenBaars, J. S. Speck, J.-H. Liang, M. Kato, H. Tamura, S. Omori, and C. Funaoka Blue GaN-based light-emitting diodes grown by molecular-beam epitaxy with external quantum efficiency greater than 1.5% // Appl. Phys. Lett. 2004, V.84, N15, P.2748.
- [115*] 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 InGaN laser diodes made by plasma-assisted molecular-beam epitaxy // Appl. Phys. Let, (2006), V. 88, P.221108.
- [116*] K. Kishino, A. Kikuchi, H. Sekiguchi, S. Ishizaw, InGaN/GaN 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).
- [117*] H.-W. Lin, Yu-J. Lu, H.-Y. Chen, H.-M. Lee, S. Gwo, InGaN/GaN nanorod array white light-emitting diode // Appl.Phys. Lett., 2010, V.97, N.7, P. 073101.

- [118*] T. Xu, A.Yu Nikiforov, R. France, C. Thomidis, A. Williams, T.D. Moustakas, Blue-green-red LEDs based on InGaN quantum dots grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy // *phys. stat. sol. (a)*, 2007, V.204, No. 6, P.2098–2102.
- [119*] Б.А. Борисов, С.Н. Никишин, В.В.Курятков, В.И. Кучинский, М. Holtz, Н. Temkin, Повышенная излучательная рекомбинация в квантовых ямах, выращенных методом молекулярно-пучковой эпитаксии // *ФТП*, 2006, В.40, №4, С.460-463.
- [120*] H. Teisseyre, C. Skierbiszewski, B. Łuczniak, G. Kamler, A. Feduniewicz, M. Siekacz, T. Suski, P. Perlin, I. Grzegory, S. Porowski, Free and bound excitons in GaN/AlGaN homoepitaxial quantum wells grown on bulk GaN substrate along the nonpolar [11-20] direction // *Appl. Phys. Lett.*, 2005, V.86, P.162112.
- [121*] K.B. Nam, J.Li, M.L. Nakarmi, J.Y. Lin, H.X. Jiang, Unique optical properties of AlGaIn alloys and related ultraviolet emitters, *Appl. Phys. Lett.*, 2004, V.84, P.5264.
- [122*] M.C. Wagener, G.R. James, F.Omne`s, Intrinsic compensation of silicon-doped AlGaIn // *Appl. Phys. Lett.*, 2003, V.83, N.20, P. 4193.λ
- [123*] 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.
- [124*] M. S. Shur, R. Gaska, III-Nitride Based Deep Ultraviolet Light Sources // *Gallium Nitride Materials and Devices III*, ed. by Hadis Morkoç, Cole W. Litton, Jen-Inn Chyi, Yasushi Nanishi, Euijoon Yoon, *Proc. of SPIE Vol. , 2008, 6894, 689419.*
- [125*] 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.
- [126*] S. Hwang, D. Morgan, A. Kesler, M. Lachab, B. Zhang, A. Heidari, H. Nazir, I. Ahmad, J. Dion, Q. Fareed, V. Adivarahan, M. Islam, M.A. Khan 276nm Substrate-Free Flip-Chip AlGaIn Light-Emitting Diodes // *Applied Physics Express*, 2011, V.4, P.032102.
- [127*] A. Pinos, S. Marcinkevicius, M. S. Shur High current-induced degradation of AlGaIn ultraviolet light emitting diodes, *J. Appl.Phys.*, 2011, V.109, P.103108.
- [128*] 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.

- [129*] A.V. Sampath, G.A. Garrett, C.J. Collins, W.L. Sarney, E.D. Readinger, P.G. Newman, H. Shen, M. Wraback, Growth of AlGa_N Alloys Exhibiting Enhanced Luminescence Efficiency // *J. Electron. Mater.*, 2006, V. 35, N. 4.
- [130*] A. Bhattachary, T.D. Moustakas, Lin Zhou, D.J. Smith, W. Hug, Deep ultraviolet emitting AlGa_N quantum wells with high internal quantum efficiency // *Appl. Phys. Lett.*, 2009, V. 94, P. 181907.
- [131*] Y. Liao, C. Thomidis, C.-K. Kao, T. D. Moustakas, AlGa_N based deep ultraviolet light emitting diodes with high internal quantum efficiency grown by molecular beam epitaxy // *Appl. Phys. Lett.*, 2011, V. 98, P. 081110.
- [132*] H. Amano, A. Miyazaki, K. Iida, T. Kawashima, M. Iwaya, S. Kamiyama, I. Akasaki, R. Liu, A. Bell, F. A. Ponce, S. Sahonta, D. Cherns Defect and stress control of AlGa_N for fabrication of high performance UV light emitters *phys. stat. sol. (a)* 201, No. 12, 2679–2685 (2004).
- [133*] H. Yoshida, Y. Yamashita, M. Kuwabara, H. Kan, Appl. Demonstration of an ultraviolet 336 nm AlGa_N multiple-quantum-well laser diode // *Appl. Phys. Lett.*, 2008, V. 93, P. 241106.
- [134*] T. Takano, Y. Narita, A. Horiuchi, H. Kawanishi, Room-temperature deep-ultraviolet lasing at 241.5 nm of AlGa_N multiple-quantum-well laser // *Appl. Phys. Lett.*, 2004, V 84, P. 3567.
- [135*] M. Kneissl, Z. Yang, M. Teepe, C. Knollenberg, O. Schmidt, P. Kiesel, N. M. Johnson, S. Schujman, L. J. Schowalter, Ultraviolet semiconductor laser diodes on bulk AlN // *J. Appl. Phys.* 2007, V.101, P.123103.
- [136*] T. Wunderer, C.L. Chua, Z. Yang, J.E. Northrup, N.M. Johnson, G.A. Garret, H. Shen, M. Wraback, Pseudomorphically grown UV-C photo-pumped lasers on bulk AlN substrates. *Appl. Phys. Express.*, 2011; V.4; P.092101.
- [137*] J. R. Grandusky, S.R. Gibb, M. C. Mendrick, L. J. Schowalter, Properties of Mid-Ultraviolet Light Emitting Diodes Fabricated from Pseudomorphic Layers on Bulk Aluminum Nitride Substrates // *Appl. Phys. Express*, 2010, V.3, P.072103.
- [138*] N. Watanabe, T. Kimoto, J. Suda, The temperature dependence of the refractive indices of GaN and AlN from room temperature up to 515 °C // *J. Appl. Phys.*, 2008, V. 104, P. 106101.
- [139*] Л.Н. Розанов, Вакуумная техника // М., Высшая школа 1990. 340 с.

- [140*] А.И. Пипко, В.Я. Плисковский, Е.А. Печко, Конструирование и расчет вакуумных систем // М., Энергия 1970. 504 с.
- [141*] C.Wagner, W.Schottky, Theory of controlled mixed phases // Z.Phys.Chem., 1931, V.11, P.163.
- [142*] F.A.Kroger, H.J. Vink, Solid State Physics, V.3, ed.by F.Seitz and D.Turnbull (Academic, New York 1956), P.307. см. также: Ф.Крёгер, Химия несовершенных кристаллов // М.: Мир, 1969, 654.
- [143*] E.Bauer, Phänomenologische theorie der Kristallabscheidung an Oberflächen I // Z.Kristallogr., 1958, V.110, P.372-394.
- [144*] R.Heckingbottom, C.J.Todd, G.J.Davies, The interplay of thermodynamics and kinetics in molecular beam epitaxy of doped gallium arsenide // J.Electrochem.Soc., 1980, V.127, P.444-450.
- [145*] H.Seki, A.Koukitu, Thermodynamic analysis of molecular beam epitaxy of III-V semiconductors // J.Cryst.Growth, 1986, V.78, P.342-352.
- [146*] S.V.Ivanov, P.S. Kop'ev, N.N.Ledentsov, Thermodynamic analysis of segregation effects in MBE of AIII-BV compounds // J.Cryst.Growth, 1991, V.111, P.151-161.
- [147*] P. Kratzer, E. Penev, M. Scheffler, First-principles studies of kinetics in epitaxial growth of III-V semiconductors // Appl. Phys. A, 2002, V.75, P.79-88.
- [148*] S.V. Ivanov, S.V. Sorokin, I.L. Krestnikov, N.N. Faleev, B.Ya. Ber, I.V. Sedova, P.S. Kop'ev, Interplay of kinetics and thermodynamics in molecular beam epitaxy of (Mg,Zn,Cd)(S,Se) // J. Cryst. Growth, 1998, v. 184/185, pp. 70-74.
- [149*] A.Y.Cho, Morphology of epitaxial growth of GaAs by a molecular beam method: The observation of surface structures // J.Appl.Phys., 1970, V.41, P.782-786.
- [150*] M.A.Paisley, Z.Sitar, J.B. Posthill, R.F.Davis, Growth of cubic phase gallium nitride by modified molecular beam epitaxy // J.Vac.Sci.Technol. A, 1989, V.7, P.701.
- [151*] Д.И. Словецкий, Механизмы химических реакций в плазме // М.: Наука, 1980, с.310.
- [152*] Э. Зенгуил, Физика поверхности, пер.с англ.// М.: Мир, 1990, 536с.
- [153*] N. Newman, The energetics of the GaN MBE reaction: a case study of meta-stable growth // J. Crystall Growth, 1997, v.178, pp.102-112.

- [154*] V A Grant, R P Campion, C T Foxon, W Lu, S Chao, E C Larkins, Optimization of RF plasma sources for the MBE growth of nitride and dilute nitride semiconductor material // *Semicond. Sci. Technol.*, 2007, V.22, P.15–19.
- [155*] А.А. Табачник, Б.Р. Шуб, Гетерогенная релаксация электронно-возбужденного азота на поверхности кварца // *Хим.Физика*, 1983, Вып.9, сс.1242-1246.
- [156*] S.F. Adams, T.A. Miller, Surface and volume loss of atomic nitrogen in a parallel plate rf discharge reactor // *Plasma Sources Sci. Technol.*, 2000, v.9, pp.248-255.
- [157*] Xi-Ming Zhu, Yi-Kang Pu, Using OES to determine electron temperature and density in low-pressure nitrogen and argon plasmas // *Plasma Sources Sci. Technol.*, 2008, V.17, P.024002.
- [158*] V. Kirchner, H. Heinke, U. Birkle, S. Einfeldt, D. Hommel, H. Selke and P. L. Ryder, Ion-induced crystal damage during plasma-assisted MBE growth of GaN layers // *Phys. Rev. B*, 1998, V. 58, N.23, 15749.
- [159*] M.A. Reshchikov, H. Morkoç, Luminescence properties of defects in GaN // *J. Appl. Phys.*, 2005, V.97, P.061301.
- [160*] M. Mesrine, N. Grandjean, J. Massies, Efficiency of NH₃ as nitrogen source for GaN molecular beam epitaxy // *Appl. Phys. Lett.*, 1998, V.72, N3, P.350.
- [161*] G. Koblmüller, C.S. Gallinat, J.S. Speck, Surface kinetics and thermal instability of N-face InN grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy // *J. Appl. Phys.*, 2007, V.101, P.083516.
- [162*] J. Neugebauer, T. K. Zywietz, M. Scheffler, J. E. Northrup, H. Chen, R.M. Feenstra, Adatom Kinetics On and Below the Surface: The Existence of a New Diffusion Channel // *Phys. Rev. Lett.*, V.90, N5, P.056101.
- [163*] I. Daruka, A.-L. Barabási, Dislocation-Free Island Formation in Heteroepitaxial Growth: A Study at Equilibrium // *Phys. Rev. Lett.*, 1997, V.79, 3708.
- [164*] J. Ristic', E. Calleja, S. F.-Garrido, L. Cerutti, A.Trampert, U. Jahn, K. H. Ploog On the mechanisms of spontaneous growth of III-nitride nanocolumns by plasma-assisted molecular beam epitaxy // *J. Cryst. Growth*, 2008, V.310, P.4035– 4045.
- [165*] В.Г. Дубровский, Г.Э. Цырлин, В.М. Устинов, Полупроводниковые нитевидные нанокристаллы: синтез, свойства, применения // *Физика и техника полупроводников*, 2009, том 43, вып. 12, с.1585-1628.

- [166*] R.L.Schwoebel, E.J.Shipsey, Step motion on crystal surfaces // *J.Appl.Phys.*, 1966, V.37, N10, P.3682.
- [167*] F.F.Leal, S.C.Ferreira, S.O.Ferreira, Modelling of epitaxial film growth with an Ehrlich-Schwoebel barrier dependent on the step height // *J.Phys.Conens.Matter.*, 2011, V.23, P.292201.
- [168*] R.S.Wagner, W.C. Ellis, Vapor-Liquid-Solid mechanism of single crystal growth // *Appl.Phys.Lett.*, 1964, V.4, P.89.
- [169*] R. Ditchfield, E.G. Seebauer, Semiconductor surface diffusion: Effects of low-energy ion bombardment // *Phys.Rev.B.*, 2001, v.63, No.12, pp.125317-125325.
- [170*] G. Koblmüller, R. Averbeck, L. Geelhaar, H. Riechert, W. Hosler, P. Pongratz, Growth diagram and morphologies of AlN thin films grown by molecular beam epitaxy // *J. Appl. Phys.* 93, 9591 (2003).
- [171*] B. L'vov, Thermal Decomposition of Solids and Melts // in *Hot Topics in Thermal Analysis and Calorimetry*, ed. J.Simon, Springer, 2007.
- [172*] B.V. L'vov, V.L.Ugol'kov, Kinetics and mechanism of free-surface vaporization of groups IIA, IIIA and IVA nitrides analysed thermogravimetrically by the third-law method // *Thermochimica Acta*, 2005, V.438, P.1-8.
- [173*] M.W.Chase, Jr., NIST-JANAF Thermochemical Tables, Fourth Edition // *J.Phys. Chem. Ref.Data*, 1998, Monograph 9. P.1951.
- [174*] J.H.Edgar (ed.), Properties of Group III Nitrides (EMIS Datareviews Series No. 11) // 1994, INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, P.302.
- [175*] H.Hahn, J.Rusa, Examinations on the nitrides of cadmium, gallium, indium and germanium metal amides and metal nitrides // *Z.Anorg.Allgem.Chem.*, 1940, V.244, P.111-124.
- [176*] A.V. Davydov, T.J. Anderson Thermodynamic analysis of the Ga-N system // in "III-V Nitride Materials and Processes III", Ed.: T.D. Moustakas, S.E. Mohny, and S.J. Pearton, ECS (Boston, MA, 1998), PV 98-18, pp. 38-49.
- [177*] J. Unland, B. Onderka, A. Davydov, R. Schmid-Fetzer, Thermodynamics and Phase Stability in the Ga-N System // *J. Cryst. Growth*, 2003, V.256, P.33-51.
- [178*] J.Leitner, J.Stejskal, P.Vondka, Thermodynamic aspects of the GaN deposition from gaseous phase // *Mater.Lett.*, 1996, V.28, P.197-201.

- [179*] M.R. Ranade, F. Tessier, A. Navrotsky, V.J. Leppert, S.H. Risbud, F.J. DiSalvo, C.M. Balkas, Calorimetric determination of InN and comparison with AlN and GaN // *J. Mater.Res.*, 2001, V.16, N.10, P.2824-2831.
- [180*] V.P.Vasil'ev, J.-C.Gachon, Thermodynamic properties of III-V compounds, *Inorganic Materials* // 2006, V.42, N.11,p.1176-1187.
- [181*] M. Furtado, G. Jacob, Study of the influence of annealing effects in GaN VPE // *J. Crystal Growth*, 1983, V.64, P.257-267.
- [182*] J.Karpinski, S.Porovski, High pressure thermodynamics of GaN // *J.Cryst.Growth*, 1984, V.66, P.11-20.
- [183*] D.Sedmidubski, J.Leitner, Calculation of the thermodynamic properties of A^{III} nitrides // *J.Cryst.Growth*, 2006, V.286, P.66.
- [184*] I. Zieborak-Tomaszkiewicz, P.Gierycz, Some thermodynamics aspects of nitrides in material science: fluorine bomb calorimetric study, *J.Thermal,Anal.Calorim.*, 2008,V.93,P.693.
- [185*] T.J. Peshek, J.C. Angus, K. Kash, Thermodynamic properties of gallium nitride // *J. Cryst. Growth*, 2011, V.322, P.114–116.
- [186*] J.Leitner, A.Stejc, D.Sedmidubsky, K.Ruzicka, High temperature enthalpy of and heat capacity of GaN // *Thermochim. Acta*, 2003, V.401, P.169-173.
- [187*] K.T.Jacob, G.Rajitha, Discussion of enthalpy, entropy and free energy of formation of GaN *J.Cryst.Growth*, 2009, V.311,P.3806-3810.
- [188*] J.M. McHale, A.Navrotsky, F.J. DiSalvo, Energetic of ternary nitride formation in the (Li,Ga)-(B-Al)-N system // *Chem.Mater.*, 1999, V.11, P.1148-1152.
- [189*] C.A.Neugebauer, J.L.Margrave, The heat of formation of Aluminum Nitride // *Z.Anorg.Allg.Chem.*, 1957, V.290, N.1-2, P.82-86.
- [190*] D.J.Hildebrand, W.F.Hall, *J.Phys.Chem.*, 1963, V.67, P.888.
- [191*] A.D.Mah, E.G.King, W.W.Weller, A.U.Christensen, // *Bur. Mines Rep. Invest.*, 1961, no.5716.
- [192*] L.V.Gurvich, Thermodynamic CRC Press, Boca Raton, 1994.
- [193*] B.Onderka, J.Unland, R.Schmid-Fetzer, Thermodynamics and phase stability in the In-N system // *J.Mater.Res.*, V.17, N.12, P.3065-3083.
- [194*] А.М.Воробьев, Г.В.Евсеева, Л.В.Зенкевич, Давление пара над нитридом индия // *Ж. Физ. Химии*, 1971, В.45, N10, С. 1501-1504.

- [195*] С.П.Гордиенко, Б.В.Феночка, Давление пара над нитридом индия // Ж. Физ. Химии, 1977, В.51, N2, С.530-531.
- [196*] R.D.Jones, K.Rose, Thermal stability of InN, J.Phys.Chem. Solids, 1987, V.48 N6 P.587-590.
- [197*] J.B. McChesney, P. M.Bridenburgh, Thermal Stability of Indium Nitride at Elevated Temperature and Pressure // Mater.Res.Bull., 1970,V.5, P.783.
- [198*] R.Honig, D. Kramer, Vapor Pressure Data for the Solid and Liquid Elements // RCA Review, (1969) (June), V.285.
- [199*] C.B.Alcock, V.P. Itkin, M.K.Horrigan // Canadian Metallurgical Quartely, 1984, 23, 309.
- [200*] G. Koblmüller, C. S. Gallinat, J. S. Speck, Surface kinetics and thermal instability of N-face InN grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy // J. Appl. Phys., 2007, V.101, P.083516.
- [201*] W.-L.Chen, R.L.Gunshor, J.Han, K.Higashimine, N.Otsuka, Growth of InN by MBE // MRS Int. J. Nitride Semicond. Res, 1999, F99W3.30.
- [202*] C. S. Gallinat, G. Koblmüller, J. S. Brown, J. S. Speck, A growth diagram for plasma-assisted molecular beam epitaxy of In-face InN // J. Appl. Phys., 2007, V.102, P.064907.
- [203*] Y.Nanishi, Y.Saito, T.Yamaguchi, RF-Molecular Beam Epitaxy Growth and Properties of InN and Related Alloys // Jpn. J. Appl. Phys., Part 1, 2003, V.42, P. 2549–2559.
- [204*] H. Naoi, F. Matsuda, T. Araki, A. Suzuki, Y. Nanishi, The effect of substrate polarity on the growth of InN by RF-MBE // J. Cryst. Growth, 2004, V.269, P.155–161.
- [205*] J. Neugebauer, Surfactants and antisurfactants on group-III-nitride surfaces // phys. stat. sol. (c), 2003, 0, N 6, P.1651– 1667.
- [206*] J. E. Northrup, L. T. Romano, J. Neugebauer, Surface energetics, pit formation, and chemical ordering in InGaN alloys// Appl. Phys. Lett. 1999, V.74, N16, P.2319.
- [207*] R. Held, D. E. Crawford, A. M. Johnston, A. M. Dabiran, P. I. Cohen, N-Limited Versus Ga-Limited Growth on GaN(000-1) by MBE using NH₃ // Surface Review and Letters, 1998, V. 5, N3&4, 913-934.
- [208*] V.V.Mamutin, V.A.Vekshin, V.Yu.Davydov, V.V. Ratnikov, T.V.Shubina, V.V.Emtsev, S.V.Ivanov, P.S.Kop'ev, phys. stat. sol. (a), 1999, V.176, P.247.

- [209*] N.Grandjean, B.Damilano, J. Massies, Group-III nitride quantum heterostructures grown by molecular beam epitaxy // *J. Phys.: Condens. Matter.*, 13, 6945 (2001).
- [210*] M.E.Vickers, M.J. Kappers, T.M. Smeeton, E J. Thrush, J.S. Barnard, C.J. Humphreys, Determination of the indium content and layer thicknesses in InGaN/GaN quantum wells by x-ray scattering // *J. Appl. Phys.*, 2003, V.94, N.3, P.15-65-1574.
- [211*] G.B.Stringfellow, Microstructures produced during the epitaxial growth of InGaN alloys // *J. Cryst.Growth*, 2010, V.312, P.735-749.
- [212*] F.A.Ponce, S.Srinivasan, A.Bell, L.Cheng, R.Liu, M.Stevens, J.Cai, H.Omiya, H.Marui, S.Tanaka, *phys. stat. sol. (b)*, 2003, V.2, P.273.
- [213*] 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).
- [214*] W.L. McMillan, Transition temperature of strong-coupled superconductors // *Phys. Rev. B*, 1968, V.167, P.331-344.
- [215*] V.L. Ginzburg, On the destruction and the onset of superconductivity in a magnetic field // *Sov. Phys. JEPT*, 1958, V.34, P.78-83.
- [216*] C.M. Wolfe and G.E. Stillman, Anomalously high “mobility” in semiconductors // *Appl. Phys. Lett.*, 1971, V. 18, P.205.
- [217*] R.T. Bate, J.C. Bell, and A.C. Beer, Influence of conductivity gradients on galvanomagnetic effects in semiconductors // *J. Appl. Phys.*, 1961, V.32, P. 800-805.
- [218*] H.M.Ng, N.G.Weimann, A.Chowdhury, GaN nanotip pyramids formed by anisotropic etching // *J. Appl. Phys.*, 2003, V. 94, N1, P.650.
- [219*] J.H. Pan, X.Q. Wang, G.Chen, S.T. Liu, L.Feng, F.J. Xu, N. Tang, B. Shen, Epitaxy of an Al-Droplet-Free AlN Layer with Step-Flow Features by Molecular // *Chin. Phys. Lett.*, 2011, V.28, N.6, P.068102.
- [220*] L. He, M.A. Reshchikov, F. Yun, D. Huang, T. King, H. Morkoc, Properties of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ layers grown by plasma-assisted molecular-beam epitaxy under Ga-rich conditions // *Appl. Phys. Lett.*, 2002, V.81, P.2178.
- [221*] Q M Fu, T Peng, F Mei, Y Pan, L Liao, C Liu, Relaxation of compressive strain by inclining threading dislocations in $\text{Al}_{0.45}\text{Ga}_{0.55}\text{N}$ epilayer grown on AlN/sapphire

templates using graded- $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{AlN}$ multi-buffer layers // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42 (2009) 035311

- [222*] A. E. Romanov, J. S. Speck, Stress relaxation in mismatched layers due to threading dislocation inclination // *Appl. Phys. Lett.*, 2003, V.83, P.2569-2572.
- [223*] P. Cantu, F. Wu, P. Waltereit, S. Keller, A. E. Romanov, S. P. DenBaars, and J. S. Speck, Role of inclined threading dislocations in stress relaxation in mismatched layers // *J. Appl. Phys.*, 2005, V. 97, P. 103534.
- [224*] D. M. Follstaedt, S. R. Lee, J. A. Floro, Strain relaxation in AlGa N multilayer structures by inclined dislocations // *J. Appl. Phys.*, 2009, V.105, P. 083507.
- [225*] S. R. Lee, A. M. West, A. A. Allerman, K. E. Waldrip, D. M. Follstaedt, P. P. Provencio, D. D. Koleske, C.R. Abernathy, Effect of threading dislocations on the Bragg peakwidths of Ga N , AlGa N , and AlN heterolayers // *Appl. Phys. Lett.*, 2005, V.86, 2003, P.241904.
- [226*] K. B. Nam, J. Li, M. L. Nakarmi, J. Y. Lin, and H. X. Jiang, Achieving highly conductive AlGa N alloys with high Al contents // *Appl. Phys. Lett.*, 2002, V.81, N6, P.1038-1040.
- [227*] K. Zhu, M.L. Nakarmi, K.H. Kim, J.Y.Lin, H.X. Jiang, Silicon doping dependence of highly conductive n-type $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}$ // *Appl. Phys. Lett.*, 2004, V.85, N20, P.4669-4671.
- [228*] J. K. Kim, E.L. Waldron, Y.-L.Li, Th.Gessmann, E. F. Schubert, H. W. Jang, J.-L. Lee, P-type conductivity in bulk $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ and $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ superlattices with average Al mole fraction >20% // *Appl. Phys. Lett.*, 2004, V.84, N17, P.8310-8312.
- [229*] M. G. Cheong, K. S. Kim, C. S. Kim, R. J. Choi, H. S. Yoon, N. W. Namgung, E.-K. Suh, H. J. Lee, Strong acceptor density and temperature dependences of thermal activation energy of acceptors in a Mg-doped Ga N epilayer grown by metalorganic chemical-vapor deposition // *Appl. Phys. Lett.*, 2002, V.80, P.1001-1002.
- [230*] S.R. Jeon, Z. Ren, J. S, M. Gherasimova, H.K. Cho, L. Zhou, Investigation of Mg doping in high-Al content p-type $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0.3 < x < 0.5$) // *Appl. Phys. Lett.*, 2005, V.86, P.082107.
- [231*] Akihiko Kikuchi, Masaki Yoshizawa, Masashi Mori, Nobuhiko Fujita, Kouichi Kushi, Hajime Sasamoto, Katsumi Kishino, Shutter control method for control of Al contents

in AlGa_N quasi-ternary compounds grown by RF-MBE // *J. Crystal Growth*, 1998, V. 189/190, P. 109-113

- [232*] Y. Kawakami, A. Nakajima, X. Q. Shen, G. Piao, M. Shimizu, and H. Okumura, Improved electrical properties in AlGa_N/Ga_N heterostructures using AlN/Ga_N superlattice as a quasi-AlGa_N barrier // *Appl.Phys.Lett.*, 2007, V.90, P.242112.
- [233*] H.M. Ng, R. Harel, S.N.G.Chu, A.Y. Cho, The Effect of Built-in Electric Field in Ga_N/AlGa_N Quantum Wells with High AlN Mole Fraction // *J. Electr. Materials*, 2001, V.30, N.3, P.134-137.
- [234*] W. W. Chow, M. Kneissl, J. E. Northrup and N. M. Johnson, Influence of quantum-well-barrier composition on gain and threshold current in AlGa_N lasers // *Appl.Phys.Lett.*, 2007, V.90, P.101116.
- [235*] Y.Liao, C.Thomidis, C. Kao, A.Moldawer, W.Zhang, Y.-C.Chang, A.Yu.Nikiforov, E.Bellotti, T.D.Moustakas, Milliwatt power AlGa_N-based deep ultraviolet light emitting diodes by plasma-assisted molecular beam epitaxy // *Phys. Status Solidi RRL*, 2010, V.4, No.1–2, P.49–51.
- [236*] Y. Liao, C. Thomidis, C.-K Kao, T. D. Moustakas, AlGa_N based deep ultraviolet light emitting diodes with high internal quantum efficiency grown by molecular beam epitaxy // *Appl.Phys.Lett.*, 2011, V. 98, P. 081110.
- [237*] J.W. Glesener, A.M. Dabiran, J.P. Estrera, Nitride Image Intensifiers // *in Enabling Photonics Technologies for Defense, Security, and Aerospace Applications V*, ed. by M.J.Hayduk, P.J.Delfyett Jr., A.R.Pirich, E.J.Donkor, *Proc.of SPIE*, 2009,V.7339, P.73390S.
- [238*] X. Wang, B. Chang, L. Ren, P. Gao, Influence of the *p*-type doping concentration on reflection-mode Ga_N photocathode // *Appl.Phys.Lett.*, 2011, V. 98, P. 082109.
- [239*] М.Р.Айнбунд, Е.Г.Вилькин, А.В.Пашук, А.С.Петров, И.Н.Суриков Исследование фотоэмиссии нитрида галлия // *Письма в ЖТФ*, 2004. Т. 30. В. 11. С. 14–16.

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. Заморянская, М.А. Яговкина, Я.В. Домрачева, А.А. Ситникова, С.В. Иванов, Исследования неоднородного распределения In в слоях In_xGa_{1-x}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 In_xGa_{1-x}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. Заморянская, М.А. Яговкина, Я.В. Домрачева, А.А. Ситникова, С.В. Иванов, Особенности пространственного распределения In в эпитаксиальных слоях InGaN, выращенных молекулярно-пучковой эпитаксией с плазменной активацией // *Физика и техника полупроводников*, 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), Р. 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 AlGa_N-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 AlGa_N // Proc. 6 Belarusian-Russian Workshop, Minsk, Belarus, (2007), Р. 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 AlGa_N 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 AlGa_N для оптоэлектронных приборов глубокого УФ-диапазона // Тезисы 1-го Межд. Форум по Нанотехнологиям (Rusnanotech), 5-8 декабря, Москва, Россия, 54 (2008).
- [32] Т.А. Komissarova, V.N. Jmerik, A.M. Mizerov, N.M. Shmidt, В.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. Rzheutskii, G.P. Yablonskii, Low-threshold 303 nm lasing in AlGa_N-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_xN 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_xN layers during plasma-assisted molecular beam epitaxy // *J. Cryst. 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 AlGa_xN 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_xN, 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_xN с границей спектральной чувствительности в диапазоне 300-330 nm // *ПЖТФ*, Т. 38 В. 9, (2012), С. 88.