

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

---

На правах рукописи

*«Если все знать, то кончится ум!»*

**Мамутин Владимир Васильевич**

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

**Специальность**

**01.04.10 – физика полупроводников**

**ДИССЕРТАЦИЯ**

**на соискание ученой степени**

**доктора физико-математических наук**

**Санкт-Петербург**

**2011**

## Оглавление

<b>Введение .....</b>	<b>4</b>
<b>Глава 1. Общий подход к механизмам роста в молекулярно - пучковой эпитаксии (МПЭ). Теория и эксперимент.....</b>	<b>11</b>
<i>1.1. Общие физические аспекты роста в МПЭ. Особенности роста BTSP соединений.....</i>	<b>11</b>
<i>1.2. Физические особенности роста МПЭ нитридных соединений III-N (AlGaInN).....</i>	<b>19</b>
<i>1.3. Особенности МПЭ роста нитридных соединений с малым содержанием азота III-V-N (InGaAsN).....</i>	<b>34</b>
<b>Глава 2. Нитридные соединения III-N: AlGaInN.....</b>	<b>41</b>
<i>2.1. Получение GaN, AlN и твердых растворов (ТР).....</i>	<b>44</b>
<i>2.1.1. Установка МПЭ с плазменными источниками азота.....</i>	<b>44</b>
<i>2.1.2. Методы создания азотной плазмы для МПЭ и характеристики плазмы из разных источников.....</i>	<b>49</b>
<i>2.1.3. Получение GaN, AlN и твердых растворов на различных подложках и их свойства.....</i>	<b>55</b>
<i>2.1.4. Получение кубической модификации GaN.....</i>	<b>66</b>
<i>2.2. Получение и исследование InN.....</i>	<b>77</b>
<i>2.2.1. Технологические особенности получения МПЭ нитрида индия.....</i>	<b>81</b>
<i>2.2.2. Физические свойства нитрида индия.....</i>	<b>93</b>
<i>2.3. Получение и исследование колончатых структур нитридов AlGaInN....</i>	<b>107</b>
<i>2.3.1. Колончатые структуры GaN и их физические свойства.....</i>	<b>108</b>
<i>2.3.2. Колончатые структуры InN, их физические свойства и механизм роста.....</i>	<b>127</b>

<b>Глава 3. Нитридные соединения III-V-N: InGaAsN с малым содержанием азота..</b>	<b>141</b>
3.1. <i>Выращивание твердых растворов InGaAsN.....</i>	<b>142</b>
3.2. <i>Напряженно - компенсированные сверхрешетки (НКСП).....</i>	<b>156</b>
3.3. <i>Гетероструктуры с квантовыми точками.....</i>	<b>175</b>
3.4. <i>Лазеры на основе твердых растворов и НКСП InGaAsN.....</i>	<b>184</b>
<b>Глава 4. Высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП).....</b>	<b>191</b>
4.1. <i>Установка МПЭ для роста ВТСП соединений с плазменным</i>	
<i>источником.....</i>	<b>193</b>
4.2. <i>Выращивание ВТСП соединений (системы YbBaCuO и DyBaCuO).....</i>	<b>197</b>
4.2.1. <i>Система YbBaCuO.....</i>	<b>199</b>
4.2.2. <i>Система DyBaCuO.....</i>	<b>204</b>
4.3. <i>Физические свойства ВТСП пленок.....</i>	<b>219</b>
4.4. <i>Механизмы роста тонких пленок ВТСП.....</i>	<b>225</b>
<b>Глава 5. Квантовые каскадные лазеры (ККЛ).....</b>	<b>232</b>
5.1. <i>Требования к квантовым каскадным лазерам и состояние проблемы....</i>	<b>236</b>
5.1.1. <i>Волноводы и резонаторы. Резонатор Фабри-Перо.....</i>	<b>246</b>
5.1.2. <i>ККЛ с распределенной обратной связью.....</i>	<b>250</b>
5.1.3. <i>Специальные конструкции ККЛ.....</i>	<b>253</b>
5.2. <i>Получение и характеристика ККЛ.....</i>	<b>257</b>
5.2.1. <i>Лазеры с изопериодической сверхрешеткой с трехъямной</i>	
<i>активной областью.....</i>	<b>259</b>
5.2.2. <i>Лазеры с напряженно-компенсированными сверхрешетками с</i>	
<i>четырёхъямной активной областью.....</i>	<b>269</b>
<b>Заключение.....</b>	<b>279</b>

## Введение.

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

Конец прошлого века и первое десятилетие 21 века ознаменовались активным освоением таких материалов, содержащих азот, как III-N (AlGaInN) и III-V-N (InGaAsN). Интерес к этим материалам и наноструктурам вызван возможностью создания лазеров, фотоприемников и фотопреобразователей со специфическими характеристиками, перекрывающими весь видимый диапазон спектра. Особенно интересные применения наметились в последние годы с открытием неожиданно малой запрещенной зоны у нитрида индия ( $\sim 0.7$  эВ), вместо общепризнанной ( $\sim 1.9$  эВ), что дает возможность перекрывать спектр светового диапазона от ультрафиолетового до инфракрасного в рамках одной нитридной технологии, и делает возможным получение высокоэффективных солнечных элементов, способных в будущем заменить существующие источники энергии.

Другими важными направлениями, получившими развитие в эти же годы, являлись получение квантоворазмерных объектов (квантовым точек, ям, проволок, сверхрешеток и колончатых структур) со свойствами, принципиально отличными от свойств объемных материалов, а также (после открытия в 1986 г.) высокотемпературных сверхпроводников.

Первые эксперименты показали, что обычной молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) недостаточно для реализации таких соединений, и требуется привлечение плазменных источников азота и кислорода.

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

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

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

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

В нашей стране на момент начала диссертационной работы отсутствовала МПЭ технология получения нитридных соединений и сверхрешеток в системе InGaAlAsN,

сверхтонких кристаллически совершенных ВТСП пленок с использованием плазменных источников, а также квантовых каскадных лазеров, а их фундаментальные и прикладные исследования не проводились, что определило цель и задачи работы.

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

**Для достижения этой цели решался следующий комплекс задач:**

- Разработка физических основ технологии плазменной МПЭ получения нитридов третьей группы, III-N: AlGaInN.
- Разработка новой технологии на основе автокаталитического режима роста получения колончатых (3D) наноструктур нитридов AlGaInN.
- Исследование механизмов роста колончатых структур нитридов.
- Разработка технологии получения кристаллически совершенного нитрида индия (InN) с новыми свойствами – высокой подвижностью, малой концентрацией носителей и запрещенной зоной, меньшей 1 эВ.
- Разработка плазменной МПЭ технологии для получения лазеров на диапазон 1.3-1.55 мкм на подложках GaAs на основе нитридных соединений III-V-N: InGaAsN с применением напряженно - компенсированных сверхрешеток.
- Разработка физических основ новой технологии плазменной МПЭ для получения сверхтонких пленок ВТСП соединений.
- Теоретическое и экспериментальное исследование механизмов роста ВТСП соединений.
- Разработка технологии получения МПЭ квантовых каскадных лазеров для среднего инфракрасного диапазона ( $\lambda \sim 5$  мкм).

### **Научная новизна и практическая значимость работы.**

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

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

Впервые в нитридной системе III-N (AlGaInN) разработана технология получения бездислокационных колончатых наноструктур с минимальным диаметром 20 нм и плотностью  $\leq 10^{11} \text{ см}^{-2}$  с улучшенными кристаллическими и люминесцентными свойствами.

Впервые в мире разработана технология, изменившая представления о свойствах InN и приведшая к получению кристаллически совершенного нитрида индия с новыми свойствами при комнатной температуре: высокой подвижностью ( $\mu \sim 1700 \text{ см}^2/\text{Вс}$ ), низкой концентрацией носителей ( $n \leq 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ) и шириной запрещенной зоны  $E_g \sim 0.8 \text{ эВ}$ , в отличие от общепринятой ранее  $E_g \sim 1.9 \text{ эВ}$ .

Впервые продемонстрирована эффективность использования твердых растворов InGaAsN в качестве активной среды низкопороговых лазеров на подложках GaAs и напряженно - компенсированных короткопериодных сверхрешеток GaAsN/InGaAsN для получения эффективной фотолюминесценции (ФЛ) на длину волны 1.55 мкм, сравнимой по интенсивности с ФЛ на 1.3 мкм, а также способ управления длиной волны излучения от 1.3 мкм до  $\sim 1.8$  мкм без ухудшения излучательных характеристик, защищенный патентом.

Впервые разработана технология плазменной молекулярно-пучковой эпитаксии для получения *in situ* сверхтонких (несколько постоянных решетки вдоль оси *c*) кристаллически совершенных ВТСП пленок орторомбической-I фазы с  $T_c \sim 70$  К. Впервые предложен способ создания наноструктуры металл-окисел-сверхпроводник (MOS) с помощью воздействия ионным пучком, защищенный патентом.

Впервые в нашей стране получены молекулярно-пучковой эпитаксией квантовые каскадные лазеры для среднего инфракрасного диапазона на длину волны  $\sim 5$  мкм.

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

**Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Результаты теоретического анализа и экспериментальных исследований механизмов роста молекулярно - пучковой эпитаксией с применением плазменных источников в системе соединений III-N (AlGaInN), III-V-N (InGaAsN) и ВТСП (DyBaCuO) обеспечивают получение высококачественных слоев, наноструктур и сверхрешеток с новыми свойствами.
2. Использование при выращивании InN МПЭ с плазменными источниками азота на подложках сапфира низкотемпературного ( $\sim 300^\circ\text{C}$ ) буфера InN, отожженного при высоких температурах ( $\sim 900^\circ\text{C}$ ), позволяет сформировать тонкий ( $\sim 70$  нм) монокристаллический слой  $\text{Al}_{0,3}\text{In}_{0,7}\text{N}$  и обеспечивает получение высококачественных монокристаллических гексагональных слоев InN с новыми свойствами при 300 К: подвижностью носителей  $\mu \sim 1700$  см<sup>2</sup>/Вс, концентрацией  $n \leq 10^{19}$  см<sup>-3</sup> и шириной запрещенной зоны  $E_g \sim 0.8$  эВ.
3. Выращивание нитридных соединений (InN, GaN) в автокаталитическом режиме роста по механизму «пар-жидкость-кристалл» методом плазменной МПЭ (ПМПЭ)

обеспечивают получение наноколонн этих соединений с высоким кристаллическим совершенством, высокой плотностью ( $\geq 10^{10} \text{ см}^{-2}$ ) и улучшенными люминесцентными свойствами.

4. Контролируемое управление длиной волны излучения в диапазоне 1.3 – 1.8 мкм без ухудшения люминесцентных свойств достигается путем выращивания плазменной МПЭ на подложках GaAs светоизлучающих структур на основе квантовых ям InGaAsN с напряженно-компенсированными сверхрешетками GaAsN/InGaAsN с монослойными вставками InAs. Использование одиночной вставки увеличивает длину волны с  $\sim 1.4$  до  $\sim 1.5$  мкм, а трех - до  $\sim 1.7$  мкм.

5. Созданы методом МПЭ в системе GaAs/InGaAsN низкопороговые лазеры для диапазона 1.1–1.55 мкм с плотностью порогового тока при 300 К  $J_{th}=60 \text{ А/см}^2$  на длину волны  $\lambda=1.1$  мкм и  $J_{th}=350 \text{ А/см}^2$  на  $\lambda=1.3$  мкм, а также в системе InP/InAlAs/InGaAs квантовые каскадные лазеры с  $\lambda\sim 5$  мкм,  $J_{th}\sim 4 \text{ кА/см}^2$ , мощностью излучения  $P\sim 1 \text{ Вт}$ , характеристической температурой  $T_0\sim 200 \text{ К}$  и температурой генерации до 450 К.

6. Использование плазменного источника кислорода на основе полого катода в ПМПЭ и снижение температур роста до 400–440<sup>0</sup>С при скоростях 0.01–0.1 Å/сек обеспечивают двумерный характер роста, а также получение *in situ* монокристаллических орто-1 ВТСП сверхтонких (100–600Å) однофазных пленок DyBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> с  $x=6.8$  и температурой перехода  $T_c\sim 70 \text{ К}$ , переходящих после отжига в кислороде при 400<sup>0</sup>С в пленки с  $x=6.9$  и  $T_c= 88 \text{ К}$ .

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

1.7-th EURO MBE Workshop, 7-10 March, Italy (1993).

2.8-th Int.Conf.on MBE, Japan (1994).

3.Euro-MRS'98 Spring Conf., 16-19 June, Strasbourg, France (1998).

4.10-th Intern.Conf. on MBE, Cannes, France (1998).

5.3-rd Intern.Conf. on Nitride Semicond.(ICNS-3), July 4-9, Montpellier, France (1999).

- 6.7-th Int. Conf. on the Formation of Semicon. Interfaces (ICFSI-7), June, Sweden (1999).
- 7.7-th Int. Symp. "Nanostructures: Physics and Technology", St. Petersburg, Russia (1999).
8. Всеросс. совещание «Нитриды Ga, In и Al - структуры и приборы», Москва (1999).
9. 14-th Int. Conf. on Phenomena in Ionized Gases, Warsaw, Poland (1999).
10. 4-ой Всероссийской Конф. По физике полупроводников, Новосибирск, Россия (1999).
11. 11-th Int. Conf. on MBE, September 11-15, Beijing, China (2000).
12. 9-й Нац. Конференции по росту кристаллов, Москва, Россия, 2000.
13. 10-Int. Conf. on Solid Films and Surfaces (ICSFS-10), July 9-13, Princet. Univ., USA (2000).
14. Int. Workshop on Nitride Semicond. (IWN-2000), September 24-27, Nagoya, Japan (2000).
15. 8-th Int. Simpos. "Nanostructures: Physics and Technology", St. Petersburg, Russia (2000).
16. 4-е Всероссийское Совещание по нитридам галлия, С-Петербург, Россия (2000).
17. 6-th Int. Conf. on Atomically Controlled Surfaces and Nanostr. (ACSIN-6), USA (2001).
18. 6-th Intern. Conf. on Solid State and Integrated-Circuit Techn. (ICSICT-2001), China (2001).
19. 25-th Int. Conf. on Physics of Semiconductors, Osaka, Japan (2001).
20. 14-th International Workshop on Inelastic Ion-Surface Collisions, Netherlands (2002).
21. Inter. Conf. on Superlattices, Nanostructures and Nanodevices (ICSNN), France (2002).
22. 12-th International Conference on MBE, September 15-20, San Francisco, USA (2002).
23. 12-th EURO-MBE Workshop, February 16-19, Bad Hofgastein, Austria (2003).
24. Всеросс. конф. «Полупроводниковые лазеры: физика и технология», С-Петербург (2010).
25. International Forum on Nano-Technology "Rusnanotech", November 1-3, Moscow (2010).

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

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка цитированной литературы, списка основных публикаций автора по теме диссертации.

## **Глава 1. Общий подход к молекулярно- пучковой эпитаксии (МПЭ). Теория и эксперимент.**

### ***1.1. Общие физические аспекты роста МПЭ. Особенности роста ВТСП соединений.***

Молекулярно - пучковая эпитаксия предоставляет уникальные возможности для управления механизмами роста, т.к. позволяет независимо контролировать все факторы, определяющие процесс: давление паров отдельных элементов, приходящих на подложку (потоки), температуру (коэффициенты поверхностной диффузии), количество встраиваемых в растущий слой атомов (скорости роста).

Механизмы роста приблизительно можно разделить на следующие: 1) трехмерный островковый рост, который соответствует, как принято считать, низким температурам и/или большим потокам элементов на подложку (Multilayer – ML), 2) двумерный островковый рост с последовательным заполнением слоя за слоем путем коалесценции островков, соответствующий более высоким температурам и/или более низким скоростям роста (Layer-By-Layer – LBL), и 3) двумерный безостровковый рост за счет движения ступеней (Step Flow – SF), соответствующий еще более высоким температурам. Кристаллическое качество пленок улучшается от первого механизма к последнему, и для получения кристаллически совершенных пленок первый механизм является неприемлемым, и надо стремиться исключить его возможность в процессе роста.

Для оценки процессов роста может применяться подход с рассмотрением самых общих параметров. Независимо от конкретного кристалла рост в МПЭ будет происходить, если приходящие на подложку атомы адсорбируются, и, в то же время, обладают достаточной подвижностью, чтобы найти оптимальные энергетические связи. Поверхность кристалла при нагреве реконструируется, т.е. формирует поверхностную структуру с более низкой симметрией, чем объем. Поверхностные атомы спариваются или димеризуются и уменьшают таким образом число ненасыщенных или болтающихся связей, порожденных существованием поверхности. Димеры встраиваются в цепочки, а

реальная поверхность всегда имеет ступени атомной высоты [4]. В зависимости от вида подложки, ее ориентации и качества приготовления эти ступени могут быть разнесены на сотни и тысячи ангстрем [5-6]. У адсорбированного на поверхности атома (адатома) есть возможность некоторое время свободно передвигаться по поверхности, прежде чем он будет захвачен другим атомом (ступенькой) или переиспарится. Первый процесс характеризуется временем жизни до захвата  $\tau_c$ , второй – временем жизни на поверхности до переиспарения  $\tau_s$ . Для осуществления плоского (двумерного) роста должно выполняться условие (существования поверхностной диффузии) [6]:

$$a < \lambda_c < \lambda_s, \quad (1.1.1)$$

где  $a$  - постоянная решетки в плоскости роста,  $\lambda_c$  и  $\lambda_s$  – длины пробега до захвата и переиспарения, соответственно ( $\lambda = (D_s \tau)^{1/2}$ ). Другими словами, время жизни до захвата должно быть меньше времени жизни до переиспарения  $\tau_c < \tau_s$  [5]. Для передвижения по поверхности адатом должен обладать достаточным коэффициентом поверхностной диффузии  $D_s$ . Традиционно считалось, что это достижимо при достаточно высоких температурах порядка 600 – 800 °С, типичных для МПЭ. Значения коэффициента диффузии (температуры) и скорости нанесения (приходящего потока атомов) определяют некоторую площадь, которую адатом успевает прозондировать до его захвата ступенькой или другим атомом до переиспарения [4]. Только температура или только скорость роста не определяют всего процесса, и их нельзя рассматривать изолированно.

Адсорбированный атом участвует в двух кинетических процессах: блуждание по плоской поверхности террасы и взаимодействие со ступенями (включающее встраивание на краю ступени, транспорт вдоль и поперек ступени и десорбция с нее). Первый приводит к нуклеации (если будет встречен другой адатом) и, в зависимости от условий роста, либо к трехмерному, либо к двумерному островковому росту, второй – безостровковому росту кристалла путем перемещения ступеней. Если ступени разнесены

на такое расстояние, что не все наносимые атомы будут достигать их при данных условиях роста, то будут образовываться островки на террасах и новые ступени, на которых тоже возможен рост. Вблизи ступеней будет существовать зона захвата, из которой все атомы будут достигать ступеньки и захватываться ею. Для данной скорости роста эта «оголенная» зона тем больше, чем больше коэффициент диффузии (температура), а для данной температуры тем больше, чем меньше падающий поток атомов (скорость роста). И когда зона захвата становится равной ширине террасы, практически все адатомы достигают ступени до встречи с другими адатомами, вероятность нуклеации становится очень малой, и кристалл растет постоянным перемещением ступеней. Таким образом, ставя задачу получения качественных пленок с предельным кристаллическим совершенством, надо стремиться осуществить последний (SF) механизм и исключить возможности осуществления трехмерного роста. Рассмотрим, что для этого необходимо в самом общем виде из физических принципов, независимо от температур, подложек и материалов.

Время жизни до захвата есть:  $\tau_c = 1/(D_s N_a)$ , где  $N_a$  – плотность адатомов, время жизни до переиспарения:  $\tau_s = 1/\nu \exp(E_s/kT)$ , где  $\nu = 2kT/h$  – частота скачков,  $E_s$  – энергия адсорбции (десорбции). Длина пробега до переиспарения:

$$\lambda_s = a \exp\{(E_s - E_{sd})/kT\}, \quad (1.1.2)$$

где  $a$  – постоянная решетки в плоскости роста,  $E_{sd}$  – энергия активации поверхностной диффузии (обычно  $\sim 0.25$  эВ) ( $0 \leq E_{sd}/E_s \leq 1$ ) [6]. Однако не существует надежных методов для измерения времени пребывания на поверхности  $\tau_s$ , и можно измерить только величину  $\lambda_s^2 = D_s \tau_s$  [5]. Поскольку энергия адсорбции/десорбции ( $\sim 1$  эВ) [6] практически всегда больше энергии активации поверхностной диффузии, это означает, что с уменьшением температуры длина диффузии будет возрастать, а время жизни на поверхности  $\tau_s$  увеличиваться. Это, в свою очередь, означает, что  $D_s$  при понижении температуры уменьшается медленнее, чем растет  $\tau_s$ . Таким образом, уменьшение температуры

увеличивает время пребывания на поверхности  $\tau_s$  до величин, достаточных для нахождения адатомами оптимальных для встраивания связей, что может значительно улучшить качество кристалла [8\*].

Можно вывести основные формулы для оценки происходящего на поверхности, отвлекаясь от деталей взаимодействия адатомов со ступенями, через основной управляемый технологический параметр – скорость роста. Для простоты считаем кристалл кубическим с одинаковой постоянной решетки  $a$  во всех направлениях. Плотность адатомов в стационарных условиях, что соответствует установившемуся потоку атомов на поверхность с коэффициентом прилипания (внедрения)  $\sim 1$ ,  $N_a = (J/D_s)^{1/2}$ , где  $J$  - плотность падающего потока [5]. Через объем элементарной ячейки  $\Omega$  (для кубического кристалла  $\Omega \sim a^3$ ) и поток  $J$  можно выразить скорость роста:  $V = J\Omega$ . Здесь  $J$  – встроившийся поток (точнее – плотность потока в  $\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}$ ), равный падающему, умноженному на коэффициент внедрения (когда он равен единице, это одно и то же). Он, в свою очередь, равен (в  $\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}$ )  $J = Vn$ , где  $n$  - концентрация атомов данного вида в твердом теле:  $n = \rho N_A/M$ , где  $\rho$  - плотность кристалла,  $N_A$  – число Авогадро,  $M$  - молекулярный вес. Таким образом, зная скорость роста, нетрудно рассчитать и приходящий поток, имея разумные предположения о коэффициенте встраивания (часто условия роста таковы, что не вызывает сомнения, что он равен единице). Число болтающихся связей на поверхности (возможных мест встраивания атомов в кристаллическую решетку)  $N_s \sim 1/a^2$ , и можно оценить степень заполнения (покрытия)  $\Theta$  поверхности при росте, равную отношению числа адсорбированных атомов к числу болтающихся связей:

$$\Theta = N_a/N_s = a^2(J/D_s)^{1/2} = (aV/D_s)^{1/2} = V\tau_c/a \quad (1.1.3)$$

Из общих соображений при  $\Theta=0$  не может происходить роста (все атомы переиспаряются), при  $0<\Theta<1$  происходит двумерный эпитаксиальный рост (без конкретного уточнения его вида, LBL или SF), и при  $\Theta>1$  – трехмерный рост. Таким

образом, величина покрытия поверхности  $\Theta$  в первом приближении задает механизм роста, и управляема, т.к. при данном коэффициенте диффузии мы можем менять падающие потоки или скорости роста. При этом мы не вводим в явном виде температуру (она неявно присутствует в  $D_s$ ), и можем получить критерии, зависящие только от скорости роста  $V$  для попадания в тот или иной механизм. Поскольку основная задача – исключение трехмерного роста, то получаем простой критерий  $\Theta < 1$  или  $V\tau_c < a$ , что физически означает, что за время захвата не должно вырастать больше одного монослоя, иначе происходит срыв в трехмерный рост. Таким образом, улучшить качество растущего кристалла можно либо увеличивая температуру ( $D_s$ ), как это было общепринято, либо уменьшая скорости роста. Поскольку всегда существует проблема увеличения резкости гетерограниц, то уменьшение температуры представлялось предпочтительным для улучшения качества кристалла. А использование в росте плазменной МПЭ элементов с большими коэффициентами переиспарения (азот, кислород, индий и т.д.), делало понижение температуры сверхзадачей.

Остальные параметры выражаются через скорость роста следующим образом:

$$J = 1/\tau_c^2 D_s = \Theta/a^2 \tau_c = V/a^3; \quad (1.1.4)$$

$$N_a = (J/D_s)^{1/2} = V\tau_c/a^3; \quad (1.1.5)$$

$$\tau_c = 1/(JD_s)^{1/2} = (a^3/VD_s)^{1/2} = a\Theta/V; \quad (1.1.6)$$

$$\lambda_c = (D_s/J)^{1/4} = (\Theta D_s/a^2 J)^{1/2} = (a\Theta D_s/V)^{1/2}. \quad (1.1.7)$$

Последнее выражение может быть подставлено в (1.1.1) для получения критической скорости роста (границы начала трехмерного роста при  $\Theta=1$ ):

$$V_c = a\Theta(JD_s)^{1/2} = \Theta D_s/a. \quad (1.1.8)$$

Как видим, скорость роста является важнейшим фактором контроля механизмов роста, и через нее можно выразить все важнейшие физические параметры ростового

процесса. Единственным допущением является существование поверхностной диффузии (т.е., разумных температур, отличных от абсолютного нуля, и, строго говоря, таких падающих потоков, когда не происходит нагромождения атомов друг на друга без всякой диффузии,  $\Theta \gg 1$ , что мы не рассматриваем), а величины коэффициента поверхностной диффузии должны обеспечивать достаточный массовый транспорт [7, 8].

В дальнейшем это было применено в получении кристаллически совершенных ВТСП пленок, и будет более подробно освещено в Главе 4. Важно отметить, что нигде в оценках границ эпитаксиального роста мы не использовали температуры, т.е. она может быть любой в пределах существования диффузии атомов на поверхности, т.к. в формулах присутствует коэффициент диффузии  $D_s$ . Оценки показывают, что эпитаксиальный рост возможен при температурах значительно более низких, чем традиционные (600 – 800°C), применявшиеся ранее в МПЭ и других методах. По расчетам работы [9] двумерный послойный эпитаксиальный рост осуществлялся при 600 К, срывался в трехмерный при 500 К, но при существенном уменьшении скоростей роста (на несколько порядков), и при 500 К восстанавливался двумерный эпитаксиальный рост (Layer-By-Layer, LBL). Эпитаксиальный рост LBL осуществлялся даже при 100 К, а атомы сохраняли подвижность до 70 К [10]. Отсюда следует, что нет какой-то абсолютной температуры подавления диффузии (кроме абсолютного нуля, разумеется), и не существует универсального нижнего предела эпитаксиального роста, для каждой скорости роста он свой, и все зависит от экспериментальных условий и конкретных материалов [9]. Из предыдущего анализа следует, что не существует независимой от скорости роста температуры эпитаксии. Можно оценить «эквивалентную» с точки зрения механизмов роста скорость роста для разных температур, зная заведомо при какой температуре был «хороший» эпитаксиальный рост [9\*]:

$$V_2 = V_1 (T_2/T_1) \exp [- E_{sd}/k(1/T_2 - 1/T_1)] \quad (1.1.9),$$

где  $V_2$  и  $V_1$  – скорости роста при температурах  $T_2$  и  $T_1$ ,  $E_{sd}$  – энергия активации поверхностной диффузии,  $k$  – константа Больцмана. Известно, что кристаллически совершенные пленки ВТСП получались обычно при  $T_1 \sim 600^\circ\text{C}$  и  $V_1 \sim 0.1 \text{ \AA}/\text{с}$  [8\*, 9\*]. При  $T_2 \sim 400^\circ\text{C}$  получаем  $V_2 \sim 0.03 \text{ \AA}/\text{с}$ . Для температуры  $300^\circ\text{C}$  это будет  $V_2 < 0.01 \text{ \AA}/\text{с}$ , а для  $20^\circ\text{C}$  потребуется  $V_2 < 0.00006 \text{ \AA}/\text{с}$ . Для практических применений это нереально, т.к., для получения  $100 \text{ \AA}$  пленки потребуется 20 суток непрерывного роста.

При росте ВТСП соединений необходимо было значительно снизить температуры роста, т.к., невозможно было создать достаточно высокое парциальное давление кислорода для достижения сверхпроводящей фазы при высоких температурах [1\*], (см. далее - Гл.4, Рис.4.8-4.10), поскольку в самом соединении  $1:2:3$  ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ) заложено очень высокое содержание кислорода:  $x \geq 6.63$  для перехода из тетрагональной (несверхпроводящей) в орторомбическую (сверхпроводящую) фазу (см. Гл.4, Рис.4.9). На практике это означало предел растворимости в твердой фазе, т.к., даже при хранении полученных ВТСП (с  $x=6.9$ ) на воздухе, они через некоторое время теряли кислород, и ухудшали свои свойства. Да и из формулы видно, что кислорода на элементарную ячейку ( $x \sim 7$ ) приходится больше, чем атомов металлов. А эпитаксиальный рост «хороших» в кристаллическом отношении пленок считался при низких температурах (ниже  $500^\circ\text{C}$ ) недостижимым. Традиционными температурами были  $T \geq 600^\circ\text{C}$ , а скорости роста  $V \geq 1.0 \text{ \AA}/\text{сек}$  ( $0.36 \text{ мкм}/\text{час}$ ), и, во всяком случае, ниже  $0.1 \text{ \AA}/\text{сек}$  не опускались. Такие температуры требовали для достижения ВТСП фазы *in situ* создания равновесного давления молекулярного кислорода  $P \geq 0.03 \text{ атм} = 24 \text{ Торр}$  (Рис.4.9), что невозможно при сохранении высоковакуумных условий МПЭ. Если даже пытаться создавать такое давление локально над подложкой, то в камере роста не сохранятся условия молекулярно-пучковой эпитаксии – вакуум, при котором длина свободного пробега молекул должна быть значительно больше расстояния от источников испаряемых элементов до подложки. Получалось, что нельзя достичь ВТСП фазы молекулярно-пучковой эпитаксией при

«обычных» температурах роста (по крайней мере, с молекулярным кислородом). Это требовало совершенно новых подходов к условиям роста. Недостижимо большие необходимые давления молекулярного кислорода требовали и новых подходов к источнику кислорода. Забегая вперед, можно сказать, что низкотемпературный рост понадобился для получения практически всех полученных нами соединений плазменной МПЭ, где значителен отлет газовой компоненты или высоколетучих соединений – нитридов III-N с индием (AlGaInN) (Гл.2), и III-V-N (InGaAsN) с низким содержанием азота (Гл.3). Там уже не акцентируется на этом внимание, но из температур роста (350 – 450<sup>0</sup>С) для активных областей лазеров с квантовыми ямами InGaAsN видно, что те же закономерности, выведенные здесь из общих соображений, (зависимость двумерности роста от его скорости, зависимость температуры эпитаксии от скорости роста) соблюдаются во всех случаях.

Нами из критерия достижения двумерного эпитаксиального роста  $0 < \Theta < 1$  был получен диапазон скоростей  $0.01 \leq V \leq 0.1 \text{ \AA}/\text{с}$ , и диапазон температур 400 – 440<sup>0</sup>С, которые ранее практически не применялись к эпитаксиальному росту, в том числе и в МПЭ [3\*-5\*, 7\*- 9\*]. Подход впервые был применен к росту ВТСП соединений и успешно реализован в росте ВТСП пленок 1:2:3 DyBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> *in situ* [3\*], а также в исследовании их механизмов роста [7\*-9\*].

Таким образом, проведенный анализ и оценки позволяют управлять механизмами роста и выбирать оптимальные ростовые условия через управление скоростью роста как основным параметром, определяющим кристаллическое качество. Это открывает путь к получению кристаллически совершенных слоев и соединений плазменной молекулярно-пучковой эпитаксией при пониженных температурах, что дает преимущества для получения резких гетерограниц (ГГ), снижения отлета высоколетучих компонентов и повышения их коэффициентов встраивания, что недостижимо при высоких температурах.

### ***1.2. Физические особенности роста МПЭ нитридных соединений III-N (AlGaInN).***

Существенной особенностью МПЭ с плазмой является сильное влияние кинетики на процесс роста. В частности, для роста нитридов III группы поверхностная кинетика определяет внедрение и переиспарение азота, влияя на механизм роста [11]. Важную роль кинетики в получении GaN, AlN и InN молекулярно- пучковой эпитаксией показали авторы теоретических работ [12, 13]. Поскольку эта теория привела к исключительному согласию с нашими экспериментами при росте МПЭ с плазменным источником азота, стоит остановиться на ней подробнее. Были обозначены границы безкапельного роста GaN (что необычайно важно для реального роста двумерных слоев МПЭ с плазмой) в зависимости от скоростей роста (учитывающих уже встроенные потоки элементов), температуры и потока азота. С точки зрения чистой термодинамики, жидкая фаза формируется практически в любых условиях роста, что не соответствует реальному эксперименту. А с учетом кинетики существует температурный зазор, в котором жидкая фаза не образуется даже при минимальных потоках азота. Поэтому был развит квази-термодинамический подход, объясняющий многие реальные моменты роста нитридов [11-13]. Основная идея состояла в установлении минимального падающего потока V группы (азота), соответствующего гетерогенному равновесию пар – жидкость – кристалл (ПЖК), без каплеобразования.

Что касается нитрида галлия, то из-за обилия работ не было недостатка экспериментальных данных, показывающих существование и отсутствие жидких капель в различных ростовых условиях [14-16]. В работе [15] при неизменном потоке азота изменялись поток галлия (скорость роста) и температура. Результаты показаны на Рис. 1.1 вместе с теоретической кривой для потока азота, дающего скорость роста 0.15 мкм/час при низких температурах.

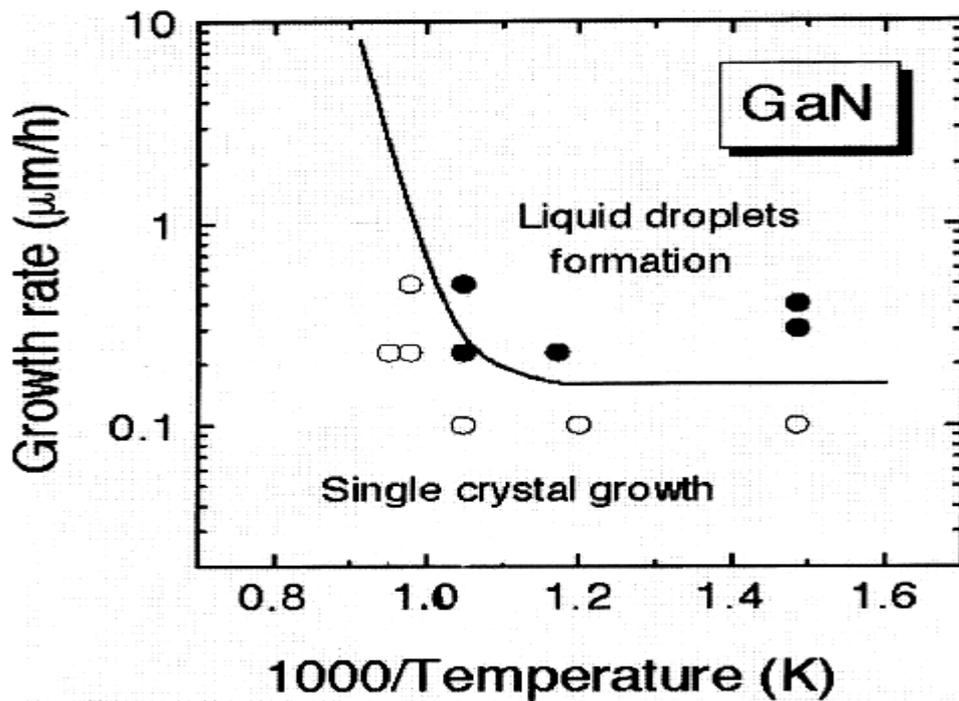


Рис. 1.1. Критическая область скоростей роста GaN, приводящая к образованию жидкой фазы. Сплошная линия – расчет для потока азота, дающего скорость роста 0.15 мкм/час. Кружки – эксперимент; закрашенные – рост с каплями, светлые – без капель [12].

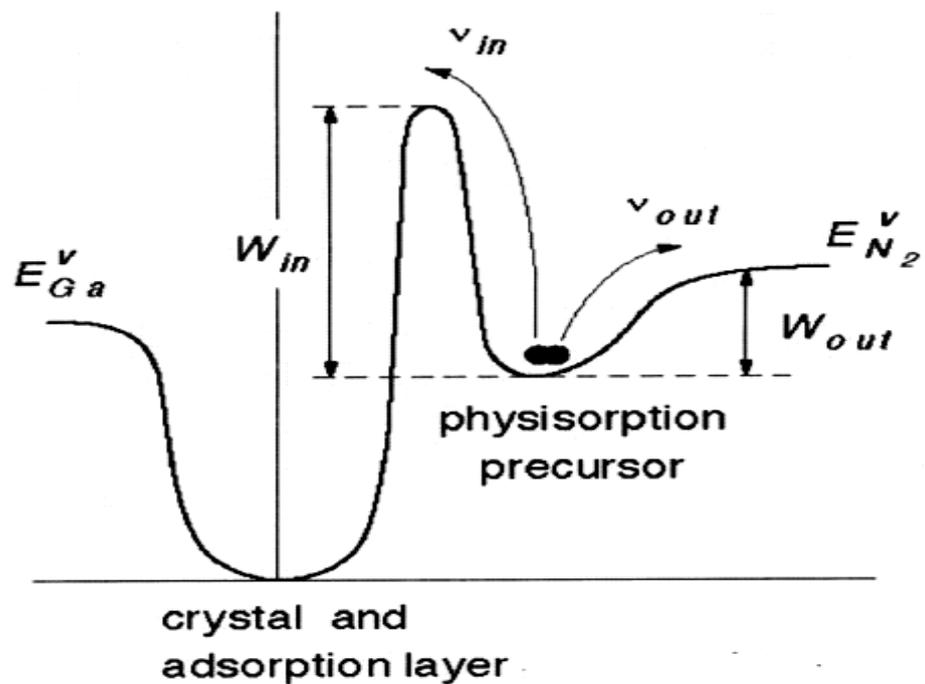


Рис.1.2. Конфигурационная диаграмма физической адсорбции (precursor) азота на поверхности кристалла нитрида.  $E_{Ga}^v$  и  $E_{N_2}^v$  – уровни энергии вакуума для галлия и азота.

Из рисунка следует, что при температурах роста  $\leq 650^{\circ}\text{C}$  при скоростях  $\leq 0.15$  мкм/час рост не попадает в зону образования капель металла. При увеличении потоков (скорости роста) такой рост без капель возможен только при увеличении температуры (для скоростей больше  $\sim 0.2$  мкм/час, как видно из Рис.1.1). Но произвольно большие скорости роста недоступны из-за ограничений плазменного источника, в первую очередь. Наши источники плазмы не позволяли растить нитриды III-N со скоростями выше  $\sim 0.5$  мкм/час, (обычно  $0.02 - 0.2$  мкм/час), поэтому скорости роста, исследуемые в статьях [12, 13] представляли наиболее реалистичную картину наших условий МПЭ роста. Что и было использовано, и эксперименты подтвердили рабочие области температур для всех соединений. Данные по GaN подтверждались и другими авторами [14-16].

Были проделаны расчеты для бинарных соединений и тройных твердых растворов.

Кинетический барьер разделяет адсорбированный слой азота на твердой поверхности от газа и должен быть достаточно велик, обеспечивая его сохранение на поверхности, одновременно приводя к экстремально низкому коэффициенту переиспарения. Подход был развит для активированного плазмой азота, когда только ограниченная часть газа (ионы, возбужденные атомы и молекулы) принимает участие в процессе роста. Были применены следующие допущения для модели:

- все газовые компоненты (исключая молекулярный азот) находятся в гетерогенном равновесии друг с другом и подчиняются стандартным уравнениям закона действующих масс, связывающего парциальные давления десорбированных частиц;
- взаимодействие молекулярного азота с поверхностью нитрида  $A^3N$ , где A – атом III-й группы (Al, Ga, In) лимитируется кинетикой. Кинетический эффект учитывается включением в соответствующее уравнение закона действующих масс:

$$P_A \cdot P_{N_2}^{1/2} = \alpha^{1/2} \cdot K_{AN}(T) \quad (1.2.1)$$

(переобозначение константы равновесия:  $K_{\text{термод}}=1/K$ ) температурно зависимого коэффициента испарения  $\alpha(T)$ . Здесь  $P_A(T)$  - это парциальное давление переиспаренного

(десорбированного) элемента А,  $K_{AN}$  – константа равновесия для реакции образования твердой фазы  $A^3N$  из частиц газа, (она может быть вычислена из стандартных термодинамических свойств компонент);

- парциальные давления десорбированных компонент  $P_v$  связаны с соответствующими потоками элементов уравнением Герца - Кнудсена:

$$F_v = \beta_v P_v, \quad \beta_v = (2\pi m_v kT)^{-1/2} \quad (1.2.2),$$

где  $\beta_v$  – фактор Герца - Кнудсена для частицы с массой  $m_v$ ,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура. Применяя закон действующих масс и уравнения массового баланса ко всем компонентам, можно получить замкнутую систему уравнений, позволяющую определить все парциальные давления  $P_A$  и скорость роста кристалла.

Модель роста нитридов МПЭ предполагала существование состояния физической адсорбции азота на поверхности ('precursor') кристалла (без химического взаимодействия), отделенное энергетическим барьером от газа и от кристалла (Рис.1.2). Это делает коэффициент конденсации/испарения ( $\alpha_c \sim 10^{-15}$ ) меньше на 5 порядков по сравнению с предсказанным термодинамикой [12], что выяснилось из измерений парциальных давлений атомов III группы и азота Лангмюровского испарения кристаллов GaN и AlN [13]. А конфигурационный барьер препятствует хемисорбции (внедрению в кристалл) азота на поверхности кристалла. Температурная зависимость коэффициента конденсации – ключевой момент квазитермодинамической модели для анализа скоростей роста и условий образования дополнительной (добавочной) жидкой фазы при росте нитридов, представленных в [12]. (Эта жидкая фаза, как выяснилось в дальнейшем, и обеспечивала рост колончатых (nanowires) структур по безкаталитическому (self-catalyst или catalyst-free) механизму пар-жидкость-кристалл (ПЖК)). Подход был развит специально для роста в активированной плазме МПЭ (plasma-assisted MBE), когда только ограниченная (активированная) доля частиц газа участвует в процессе.

Как атомы третьей группы, так и активированные частицы азота имеют коэффициент конденсации порядка единицы ( $\alpha_c \sim 1$ ). Коэффициент конденсации физически – это отношение числа внедренных (хемисорбированных) частиц к общему (внедренных и переиспаренных). Его можно представить в виде:

$$\alpha_c \sim \exp(-W_{in}/kT) / [\exp(-W_{in}/kT) + \exp(-W_{out}/kT)] = [1 + \exp(\Delta W/kT)]^{-1},$$

где  $W_{in}$  – потенциальный барьер, который должен преодолеть атом, находящийся в минимуме прекурсора, чтобы внедриться в кристалл (слева от прекурсора на Рис.1.2),  $W_{out}$  – барьер для выхода в вакуум (справа от прекурсора на Рис. 1.2),  $\Delta W = W_{in} - W_{out}$ . Температурная зависимость коэффициента переиспарения может быть аппроксимирована кривой Аррениуса в виде  $\alpha(T) = \alpha_0 \exp(-A/T)$ , где  $A = E_a/k$ ,  $E_a$  – энергия активации процесса конденсации/переиспарения.

В случае нитрида индия термодинамические данные практически отсутствовали – это был наименее изученный на тот момент материал. Ограничена была информация и о кинетике испарения InN в вакуум. Оценивался коэффициент испарения его в вакуум при температуре конгруэнтного испарения (когда разделяются области стабильности и разложения кристалла):

$$\alpha(T_c) = \left( \frac{m_N}{2m_{In}} \right)^{1/2} \cdot \frac{[P_m^l(T_c)]^3}{K_{InN}(T_c)} \quad (1.2.3),$$

где  $m_N$  и  $m_{In}$  – молекулярные массы элементов,  $P_m^l(T)$  – давление насыщенного пар индия над жидкой фазой,  $K_{InN}(T)$  – константа равновесия реакции образования InN из газовой фазы. В допущении, что эта температура в первом предположении  $\sim 350^\circ\text{C}$ , был получен коэффициент испарения  $\sim 10^{-14}$  при этой температуре [13].

Поток азота, внедренный в кристалл (адсорбированный), будет равен:  $F_N^a = \alpha_c F_N$ , где  $F_N$  – общий падающий поток активированного азота, а если рассматривать обратную ситуацию перехода азота в вакуум, то десорбированный поток  $F_N^d = \alpha_e F_N^{eq}$ , где  $F_N^{eq}$  – десорбированный поток в термодинамическом равновесии,  $\alpha_e$  – коэффициент испарения

азота. В модели с состоянием физисорбции предполагалось, что коэффициент испарения равен коэффициенту конденсации:  $\alpha_e = \alpha_c = \alpha$ .

В противоположность с термодинамическим рассмотрением в случае нитридов существует систематический сдвиг от равновесных условий из-за экстремально малого коэффициента испарения азота. Это значит, что вместо закона действующих масс (1.2.1) мы должны использовать уравнение:  $F_A^d (F_{N_2}^d)^{1/2} = \alpha_c^{1/2} K_{A-N}$ , где учитывается существование состояния физической сорбции (прекурсора) азота.

Существование жидкой фазы в росте нитридов МПЭ было связано с предсказанием необходимости существования минимального потока элементов V группы при котором возможен безкапельный рост III-V соединений под постоянным потоком V группы [12] (при нулевом потоке – капли, но существует минимальный, при котором капель нет, из-за прекурсора на поверхности, что невозможно в чистой термодинамике). Величина такого минимального потока, соответствующего гетерогенному равновесию пар – жидкость – кристалл (ПЖК), была получена из численного решения уравнений, совмещающих массовый баланс элементов на поверхности с законом действующих масс [13], в предположении, что десорбированный поток элемента A третьей группы  $F_A^d$  равен давлению насыщенного пара над жидкой фазой:  $F_A^d = \beta_A P_A^{sat}$ .

#### *Кинетика роста InN.*

В случае нитрида индия использовалось выражение для минимального потока активированного азота, необходимого для подавления образования жидкой фазы:

$$F_N^{\min} = F_{In} - \beta_{In} P_{In}^l + 2\alpha \cdot \left( \frac{K_{InN}}{\beta_{In} P_{In}^l} \right)^2 \quad (1.2.4),$$

где  $P_{In}^l$  – насыщенное давление индия над жидкой фазой, а  $K_{InN}$  – константа равновесия образования InN из газовой фазы. Эта зависимость определяла критическую область формирования жидкой фазы на поверхности кристалла для случая роста InN из атомарного индия и активированного азота (Рис. 1.3). Из-за отсутствия однозначных

данных по InN в литературе использовались разные энергии активации процесса испарения InN: кривая I- рассчитанная по данным из литературы, и кривая II- для энергии активации испарения InN, равной энергии активации GaN. В первом случае граница роста InN без образования капель ограничивается  $450^{\circ}\text{C}$ , во втором  $540^{\circ}\text{C}$ . Как видим, диаграмма границ жидкой фазы существенно отличается от GaN (несмотря на предположение одинаковой энергии активации для испарения/конденсации), где эта граница  $\sim 650^{\circ}\text{C}$  (Рис.1.1) (здесь «критический поток азота» при неизменном потоке галлия означает то же, что «скорость роста» на Рис 1.1). Наши эксперименты показали справедливость кривой II, и лучшие пленки InN были выращены при температуре  $\sim 470^{\circ}\text{C}$  (до начала загиба) без капель и без трехмерного колончатого роста [20\*].

На Рис.1.4 показана зависимость скорости роста InN от температуры для стандартной в МПЭ скорости роста  $0.5 \text{ мкм/час}$  при различных соотношениях потоков азота/индия. Предположения те же, что и на Рис.1.3 – энергия активации  $E_a = Ak$  взята из тех же данных, что и для Рис.1.3, что дает на Рис.1.4 два набора кривых: с  $A=41403$  (соответствует кривой I на Рис.1.3) и  $A=23650$  (кривая II на Рис.1.3). Из рисунков видно, что можно попасть в режим капельного роста при тех же потоках элементов (In и N) только за счет увеличения температуры. Происходит это из-за начала повышенного переиспарения элемента третьей группы (металла). В наших экспериментах образование капель металлов наблюдалось при различных температурах роста и для GaN и для InN в зависимости от соотношения потоков III и V групп [22\*, 24\*, 25\*, 27\*].

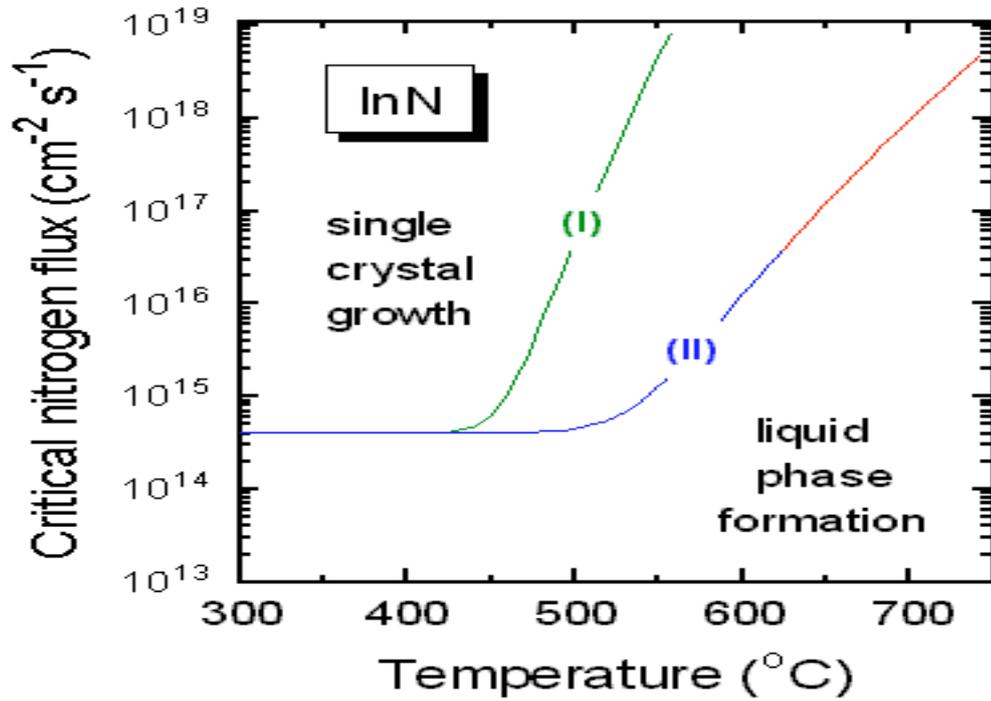


Рис.1.3. Граница формирования жидкой фазы на поверхности InN от температуры для потока индия, соответствующего скорости роста 0.5 мкм/час [13].

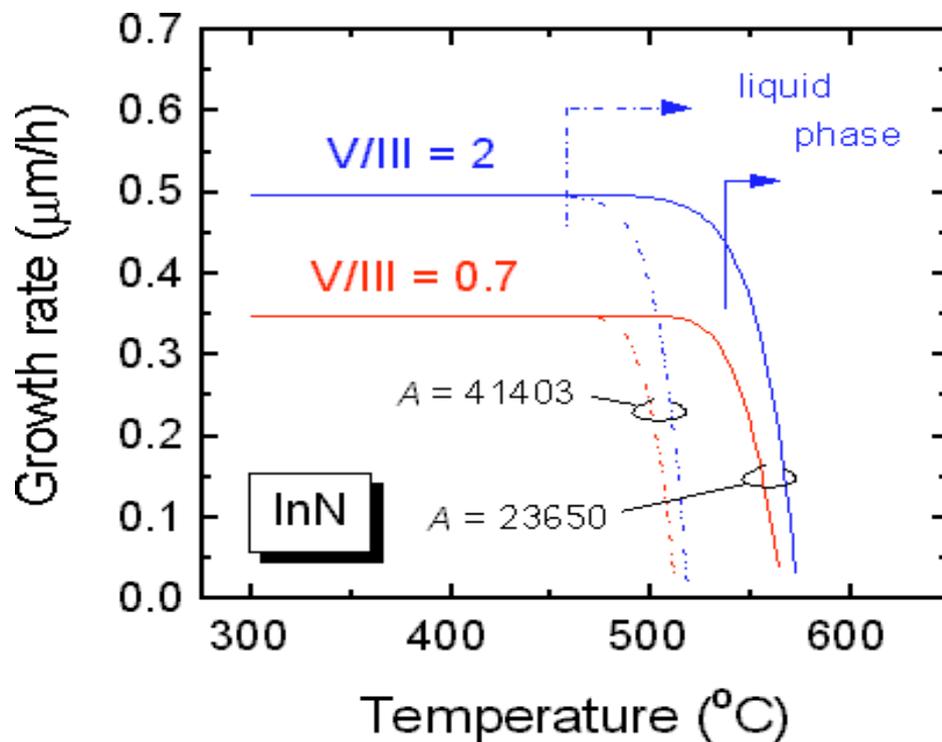


Рис. 1.4. Зависимость скорости роста InN от температуры для разных отношений потоков V/III (поток индия соответствует скорости роста 0.5 мкм/час) [13].

Это было основой последующего роста наноразмерных колончатых структур (nanowires) в безкаталитическом ('catalyst free') режиме. Интересным было то, что все приведенные кривые в наших экспериментах с плазменной активацией осуществлялись с большой точностью в широких диапазонах температур и скоростей роста. Это была первая реальная теория эпитаксиального роста, отталкиваясь от которой можно было рассчитывать получить качественные кристаллы нитридов МПЭ с плазменной активацией, что и было нами проделано в дальнейшем [13\*-16\*, 20\*, 26\*].

Из Рис.1.4. видно появление резкого спада скорости роста при разной температуре в зависимости от допущений относительно коэффициента переиспарения. Наши эксперименты подтверждали верность кривых с большей температурой спада ( $\sim 540^{\circ}\text{C}$ ). На Рис.1.5 показаны парциальные давления десорбированных компонент во время роста InN под азот-определенными условиями – а) и индий-определенными – б) (определяющей условия является компонента с меньшим содержанием). Кривые строились и для аммиака в качестве источника активного азота, поэтому присутствуют кривые для водорода, но для нас важно, что они правильно отражают качественную картину происходящего при росте МПЭ с плазменно-активированным азотом с коэффициентом конденсации равным единице. Дальнейшие эксперименты показали и очень хорошее количественное согласие.

Самое интересное, что вытекает из Рис. 1.5, - это то, что изначально существующие условия роста при «оптимальной» температуре получения плоских слоев, когда доказаны условия роста, например, азот-определяемых (N-limited) (они же индий - обогащенные (In-rich)), после  $540^{\circ}\text{C}$  (для Ga и Al это будут свои температуры) меняются на противоположные, и вы, ничего не меняя, кроме температуры, попадаете в измененный механизм роста. И начинается рост не плоских слоев, а трехмерный рост колончатых структур (nanowires). Огромное число работ написано с утверждением, что авторы растили колонны при азот-обогащенных условиях. Да, это у них было доказано при низких (оптимальных для роста плоского слоя) температурах. А потом они поднимали

температуру, с удивлением наблюдая рост колонн, и утверждали, как доказанное, тот же механизм роста, и что колонны, следовательно, у них растут в избытке азота. И не могли понять – откуда возникают колонны. Очевидно, что они возникают от смены механизма роста. И теория [12, 13] дает этому объяснения. Что и наблюдалось в наших многочисленных экспериментах. Поэтому мы при исследовании механизмов колончатого роста не отвлекались на отсутствие явных капель на колоннах, выращенных при высоких температурах. Очевидно, что капель и не должно быть – они переиспаряются, но условия роста все равно соответствовали металл – обогащенным.

*Рост тройных соединений  $A_xB_{1-x}N$ .*

Кинетические эффекты при росте тройных соединений могут быть учтены вводом температурно- зависимого коэффициента испарения  $\alpha$  (Т) с параметрами А элемента и линейной зависимостью  $\ln \alpha_0$  от состава  $x$  соединения. Делая те же допущения, что и ранее, можно получить замкнутую систему уравнений для парциальных давлений адсорбированных и десорбированных газов, скоростей роста и состава тройного соединения. Для случая МПЭ роста с активированным азотом эта система принимает вид:

$$\begin{aligned}
 F_A - \beta_A P_A &= \omega V_g \cdot x \\
 F_B - \beta_B P_B &= \omega V_g \cdot (1 - x) \\
 F_N - 2\beta_{N_2} P_{N_2} &= \omega V_g \\
 P_A \cdot P_{N_2}^{1/2} &= \alpha^{1/2} \cdot \gamma_{AN} K_{AN} \cdot x \\
 P_B \cdot P_{N_2}^{1/2} &= \alpha^{1/2} \cdot \gamma_{BN} K_{BN} \cdot (1 - x)
 \end{aligned}
 \tag{1.2.5}$$

Здесь  $\omega(x) = N_A [x\rho_{AN}/M_{AN} + (1-x)\rho_{BN}/M_{BN}]$ , где  $N_A$  – число Авогадро,  $\rho$  – плотность и  $M$  – молекулярный вес бинарных компонентов  $A^3N$  и  $B^3N$ ,  $F_A$ ,  $F_B$  и  $F_N$  – падающие потоки элементов третьей группы и активированного азота,  $V_g$  – скорость роста, (собственно говоря,  $\rho N_A/M = n$  – число атомов в  $\text{см}^3$ , а падающий поток в виде  $F = V_g n$  в единицах  $[\text{сек}^{-1}\text{см}^{-2}]$  описывает реально встроившиеся в кристалл атомы, а не просто прилетевшие

на подложку),  $K_{AN}$  и  $K_{BN}$  - константы равновесия для реакций образования  $A^3N$  и  $B^3N$  из газовых компонент. Коэффициенты активности могут быть рассчитаны с использованием приближения регулярных растворов:

$$\gamma_{AN} = \exp\left[\frac{W}{RT}(1-x)^2\right], \quad \gamma_{BN} = \exp\left[\frac{W}{RT}x^2\right] \quad (1.2.6),$$

где  $W$  – энергия взаимодействия бинарных составляющих  $A^3N$  и  $B^3N$  в тройном соединении (фактически  $W$  – это энтальпия смешения бинарных компонент в твердой фазе). Комбинация системы (1.2.5) и (1.2.6) дает зависимость скорости роста  $V_g$ , состава твердой фазы  $x$ , и парциальных давлений  $P_v$  десорбированных компонент от параметров ростового процесса: температуры и падающих потоков  $F_A$ ,  $F_B$  и  $F_N$ . Первые три уравнения в системе (1.2.5) – уравнения массового баланса, вторые два – закона действующих масс.

Тройной ТР GaInN ведет себя в соответствии с поведением бинарных составляющих. Рис. 1.6 иллюстрирует изменение скорости роста и состава тройного ТР GaInN от температуры, когда выше  $550^{\circ}\text{C}$  начинается активное переиспарение индия, а выше  $700^{\circ}\text{C}$  - возможен рост только бинарного GaN независимо от соотношения потоков. Происходит переход в Ga-обогащенные условия при тех же потоках азота, которые при более низких температурах соответствовали азот-обогащенным условиям роста. Выше  $750^{\circ}\text{C}$  начинается уже переиспарение галлия, приводящее к падению его скорости роста, и начинается выпадение капель галлия (из-за недостатка азота). И выше  $800^{\circ}\text{C}$  не растет уже и GaN (при неизменных потоках галлия и азота, соответствующих изначально скорости роста в  $0.5$  мкм/час). Как и ранее, мы видим, что не существует независимой от скорости роста температуры эпитаксии. Эпитаксиальный (направленный) рост совершенного кристалла (существование измеримой скорости роста) возможен только в зависимости от температуры – это общая закономерность для роста МПЭ (см. раздел 1.1).

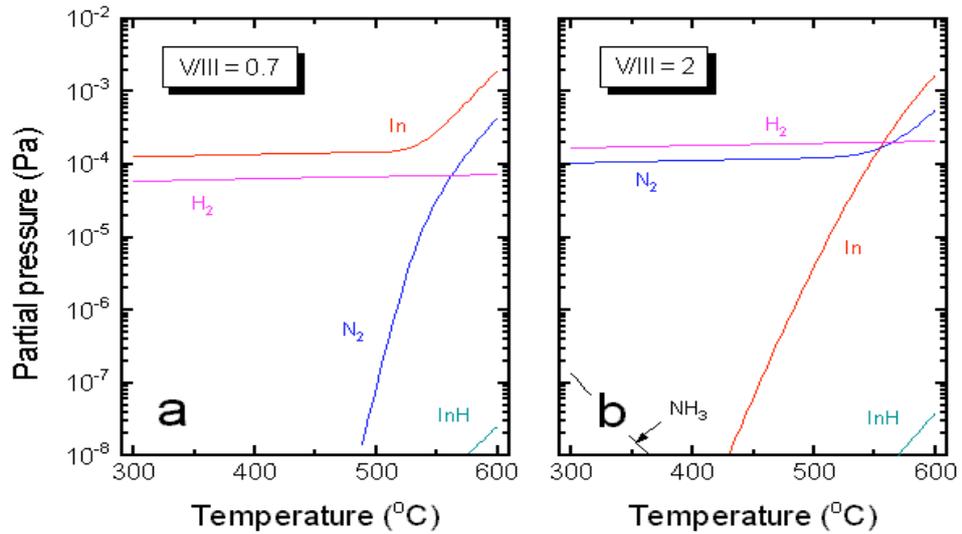


Рис. 1.5. Парциальные давления переиспаренных от ростовой поверхности компонент во время роста InN при: а) – In-обогащенные условия (N- limited), б) – N-обогащенные условия (In- limited) [13].

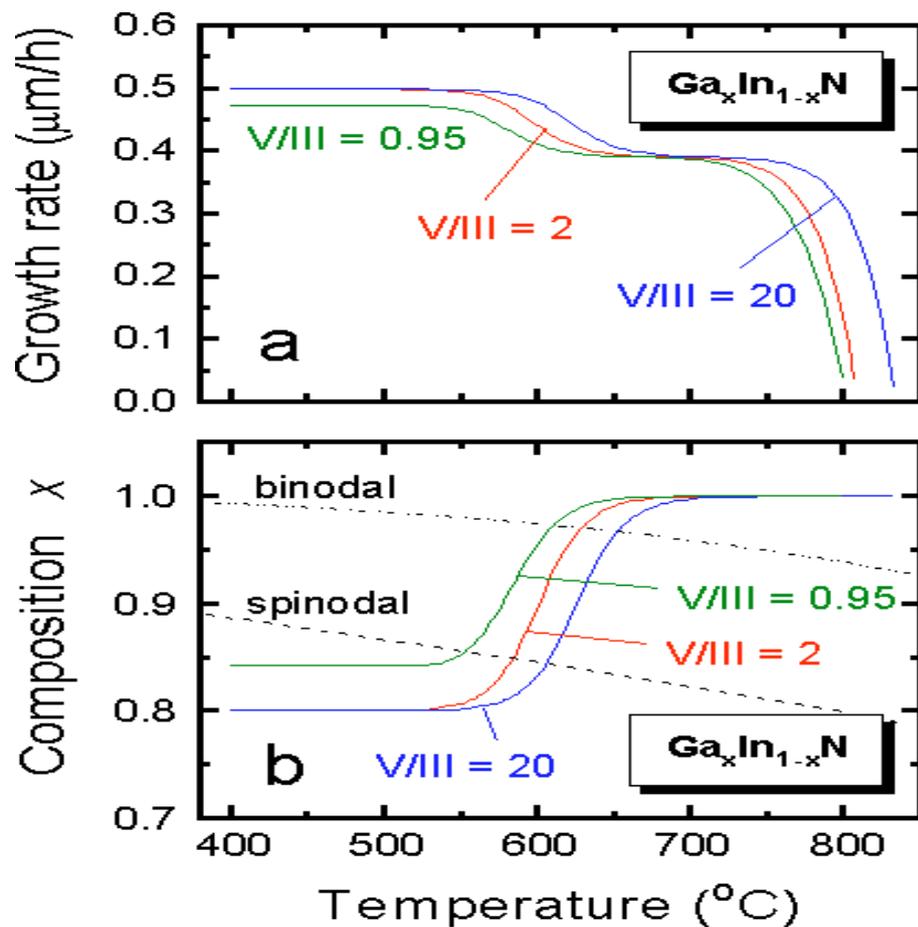


Рис. 1.6. Скорости роста (а) и состав твердой фазы (б) твердого раствора GaInN от температуры [13].

Невозможно произвольно менять потоки (скорости роста) и получать эпитаксиальный рост. Каждой температуре соответствует свой набор возможных скоростей роста.

Тройное соединение GaInN имеет очень большую энергию взаимодействия [13], что свидетельствует о неблагоприятности смешения GaN и InN в твердой фазе из-за искажения кристаллической решетки. Как результат, тройной твердый раствор представляет тенденцию к спинодальному распаду, или к формированию зоны несмешиваемости. Штриховая и штрих - пунктирная линии на Рис. 1.6, b) представляют спинодальную и бинадальную кривые, рассчитанные для GaInN в приближении регулярного раствора. Ниже бинадальной кривой тройное соединение проявляет тенденцию к распаду на два других тройных с отличными от первоначального составами. Этот процесс требует перекрытия кинетического барьера связанного с формированием ядер новых твердых фаз. Ниже спинодальной кривой высота этого барьера приближается к нулю, и тройной раствор GaInN становится существенно нестабильным. Как видно из Рис. 1.6, b) только тройной TP с содержанием InN менее 5% может быть выращен в области кристаллической стабильности, и только с 15% может быть получен в области метастабильности твердой фазы (площадь между бинадальной и спинодальной кривыми) (из этих теоретических заключений вытекает, что большой процент индия – большая проблема). Чтобы достичь больших концентраций, нужно использовать большие температуры или использовать напряженные слои GaInN, так как известно, что макроскопическое упругое напряжение, аккумулированное в когерентно выращенной пленке, может подавлять спинодальную декомпозицию соединения. Первый путь выдвигает трудности, связанные с формированием жидкой фазы при высоких температурах, а последний выглядит разумным, хотя он только позволяет растить тонкие эпитаксиальные пленки с толщинами меньше критических, выше которых начинается релаксация упругих напряжений (образование дислокаций). Качественно это справедливо и для AlInN тройных TP, имеющих даже большую энтальпию смешения, чем GaInN.

Эта теория представляла уникальный материал, из которого потом возникло и понимание механизма роста нанокolonн в нитридной системе. В очень хорошем согласии с экспериментом были представлены парциальные давления паров участвующих в реакциях элементов, из которых возникали области температур безкапельного роста AlN, GaN, InN и твердых растворов AlGaN и GaInN, что в итоге привело к получению как кристаллически совершенных слоев указанных соединений [18\*-22\*], так и бездислокационных нанокolonн (nanowires (NWs)) [24\*,25\*,27\*].

Аналогичные зависимости скорости роста и составов от температуры для нитридов с алюминием показаны на Рис.1.7, 1.8. Рост прекращается выше  $\sim 1350^{\circ}\text{C}$ .

Основной особенностью роста тройных соединений является двухстадийное изменение скорости роста, сопровождаемое изменением состава твердой фазы. Эффект связан с интенсивной десорбцией различных бинарных компонент атомов третьей группы от поверхности кристалла. Еще одна особенность, следующая из Рис.1.6 и 1.8 – это изменение низкотемпературного состава твердой фазы, зависящей от соотношения падающих потоков различных элементов третьей группы:  $F_A/(F_A+F_B)$ , когда рост происходит в азот-обогащенных (metal-limited) условиях. Эффект более заметен для GaInN, чем для AlGaN и связан в основном с внедрением более легколетучей компоненты (In в случае GaInN и Ga в случае AlGaN).

Таким образом, теория [12, 13] с учетом температурной зависимости коэффициента конденсации/переиспарения и существования состояния физической сорбции (прекурсора) на ростовой поверхности впервые позволила определить допустимые границы безкапельного эпитаксиального роста молекулярно – пучковой эпитаксией нитридов третьей группы AlN, GaN, InN и твердых растворов AlGaN и GaInN. Возникло понимание в направлении исследований механизмов трехмерного (3D) роста колончатых структур в авто-каталитическом режиме, а также двумерного (2D) роста кристаллически совершенных слоев.

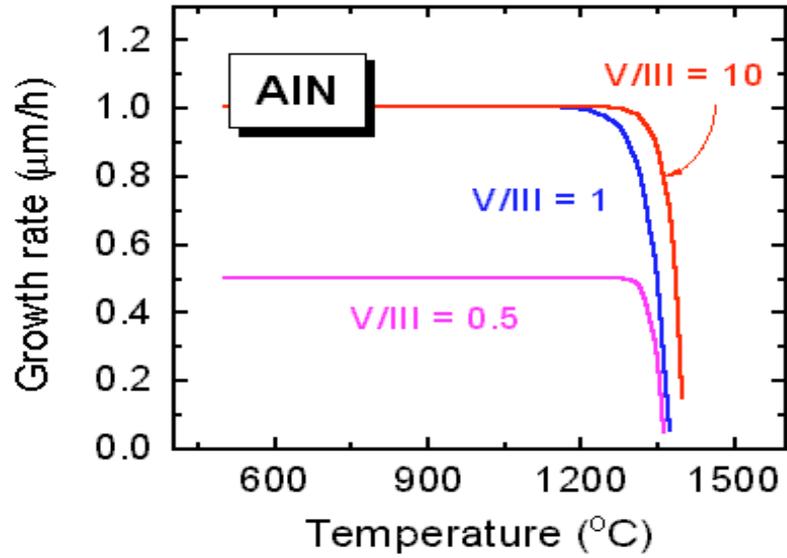


Рис.1.7. Скорость роста AlN для различных отношений потоков V/III [13].

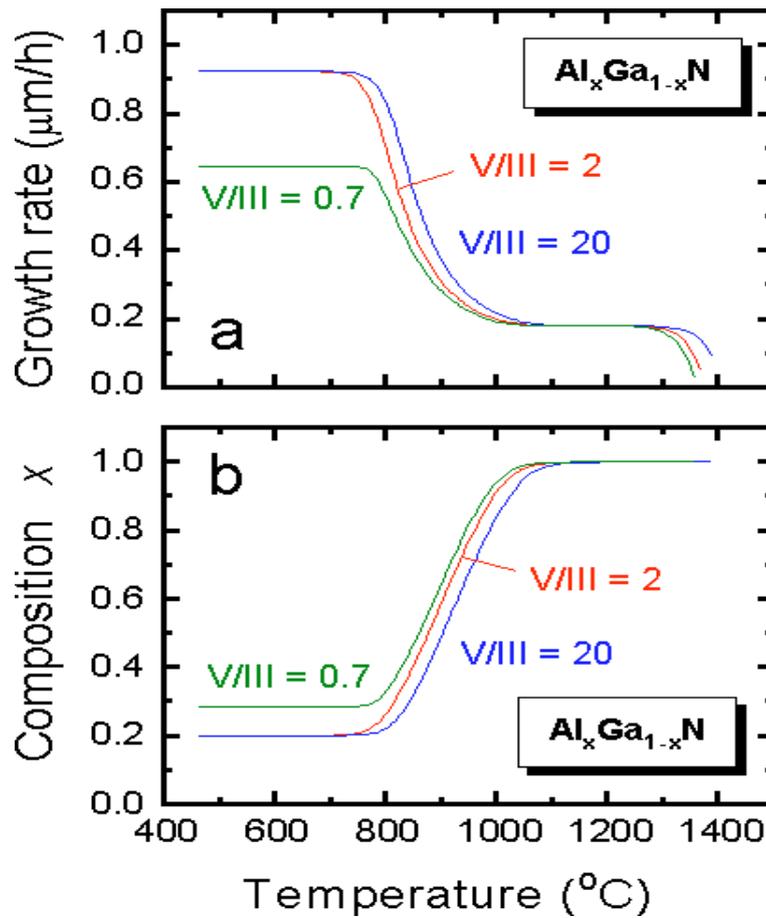


Рис.1.8. Зависимость скорости роста и состава тройного твердого раствора AlGaN от температуры [13].

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

Уникальные физические свойства соединений *InGaAsN* обусловлены химическими свойствами азота. Из-за большого различия постоянных решетки *GaAs* и *GaN* (более 20%) существует зона несмешиваемости этих материалов, что приводит к трудности получения составов  $\text{In}_y \text{Ga}_{1-y} \text{As}_{1-x} \text{N}_x$ . Возникают кластеры типа *InGaN*, *InGaAs*, *GaAsN* при  $x > 0.1$  [17]. Получение твердых растворов (ТР) *InGaAsN* было мотивировано возможностью связать между собой арсенидные и нитридные соединения и тем самым создать прямозонные излучатели на основе прямозонных материалов  $A^3B^5$ , полностью перекрывающие видимый диапазон длин волн. Соединение *GaAsN* действительно показало свойства прямозонного материала, однако, край поглощения смещался в сторону меньших энергий фотона с увеличением концентрации азота, и ширина запрещенной зоны не увеличивалась, а уменьшалась. Возникал сильный прогиб в зависимости запрещенной зоны от состава из-за высокой электроотрицательности азота [17]. В работе [18] была предложена модель антипересечения зон (Band AntiCrossing (BAC Model)), которая позволяла описывать изменения ширины запрещенной зоны от состава в случае четверных ТР *InGaAsN*, но работала она только при малых содержаниях индия. В этой модели рассматривается взаимодействие локализованного азотного уровня с делокализованными уровнями зоны проводимости, в результате чего происходит расщепление зоны проводимости *InGaAsN* на две подзоны  $E_+$  и  $E_-$ , являющихся собственными значениями гамильтониана взаимодействия из теории возмущений для BAC теории:

$$H_{BAC}(x) = \begin{pmatrix} E_M & C_{NM}\sqrt{x} \\ C_{NM}\sqrt{x} & E_N \end{pmatrix} \quad (1.3.1),$$

где  $C_{NM}$  описывает силу взаимодействия между локализованным уровнем  $N$ ,  $E_N$ , и невозмущенной зоной проводимости свободного от азота полупроводника (дисперсионная

зависимость энергии дна зоны проводимости матрицы),  $E_M(k)$ , а  $x$  - концентрация атомов азота в слое. Энергия запрещенной зоны  $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$  соответствует нижнему собственному значению гамильтониана  $E_-$  согласно уравнению:

$$E_{\pm}(k) = \frac{E_N + E_M \pm \sqrt{(E_N - E_M)^2 + 4 C_{NM}^2 x}}{2}, \quad (1.3.2),$$

где  $E_+$  - энергия, соответствующая оптическому переходу между валентной зоной и второй подзоной зоны проводимости [18]. Причем,  $E_N$  и  $C_{NM}$  - это экспериментально определяемые параметры, а сама ВАС- модель развита для  $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$  и  $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$  с содержанием индия меньше 8%. В случае внедрения азота в слои  $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$  положение локализованного уровня азота при комнатной температуре описывается формулой:

$$E_N(y) = 1.65 - 0.4y(1-y), \quad [\text{эВ}] \quad (1.3.3).$$

Существует согласие, что ВАС- параметры для  $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$  ( $E_N = 1.65$  эВ и  $C_{NM} = 2.7$  эВ) хорошо описывают энергию запрещенной зоны в «широком» диапазоне концентраций азота  $x$  (меньше 5%) [18]. Трудности с ВАС-параметрами возникают из-за того, что значение  $E_N$  для  $\text{GaInAs}$  неизвестно из эксперимента, и параметры для  $\text{InGaAsN}$  могут быть получены аккуратными измерениями  $E_-$  и  $E_+$  переходов как функции содержания азота при различных гидростатических давлениях. Но для четверных ТР трудно определить концентрацию азота с достаточной точностью. А требуется высокая точность, так как с концентрацией азота сильно меняется запрещенная зона. Более того, напряжения в четверных слоях  $\text{InGaAsN}$  на подложках  $\text{GaAs}$  с большим содержанием индия усложняют анализ параметров. Это означает, что ВАС-параметры могут быть аккуратно определены только для тройных ТР или для решеточно согласованных четверных. Прогресс в достижении тройных ТР  $\text{InAsN}$  и  $\text{GaAsN}$  позволил получить параметры для этих ТР, а именно  $E_N = 1.44$  и  $C_{NM} = 2.0$  эВ [19]. В этой работе было предложено вычислять  $E_N$  и  $C_{NM}$ , используя квадратичную форму:

$$E_N = 1.65(1-y) + 1.44y - 0.38y(1-y), \text{ и } C_{NM} = 2.7(1-y) + 2.0y - 3.5y(1-y) \quad (1.3.4).$$

Этот подход давал возможность вычислять запрещенную зону для InGaAsN в широком диапазоне концентраций, но вносил большую неточность, т.к. требовал использования девяти параметров, в то время как обычно для четверных ТР используют четыре параметра прогиба (bowing) и четыре запрещенных зоны для бинарных соединений.

В последние годы был предложен метод более простого расчета запрещенной зоны четверных ТР с малым содержанием азота [20]. Он основывался на знании запрещенной зоны тройных ТР GaAsN и InAsN с азотом и использовании параметра прогиба для GaInAs (без азота). Расчет был в хорошем согласии со всеми экспериментальными данными неотожженных образцов (as-grown) и позволял также предсказывать запрещенные зоны тройных ТР. Было показано много раз, что постростовой отжиг всегда дает голубой сдвиг запрещенной зоны «разбавленных» нитридов, включая и InGaAsN. Это объяснялось присутствием атомов азота в беспорядочном окружении атомов галлия в Ga-обогащенных условиях, которые после отжига переходят в In-обогащенные как более предпочтительные в терминах локального напряжения и энергии кристалла. Изменение азотного окружения ведет к эффективному голубому сдвигу излучения, т.к. зона InGaAsN сильно зависит от ближайшего азотного окружения. Это означает, что четверной слой InGaAsN с одинаковым составом будет иметь разную запрещенную зону в зависимости от того, какое азотное окружение доминирует в этом слое. То есть ВАС-параметры, определенные для слоя InGaAsN одного состава и различного азотного (локального) окружения будут различны. Возможно, это и ответственно за большой разброс параметров  $E_N$  и  $C_{NM}$  в литературе для InGaAsN соединений. А предложенная в работе [20] параметризация запрещенной зоны соответствует неупорядоченному окружению атомов азота атомами галлия и индия, поскольку сплавление GaAsN с InAsN соответствует сплавлению Ga-обогащенного окружения атомов азота (что соответствует ‘as-grown’ неотожженным ТР InGaAsN с малым содержанием In) с In-обогащенным окружением

атомов азота (что соответствует ‘as-grown’ неотожженным ТР InGaAsN с большим содержанием In). И эта параметризация свелась к формуле:

$$E_g^{InGaAsN}(x, y) = (1 - y) E_g^{GaAsN}(x) + y E_g^{InAsN}(x) - y(1-y) C, \quad (1.3.5)$$

где параметр прогиба  $C$  учитывает отклонение от линейной интерполяции [20].

В первом приближении можно считать  $C$  таким же как для GaInAs, т.е.  $C = 0.477$  эВ [21]. И картина приобретает вид, показанный на Рис.1.9 и 1.10. Там изо-азотные кривые были вычислены по уравнению (1.3.5) с использованием следующих параметров:

$$E_g^{GaAsN} = 1.65 \text{ эВ}, C_{NM}^{GaInAs} = 2.7 \text{ эВ}, E_g^{InAsN} = 1.44 \text{ эВ}, C_{NM}^{InAsN} = 2.0 \text{ эВ}, E_g^{GaAs} = 1.42 \text{ эВ}, \\ E_g^{InAs} = 0.355 \text{ эВ}, C = 0.477 \text{ эВ}.$$

Нами было проведено моделирование изменения ширины запрещенной зоны упругонапряженного слоя GaAsN с помощью методики [18]. Вычисления проводились в приближении линейной зависимости постоянных упругости и постоянной решетки от состава. При расчете использовались следующие значения постоянных упругости GaAs:  $c_{11} = 1.19 \times 10^{19}$  дин/см<sup>2</sup>,  $c_{12} = 0.534 \times 10^{12}$  дин/см<sup>2</sup>, гидростатического деформационного потенциала:  $a_c = -7.17$  эВ, и  $a_v = 1.16$  эВ, деформационного потенциала сдвига  $b = -1.7$  эВ, постоянной решетки  $a = 5.653$  Å, сдвига усредненной энергии валентной зоны  $E_{Vav} = -6.92$  эВ. Значение коэффициента  $C_{NM}$  оказалось равным 2.7 эВ, что согласуется с опубликованными данными [18]. Полученная зависимость ширины запрещенной зоны слоев GaAsN, осажденных на подложку GaAs, полученная с помощью модели антипересечения зон с учетом когерентных напряжений в слое приведена на Рис.1.11. Также на рисунке представлены экспериментальные значения, полученные из положений максимумов ФЛ (1) и значения ширины запрещенной зоны, полученные из спектров поглощения (2) для слоев GaAsN различного состава [41\*].

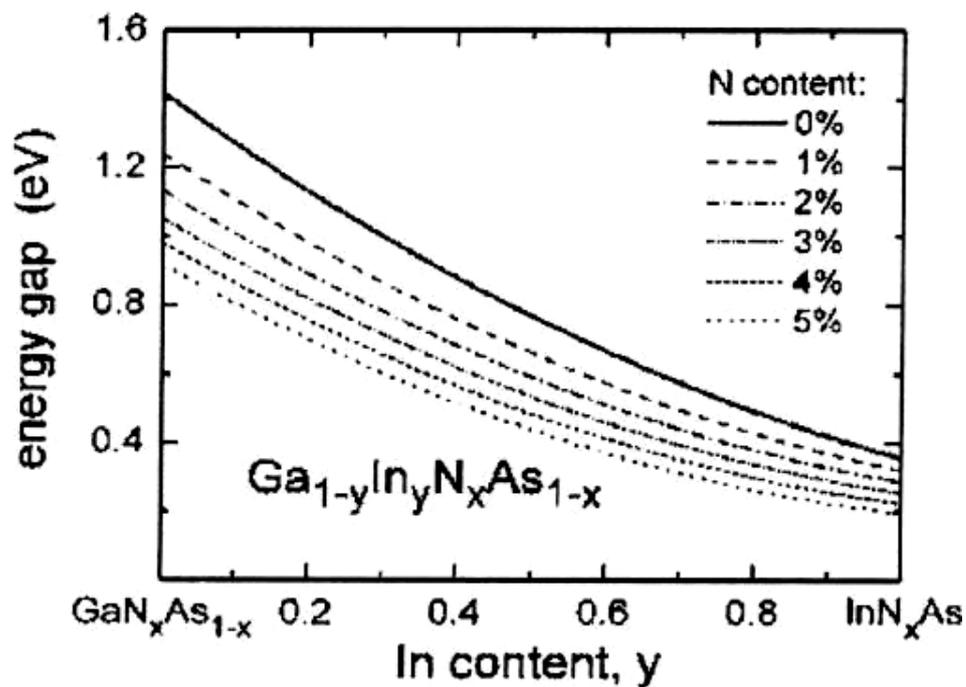


Рис.1.9. Зависимость запрещенной зоны InGaAsN от содержания In для различных концентраций азота [20].

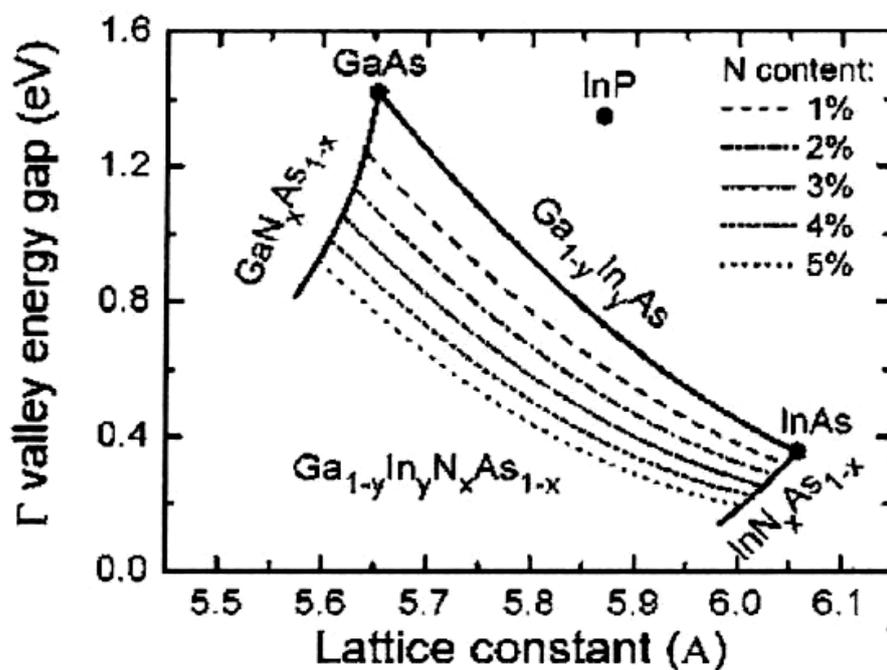


Рис.1.10. Энергетические зоны InP, GaAs, InAs, GaAsN, InAsN и InGaAsN как функции параметра решетки [20].

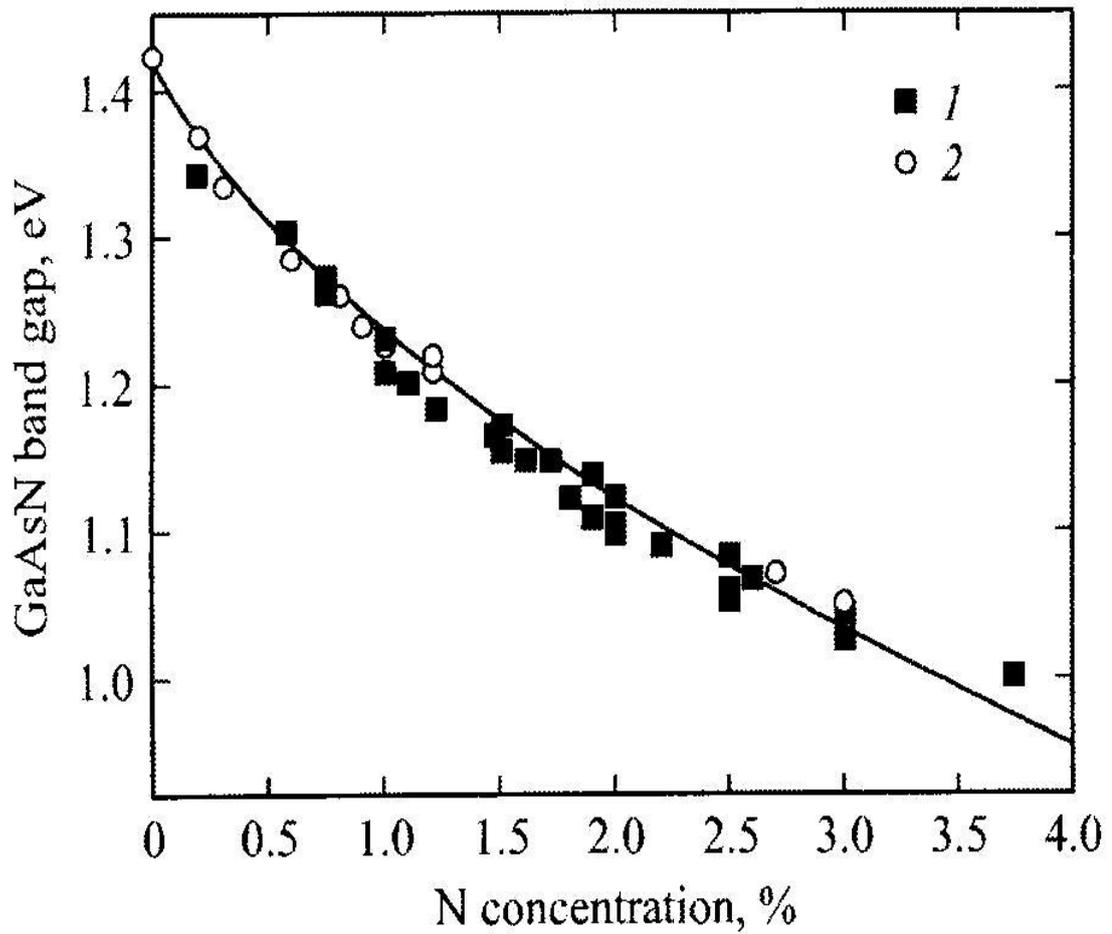


Рис.1.11. Ширина запрещенной зоны GaAsN, полученная с помощью модели антипересечения зон с учетом когерентных напряжений в слое (сплошная линия) и экспериментальные значения, полученные из положений максимумов ФЛ (1) и из спектров поглощения в зависимости от концентрации азота (2) [41\*].

*Заключение.*

Таким образом, проведенный анализ и оценки позволяют управлять механизмами роста и выбирать оптимальные ростовые условия через управление скоростью роста как основным параметром, определяющим кристаллическое качество. Такой подход позволил определить допустимые условия роста молекулярно- пучковой эпитаксией при низких температурах ВТСП соединений, и достижения условий двумерного роста, что привело к получению высококачественных монокристаллических ВТСП пленок [3\*-5\*].

Квазитермодинамическая теория с учетом температурной зависимости коэффициента конденсации/ переиспарения и существования состояния физической сорбции (прекурсора) на ростовой поверхности впервые позволила определить допустимые границы безкапельного эпитаксиального роста молекулярно – пучковой эпитаксией нитридов третьей группы III-N: AlN, GaN, InN и твердых растворов AlGaN и GaInN, а также трехмерного (3D) роста кристаллически совершенных колончатых структур нитридов.

Новый подход к описанию зависимости запрещенной зоны от параметра решетки и состава [20] и проведенные исследования [30\*- 32\*,36\*- 42\*] позволили контролируемо управлять ростом соединений III-V-N: InGaAsN с малым содержанием азота ( $N \leq 5\%$ ).

Это открывает путь к получению кристаллически совершенных слоев и соединений молекулярно- пучковой эпитаксией с плазменными источниками при пониженных температурах, что дает преимущества для получения резких гетерограниц (ГГ), снижения отлета высоколетучих компонентов и повышения их коэффициентов встраивания , что недостижимо при высоких температурах.

## Глава 2. Нитридные соединения III-N: AlGaInN.

### *Введение.*

Нитридные материалы в системе AlGaInN имеют настолько специфические особенности технологии, структурных, электрических и оптических свойств, что многие годы после первых опытов получения приборов не удавалось достичь каких-то устойчивых технологических приемов и методов для массового производства. Трудности получения материала *p*-типа, низкая эффективность, наличие большой плотности дислокаций затрудняли даже понимание работы таких приборов. После первого получения коммерческого светодиода с эффективностью 5.4% [22] потребовалось более 10 лет, чтобы улучшить ее до 40% усилиями нескольких фирм и гигантскими денежными вложениями. В течение нескольких лет никто не мог приблизиться к параметрам, полученным Накамурой, а свойства даже одиночных слоев GaN, выращенных на аналогичных установках и даже на одной установке в разных режимах могли отличаться на порядки. Исследования, проведенные в разных лабораториях мира, показали, что этот материал по своим структурным свойствам принципиально отличается от традиционных A<sup>3</sup>B<sup>5</sup> материалов не только крайне высокой плотностью дислокаций ( $\sim 10^{10}$  см<sup>-2</sup>)- краевых, винтовых и смешанного типа, но и мозаичной или доменной структурой, а также содержит дефекты упаковки, микропоры и микротрубки. Эти структурные особенности типичны как для отдельных слоев, так и целиком для светоизлучающих гетероструктур. Формирование таких особенностей происходит за счет роста в неравновесных условиях, сильного рассогласования постоянной решетки с подложкой, и гексагональной модификацией, когда постоянная решетки по оси *c* сильно отличается от постоянных решетки *a* и *b*. На начальной стадии роста формируется зародышевый слой, идет образование дислокаций несоответствия, и появляются нанодомены (островки) размерами от нескольких нм до десятков нм, имеющие разные углы наклона и разворота оси *c* относительно друг друга. Затем идет разрастание доменов и релаксация дислокаций на

границах доменов, и вырастает эпитаксиальный слой со следами доменных границ. Несмотря на многолетние усилия, снизить плотность дислокаций ниже  $10^4 \text{ см}^{-2}$ , типичной для полупроводников  $A^3B^5$ , так и не удалось, и даже средняя плотность дислокаций оставалась на уровне  $10^8 \text{ см}^{-2}$ . До сих пор отсутствует общепринятая точка зрения на роль дислокаций в формировании электрических и оптических свойств нитридов. В результате механизм безызлучательной рекомбинации остается невыясненным. Чуть лучше обстоит дело с излучательной рекомбинацией. Из многолетней практики на других материалах следует однозначный вывод, что при такой плотности протяженных дефектов излучательная рекомбинация должна быть полностью подавлена, однако светодиоды и даже лазеры на основе нитридов третьей группы светят. Есть несколько предположений: малая диффузионная длина дырок, низкая электрическая активность дислокаций, локализация носителей в потенциальных ямах, связанных с флуктуациями твердого раствора  $AlGaInN$ , залечивание дефектов атомами индия. На сегодняшний день общепринятых моделей, объясняющих высокую квантовую эффективность приборов на этих материалах, не выработано. Экспериментальные результаты разных исследователей противоречивы, а компании-лидеры в получении приборов приводят только лучшие значения каких-то параметров. Представляется, что трудности в понимании физических механизмов и развитии теоретических представлений связаны с особенностями твердых растворов  $AlGaInN$ . В связи с этим в данной работе были проведены выращивание и исследование структурных, электрических и оптических свойств соединений  $AlGaInN$ , включая наноразмерные объекты, полученные на их основе.

Вторая половина 1990-х дала огромный всплеск интереса к получению и исследованию III-V нитридов, продолжающийся и поныне, хотя существовал большой скептицизм о возможности применения вообще в приборах полупроводников с таким количеством дефектов. Сейчас скептицизма нет благодаря большому прогрессу в улучшении эпитаксиальных технологий, таких как МОГФЭ и МПЭ, показавших не только

достижение достаточно совершенных кристаллов, но и получение конкретных приборов (лазеров, фотоприемников) для «нитридного» диапазона прямозонных полупроводников, который находится в области от 6.2 эВ для AlN, 3.4 эВ для GaN и достигает 0.7 эВ для InN. Благодаря своим прямым запрещенным зонам нитриды могут быть использованы для ультрафиолетового, видимого и ближнего инфракрасного диапазонов спектра и для высокотемпературных транзисторов. Твердые растворы (InGaN, AlGaN) позволяют настраивать длину волны в нужном диапазоне.

Попытки синтезировать GaN были еще в 1938 г. [23]. Были получены игольчатые кристаллы GaN пропусканием аммиака над горячим галлием. Первые слои большой площади были получены в 1969 г. на сапфире химическим осаждением из газовой фазы (CVD) [24]. Возможность получения большой площади образцов породила исследования GaN. Стимулированное излучение из GaN впервые наблюдалось в 1971 г. при 2 К [25]. Но вплоть до поздних 1970-х качество GaN было плохим, и результаты оптических и электрических измерений невоспроизводимы. Вплоть до 1983 г., когда был предложен двухступенчатый метод роста с низкотемпературным буфером из AlN, не удавалось улучшить качество материала. Первые твердые растворы  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  для всего диапазона  $0 < x < 1$  были выращены на сапфире, первые слои AlGaN, необходимые для барьеров в лазерах и светодиодах, были получены в 1990 [26], а первые гетероструктуры InGaN/GaN для лазеров были получены Накамурой [27] в 1993 г. и доведены до коммерческого уровня в середине 1990-х. Концентрация дефектов в лучших слоях GaN была очень высока - порядка  $10^{10} \text{ см}^{-2}$ . Эксперименты с фотопроводимостью показывали большой хвост поглощения, что говорило о большой плотности состояний в запрещенной зоне, порождаемой дефектами. И, несмотря на все это, первый инжекционный лазер был достигнут в 1995 [28], и непрерывный лазер при комнатной температуре с временем жизни более 6000 часов в 1998 г [29] все тем же Накамурой. Вот, коротко, предыстория вопроса до начала нашей работы над нитридами в 1997 г.

## **2.1. Получение AlN, GaN и твердых растворов (ТР).**

### **2.1.1. Установка МПЭ с плазменными источниками азота.**

В нашей работе для получения нитридов третьей группы AlGaInN использовалась отечественная установка МПЭ – ЭП-1203 производства НПО Аналитического Приборостроения РАН, Черноголовка. Как и в любой установке МПЭ в ней содержалась высоковакуумная ростовая камера с системой откачки различной производительности, блок испарительных ячеек, служащий источником молекулярных пучков элементов и блок держателя образца, окруженный криопанелью с жидким азотом (Рис.2.1). Передача образцов в ростовую камеру осуществлялась через передаточную камеру из шлюзовой камеры, разделенных высоковакуумными затворами (шиберами), что позволяло избежать вскрытия ростовой камеры и нарушения сверхвысоковакуумных условий. Система откачки включала ионный насос (НМД-400, производительностью 400 л/с), турбомолекулярный насос (Leybold-Heraeus, Turbovac-560 M, скорость откачки 560 л/с) на магнитных подшипниках (без трения) [30] для откачки азота, выходящего из плазменного источника и поддержания вакуума в ростовой камере не хуже  $10^{-4}$  Торр, и криопанели (Рис.2.1, криопанель 7- окружает зону роста, 8- обеспечивает термоизоляцию источников, 9- окружает сублимационный насос). Криопанели с жидким азотом исключают тепловое влияние источников друг на друга и фоновые потоки на подложку. Предельное давление при залитом в криопанели жидком азоте достигало менее  $10^{-10}$  Торр. Шлюзовая камера имела отдельную откачку форвакуумным и сорбционным насосами. Манипулятор подложки состоял из механической части (10) для перемещения и вращения держателя подложки и электрической части, обеспечивающей нагрев подложки (11), с термопарой, контактирующей с обратной стороной молибденового держателя подложки. Испарительный блок (14) содержал восемь фланцев для испарительных ячеек, каждая из которых (19) содержала тигель из пиролитического нитрида бора (BN), химически стойкого до  $1500^{\circ}\text{C}$ , резистивный нагреватель и несколько танталовых экранов для

уменьшения тепловых потерь. Температуры ячеек контролировались с помощью вольфрам – рениевых (5/26%) термопар, и управлялись независимо, что позволяет управлять соотношением интенсивности пучков. Каждая ячейка имела свою заслонку (16) с пневматическим приводом вакуумного ввода вращения для автономного открывания – закрывания молекулярных пучков. Время срабатывания заслонки составляло порядка 0.1 сек, что значительно меньше времени выращивания одного монослоя (при типичной для МПЭ скорости роста  $\sim 1$  мкм/ час =  $2.78 \text{ \AA}/\text{с}$ ). В торцевой части было предусмотрено окно для инфракрасного пирометра (17) для измерения температуры подложки и входы и выходы двух криопанелей, через которые заливался хладагент – жидкий азот (18). Плазменный источник азота вставлялся в положение одной из ячеек в блоке (14).

В установке имелись и встроенные средства диагностики – квадрупольный масс-спектрометр (20), ионизационный манометр Байарда – Альперта (12) для измерения общего и локального давления у подложки, система дифракции быстрых электронов, (ДБЭ) (21-22), инфракрасный пирометр.

Масс - спектрометр (20) обеспечивал анализ остаточной атмосферы (массы 0 - 200), регистрацию относительного изменения интенсивности потоков элементов, а также поиск течи в системе. Ионизационный барометр Байарда – Альперта (12) давал возможность измерения эквивалентного давления (так называемого Beam Equivalent Pressure – ВЕР) в падающих пучках непосредственно перед ростом. При расстояниях между подложкой и источниками 160 – 190 мм и тиглями с выходной апертурой 15 – 17 мм измеряемые значения ВЕР находились в пределах  $10^{-8}$ - $10^{-6}$  Торр.

ДБЭ давала возможность контролировать качество поверхности на атомном уровне по характерному виду полос (тонкие эквидистантные для плоской гладкой поверхности, точки – для квантовых точек или островков, диффузные круги – для поликристаллов), а также скорости роста из различных потоков элементов непосредственно перед ростом по осцилляциям интенсивности основного рефлекса.

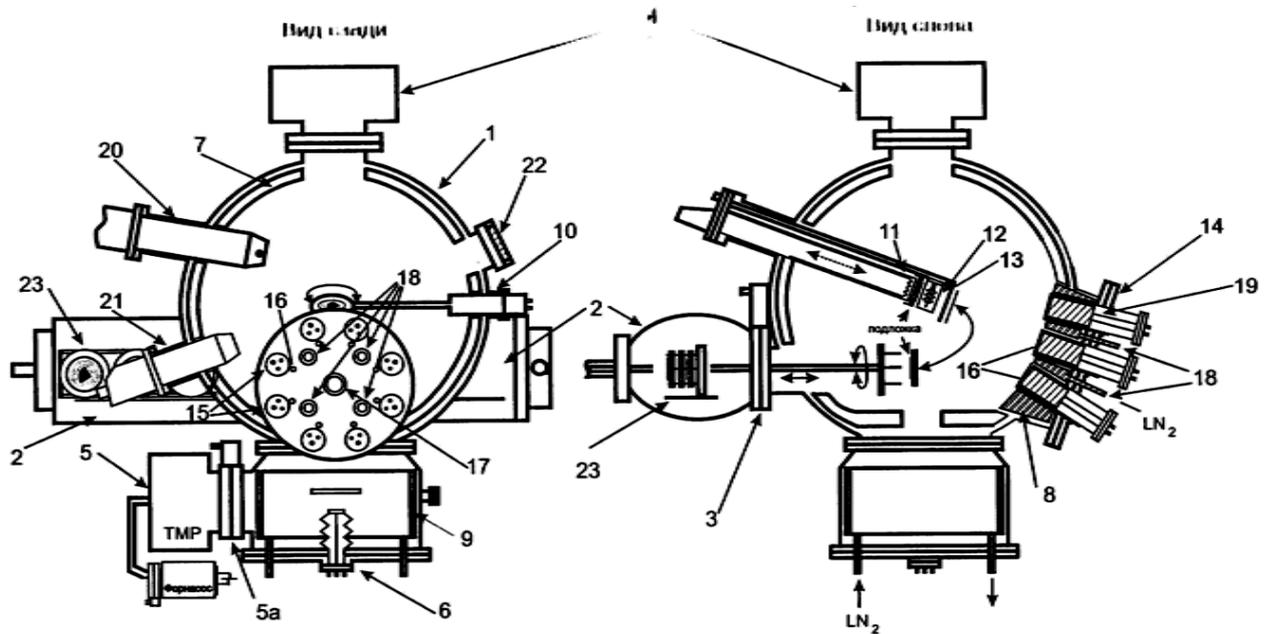


Рис.2.1. Схема установки МПЭ ЭП-1203. 1-ростовая камера, 2-передаточная камера, 3-высоковакуумный затвор, 4-ионный насос, 5-турбомолекулярный насос (ТМН), 5а-шибер ТМН, 6-сублимационный насос, 7,8,9-криопанели с жидким азотом, 10-манипулятор подложки, 11-нагреватель подложки с термопарой, 12-ионизационный датчик Байарда-Альперта, 13-главная заслонка, 14-испарительный блок, 15-молекулярные источники, 16-заслонки источников, 17-окно инфракрасного пирометра, 18-входы- выходы жидкого азота в криопанели, 19-эффузионные источники, 20-квадрупольный масс-спектрометр, 21-электронная пушка, 22-флюоресцентный экран, 23-каретка с образцами.

Система дифракции отраженных быстрых электронов (ДБЭ) (21-22) являлась мощным средством контроля *in situ* в реальном времени поверхности растущего кристалла – характера роста (двумерный – квантовые ямы, трехмерный – квантовые точки), шероховатости поверхности, конденсируемую фазу (например, жидкие капли металлов), стехиометрию (например, растет ли кристалл Ga- (x4) или N- (x3) стабилизированным). Первичный электронный луч с энергией 5 – 50 кэВ, формируемый электронной пушкой (21), падает на поверхность подложки под малым углом, а отраженный луч формирует дифракционную картину на флюоресцентном экране (22). Изменения дифракционной картины, обусловленные переходом от реконструкции поверхности, стабилизированной атомами металлов, к поверхности, стабилизированной атомами металлоидов, показывает достижение условий, когда имеет место приблизительное равенство (стехиометрия ~1:1) концентраций адсорбированных атомов тех и других на поверхности растущего слоя.

Измеряя изменение интенсивности отражений, как правило, основного рефлекса, во времени, можно измерять непосредственно скорость роста в монослоях, что дает абсолютно точную (до 1 монослоя) калибровку источников перед каждым ростовым процессом. Период осцилляций в точности соответствует выращиванию одного монослоя, что позволяет контролировать толщины на атомарном уровне. Точная форма и фаза осцилляций зависят от условий дифракции, и максимумы соответствуют завершению образования монослоя в определенном диапазоне условий, когда доминирует рассеяние первичного луча на ступенях. При этих условиях отраженная интенсивность максимальна в случае полного заполнения поверхности адсорбированными атомами и минимальна в случае половинного заполнения. Осцилляции исчезают при превышении диффузионной длины адсорбированных атомов ширины ступеней роста (все атомы захватываются ступнями, и рост происходит за счет постоянного движения ступеней – SF механизм), или в случае трехмерного роста, когда не происходит заполнения слоев. Слабая подвижность

адатомов будет также затруднять наблюдение осцилляций, т.к. не происходит заметного сглаживания поверхности за разумное (минуты) время восстановления.

Потоки элементов могут изменяться и от времени и от неконтролируемых факторов (заращение апертуры источника, отход термопары от дна тигля, например, и т.д.), что делает невозможным выращивание особо тонких слоев для сверхрешеток с контролем их состава. А это делает невозможным достижение, например, квантовых каскадных лазеров, или структур с квантовыми точками и квантовыми ямами, где требуется контроль скоростей роста на уровне субмонослоев. Поэтому ДБЭ имеет важнейшее значение в росте МПЭ любых соединений.

Следующим важным моментом является контроль температуры роста (подложки). Установка МПЭ снабжена термопарой, контролирующей температуру молибденового держателя подложки (сзади, где расположен и нагреватель), но не самой растущей пленки. Температура термопары и реальная температура могут отличаться на 60% [31]. Кроме этого существует возможность определения температуры с помощью оптического ИК пирометра, окно которого расположено в блоке источников (17). Принцип действия ИК пирометра основан на измерении интенсивности излучения в узком диапазоне энергий. Необходимо знать излучательную способность объекта, которая учитывается установкой эмиссивности пирометра. На точность показаний будут влиять тепловые помехи от эффузионных ячеек и подложки, запыление окна пирометра в установке, ширина полосы пропускания пирометра, толщина подложки, её тип, и изменение излучательной способности растущего слоя во время роста. Проблемы с пирометром возникают при температурах ниже  $450^{\circ}\text{C}$ , при температурах выше  $500^{\circ}\text{C}$  он обеспечивал достаточную точность. Более надежным представляется контроль по мощности нагревателя с учетом калибровок по реперным точкам. При одной и той же мощности, подаваемой на нагреватель, температура растущего слоя сильно зависит от способа крепления подложки (наклейка на индий, безиндиевый прижим к молибденовому держателю, прижим к окну в

молибдене и запыление обратной стороны подложки металлом для прямого радиационного нагрева). Разница в температурах держателя и подложки при этом может достигать более 100 градусов при нагреве до 600<sup>0</sup>С. Поэтому применялась калибровка измерителей по известным абсолютным температурным реперным точкам. Так, по известным температурам плавления индия (157<sup>0</sup>С), олова (232<sup>0</sup>С), InSb (525<sup>0</sup>С) [32], перестройке поверхности в ДБЭ GaAs от (2x1)-As к (4x1)-Ga –стабилизированной (480<sup>0</sup>С), (2x4) –Ga к (2x3)-As (580<sup>0</sup>С) [33], алюминия (666<sup>0</sup>С), и др. можно было откалибровать зависимость температуры от мощности нагревателя подложки на реальную температуру поверхности. Материалы ставились непосредственно на подложку и плавление их наблюдалось в окно ДБЭ (можно было настроить электронный луч на кусок расплавляемого материала и с точностью до градуса засечь момент его плавления). Сначала строилась экспериментальная зависимость показаний термопары от мощности, подаваемой на нагреватель, и затем температура термопары переводилась в реальную по реперным точкам. Получалась кривая для всего требуемого диапазона.

### *2.1.2. Методы создания азотной плазмы для МПЭ и характеристики плазмы.*

В настоящей работе для получения нитридных соединений III-N и III-V-N использовались три плазменных активатора или источника плазмы азота – с высокочастотным (13.56 МГц) емкостным коаксиальным магнетронным (ВЧ-ЕКМ) разрядом оригинальной конструкции (RF-Capacitively coupled Coaxial Magnetron –RF-CCM), изготовленный в ФТИ им.А.Ф.Иоффе, источник с электронным циклотронным резонансом (ЭЦР) (ASTeX, (2,45 GHz, 250 Watt) Compact ECR Plasma Source, Model CECR 0.25, USA), и высокочастотный EPI UNI-Bulb RF Plasma Source (13.56 MHz), Oxford. Все три показали хорошую применимость для получения высококачественных слоев. При росте с плазменным активатором он вставлялся в положение одного из источников на испарительном блоке 14 (19, Рис.2.1). Схема первого показана на Рис. 2.2. вместе с его эмиссионными спектрами, полученными в рабочем положении [11\*, 17\*].

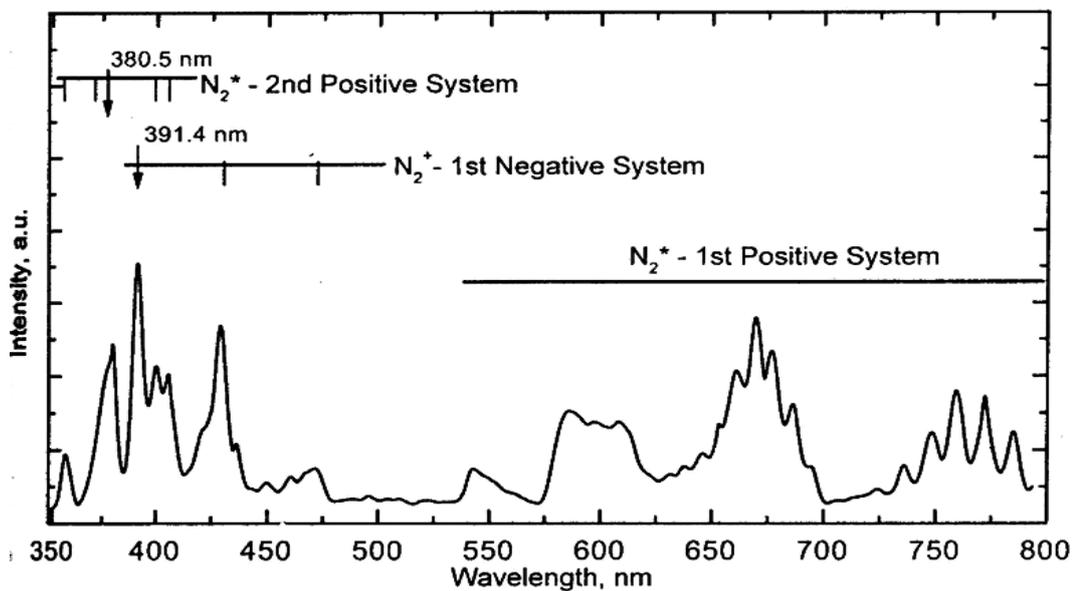
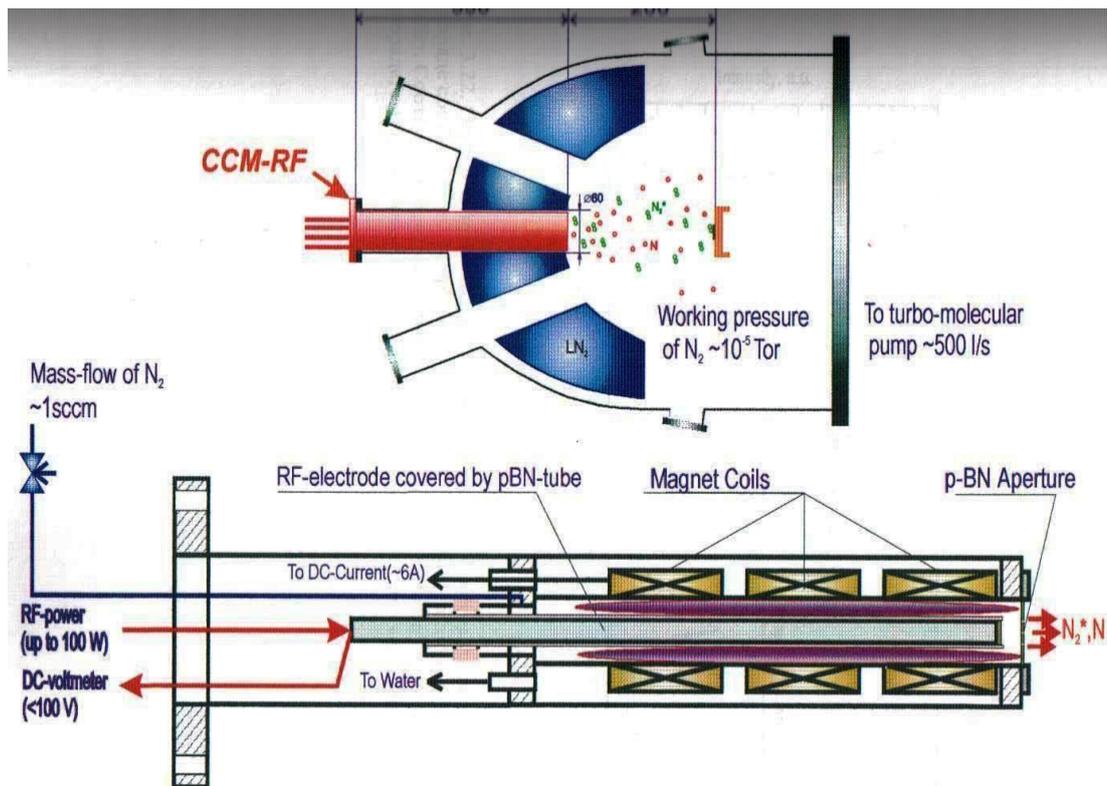


Рис. 2.2. Схематическое изображение ВЧ-ЕКМ активатора азота и его оптические эмиссионные спектры. Давление азота в разряде составляет  $\sim 10^{-1}$  Торр, магнитное поле  $\sim 0.6$  кГс, вводимая в мощность 50 Вт, частота 13.56 МГц [11\*,17\*].

Предварительные испытания показали, что разряд поджигается и стабильно поддерживается при относительно невысоких давлениях в его разрядной камере (от единиц миллиТорр до единиц Торр) при индукции магнитного поля  $\sim 0.5$  Тесла и минимальном уровне вводимой высокочастотной мощности  $\sim 5$  Ватт. [11\*,17\*]. Наряду с обычными свойствами емкостного разряда он проявляет специфические свойства, обусловленные наличием постоянного аксиального магнитного поля, которое значительно увеличивает время пребывания электронов в разряде (затрудняя их уход на электроды). Магнитное поле снижает на три порядка граничное давление существования ВЧ- разряда в коаксиальной конструкции (до  $10^{-3}$  Торр). Сепарацию нежелательных ионов, бомбардирующих поверхность подложки и ухудшающих качество поверхности, обеспечивала выходная апертура из пластинки нитрида бора (BN) с 87 отверстиями диаметром  $\sim 0.5$  мм. Источник был выполнен в компактной конструкции с внешним диаметром 57 мм, что позволило вставлять его в стандартный фланец установки и приближать к подложке на расстояние  $\sim 200$  мм. Исследование оптических эмиссионных спектров (ОЭС) такого разряда показало, что в спектре разряда присутствуют характерные полосы излучения возбужденных молекул и молекулярных ионов азота [11\*,17\*] (Рис.2.2). Характерный вид спектров ближе к спектрам ЭЦР источников, чем к источникам с ВЧ- индуктивным возбуждением, и значения внутренних параметров плазмы в ВЧ-ЕКМ близки к значениям, характерным для ЭЦР - активаторов (концентрация электронов  $\sim 10^{11}$  см $^{-3}$ , энергия  $\sim 10$  эВ) (Рис.2.3.) [34-38].

Было обнаружено, что разряд может устойчиво возбуждаться при вводимой в разряд мощности от 10 до 300 Вт. Измерения ОЭС позволили определить оптимальные значения давления ( $\sim 0.1$  Торр), уровня ВЧ- мощности ( $\sim 60$  Вт) и напряженности магнитного поля ( $\sim 600$  Гс), соответствующих максимальным скоростям возбуждения триплетных состояний азота. Такой источник позволял выращивать нитридные слои со скоростями роста до 0.1 мкм/час [17\*]. Максимальная скорость роста определялась

выходной диафрагмой, ВЧ- мощностью, подводимой к разряду, потоками азота и расстоянием до подложки.

Источник с электронным циклотронным резонансом (ЭЦР) (ASTeX compact ECR plasma source, 2.45 GHz) позволял достигать необходимую степень ионизации при еще меньших давлениях в его разрядной камере ( $10^{-5} - 10^{-4}$  Торр) и, соответственно, в установке ( $\leq 10^{-5}$  Торр), что само по себе привлекательнее предыдущего источника уже из-за лучшего вакуума. Такие источники могут работать в гораздо более широком диапазоне давлений и позволяют получать гораздо более плотную плазму, чем ВЧ- и обычные СВЧ- источники. В этих источниках используется магнитное поле, которое заставляет электроны двигаться по круговым орбитам, повышая эффективность ионизации газа, и одновременно удерживает плазму. Если частота СВЧ поля оказывается равной ларморовской частоте  $\nu = eB/2\pi m$ , ( $\omega = eH/2mc$ ) орбитального движения электрона в магнитном поле, наступает циклотронный резонанс, и эффективность поглощения СВЧ энергии электронами резко возрастает. При частоте возбуждения 2.45 ГГц резонансное поле составляет 875 Гс. Никакой предварительной ионизации в источнике не требуется. Разряд зажигается самостоятельно при давлении  $\sim 10^{-4}$  Торр и мощности  $\sim 10$  Вт. Стабильный разряд поддерживается в диапазоне давлений от  $10^{-5}$  до  $10^{-2}$  Торр. При мощности 50 Вт и давлении  $10^{-4}$  Торр были получены электронная температура  $10^5$  К и концентрация ионов  $\sim 10^{10}$  см $^{-3}$  в потоке азотной плазмы вне камеры источника [34]. ЭЦР источник возбуждает больше первую позитивную (662.4 нм,  $N_2^*$ , молекулы), первую негативную (391.4 нм,  $N_2^+$ , ионы) и вторую позитивную (357.7 нм,  $N_2^*$ , молекулы) серию оптических эмиссионных переходов в спектрах (Рис.2.3) [35, 36]. Несмотря на присутствие ионных пиков в ОЭС, такой источник позволял получать высококачественные слои GaN с хорошей резкостью гетерограниц и скоростью роста  $\sim 0.2$  мкм/час при мощности ЭЦР- источника  $\sim 100$  Вт. [37, 38].

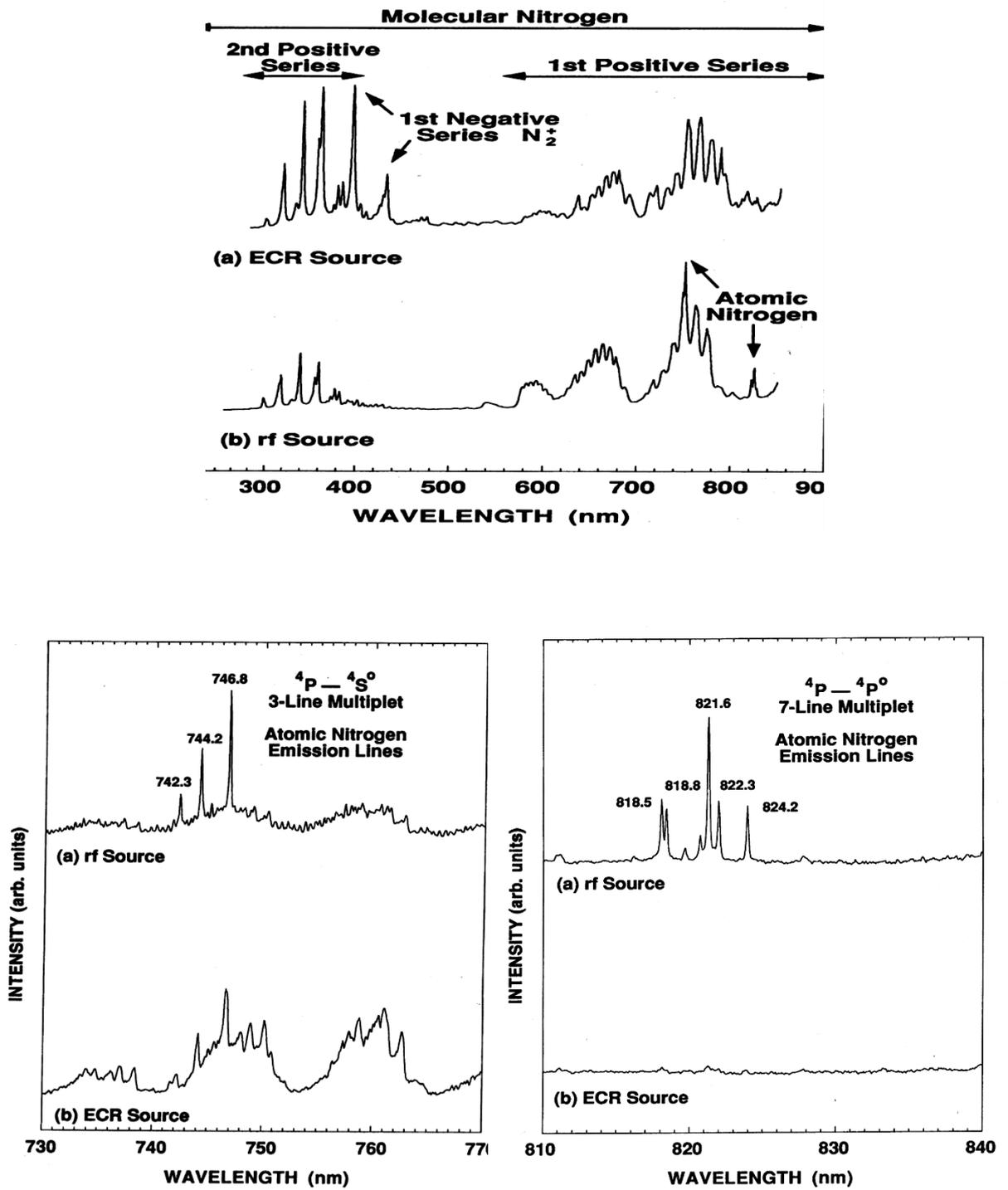


Рис.2.3. Оптические эмиссионные спектры ЭЦР - источника плазмы ASTeX compact ECR Plasma Source в сравнении с ВЧ – источником (RF- Source) [39].

Подробное исследование спектров ВЧ и ЭЦР источников в сравнении дано в работе [39] и показано на Рис.2.3 для разных диапазонов длин волн ОЭС- спектров подробно.

В нашем ЭЦР источнике вылет ионов элиминировался нитрид - борными (не реагирующими с плазмой) диафрагмами с большим количеством мелких отверстий различного диаметра - от 0.1 до 0.5 мм, когда длина такого канала была больше его ширины. Используемые СВЧ- мощности не превышали 150 Вт для получения высококачественных слоев (GaN, InN), хотя источник позволял использовать до 250 Вт. Скорость роста определялась выходной диафрагмой, СВЧ- мощностью, потоками азота и расстоянием до подложки, и достигала 0.3 – 0.5 мкм/час.

Источник EPI UNI-Bulb RF Plasma Source (13.56 MHz), Oxford по литературным данным имел типичный спектр ВЧ- разряда с подавленными 2-й позитивной и 1-й негативной сериями (Рис.2.3), ответственными за ионы, и позволял достигать достаточных скоростей роста (до  $\geq 1$  мкм/час, как писалось в его рекламном проспекте в 1997 г., и  $\geq 2$  мкм/ч - в 2000 г.). В нашей работе он использовался для роста нитридных слоев с малым содержанием азота (III-N: InGaAsN), где такие скорости не требовались, но, судя по результатам, хорошее качество плазмы он обеспечивал. А большие скорости роста определялись возможностью работы без диафрагм (не надо убирать ионы, ухудшающие качество поверхности) с большим потоком атомарного (в основном) азота, обеспечивающего достаточную химическую активность при сохранении хорошего вакуума в ростовой камере установки. Но в начале работы (середина 1980-х) таких источников плазмы еще не существовало, они появились в конце 1990-х годов, после того, как нами были получены монокристаллические ВТСП пленки с собственным оригинальным источником плазмы [3\*, 4\*] (см.Гл.4).

### 2.1.3. Получение GaN, AlN и твердых растворов на различных подложках.

Выращивание нитридов III-N изначально (и до сих пор, т.к. не существует подложек GaN большой площади) сталкивалось с трудностями нахождения приемлемых подложек - и по постоянной решетки, и по коэффициенту термического расширения, и по качеству, и по цене. (Рис.2.4) [40]. Из-за этих трудностей слои хорошего качества появились только в конце 1980-х.

Подложки сапфира ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) были наиболее дешевыми из подложек большой площади, позволявшими получать эпитаксиальные слои нитридов хорошего качества. Они термически и химически стойкие, и достаточно приспособлены для роста – при изготовлении Epi-ready не требуют химической обработки для очистки и полировки поверхности. Кристаллическая ориентация сапфира и нитрида галлия (выращенного на *c*-плоскости [0001] сапфира) параллельны, но элементарная ячейка GaN повернута на  $30^\circ$  вокруг оси *c* относительно ячейки сапфира. Решеточное рассогласование между 6H SiC и вюрцитными III-нитридами лежит в пределах 4%. Решеточное рассогласование GaN с сапфиром ~16%. Качество слоев GaN, выращенных на *c*-плоскости, *a*-плоскости [11-20] и *r*-плоскости [1-102] были разными – лучшие пленки получались на *c*-, хуже на *a*-, еще хуже на *r*-плоскостях. Общая тенденция – пленки, выращенные непосредственно на сапфире любой плоскости среза были хуже, чем выращенные на буфере. Это было естественным следствием большого рассогласования и разницы коэффициентов термического расширения сапфира и нитрида галлия. И при этом качество слоев очень сильно зависело от температуры выращивания, состава и толщины буферного слоя [40]. Экспериментальная критическая толщина GaN слоя на сапфире с буферным слоем из AlN, например, составляла около 3 нм ( $30 \text{ \AA}$ ). Для слоев толщиной меньше критической постоянная решетки пленки равнялась постоянной решетки буфера AlN, т.е. пленка была псевдоморфна с буфером. Рис.2.5 иллюстрирует рост AlN на сапфире.

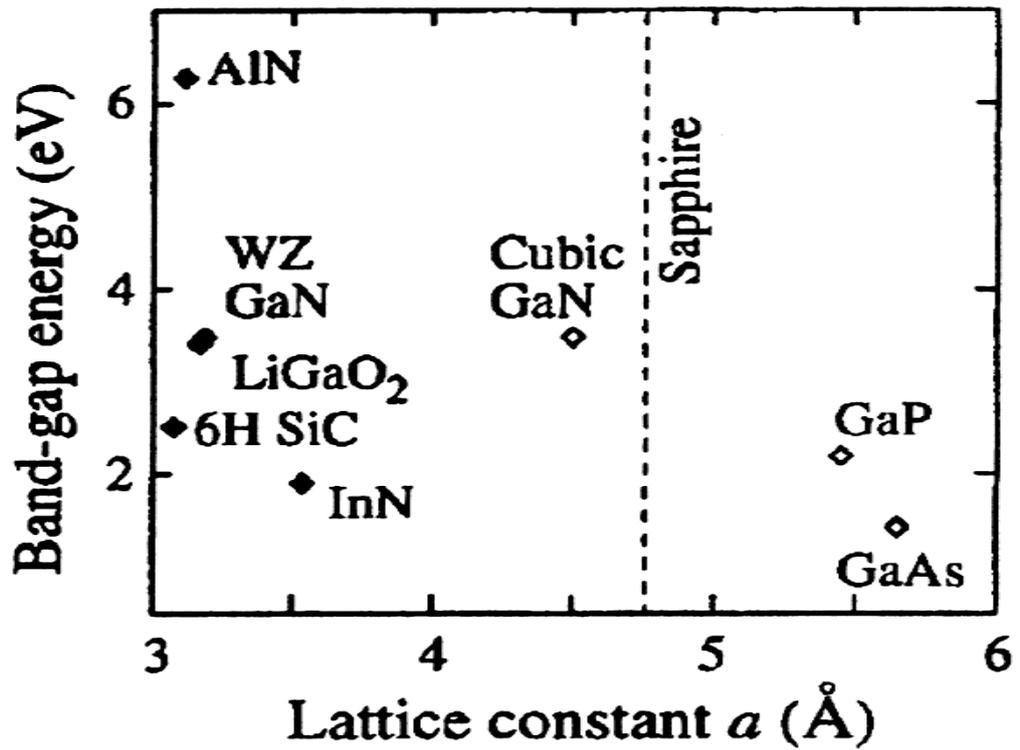


Рис.2.4. Запрещенные зоны и параметры решеток GaN и родственных материалов [40].

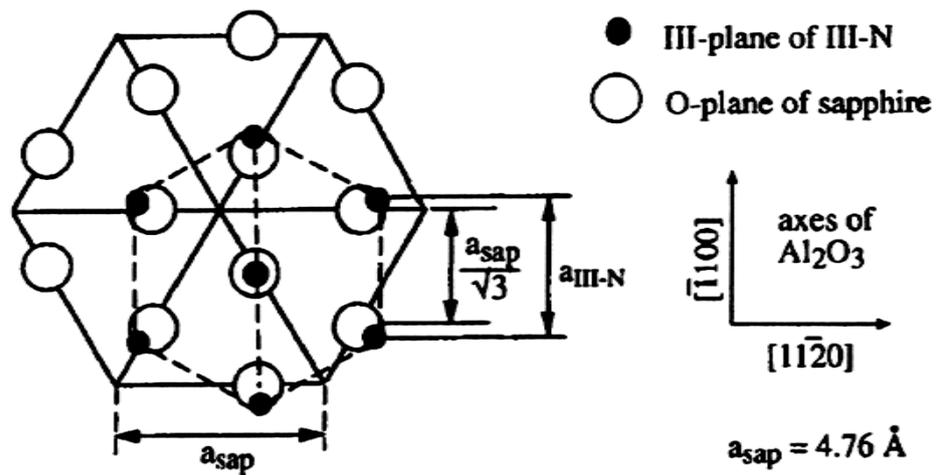


Рис.2.5. Схематическое изображение расположения атомов AlN(0001) выращенного на сапфире (0001) [41].

Если толщина была больше критической, то постоянная решетки увеличивалась благодаря дислокациям несоответствия, и при толщине ~100 нм релаксация полностью завершалась, и постоянная решетки достигала объемной у GaN. Было найдено, что эпитаксиальный рост через интерфейс нитрид/сапфир диктуется связями Al-O, что и приводит к  $30^\circ$  развороту в плоскости решетки нитрида по отношению к подложке сапфира [41], что схематически показано на Рис.2.5. Это выстраивает эпитаксиальные отношения между пленкой (f) и подложкой (s) следующим образом:  $[0001]_f \parallel [0001]_s$ ,  $[01-10]_f \parallel [-12-10]_s$  и  $[-12-10]_f \parallel [-1100]_s$ .  $30^\circ$  вращение приводит к рассогласованию около 12% между подложкой ( $a_s/\sqrt{3}$ ) и пленкой ( $a_{\text{III-N}} = a_f$ ). Большое рассогласование согласуется доменным согласованием:  $7 a_s/\sqrt{3} \approx 6 a_f$ , где 7 плоскостей сапфира (-12-10) согласуются с шестью (0110) плоскостями пленки. В идеальном случае рассчитанная полуширина (FWHM) рентгеновского пика (002) GaN составляет 33.2 арксекунд [40]. Однако, благодаря большому числу дислокаций, измеряемая полуширина пика (002) пленок GaN, выращенных на сапфире, гораздо больше. Величина 2–5 аркминут для хорошей пленки изменяется до 35 аркминут - у плохой [40].

Были попытки применения других подложек – таких как MgO, ZnO,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , стекло. Хорошего качества пленки GaN получались при росте МПЭ на ZnO с отсутствием желтых полос в спектре ФЛ. Нами были предложены и испытаны в росте МПЭ подложки  $\text{NdGaO}_3$ , которые при срезе по кристаллографической плоскости (101) имели рассогласование меньше 1% [42, 16\*] (Рис.2.6). Плоскости (101) и (110) галлата неодима «соответствуют» плоскости (111) кубической кристаллической структуры, и могут поэтому использоваться для роста гексагональных нитридов типа GaN. В отличие от сапфира, обладающего рассогласованием с GaN в плоскости (0001) ~16%, галлат неодима имеет рассогласование с GaN (0001) ~1.8% в плоскости (110) и ~0.5% в плоскости (101) [42]. Галлат неодима – один из галлиевых перовскитов и имеет орторомбическую кристаллическую структуру с соотношением осей  $a \approx b$  и  $a^2 + b^2 \approx c^2$  [42].

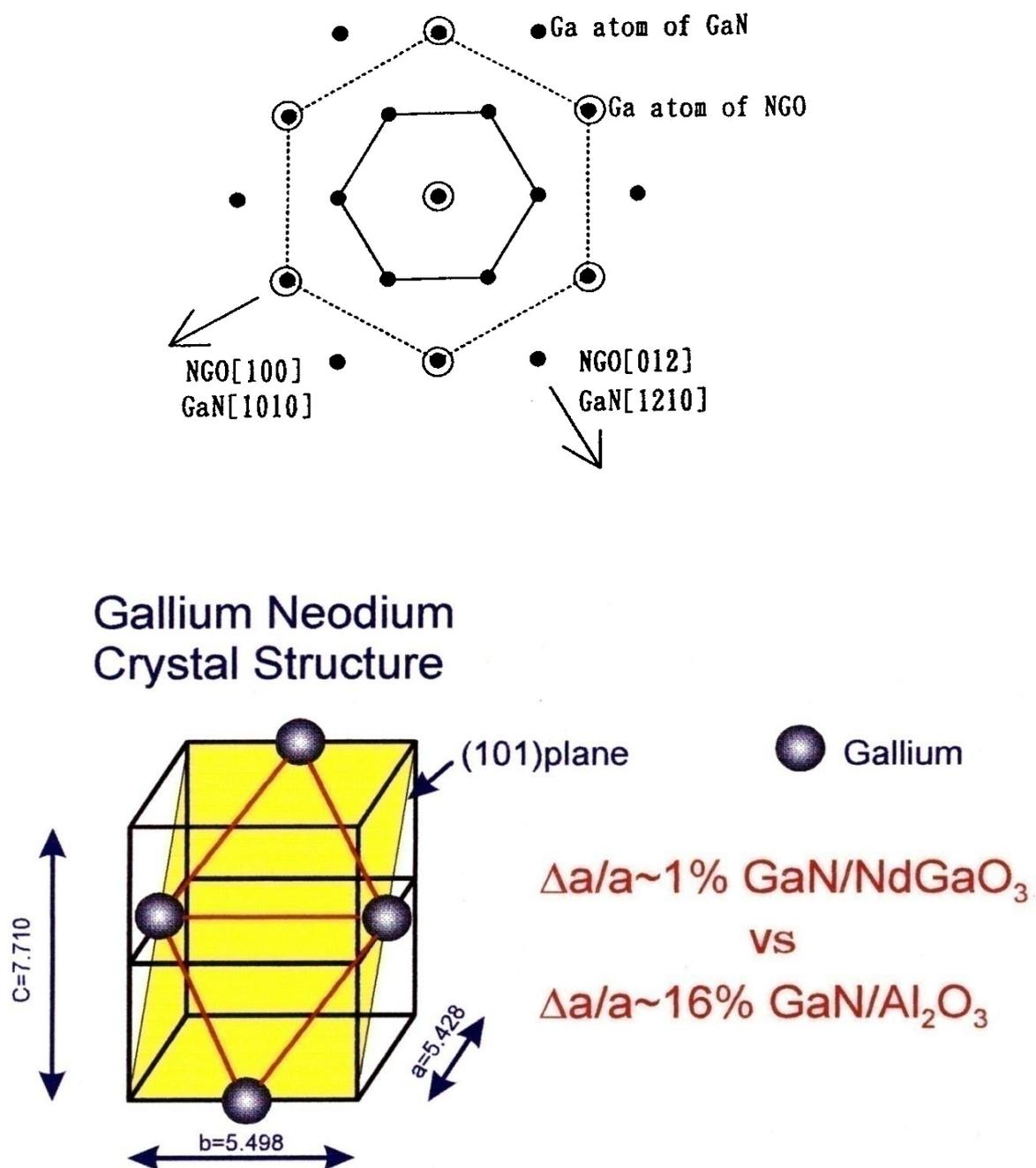


Рис.2.6. Эпитаксиальное соотношение между GaN и  $\text{NdGaO}_3$  (NGO) (110) и рассогласование параметров решетки между GaN(0001) и  $\text{NdGaO}_3$ (101). Светлые и закрашенные кружки – атомы галлия GaN и галлата неодима [42].

Собственно, получение пленок GaN начиналось с изучения влияния буфера или начальных условий роста на свойства пленок [43]. В этой теоретической работе предсказывалось, что рост в металл-обогащенных условиях (в избытке элементов III-группы) имеет преимущества из-за термодинамически более устойчивой поверхности. Это было известно и из эксперимента.

В нашей установке рост начинался с нитридации подложки в потоке активированного азота при высоких температурах (700-800<sup>0</sup>С) до появления полосчатой картины дифракции быстрых электронов (ДБЭ), что свидетельствовало об очистке поверхности. В качестве подложек испытывались: традиционные сапфировые разных ориентаций, кремний (111), GaAs(311) и (111), пористый GaAs, и новые - TiO<sub>2</sub>(001), NdGaO<sub>3</sub>(110) и (101), с постоянными решетки максимально приближенными к GaN из возможных и доступных на тот период. Далее (обычно) выращивался низкотемпературный (400 - 600<sup>0</sup>С) буфер GaN или AlN, потом он отжигался при высокой температуре (800 – 900<sup>0</sup>С), затем температура понижалась до ростовой, и выращивался GaN, AlN или твердые растворы AlGaN или InGaN. При росте нитрида галлия лучший вариант роста с буфером состоял в использовании буфера нитрида алюминия, т.к. сама нитризация подложки уже образует слой AlN на поверхности Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, давая более совершенный переходной слой с точки зрения кристаллических связей, чем просто подложка. На Рис.2.7 видны слои AlN и GaN толщиной ~300 нм с почти «идеальной» гетерограницей с подложкой сапфира. В данном случае рост AlN проходил с источником плазмы ECR AStEX (как и все лучшие образцы) при СВЧ мощности ~150 Вт со скоростью роста ~0.3 мкм/час при температуре подложки ~700<sup>0</sup>С на сапфире (0001) после 15 минут нитризации. Засветка части рисунка – от зарядки сапфира электронным лучом. По качеству гетерограницы видно, что низкотемпературный (общепринятый) буфер не является обязательным во всех случаях, т.к., и без него можно получить слои высокого качества при соответствующим образом подобранных начальных условиях роста.

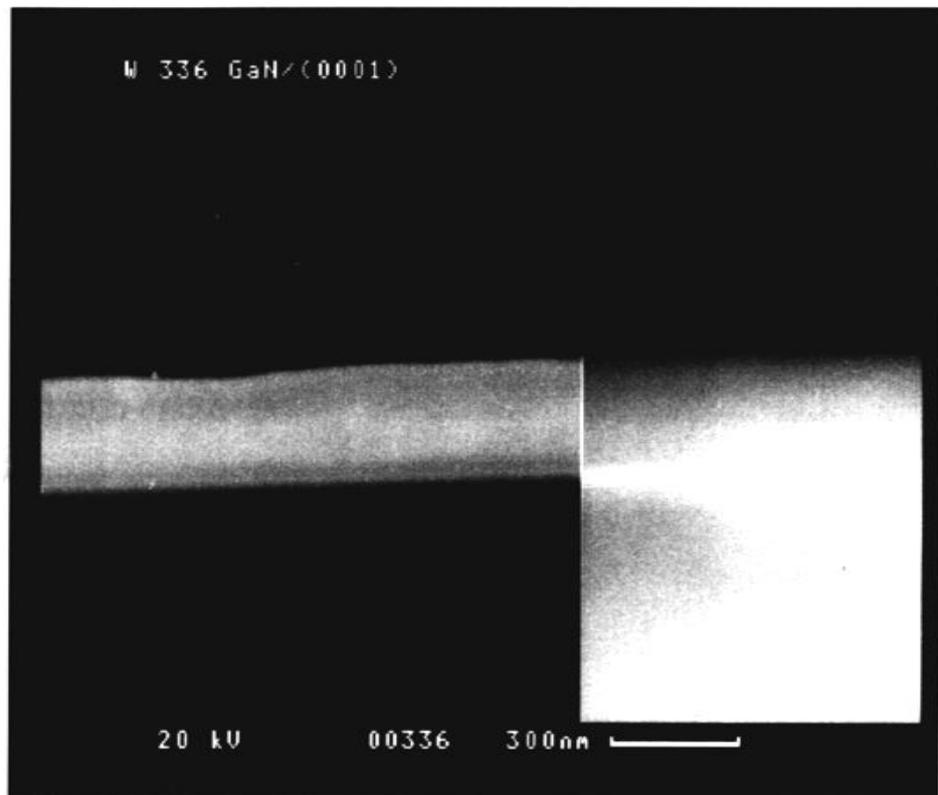
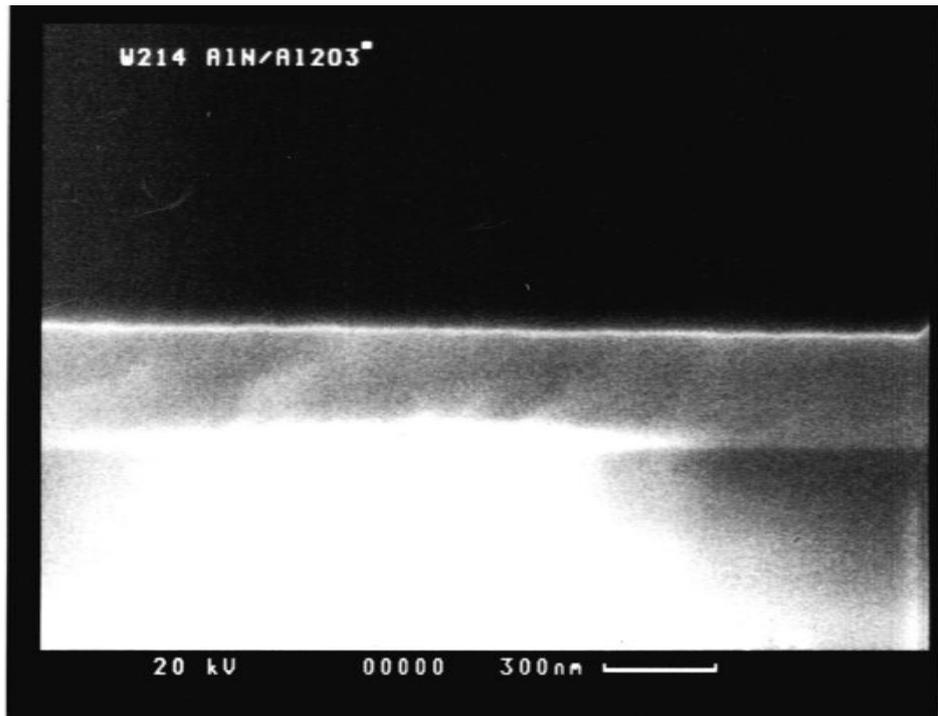


Рис.2.7. Фотографии в сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) скола слоев AlN и GaN, выращенных на сапфире (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)) без буфера.

Внизу Рис.2.7 показан в том же масштабе скол слоя GaN, выращенного прямо на подложке сапфира (0001) специально без буфера при 520<sup>0</sup>С (неоптимальная температура) со скоростью роста 0.24 мкм/час после нитридации подложки при 850<sup>0</sup>С. Не видно никаких неоднородностей на гетерогранице, только тонкий переходной слой, не ухудшающий структуру вышележащего слоя нитрида галлия, не дающий никаких видимых в данном масштабе дефектов, прорастающих в слой от гетерограницы.

На Рис.2.8 показан скол твердого раствора с большим содержанием индия (что всегда вызывало трудности по кристаллическому качеству слоев) Al<sub>0.12</sub>In<sub>0.88</sub>N толщиной 0.6 мкм, выращенного на сапфире (0001) с низкотемпературным (~300<sup>0</sup>С) буфером InN (о чем подробнее далее) при 470<sup>0</sup>С со скоростью 0.2 мкм/ч. При таком же увеличении как на Рис.2.7 качество гетерограницы не отличается от чистого AlN на сапфире (без буфера) или GaN на сапфире (без буфера). Поэтому нельзя делать однозначный вывод о необходимости низкотемпературного буфера при выращивании нитридов плазменной МПЭ, как это было принято тогда в литературе. Сложнее обстояло дело (собственно, сложнее всего) с выращиванием бинарного InN, где не всегда спасал и низкотемпературный буфер, как видно из Рис.2.9. Слой толщиной 1.5 мкм, выращенный при 470<sup>0</sup>С, имеет сплошную структуру, но его гетерограница с подложкой - не сплошная (видны разрывы, соответствующие росту из отдельных островков на ГГ), хотя он выращивался на низкотемпературном (~ 350<sup>0</sup>С) буфере. Все зависит еще от скоростей роста и соотношения потоков индия/азота (подробнее в соответствующем разделе далее).

*Подложки галлата неодима (NdGaO<sub>3</sub>).* Выращивание на новых подложках NdGaO<sub>3</sub> было вызвано их параметрами решетки, структурой кристалла и более близким к GaN коэффициентом термического расширения. Так, постоянные решетки составляли:  $a = 5.428 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.498 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.710 \text{ \AA}$ , что при срезе кристалла по (101) давало рассогласование с GaN менее 0.5% [42]. Кроме того, ранее эти подложки доказали свою химическую стойкость и кристаллическое качество при получении нами ВТСП соединений [3\*-5\*].

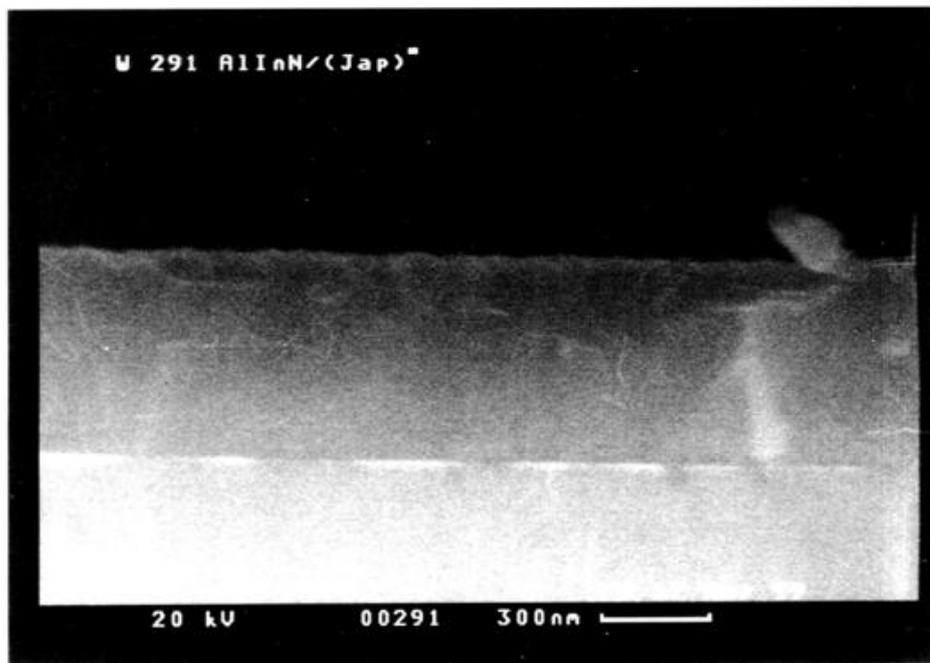


Рис.2.8. СЭМ фотография скола  $\text{AlInN}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , выращенного на низкотемпературном ( $\sim 300^\circ\text{C}$ ) буфере  $\text{InN}$  с отжигом его на  $\sim 600^\circ\text{C}$  на сапфировой подложке (состав по ЕРМА:  $\text{Al}=0.12$ ,  $\text{In}=0.88$ ).



Рис.2.9. СЭМ фотография скола InN, выращенного на низкотемпературном ( $\sim 350^{\circ}\text{C}$ ) буфере InN на сапфировой подложке.

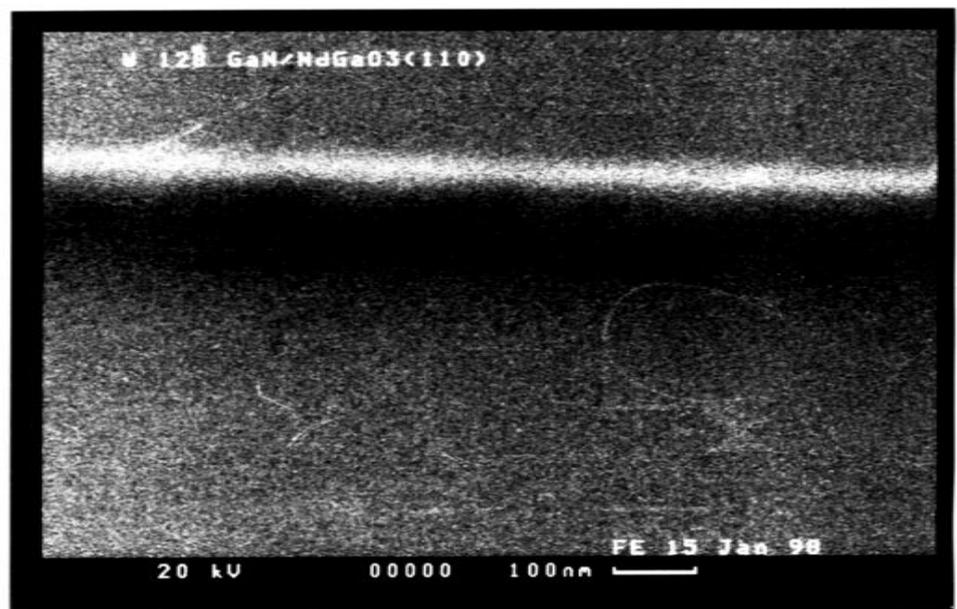


Рис.2.10. СЭМ фотография скола и части поверхности GaN под углом  $\sim 30^{\circ}$  на NdGaO<sub>3</sub>.

Подложки перед ростом запылялись с задней стороны титаном (толщиной  $\sim 100 - 300$  нм) для поглощения тепловой радиации, так как они были оптически почти прозрачны и крепились под прижимом на молибденовый держатель с вырезом (окном) под подложку, на которую сзади попадало излучение непосредственно от нагревателя (крепление In-free). Температура затем контролировалась инфракрасным пирометром и по калибровке, описанной ранее в параграфе 2.1.1. Подложка отжигалась перед ростом в ростовой позиции в вакууме установки при  $\sim 700^{\circ}\text{C}$ , подвергалась нитридации в потоке активированного азота при температуре  $550^{\circ}\text{C}$  в течении 10 - 15 минут до появления на ДБЭ характерной картины нитризированной поверхности, и затем на ней наращивался низкотемпературный буфер GaN при той же температуре (один из способов). Слои GaN выращивались при температуре  $700 - 750^{\circ}\text{C}$ , слои InGaN – при температурах  $550 - 600^{\circ}\text{C}$  со скоростями роста  $0.07 - 0.5$  мкм/час. Использовались как ВЧ- емкостной (ВЧ-ЕКМ), так и ЭЦР- (ASTeX) источники плазмы азота.

В спектрах рентгеновской дифракции были видны пики от GaN до шестого порядка (006), и полуширина пика (002) составляла порядка  $1^{\circ}$ , в то время как на сапфире ( $\omega$ - скан) 520 арксекунд (Рис.2.11). Этот GaN выращивался с помощью ВЧ-ЕКМ источника плазмы. Концентрации носителей в слоях составляли  $\sim 10^{16} - 10^{17}\text{см}^{-3}$ . Наблюдалось увеличение интенсивности ФЛ GaN на подложках  $\text{NdGaO}_3$  по сравнению с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  более чем в 2 раза, при этом не наблюдалось линии «желтой» ФЛ (Рис.2.12, а). Основной пик на 3.47 эВ соответствовал излучению экситона, связанного на доноре (DBE), а более низкоэнергетичные пики около 3.26 эВ могли быть связаны с переходом донорно-акцепторной пары (DAP) и фононной репликой, или пиком кубической фазы. Последнее более вероятно из-за быстрого температурного затухания пика на 3.26 эВ (Рис.2.12, б) с увеличением температуры. При сравнении с GaN, выращенным на сапфире с тем же источником плазмы (ВЧ-ЕКМ) видно, что в них отсутствует пик кубической фазы и тоже нет «желтой» линии.

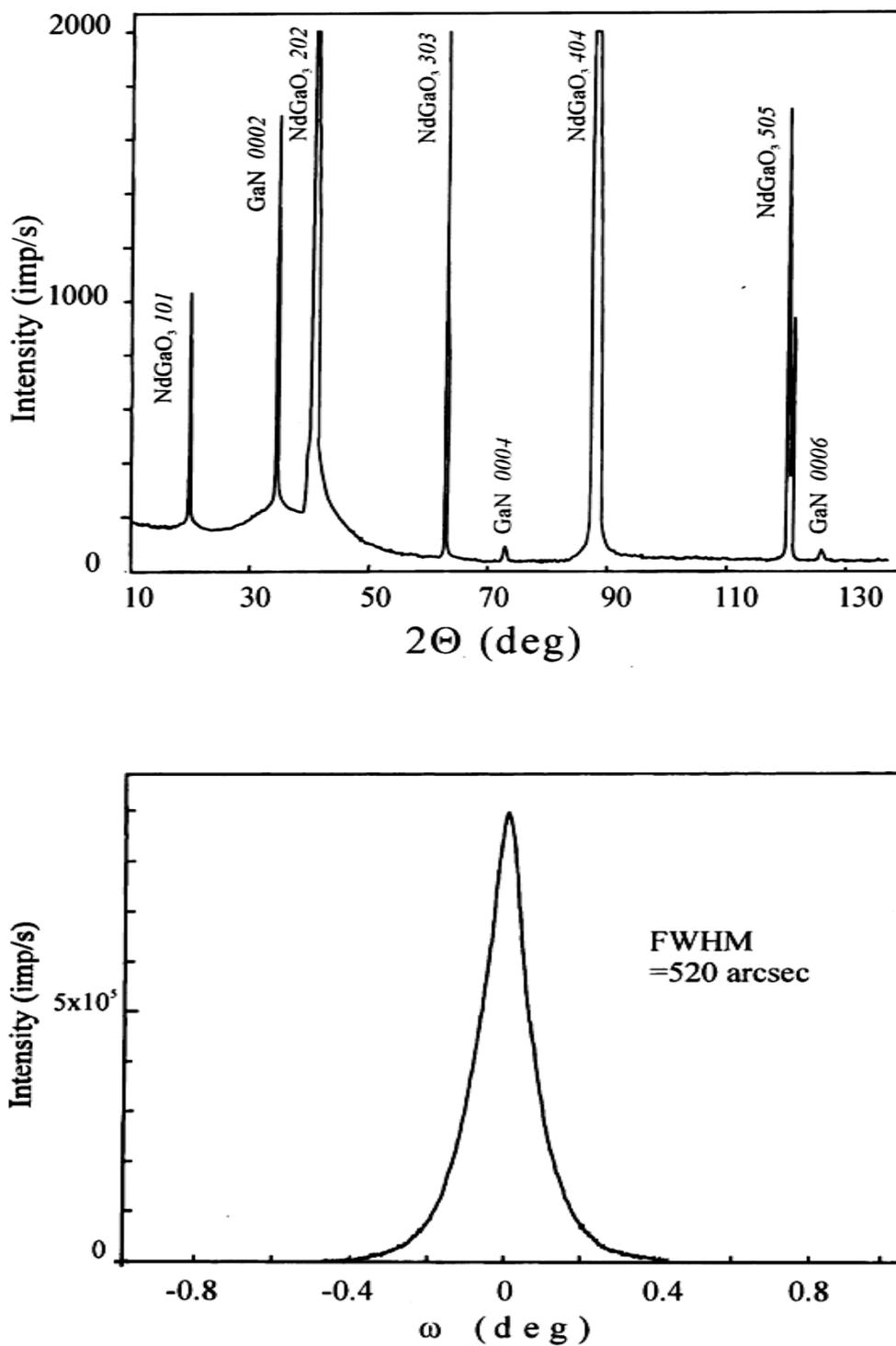


Рис.2.11. Спектр рентгеновской дифракции GaN, выращенного на NdGaO<sub>3</sub>(101) и кривая качания ( $\omega$ -скан) GaN, полученного на сапфире [16\*, 3K].

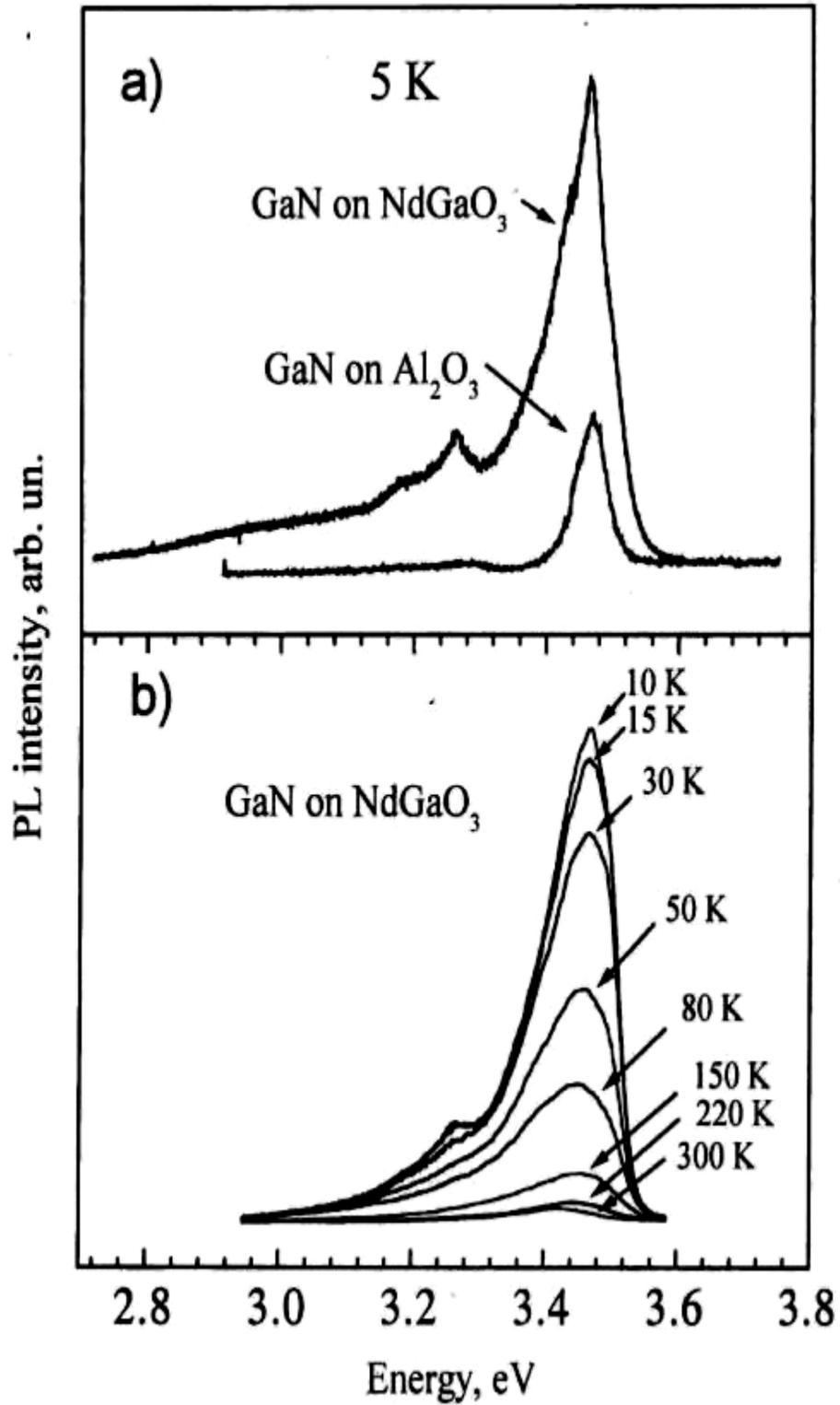


Рис.2.12. а) – спектры фотолуминесценции (ФЛ) GaN выращенного на сапфире и галлате неодима; б) – температурная зависимость ФЛ GaN на NdGaO<sub>3</sub> [16\*,3К,4К].

При сравнении ФЛ с образцами, выращенными с ЭЦР- источником плазмы видно, что в них присутствует «желтая линия», отсутствует пик кубической фазы, и полуширина линии гораздо меньше (~20 мэВ), что говорит о более совершенном кристалле, но с дефектами, ответственными за «желтую» линию (Рис.2.13). На вставке видно изменение интенсивности основной линии в GaN/NdGaO<sub>3</sub> на 2 порядка (в отличие от известного на 3 порядка из литературы для GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (квадраты), и спектральный сдвиг основного пика с температурой (незакрашенные кружки). Анализ кривой качания ( $\Theta$ - $2\Theta$ ) показал уменьшение вертикальных винтовых дислокаций (основного типа в этих образцах) на 4 порядка в GaN/NdGaO<sub>3</sub> по сравнению с GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Рис.2.14, а). Из ВИМС профиля кислорода (Рис.2.14, б) было видно, что образцы GaN на подложках NdGaO<sub>3</sub> обладали наиболее резкой гетерограницей [7\*]. Таким образом, было показано, что новые подложки NdGaO<sub>3</sub> представляли преимущества по сравнению с сапфировыми в интенсивности ФЛ (в два раза), значительному уменьшению плотности дислокаций (на четыре порядка) и более резким интерфейсом.

#### 2.1.4. Получение кубической модификации GaN.

Метастабильная кубическая ( $\beta$ -GaN) фаза по ряду электрофизических и люминесцентных параметров имеет преимущества перед гексагональной модификацией ( $\alpha$ -GaN), в частности, меньшую эффективную массу и большую подвижность носителей заряда при большей эффективности ионизации акцепторных примесей, облегчая получение материала *p*-типа [44]. Однако, эпитаксимальное выращивание достаточно совершенного кубического GaN представляло на конец 1990-х годов нерешенную задачу. Основными проблемами являлись обеспечение однофазности пленок и снижение уровня их дефектности – плотности прорастающих в слой дислокаций и дефектов упаковки. Одним из возможных направлений решения этой задачи являлось использование для роста «мягких» подложек, способных принимать на себя упругие деформации, возникающие в

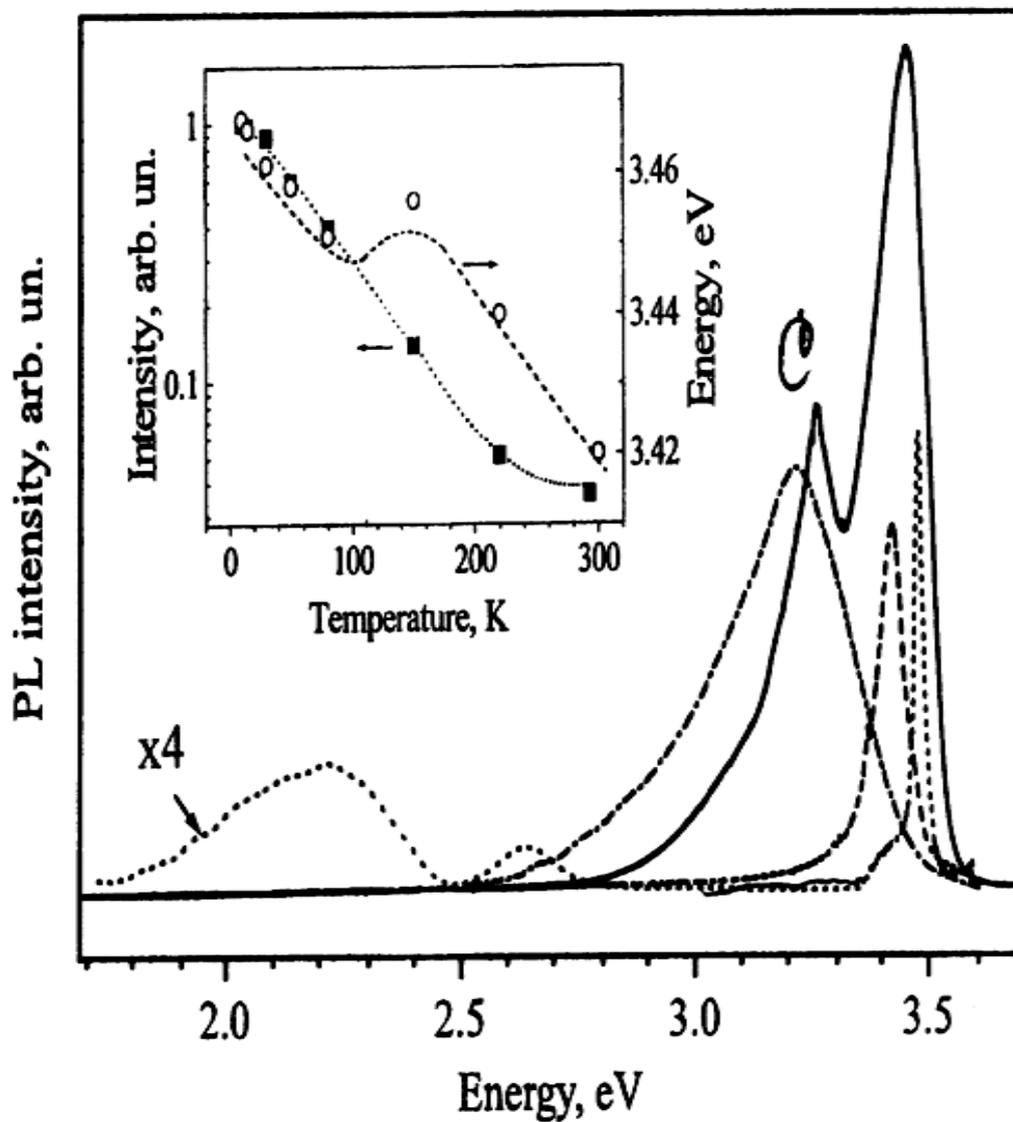


Рис.2.13. Низкотемпературная (5 К) фотолюминесценция GaN и InGaN, выращенных на разных подложках: сплошная линия – GaN/NdGaO<sub>3</sub>, штрихи - точки – InGaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, штриховая – GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, точки - GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с ЭЦР-источником ASTeX (концентрация носителей в слоях  $n \sim 10^{16} - 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ) [13\*, 4К].

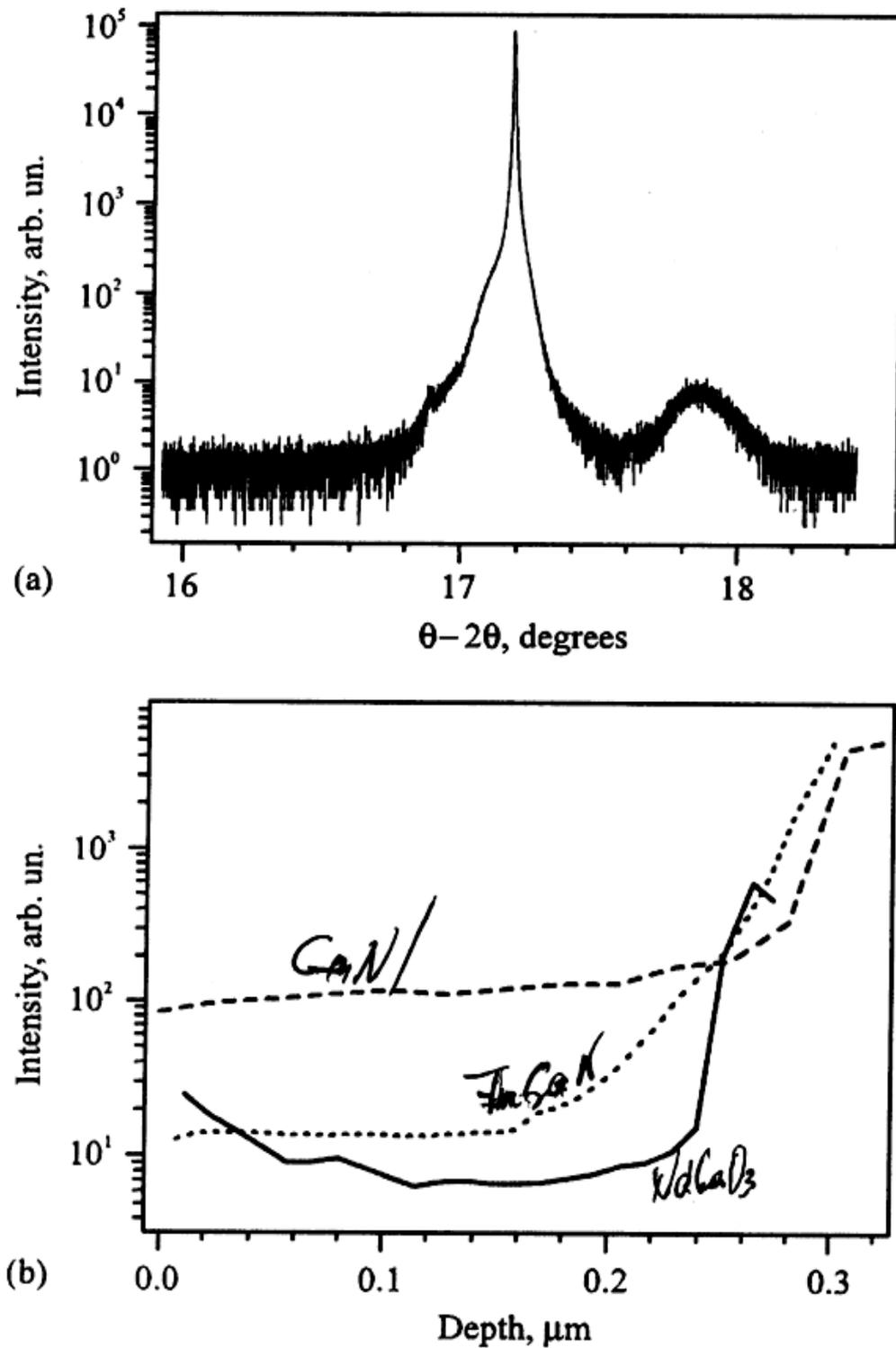


Рис.2.14. (а) - Кривая качания  $\Theta$ - $2\Theta$  трехкристальной рентгеновской дифракции GaN на  $\text{NdGaO}_3$ , (б) - ВИМС- профиль кислорода в слоях:  $\text{GaN}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (штриховая линия),  $\text{InGaN}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (точечная линия),  $\text{GaN}/\text{NdGaO}_3$  (сплошная линия) [13\*, 3К, 4К].

гетероструктуре в процессе ее формирования и последующего охлаждения, и обеспечивать сток для дислокаций несоответствия. Для этих целей нам представлялось перспективным использование пористых подложек [45], полученных из монокристаллов  $\text{Al}^3\text{V}^5$ . В настоящей работе нами изучались возможности получения плазменной МПЭ кубического GaN на пористых подложках GaAs [12\*].

Для приготовления пористых подложек использовались подложки GaAs n-типа с концентрацией носителей  $\geq 10^{18}\text{см}^{-3}$  (100) и (111)A и (111)B ориентаций. Подложки обрабатывались в водном растворе плавиковой кислоты (HF, 3M). На ячейку с подложками подавалось анодное смещение напряжением 8 – 14 В в импульсном режиме с частотой  $\sim 2$  Гц. Плотности тока в максимуме составляли 0.6 – 1.0 А/см<sup>2</sup>. Поры, образующиеся при обработке GaAs в HF имели форму прямолинейных каналов треугольного сечения с резко выраженной анизотропией распространения в направлении  $\langle 111 \rangle$ . Причем, наиболее крупные (110 – 130 нм) и протяженные поры развиваются по всем возможным направлениям  $\langle 111 \rangle$ , пересекающим поверхность подложки данной ориентации (Рис.2.15). Более мелкие поры (60 – 80 нм), идущие в направлении  $\langle 111 \rangle$  А, имели большую плотность и обладали более однородным распределением по объему. Поверхностная плотность таких пор достигала  $10^9\text{ см}^{-2}$ . С введением пор связаны увеличение степени шероховатости поверхности подложки на микроуровне и, соответственно, увеличение плотности ступеней. Это по нашему предположению, должно было способствовать формированию вне пор сплошной эпитаксиальной пленки кубического GaN уже на самых ранних стадиях эпитаксиального роста и препятствовать появлению спонтанных зародышей гексагональной фазы.

Выращивание проводилось с использованием ЭЦР источника плазмы AStEx аналогично «обычному» росту GaN на других подложках [12\*], в температурном диапазоне 550 – 560<sup>0</sup>С (ниже температуры термического разложения арсенида галлия) на подложках GaAs (100) и (111)A и B ориентаций.

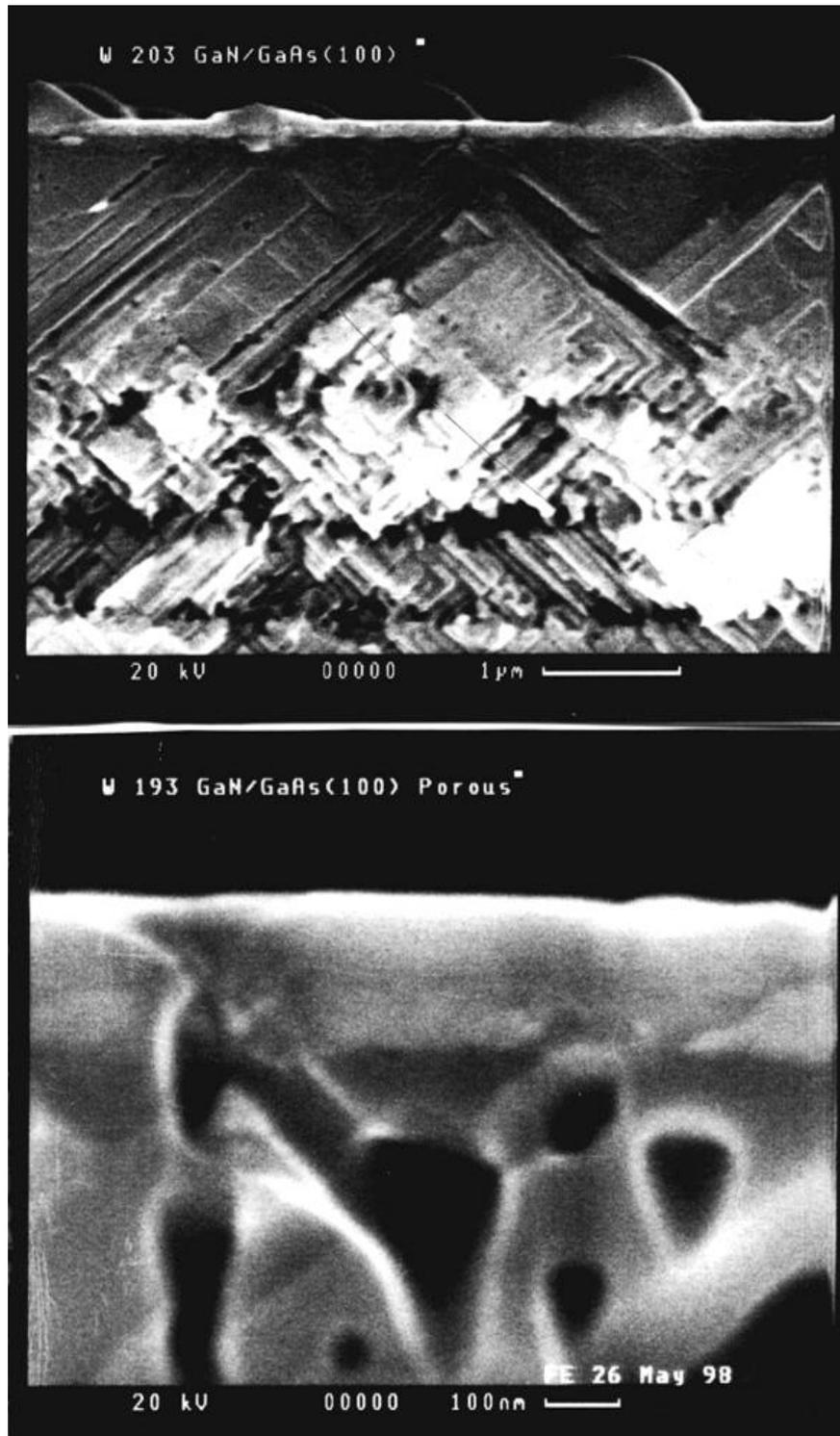


Рис. 2.15. СЭМ изображение скола слоя GaN при разных увеличениях на подложке пористого GaAs(100).

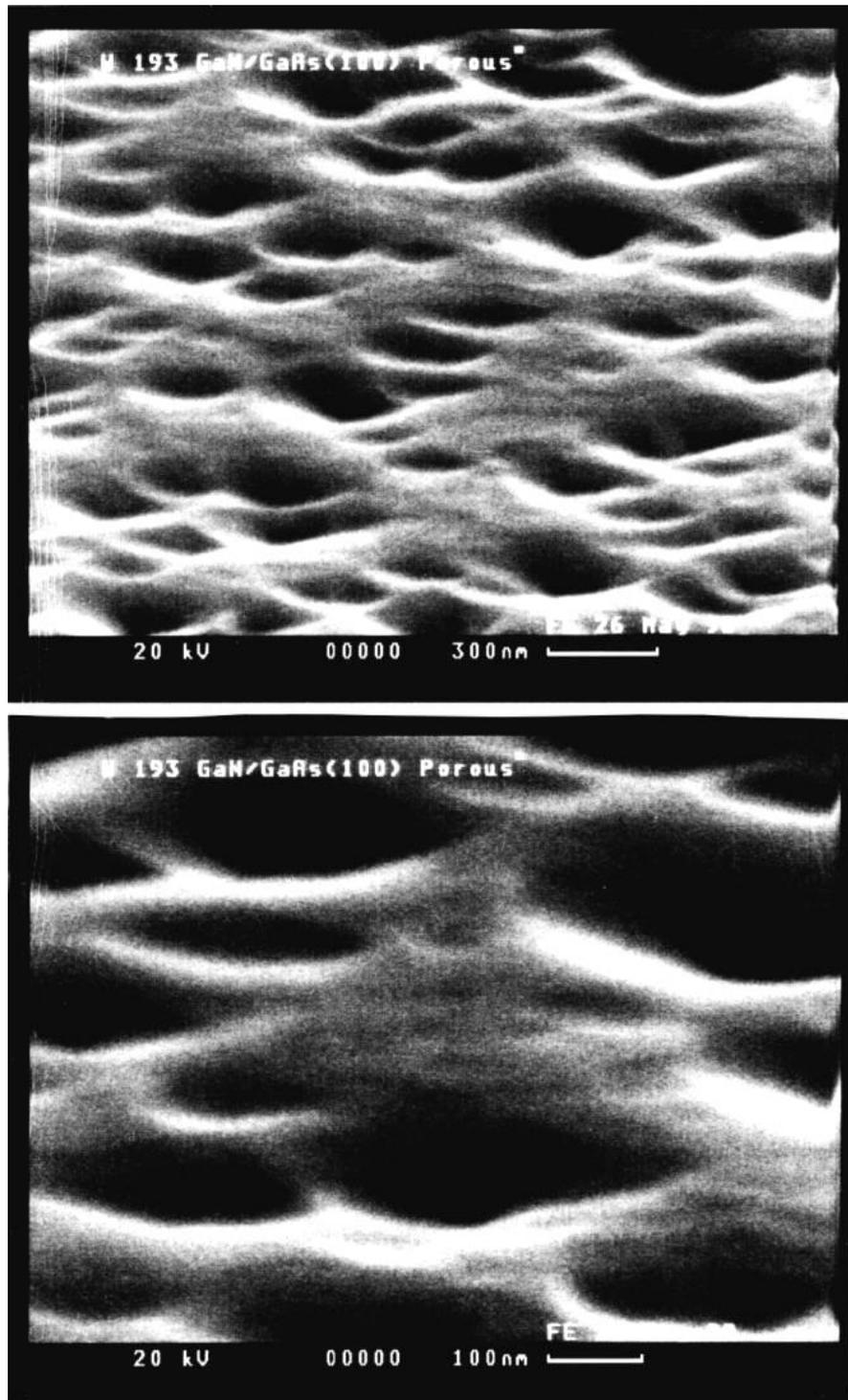


Рис.2.16. СЭМ изображение морфологии слоя GaN при разном увеличении, полученного на пористом GaAs(100).

Здесь каждый процесс выращивания начинался с обезгаживания подложек для удаления продуктов взаимодействия GaAs с электролитом. Начиная с 400<sup>0</sup>С по изменению картины ДБЭ наблюдалось очищение поверхности и слет окислов. Затем в течение 10 – 15 минут в потоке активированного азота проводилась нитридизация подложки, после чего выращивался слой GaN при температуре 550<sup>0</sup>С и при минимальных скоростях роста (буфер). А далее исследовались процессы роста при различных скоростях его в диапазоне от 0.01 Å/сек до 0.5 Å/сек и температурах до 560<sup>0</sup>С. Для подложек всех ориентаций во время роста наблюдалась картина ДБЭ, соответствующая кубическому GaN. Для сравнения в тех же условиях выращивались слои GaN на обычных (не пористых) подложках GaAs (311) ориентации.

Электрофизические свойства слоев исследовались в помощью вольт- емкостных (C/V) измерений, и показывали, что все слои имели n-тип проводимости с концентрацией электронов  $\sim 10^{18} \text{см}^{-3}$ . Толщины, морфология и структура поперечного сечения слоев (сколов) исследовались на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) CamScan с разрешением на уровне 100Å. СЭМ- исследования пленок показали, что при толщинах порядка 2000 Å на пористых подложках наблюдалось образование сплошного слоя с характерной для нитрида галлия ростовой морфологией, выращенного в Ga-обогащенных условиях (Рис.2.16).

Люминесцентные свойства слоев исследовались с помощью катодолюминесценции (КЛ). Спектры КЛ были получены при температуре вблизи температуры жидкого азота при энергии электронного пучка 5 и 10 кэВ и токе зонда 5 – 10 нА. Для записи спектров использовался решеточный монохроматор с дисперсией  $\sim 2 \text{ нм/мм}^2$  с системой регистрации счета фотонов.

В спектрах КЛ от пленок, полученных на обычных подложках GaAs(311), было выделено три полосы (Рис. 2.17, а): 1) – коротковолновая полоса, которая обычно приписывается экситону, связанному на нейтральном доноре (Donor Bound Exciton - DBE)

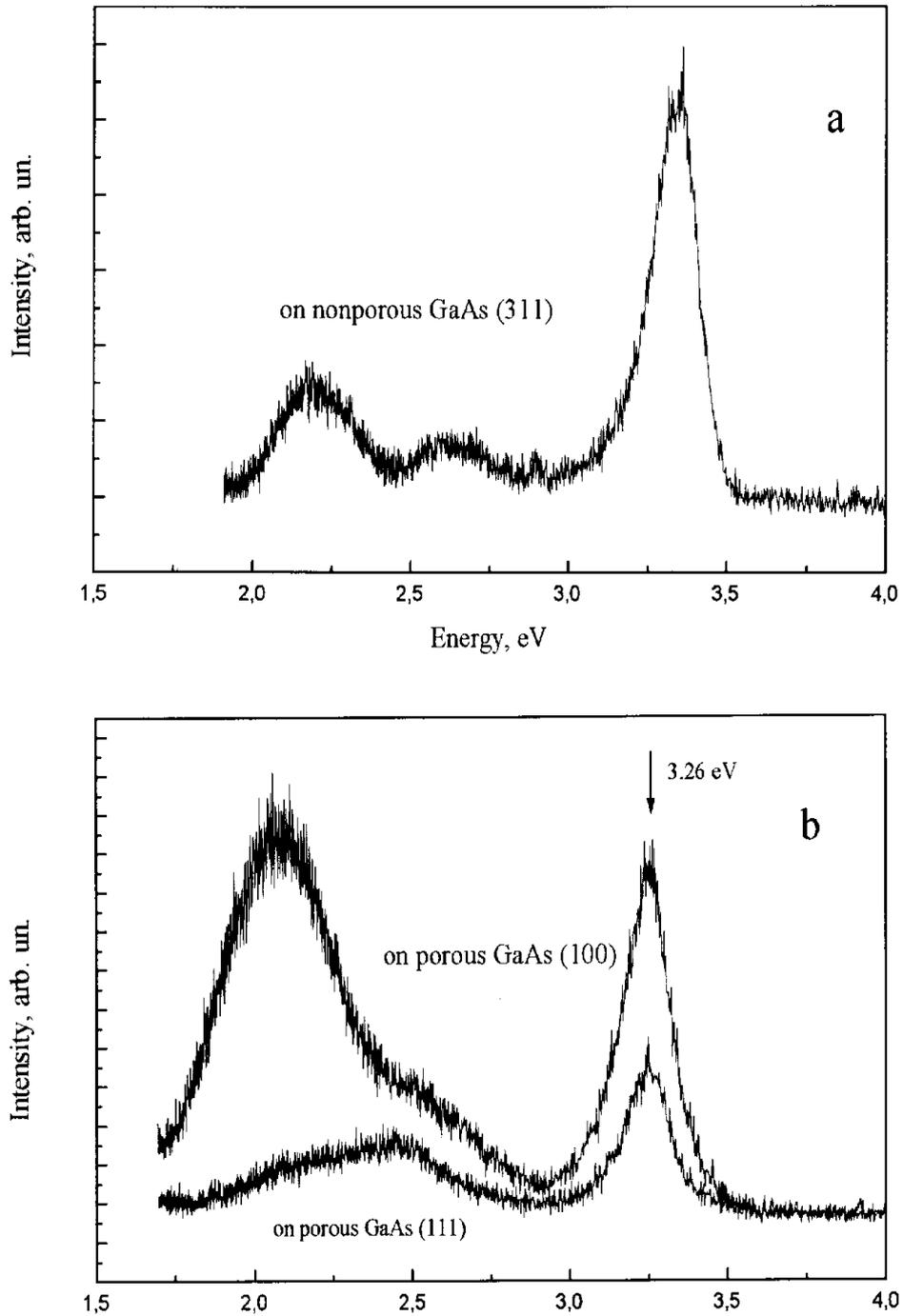


Рис.2.17. а- спектр катодолуминесценции от пленки GaN, полученной на массивной (обычной) подложке GaAs(311), б – спектры катодолуминесценции пленок GaN, полученных на пористых подложках GaAs(100) и (111). Энергия электронного пучка 5 кэВ, ток ~10 нА, температура образца ~140 К [12\*].

в гексагональном GaN с энергией в максимуме  $E_{\max} \sim 3.36$  эВ и полушириной (FWHM)  $\sim 120$  мэВ; 2) – дефектная «желтая» полоса с  $E_{\max} \sim 2.20$  эВ и FWHM  $\sim 250$  мэВ; и 3) – полоса с  $E_{\max} \sim 2.65$  эВ и FWHM  $\sim 200$  мэВ. Последняя линия по литературным данным связана с донорно-акцепторной рекомбинацией [46] при стехиометрии Ga:N  $\square 1$  [47]. По нашим наблюдениям эта полоса часто присутствует в спектрах пленок, полученных на GaAs при высоких ( $620^{\circ}\text{C}$ ) температурах, вне зависимости от прочих условий выращивания, что по всей вероятности может возникать вследствие легирования пленок нитрида галлия мышьяком [12\*].

В пленках GaN, полученных на подложках пористого GaAs с ориентацией и (100) и (111) наблюдалась краевая люминесценция с энергией в максимуме  $E_{\max} \sim 3.26$  эВ и полушириной (FWHM)  $\sim 180$  мэВ (Рис. 2.17, b). Эту линию можно определить как DBE в кубическом GaN [48]. Из соотношения интенсивностей линии DBE для пленок, полученных на пористых подложках ориентаций (111) и (100), можно сделать вывод о более высоком кристаллическом совершенстве пленок на подложках (100), из-за, по-видимому, более подходящих для кубической фазы пористых подложек, полученных на этой ориентации. Кроме того, в спектрах КЛ присутствовала полоса излучения сложной формы с энергией вблизи середины запрещенной зоны GaN. Разложение на элементарные составляющие дефектной полосы позволило выделить полосу  $E_{\max} \sim 2.07-2.17$  эВ с полушириной (FWHM)  $\sim 250$  мэВ, и полосу  $E_{\max} \sim 2.50$  эВ с FWHM  $\sim 420$  мэВ. Первая по цвету излучения может быть названа «красной» и является аналогом «желтой» полосы в гексагональном GaN, вторая с  $E_{\max} \sim 2.50$  эВ и полушириной  $\sim 420$  мэВ связана с донорно-акцепторной рекомбинацией.

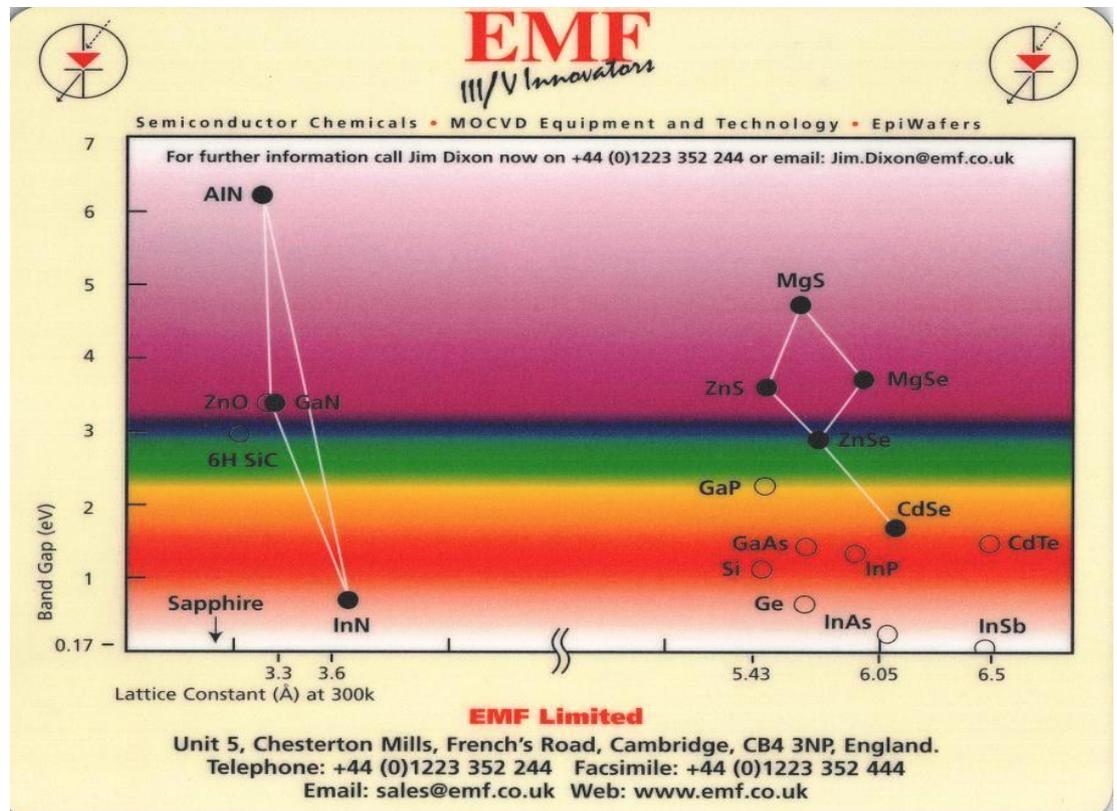
Из результатов анализа спектров КЛ следует, что на подложках пористого арсенида галлия (100) и (111) ориентаций получают эпитаксиальные пленки GaN кубической ( $\beta$ ) модификации, тогда как на обычных (непористых) подложках GaAs формируется

преимущественно GaN гексагональный ( $\alpha$ ) модификации на (111)GaAs или двухфазный GaN (смесь  $\alpha$  и  $\beta$  модификаций) на (100) GaAs [12\*].

Таким образом, в нашей работе была впервые продемонстрирована возможность получения сплошного слоя кубической модификации GaN без примеси второй фазы и возможность использования пористых монокристаллических подложек GaAs (100) и (111) ориентаций в качестве мягкой подложки для получения эпитаксиальных гетероструктур материалов, значительно различающихся по величинам постоянной решетки и коэффициенту термического расширения. Полученные слои имели n-тип проводимости с концентрацией  $\sim 10^{18} \text{см}^{-3}$  и по данным сканирующей электронной микроскопии и катодолюминесценции до толщин  $\sim 200$  нм выростал сплошной слой  $\beta$ -GaN независимо от ориентации первоначальной подложки GaAs. Ранее на подложках GaAs (111) получались преимущественно гексагональные слои GaN, а на GaAs(100) – смесь гексагонального GaN с кубическим [48, 49, 12\*].

## 2.2. Получение и исследование InN.

В обзоре 2000 г. нитридов третьей группы в известном журнале *Journal of Applied Physics* [50] из почти 40 страниц текста для нитрида индия нашлось только несколько строчек в одной колонке из 7 предложений, основной смысл которых: «Пленки InN всегда n-типа с высокой концентрацией ( $\geq 10^{20} \text{см}^{-3}$ ) и подвижностью  $\leq 100 \text{см}^2/\text{Вс}$ ». На этом интерес к нему в 2000 году заканчивался. А в том же журнале от 2003 г. весь обзор по нитридам посвящен только одному InN [51]. Чем было вызвано такое изменение и повышенный интерес всего через два года? За это время выяснилось, что нитрид индия имеет аномальную запрещенную зону «с точки зрения тенденции других полупроводников» [52] - не 1.9 - 2.1 эВ, как считалось ранее [53], а меньше 1 эВ [8К, 26\*]. Английская фирма EMF выпускает теперь такие подкладки под компьютерные «мыши» (Mouse Pad) (раньше было все то же самое, кроме запрещенной зоны InN):



Забегая вперед, можно сказать, что все в мире растили и исследовали настолько несовершенные многофазные «кристаллы» InN, что неизвестно, чему соответствовала та «запрещенная зона»  $\sim 1.9 - 2.1$  эВ [53], полученная из спектров поглощения игольчатых поликристаллов (наверняка с примесью окислов индия (InNO, [51]) с большей запрещенной зоной), которая вошла в справочники и держалась там до 2002 г.

А после открытия истинной запрещенной зоны, меньшей 1 эВ, и впервые доложенной на XI-й Международной конференции по молекулярно- пучковой эпитаксии (МВЕ-XI) в 2000 г [8К] (труды этой конференции были опубликованы в 2001 г. [26\*]), и подтверждения результатов другими авторами на наших образцах в 2002 г. [54], интерес к нитриду индия в мире резко вырос и не затухает по сей день. В результате запрещенная зона InN была признана  $\sim 0.7$  эВ, но из-за трудностей легирования (р-типа), высокой концентрации свободных носителей, отсутствия решеточно- согласованных подложек он остается, возможно, наименее понятным из всех III-V полупроводников [51, 52]. Тем не менее, это новое значение запрещенной зоны значительно расширяет применение нитридов III группы в диапазоне длин волн от ультрафиолетового до инфракрасного - от 6.2 эВ у AlN до 0.7 эВ у InN, перекрывая весь солнечный спектр, что открывает принципиально новые возможности для создания сверхэффективных (по сравнению с существующими) солнечных элементов в рамках одной нитридной технологии.

За несколько лет после этого были достигнуты значительные успехи в росте InN различными методами, такими как МПЭ и металлоорганическая газофазная эпитаксия (МОГФЭ (MOVPE)), улучшены фоновая концентрация и подвижности носителей, была получена фотолюминесценция (ФЛ) InN, которой до 2001 г. не наблюдалось из-за очень плохого качества кристаллов. Первая ФЛ была увидена на образцах, полученных МПЭ с ЭЦР- источником плазмы на подложках Si(001) и (111) при 8.5 К в области 1.88 - 2.15 эВ [51], первая ФЛ при 77К в области 0.8 эВ в 2002 г. на наших образцах, полученных МПЭ в ФТИ им.А.Ф.Иоффе [54], а первая ФЛ при комнатной температуре из квантовых ям InN

(InN/InGaN гетроструктур), полученных опять МПЭ – только в 2006 г. [55]. Благодаря интенсивным исследованиям были уточнены зонные параметры, считавшиеся «справочными» и неизменными до 2002 г. Это касается, в первую очередь, запрещенной зоны нитрида индия, которая была «уменьшена» в 2000 г. до  $\sim 0.8$  эВ [8К, 26\*] и более чем на 60% (до  $\sim 0.7$  эВ) в 2002 г. от своего прошлого значения ( $\sim 1.9$  эВ), что более подробно и наглядно было показано на наших образцах твердых растворов  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  с большим содержанием индия ( $0.3 < x < 1$ ) [56]. Интересно, что образцы были выращены нашей МПЭ еще в 1997-1998 гг., что привело к первым публикациям в 1999г., но никто не интересовался тогда запрещенной зоной, которая «была известна», а в основном фононным спектром [15\*].

В связи с новой запрещенной зоной  $\text{InN} \sim 0.7$  эВ открылась возможность использования его твердых растворов с GaN и AlN в светоизлучающих приборах (светодиодах и лазерах) с излучением от ультрафиолета до ближнего инфракрасного диапазона. Как ожидалось, в нитриде индия должна быть наименьшая эффективная масса электрона из всех нитридных соединений третьей группы, что ведет к высокой подвижности и скорости насыщения  $\sim 4.2 \times 10^7$  см/сек [51]. Теоретический максимум подвижности для InN  $4400 \text{ см}^2/\text{Вс}$  при 300 К и  $30000 \text{ см}^2/\text{Вс}$  при 77 К, рассчитанные при эффективной массе  $m^* \sim 0.115 m_e$  и запрещенной зоне  $\sim 1.9$  эВ [57]. Транспортные характеристики не ухудшаются в диапазоне 150 – 500 К и не зависят от температуры и легирования до  $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , в отличие от широко используемых полупроводников. Было предсказано, что полевые транзисторы (FET) на InN должны иметь экстремально высокое быстродействие с частотой отсечки выше 1 ТГц для 0.1 мкм затвора, что делает материал очень перспективным. Новая запрещенная зона может привести к улучшенным солнечным элементам с высокой эффективностью и использованию InN в высокоскоростных светодиодах и фотоприемниках для телекоммуникаций (длины волн, совместимые со стекловолокном). И, в целом, с помощью одной нитридной технологии

(МПЭ или МОГФЭ) оказывается возможным перекрыть недостижимый в других случаях огромный оптический диапазон длин волн от ультрафиолета до ближнего инфракрасного.

Интересно отметить, как менялось отношение к новой запрещенной зоне нитрида индия. Те, кто отказывался от соавторства в первых статьях [8К, 26\*], когда эта уменьшенная зона (меньше 1 эВ, точнее 0.82 эВ) казалась чем-то несусветным, стали яркими пропагандистами этого направления, правда, через два года в работе [54], (подтвердившей на тот момент запрещенную зону  $\sim 0.8$  эВ, показанную в [8К и 26\*]), ставшей потом, наверное, самой цитируемой по этой теме. Более того, эти первые в мире работы [8К, 26\*] от 2000 и 2001 гг. совершенно замолчены и во всей обзорной монографии от 2010 г. [58] (там нет ни одной ссылки на них ни в одной главе), посвященной исключительно исследованиям нитрида индия во всех аспектах, где вся «новая эра» в смысле его новой запрещенной зоны начинается с 2002 г. по ссылкам, приведенным в книге. Но это все началось на два года позже, чем [8К и 26\*] (образцы для которых были выращены, строго говоря, еще 1997-1998 гг.), и все последующие авторы (как и авторы [54, 56, 58], использовавшие наши образцы) прекрасно знали о наших работах (т.к. все специалисты обязаны следить «хотя бы» за международными конференциями по специальности и их трудами, опубликованными в международных рецензируемых журналах, таких как Journal of Crystal Growth), и именно это знание и натолкнуло их на их дальнейшие исследования, которые они и приводят в [58].

Как говорил Гинзбург В.Л. в своей Нобелевской лекции [59] о проблематичных направлениях (часто ведущих к открытиям) в науке (имея в виду открытие ВТСП): «Обычно лишь какой-то явный успех (или сообщение в печати, пусть и неточное, о таком успехе) может совершенно, и притом быстро, изменить ситуацию. Почувствовав «запах жареного», вчерашние скептики или даже хулители способны превращаться в рьяных сторонников нового направления». Что и наблюдалось.

### *2.2.1. Технологические особенности МПЭ-роста нитрида индия.*

Получение совершенных полупроводниковых кристаллов МПЭ традиционно связывалось с температурами выше  $600^{\circ}\text{C}$ . Однако, давление паров индия выше  $540^{\circ}\text{C}$  делает труднодостижимым рост  $\text{InN}$  вообще из-за того, что коэффициент прилипания индия становится меньше единицы, и резко увеличивается давление паров азота, а также из-за того, что температура диссоциации  $\text{InN}$  составляет  $\sim 630^{\circ}\text{C}$  [60]. Как было показано в работе [13], двумерный рост легко срывается в трехмерный (капельный) при более высоких температурах. Наступает некое противоречие: поднимать температуру нельзя из-за улёта индия, а при низких температурах нельзя получить достаточно совершенные кристаллы. А при росте нитрида индия наблюдался еще и отрыв слоя от подложки после роста, индуцированное напряжениями усиление испарения азота на начальных стадиях роста  $\text{InN}$  на сапфире, что добавляло трудностей и в без того проблемный рост со всех точек зрения. По крайней мере, виделась необходимость снижения температур роста на  $100 - 200^{\circ}\text{C}$  по сравнению с ростом ненапряженных слоев, чтобы исключить формирование капель  $\text{InN}$  и трехмерный рост колонн  $\text{InN}$  [20\*].

Лучшие эпитаксиальные слои выращивались в нашей работе плазменной МПЭ (ПМПЭ) на подложках сапфира ( $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ ) на отечественной установке МПЭ – ЭП-1203 с использованием источника плазмы азота ASTeX ECR Compact Plasma Source (USA). Металлический индий подавался из эффузионной ячейки при температурах в пределах  $750 - 850^{\circ}\text{C}$ , поток азота менялся от 1 до 5 стандартных кубических см (sccm), обеспечивая скорости роста от 0.02 до 0.2 мкм/час. Подложки покрывались с обратной стороны титаном (вакуумным напылением) толщиной в несколько сотен нм для поглощения прямого теплового излучения нагревателя подложки и устанавливались на безиндиевый (безприклеечный) молибденовый держатель. Перед ростом подложки только обезжиривались в ацетоне и затем отжигались при высоких температурах ( $\sim 1000^{\circ}\text{C}$ ) в вакууме в установке. Перед ростом производилась нитридизация подложки при  $1000 -$

1150<sup>0</sup>С в течение 30 минут до получения полосчатой структуры на картине ДБЭ. Для роста основного InN использовались температуры от 350 до 500<sup>0</sup>С. Температура калибровалась как описано в разделе 2.1. Толщины слоев лежали в пределах 0.4 – 1.5 мкм.

Структура и морфология слоев исследовались при помощи сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), рентгеновской (трехкристальной) дифракцией (РД) высокого разрешения и комбинационным (рамановским) рассеянием (КР). Для РД использовалась симметричная и несимметричная геометрия Брегга и  $\text{CuK}_\alpha$  – излучение. Исследовались кривые качания ( $\Theta$ -2 $\Theta$  скан) вблизи пиков 0002, 0004 и 11-24. Для вычисления напряжений использовались радиусы кривизны, полученные из РД. Раман-спектры снимались при комнатной и криогенной (6 К) температурах с возбуждением лазерами  $\text{Ar}^+$  (514, 488 и 476 нм) и  $\text{Kr}^+$  (647 и 674 нм). Концентрации носителей измерялись по эффекту Холла.

Использовались три экспериментальных режима начальных стадий роста (Рис.2.18). В режиме I рост основного слоя InN начинался без буфера немедленно после высокотемпературного отжига подложки (при ~1000<sup>0</sup>С) при температуре 450<sup>0</sup>С. Режим II включал рост после отжига подложки низкотемпературного (~300<sup>0</sup>С) буфера InN, а затем рост основного InN при 450<sup>0</sup>С. Режим III отличался от режима II только высокотемпературным (~900<sup>0</sup>С) отжигом низкотемпературного (300<sup>0</sup>С) буфера InN в потоке (ростовом) активированного азота. Результаты использования этих различных начальных стадий роста существенно отличались друг от друга, и показаны на СЭМ-фотографиях на Рис.2.19.

В режиме I картина ДБЭ соответствовала поликристаллическому или трехмерному росту (точки, круги или штрихи на кругах) с самых ранних стадий роста [20\*]. На СЭМ-фотографии была видна колончатая структура. В режимах II и III слои выращивались при максимально возможной температуре (450 – 470<sup>0</sup>С), когда еще не было появления капель и при стехиометрии  $\text{In:N} \geq 1:1$ .

# РЕЖИМЫ РОСТА

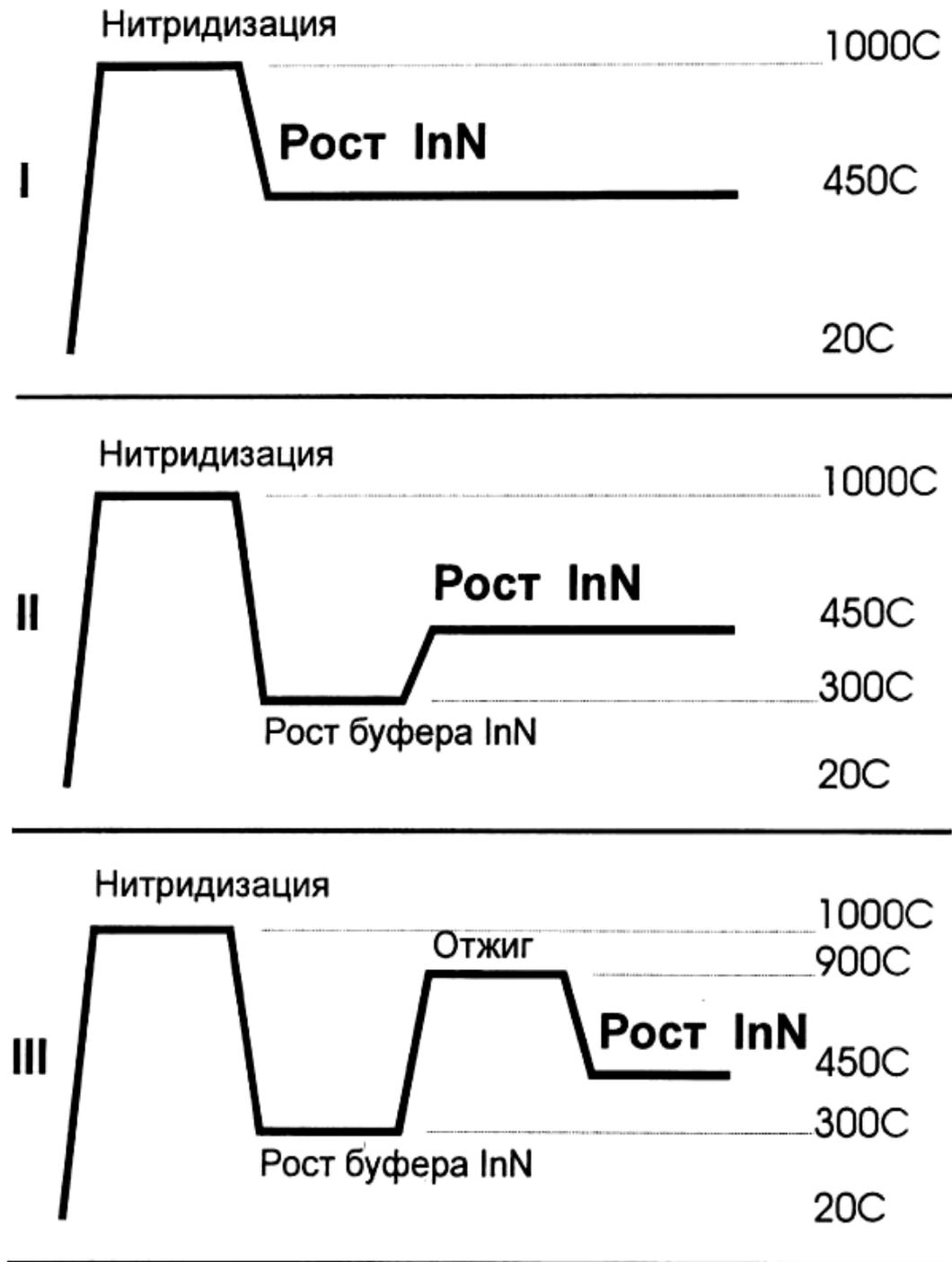


Рис.2.18. Температурно - временной режим выращивания эпитаксиальных слоев InN [20\*, 5К].

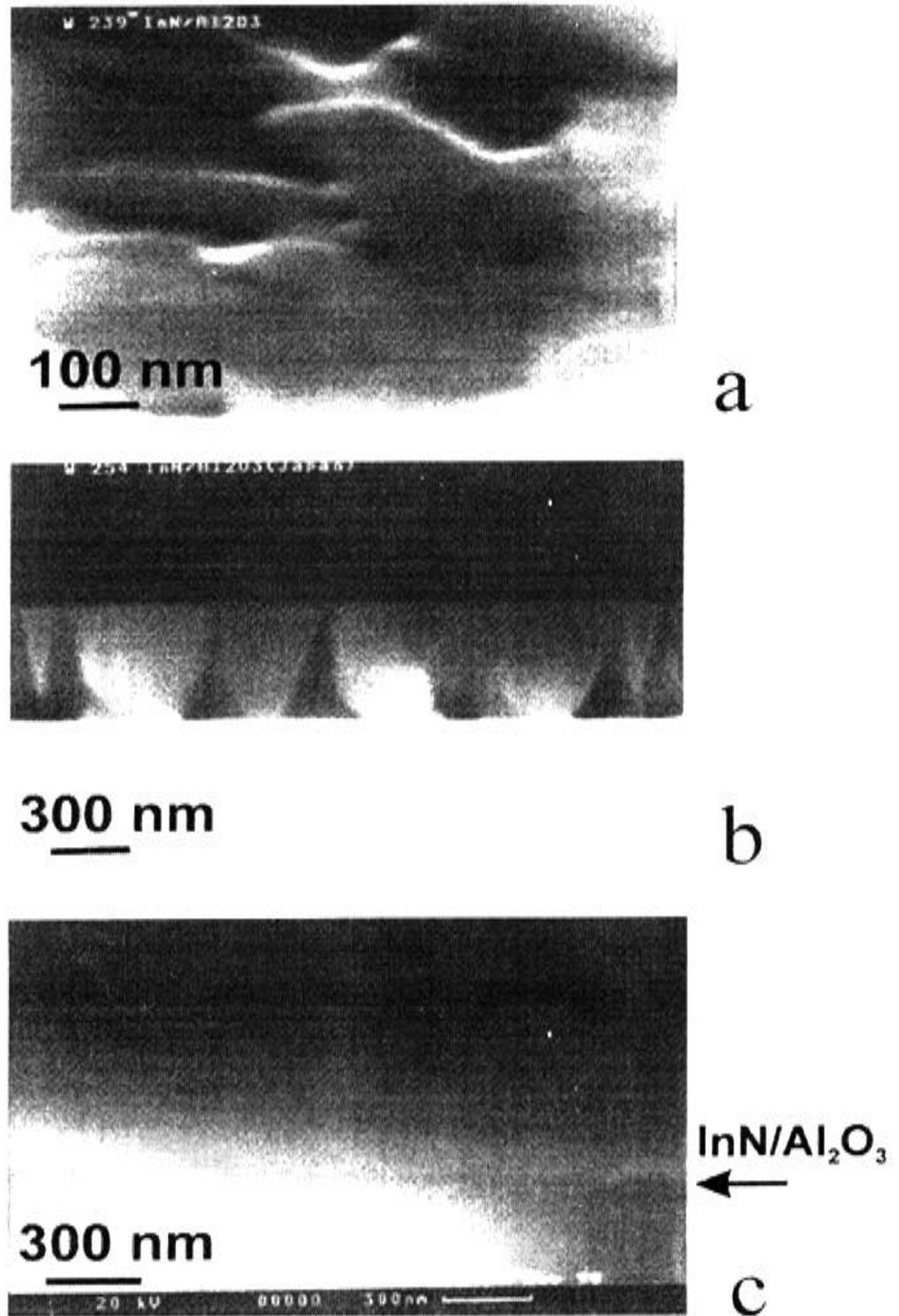


Рис.2.19. СЭМ- фотографии: а)- поверхность InN, выращенного в режиме III, б)- скол гетерограницы InN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученной в режиме II, в)-скол ГГ InN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в режиме III [20\*, 5К]

Эта температура соответствовала нижней теоретической границе сильного переиспарения азота от InN, приводящей к избытку индия на поверхности (Рис.1.3). ДБЭ показывала картину полос (1x1), соответствующую двумерному росту для обоих режимов (II и III). СЭМ – фотографии поверхности показывали плоскую поверхность без колончатой структуры (Рис.2.19, а). Однако СЭМ- фотографии скола такой структуры (Рис.2.19, б) демонстрировали полости на гетерогранице InN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> слоя с подложкой. И только режим III приводил к совершенной поверхности и гетерогранице (Рис.2.19, а,с)).

Рентгеновская дифракция выявляла только гексагональную фазу InN во всех режимах роста. Образцы имели кривые качания гауссовой формы с систематическим уменьшением полуширины (FWHM) от режима I к режиму III (Рис.2.20) с наименьшей в режиме III (образец W280), равной 336 угловых секунд (arcsec). Значения  $\Theta$  и  $\Theta-2\Theta$  кривых качания суммированы в Табл. 2.2.1 и 2.2.2 вместе с другими данными образцов. Здесь  $t$ - толщина слоя,  $\sigma_a$ - биаксиальное напряжение,  $\tau_x$ - латеральный размер блоков,  $\rho^{vsd}$ - плотность вертикальных винтовых дислокаций,  $n$ - концентрация, а  $\mu$  - подвижность носителей в InN. Это давало при  $n=1 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$  подвижность при 300 К  $\sim 600 \text{ см}^2/\text{Вс}$ .

Более подробно данные тех же образцов отражены в Табл.2.2.1 (все – в arcsec). По нашим сведениям на тот момент (1999 г.) такие малые величины полуширин пиков (0002)  $\Theta$  и  $\Theta-2\Theta$  сканов для InN (W239 и W280) были на уровне лучших в мире [51]. Для W258 (режим I) рентгеновская дифракция почти анизотропная и в основном определялась малонаклонными блоками. Образцы W258 (режим I) и W254 (режим II) - полностью релаксировавшие в результате фрагментации на малые блоки. Образец W239 (режим III) остается в напряжении сжатия, как следует из знака биаксиального напряжения  $\sigma_a$  в Таб.2.2.2. Образцы W269, 239, 280 отличаются только толщинами: W269 – 0.4 мкм, 239 – 0.65 мкм, и 280 – 1.0 мкм. Видно, что увеличение толщин приводит к уменьшению полуширин кривых качания (интерфейс с подложкой гораздо хуже последующего слоя).

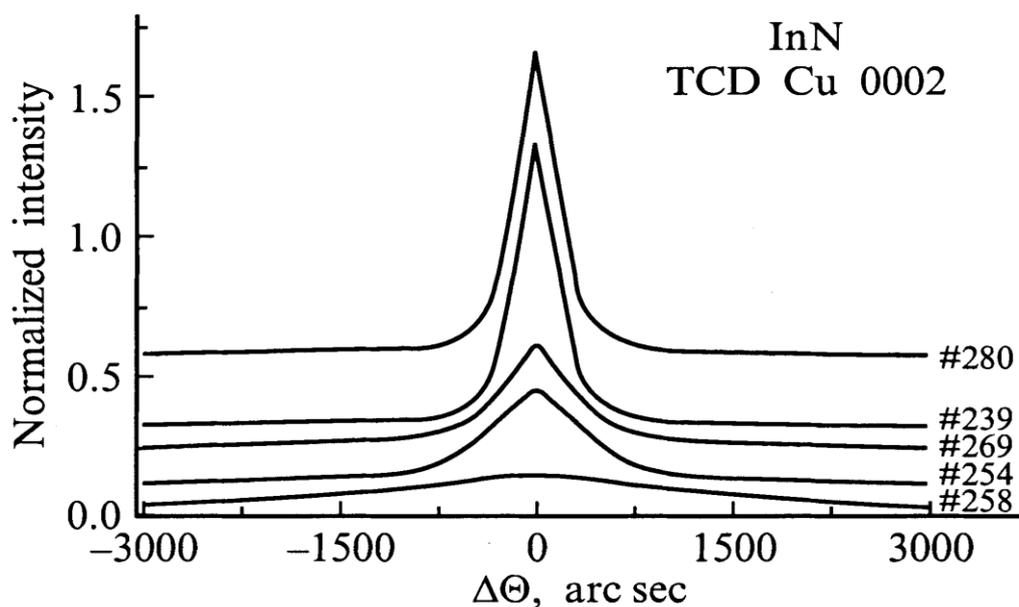


Рис.2.20.  $\Theta$ -кривая качания трехкристальной рентгеновской дифракции пика (0002) образцов InN, выращенных в различных режимах: режим I (W258), режим II (W254), режим III (W269, 239, 280). Толщины: W269 – 0.4, W239 - 0.65, W280 – 1.0 мкм. Полуширины (FWHM): W269 – 698 arcsec, W239 – 350 arcsec, W280 - 336 arcsec [20\*, 21\*].

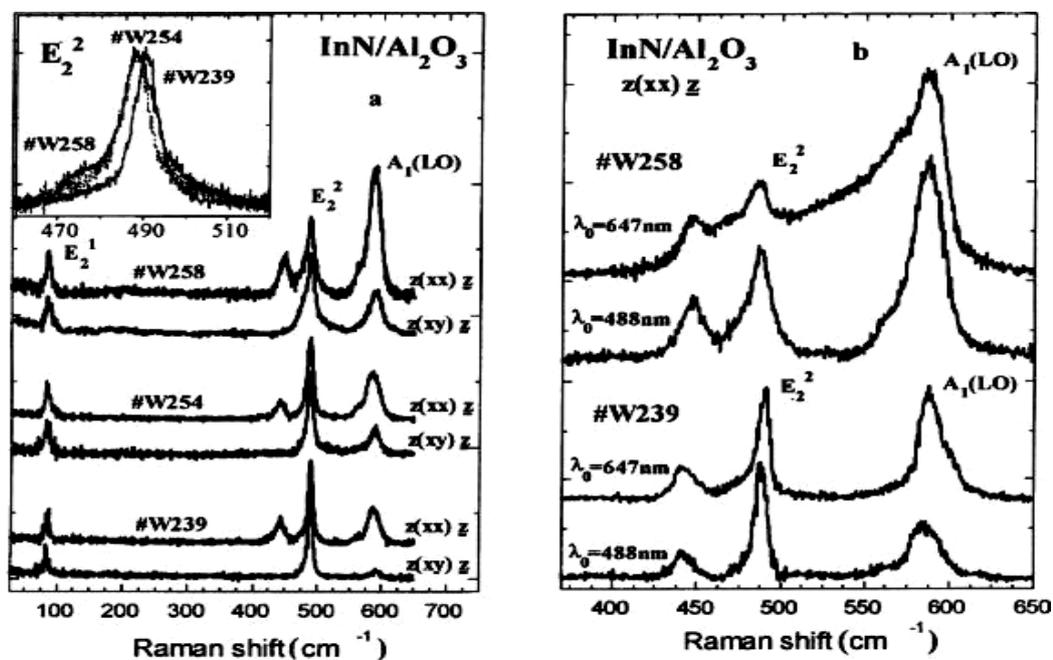


Рис.2.21. Рамановские (КР-) спектры InN, выращенного в различных режимах –а), раман - спектры, полученные при разных энергиях возбуждения (488 нм и 647 нм) –б) [20\*].

Таблица 2.2.1. Данные рентгеновской дифракции для образцов InN, выращенных в различных режимах (LT –низкотемпературный буфер, HT –высокотемпературный отжиг).

Sample no.	$t_1$ , ( $\mu\text{m}$ )/buffer	$\omega_{\theta}$ 0002	$\omega_{\theta-2\theta}$ 0002	$\omega_{\theta}$ 1124	$\omega_{\theta}$ 1010	$\omega_{\text{tot}}$
258	1.50/absent	2140	174	2164	1100	12000
254	0.45/LT	777	80	755	680	8386
269	0.40/HT	698	75	628	638	7555
239	0.65/HT	350	55	566	571	6672
280	1.00/HT	336	43	472	513	5560

Таблица 2.2.2. Характеристики образцов InN, выращенных в разных режимах, полученные рентгеновской дифракцией, раман-спектроскопией и холловским методом.

regime – sample No.	$t$ ( $\mu\text{m}$ )	$\sigma_a$ (GPa)	$\tau_x$ ( $10^{-4}$ cm)	$\rho^{\text{vsd}}$ ( $10^9$ cm $^{-2}$ )	$\omega_{\theta}$ (0002) (arcsec)	$\omega_{\theta-2\theta}$ (0002) (arcsec)	FWHM ( $E_2$ ) (cm $^{-1}$ )	$n_{300\text{K}}$ ( $10^{20}$ cm $^{-3}$ )	$\mu_{300\text{K}}$ (cm $^2$ /Vs)
I-W258	1.5	$\sim 0$	$< 0.1$	$\gg 1$	2140	174	9.6	4	93
II-W254	0.45	$\sim 0$	$\sim 0.1$	1.0	777	80	7.1	2	160
III-W239	0.7	-1.23	$> 0.5$	0.2	350	55	6.2	1	600

Это приводит в режиме III к уменьшению как вертикальных винтовых (до  $2 \times 10^8$  см $^{-2}$ ), так и вертикальных краевых (до  $1.3 \times 10^{11}$  см $^{-2}$ ) дислокаций. В режиме I (W258) эти величины составляют  $5 \times 10^8$  см $^{-2}$  (винтовые) и  $6.2 \times 10^{11}$  см $^{-2}$  (краевые), в режиме II (W254)  $\sim 1 \times 10^8$  см $^{-2}$  (винтовые) и  $3 \times 10^{11}$  см $^{-2}$  (краевые) [20\*]. Улучшение структурного качества с изменением режима роста видно и из существенного уменьшения концентрации носителей, что говорит о дефектном происхождении электронов. Уменьшение концентрации сопряжено с соответствующим увеличением подвижности при 300 К до 600 см $^2$ /Vs. Хотя это среднее значение (на наших более совершенных пленках наблюдалось  $\mu \sim 1700$  см $^2$ /Vs при  $n \sim 5 \times 10^{19}$  см $^{-3}$  [26\*]), оно хорошо согласуется с другими работами по росту совершенных пленок InN при похожих концентрациях [51,56].

Анализ рамановских спектров также подтверждает гексагональную симметрию слоев с отсутствием следов кубической фазы. На Рис.2.21, а) показаны спектры при 300 К

снятые с энергией возбуждения 488 нм (2,54 эВ – выше запрещенной зоны InN) [20\*]. Вставка показывает сдвиг  $E_2^2$  моды, чувствительный к напряжениям, на  $2.1 \text{ см}^{-1}$  в образце W239 по отношению к ненапряженному образцу W254, что указывает на биаксиальное напряжение сжатия, подтверждая данные рентгеновской дифракции. По данным раман – спектроскопии образец W258 (режим I) – полностью релаксировавший. На Рис.2.21, b) видно, что раман- (КР)- спектры образца W239 (режим III) не меняются от энергии возбуждения, что говорит о его структурном совершенстве на всей толщине. Большая полуширина  $E_2$  моды (FWHM в Табл.2.2.2) и появление заметной дополнительной зоны у W258 (режим I) при уменьшении энергии возбуждения (647 нм, 1.92 эВ) (на большей глубине от поверхности), связанное с рамановским рассеянием на дефектах, говорит о драматическом увеличении плотности структурных дефектов в глубине образца.

Таким образом, лучшее качество эпитаксиальных слоев нитрида индия, выращенных в режиме III, однозначно подтверждено всеми методами исследований. Возможное объяснение этого эффекта то, что высокотемпературный отжиг сплошного буферного слоя InN, выращенного при низких температурах, приводит в потоке активированного азота к образованию тонкого (в несколько монослоев) поверхностного слоя AlInN с высокой концентрацией индия. Как показали дальнейшие исследования [19\*, 23\*], состав этого спонтанно формирующегося на начальных стадиях роста слоя соответствует ~ 70% содержания индия ( $\text{Al}_{0.3}\text{In}_{0.7}\text{N}$ ), он гексагональный, имеет высокое кристаллическое качество (монокристалл) и не содержит вторых фаз, толщина составляет ~ 60 - 70 нм, а появление алюминия вызвано повышенной диффузией его к поверхности из подложки под воздействием плазмы во время нитридации подложки и во время роста InN [20\*]. Такой буферный слой обеспечивает значительно меньшее рассогласование решетки относительно растущего слоя InN, снижая напряжения, и предотвращает индуцированное напряжениями избыточное переиспарение азота и вызванное им образование капель, обеспечивая рост высококачественного основного слоя нитрида

индия. Толщина и качество интерфейсов такого промежуточного слоя AlInN на подложке сапфира видны из ПЭМ- фотографии, представленной на Рис.2.22 [19\*].

Видно, что обе гетерограницы у слоя AlInN резкие, что говорит о не термодиффузионном образовании слоя. Кроме того, фото демонстрирует отсутствие каких бы то ни было колонн. Следовательно, слой обладает более близким к InN параметром решетки, снижая напряжения на ростовой поверхности и предотвращая индуцированное напряжениями избыточное переиспарение азота и вызванное им образование капель, из которых затем начинается колончатый рост. Кроме того, слой не имел градиентного состава по алюминию (или индию). Толщина слоя по ПЭМ-фотографии составила 62.5 нм. На Рис.2.23 показан спектр рентгеновской дифракции от образцов InN с низкотемпературным буфером – с отжигом его при 900<sup>0</sup> С (точечная кривая) и без отжига (сплошная линия). Пик при ~15.2<sup>0</sup> – InN, вблизи ~ 16<sup>0</sup> - AlInN. Положение пика не зависит от отжига, показывая, что температурная диффузия не играла существенной роли в его формировании, увеличивается только его интенсивность, свидетельствуя об улучшении кристаллического качества. Слой не показывает никакого градиентного состава (что выглядело бы как широкий несимметричный пик).

Толщина  $d$ , оцененная по формуле Шеррера [P.Scherrer. Gottingen Nachr., 2, 98 (1918)] для пленок:  $d=0.9\lambda/(2\Delta\cos\Theta)$ , (где  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения ( $\lambda=1.542 \text{ \AA}$ ,  $Cu_{K\alpha}$ ),  $\Delta$  - полуширина (FWHM) пика, и  $\Theta$  – угловое положение пика), составляла ~70 нм для образца с буфером InN без отжига и ~60 нм – с высокотемпературным отжигом, что очень хорошо согласуется с толщиной, полученной из ПЭМ- фотографий.

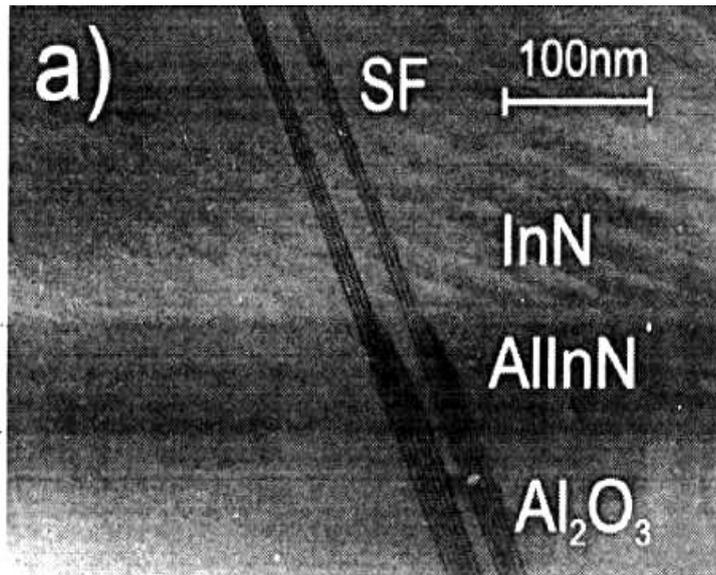


Рис.2.22. ПЭМ- фотография поперечного сечения интерфейса  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlInN}/\text{InN}$  с высокотемпературным отжигом (SF - прорастающие дефекты (Stacking Faults)) [19\*].

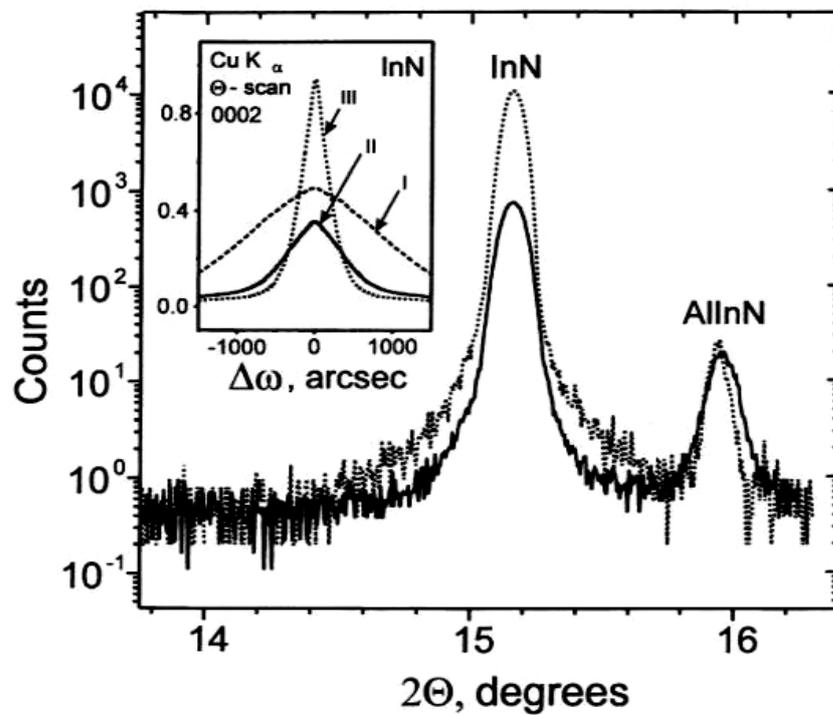


Рис.2.23.  $\Theta$ - $2\Theta$  спектр рентгеновской дифракции образцов InN, выращенных в режиме II (сплошная линия) и режиме III (точечная кривая). Вставка:  $\Theta$  - кривая качания образцов с разными начальными стадиями роста (режимы I-III) [23\*, 7K].

Обычно скол образца (в работе от 2002 г. – ссылка [182] в [51]), полученный также МПЭ в «улучшенных условиях», - на толстом буфере AlN, представлял несколько иную картину (Рис.2.24). Это считалось (цитата): «State-of-the-art MBE growth of InN on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>». Здесь было найдено  $3 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$  краевых дислокаций и  $2 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$  винтовых и смешанных дислокаций. Общее количество проникающих дислокаций в слое InN превышает их количество в буфере AlN в четыре раза. Это было неожиданным, т.к. рассогласование между InN и AlN не сильно отличается от рассогласования AlN с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (~13%) [51]. Можно сравнить с нашими образцами - Рис.2.19, с), и Рис.2.22), от 1997 - 1998 гг.

Таким образом, впервые было предложено как новый способ и доказано [19\*, 23\*] формирование монокристаллического однофазного тонкого (~70 нм) переходного слоя AlInN после выращивания низкотемпературного (~300<sup>0</sup>С) буфера InN и его последующего высокотемпературного (~900<sup>0</sup>С) отжига в потоке активированного азота на подложках сапфира. Этот слой состава Al<sub>0,3</sub>In<sub>0,7</sub>N обладает меньшим рассогласованием параметра решетки относительно InN, чем стандартно применявшиеся для этого в мире ранее буферные слои AlN или GaN (или низкотемпературные InN), снижая индуцированное напряжениями переиспарение азота от поверхности InN, которое может приводить к образованию капель металла и трехмерному колончатому росту. Был найден технологический способ выращивания кристаллически совершенного эпитаксиального нитрида индия, что привело потом к открытию его новой (~0.7 эВ) запрещенной зоны.

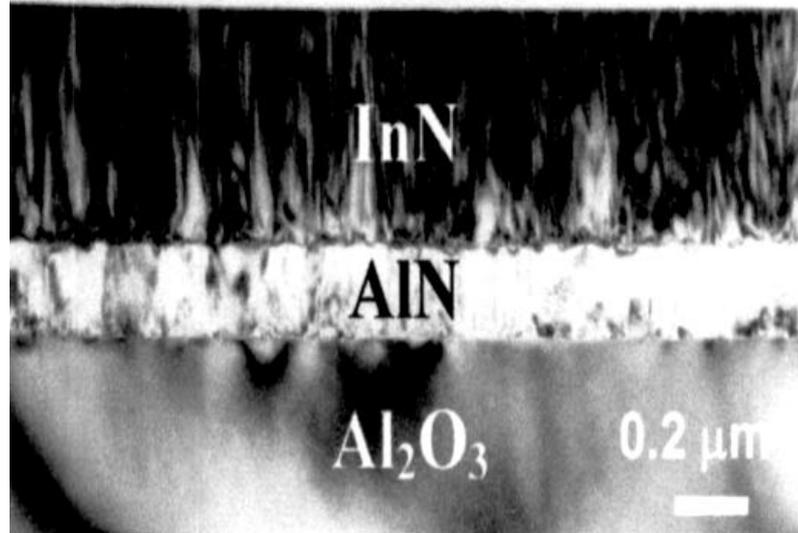


Рис.2.24. ПЭМ- фотография скола InN, выращенного МПЭ на сапфире на толстом буфере AlN по работе [51] (там: [182] D.C.Look,H.Lu,W.J.Schaff,J.Jasinski,and Z.Liliental-Weber. Donor and acceptor concentrations in degenerate InN. Appl.Phys.Lett., **80**, 258-260 (2002)).

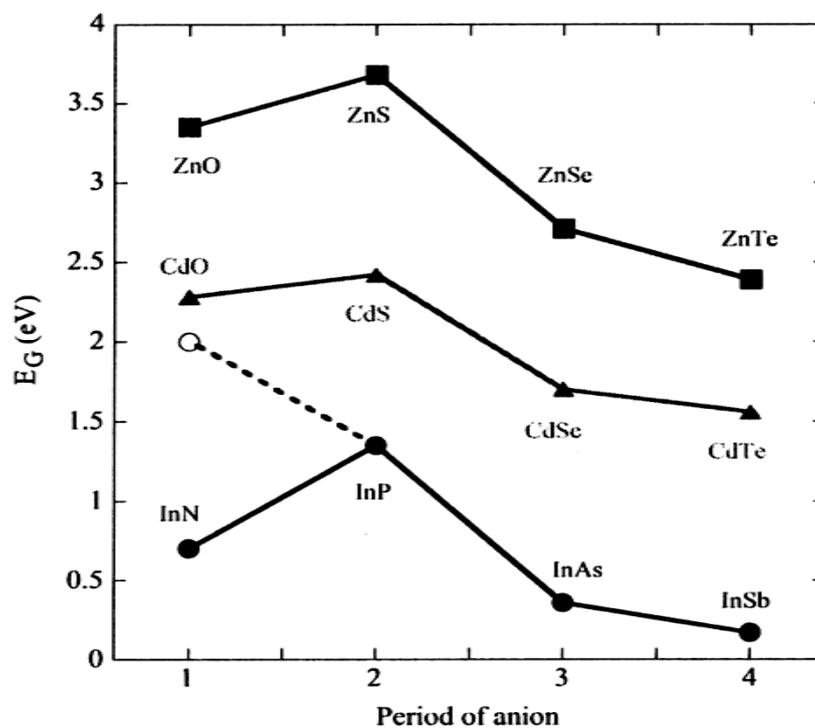


Рис.2.25. Нарушения «обще- катионного правила» для запрещенной зоны в Zn - VI, Cd - VI и In - V полупроводниках [62].

### 2.2.2. Физические свойства нитрида индия.

Для прямозонных полупроводников относительно их запрещенных зон соблюдалось правило «общего катиона (аниона)», заключающееся в том, что запрещенная зона в точке  $\Gamma$  увеличивается, если уменьшается атомный номер аниона (катиона). Это строго подтверждалось экспериментальными данными, например, обще-анионные соединения InAs, GaAs, AlAs (In=49, Ga=31, Al=13), меняют зону в таком ряду: 0.42, 1.52, 3.13 эВ (при низких температурах) [61]. Обще-катионные соединения GaSb(51), GaAs(33), GaP(15), GaN(7) изменяют запрещенную зону как 0.81, 1.52, 2.86, 3.30 эВ. Что должно было быть и для индий-содержащих полупроводников: InSb(51), InAs(33), InP(15), InN(7) при сохранении правила: 0.17, 0.36, 1.35, 1.90 эВ при 300 К [53, 61]. Но InN выпал из этого правила, и по первым измерениям 2000 – 2002 гг. его запрещенная зона оказалась порядка 0.8 эВ [8К, 26\*, 54]. Потом значение уточнялось и опускалось все ближе к 0.7 эВ [56]. Эти новые значения были не только более чем на 1 эВ меньше, чем прежде принятые, но и меньше, чем запрещенная зона InP (1.35 эВ) в расхождении с ранее существовавшим обще-катионным правилом [61]. Но в ряду нитридов: AlN(13), GaN(31), InN(49) с запрещенными зонами (300 К): 6.2, 3.0, и 1.9 (0.7) эВ это правило соблюдается, независимо от значения зоны InN. Существует только один подобный исторический пример, когда запрещенная зона PbS, полагавшаяся до 1953 г. равной 1.2 эВ, так же неожиданно оказалась равной 0.4 эВ [62]. И существует еще одно нарушение обще-катионного правила, показанное на Рис.2.25.

Из-за плохого качества образцов не наблюдалось никакой краевой фотолюминесценции, запрещенная зона оценивалась из спектров поглощения, а они могли завышать значения при большой концентрации носителей, что всегда имело место из-за плохого качества образцов. Никто не обратил внимания (или не счел нужным) на то, какие кристаллы были получены в работе [53] (всего лишь игольчатые поликристаллы), и эти данные держались до 2002 г., широко цитировались в литературе, использовались как

окончательное значение для интерпретации экспериментальных зависимостей запрещенных зон от состава сплавов InN, или для подгонки эмпирических псевдопотенциалов для моделирования оптических свойств сплавов InN [61]. Но прогресс в ростовых методах (в первую очередь МПЭ) позволил значительно продвинуться в улучшении кристаллического качества InN, что позволило увидеть интенсивную ФЛ и ясный край поглощения.

Большинство образцов, на которых потом были достигнуты новые результаты, были выращены в 1997 - 1998 гг. при отсутствии в литературе каких либо устоявшихся сведений о росте. Тем не менее это привело к открытию новых свойств нитрида индия, еще не описанных в литературе [15\*]. Нами была достигнута возможность роста InN как с осью *c* перпендикулярной плоскости подложки, так и параллельной ей, что открывало новые возможности для исследований рамановских (КР) спектров. Когда использовались *c*- плоскость сапфира (ориентация (0001)), то нашими методами роста было возможно получать строго *c* - ориентированные пленки InN (оптическая ось InN перпендикулярна подложке), а при использовании *r*- плоскости сапфира (ориентация (1-102)), гексагональная ось InN была параллельна подложке и имела фиксированное направление. При этом рентгеновская дифракция показывала, что все пленки были только гексагональной фазы. Это все было очень важно для наблюдения всех разрешенных оптических фононов и распределения их симметрии в рамановских (или комбинационного рассеяния (КР)) и инфракрасных (ИК) спектрах [15\*].

Как и другие нитриды, InN может кристаллизоваться в гексагональной или кубической модификациях. Гексагональный InN имеет структуру вюрцита с четырьмя атомами в элементарной ячейке и описывается пространственной группой  $C_{6v}^4$  ( $C_{63mc}$ ). Согласно теоретико- групповому анализу в  $\Gamma$ - точке, фононные моды в гексагональном InN принадлежат следующим неприводимым представлениям:  $\Gamma_{ак} + \Gamma_{опт} = (A_1 + E_1) + (A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2)$ . Среди оптических фононов  $A_1$  и  $E_1$  – и КР- и ИК- активны,  $E_2$  моды

только КР- активны, а  $V_1$  – так называемые «молчащие» (тихие) моды т.е. они не наблюдаются ни в КР- ни в ИК- спектрах [15\*]. Таким образом, в спектре КР первого порядка можно наблюдать 6 оптических мод:  $A_1(ТО)$ ,  $A_1(ЛО)$ ,  $E_1(ТО)$ ,  $E_1(ЛО)$ ,  $E_2(\text{high})$  и  $E_2(\text{low})$ , среди которых только две -  $E_2$  и  $A_1(ЛО)$  были наблюдаемы до этого (до 1999 г.) [15\*]. Набор образцов, состоящий из слоев InN с различной ориентацией гексагональной оси относительно подложки, давал возможность зарегистрировать все шесть оптических фононов, разрешенных в спектрах КР, и распределить их по типам симметрии. Для описания геометрии рассеяния используются обозначения Порто, например  $z(xy)\square z$ . Символ перед скобкой  $z$  указывает направление распространения возбуждающего света, а после скобки  $\square z$  – направление наблюдения рассеянного света. В скобках указывается поляризация возбуждающего  $x$  и рассеянного  $y$  фотонов. Направление  $z$  выбрано параллельно гексагональной оси  $c$ , а направления  $x$  и  $y$  – взаимно ортогональны и ориентированы произвольно в плоскости, перпендикулярной направлению  $z$ .

Спектры КР измерялись при комнатной температуре в геометрии обратного рассеяния с использованием энергии возбуждения  $E_{\text{exc}}=2.54$  эВ. Нелегированные слои имели n-тип проводимости с концентрацией электронов на уровне  $10^{20}\text{см}^{-3}$ . Введение в процессе роста МПЭ магния позволило снизить концентрацию носителей до  $10^{19}\text{см}^{-3}$ , но не изменить тип проводимости. На Рис.2.26 показаны спектры КР нелегированных образцов InN, выращенных на подложках сапфира двух указанных ориентаций. Были также измерены спектры ИК- отражения в диапазоне  $200 - 4000 \text{ см}^{-1}$  при угле падения луча  $20^\circ$ . Значения частот фононов, полученные из анализа Крамерса- Кронинга, хорошо согласовывались с данными КР- измерений. (Рис.2.26, b). Таким образом, в наших исследованиях удалось впервые зарегистрировать все шесть КР- активных мод в InN:  $1 A_1(ТО)+1 A_1(ЛО)+1 E_1(ТО)+1 E_1(ЛО)+2 E_2$ , и определить их симметрию в рамках самосогласованной картины их поведения. Рассмотрение легированных Mg образцов InN показывало появление заметной особенности при  $\sim 445 \text{ см}^{-1}$  и ее сдвиг к меньшим

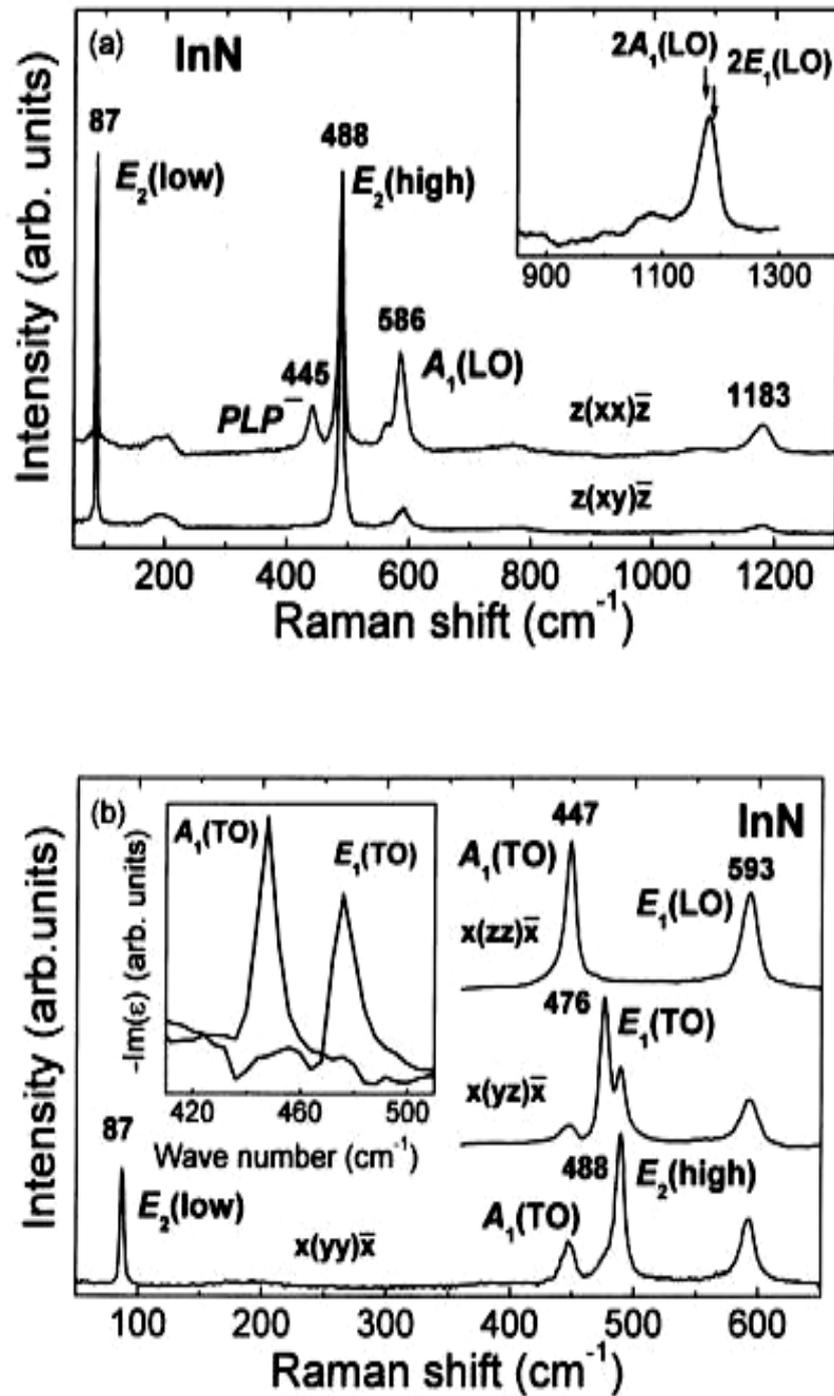


Рис.2.26. а)- поляризованные спектры КР 1-го порядка при 300 К нелегированного InN на подложке  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ . На вставке – спектр КР 2-го порядка. б)- такие же спектры InN на  $\text{Al}_2\text{O}_3(1-102)$ . На вставке – мнимая часть вклада  $A_1$  и  $E_1$  (TO)- фононов в диэлектрическую проницаемость решетки [15\*].

частотам при уменьшении концентрации носителей (Рис.2.27, а). Предполагалось, что это слабо связанная плазмон- LO- фонон мода (PLP). Сдвиг ИК- отражения вызванный плазменными осцилляциями с 3500 до 800  $\text{см}^{-1}$  подтверждал это (Рис.2.27,b). Хорошее согласие поляризованных КР- спектров с правилами отбора подтверждало высокое качество образцов, полученных нашими методами [15\*].

Была рассчитана кривая дисперсии фононов вдоль основных направлений симметрии зоны Бриллюэна и функция фононной плотности состояний, показанные на Рис.2.28. Нижняя область (0 – 230  $\text{см}^{-1}$ ) включает акустические и низкочастотные оптические фононы ( $B_1$  и  $E_2$ ), верхняя область (450 - 600  $\text{см}^{-1}$ ) – высокочастотные оптические. Ранее было показано, что функцию распределения плотности состояний для фононов можно получить из сильно неупорядоченных образцов. Такой же метод был применен нами для подтверждения расчетов. Мы исследовали облученные ионами азота ( $N^+$ ) с энергией 30 кэВ и дозой  $\sim 5 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$  образцы InN при 7 К, чтобы подавить эффект фононного заполнения. Результат показан в правой части Рис.2.28, и видно, что основные особенности рассчитанных и экспериментальных КР- спектров хорошо совпадают, подтверждая состоятельность расчетной модели. Была оценена статическая диэлектрическая проницаемость InN  $\epsilon_0/\epsilon_\infty$  на основании соотношения Лиддана- Сакса-Теллера для статической и высокочастотной диэлектрической проницаемостей:  $\omega_{LO}^2/\omega_{TO}^2 = \epsilon_0/\epsilon_\infty$ . По предыдущим данным это значение оказывалось равным  $\epsilon_\infty = 8.4$  [63],  $\epsilon_\infty = 5.8$  и  $\epsilon_\infty = 15.3$  [64], т.е. в литературе существовал значительный разброс. В предположении, что диэлектрическая проницаемость на частотах, много больших, чем частоты решеточных колебаний, является изотропной и равной  $\epsilon_\infty = 8.4$  нами были выполнены оценки анизотропии статической диэлектрической постоянной для InN. Для направлений, совпадающих с обыкновенным и необыкновенным лучами, эти постоянные оказались равными  $\epsilon_{\perp 0} = 13.1$  и  $\epsilon_{\parallel 0} = 14.4$ , соответственно.

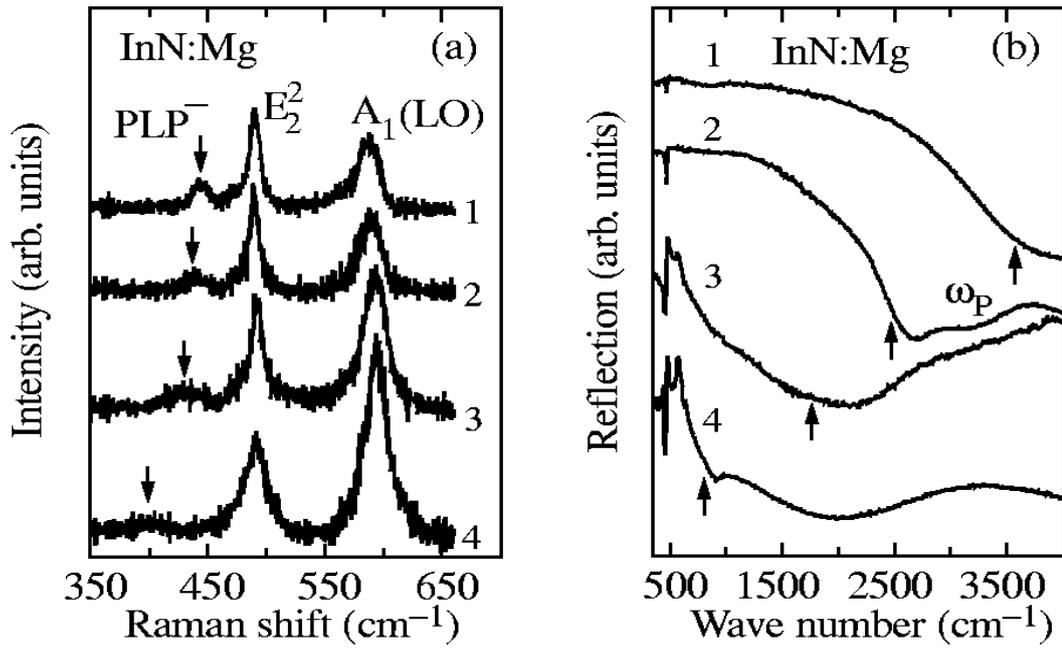


Рис.2.27. а)- спектры КР и б)- спектры ИК- отражения эпитаксиальных слоев InN, легированных магнием до концентраций  $n, \text{см}^{-3}$ : 1-  $2 \times 10^{20}$ , 2 –  $1 \times 10^{20}$ , 3 –  $5 \times 10^{19}$ , 4 –  $1 \times 10^{19}$ .

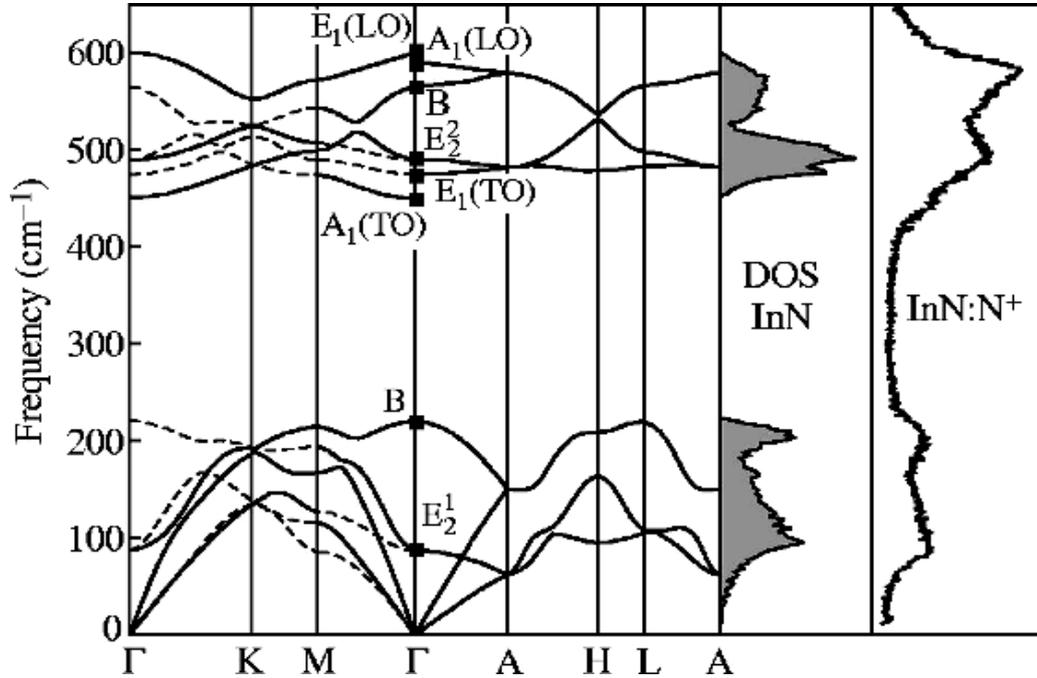


Рис.2.28. Рассчитанные кривая дисперсии фононов и фононная функция плотности состояний (DOS) для гексагонального InN. Показан КР- спектр при 7 К для разупорядоченного  $\text{InN:N}^+$ , имплантированного ионами азота [15\*].

Из-за большого разброса эти значения нельзя пока считать однозначно установленными, но соотношение между статическими диэлектрическими проницаемостями не зависит от  $\epsilon_\infty$ . Полученное значение анизотропии статической диэлектрической проницаемости для InN было оценено как  $\epsilon_{\perp 0} / \epsilon_{\parallel 0} = 0.91$ .

Используя рассчитанную фононную функцию плотности состояний, была рассчитана решеточная теплоемкость  $C_v$  для InN. Рис.2.29 показывает  $C_v$  (сплошная линия) вместе с теплоемкостью при постоянном давлении  $C_p$ , взятую из работ других авторов (точки) [15\*]. При нормальном давлении разность  $C_v - C_p$  должна быть незначительна, что и наблюдается на рисунке. Рассчитанные значения отлично согласуются с экспериментальными во всем измеренном диапазоне. Была также рассчитана температура Дебая как функция температуры (вставка на Рис.2.29). Наши оценки давали  $\Theta_D = 580$  К при 150 К, что согласуется с измеренным из теплоемкости значением  $\Theta_D = 610$  К, и было найдено, что температура Дебая для InN при 0К равна 370 К.

Таким образом, получение высоко кристаллически совершенных пленок InN с разной ориентацией гексагональной оси  $c$  позволило впервые зафиксировать все шесть КР- оптических фононов, рассчитать кривую дисперсии фононов вдоль основных направлений симметрии зоны Бриллюэна, и функцию фононной плотности состояний для этого материала. Были оценены статическая диэлектрическая постоянная, решеточная теплоемкость и температура Дебая в широком температурном диапазоне [15\*].

Самым неожиданным и фундаментальным следствием от достижений нашей технологии ПМПЭ, а именно, достижения высокого кристаллического качества слоев нитрида индия, стало открытие нового значения его запрещенной зоны [8К, 26\*]. Свойства исследованных образцов (концентрации, подвижности, запрещенная зона при 300 К) показаны в Табл.2.2.3.

На Рис.2.30 показана зависимость запрещенной зоны InN от концентрации носителей, построенная по данным работы [26\*] (см. Табл. 2.2.3, кривая – аппроксимация

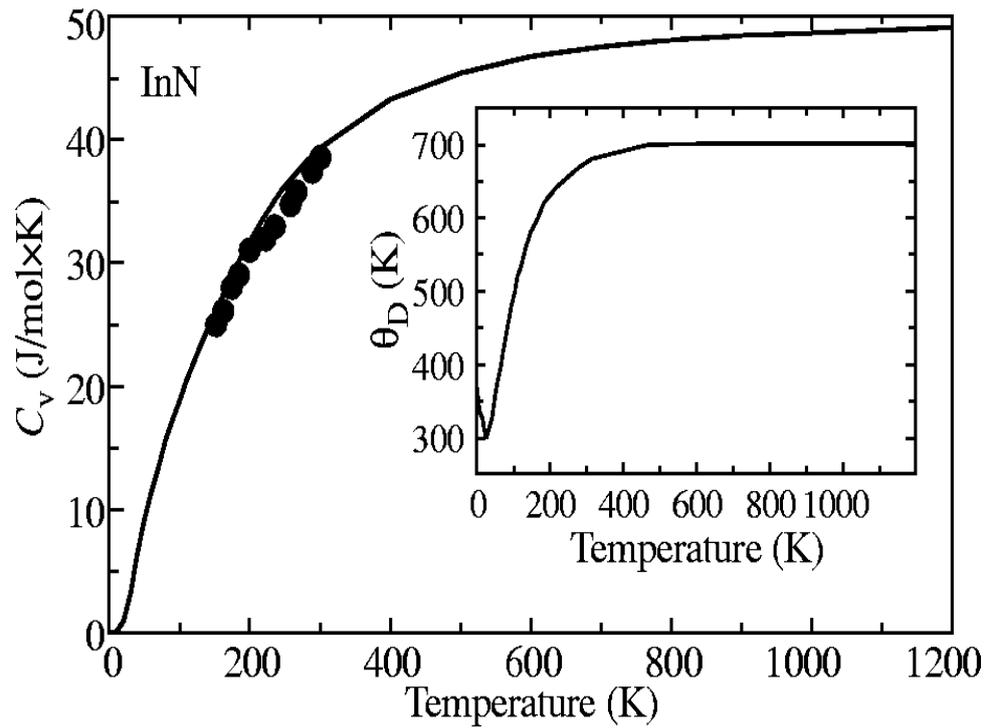


Рис.2.29. Рассчитанная  $C_v$  (сплошная линия) и измеренная  $C_p$  (кружки) теплоемкости InN. Вставка – рассчитанная дебаевская температура  $\Theta_D$  [15\*].

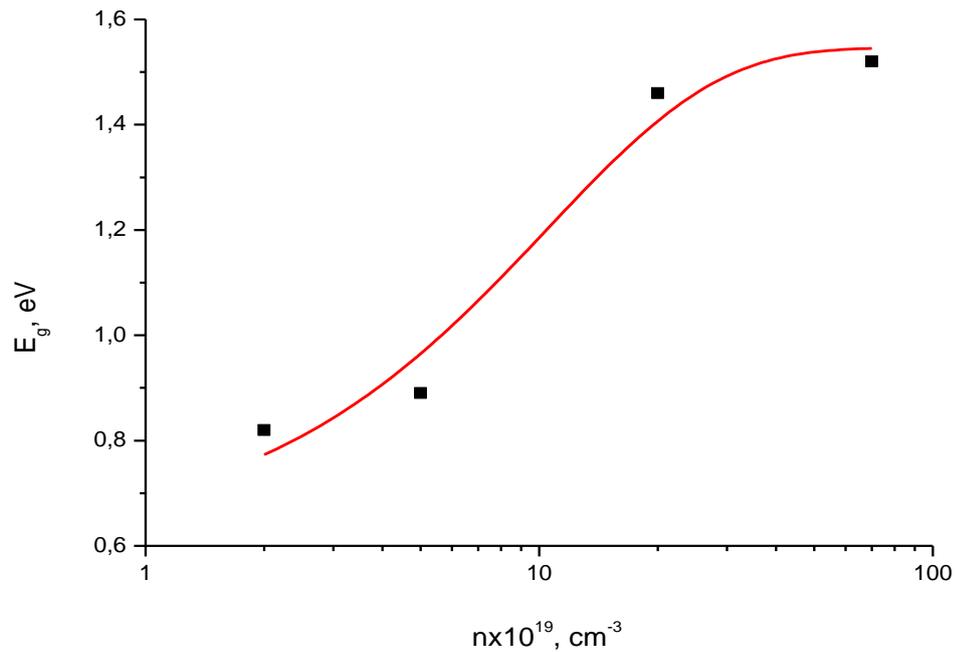


Рис.2.30. Зависимость запрещенной зоны InN от концентрации электронов [26\*].

экспоненциальной зависимостью экспериментальных точек). Видно, что с уменьшением концентрации происходит уменьшение запрещенной зоны, и при  $n \sim 1 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$  она приходит к значению  $\sim 0.7$  эВ, как и в последующих работах других авторов [56].

Просто на момент выхода нашей работы [26\*] еще никто не строил таких зависимостей, не было понятно, что от чего должно зависеть, само явление «меньше 1 эВ» вызывало много сомнений (что нашло отражение в самом названии работы), хотя все данные для обобщения уже были доступны. В данном случае важно, что независимо от конкретного вида кривой аппроксимации, происходит уменьшение запрещенной зоны нитрида индия при уменьшении концентрации носителей в нем, и при соответствующем уровне концентраций, запрещенная зона приходит в район 0.7 эВ.

В работе [54] впервые в мире наблюдалась ФЛ в InN при 77 К (как утверждается в обзоре 2003 г. [51]) в 2002 г. на качественных монокристаллических образцах с пиком ФЛ в районе 0.80 эВ. Это при 300 К должно давать  $\sim 0.75$  эВ из температурной зависимости запрещенной зоны, но ФЛ от InN при комнатной температуре тогда еще не видели. Один из двух рассмотренных в работе образцов, а именно, W 251, или 50% экспериментальных данных статьи, выращен на нашей отечественной установке ЭП-1203 27.11.1998 г. На нашем образце в силу большей концентрации носителей пик слегка сдвинут в коротковолновую сторону к 0.82 эВ, что совпадало с данными [26\*], полученными по пропусканию. Эти спектры ФЛ вместе с краем поглощения InN показаны на Рис.2.31.

Как было показано в дальнейших работах [56, 58], запрещенная зона InN имела еще меньшее значение, что особенно наглядно было видно из спектров ФЛ твердых растворов при приближении их состава к InN, где четко виден край запрещенной зоны при уменьшении концентрации носителей и увеличении состава по  $x$  [56] (Рис.2.32, 2.33). На Рис.2.33, показаны спектры ФЛ и край поглощения при 77 К твердых растворов  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , выращенных нашей плазменной МПЭ на установке ЭП-1203, с составами, близкими к нитриду индия ( $0.36 < x < 1$ ).

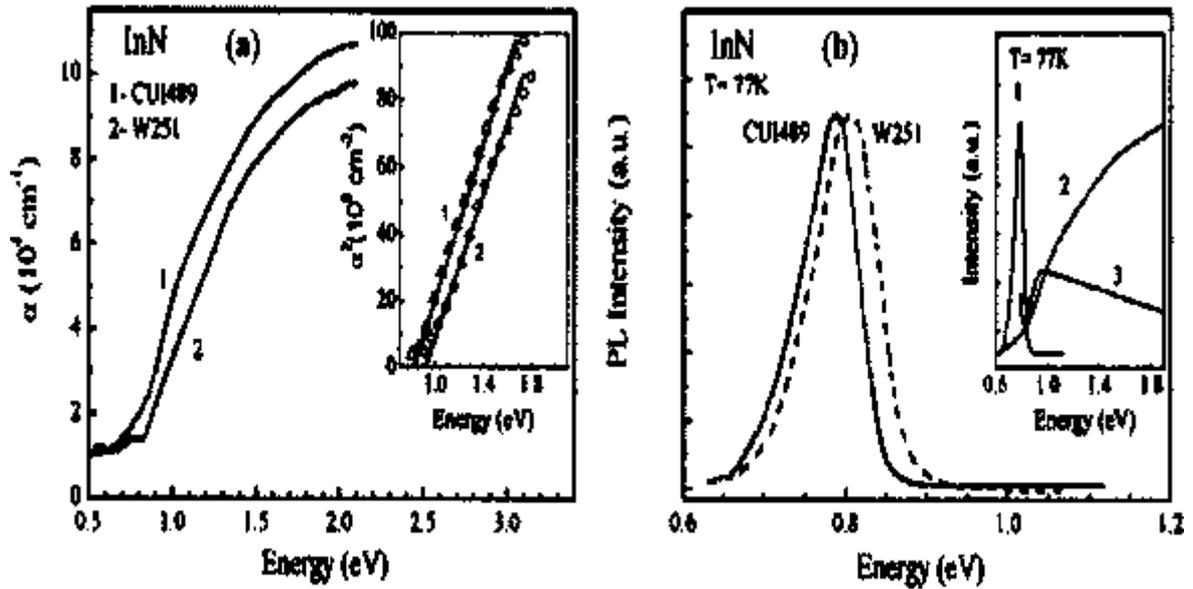


Рис.2.31. Край поглощения (а) и спектр ФЛ при 77 К (b) образцов InN, выращенных “МОМВЕ” (образец CU1489, Германия,  $n \sim 9 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) и нашей плазменной МПЭ (W251,  $n \sim 1.2 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ) [54].

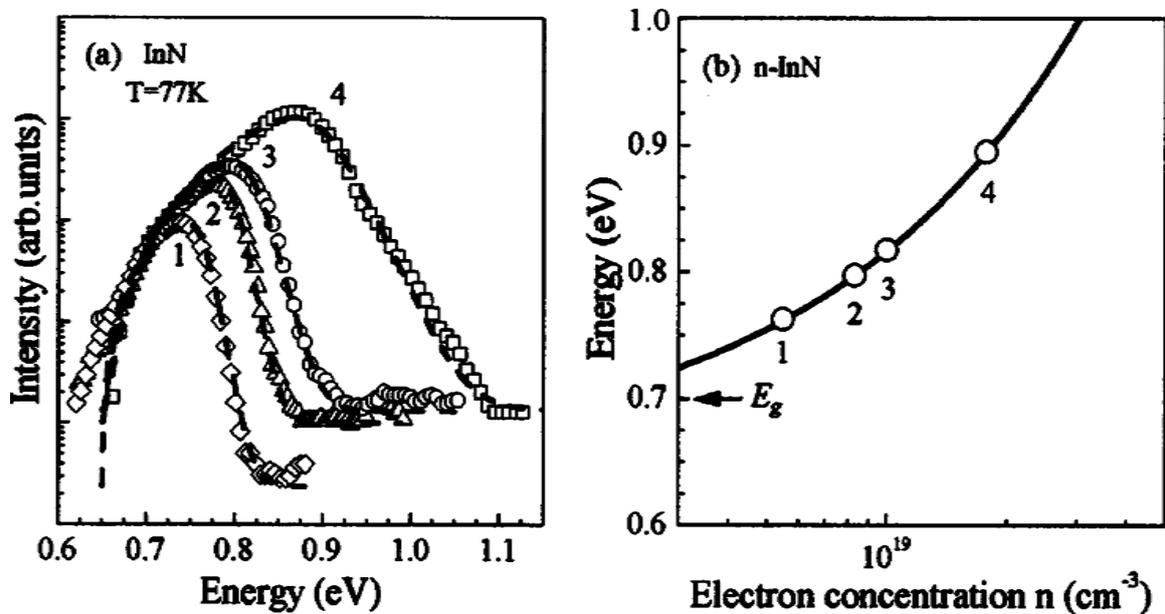


Рис.2.32. Положение пика ФЛ InN (а), и рассчитанный сдвиг края поглощения из-за эффекта Бурштейна-Мосса (b) при разных концентрациях носителей  $n$ ,  $\text{см}^{-3}$ : 1)  $6 \times 10^{18}$ , 2)  $9 \times 10^{18}$ , 3)  $1.1 \times 10^{19}$ , 4)  $4.2 \times 10^{19}$ . Кружки (b) – положение  $E_G + E_F$  из ФЛ [56].

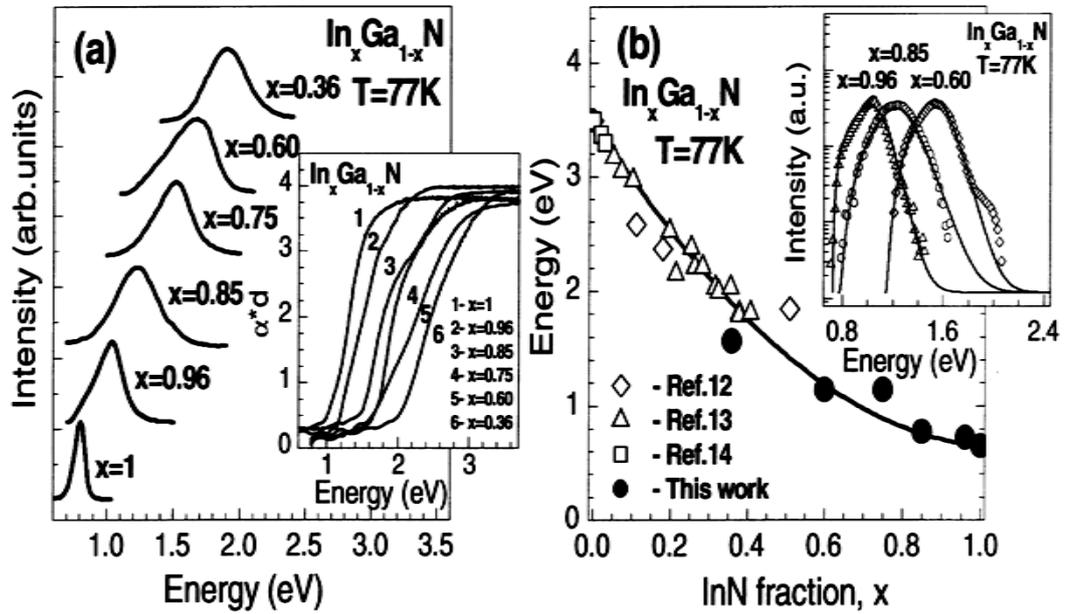


Рис.2.33. а) - спектры ФЛ при 77 К и край поглощения твердых растворов  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , выращенных нашей плазменной МПЭ вблизи  $\text{InN}$  ( $0.36 < x < 1$ ), б) - энергия запрещенной зоны  $E_G$  в зависимости от состава твердых растворов  $\text{InGaN}$  [56].

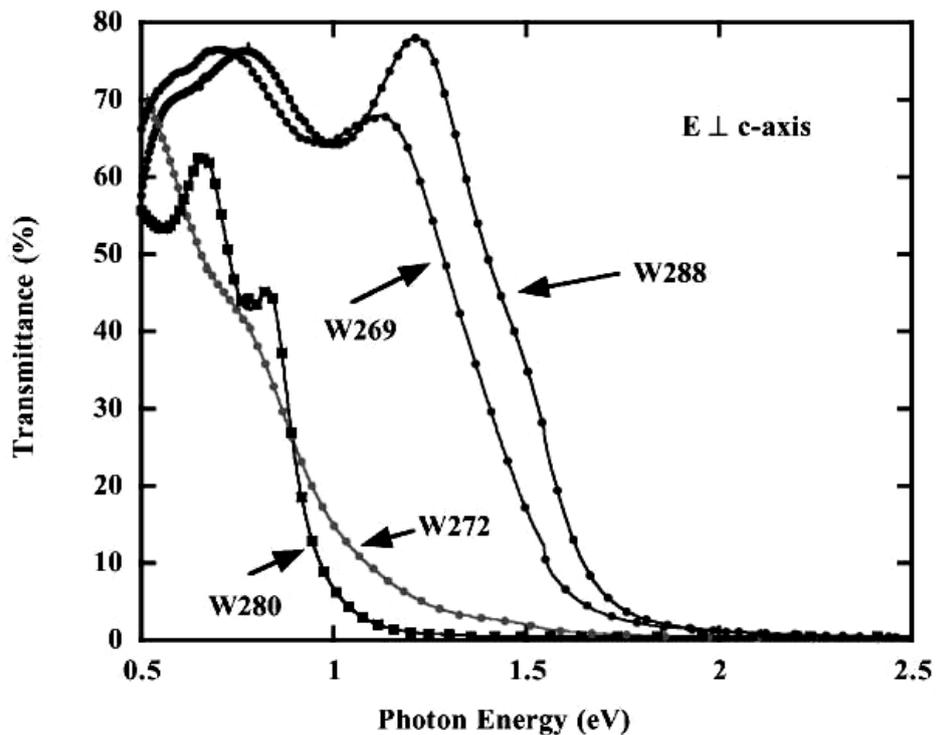


Рис 2.34. Спектры пропускания эпитаксиальных пленок  $\text{InN}$  при 300 К [26\*, 8К].

На вставке (а) показаны спектры поглощения тех же образцов. На Рис.2.33, б) показана энергия запрещенной зоны в зависимости от составов ТР с учетом данных других авторов.

Экспериментальные точки хорошо аппроксимируются уравнением:

$E_G = 3.493 - 2.843 x - bx(1-x)$  с параметром прогиба (bowing)  $b=2.5$  эВ. На вставке (б) – спектры ФЛ наиболее совершенных и близких к InN образцов ТР с  $x=0.60$ ,  $x=0.85$ , и  $x=0.96$ . Видно, что составы с  $x=1$  приходят к величине запрещенной зоны  $\sim 0.7$  эВ.

Самые первые сведения о необычной запрещенной зоне InN были получены из спектров пропускания и отражения в работах [8К и 26\*] (Рис.2.34). Остальные физические параметры образцов при 300 К показаны в Табл.2.2.3. Подвижность  $1700 \text{ см}^2/\text{Вс}$  и запрещенная зона  $E_g=0.82$  эВ были рекордными на то время (2000 г.), концентрации носителей – типичные (в наших условиях) для специально нелегированных пленок InN.

Таблица 2.2.3. Физические свойства слоев InN [26\*].

Sample no.	Thickness ( $\mu\text{m}$ )	Growth rate (nm/h)	Mg doping ( $\text{cm}^{-3}$ )	Carrier concentration ( $\text{cm}^{-3}$ )	Mobility ( $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	$E_g$ (eV)	$R_{0.6\text{K}}/R_{3.5\text{K}}$
W269	0.4	80	Undoped	$2 \times 10^{20}$	132	1.46	$10^{-2}$
W280	1.0	125	Undoped	$5 \times 10^{19}$	1700	0.89	$<10^{-5}$
W272	0.5	100	$5 \times 10^{20}$	$2 \times 10^{19}$	50	0.82	0.94
W288	0.4	170	$7 \times 10^{19}$	$7 \times 10^{20}$	130	1.52	1.00

На Рис.2.35 показаны спектры КР двух из исследованных образцов (спектры двух других – W269 и W288 практически не отличались от спектра W280 с наиболее узкими линиями  $E_2$ ). Резкий пик на  $87 \text{ см}^{-1}$  ( $E_2$  low) указывает на сильную упорядоченность атомов индия в  $c$ - плоскости. Полуширина пика  $E_2$  (high) была наименьшей у образца W280, указывая на лучшее кристаллическое качество. Температурная зависимость проводимости измерялась в гелиевом криостате до температур  $\sim 0.5$  К и показана на Рис.2.36 [26\*]. В образце W280 наблюдалось сильное уменьшение сопротивления при 2.3 К до значений меньше  $10^{-5}$  Ом при 0.8 К, что было пределом измерительной аппаратуры.

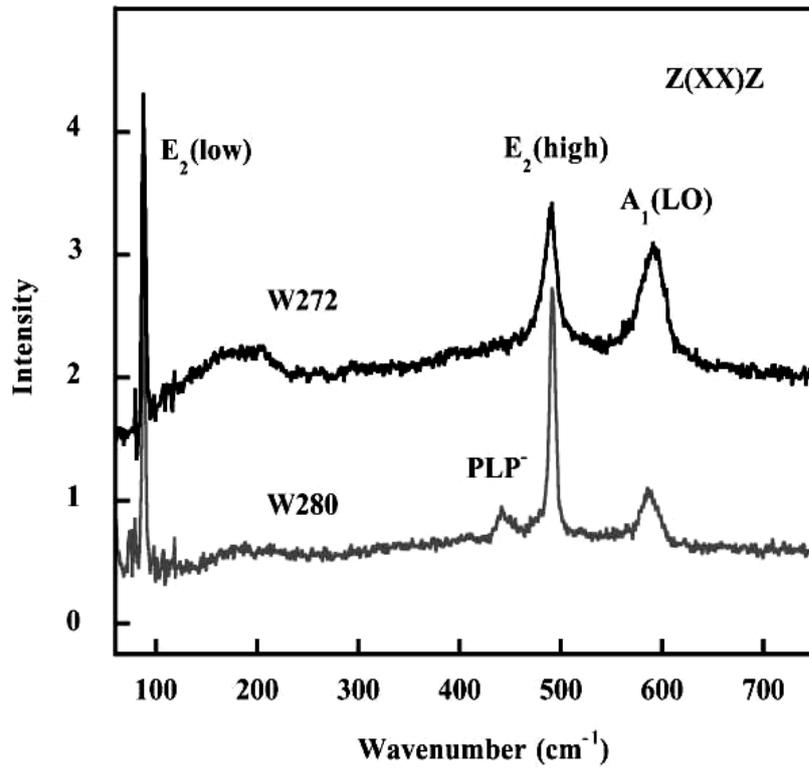


Рис.2.35. Спектры комбинационного рассеяния исследованных образцов InN [26\*].

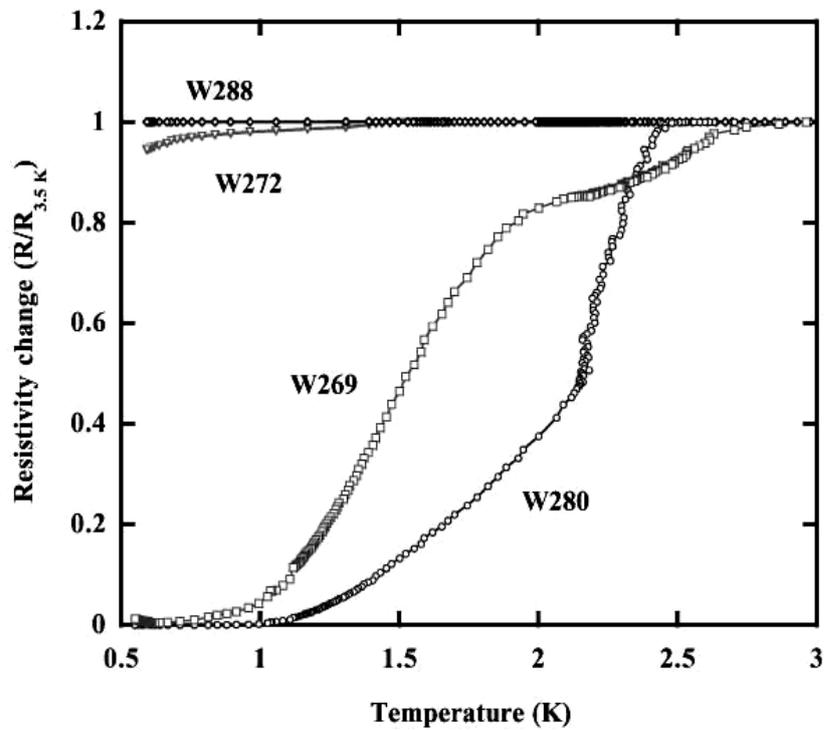


Рис.2.36. Температурная зависимость проводимости образцов InN, нормализованная на значение при 3.5 K. [26\*].

При приложении магнитного поля в 250 Гаусс при 0.6 К (при неизменной температуре) его сопротивление начинало расти и поднималось до нормального при магнитном поле в 0.6 Тесла. В образце W269 спад начинался при 2.6 К, показывая плато вокруг 2 К, и уменьшаясь до нуля при 0.5 К. Приложение магнитного поля сразу начинало увеличивать сопротивление, и оно достигало нормальных значений при поле в 1 Тесла. Из температурных и полевых зависимостей можно было сделать вывод, что W280 демонстрирует сверхпроводимость II- типа с началом при 2.3 К и его первое и второе критическое поля составляют 250 Гаусс и 0.6 Тесла, соответственно. Сопротивление W272 начинало уменьшаться при 1.6 К и снижалось только на 6% при 0.6 К. При приложении магнитного поля сопротивление начинало расти немедленно и приходило к нормальному значению при поле 0.6 Тесла. Образец W288, легированный магнием, несмотря на подвижность и запрещенную зону практически совпадающие с W269, не показывал изменений сопротивления в исследуемом диапазоне. При этом известно, что критическая температура сверхпроводящего перехода в чистом индии составляет 3.4 К [26\*].

Из экспериментальных данных видно, что величина запрещенной зоны InN зависит от кристаллического качества образцов и концентрации носителей (связанной с этим же качеством, если специально не легированы), а сверхпроводимость появляется только у нелегированных образцов. Уменьшение  $E_g$  однозначно связано с уменьшением концентрации носителей, зависящей от кристаллического качества образцов (см. Рис. 2.30, 2.32 b)). Дальнейшие исследования подтвердили этот вывод [54, 56, 58].

### ***2.3. Получение и исследование колончатых структур нитридов AlGaInN.***

Низкоразмерные эффекты квантового ограничения в квантоворазмерных объектах (квантовых точках, дисках, проволоках) давно рассматриваются как одни из перспективных для улучшения качества различных приборов оптоэлектроники (светодиодов, лазеров, фотоприемников) и наноструктур. Многие типы низкоразмерных структур изготавливались такими методами, как травление, рост на профилированных предварительно подложках, зарращивание литографически сформированных наноструктур и т.д. Все такие методы достаточно сложны и требуют многостадийных технологических операций. В случае нитридов материал, кроме того, имеет высокую химическую стойкость к жидким травителям и требует часто повышенных температур, что затрудняет обработку, а сухое (плазменное) травление имеет тенденцию к внесению дефектов (которых и так хватает в нитридах) и нарушению поверхности. Селективная эпитаксия, со своей стороны, сталкивается с трудностями получения наноструктур с высокой плотностью, которая часто необходима. Однако, существует возможность выращивания низкоразмерных структур с достаточно большой плотностью без до- и послеростовой обработки с использованием эффектов «самоорганизации» при росте [65]. В частности, при определенных условиях рост нитридов из плоского (пленки) может переходить в «трехмерный» (колонны, или в литературе последних лет “nanowires” (NWs)). Плотности таких колонн могут варьироваться (тоже от условий роста) и достигать  $\sim 10^{11} \text{см}^{-2}$ . При этом меняются и поперечные размеры (диаметры колонн), а с ними и многие свойства. Кристаллические и оптические свойства таких «нитевидных» кристаллов могут довольно сильно отличаться (в лучшую сторону) от плоских пленочных, что вызывало к ним всегда повышенный интерес, тем более что растут они практически в тех же условиях, на тех же подложках, без привлечения дополнительных методов и материалов (имеется в виду безкаталитический (self-catalyst) рост - без привлечения инородных элементов для создания капель на поверхности).

### 2.3.1. Колончатые структуры GaN и их физические свойства.

В плазменной МПЭ мы могли получать такой трехмерный рост практически на всех используемых подложках и со всеми используемыми нитридами (AlN, GaN, InN), что открывало возможности их исследования и понимания механизмов роста для достижения самых различных требуемых параметров (плотность, диаметры, высота, кристаллическое совершенство, оптическая эффективность).

Параметры таких структур могли варьироваться на микро- (и нано-) - уровне в очень широких пределах. На одинаковых подложках у одинаковых материалов размеры колонн могли очень сильно отличаться, как видно, например, из Рис.2.37 для GaN на подложках GaAs(311). Из рисунка видно, что диаметры отличаются от 300 нм до нескольких микрон, а длины от сотен нанометров до десятков микрон. Естественно, это открывало большие возможности в выращивании 3D- наноразмерных гетероструктур.

Здесь мы рассмотрим выращивание и свойства самоорганизующихся наноконн GaN, полученных *in situ* (без пост-(пред)-ростовой обработки) на подложках сапфира (0001) и GaAs(311), исследование их структурных свойств и дефектов, и использование для этих исследований просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и низкотемпературной фото- и катодолюминесценции с пространственным разрешением.

Основными дефектами в GaN являются прорастающие дислокации и дефекты упаковки, и, в меньшей степени, дислокационные петли. Большинство прорастающих дислокаций начинаются от интерфейса подложки и растущего слоя и продвигаются в направлении, перпендикулярном плоскости подложки. Прорастающие дислокации с противоположными векторами Бюргера не встречаются друг с другом и не могут аннигилировать. Поэтому задача уменьшения количества дефектов должна решаться с самых начальных стадий роста. Важно понимание механизмов образования дефектов на ранних стадиях роста на гетерогранице с подложкой и их снижение с использованием технологических методов в процессе роста (низкотемпературный буфер, нитридизация

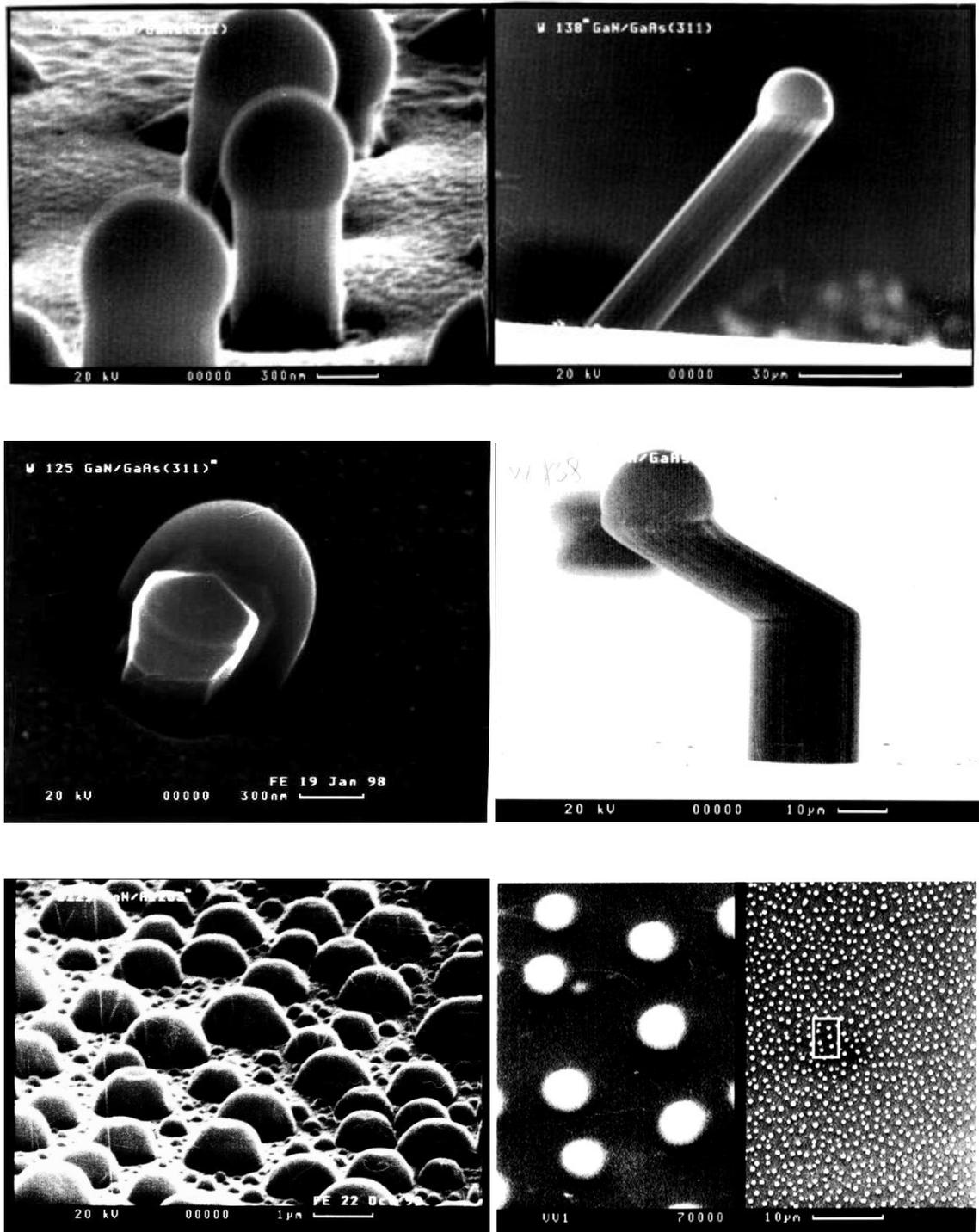


Рис.2.37. СЭМ- фотографии колонн GaN на подложках GaAs (311) и начальных стадий их образования (плотность капель внизу справа  $0.55 \times 10^8 \text{ см}^{-2}$ ).

или что-то еще), если мы хотим избежать сложных пред-(после)-ростовых методов, например, применения так называемого ELOG- метода (Epitaxial Lateral Over Growth) [66] с перезаращиванием предварительно сформированной на подложке полосчатой структуры для уменьшения плотности дислокаций.

*Структурные свойства наноколонн GaN.* Рост наноколонн на сапфире проводился на подложках (0001), отожженных в вакууме при  $1000^{\circ}\text{C}$  (~30 мин.) до появления характерной картины ДБЭ, соответствующей атомно чистой поверхности и нитридизованных под потоком активированного азота при  $900^{\circ}\text{C}$  (15- 30 мин.). Использовался ВЧ- ЕКМ активатор азота (13. 56 МГц). Образцы были двух типов: 1) с низкотемпературным буфером GaN толщиной ~28 нм, выращенным при температуре  $300^{\circ}\text{C}$ , и 2) без низкотемпературного буфера, подвергнутых только нитридации. Рост основного GaN проводился в течение 1.5 – 2 часов при температуре  $\sim 770^{\circ}\text{C}$  со скоростями 0.8 мкм/час на образцах первого типа и 1.0 мкм/час – на образцах второго типа. Скорости роста определялись по высоте колонн на фотографиях, полученных на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) CamScan S 4-90 FE (Field Emission Scanning Electron Microscope) (Рис.2.38). Высота колонн составляла 1 – 2 мкм, диаметры были значительно меньших размеров: 20 – 70 нм на образцах первого типа (с буфером) и 50 – 80 нм на образцах второго типа (без буфера). Плотность колонн составляла  $\geq 10^{10}\text{см}^{-2}$  [27\*]. Рост проходил в Ga- обогащенных условиях, что определялось при тех же потоках азота и ВЧ- мощности в разряде и при таких же потоках галлия по появлению капель Ga на подложке (при том же отношении потоков V/III) при несколько меньших температурах. При наших температурах ( $\sim 770^{\circ}\text{C}$ ) и скоростях ( $\leq 1$  мкм/час) мы попадаем в область Ga-обогащенного роста, но из-за начала активного отлета галлия (Рис.1.6, а) на СЭМ- фотографиях не видно было капель на вершинах колонн.

ПЭМ исследования проводились с помощью электронного микроскопа Philips EM-420, работающего при ускоряющем напряжении 100 кВ. Использовалась стандартная

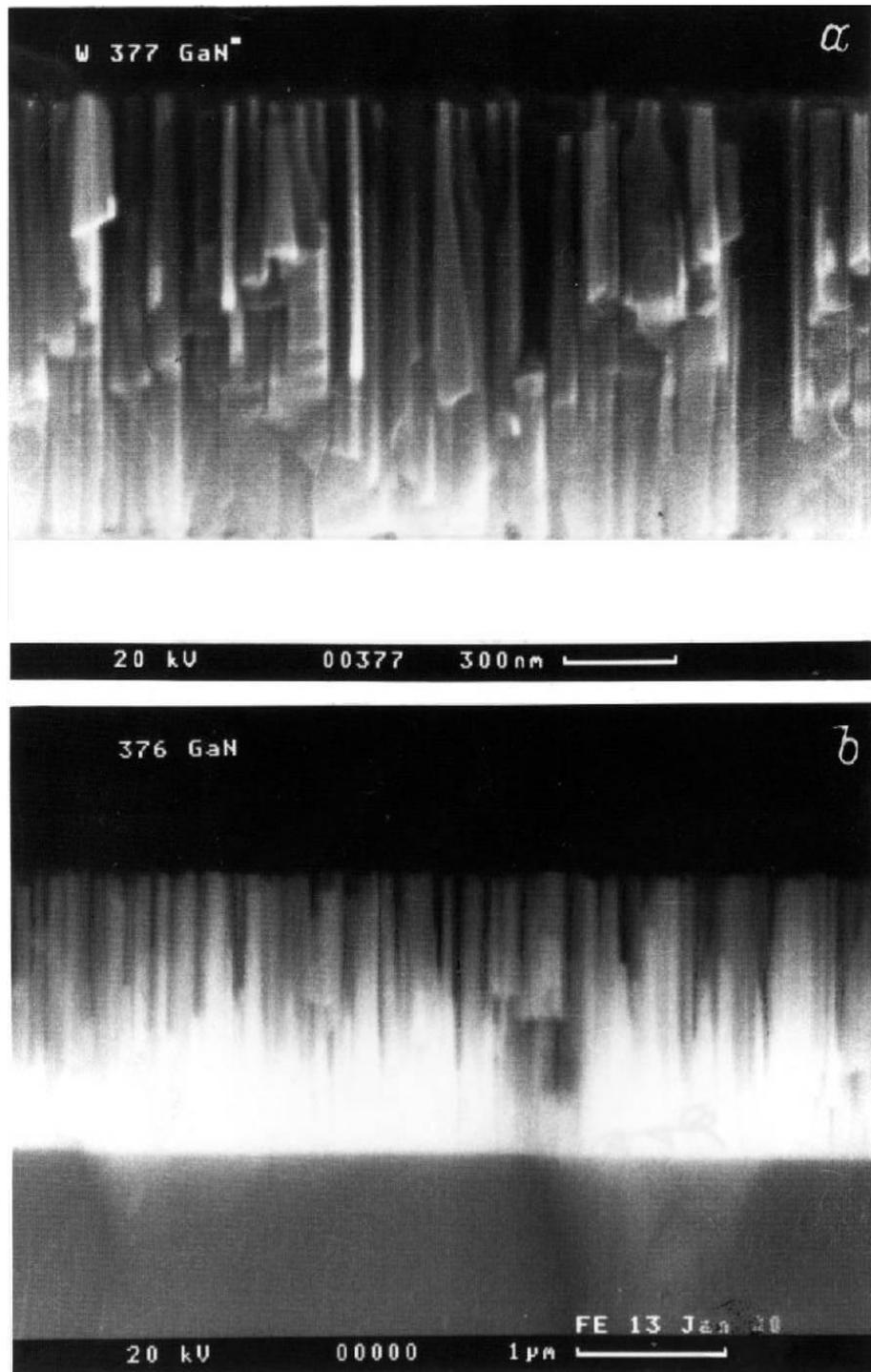


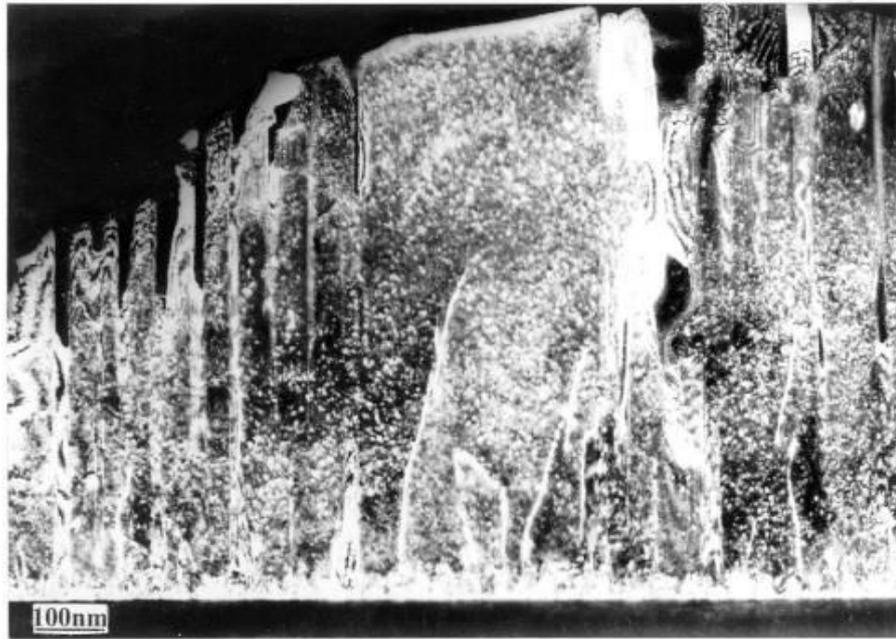
Рис.2.38. СЭМ - фотография колончатых структур GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> полученных:

а) – на низкотемпературном буфере GaN, б) - без низкотемпературного буфера [25\*, 10К].

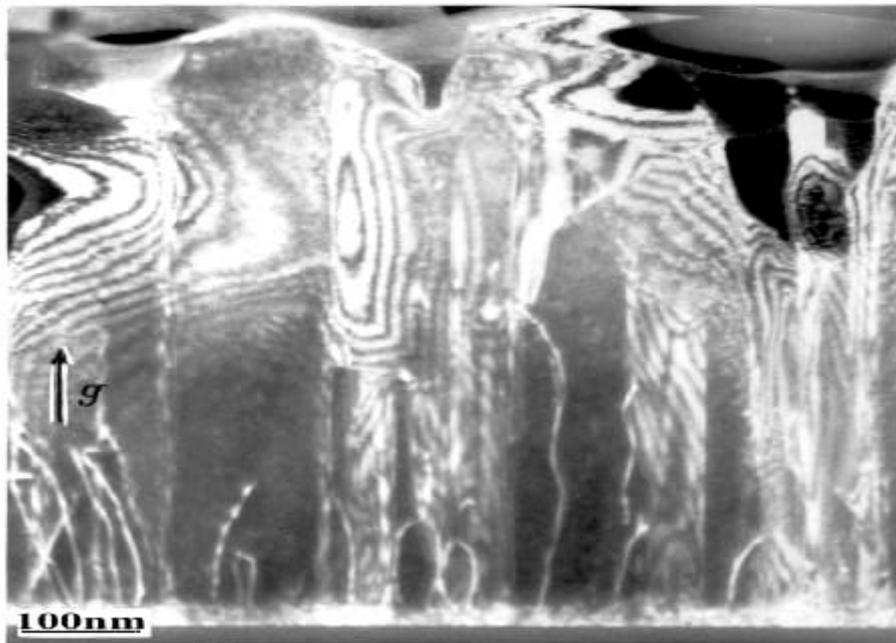
методика приготовления образцов, включающая в себя механическую обработку (шлифовку и полировку) и распыление материала ионами аргона ( $\text{Ar}^+$ ) с энергией 4 кэВ под углом 14 градусов к поверхности образца. Образцы готовились в геометрии поперечного сечения (2 -1 -1 0).

Анализ электронно-микроскопических изображений позволил определить, что как в образцах 1-го типа, так и 2-го образовывалась колончатая структура, в которой основными типами дефектов были прорастающие дислокации, дефекты упаковки в базовой плоскости (0001) и инверсионные домены. Причем, как с низкотемпературным буфером, так и без буфера, интерфейс представлял из себя тонкий переходной дефектный слой толщиной порядка 20 – 30 нм, наблюдаемый в ПЭМ-изображениях. Средняя толщина переходного слоя составляла 28 нм на буфере и 23 нм – без буфера при длине колонн 1 и 2 мкм соответственно. Как видно из ПЭМ-изображений, на интерфейсе не обязательно существуют отдельные колонны (они могут сливаться) (Рис.2.38, 2.39). Наряду с колоннами, берущими начало на интерфейсе, существуют инверсионные домены, с ними граничащие, которые представляют единое образование. Можно сказать, что в процессе роста GaN происходит разделение широких колонн диаметром ~100-300 нм на более узкие (или слияние оснований колонн за счет разрастания в толщину).

Это разделение начинается на расстоянии примерно 200 нм от интерфейса. Для образцов 1-го типа с низкотемпературным буфером существует большой разброс по диаметрам колонн, тогда как распределение расстояния между колоннами остается однородным по всей пленке (не происходит слияния колонн). Для определения причин образования инверсионных доменов проводилось исследование интерфейса между подложкой, промежуточным и основным слоями GaN. Как видно на ПЭМ-изображениях, полученных в темном поле с действующими рефлексами (0002) и (01-10) для первого и второго типа образцов (Рис. 2.40, 2.41 а) и б), соответственно, промежуточный слой не представляет однородно кристаллизованного и равномерно распределенного по толщине.



a)



b)

Рис. 2.39. ПЭМ- изображение образца с низкотемпературным буфером GaN 28 нм (а), и без буфера с переходным слоем 23 нм (b), полученное в режиме слабого пучка ( $g, 3g$ ) при действующем рефлексе (0002) в геометрии поперечного сечения  $(2 -1 -1 0)$  [27\*, 10К].

Существуют области переходного слоя, толщиной порядка 50 нм, смещенные друг относительно друга в направлении  $[01-11]$ , образующие начало границы инверсионного домена. Причем источником таких смещений является ступенчатая поверхность подложки (Рис.2.40, и 2.41). При этом весь переходной слой представляет собой набор дефектов упаковки типа  $(0001)$ , что подтверждается наличием параллельных интерфейсу чередующихся темных и светлых линий на изображении, полученном в рефлексе  $(01-10)$  (Рис.2.40, в и 2.41, в). Как известно [67], по тому, какой контраст – светлый или темный, имеет последняя линия, ограничивающая дефект упаковки, можно понять, какую полярность имеет эта плоскость. Как видно из рисунков, эта линия для областей буфера, соответствующих колоннам и инверсионным доменам, имеет противоположный контраст, что подтверждает различную полярность колонн матрицы и инверсионных доменов. Как было показано [27\*], наличие перпендикулярного интерфейсу контурного контраста на границе инверсионных доменов в зависимости от действующего рефлекса  $(0002)$  или  $(01-10)$  позволяет определить тип границы инверсионного домена. С применением данной методики было показано, что инверсионные домены имеют границы типа  $(01-10)$  и  $(11-20)$  (Рис.2.39, 2.40). Исследование типов прорастающих дислокаций проводилось с использованием метода погасания контраста от дислокации в случае, если направление действующего отражения перпендикулярно вектору Бюргера ( $\mathbf{b}$ ). При этом для получения изображения использовался режим слабого пучка ( $g, 3g$ ), в котором подавляется сильный контраст от полей деформаций, вызванных дислокациями. Наличие четкого контраста от прорастающих дислокаций в режиме слабого пучка ( $g, 3g$ ) при действующем отражении  $(01-10)$ , а также его погасание при действующем отражении  $(0002)$  позволило заключить, что это краевые дислокации с  $\mathbf{b} = \langle hk10 \rangle$ . Как было показано в работе [68], такого рода дислокации представляют собой частичные краевые дислокации с  $\mathbf{b} = 1/3\langle 11-20 \rangle$  и  $\mathbf{b} = 1/3\langle 2-1-10 \rangle$ .

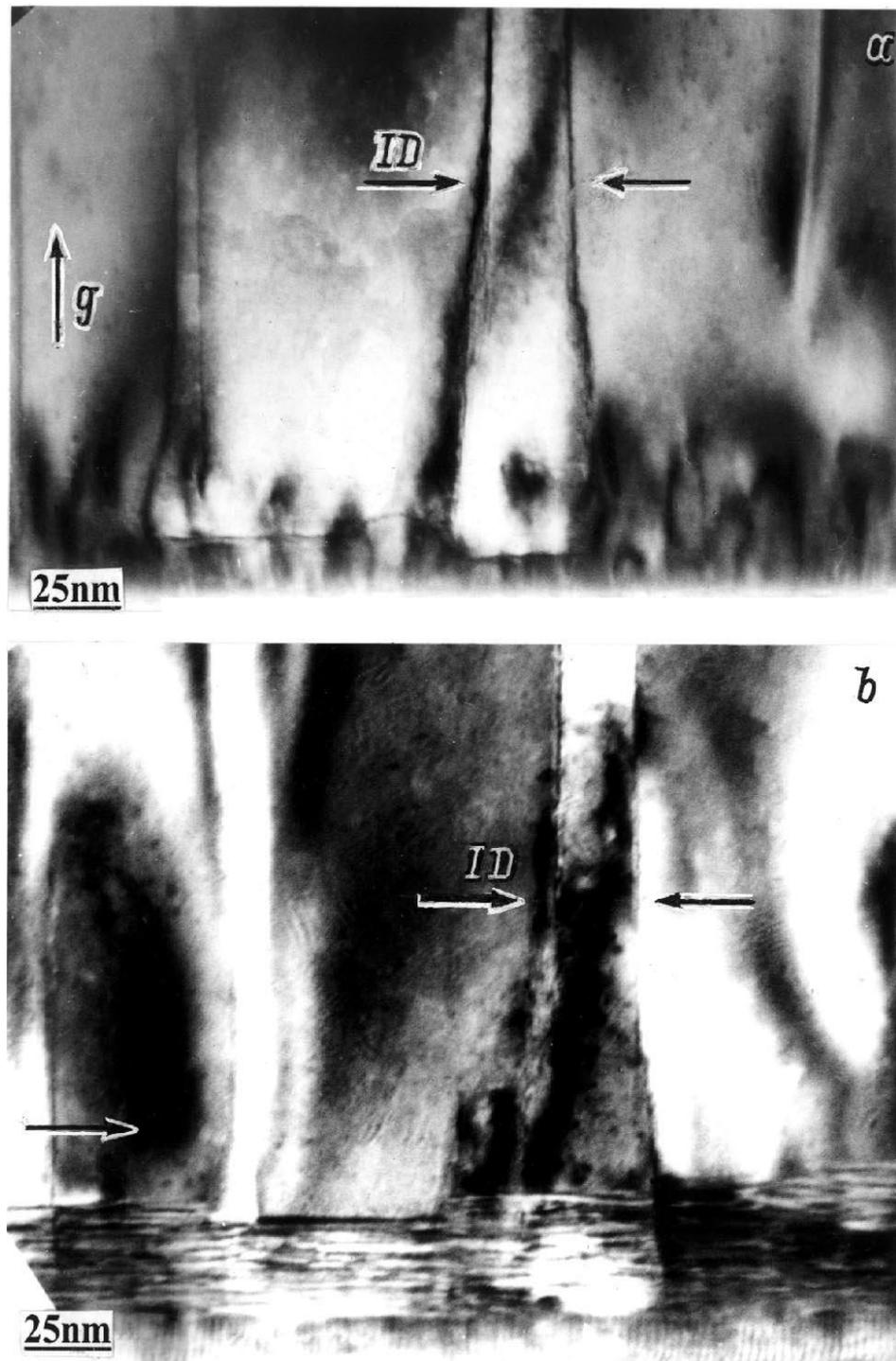


Рис.2.40. ПЭМ- изображение образца с низкотемпературным буфером GaN 28 нм, полученное в геометрии поперечного сечения  $(2 -1 -1 0)$  в темном поле при действующем рефлексе: а) –  $(0002)$ ; б) -  $(01-10)$  [25\*, 10K].

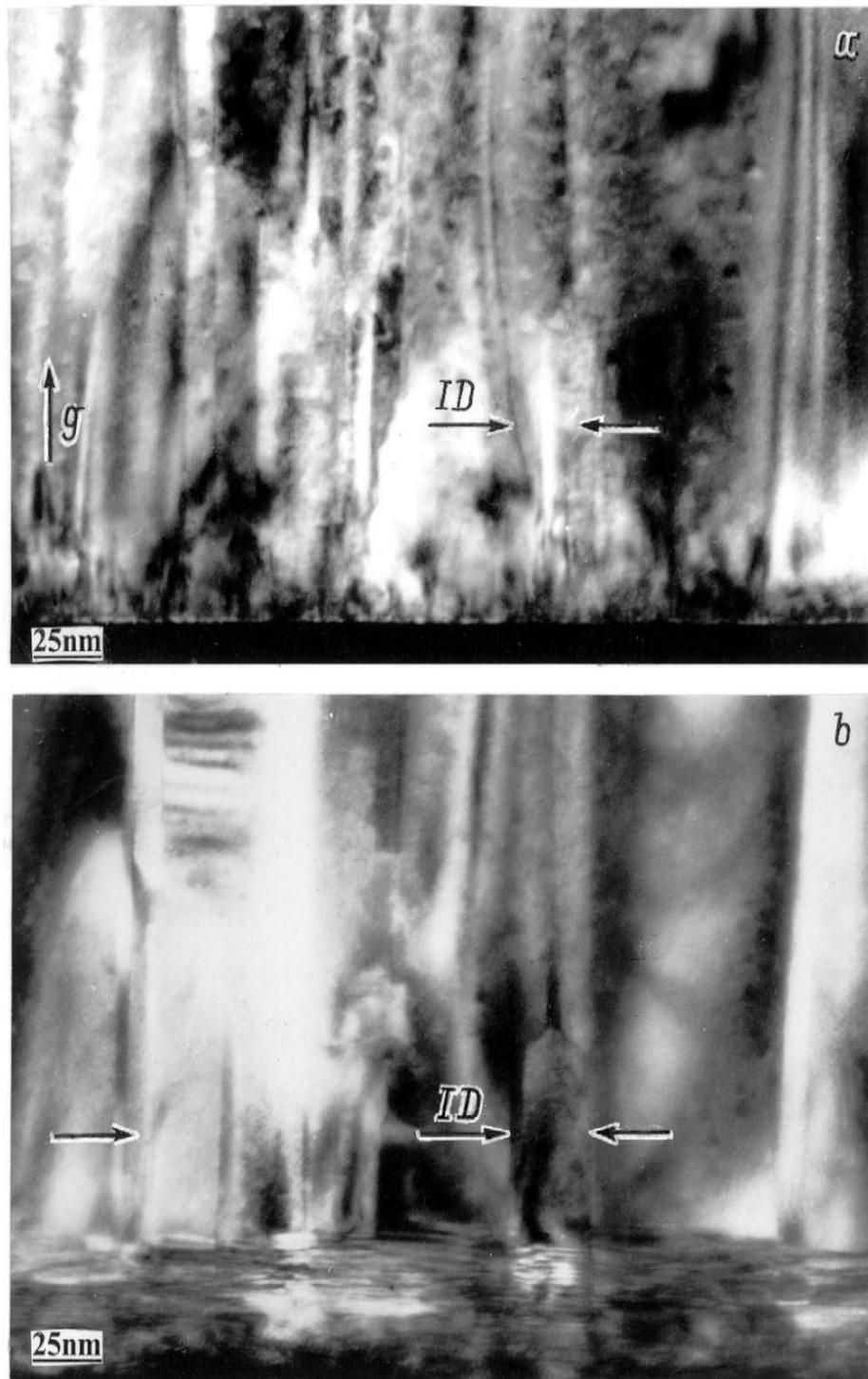


Рис.2.41. ПЭМ- изображение образца без буфера с переходным слоем 23 нм, полученное в геометрии поперечного сечения  $(2 -1 -1 0)$  в темном поле при действующем рефлексе: а) -  $(0002)$ ; б) -  $(01-10)$  [27\*, 10К].

Винтовые дислокации с  $\mathbf{b} = \langle 0002 \rangle$  определялись по наличию от них контраста в поперечном сечении (2-1-10) при действующем отражении (0002) и погасании контраста при отражении (01-10). Дислокации, контраст от которых (или его частичное погасание) присутствуют во всех приведенных выше условиях, имеют  $\mathbf{b} = \langle hk1m \rangle$ . Как показано в [68], дислокации с таким поведением контраста являются дислокациями смешанного типа с  $\mathbf{b} = 1/3\langle 11-2-3 \rangle$ . Результаты анализа ПЭМ изображений двух типов образцов по подсчету плотности винтовых, краевых и смешанного типа прорастающих дислокаций представлены в Таблице 2.3.1.

Таблице 2.3.1. Результаты анализа ПЭМ-изображений образцов GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Образец	Плотность дислокаций, $10^9 \text{ см}^{-2}$			Плотность колонн, $10^9 \text{ см}^{-2}$	Среднее расстояние между колоннами, нм	Среднее значение ширины колонн, нм
	винтовых	краевых	смешанного типа			
377 (I)	$5.7 \pm 0.5$	$6.4 \pm 0.6$	$6.4 \pm 0.6$	$12 \pm 3$	$14 \pm 3$	$50 \pm 18$
376 (II)	$14 \pm 3$	$6 \pm 2$	$6 \pm 2$	$10 \pm 1$		$60 \pm 4$

В силу локальности метода ПЭМ данные по средним размерам колонн несколько отличаются от данных СЭМ. Замечателен тот факт, что в образце 1-го типа (с буфером) с переходным слоем 28 нм существует пространственное распределение дислокаций. Так, наибольшая плотность дислокаций наблюдается либо в области инверсионных доменов, либо в колоннах GaN толщиной, превышающий некий критический размер равный 50 нм. Следует отметить, что данный критический размер совпадает со средним диаметром (там «ширина») колонн в таблице. По мере удаления от интерфейса происходит сужение диаметра инверсионного домена до 13 нм и его прорастание с границами {01-10} и {11-20} до поверхности. В образце 2-го типа (без буфера) с переходным слоем 23 нм наблюдается увеличение среднего размера колонн и значительное уменьшение расстояния между колоннами. Для этого образца какой-либо зависимости плотности дислокаций от пространственного распределения и размеров колонн не обнаруживается.

Исследования рентгеновской дифракции таких образцов ( $\Theta$ - $2\Theta$  трехкристальный метод) показали основной пик при угле  $34.7^\circ$ , который соответствует тому, что все колонны растут с осью  $c$  перпендикулярной поверхности подложки.  $\Theta$ - $2\Theta$  кривая качания показывала полуширину (FWHM) основного пика 33 арксекунд для образцов 1-го типа, и 70 арксекунд для образцов 2-го типа. Лучшая полуширина сплошного слоя, выращенного в аналогичных условиях (с меньшими потоками галлия) составляла  $\sim 70$  арксекунд. Это говорило о максимально однородной ориентации таких колонн по площади образца. Плотность вертикальных винтовых дислокаций, оцененная таким методом, составляла  $\sim 10^9 \text{ см}^{-2}$ . Исследование рамановских спектров этих образцов показало пространственное ограничение LO- оптических фононов, связанное с размерами колонн, и ненапряженную природу материала в наноклоннах [25\*].

Можно сделать следующие выводы. Наноклонны GaN со средним диаметром 50 нм и плотностью  $\sim 10^{10} \text{ см}^{-2}$  получаются на подложках сапфира в процессе роста ВЧ-плазменной МПЭ в результате самоорганизации без послеростовой обработки. По-видимому, в образцах 1-го типа из-за большей плотности ступеней на низкотемпературном буфере и/или большей длине диффузии атомов по поверхности при меньших скоростях роста (меньших потоках галлия) получается большая плотность наноклонн с меньшим средним диаметром. Минимальный диаметр колонн составлял  $\sim 20$  нм, причем в колоннах диаметром меньше 50 нм дислокации вообще отсутствовали (“dislocation-free”). В образцах второго типа (без буфера) минимальный размер колонн составлял  $\sim 50$  нм. Так как рост проходил в Ga-обогащенных условиях, можно заключить, что наиболее вероятный механизм роста представляется механизм пар-жидкость-кристалл (ПЖК) на основании исследований аналогичного роста наноклонн нитрида индия [22\*] (см. раздел 2.3.2). Наряду с отдельно стоящими колоннами существуют образования, включающие в себя как колонну GaN, так и инверсионные домены, с ней граничащие. Формирование наноклонн может начинаться как на интерфейсе, так и на

некоторой высоте на поверхности изначально широких колонн. Исследование интерфейса позволило определить, что ступенчатый рельеф подложки является причиной смещения областей тонкого переходного слоя вдоль (01-11), что является зародышем образования границ инверсионных доменов. При дальнейшем осаждении материала происходит сужение границ домена до 13 нм, и его прорастание с границами {01-10} и {11-20} до поверхности. В образце 1-го типа с переходным слоем 28 нм замечено, что, хотя общая плотность дислокаций достаточно высока ( $\sim 1.9 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ ), в колоннах с диаметром меньше 50 нм (что совпадает со средним диаметром колонн) дислокации отсутствуют. Для образца 2-го типа с переходным слоем 23 нм средний диаметр колонн увеличивается, а расстояние между колоннами уменьшается. При этом общая плотность дислокаций увеличивается до  $\sim 2.6 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ . Можно сделать вывод, что различные начальные условия роста существенным образом определяют дальнейший рост колончатых структур GaN, по-видимому, из-за возрастания плотности ступеней на поверхности буфера, несмотря на образование практически одинакового по толщине тонкого переходного слоя в пределах 20-30 нм в том и другом случае.

*Оптические свойства наноконн GaN.* Оптические свойства наноконн GaN исследовались с помощью измерения низкотемпературной фотолюминесценции (ФЛ) с временным разрешением  $\sim 20$  пс, возбуждаемой фемтосекундным Ti-сапфировым лазером и низкотемпературной катодолуминесценции (КЛ) с пространственным разрешением, позволявшим возбуждать отдельные колонны [14\*, 24\*].

В спектрах фото- и катодолуминесценции сравнительно толстых колонн GaN/GaAs (100-300 нм) [14\*] наблюдалось две линии- 3.26 эВ и 3.46 эВ. (Рис.2.42, б). Вторая линия соответствует экситону на нейтральном доноре ( $D^0X$ ) в гексагональном GaN [70], которая показывала быстрое время рекомбинации  $\sim 40$  пикосекунд, в то время как более широкая линия на 3.26 эВ имела большее время – порядка нескольких наносекунд.

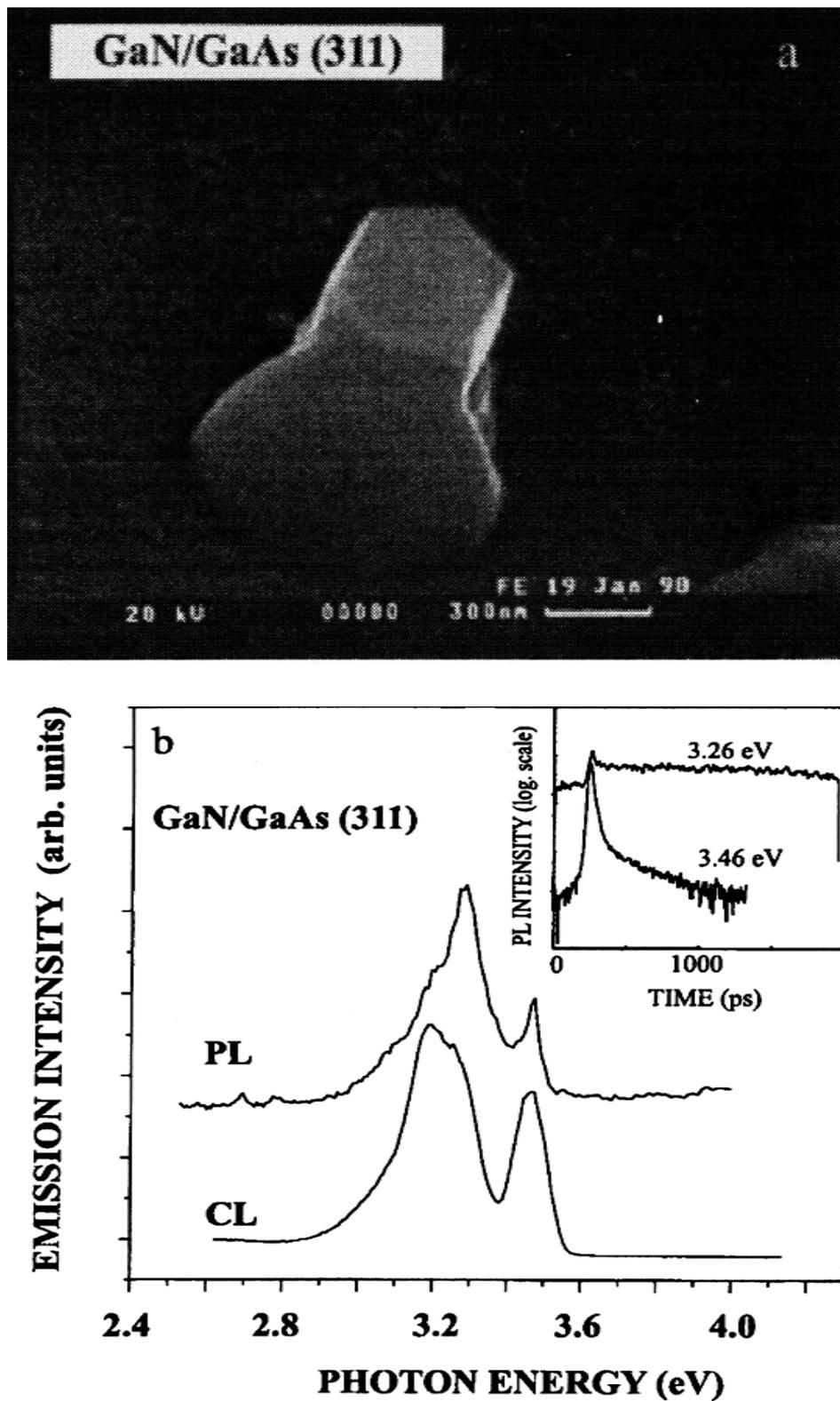


Рис.2.42. СЭМ- фотография отдельной нанокolonны GaN/GaAs – а), спектры ФЛ (2 К) и КЛ (7 К) того же участка (той же колонны). Вставка – затухание ФЛ на двух длинах волн: 3.26 эВ (5 наносекунд) и 3.46 эВ (40 пикосекунд) [14\*, 9К].

Вставка на Рис.2.42, b) показывает время затухания ФЛ этих линий в положении пиков. Временное изменение линии  $D^0X$  близко к экспоненциальному с очень затянутой компонентой, происходящей, вероятно, от перекрытия с более широкой линией 3.26 эВ. Мы связывали последний переход с рекомбинацией на донорно- акцепторной паре (DAP), дающей очень быстрое начальное нарастание ( $\sim 100$  пс) и длинную экспоненциальную затяжку ФЛ. Чтобы понять разницу в КЛ GaN от сплошного слоя и колонн, спектры КЛ снимались с разных мест образцов. Мы пришли к заключению, что основная интенсивность КЛ снимается с 3D колонн. Это было видно из сравнения КЛ с СЭМ фотографиями (Рис.2.43) одних и тех же участков на разных длинах волн – 3.26 и 3.46 эВ. Колонны с совершенной гексагональной огранкой были, очевидно, ответственны за ФЛ на 3.46 эВ, в то время как несовершенные колонны демонстрировали сложную зону или только зону, связанную с дефектами [14\*]. Основным заключением было то, что пространственно разрешимая КЛ показывает более высокую квантовую эффективность колонн по сравнению со сплошными слоями, что говорит о лучшем кристаллическом качестве колонн.

В спектрах низкотемпературной ФЛ колонн GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> диаметрами 100 – 200 нм и длиной 1-2 мкм (Рис.2.38), в отличие от колонн GaN/GaAs, доминировали линии 3.471 эВ и 3.42 эВ (2 К) [24\*]. Линия 3.471 эВ полушириной 5 мэВ под слабым возбуждением относится к экситону, связанному с донором (donor-bound exciton), и время ее рекомбинации – 160 пикосекунд при 2К (картина аналогична вставке на Рис.2.42, b), - подтверждает высокое кристаллическое качество колонн GaN [24\*]. Линия 3.42 эВ с временем затухания  $\sim 1$  наносекунд относится к рекомбинации экситона, локализованного на структурных дефектах в колоннах непонятного происхождения [24\*], т.к., точно не относится к прорастающим дислокациям, излучение из которых выявлялось отдельными измерениями катодолюминесценции с пространственным разрешением. Эта линия происходит из колонн, причем из верхней их части, а не из основания с большим

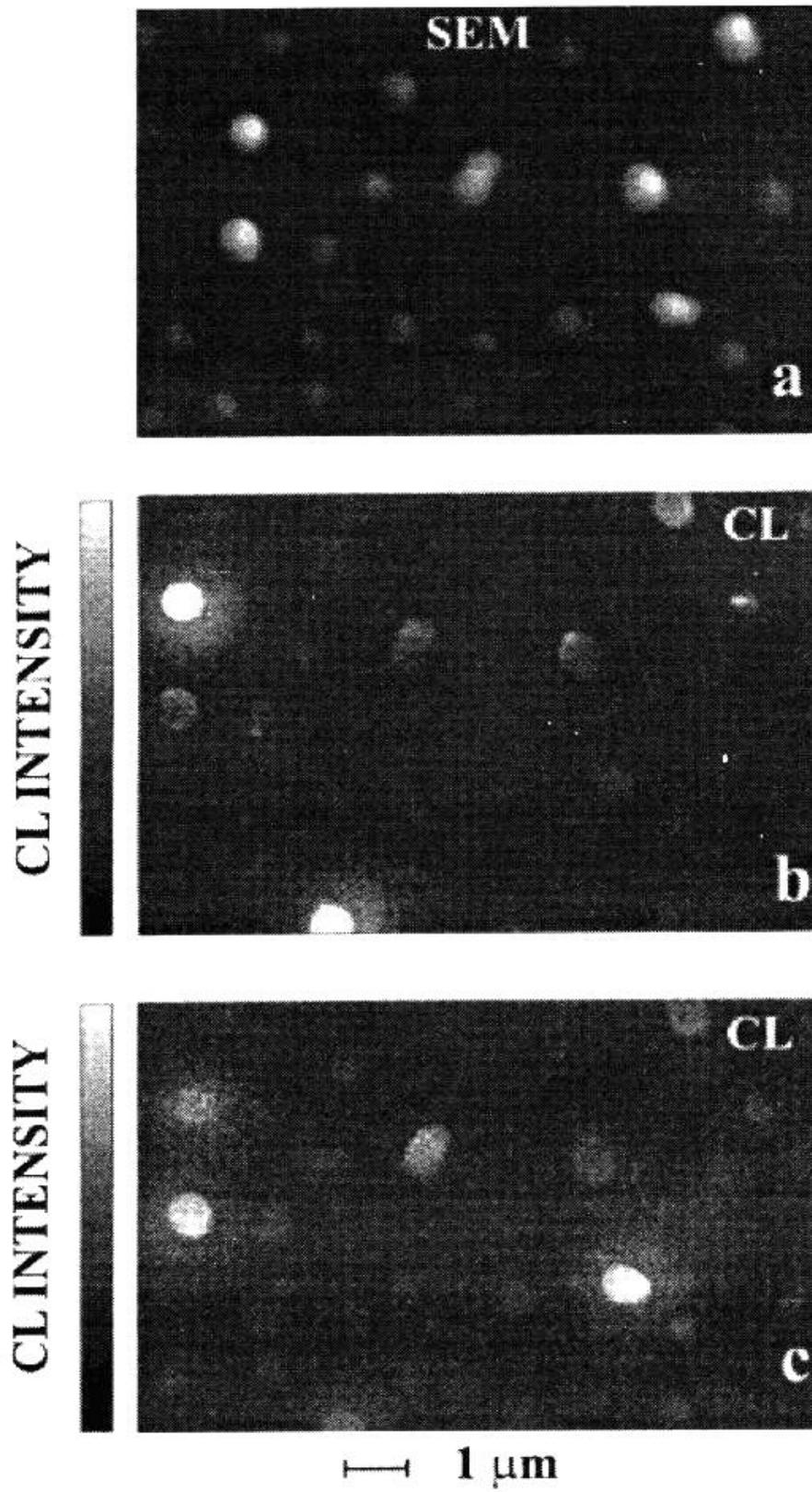


Рис.2.43. СЭМ – фотография колонн GaN/GaAs - а) и катодолюминесценция того же участка, измеренная на селективных энергиях: 3.46 эВ – б) и 3.26 эВ – в) [14\*, 6К].

количеством дефектов, что было выявлено пространственно разрешенной катодолюминесценцией при разной энергии возбуждающего электронного луча, как показано на Рис.2.44. При энергии 10 кэВ луч проникает до основания колонн (видны темные границы между их основаниями, в точности совпадающие с границами на СЭМ-фотографии при той же энергии луча - 10 кэВ (Рис.2.44, b), а при энергии 6.3 кэВ (Рис.2.44, c) возбуждается верхняя часть колонн, свечение более однородное, и не видно катодолюминесценции от нижних более дефектных частей (только темные точки) [24\*]. С увеличением температуры время рекомбинации для перехода 3.42 эВ быстро уменьшается, становясь при 70 К равным 300 пс, причем эта линия становится в спектре ФЛ доминирующей в диапазоне 2 – 100 К. Для экситонного перехода на 3.47 эВ время спада ФЛ уменьшается с увеличением температуры до 80 пс при 70 К, что типично для GaN, когда связанные экситонные состояния становятся ионизованными, и основной вклад в ФЛ происходит от свободных экситонов с меньшим временем рекомбинации [24\*]. При температуре выше 140 К оба перехода демонстрируют практически одинаковое время жизни, которое уменьшается до 50 пс при комнатной температуре. КЛ с пространственным разрешением позволила однозначно идентифицировать излучение 3.42 эВ как происходящее от единичных наноколонн (до 1 – 2-х). На Рис.2.45, а) показаны спектры КЛ при 5К с площади примерно 20 наноколонн (верхняя кривая) диаметром ~200 нм (СЭМ- фотография этого же участка на Рис.2.45, (b)) и двух наноколонн (СЭМ- фото на Рис.2.45, (c)) – нижняя кривая на Рис.2.45, а). Полуширина линии КЛ уменьшается от 21 мэВ до 9 мэВ за счет уменьшения вклада неоднородности толщин (диаметров) колонн. Положение пика менялось в пределах 10 мэВ в зависимости от исследуемой площади. Температурное поведение ФЛ линии 3.42 эВ говорило о экситонном характере и связи с донорно- акцепторной рекомбинацией.

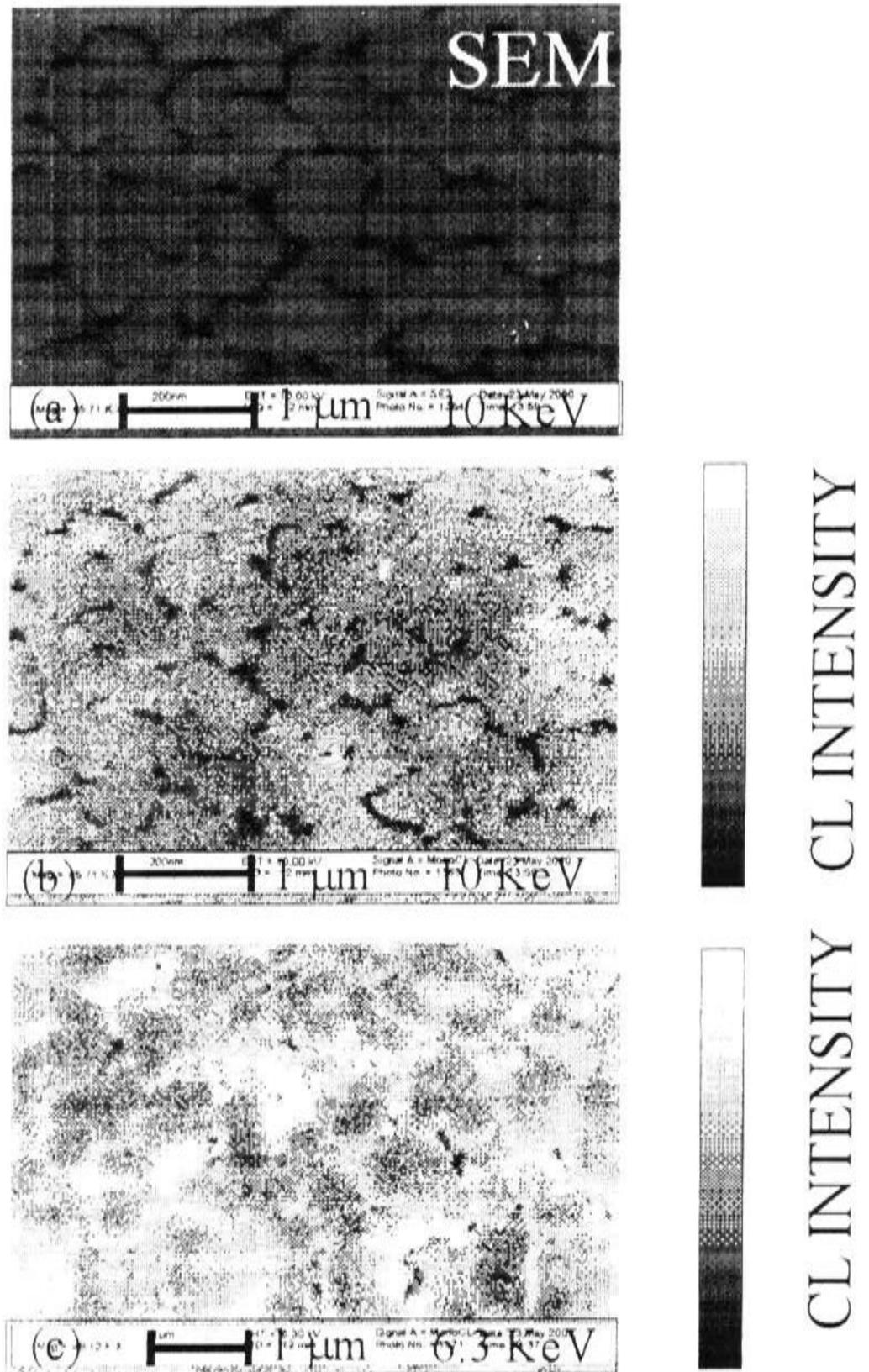


Рис.2.44. СЭМ- изображение а) и КЛ того же участка GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> нанокolonн на энергии фотона 3.42 эВ: б)- при энергии электронного луча 10 кэВ, с)- 6.3 кэВ [24\*, 9К].

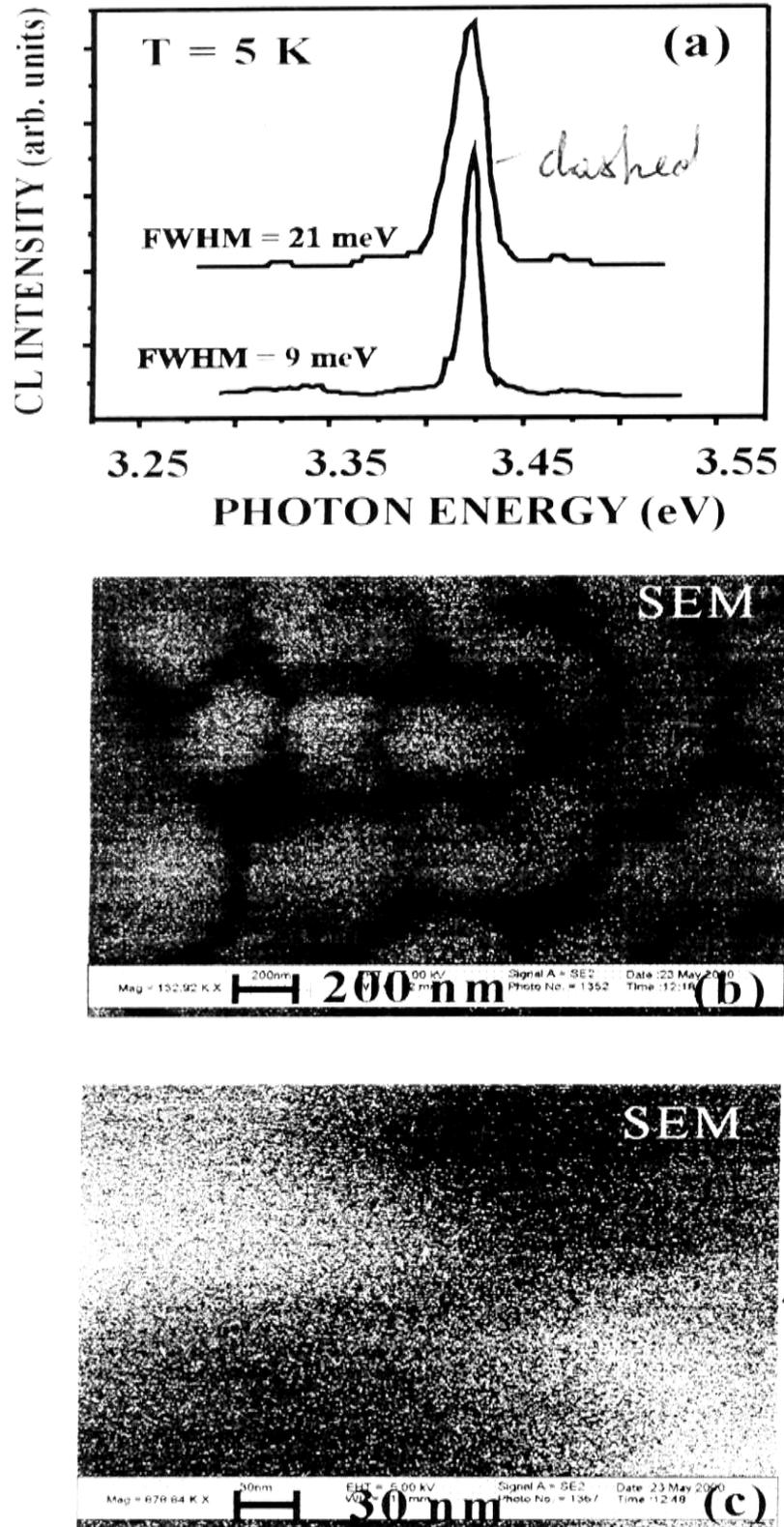


Рис.2.45. Спектры КЛ GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наноколонн а)- пространственно интегрированный из области с несколькими наноколоннами -b) (верхняя кривая), и двух наноколонн -c) (нижняя кривая на а)) [24\*, 9К].

Динамика затухания ФЛ показывала (время затухания  $\sim 1$  нс), что она имеет экситонный характер и связана с экситоном, локализованным на структурных дефектах.

Наши результаты согласуются с работой [69]. Там линии 3.412 эВ и 3.421 эВ наблюдалась для очень коротких колонн, причем первая наблюдалась на очень грубой поверхности (колонны в кратерах), а вторая – для колонн на ровной поверхности (разная дефектность колонн). И был сделан вывод, что это излучение из колонн и связано с рекомбинацией экситона на донорно - акцепторной паре (DAP).

Результаты оптических исследований нанокolonн GaN сводились к следующему.

В спектрах низкотемпературной фото- и катодолюминесценции сравнительно толстых (100-300 нм) колонн GaN/GaAs наблюдалось две линии- 3.26 эВ и 3.46 эВ, которая показывала быстрое время рекомбинации  $\sim 40$  пикосекунд, в то время как более широкая линия на 3.26 эВ имела большее время – порядка нескольких наносекунд. Вторая линия соответствует экситону на нейтральном доноре ( $D^0X$ ) в гексагональном GaN.

В спектрах низкотемпературной ФЛ GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> нанокolonн толщиной 100 – 200 нм доминировало две линии: 3.471 эВ (DBE) и 3.42 эВ. Полуширина (меньше 5 мэВ) и динамика затухания первой линии (время затухания  $\sim 160$ пс) говорили о высоком кристаллическом качестве колонн GaN. Последняя линия была однозначно связана с колоннами. Ее полуширина коррелировала с количеством возбужденных колонн, и менялась от 21 мэВ для нескольких колонн ( $\sim 20$ ) до 9 мэВ для отдельных колонн.

Таким образом, в результате исследований структурных и оптических свойств нанокolonн было показано, что колончатые структуры GaN обладают большим кристаллическим совершенством, высокой эффективностью ФЛ (несмотря на близость поверхности с возможностью поверхностной рекомбинации), и являются, т.о., перспективным материалом для приборных применений. Коллонны GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с диаметрами меньше 50 нм не содержали дислокаций.

### 2.3.2. Получение колончатых структур InN, их физические свойства и механизм роста.

Получение колонн InN проходило практически в аналогичных условиях роста, как и GaN в разделе 2.3.1. кроме температуры, поскольку выше  $540^{\circ}\text{C}$  начинался усиленный отлет индия от ростовой поверхности (Рис.1.3, 1.4). Структуры выращивались при температуре  $\sim 350 - 500^{\circ}\text{C}$  на подложках GaAs(311) и  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  с источниками плазмы ВЧ-ЕКМ и ECR-ASTeX.

В отличие от GaN, здесь наблюдались более многообразные варианты трехмерного (3D) роста (из-за более низких температур) – не только рост колончатых (с переменным диаметром), но и пластинчатых кристаллов. Это иллюстрирует Рис.2.46, 2.47, а). Причем, если Рис.2.46, б) являет довольно стандартную картину (потом наблюдалась во многих работах), то картины, подобные Рис.2.46, а), 2.47, а) в нитридах, по нашему мнению, не наблюдались (во всяком случае, в статьях не приводились). Четко видна на многих кристаллах шестигранная гексагональная огранка на вершинах.

Исследование спектра катодолюминесценции колончатых (3D) структур InN (Рис.2.47, а)) проводились аналогично разделу 2.3.1. и показаны на Рис.2.47, б). Возбуждать можно было от нескольких до одной колонны. «Обратные конусы» изменялись в размерах «основания» от 100 нм до 1200 нм и имели форму четких шестигранников, указывающих на гексагональность кристаллов. Это подтверждалось и рентгеновской дифракцией (вставка), где пик при  $\sim 15.64^{\circ}$  соответствует гексагональной фазе InN [14\*]. В спектре КЛ при 7 К доминируют две линии – 2.2 эВ и 2.4 эВ. Аналогичный спектр наблюдался и на 3D структурах, выращенных на сапфире (таким образом, это были линии от 3D структуры, а не от подложки). Обе линии присутствуют и в сплошном слое InN. На тот период (1999 г.) не было однозначного знания запрещенной зоны InN, не было никаких исследований оптических свойств колончатых структур InN в мире, поэтому эти пики приписывались (как наиболее вероятные) околонным переходам в гексагональном и кубическом InN [14\*]. Основное излучение от колонн было на 2.2 эВ.

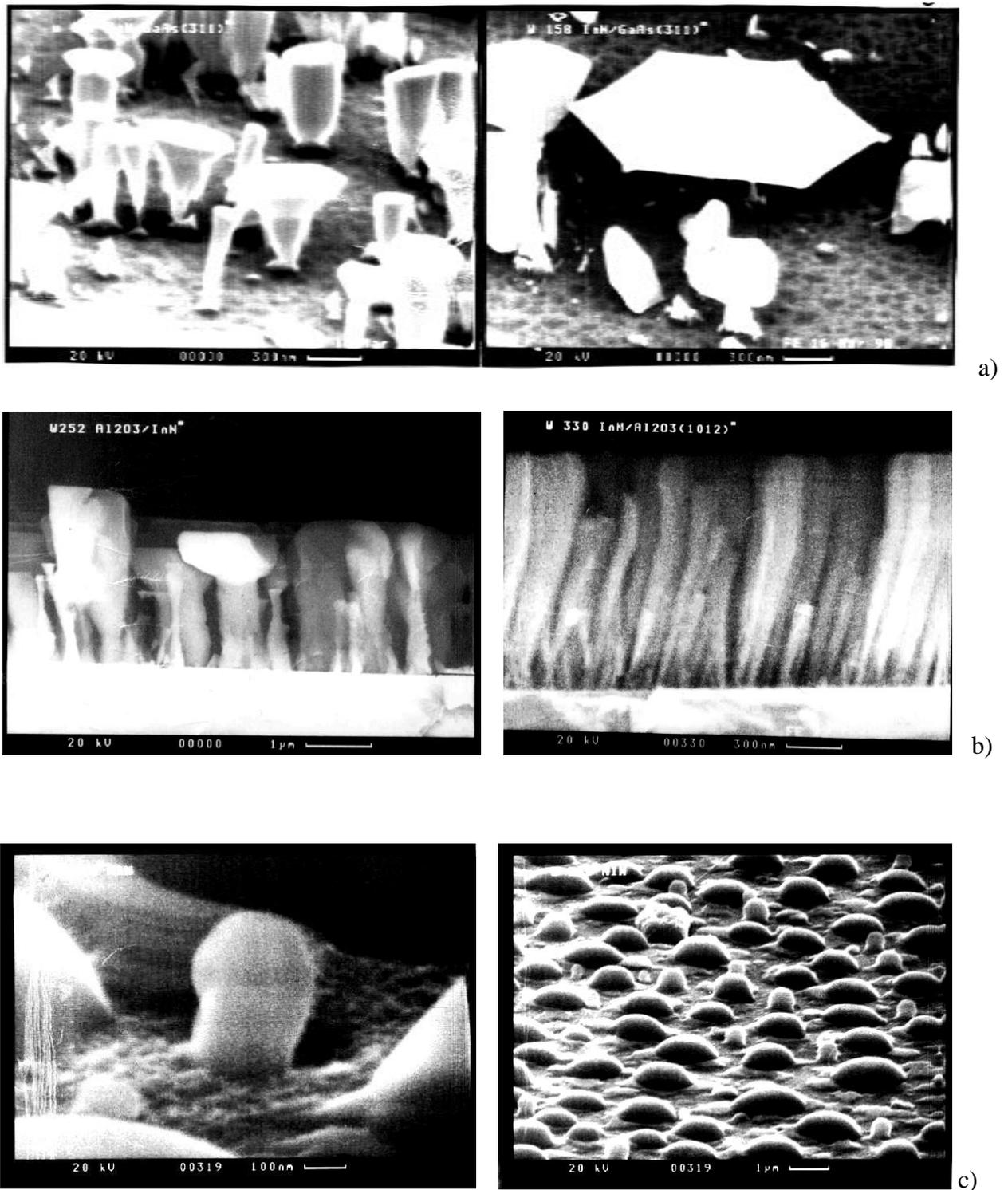


Рис.2.46. Трехмерные (3D) структуры на различных подложках: а)- InN утолщенные вверх колонны и пластинчатые кристаллы на GaAs(311) (источник плазмы ВЧ-ЕКМ), б)- InN на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) и (1012) (источник плазмы АStеХ-ЕCR) [22\*], в)- AlN/GaAs(311).

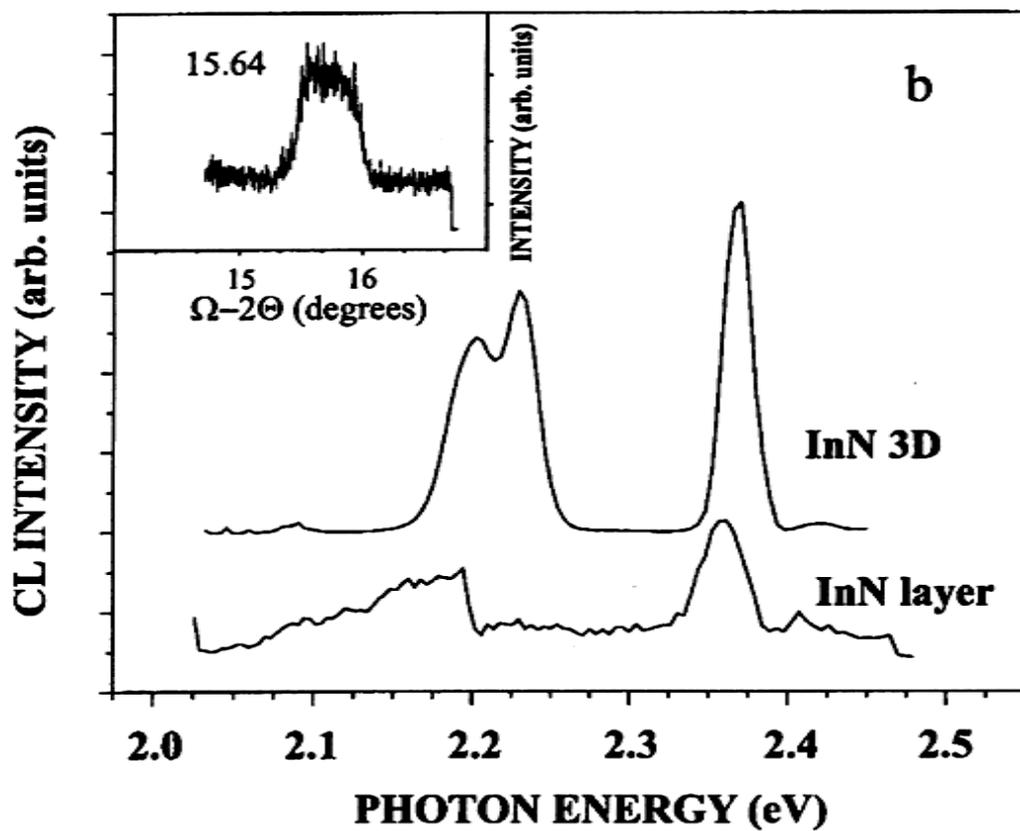
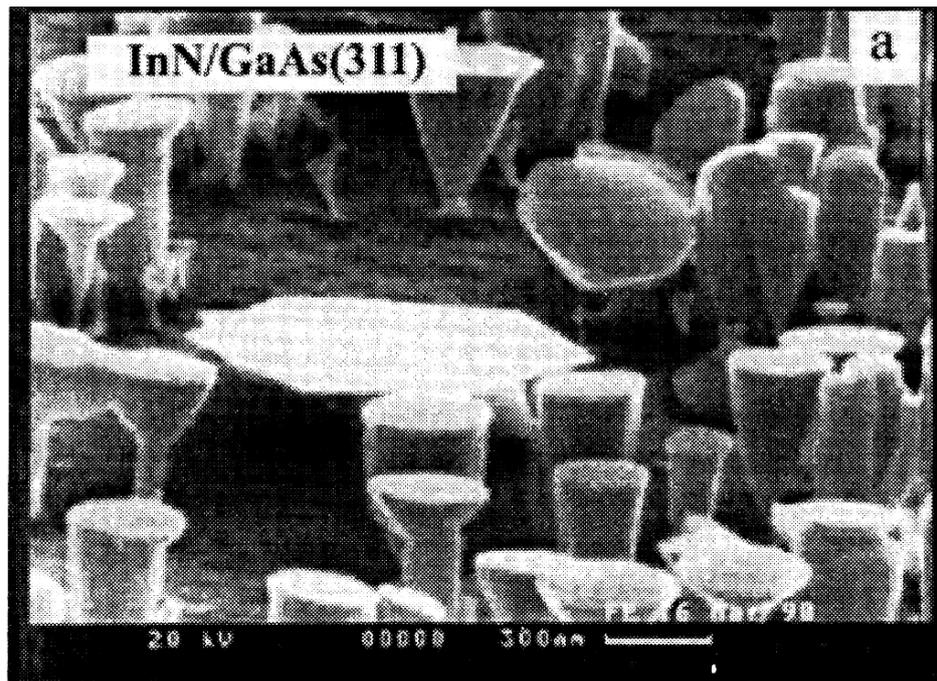


Рис.2.47. СЭМ фотография -а) и спектр катодолуминесценции при 7 К -б) исследованных 3D наноструктур InN/GaAs и сплошного слоя. На вставке – часть спектра рентгеновской дифракции (в режиме  $\Theta-2\Theta$ ) [14\*, 6К].

Пространственно разрешимая КЛ позволяла совместить СЭМ изображение колонн с реальным излучением из них (см. Рис.2.44-2.45). Это дало возможность установить, что основное излучение происходит из колонн, а не из окружающего их плоского слоя. Этот слой виден на СЭМ – фото, но, как правило, при росте колонн настолько тонок, что не светит. На Рис.2.47 показана КЛ более толстого слоя, специально выращенного в близких условиях для этой цели. В нем в рентгеновской дифракции видна примесь кубической фазы, поэтому пик на 2.2 эВ можно считать относящимся и к ней. Но на тот момент (1999 г.) не было еще понимания реальной запрещенной зоны InN (как и в мировой литературе), поэтому нельзя было сделать однозначного заключения.

*Механизм роста колончатых структур.* Как видно из предыдущего, картина роста 3D наноструктур представляет из себя специфическое явление, но проявляет себя устойчиво и воспроизводимо. Это не было случайностью. А поскольку размеры колонн попадали в нано- диапазон, то возник интерес к специальному получению таких структур, а тогда и необходимо было понять, как можно управлять их свойствами, а это невозможно без знания механизма их роста. На многих колоннах были видны явные капли металла, на многих их не было. Плотность и форма очень сильно менялись от процесса к процессу, особенно отличались между собой колонны GaN и InN, в силу сильно отличающихся температур роста. На момент их получения (1998 г.) в литературе не было вообще сообщений о получении таких колонн в нитридах, были только более ранние работы по кремнию и другим материалам [71]. Часто начальная фаза роста выглядела как на Рис.2.48, где показан один и тот же участок при разных увеличениях. На верхнем рисунке видно на поверхности подложки наличие как капель, еще не успевших измениться, так и уже вырастающих из них колонн, в точности совпадающих по диаметру с диаметром капель (см. также Рис.2.37). Кроме того, при большом увеличении ясно видно наличие гексагональной огранки боковой поверхности колонны (более четко на Рис.2.42, 2.46, 2.47). Капли были того же металла, из которого производился рост (“catalyst free”).

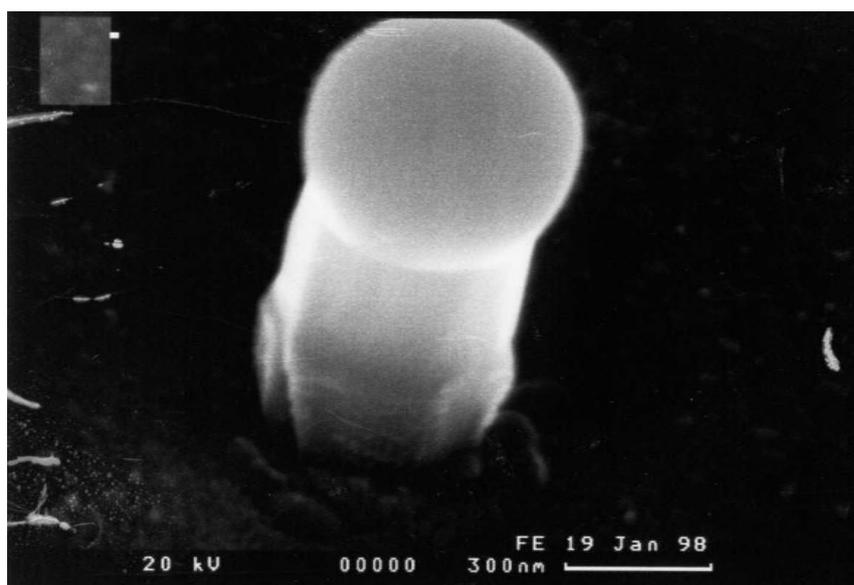
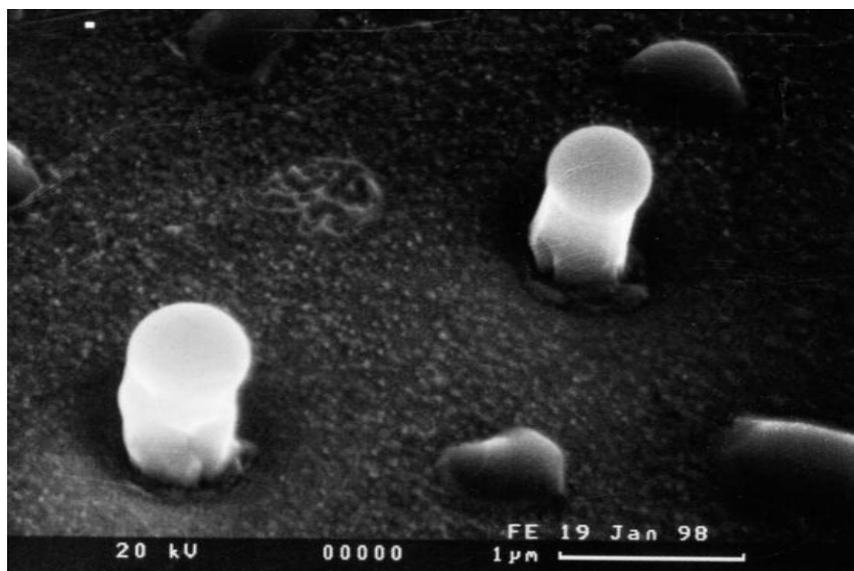
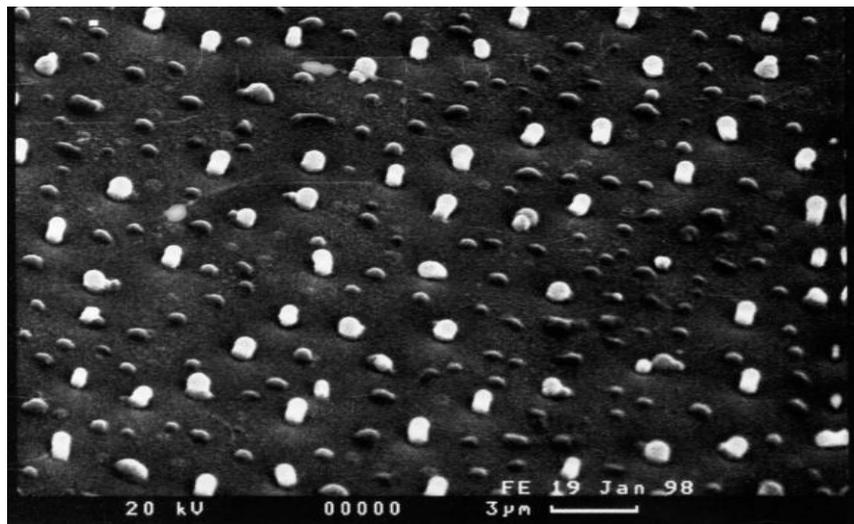


Рис.2.48. Начальная фаза роста наноколонн при разном увеличении.

Никаких внешних «катализаторов», типа капель золота, как это применяется в росте Si или GaAs нанопроволок (как пишут в последние годы “external catalyst”), не присутствовало, только составляющие нитридных соединений – азот и металлы третьей группы. Чтобы анализировать механизмы роста, необходимо учитывать кинетические процессы, в которых участвуют атомы, приходящие на поверхность – адсорбцию, десорбцию, поверхностную диффузию и встраивание. Схематически процесс показан на Рис.2.49. В наших образцах смачивающий слой из схемы (wetting layer) был настолько тонким (~10-30 нм), что его толщина не учитывалась в определении скорости роста (входила в общую длину, т.к. длины колонн составляли единицы микрон).

В работах по термодинамике МПЭ роста показывалось возникновение всегда квазижидкой фазы на ростовой поверхности при превышении равновесного давления элементов 3 группы (металлов) над твердой фазой при данной скорости роста [72]. Для существования колонн необходимо примерное равенство адсорбированного и переиспаренного ( $J_{ads}-J_{des}=J_{inc}$ ) потоков элементов третьей и пятой групп ( $J_{inc}^3 \sim J_{inc}^5$ ), иначе (при  $J_{inc}^3 \ll J_{inc}^5$  или  $J_{inc}^3 \gg J_{inc}^5$ ) колонн не будет. Имеются следующие возможности:

1.  $J_{inc}^3 \gg J_{inc}^5$ . Капли непрерывно увеличиваются в размерах. Идет преимущественно латеральный рост, капли сливаются, роста колонн не происходит. Это  $A^3$  (индий)- обогащенные условия роста вдали от стехиометрии (Рис.2.37, слева внизу).

2.  $J_{inc}^3 \geq J_{inc}^5$ . Будут расти конические, расширяющиеся к вершине (обратный конус) кристаллы из-за медленно увеличивающегося размера капель с уменьшением скорости роста к вершине в длину при увеличении латеральной скорости роста. Это  $A^3$ -обогащенный рост вблизи стехиометрии ( $A^3/B^5 \geq 1/1$ ).

3.  $J_{inc}^3 \leq J_{inc}^5$ . Будут расти конические, сужающиеся к вершине кристаллы из-за постепенного уменьшения размеров капель при уменьшении пересыщения и скорости роста (эффект Гиббса-Томсона). Это  $B^5$  (азот)-обогащенный рост вблизи стехиометрии.

4.  $J_{inc}^3 \ll J_{inc}^5$ . Капли могут исчезнуть или закристаллизоваться, если пересыщение

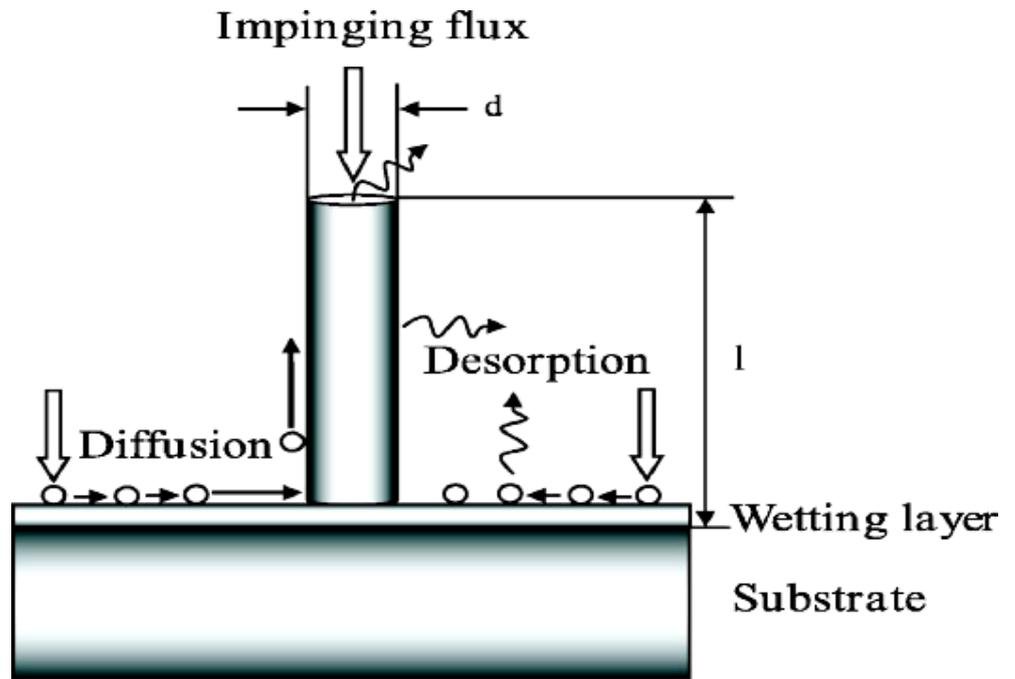


Рис.2.49. Схема процесса МПЭ роста колончатых структур (nanowires), включающая процессы адсорбции, десорбции, поверхностной диффузии и нуклеации.

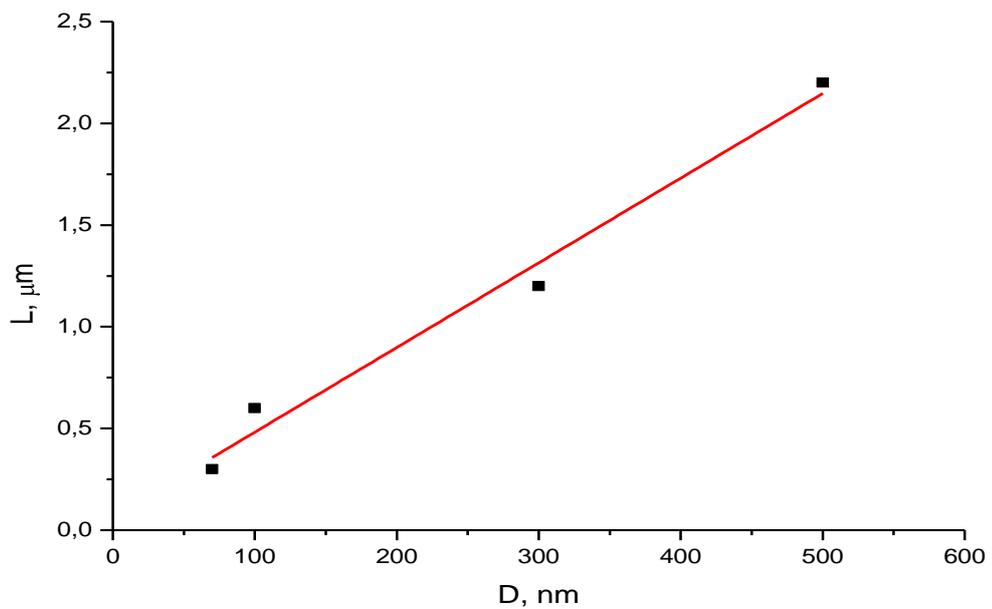


Рис.2.50. Зависимость длины колонн от диаметра для образцов  $\text{InN}$  [26\*].

превысит критическое, при котором начинается спонтанная кристаллизация. Это азот-обогащенный рост вдали от стехиометрии.

Для роста нитевидных кристаллов (whiskers) из газовой фазы был предложен механизм пар – жидкость – кристалл (ПЖК) [71]. Он осуществлялся в той области пересыщений и температур, где термодинамически возможные реакции были заторможены из-за кинетических ограничений.

Характерные признаки ПЖК механизма следующие [73]:

1. Отношение длины нити к диаметру:  $L/D \geq 10$ .
2. Квадратичный закон скорости роста от обратного диаметра капли:  $V \sim (1/D)^2$ .
3. Преимущественный рост в направлении сильно подавленного планарного роста в обычных условиях (например,  $\langle 111 \rangle$  во многих полупроводниках).
4. Огранка боковой поверхности и вершины нити (колонны).
5. Изгибание колонн в определенных кристаллографических направлениях.
6. Присутствие на вершине сферообразной жидкой капли или закристаллизовавшейся частицы (глобулы), причем отсутствие ее не доказывает отсутствия ПЖК механизма.
7. Двухстадийный рост – быстрый рост нити в длину, затем медленное утолщение (либо рост плоскости на ней) [73].

Все эти признаки наблюдались на наших образцах колончатых структур InN и GaN в различных режимах роста на различных подложках (GaAs (311), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) и (1012), NdGaO<sub>3</sub> (110), Si(111)). (Рис.2.42, 2.46 -2.48, и Рис.2.37- 2.38, например).

Рост по ПЖК механизму включает в себя следующие стадии:

1. Перенос в газовой фазе.
2. Реакцию на поверхности пар – жидкость.
3. Диффузию в жидкости.
4. Кристаллизацию на поверхности жидкость – кристалл.

В работах [73] было показано, что определяющей стадией процесса является 4 стадия на границе жидкость – кристалл, а зависимость скорости роста от диаметра нити определяется следующим образом:

$$V^{1/2} = [(\Delta\mu_0/kT) - (4\Omega\alpha_{\text{пк}}/kT)/D] b^{1/2}, \quad (\text{или } V = dL/dt = (A - B/D)^2), \quad (2.3.1),$$

где  $\Delta\mu_0$  – разность химических потенциалов на плоской границе пар – жидкость (при  $D \rightarrow \infty$ ),  $(\Delta\mu_0/kT)$  – эффективное пересыщение в газовой фазе над плоской поверхностью,  $\Omega$  – удельный объем кристалла,  $\alpha_{\text{пк}}$  – удельная свободная энергия фазовой границы пар – кристалл,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура, и  $b$  – кинетический коэффициент кристаллизации для границы жидкость – кристалл.

Усредненные данные по четырем образцам InN с четко выделенными и измеряемыми по СЭМ-фотографиям колоннам сведены в Таблицу 2.3.3. Здесь  $L$  – средняя длина колонн по каждому образцу,  $D$  – средний диаметр,  $V = dL/dt$  – скорость роста, измеренная без учета толщины переходного слоя.

Из анализа этих данных строились зависимости длины колонн от диаметра (Рис.2.50) и скорости роста от диаметра (Рис.2.51). Линии – линейная аппроксимация по методу наименьших квадратов. Эта зависимость не являлась тривиальной, что выяснялось из сравнения с другими работами (которых появилось очень много после 2000 г.), а дополнительно подтверждала механизм роста ПЖК. Например, в гораздо более поздней работе 2007 года [74], эта зависимость была обратно пропорциональна длине колонн ( $L \sim 1/d$  в их обозначениях) и показана на Рис. 2.52.

Таблица 2.3.2. Длина колонн InN, их диаметры и скорости роста [22\*].

<b>L, nm</b>	<b>D, nm</b>	<b>1/D, nm<sup>-1</sup></b>	<b>V, Å/s</b>	<b>V<sup>0.5</sup>, (Å/s)<sup>0.5</sup></b>	<b>Δμ/kT</b>
<b>300</b>	<b>70</b>	<b>0.0143</b>	<b>0.4</b>	<b>0.632</b>	<b>0.199</b>
<b>600</b>	<b>100</b>	<b>0.0100</b>	<b>0.8</b>	<b>0.894</b>	<b>0.279</b>
<b>1200</b>	<b>300</b>	<b>0.0033</b>	<b>1.7</b>	<b>1.304</b>	<b>0.403</b>
<b>2200</b>	<b>500</b>	<b>0.0020</b>	<b>2.0</b>	<b>1.414</b>	<b>0.430</b>
	<b>40</b>		<b>0</b>		

Скорости роста (важнейший параметр для понимания механизма роста и определяющий практически весь процесс) и зависимость их от диаметра вообще не рассматривались, но делался вывод (по чужим работам), что у них определяющим является диффузионный механизм, включающий диффузию атомов по боковой поверхности колонн к вершинам. При этом говорится, что «при времени нанесения большем, чем стадия нуклеации, длина нанопроволок как функция диаметра монотонно спадает». Стадия нуклеации (а откуда известна ее продолжительность?) – это вообще еще не рост колонн, только после нее и начинается работа механизма роста.

Кроме того, Гиваргизов еще в 1973 г. показал, что длина колонн в «густом лесу» (где большая плотность колонн) и на «просеках» (полосы, где искусственно было уменьшено (просто стерто) количество капель до нескольких единиц), длины колонн не менялись, а были в точности одинаковы. Это означает, что окружающая колонны площадка (ее площадь) не играет роли (т.е. диффузия с прилегающих на длину диффузии областей и по боковым стенкам колонн не определяет механизм роста), а наклонные колонны (например, по  $\langle 211 \rangle$ ) растут по другому механизму (их длина намного больше), определяемому скоростью зародышеобразования на их фронте кристаллизации, где снижается энергия образования зародышей [73].

Вообще, видится три механизма: 1) диффузионный рост толстых коротких колонн с малой плотностью (определяемый диффузией с близлежащей плоской поверхности и по боковым стенкам, высота колонн сравнима с диаметром (и диффузионной длиной), 2) рост перпендикулярных поверхности колонн с большей плотностью (ПЖК), высота колонн много больше толщин, и 3) рост длинных наклонных колонн с большой скоростью, определяемой скоростью зародышеобразования на фронте кристаллизации. Все три вида отчетливо видны на СЭМ фотографиях (Рис.2.52). И строить отсюда зависимость средней длины от среднего диаметра для трех абсолютно разных механизмов по меньшей мере странно – это «средняя температура больных в госпитале» с соответствующими выводами.

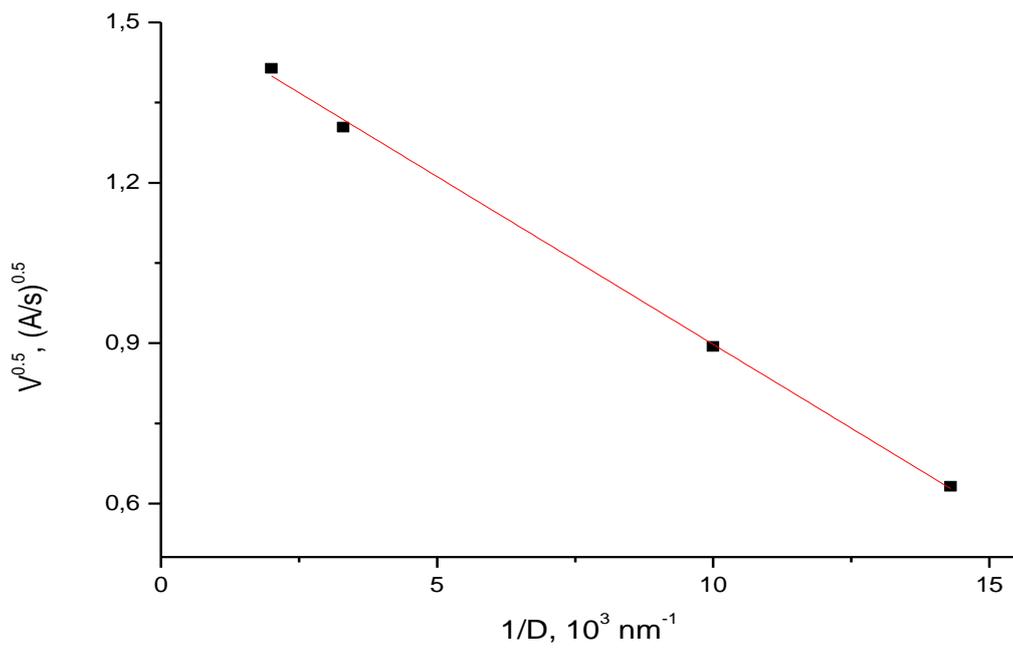


Рис.2.51. Зависимость скорости роста колонн InN от обратного диаметра колонн [22\*].

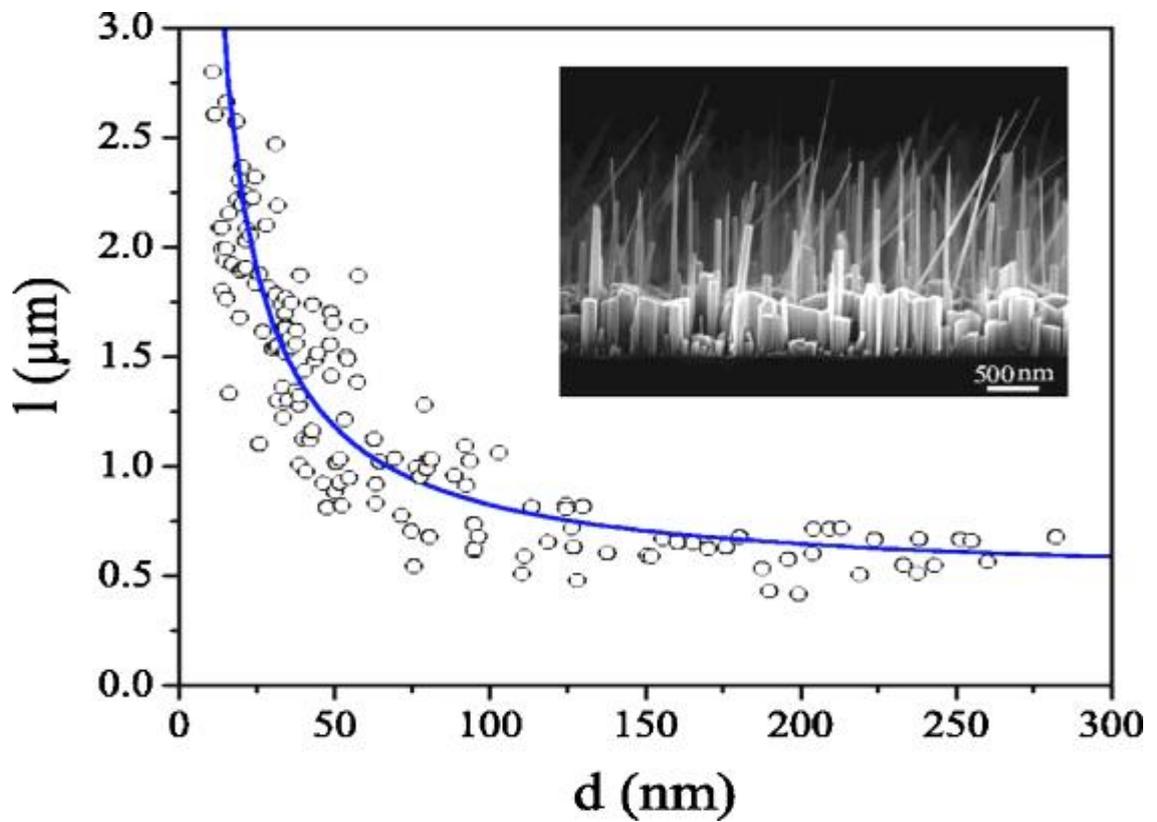


Рис.2.52. Зависимость длины колонн от их диаметра по работе [74].

Не вдаваясь в большое количество работ (их сотни), можно сделать вывод, что до сих пор большинством авторов механизм либо не понят, либо не выделены определяющие факторы, позволяющие его понять. Линейная зависимость квадратного корня скорости роста от обратного диаметра капли является доказательством (даже без наличия всех остальных признаков [73]) роста колонн в наших условиях по ПЖК механизму. Из последней зависимости и по уравнению (2.3.1) вычислялись кинетический коэффициент ( $b = 1.04 \div 1.07$ , т.е. практически не меняющийся от образца к образцу), пересыщение на фронте кристаллизации  $(\Delta\mu/kT) = (\Delta\mu_0/kT) - (4\Omega\alpha_{пк}/kT)/D$  [73], возраставшее от первого к последнему образцу в таблице от 0.199 до 0.430 и критическое значение диаметра нити (капли)  $D_{кр}$ , при котором реальное пересыщение на границе кристаллизации обращается в нуль, и рост прекращается (указано в последней строке Таблицы 2.3.2). Другими словами, значение диаметра капли, ниже которого повышение химического потенциала под искривленной поверхностью (что и есть собственно эффект Гиббса – Томсона) полностью останавливает рост при существующем пересыщении в газовой фазе [73, 22\*]. Это значение, как видно из таблицы, при наших условиях роста равнялось 40 нм (минимальные диаметры колонн GaN при более высоких температурах роста (и пересыщениях) достигали 20 нм (см. Раздел 2.3.1)). Эффективное пересыщение в газовой фазе  $(\Delta\mu_0/kT)$  для 700 К (средней ростовой температуры для InN) получалось равным:  $(\Delta\mu_0/kT) = 0.465$ . При этом отношение насыщенного давления в газовой фазе над искривленной поверхностью капли ( $p$ ) и над плоской поверхностью ( $p_0$ ) (собственно эффект Гиббса – Томсона) составило:  $p/p_0 \sim \exp(4\Omega\alpha_{пк}/kT)/D_{кр} = 1.6$  [22\*]. Кинетический коэффициент не меняется, являясь феноменологическим параметром, выражающим зависимость процесса от его движущей силы [73]. Наши данные практически совпадают с [73], где при меньших пересыщениях (0.1-0.12) критический диаметр был 0.07-0.05 мкм. Большее пересыщение дает меньший  $D_{кр}$ : у нас было в InN 0.04 мкм, в GaN было 0.02 мкм, но это – управляемый параметр, и он зависит от пересыщения (скорости роста).

Таким образом, было доказано на примере колонн InN, что колончатый рост в наших условиях с ВЧ-ЕКМ и ЭЦР плазменными источниками происходит в автокаталитическом режиме по механизму пар – жидкость – кристалл (ПЖК), что позволяет управляемо выращивать колонны (нанопроволоки, NWs) на различных подложках с требуемой плотностью и диаметрами. Минимальные диаметры достигали 20 нм, а максимальные плотности – нескольких единиц  $10^{10} \text{ см}^{-2}$ .

*Заключение.*

Результаты получения и исследования свойств нитридов III-N (AlGaInN) сводятся к следующему.

Было показано, что плазменные источники азота - оригинальный ВЧ-ЕКМ (13.56 МГц) и с электронным циклотронным резонансом (ЭЦР) ASTeX (2,45 ГГц) обеспечивают достаточные скорости роста (до 0.5 мкм/час) и совершенную морфологию поверхностей нитридов. Лучшие результаты по характеристикам слоев были достигнуты с источником ASTeX (2,45 GHz, 250 Watt) Compact ECR Plasma Source.

Было показано, что новые подложки NdGaO<sub>3</sub> представляли преимущества для роста GaN по сравнению с сапфировыми в интенсивности ФЛ (в два раза), значительному уменьшению плотности дислокаций (на четыре порядка) и более резким интерфейсом с растущими слоями.

Было достигнуто получение толстых слоев GaN, AlN твердых растворов AlInN (до 0.6 мкм) с большим содержанием индия (до 88%) с резким интерфейсом и хорошей морфологией поверхности на подложках сапфира.

Была показана возможность получения чисто кубического нитрида галлия на пористых подложках GaAs независимо от ориентации исходных подложек. Полученные слои GaN были n-типа с концентрацией электронов  $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Ранее на подложках GaAs (111) получались преимущественно гексагональные слои GaN, а на GaAs(100) – смесь гексагонального GaN с кубическим.

Получение кристаллически совершенных пленок InN с разной ориентацией гексагональной оси  $c$  позволило впервые зафиксировать все шесть КР-оптических фононов, рассчитать кривую дисперсии фононов вдоль основных направлений симметрии зоны Бриллюэна, и функцию фононной плотности состояний для этого материала. Были оценены статическая диэлектрическая постоянная, решеточная теплоемкость и температура Дебая в широком температурном диапазоне.

Впервые был предложен новый способ формирования высококачественного эпитаксиального нитрида индия с помощью монокристаллического однофазного тонкого ( $\sim 70$  нм) переходного слоя AlInN после выращивания низкотемпературного ( $\sim 300^\circ\text{C}$ ) буфера InN и его последующего высокотемпературного ( $\sim 900^\circ\text{C}$ ) отжига в потоке активированного азота на подложках сапфира. Этот способ выращивания кристаллически совершенного нитрида индия привел к открытию его новой ( $\sim 0.7$  эВ) запрещенной зоны.

Из экспериментальных данных было показано, что величина запрещенной зоны InN зависит от кристаллического качества образцов и концентрации носителей, которая сама определяется качеством образца (чем хуже кристалл, тем выше концентрация). Были достигнуты слои InN с подвижностью  $\mu \sim 1700$  см<sup>2</sup>/Вс,  $n \sim 10^{19}$  см<sup>-3</sup> и  $E_g \sim 0.8$  эВ при 300 К.

Было показано, что колончатый рост в наших условиях с ВЧ-ЕКМ и ЭЦР плазменными источниками происходит в автокаталитическом режиме по механизму пар – жидкость – кристалл (ПЖК), что позволяет управляемо выращивать нанокolonны на различных подложках с требуемой плотностью и диаметрами. Минимальные диаметры достигали 20 нм, а максимальные плотности  $\geq 10^{10}$  см<sup>-2</sup>. Колонны с диаметрами меньше 50 нм не содержали дислокаций. В результате исследований структурных и оптических свойств нанокolonн было показано, что колончатые структуры обладают большим кристаллическим совершенством, высокой эффективностью ФЛ (несмотря на близость поверхности с возможностью поверхностной рекомбинации), и являются перспективным материалом для приборных применений.

### Глава 3. Нитридные соединения InGaAsN (III-V-N) с малым содержанием азота

#### *Введение.*

Много исследований в последние годы посвящено нитридам III-V-N с малым содержанием азота (“dilute nitride”), в основном GaAsN и InGaAsN, из-за необычных свойств этой системы. Большая электроотрицательность азота в сочетании с растяжением и сжатием окружающих связей в GaAs и GaInAs сильно возмущают свойства зонной структуры основного материала. Одно из важнейших проявлений этого возмущения – гигантский прогиб (bowing) запрещенной зоны и сильный красный сдвиг (~150 мэВ на 1% азота). Добавление индия в твердый раствор GaAsN приводит к еще большему уменьшению запрещенной зоны и к компенсации сжатия решетки, вызванного азотом. Можно получить слои, близкие по параметру решетки к GaAs и излучающие в ближнем инфракрасном диапазоне (1.3 – 1.55 мкм, например). Благодаря гигантскому уменьшению запрещенной зоны квантовые ямы (КЯ) GaInAsN/GaAs были предложены в 1996 г. как обещающая система для реализации основанных на арсениде галлия лазерных диодов для телекоммуникационных длин волн 1.3 – 1.55 мкм [17]. Существенный прогресс в понимании влияния азота на зонные параметры внесло изучение влияния давления на межзонные оптические переходы в Ga(In)AsN. Результаты этих экспериментов были объяснены в рамках новой теории «зонного антипересечения» (band anticrossing (BAC) model) [18, 19]. Но эта теория не дает правильного результата для большого содержания индия. Поэтому был предложен альтернативный подход для расчета зонных параметров для составов с малым (до 5%) содержанием азота [20].

В качестве основных преимуществ соединений GaInAsN на подложках GaAs по сравнению с уже используемыми гетероструктурами InGaAs/InGaAsP, InGaAsP/InP можно отметить следующие: лучшая температурная стабильность характеристик лазеров вследствие увеличения разрыва зон на гетерограницах, и энергии локализации носителей в активной области, более высокая теплопроводность структур. Однако с увеличением

длины волны до 1.55 мкм, что требует большего содержания индия и азота, вследствие ухудшения структурных свойств активной области GaInAsN наблюдается резкое возрастание пороговых токов лазеров и падение эффективности излучения.

### ***3.1. Выращивание твердых растворов InGaAsN.***

Рост всех твердых растворов InGaAsN и гетероструктур в системе с малым содержанием азота проводился молекулярно – пучковой эпитаксией на установках ЕП-1203, с ЭЦР- источником плазмы азота ASTeX (2.45 ГГц) с подавленным выходом ионов или с ВЧ - плазменным источником EPI UNI-Bulb RF Plasma Source (13.56 МГц). Оптический эмиссионный спектр такого источника практически не отличался от ВЧ-ЕКМ (Рис.2.3), только с сильно подавленной ионной серией. Установка была оснащена турбомолекулярным насосом Leybold-Heraeus со скоростью откачки 560 л/с. Температуры подложки при росте азотсодержащих слоев находились в области 350-370<sup>0</sup>С. Остальная часть структур выращивалась при 500-600<sup>0</sup>С. Активные области структур осаждались в середину волноводного слоя GaAs, ограниченного со стороны подложки и поверхности барьерами, как правило, состава Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As. После роста верхнего слоя проводился отжиг структуры в потоке мышьяка при температуре ~700<sup>0</sup>С для выравнивания концентрации азота в слоях. Планарность и качество слоев во время роста контролировалось системой ДБЭ. Температура подложки контролировалась инфракрасным пирометром IRCON. Схема установки соответствовала приводимой ранее (см. раздел 2.1). Первые слои нитридного соединения с малым содержанием азота GaAsN и InGaAsN были выращены нами на подложках GaAs с источником ASTeX в 1998 г [10\*]. Выращивались слои GaAsN толщиной 200 нм и квантовые ямы (КЯ) InGaAsN в GaAs. Скорости роста GaAs калибровались по осцилляциям интенсивности основного рефлекса дифракции отраженных быстрых электронов (ДБЭ), и составляли 0.5-1.0 мкм/час, а InAs – по возникновению характерной точечной картины перехода к островковому росту по механизму Странски – Крастанова, - образованию квантовых точек (КТ) на поверхности

арсенида галлия. Рост, как правило, проходил в слегка As-обогащенных условиях при потоке мышьяка в два раза превышающем значение, необходимое для поддержания ДБЭ картины (2x4) при росте GaAs. Люминесценция возбуждалась аргоновым лазером с длиной волны 514.5 нм мощностью 0.4 Вт и регистрировалась германиевым фотодиодом.

Использование при росте относительно высоких СВЧ (2.45 ГГц) мощностей разряда (~150 Вт) позволяло внедрять до 12 % азота в растущий слой при наших скоростях роста, но картина ДБЭ показывала переход к поверхности, шероховатой на микроуровне (точки, расположенные на основных рефлексах). При закрытии заслонок источников элементов третьей группы наблюдался переход от картины ДБЭ поверхностной реконструкции (x4) к картине (x3), что соответствует образованию поверхностного слоя с повышенным содержанием азота (азот – обогащенные условия роста). При снижении СВЧ мощности до 25 Вт и скорости роста 0.7 мкм/ч картина ДБЭ соответствовала реконструкции (x4) и концентрация азота в слоях уменьшалась до 2%. Здесь уже при закрытии элементов 3-й группы картина ДБЭ не изменялась. Было обнаружено, что уменьшение скорости роста с 0.7 до 0.4 мкм/ч (P=25 Вт) приводит к увеличению содержания азота в два раза – до 4% при неизменном потоке мышьяка. Это указывало на существенно различные механизмы встраивания атомов N и As в эпитаксиальные слои GaAsN. Наибольшая длина волны ФЛ, которую удалось достичь при комнатной температуре в слоях толщиной 0.2 мкм составляла 1.12 мкм [10\*].

Использование квантовых ям InGaAsN/GaAs позволило значительно увеличить длину волны излучения по сравнению со слоями GaAsN. Мы исследовали вклад азота и индия в длинноволновый сдвиг излучения и показали возможность его увеличения до 1.4 мкм при 300 К путем использования квантовых ям на основе TP InGaAsN. На Рис.3.1 представлены спектры ФЛ гетероструктур с квантовыми ямами: 100 Å In<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>As (кривая 1), 100 Å In<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>As<sub>0.98</sub>N<sub>0.02</sub> (2) и 70 Å In<sub>0.28</sub>Ga<sub>0.72</sub>As<sub>0.97</sub>N<sub>0.03</sub> (3) при 300 и 77 К. Видно, что введение 2% азота в TP In<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>As (кривая 2) позволяет увеличить длину волны

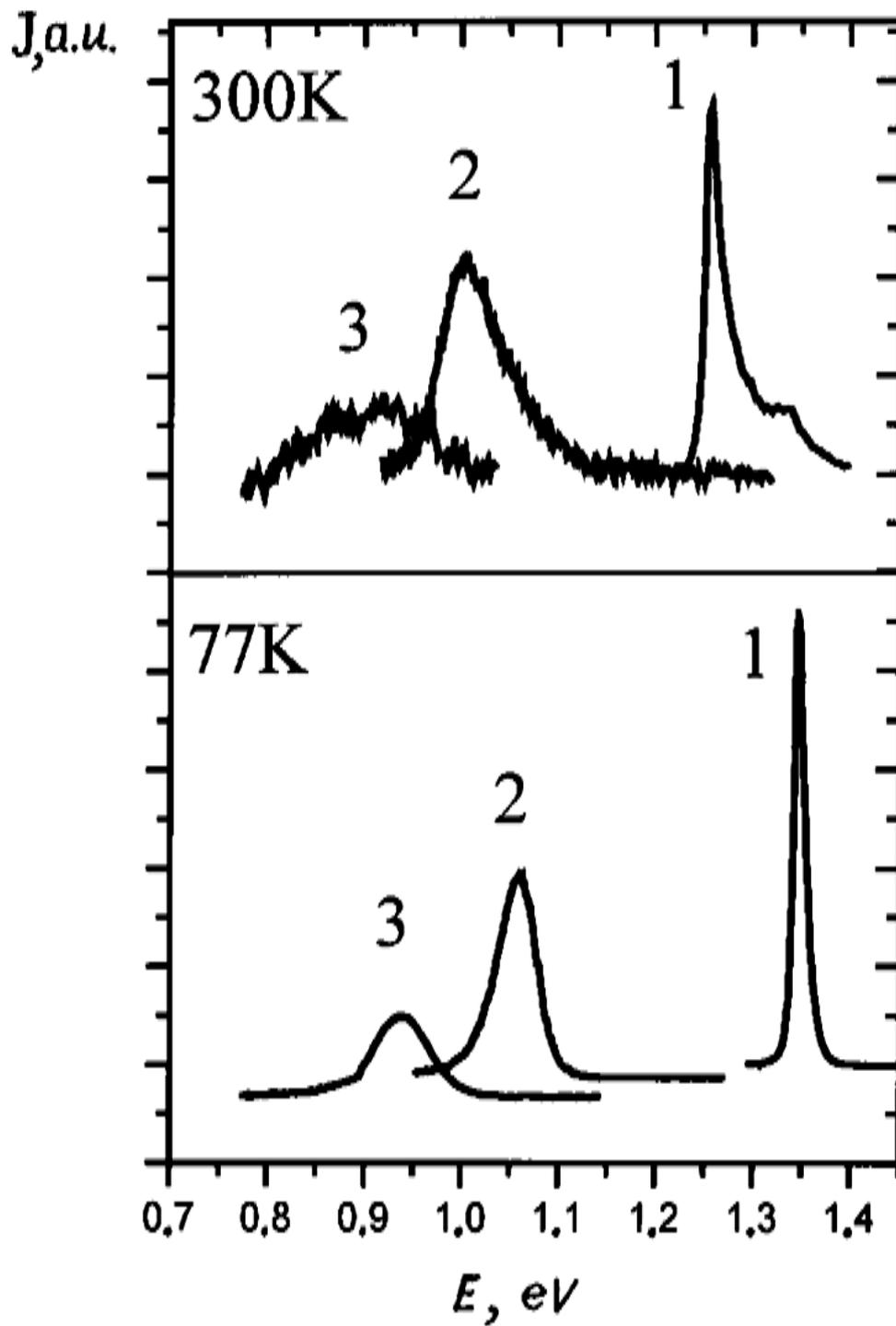
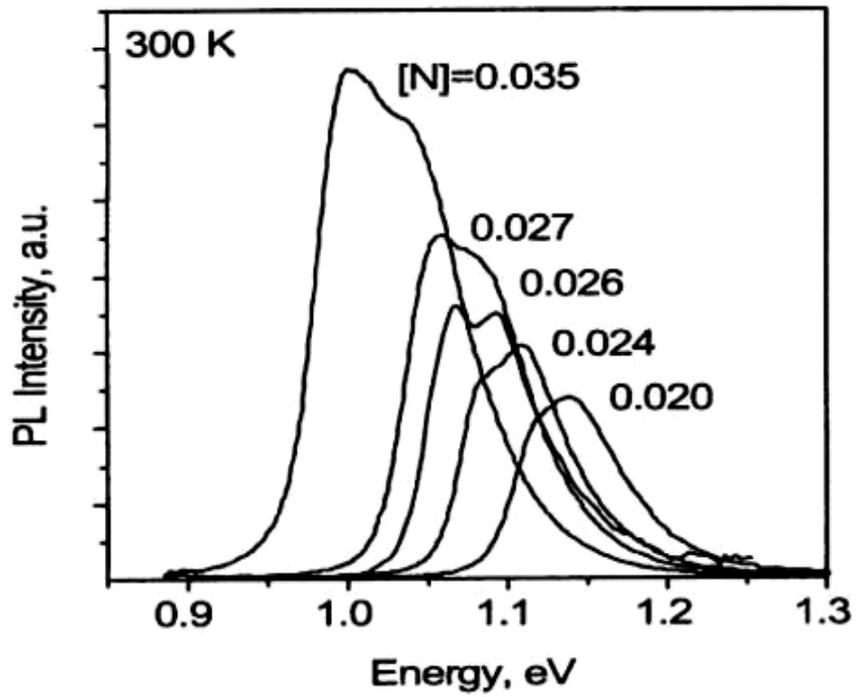


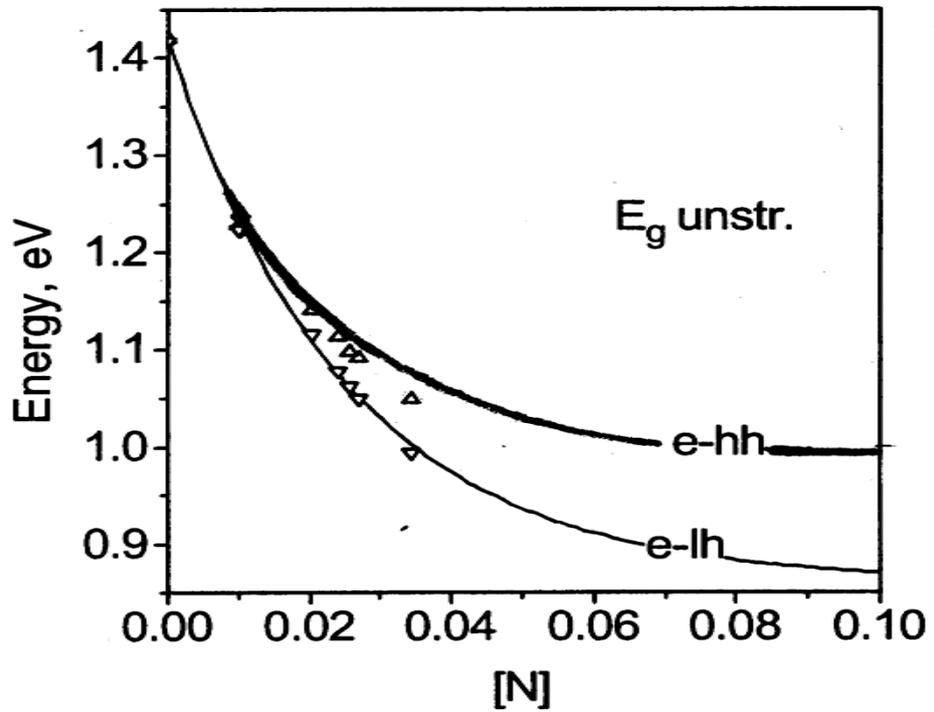
Рис.3.1. Спектры ФЛ квантовых ям  $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}$  при 300 и 77 К. 1)  $y=0.20$ ,  $x=0$ , 10 нм, 2)  $y=0.20$ ,  $x=0.02$ , 10 нм, 3)  $y=0.28$ ,  $x=0.03$ , 7 нм [10\*].

излучения КЯ на 286 мэВ (77 К) и 257 мэВ (300 К). Большая полуширина пиков четверных ТР и более слабая зависимость положения пиков от температуры обусловлены наличием состояний, связанных с локальными неоднородностями в ТР InGaAsN. Одновременное увеличение содержания индия и азота в ТР позволяет еще больше сдвинуть излучение в длинноволновую сторону (кривая 3) и зарегистрировать сигнал на 1.4 мкм при 300 К. Интенсивность ФЛ структур с КЯ убывает с ростом концентрации азота и заметно уступала структурам InGaAs. В то же время относительно высокая интенсивность ФЛ толстого ТР GaAsN с содержанием азота 2%, а также рентгеновские измерения свидетельствовали о достаточном его структурном совершенстве. [10\*].

Использование источника EPI UNI-Bulb давало лучшие результаты. На Рис.3.2,а) представлены спектры ФЛ упругонапряженных слоев GaAsN толщиной 0.1 мкм при 300 К с разным содержанием азота (2 - 3.5%). В отличие от обычного поведения на данном диапазоне (2 – 3.5%) наблюдалось увеличение интенсивности сигнала ФЛ. Как видно из рисунка, каждый пик состоит из двух с увеличивающимся расстоянием по мере увеличения содержания азота. При 300 К это расщепление ясно видно выше 1.5% азота, при меньших концентрациях оно не различимо из-за уширения линии ФЛ [31\*]. Хорошо известно, что внедрение азота приводит к неоднородному уширению линии ФЛ, благодаря флуктуациям состава. При меньших концентрациях азота менее интенсивен низкоэнергетичный пик. При возрастании концентрации азота низкоэнергетичный пик становится доминирующим. Расчет энергетического положения этих пиков показан на Рис.3.2,б). Разделение пиков нарастает с концентрацией азота, т.е, с увеличением упругого напряжения слоя GaAsN на GaAs. Положение пиков описывается зависимостями:  $E_{e-hh} = 0.99 + 0.43 \exp(-x/1.87)$ , и  $E_{e-lh} = 0.86 + 0.56 \exp(-x/2.51)$ . Обе функции ограничены энергиями 0.99 и 0.86 эВ для высоко- и низкоэнергетического переходов [31\*].



a)



b)

Рис.3.2. а)- спектры ФЛ слоев GaAsN толщиной 0.1 мкм при 300К), и б)- расчетная энергия переходов электрон – легкая дырка ( $e-lh$ ) и электрон-тяжелая дырка ( $e-hh$ ) в слоях GaAsN<sub>x</sub> на GaAs (точки – эксперимент) в зависимости от концентрации азота [31\*].

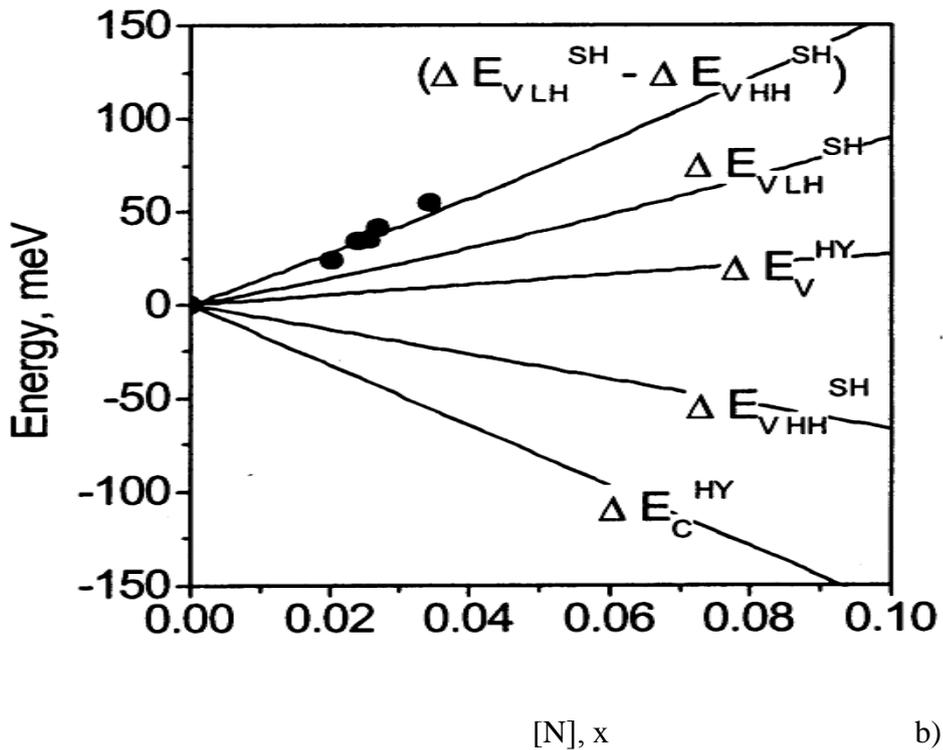
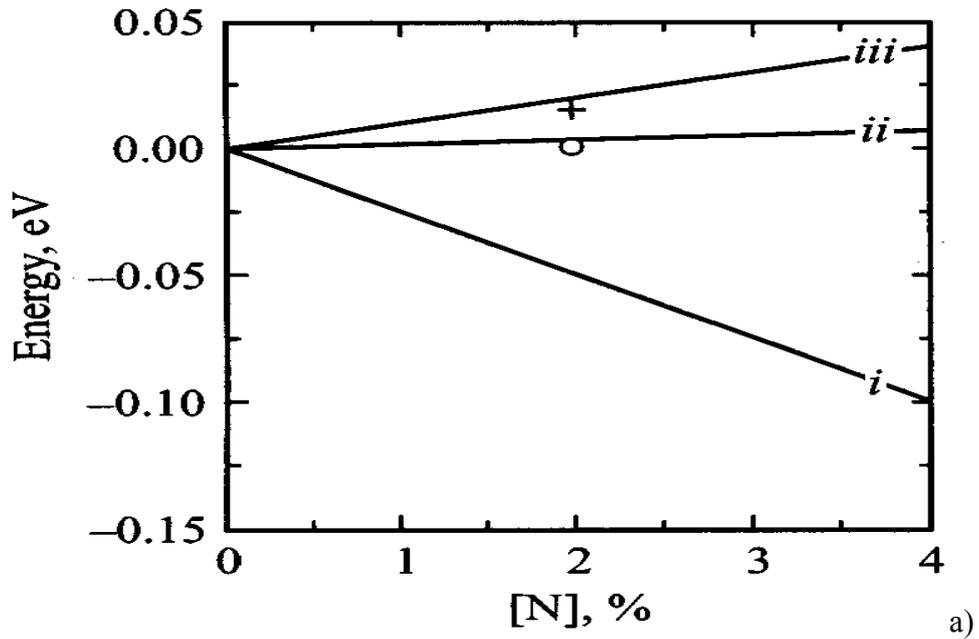


Рис.3.3. Расчетные сдвиги энергии GaAsN<sub>x</sub> в  $\Gamma$ -точке зоны Бриллюэна от концентрации азота по моделям: а) валентной зоны ( $E_V$ ): *i*- диэлектрической модели, *ii*- модели сильной связи, *iii*- расчет согласно (LDA calculation) (+упругонапряженный, 0-ненапряженный) [30\*], б)- сдвиги валентной ( $E_V$ ) и зоны проводимости ( $E_C$ ) GaAsN (LH- легкие дырки, HH- тяжелые дырки, точки – разница положения пиков ФЛ на Рис.3.2,а)) [30\*,31\*].

На Рис.3.3, а) показано положение края валентной зоны от концентрации азота согласно различным моделям (подпись к Рис.3.3) и экспериментальные точки для 2% азота для упруго напряженного слоя GaAsN (+) и ненапряженного слоя (0). На Рис.3.3, б) показаны результаты расчета для изменения с концентрацией азота энергии дна зоны проводимости ( $\Delta E_c^{HY}$ ), валентной зоны ( $\Delta E_v^{HY}$ ), подзон легких ( $\Delta E_{LH}^{SH}$ ) и тяжелых дырок ( $\Delta E_{HH}^{SH}$ ) под действием гидростатической (HY) и сдвиговой (Shear-SH) компонент упругих напряжений и расщепление между подзонами легких и тяжелых дырок ( $\Delta E_{LH}^{SH} - \Delta E_{HH}^{SH}$ ) в слоях. Хорошее соответствие теоретических и экспериментальных данных позволяет сделать вывод о том, что наблюдаемые в ФЛ пики соответствуют переходам с участием легких и тяжелых дырок в GaAsN при комнатной температуре [31\*].

Оставались неясными многие фундаментальные вопросы свойств материала, в частности, вопрос о взаимном расположении краев зон в гетеропереходах GaAs/GaAsN и InGaAs/GaAsN. Очевидно, что такая информация очень важна при использовании таких структур в области длин волн, используемых в работе оптоэлектронных устройств. Существуют различные теоретические модели, описывающие поведение края валентной зоны соединений GaAsN [30\*-31\*].

Нами была исследована зонная диаграмма гетероперехода GaAs/GaAsN с помощью ФЛ, снятой при 300, 77 и 18 К для последовательности слоев. На Рис.3.4 а) показана схема гетероструктуры GaAs/GaAs<sub>0.98</sub>N<sub>0.02</sub>/In<sub>0.45</sub>Ga<sub>0.55</sub>As/GaAs с толщинами 20 нм (GaAsN) и 1.8 нм (InGaAs), а на Рис.3.4, б) – GaAs/GaAs<sub>0.98</sub>N<sub>0.02</sub>/In<sub>0.64</sub>Ga<sub>0.36</sub>As/GaAs с толщинами 20 нм (GaAsN) и 1.4 нм (InGaAs). Толщины слоев не превышали критические.  $E_{le}$ ,  $E_{hl}$  – уровни размерного квантования электронов и дырок. Отщепленный уровень  $E_{hh}$  – энергия тяжелых дырок. Положение края валентной зоны напряженного GaAsN определяется значением энергии легких дырок [30\*]. ФЛ возбуждалась аргоновым лазером с длиной волны 514 нм с плотностью возбуждения 100 Вт/см<sup>2</sup>. Спектры ФЛ гетероструктуры а) показаны на Рис.3.5. При комнатной температуре в спектре доминирует пик A1, соответствующий

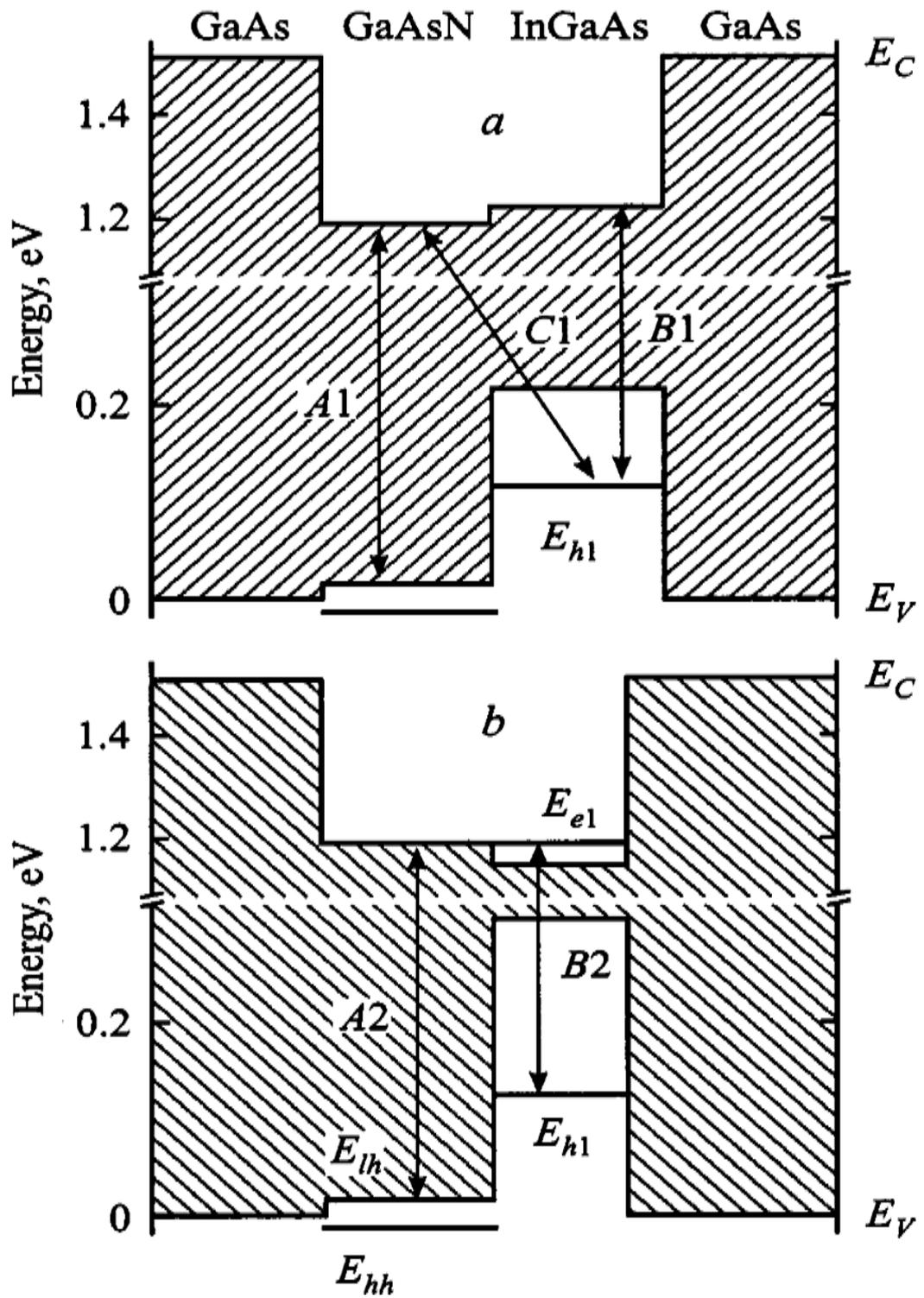


Рис.3.4. Энергетическая зонная диаграмма гетероструктур GaAs/GaAsN/InGaAs [31\*,12K].

переходам между валентной зоной и зоной проводимости слоя GaAsN. Это соответствие устанавливалось изучением спектров слоев GaAsN толщиной 200 нм, выращенных на GaAs. Наблюдается также пик В1, проявляющийся в виде плеча на низкоэнергетическом краю спектра, очевидно соответствующий излучению из InGaAs.

При 77 К в спектре доминирует пик В1, который мы связывали с излучением из InGaAs. Таким образом, с понижением температуры отмечается сдвиг максимума спектра ФЛ в сторону меньших энергий в противоположность обычному поведению ФЛ, обусловленному увеличением ширины запрещенной зоны с понижением температуры. При 18 К в спектрах ФЛ наблюдалось два пика (Рис.3.5, b): пик В1, соответствующий излучению из InGaAs, и пик С1 с более низкой энергией. Разница энергии между В1 и С1 составляла ~34 мэВ. При увеличении плотности возбуждения при 18 К (волнистая кривая) спектр ФЛ уширялся, максимум сдвигался в область более высоких энергий. На высокоэнергетичном краю появлялось плечо, по энергии соответствующее излучению из слоя GaAsN. Таким образом, при криогенных температурах наблюдается излучательная рекомбинация носителей, локализованных в слое InGaAs, а также излучательные переходы с энергией, меньшей, чем в слое InGaAs. При 300 К носители делокализуются из слоя InGaAs и преимущественно рекомбинируют в слое GaAsN. Спектры ФЛ структуры b) Рис.3.4 показаны на Рис.3.6. При комнатной температуре в спектре отчетливо наблюдаются два пика сравнимой интенсивности. Более яркий пик А2 соответствует излучению слоя GaAsN, пик В2 мы приписываем излучению связанному со слоем InGaAs. При 77 К наблюдается один симметричный пик В2, который соответствует слою InGaAs. При понижении температуры до 18 К также наблюдается один симметричный пик В2 – переходы в слое InGaAs. При существенном увеличении плотности возбуждения при 18 К на высокоэнергетичном краю спектра ФЛ наблюдается плечо А2, соответствующее излучению слоя GaAsN. Других модификаций спектра кроме закономерного сдвига максимума ФЛ в сторону больших энергий при этом не наблюдалось.

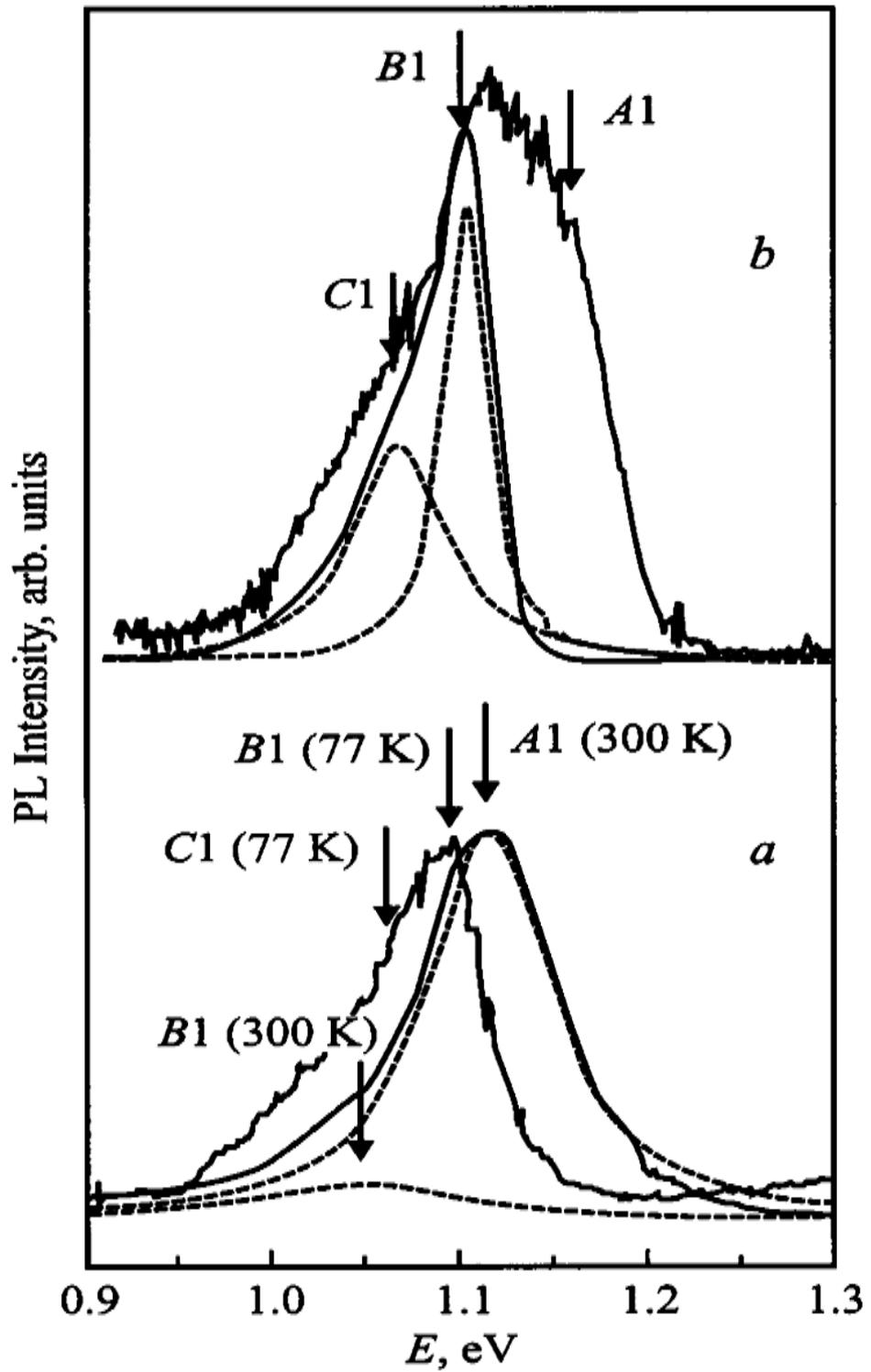


Рис.3.5. Спектры ФЛ гетероструктуры а) на Рис.3.4: GaAs/GaAs<sub>0.98</sub>N<sub>0.02</sub>/In<sub>0.45</sub>Ga<sub>0.55</sub>As/GaAs. Температура 300 и 77 К (а) и 18 К (b). Пунктир – разложение спектра ФЛ на составляющие пики [30\*].

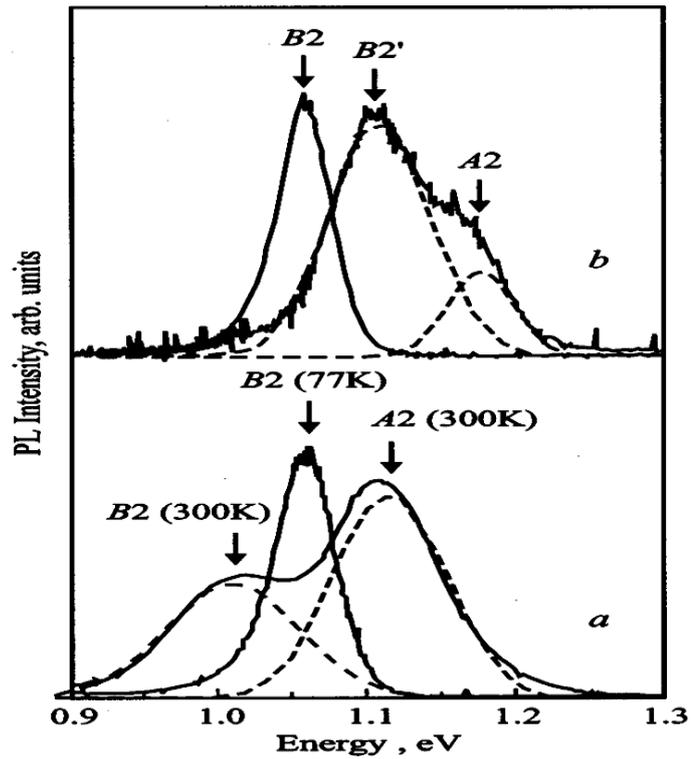


Рис.3.6. Спектры ФЛ гетероструктуры b) на Рис.3.4: GaAs/GaAs<sub>0.98</sub>N<sub>0.02</sub>/In<sub>0.64</sub>Ga<sub>0.36</sub>As/GaAs. Температуры 300 и 77 К (a), и 18 К (b). Пунктиром показано разложение спектра ФЛ на составляющие пики [30\*, 12К].

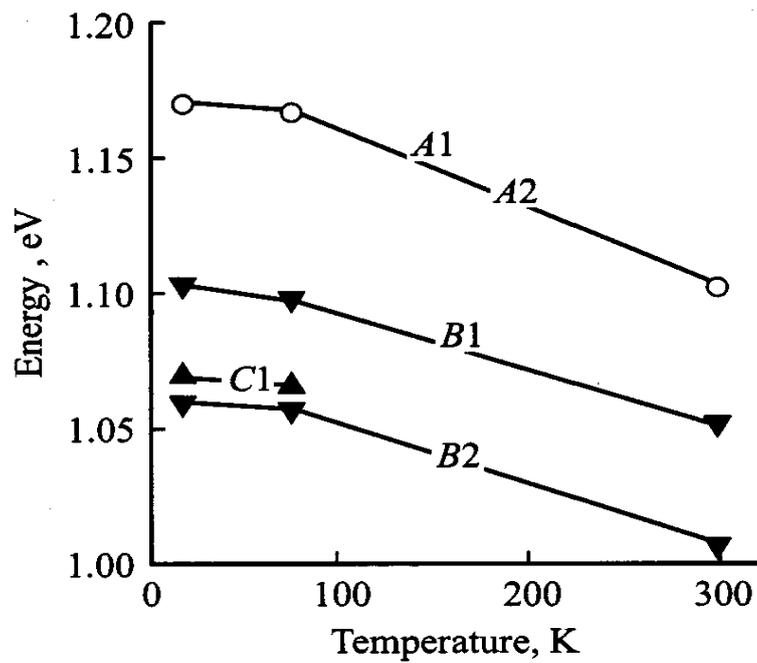


Рис.3.7. Температурные зависимости энергии излучательных переходов ГС а) и б) [31\*].

Таким образом, при криогенных температурах носители заряда полностью локализованы в слое с меньшей запрещенной зоной InGaAs. При 300 К температурное размытие уровни Ферми приводит к заселению состояний в слое GaAsN. Существенное различие между спектрами ФЛ двух гетероструктур состоит в том, что пик с энергией, меньшей, чем возможная энергия пространственно прямых переходов составляющих слоев, наблюдается только в гетероструктуре а) Рис.3.4. Единственное существенно отличие исследуемых ГС – это состав слоя InGaAs. В одном случае содержание In было 45%, во втором – 64%. Температурная зависимость энергетического положения пиков, составляющих спектры ФЛ, приведена на Рис.3.7. A1 и A2 – пространственно прямые переходы между валентной зоной и зоной проводимости слоя GaAsN в ГС а) и б) соответственно. B1 – пространственно прямые переходы между дырками, локализованными на уровне размерного квантования слоя InGaAs, и электронами, локализованными в зоне проводимости слоя InGaAs гетероструктуры а), B2 – пространственно прямые переходы между дырками и электронами, локализованными на уровнях размерного квантования слоя InGaAs, гетероструктуры б), C1 – пространственно непрямые переходы между дырками, локализованными на уровне размерного квантования в слое InGaAs, и электронами, локализованными в зоне проводимости слоя GaAsN, гетероструктура а). После детального анализа спектров и разделения их на составляющие наблюдается закономерное поведение энергии переходов при понижении температуры, что соответствует увеличению запрещенных зон составляющих соединений.

Зонная диаграмма (Рис.3.4) отражает ситуацию, которая имеет место при 18 К. В качестве основы бралась ширина запрещенной зоны GaAs 1.514 эВ. Энергии излучательных переходов сведены в Табл.3.1.1. Ширины запрещенных зон соединений InGaAs были определены как 1.008 и 0.838 эВ для концентраций индия 45% и 64%. Разрывы зон проводимости гетероперехода InGaAs/GaAs установлены как 58.2% и 54.5% от разницы ширин запрещенных зон для соединений с 45% и 64% индия соответственно.

Таблица 3.1.1. Энергии излучательных переходов в ГС а) и б) Рис.3.4 [30\*].

Температура наблюдения, К	<i>A1</i> , эВ	<i>B1</i> , эВ	<i>C1</i> , эВ	<i>A2</i> , эВ	<i>B2</i> , эВ
18	1.170	1.103	1.069	1.170	1.06
77	1.167	1.098	1.066	1.167	1.057
300	1.102	1.051		1.102	1.008

Расстояние между уровнями размерного квантования для слоев InGaAs определено из спектров ФЛ. Ширина запрещенной зоны GaAsN, установленная из спектров: 1.170 эВ. Ключевым моментом диаграммы является положение края зоны проводимости GaAsN. Для гетероструктур а) Рис.3.4 это положение относительно края зоны проводимости InGaAs установлено из следующих экспериментальных фактов:

- наблюдаемая энергия перехода, идентифицируемая как переход в слое InGaAs исследуемых ГС, существенно меньше, чем в случае ГС GaAs/InGaAs/GaAs. Соответствие устанавливается, если мы наблюдаем переходы между уровнем размерного квантования для дырок и краем зоны проводимости InGaAs (B1). Мы считаем, что положение уровня размерного квантования для дырок в обоих исследованных ГС совпадает с положением уровня дырок квантовой ямы GaAs/InGaAs/GaAs в силу незначительного изменения высоты потенциального барьера при замене с одной стороны слоя GaAs на слой GaAsN;

- наиболее вероятная причина низкоэнергетического перехода, наблюдаемого при криогенных температурах, с энергией, меньшей, чем ширина запрещенной зоны GaAsN и ширина запрещенной зоны InGaAs, определяющаяся расстоянием между краем зоны проводимости и первым уровнем размерного квантования тяжелых дырок, - это пространственно не прямые переходы с участием электронов, локализованных в слое GaAsN, и дырок, локализованных на уровне размерного квантования в слое InGaAs;

- сдвиг максимума ФЛ в сторону больших энергий при повышении температуры до 300 К объясняется преимущественной рекомбинацией неравновесных носителей заряда через слой GaAsN вследствие существования гетероперехода 2-го рода на границе GaAsN/InGaAs в гетероструктуре а) (Рис.3.4).

Разница в энергии между пространственно прямыми переходами (B1) между уровнем размерного квантования для дырок и краем зоны проводимости в слое InGaAs и пространственно непрямыми переходами между уровнем размерного квантования для дырок в слое InGaAs и краем зоны проводимости в слое GaAsN составляет 34 мэВ и определяет взаиморасположение краев зоны проводимости обоих соединений. Вычитанием энергии ширины запрещенной зоны соединения из энергии положения края зоны проводимости определяется положение края валентной зоны соединения GaAsN. Для ГС b) концентрация индия в слое InGaAs была увеличена до 64%, что привело к уменьшению запрещенной зоны и понижению края зоны проводимости. Это, в свою очередь, привело к изменению типа гетероперехода на границе раздела GaAsN/InGaAs. Гетероструктура b) имеет ГП 1-го рода со слабой энергией локализации электронов в области квантовой ямы InGaAs. Это приводит к отчетливому проявлению пиков В2 в спектре ФЛ, зарегистрированных при комнатной температуре (Рис.3.6). Для гетероструктур b) переходы с наименьшей энергией – это пространственно прямые переходы между уровнями размерного квантования квантовой ямы InGaAs. Положение уровня размерного квантования для электронов совпадает во втором случае с краем зоны проводимости слоя GaAsN в силу малой глубины и ширины образующейся квантовой ямы. Уровень размерного квантования для дырок такой же, как и в первом случае.

При криогенных температурах, когда отсутствует температурное размытие уровня Ферми, все носители локализованы в области квантовой ямы InGaAs, спектр ФЛ имеет симметричную форму (Рис.3.6). Особенности спектра, указывающие на существование пространственно непрямых переходов, отсутствуют.

Только совокупность экспериментальных фактов, наблюдаемых при исследовании ГС а) и б) приводит к построению зонных диаграмм, представленных на Рис.3.4. Четкое соответствие между энергией переходов и взаимным расположением краев зон соединений наблюдается только при значениях разрывов зон проводимости

гетероперехода InGaAs/GaAs, указанных выше, что является вторым ключевым моментом построения диаграммы.

Таким образом, сопоставление экспериментальных спектров ФЛ с известными значениями параметров зонной диаграммы соединений (In,Ga)As позволило оценить взаимное расположение краев энергетических зон в гетероструктурах GaAs/GaAsN и InGaAs/GaAsN. Показано, что ГП GaAs/GaAsN является гетеропереходом первого рода, а ГП In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As/GaAsN может быть переходом 1-го и 2-го рода в зависимости от состава по индию, *x*. Экспериментально определено, что край валентной зоны соединения GaAs<sub>0.98</sub>N<sub>0.02</sub>, выращенного на GaAs, расположен на 15±5 мэВ выше края валентной зоны GaAs (Рис.3.3, а). При отсутствии механических напряжений разница в положении краев валентных зон GaAs и ненапряженного GaAs<sub>0.98</sub>N<sub>0.02</sub> близка к нулю (0 ±5 мэВ) [31\*, 12К].

Недавно были проведены исследования ГС In<sub>0.23</sub>Ga<sub>0.77</sub>As/GaAs<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> с помощью спектроскопии с временным разрешением [75]. Так как пространственное перекрытие волновых функций электронов и дырок в случае гетероперехода 1-го рода больше, чем в случае ГП 2-го рода, время затухания ФЛ должно быть меньше в случае ГП 1 рода, чем в случае ГП 2 рода. В результате исследований авторы работы показали, что тип такого перехода зависит от концентрации азота: для структур с содержанием азота 0.48% и 0.72% - 1-го рода, а для 1.25% и 2.2% - уже 2-го рода, что согласуется с нашими результатами для 2%. Эти же заключения были подтверждены и более поздними работами [76].

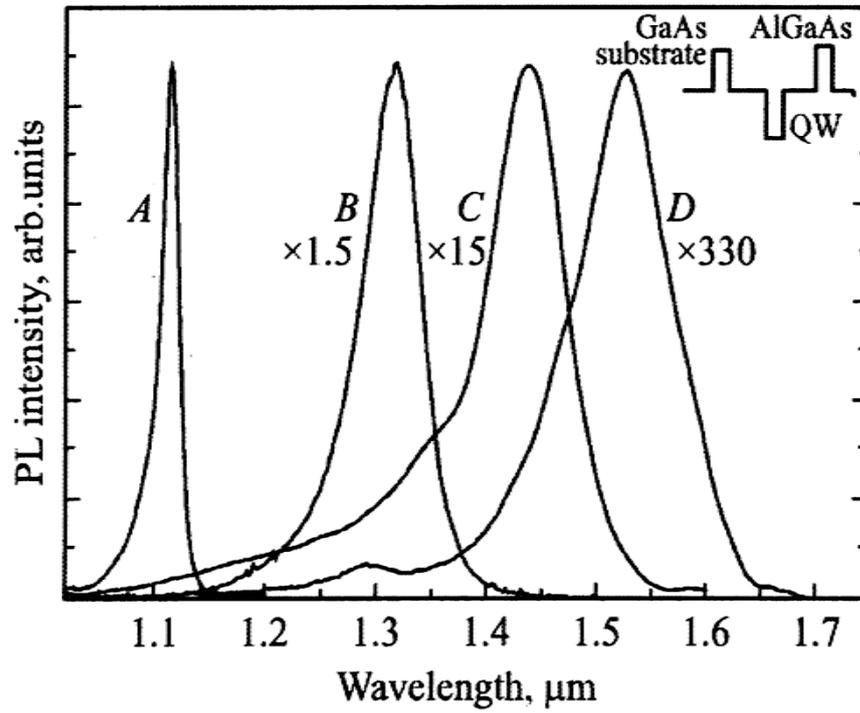
### ***3.2. Напряженно - компенсированные сверхрешетки (НКСП).***

Как известно, использование повышенных концентраций азота (≥3%) в InGaAsN, необходимых для увеличения длин волн излучения в телекоммуникационном диапазоне (от 1.33 до 1.55 мкм), приводит к ухудшению излучающих свойств таких соединений за счет образования неоднородностей по индию и азоту [39\*]. Для увеличения эффективности излучения предлагались различные методы с использованием дополнительных слоев (In)GaAsN [77], в которые помещается активная область лазера на

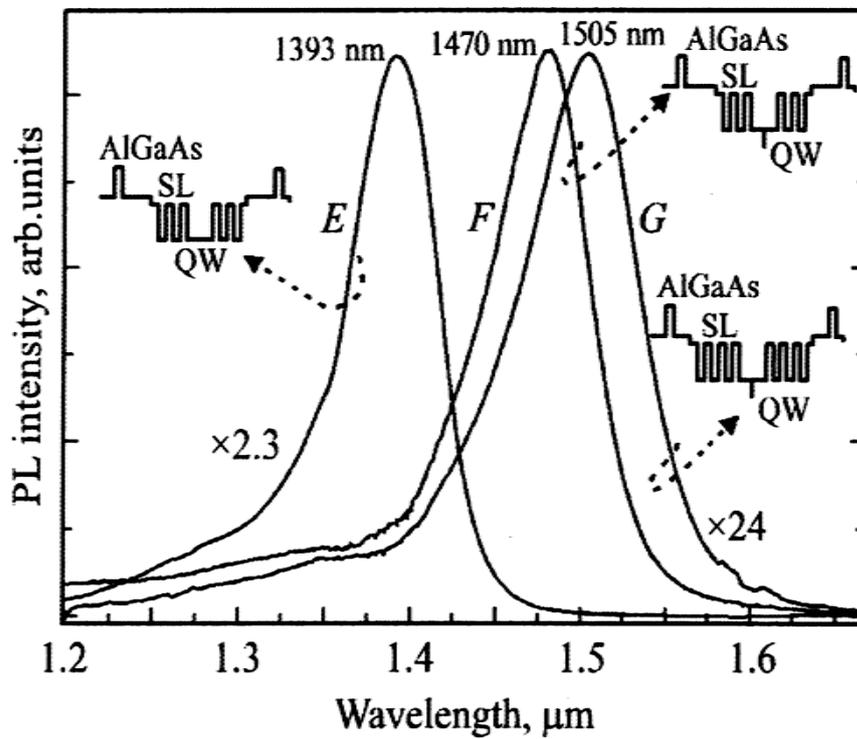
основе таких соединений. Увеличение концентрации N приводит и к такому нежелательному эффекту, как усиление сегрегации индия [78], поэтому в приборных структурах желательное возможное снижение концентрации азота при сохранении нужной длины волны [40\*]. Нами была предложена оригинальная методика изменения длины волны в области от 1.2 мкм до 1.8 мкм без ухудшения излучательных свойств с использованием напряженно - компенсированных сверхрешеток (НКСП) [2П].

Нами исследовались образцы с одиночными квантовыми ямами (КЯ) толщиной 6.2 нм в 200 нм GaAs (GaAs/InGaAsN/GaAs), окруженными барьерами  $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$  для ограничения ухода носителей, и различного состава по азоту, необходимого для изменения длины волны до ~1.5 мкм: А)  $In_{0.38}Ga_{0.62}As$  ( $\lambda \sim 1.1$  мкм), В)  $In_{0.38}GaAsN_{0.026}$  (~1.3 мкм), С)  $In_{0.38}GaAsN_{0.035}$  (~1.45 мкм) и D)  $In_{0.41}GaAsN_{0.05}$  (~1.55 мкм) (Рис.3.8, а). Для сравнения были выращены похожие структуры с ямами (В), окруженными короткопериодными НКСП GaAsN/InGaAsN (Е, F, G и вставки на Рис. 3.8, b). В структуре Е толщина ямы  $In_{0.38}GaAsN_{0.026}$  (состав ямы В) составляла также 6.2 нм, и окружена она была сверхрешеткой  $GaAsN_{0.04}/In_{0.38}GaAsN_{0.026}$  (1.3 нм/1.0 нм), состоящей из трех слоев GaAsN и двух InGaAsN с каждой стороны, что приводило к сдвигу излучения в длинноволновую сторону с 1.3 мкм (структура В) на ~ 1.4 мкм без ухудшения интенсивности по сравнению со структурой В. Следующие структуры (F и G) содержали монослойные вставки InAs в квантовой яме  $In_{0.38}GaAsN_{0.023}$  (с меньшим N).

В структурах F и G в центральную яму  $In_{0.38}GaAsN_{0.023}$  в центре добавлялась монослойная вставка InAs, и общая толщина ее становилась равной 6.8 нм (критическая толщины  $\leq 7$  нм). С двух сторон она также окружалась НКСП  $GaAsN_{0.04}/In_{0.38}GaAsN_{0.026}$  с толщинами слоев 1.3 и 1.0 нм, как и в структуре Е. Структура G отличалась только добавлением еще одной пары слоев  $GaAsN_{0.04}/In_{0.38}GaAsN_{0.026}$  в НКСП. Добавление таких вставок увеличивало длину волны без увеличения средней концентрации азота в активной



a)



b)

Рис.3.8. Спектры ФЛ при комнатной температуре и схемы структур (вставки) [37\*]  
(кратность интенсивности обозначена относительно структуры А).

области структуры и без образования кластеров индия, сохраняя хорошие люминесцентные свойства [40\*]. Для уменьшения вероятности возникновения кластеров и нестабильности роста, а также большего внедрения азота требовались пониженные температуры роста. В нашем случае рост азотсодержащих слоев проходил при 350<sup>0</sup>С. Остальные слои выращивались при 600<sup>0</sup>С.

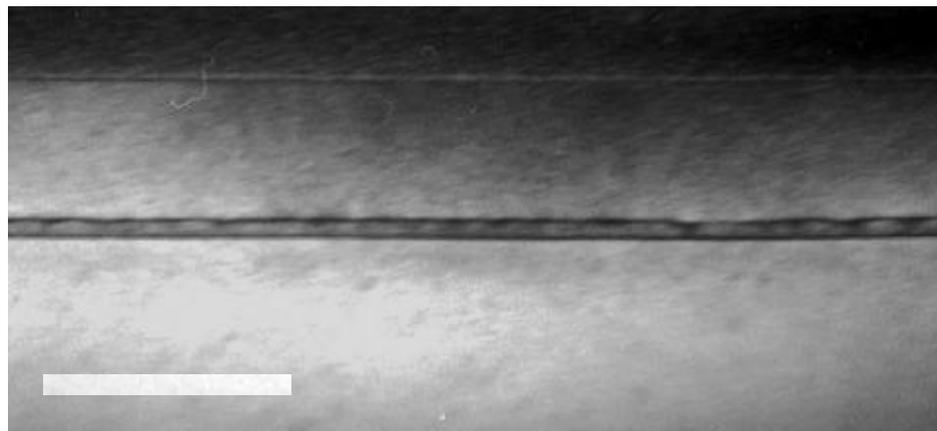
Образцы выращивались на установке МПЭ ЭП-1203 с плазменным источником Еrі UNI-bulb. Фотолюминесценция возбуждалась Ag+-лазером с длиной волны 514 нм и мощностью от 1 до 1500 Вт/см<sup>2</sup> или YAG:Nd лазером такой же мощности с длиной волны 532 нм. Низкотемпературные измерения ФЛ производились в гелиевом криостате замкнутого цикла. Для измерений возбуждения люминесценции (СВЛ) использовалось перестраиваемое возбуждение от 250 Вт галогенной вольфрамовой лампы, рассеянной через монохроматор. Сигнал регистрировался охлаждаемым Ge фотодиодом. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) проводилась на микроскопе JEM-2100F при напряжении 200 кВ.

Из Рис.3.8, а) видно, что увеличение азота с 2.6% (В) до 3.5% (С) при фиксированном индии в 38% сдвигает длину волны излучения с 1.31 до 1.43 мкм при 300 К. Дальнейшее увеличение азота до 5%, сопровождаемое увеличением индия до 41% (D), что необходимо для сохранения параметра решетки, приводит к сдвигу длины волны до 1.53 мкм (что при нагреве лазера будет давать  $\geq 1.55$  мкм). Увеличение концентрации индия и азота приводит к сильному уменьшению интенсивности и уширению линий ФЛ в структурах без НКСП (Рис.3.8,а). Полуширина (FWHM) в структуре В составляла 46 мэВ и увеличилась в структуре D до 57 мэВ. Такое поведение соответствует увеличению структурного и композиционного несовершенства в ГС. Это является результатом фазовой сепарации, высокого локального напряжения, неоднородностей на гетерогранице и 3D локализованных областей обогащенных индием и азотом [78]. Из Рис.3.8, б) видно, что длина волны сдвигается до 1.4 мкм без какого либо ухудшения интенсивности ФЛ (по

сравнению с В) только за счет изменения дизайна структур при неизменном составе активной КЯ (в структурах F и G – даже с меньшим азотом: 23% вместо 26%). Дальнейшее увеличение длины волны происходило за счет добавления монослойной вставки InAs (структура F) и увеличения количества слоев НКСП (структура G). В итоге в данном варианте дизайна была достигнута максимальная длина волны 1.51 мкм (G), причем полуширины линии ФЛ составляли 38, 34 и 41 мэВ в структурах E, F, G, соответственно [36\*] (меньше, чем в В с минимальным азотом без НКСП). Красный сдвиг длины волны сопровождался некоторым спадом интенсивности ФЛ в образцах. Однако, использование дизайна структуры G позволило достичь 1.51 мкм с сохранением яркости и полуширины ФЛ сравнимой со структурой В (одиночная яма GaAs/In<sub>0.38</sub>GaAsN<sub>0.026</sub>/GaAs), а структура F показывала яркость (на 1.47 мкм) равную яркости структуры А (на 1.1 мкм, без азота) с минимальной полушириной в 34 мэВ.

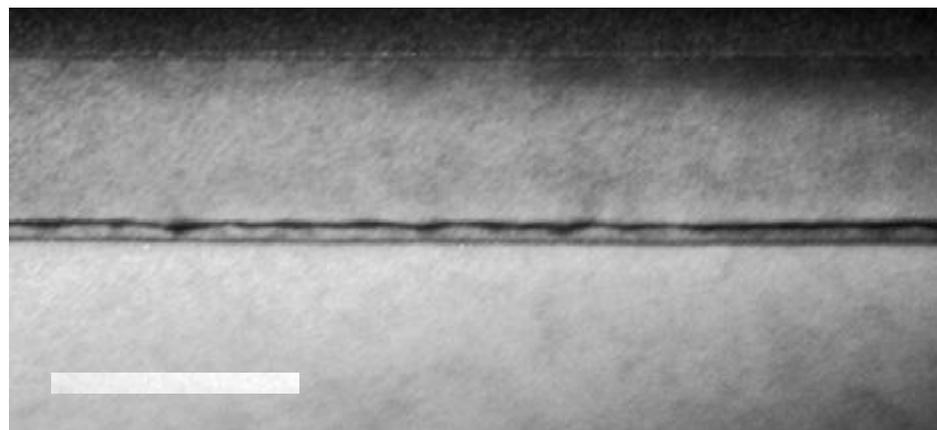
На Рис.3.9 представлена ПЭМ- фотография поперечного сечения структур В-D. Изображение получено в условиях темного поля с двумя пучками с вектором дифракции  $g=200$ , обеспечивающим сильный химический контраст для решетки цинковой обманки. Интерфейсы гетероструктур имеют волнистость, свидетельствующую о наличии поперечной вариации напряжений и состава. Амплитуда корrugации увеличивается с увеличением концентрации индия и азота. Это согласуется и с данными ФЛ. ПЭМ-изображение поперечного сечения темного поля для образцов E-G показано на Рис.3.10. (в большем масштабе структура G – на Рис.3.15). ГС показывают резкие плоские гетерограницы даже при больших концентрациях азота в отличие от структур В –D [36\*].

Никаких признаков продольного изменения состава не замечается. Также в пределах нашего разрешения ПЭМ не замечается признаков поперечных флуктуаций состава в образцах E-G. Небольшая модуляция контраста связана с присутствием вставок InAs. В образце G утолщение центральной части связано с добавлением с двух сторон еще двух пар слоев сверхрешетки GaAsN<sub>0.04</sub>/In<sub>0.38</sub>GaAsN<sub>0.026</sub>.



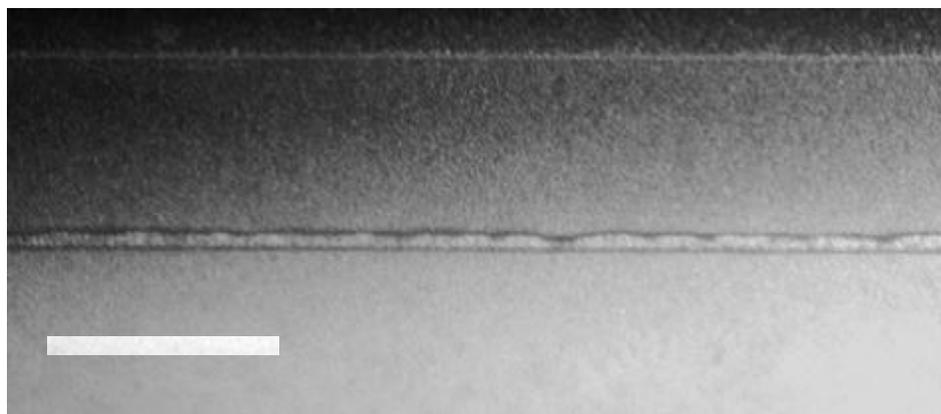
100 nm

B



100 nm

C



100 nm

D

Рис.3.9. ПЭМ – фотографии поперечного сечения структур В-С-Д [36\*].

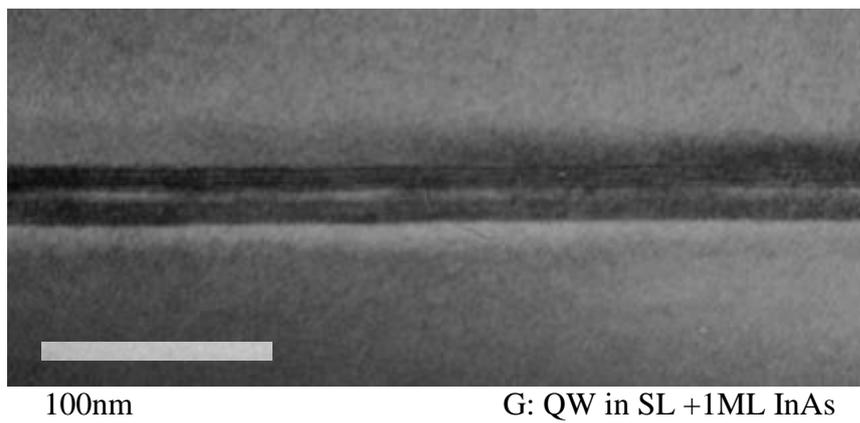
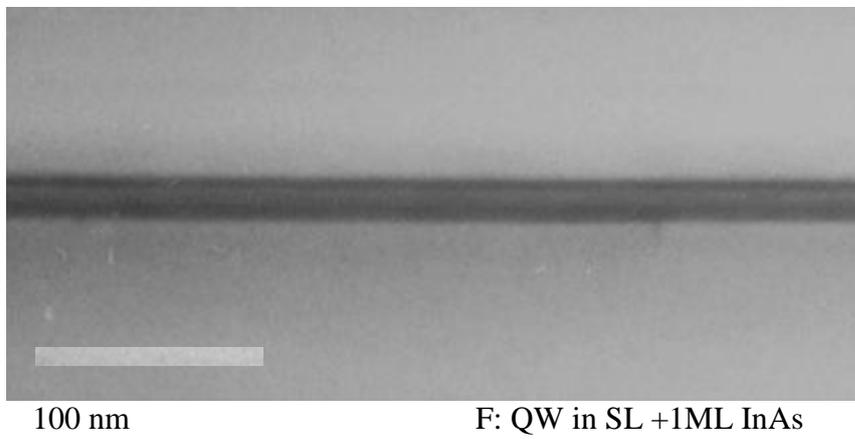
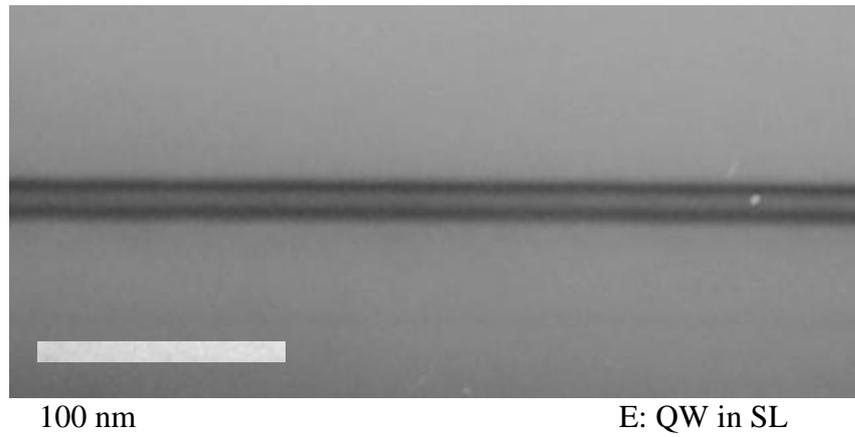


Рис.3.10. ПЭМ - фотографии поперечного сечения структур E-F-G [36\*].

На Рис.3.11,а) приведены зависимости максимумов ФЛ от мощности накачки структур А-D при 10 К. Известно, что увеличение мощности оптической накачки приводит к заполнению локализованных состояний, связанных с флуктуациями состава и толщины КЯ, а также коротковолновому сдвигу линии ФЛ. Отсутствие такого сдвига в структуре А говорит о высокой однородности КЯ  $\text{In}_{0.38}\text{Ga}_{0.62}\text{As}$ , выращенной в наших условиях. При увеличении азота сдвиг начинает возрастать (В-D) до 26 мэВ, что говорит о возрастающей неоднородности слоев, и согласуется с увеличением полуширин линий ФЛ.

В общем случае величина температурного сдвига максимума ФЛ описывается законом Варшни, когда этот сдвиг составляет  $\sim 84$  эВ при изменении температуры от 10 до 300 К (структура А). При увеличении азота (В-D) происходит уменьшение этого сдвига и изменение вида самой зависимости. С увеличением температуры происходит термический выброс носителей из локализованных состояний на свободные состояния в квантовой яме (точка перегиба  $\sim 140$  К в структурах В-D). Количественно энергию локализации носителей на флуктуациях потенциала КЯ при низких температурах можно определить из спектров возбуждения люминесценции (СВЛ). На Рис.3.12 представлены спектры ФЛ и СВЛ структур А-D при 7 К. На СВЛ КЯ наблюдаются особенности, связанные с поглощением на уровнях оптических переходов  $e1-hh1$ ,  $e1-lh1$ ,  $e2-hh2$  [37\*]. Стоксов сдвиг  $\Delta_S$  между энергией максимума ФЛ и энергией спектра возбуждения, соответствующего  $e1-hh1$ , отсутствует в структуре А, но возникает в структуре В (45 мэВ) и растет до 80 мэВ (D) с увеличением концентрации азота в КЯ.

Для подавления эффекта распада ТР от больших концентраций азота и индия было предложено использовать напряженно-компенсированные сверхрешетки (НКСП) GaAsN/InGaAsN в окружении квантовой ямы и монослойные вставки InAs в яму InGaAsN [2П]. Это позволило существенно понизить эффективную концентрацию азота и индия в активной области структуры.

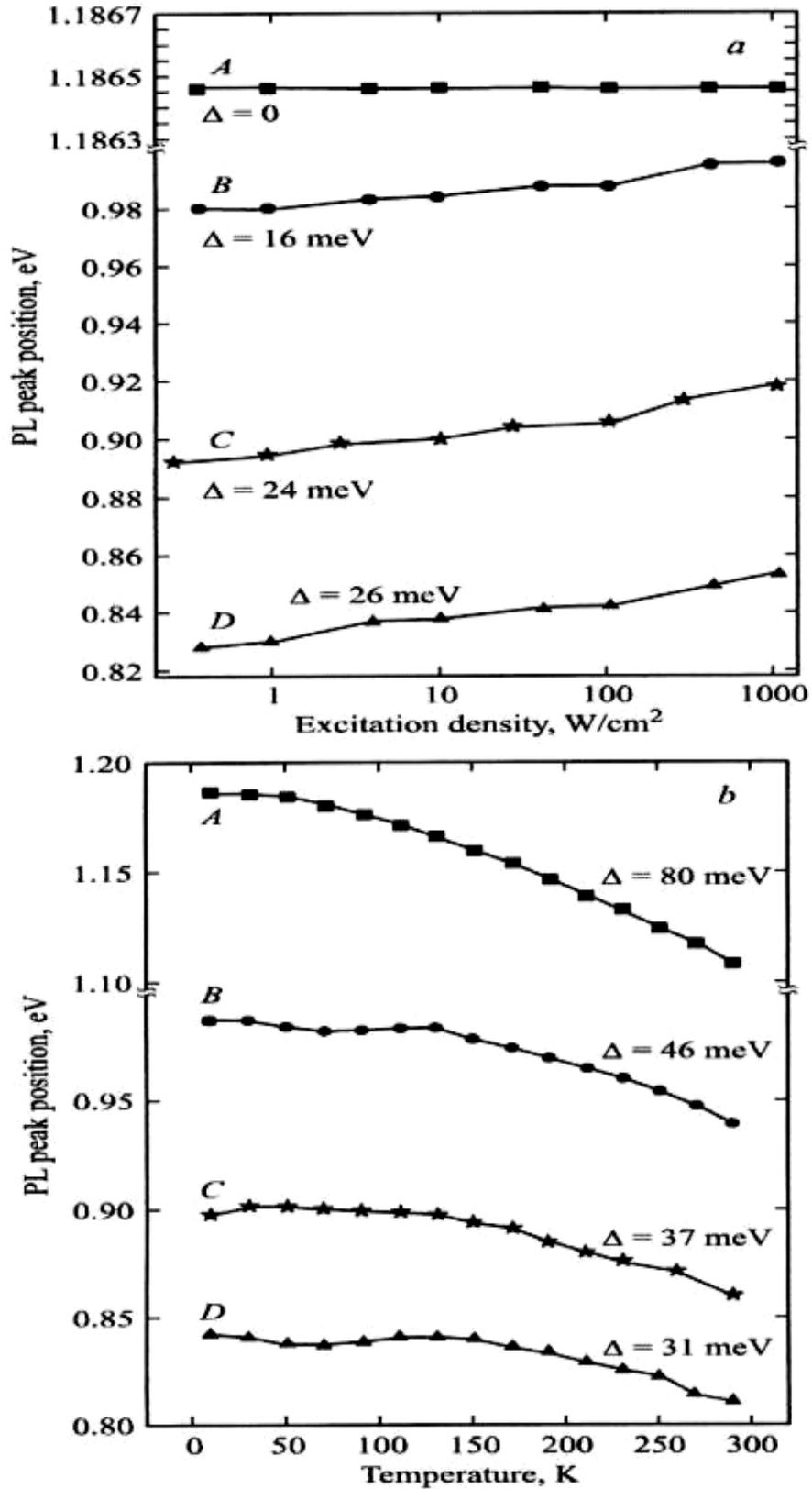


Рис.3.11. Зависимость положений пиков ФЛ структур А-Д: а)-от мощности накачки при 10 К, б)- от температуры при мощности накачки 10 Вт/см<sup>2</sup> ( $\Delta$ - сдвиг положения пика) [37\*].

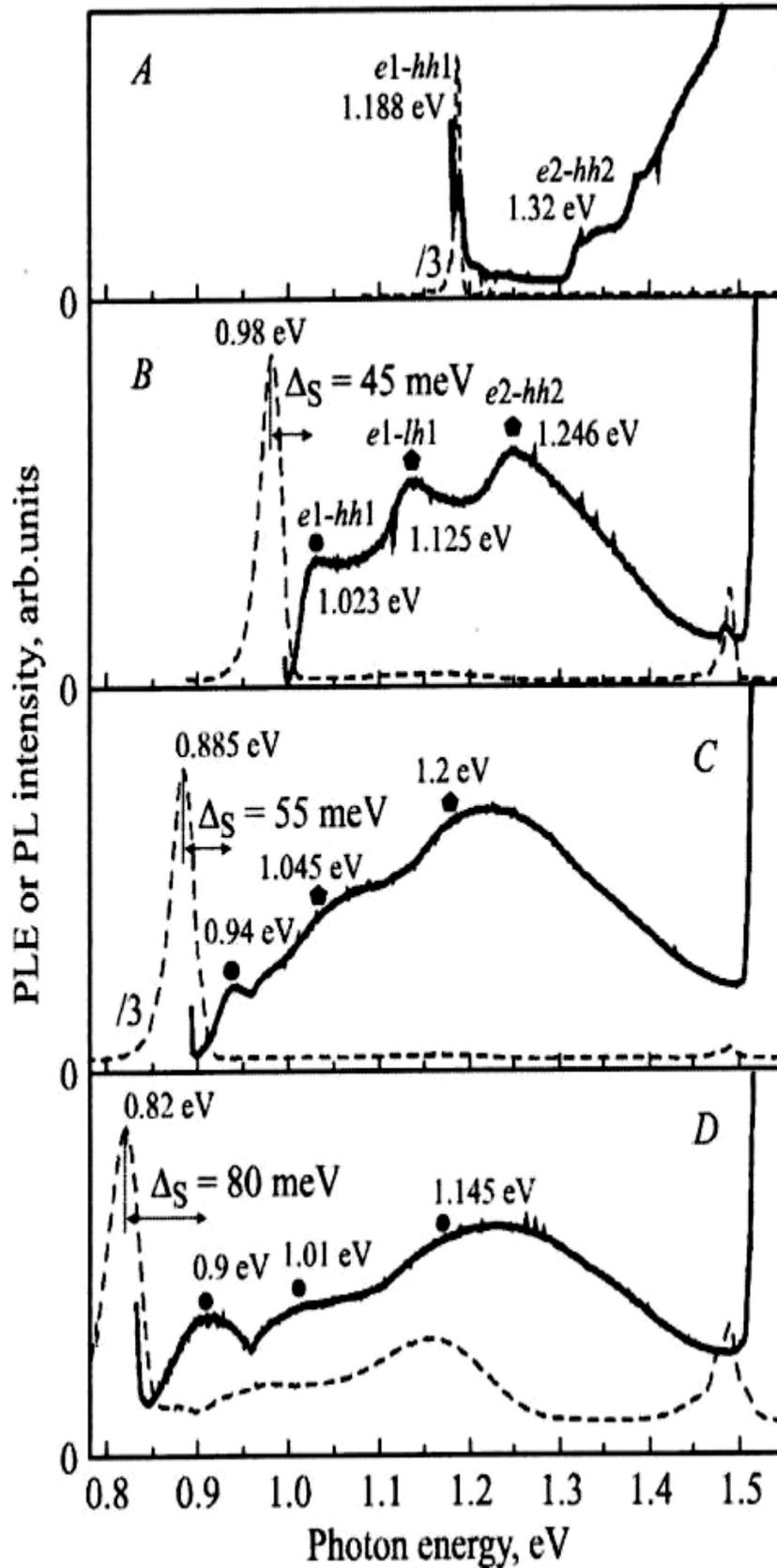


Рис.3.12. Спектры ФЛ (штриховые) и возбуждения люминесценции (СВЛ) (сплошные) для структур А-Д, измеренные при 7 К [37\*].

Структуры E, F, G отличаются от структур B, C, D только наличием окружающей НКСП и вставок InAs. Из Рис.3.8, b) видно, что длина волны сдвигается на 1.51 мкм без гигантского падения интенсивности ФЛ (в 24 раза по сравнению со структурой A без азота - Рис.3.8, b), в отличие от случая без НКСП (в 330 раз - Рис.3.8, a). Поскольку слои НКСП (ямы InGaAsN и барьеры GaAsN) уводят решетку в разные стороны, средние напряжения, вносимые в активную область, близки к нулю (но это не самоцель, не обязательно ноль напряжений даст лучший результат [38\*-43\*]).

Улучшение структурного качества в образцах E-G находит дальнейшее подтверждение в температурной зависимости поведения пика ФЛ в диапазоне 10 – 300 К, показанного на Рис.3.13. На Рис.3.13, a) приведены зависимости максимумов ФЛ от накачки при 10 К и его температурный сдвиг-b). Зависимости демонстрируют уменьшение влияния локализованных состояний в структурах с НКСП. Точка перегиба температурной зависимости находится вблизи 70 К в отличие от 140 К у структур без НКСП, величина температурного сдвига составляет 55 мэВ, что ближе к безазотной структуре A. Спектры возбуждения люминесценции при 7 К структур с НКСП показаны на Рис.3.14. Пик в области 1.3- 1.4 эВ соответствует слоям GaAsN НКСП. В спектрах СВЛ наблюдаются максимумы 1.1- 1.15 эВ, соответствующие слоям НКСП и оптическим переходам  $e1-hh1$ ,  $e1-lh1$  квантовой ямы (отмечены точками). Величины стоксова сдвига в структурах с НКСП значительно меньше, чем в структурах без них (B-D, Рис.3.12), что позволяет сделать вывод о существенном уменьшении эффектов, связанных с образованием локализованных состояний от неоднородностей ТР, возникающих при увеличении концентрации азота, необходимом для продвижения в большие длины волн - до 1.55 мкм.

Температурная зависимость сдвига пика ФЛ снималась при малой мощности возбуждения (10 Вт/см<sup>2</sup>), т.к. при высокой мощности может произойти заполнение локализованных состояний и стать доминирующим излучение относящееся к свободным

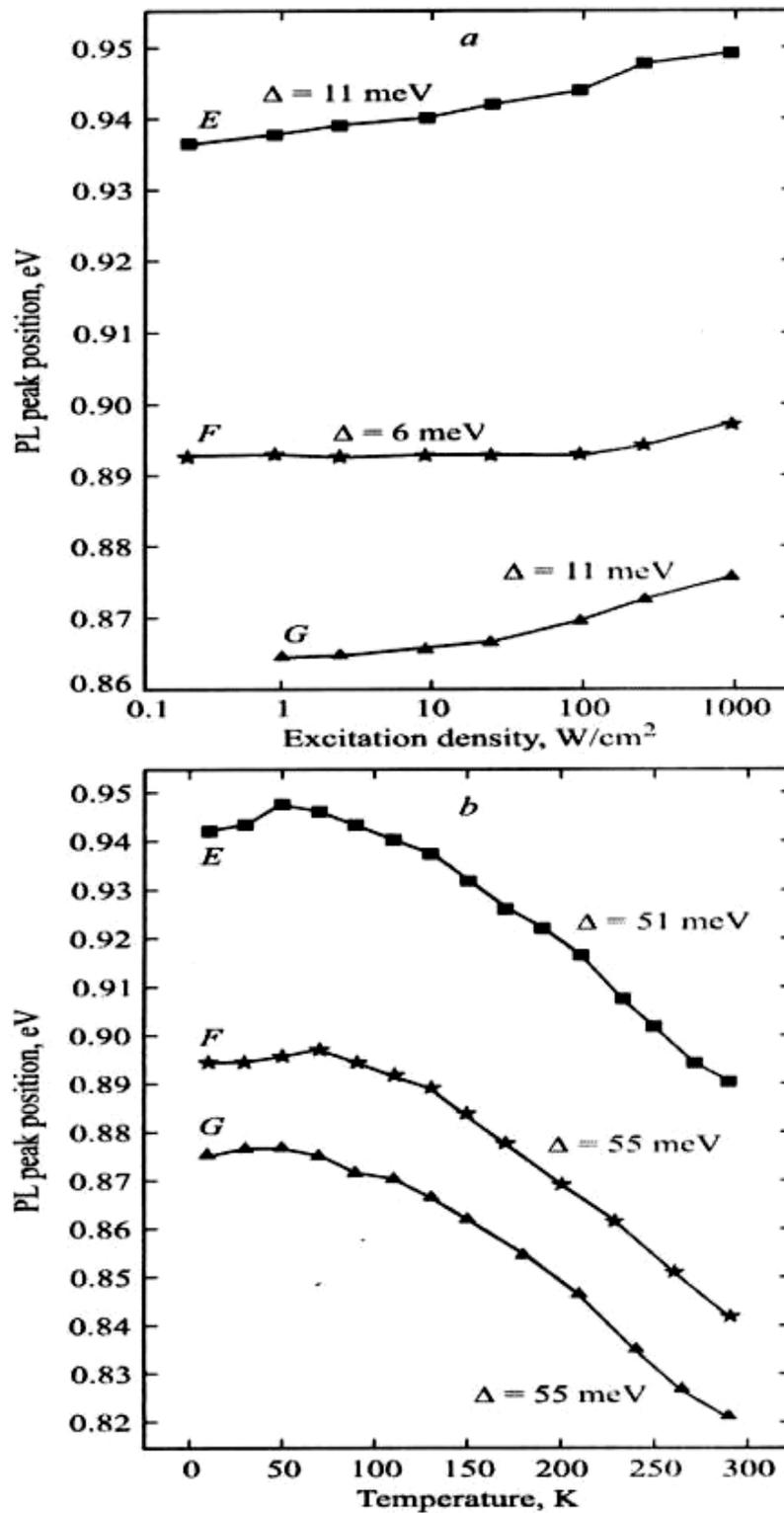


Рис.3.13. Зависимость положений пиков ФЛ структур E-G: а)-от мощности накачки при 10 К, б)- от температуры при мощности накачки 10 Вт/см<sup>2</sup> [37\*].

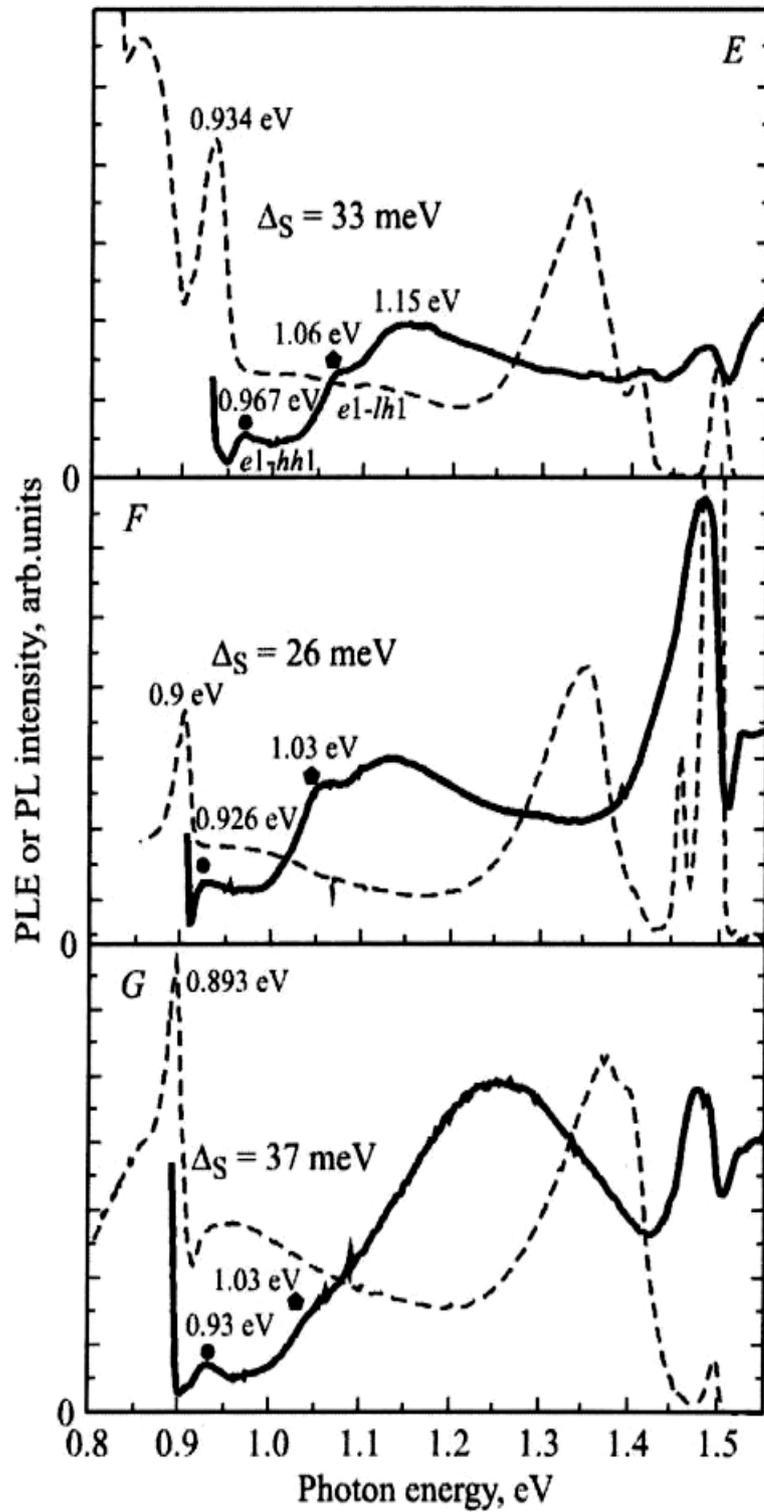
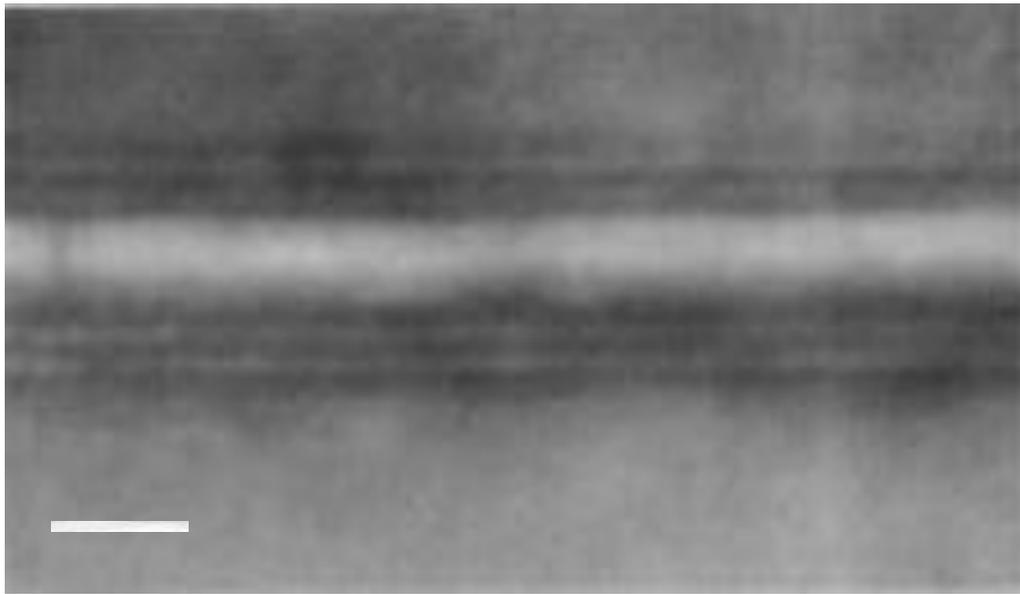


Рис.3.14. Спектры ФЛ (штриховые) и СВЛ (сплошные) структур с НКСП при 7 К [37\*].

носителям. Зависимость демонстрирует известный из литературы вид S-формы, являющейся типичной особенностью сильной локализации.

Случайные флуктуации потенциала вызывают формирование хвостов состояний, простирающихся в запрещенную зону [36\*]. При низких температурах фотовозбужденные электроны захватываются на локализованных состояниях хвостов зоны, и ФЛ определяется рекомбинацией локализованных экситонов. При увеличении температуры носители могут термически активироваться в делокализованные состояния, приводя к голубому сдвигу максимума ФЛ. Дальнейшее увеличение температуры приводит к регулярному красному сдвигу максимума, соответствующего температурному изменению запрещенной зоны. Как видно из Рис.3.13, b), голубой сдвиг образцов E-G ограничен 50-70 К. Таким образом, можно заключить, что энергия локализации (флуктуации состава) незначительны.

Для исследования оптических и других свойств гетероструктур (ГС) с НКСП нами были предприняты специальные исследования. Менялись составы слоев, виды сверхрешеток (симметричная или несимметричная относительно центральной КЯ), толщины слоев (от 10 до 30), и, следовательно, величины и знаки напряжения, количество монослойных вставок InAs и их положение в активной квантовой яме (КЯ), и т.д. – все технологически управляемые параметры. Базовой гетероструктурой с длиной волны  $\sim 1.5$  мкм служила та, что изображена на Рис.3.8, b) – структура G с одной монослойной вставкой InAs в центре КЯ InGaAsN и с хорошей интенсивностью фотолюминесценции. ПЭМ - фотография ее с большим увеличением показана на Рис.3.15. Видна высокая планарность всех интерфейсов, без неоднородностей состава и напряжений. Нами исследовались как симметричные (относительно центральной ямы), так и не симметричные НКСП с различным набором толщин ям и барьеров, дающих общие изменения напряжений в структуре от -0.4% до + 1.0%, с одной и несколькими (до трех) вставками InAs в центральную яму [38\*- 43\*].



10 нм

Рис.3.15. ПЭМ - фотография ГС с НКСП (G) при большом увеличении [39\*].

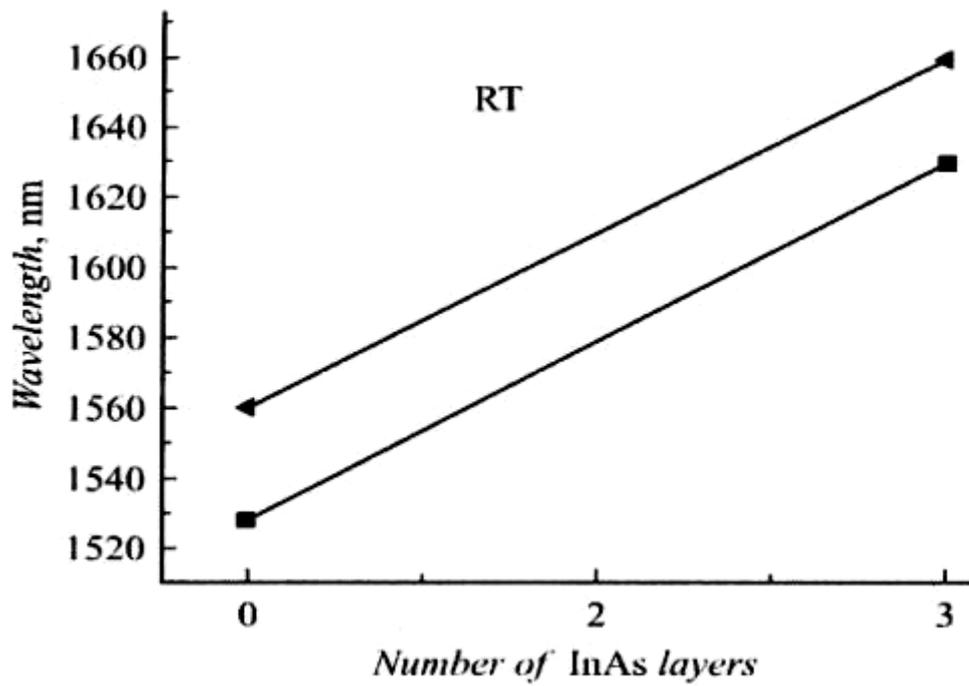


Рис.3.16. Сдвиг длины волны от количества монослойных вставок InAs [40\*] для разных толщин барьеров GaAsN симметричной НКСП: 13Å – треугольники, 26Å - квадраты.

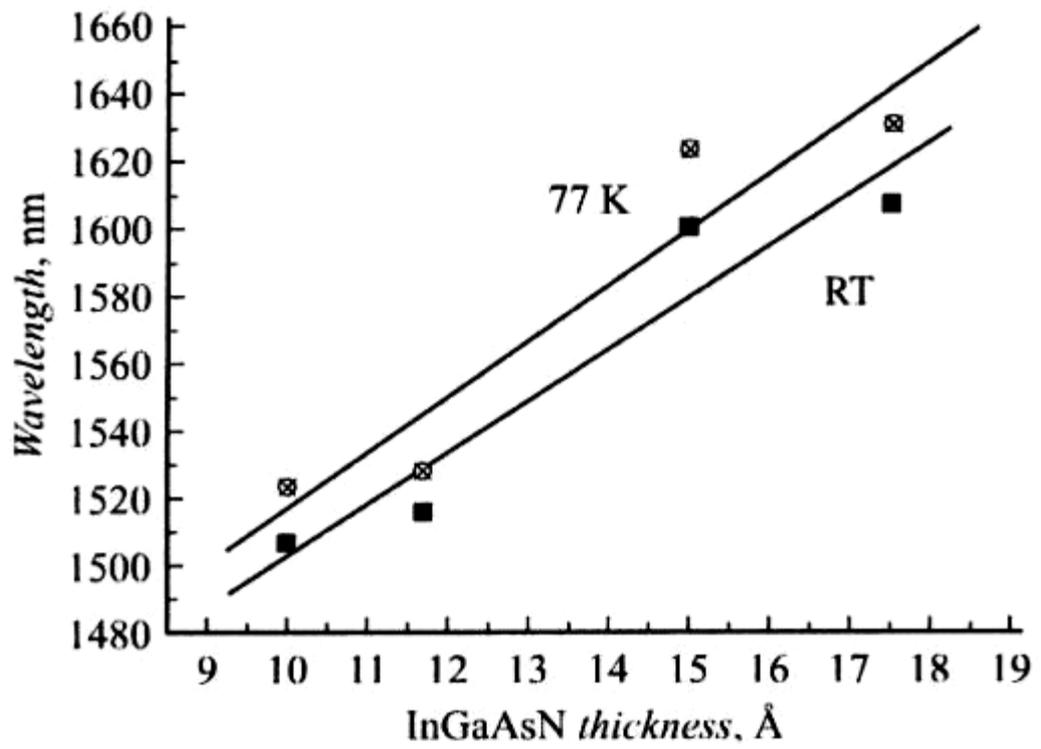


Рис.3.17. Зависимость длины волны от толщины ям НКСП [40\*].

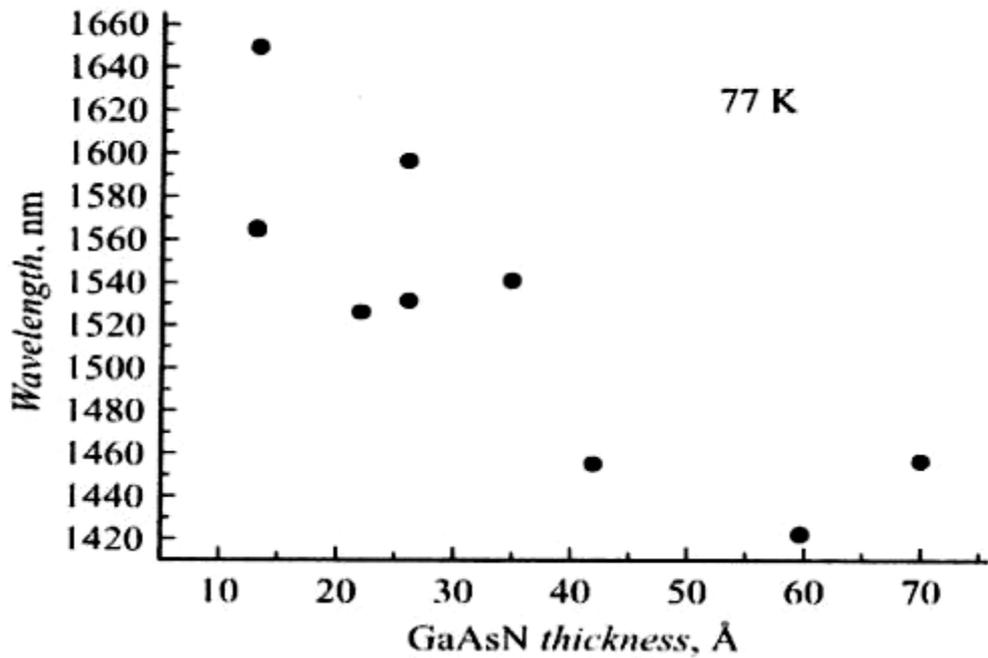


Рис.3.18. Зависимость длины волны от толщины барьеров НКСП [40\*].

Использование нескольких вставок InAs увеличивало длину волны с 1.56 мкм для одиночной вставки до 1.66 мкм - для трех с незначительным снижением интенсивности ФЛ (Рис.3.16) [43\*]. Зависимость длины волны излучения от толщин ям и барьеров НКСП показаны на Рис.3.17-3.18. Общая тенденция при увеличении толщин барьеров GaAsN от 10 Å до 70 Å – увеличение интенсивности ФЛ и уменьшение длины волны от 1.65 мкм до 1.42 мкм при уменьшении полуширины линии ФЛ от 85 до 50 мэВ при 300 К. При увеличении толщин ям InGaAsN в НКСП длина волны увеличивается, что соответствует уменьшению потенциального барьера в НКСП [40\*].

Напряжения в НКСП вычислялись, исходя из известных рассогласований параметров решетки твердых растворов от состава [20], и известных составов, определяемых нами по рентгенодифракционным измерениям, а также по скоростям роста составляющих ТР, определяемых по осцилляциям основного рефлекса дифракции быстрых электронов (ДБЭ) перед ростом или (для InAs) по времени срыва двумерного роста в трехмерный – образование квантовых точек по механизму Странски- Крастанова.

Сверхрешетка, состоящая из двух видов слоев А и В с параметрами решетки  $a_A$  и  $a_B$ , содержит  $m$  слоев вида А и  $n$  слоев вида В. Рассогласование слоя с подложкой (параметр решетки  $a_0$ ) будет  $\Delta a_A = (a_A - a_0)/a_0$ . Тогда общее напряжение  $\Delta S$  относительно подложки в такой сверхрешетке, соответствующее рассогласованию, будет [79]:

$$\Delta S = (m\Delta a_A + n\Delta a_B)/(m+n) \quad (3.3.1).$$

Рассогласование определяет и знак напряжения – растяжение или сжатие слоев. Согласно последним работам [20, 76] рассогласования для сверхрешетки со слоями GaAsN<sub>0,04</sub>/In<sub>0,38</sub>GaAsN<sub>0,026</sub> составляет относительно подложки GaAs: -0.7% для GaAsN<sub>0,04</sub> и +2.1% для In<sub>0,38</sub>GaAsN<sub>0,026</sub>. Общее напряжение рассчитывалось из количества и толщин слоев. Как правило, толщины менялись в пределах 5 – 70 Å, а их количество в пределах 10 – 30. Только изменение напряжений от -0.2% до +1.0% (изменение числа слоев при сохранении их толщин) приводило к увеличению полуширины линии ФЛ (от 50 до 100

мэВ при 300 К), увеличению длины волны от 1.50 мкм до 1.60 мкм [43\*]. При этом общие напряжения в структурах варьировались от +1.0% до -0.4% [40\*, 42\*]. Известным фактом в нитридной системе было снижение эффективности ФЛ при увеличении длины волны. Особенно заметный спад наблюдается при приближении к длине волны 1.5 мкм. Нами выращивались ГС с квантовыми ямами и квантовыми точками без НКСП, и было показано [35\*-43\*], что в таких структурах спад интенсивности ФЛ при движении в область длин волн выше 1.3 мкм (к 1.5 мкм) происходит на два с лишним порядка (Рис.3.20). Интенсивность была нормирована на лучший реперный образец с содержанием индия 33% и длиной волны излучения ~1.45 мкм. Видно, что КТ демонстрируют резкий спад после 1.3 мкм, а КЯ – после 1.4 мкм, но и те и другие структуры приводят к падению интенсивности ФЛ на 2.5 порядка к 1.5 мкм по сравнению с 1.3 мкм. Структуры с НКСП при продвижении до 1.55 мкм дают спад всего до 0.8 от единицы реперной интенсивности (на 20%) и на порядок только для длины волны ~1.7 мкм, находящейся за областью прозрачности и минимальной дисперсии современного стекловолокна (1.3 – 1.55 мкм). Максимальные интенсивности ФЛ в структурах с НКСП при излучении на 1.50 – 1.55 мкм наблюдались в диапазоне напряжений от -0.3% до +0.5% [39\*,42\*]. Максимальная достижимая длина волны при этом оказалась ~ 1.8 мкм (по нашему мнению, - максимальная известная в системе InGaAsN на подложках GaAs).

Показателем оптического качества структур является отношение интенсивности ФЛ при комнатной и азотной температурах: чем оно выше, тем выше излучательные свойства. Это отношение – пропорциональный показатель величины внутренней квантовой эффективности структуры  $\eta_{int}$ . Более точно оно аппроксимируется как отношение интегральной интенсивности ФЛ при 300 К и 8 К ( $\eta_{int} \sim I_{300}/I_8$ ) [77, 43\*], где предполагалось, что при температурах меньше 20 К  $\eta_{int} \sim 1$ . Отношение интенсивностей ФЛ при 300 и 77 К будет качественно отражать внутреннюю квантовую эффективность, и его

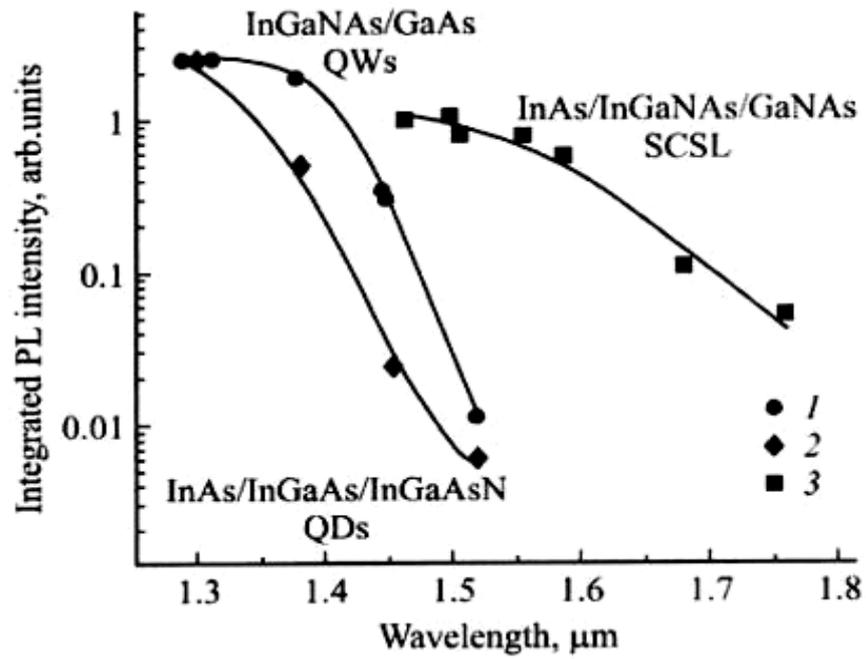


Рис.3.20. Зависимость интегральной интенсивности ФЛ от длины волны в различных структурах: 1 – квантовые ямы InGaAsN/GaAs, 2 – квантовые точки InAs/InGaAs/InGaAsN, 3 – НКСР (SCSL) InAs/InGaAsN/GaAsN [40\*-42\*].

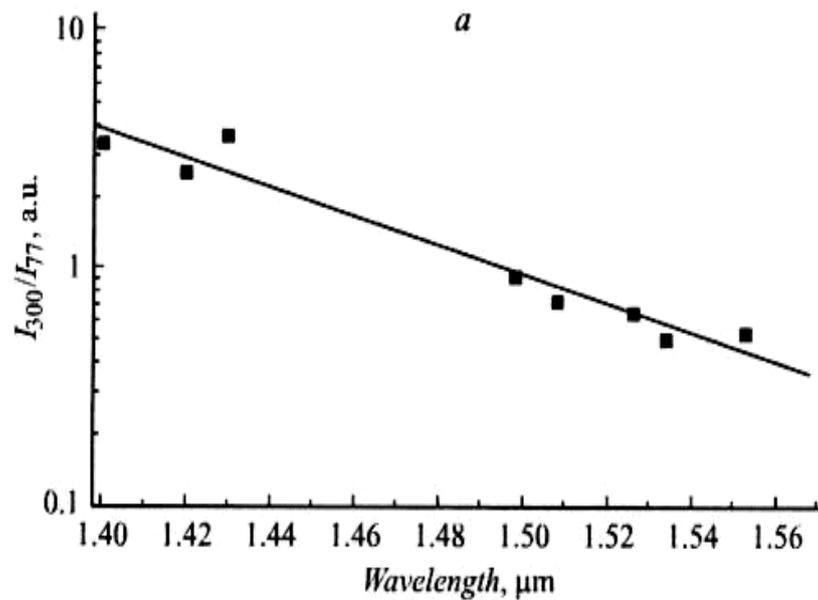


Рис.3.21. Зависимость отношения относительной интенсивности ФЛ при 300 и 77 К от длины волны (нормировка на  $\lambda \sim 1.5$  мкм) [43\*].

поведение будет соответствовать и поведению  $\eta_{int}$  в зависимости от тех или иных параметров, характеризующему оптическое качество структуры. На Рис.3.21 показана зависимость отношения  $I_{300}/I_{77}$  ( $\sim\eta_{int}$ ) от длины волны (нормированной на реперный образец с  $\lambda\sim 1.5$  мкм) для образцов с НКСП излучающих в диапазоне от 1.4 до  $\sim 1.6$  мкм. Наблюдается характерная для нитридных ГС тенденция – уменьшение эффективности ФЛ при увеличении длины волны [43\*], со спадом отношения в 12.5% во всем диапазоне.

Таким образом, исследования оптических свойств структур с традиционными одиночными КЯ и окруженных НКСП показали возможность увеличения длины волны излучения в диапазоне 1.3 – 1.8 мкм. Для ГС с НКСП характерны меньшие полуширины ФЛ и стоксова сдвига между максимумом ФЛ и СВЛ, что свидетельствует об уменьшении локальных флуктуаций состава за счет снижения средних концентраций азота и индия в активной области структур. Примененный метод и дизайн позволяют достичь требуемых длин волн без существенного ухудшения интенсивности люминесценции. Достигнутая длина волны ФЛ ( $\sim 1.8$  мкм при комнатной температуре) являлась наибольшей в нитридных системах InGaAsN на подложках арсенида галлия.

### ***3.3. Гетероструктуры с квантовыми точками.***

Продвижение от 1.3 мкм в стороны 1.55 мкм с помощью квантовых ям на подложках GaAs затруднено вследствие принципиальных ограничений на состав и толщину КЯ, налагаемых пределом псевдоморфного роста. Работы по продвижению в длинноволновую область спектра, опубликованные рядом лабораторий не привели к получению эффективной ФЛ в районе 1.55 мкм. Были использованы добавление азота в квантовые точки InAs, помещение их в матрицу GaAsN, однако интенсивность ФЛ при использовании таких подходов оставалась низкой [29\*]. Если использовать только КЯ InGaAsN, то увеличение мольной доли азота и индия в яме, излучающей на 1.3 мкм, вместе со сдвигом длины волны приводило к существенному уменьшению интенсивности ФЛ. Поэтому нами в качестве исходного объекта, модификация которого может привести

к излучению на 1.55 мкм, были выбраны квантовые точки InAs/InGaAs, помещенные в матрицу GaAs и обладающие хорошей ФЛ на длине волны 1.3 мкм.

Точки InAs получались на установке ЭП-1203 по механизму Странски-Крастанова (срыв в трехмерный рост на начальных стадиях нанесения InAs) на подложках GaAs (100) в тех же условиях, что и квантовые ямы с азотом, и зарастивались слоем InGaAsN с содержанием азота 0 - 2%. В результате получался новый объект – квантовые точки InAs/InGaAsN, который был окружен либо слоями GaAs (GaAs/InAs/InGaAsN/GaAs), либо слоями (матрицей) GaAsN с содержанием азота 0 - 2.5% (GaAsN/InAs/InGaAsN/GaAsN). Содержание азота в матрице определялось из тестовых образцов GaAsN методом рентгеновской дифракции с помощью измерений кривых качания вблизи рефлекса (004) GaAs. Точность таких измерений составляла 0.01% азота [29\*, 35\*].

В первом цикле экспериментов КТ InAs/InGaAs, излучающие на 1.3 мкм, помещались в слой GaAsN [41\*]. На Рис.3.22 представлена зависимость пика ФЛ для этих КТ от содержания азота в матрице GaAsN. Из рисунка видно, что добавление азота в матрицу GaAs приводит к значительному сдвигу пика ФЛ квантовых точек, а экспериментальные кривые хорошо интерполируются экспоненциальной функцией  $f(x) = 1.3 + 0.005 \exp(x/0.74)$ . Данная аппроксимация (без претензии на физический смысл) позволяет прогнозировать величину длинноволнового сдвига максимума ФЛ в зависимости от содержания азота в матрице. Из чего видно, что для достижения длины волны 1.55 мкм необходимо внедрение ~3% азота в матрицу GaAs, что должно привести к падению интенсивности ФЛ. Поэтому для второго цикла экспериментов была выбрана как базовая ГС с квантовыми точками InAs/InGaAsN, зарощенными слоем GaAsN<sub>0.025</sub> толщиной 50 нм. Добавление всего 0.85% азота в зарастивающий КТ InAs слой In<sub>0.15</sub>GaAs привело к сдвигу длины волны излучения до 1.55 мкм. Уменьшение толщины зарастивающего слоя приводило к увеличению интенсивности ФЛ, причем без изменения спектрального положения пика.

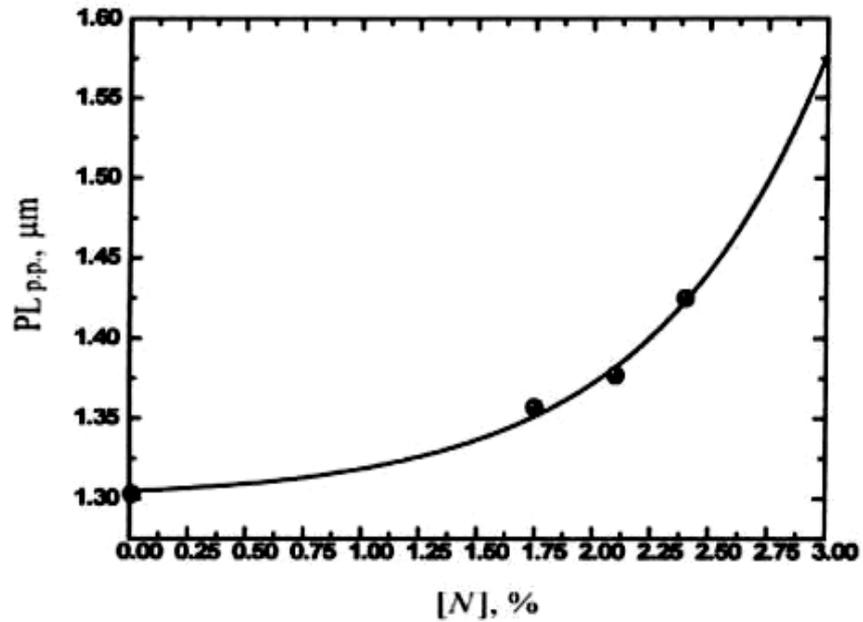


Рис.3.22. Зависимость максимума ФЛ квантовых точек InAs, зарощенных  $\text{In}_{0.15}\text{GaAs}$ , помещенных в матрицу GaAsN, от мольной доли азота  $x$  в GaAsN. Точки – эксперимент, кривая – интерполяция эксперимента экспоненциальной функцией [29\*, 13К].

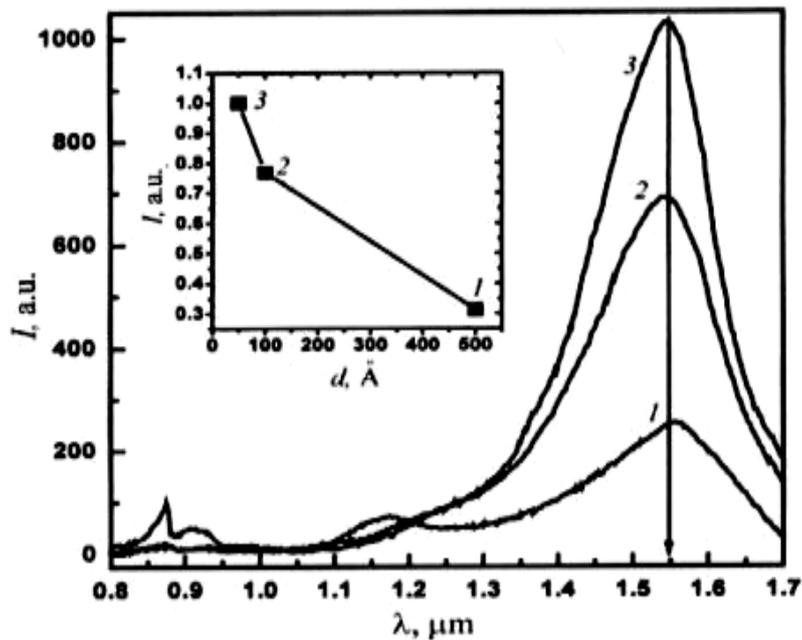


Рис.3.23 Спектры ФЛ при 300 К структур с квантовыми точками InAs, зарощенных слоем  $\text{In}_{0.15}\text{GaAsN}_{0.0085}$  и помещенных в матрицу  $\text{GaAsN}_{0.025}$  толщиной: 1) - 50 нм, 2) – 10 нм, 3) – 5 нм. На вставке – зависимость относительной интегральной интенсивности ФЛ от толщины матрицы [29\*, 13К].

Результаты представлены на Рис.3.23. Излучение 1.55 мкм соответствует излучательным переходам внутри КТ. Второй пик ФЛ на 1.17 мкм соответствует излучению матрицы GaAsN<sub>0.025</sub>. Очевидна тенденция к увеличению интенсивности при неизменном положении максимума на 1.55 мкм и подавлению сигнала ФЛ на 1.17 мкм при уменьшении толщины матрицы, т.е. наблюдается преимущественная рекомбинация носителей через состояния КТ. На вставке показана зависимость относительной интегральной интенсивности ФЛ от толщины матрицы GaAsN. Полная замена материала матрицы GaAsN на GaAs при сохранении состава КТ, спектры которых представлены на Рис.3.23, привела к коротковолновому сдвигу максимума ФЛ при значительном увеличении интенсивности сигнала. Коротковолновый сдвиг удалось скомпенсировать без потери интенсивности с помощью увеличения среднего состава по азоту в зарращивающем слое InGaAsN с 0.85% до 1.5%. Интегральная интенсивность ФЛ такой структуры возросла в 18 раз по сравнению со структурой, в которой квантовые точки помещены в матрицу GaAsN толщиной 5 нм (лучший вариант). В результате интенсивность ФЛ структуры с квантовыми точками InAs/InGaAsN в матрице GaAs с максимумом на 1.54 мкм стала сравнима с интенсивностью ФЛ гетероструктуры с квантовой ямой (что до этого было на порядки больше) GaAs/ In<sub>0.36</sub>GaAsN<sub>0.02</sub>/ GaAs, выращенной в качестве тестовой структуры (с максимумом на 1.26 мкм). Использование таких квантовых ям в качестве активной области инжекционных лазеров ранее привело к достижению низкопороговой (350 А/см<sup>2</sup>) генерации на длине волны 1.3 мкм [32\*]. Спектры ФЛ показаны на Рис.3.24, из которого видно, что интенсивности отличаются всего в 2.5 раза (до этого – на порядки).

В результате впервые была получена интенсивная фотолюминесценция на длине волны ~1.55 мкм из квантовых точек InAs/InGaAsN в матрице GaAs на подложках GaAs(001), сравнимая с интенсивностью ФЛ гетероструктуры с квантовой ямой In<sub>0.36</sub>Ga<sub>0.64</sub>As<sub>0.98</sub>N<sub>0.02</sub> в матрице GaAs. Это принципиально меняло ситуацию с азотсодержащими ГС в деле достижения излучения на длине волны 1.55 мкм, т.к.

уменьшение интенсивности ФЛ при увеличении концентрации азота приводило к угасанию ФЛ на порядки, что делало малоперспективными попытки получения лазерной генерации на этой длине волны в азотной системе на подложках GaAs. Кроме этого были проделаны эксперименты по исследованию структурных и оптических свойств подобных структур с квантовыми точками [35\*].

Исследуемые образцы представляли из себя типичную лазерную гетероструктуру с волноводом, внутри которого помещалась активная область. В качестве активной области выбирались квантовые точки InAs с эффективной толщиной 3 монослоя (МС), которые затем заращивались слоями  $\text{In}_{0.18}\text{Ga}_{0.82}\text{As}/\text{In}_{0.18}\text{Ga}_{0.82}(\text{As}_a\text{N}_b)$ . Толщины слоев заращивания ( $x/y=\text{InGaAs}/\text{InGaAsN}$ , Табл.3.3.1) менялись, а концентрация азота в слое InGaAsN выбиралась так, чтобы среднее содержание азота сохранялось для всех образцов и составляло  $b \sim 0.01$ . Т.е. объектом были КТ InAs/InGaAs, с разной толщиной InGaAs, заращиваемые КЯ InGaAsN (т.н. «квантовые точки в квантовой яме»).

Таблица 3.3.1. Параметры исследованных структур [35\*].

Структура слоя заращивания	ФЛ	ПЭМ
$x = 1 \text{ нм}, y = 4 \text{ нм}$	$\lambda = 1490 \text{ нм},$ $I/I_0 = 1.35\%$	$(\Delta a/a_0)_{\text{max}} = 7.5\%$ $h = 4.5 \text{ нм}, l = 11 \text{ нм},$ $\rho_{\text{схл}} \approx 5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-3},$ $\rho_{\text{рпн}} \approx 10^{15} \text{ см}^{-3}$
$x = 2 \text{ нм}, y = 3 \text{ нм}$	$\lambda = 1451 \text{ нм},$ $I/I_0 = 3.5\%$	$(\Delta a/a_0)_{\text{max}} = 6.5\%$ $h = 4 \text{ нм}, l = 10 \text{ нм},$ $\rho_{\text{схл}} \approx 2 \cdot 10^4 \text{ см}^{-3},$ $\rho_{\text{рпн}} \approx 3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$
(InAs–3МС, $x = 1 \text{ нм},$ $y = 4 \text{ нм}) \times 3$	$\lambda = 1470 \text{ нм},$ $I/I_0 = 2.3\%$	$(\Delta a/a_0)_{\text{max}} = 7.2\%$ $h = 4 \text{ нм}, l = 10 \text{ нм},$ $\rho_{\text{схл}} \approx 10^5 \text{ см}^{-3},$ $\rho_{\text{рпн}} \approx 10^{16} \text{ см}^{-3}$
$x = 5 \text{ нм}, y = 0 \text{ нм}$	$\lambda = 1289 \text{ нм},$ $I/I_0 = 100\%$	$(\Delta a/a_0)_{\text{max}} = 6\%$ $h = 4.5 \text{ нм}, l = 13 \text{ нм},$ $\rho_{\text{схл}} \approx 3 \cdot 10^3 \text{ см}^{-3},$ $\rho_{\text{рпн}} \approx 2 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$

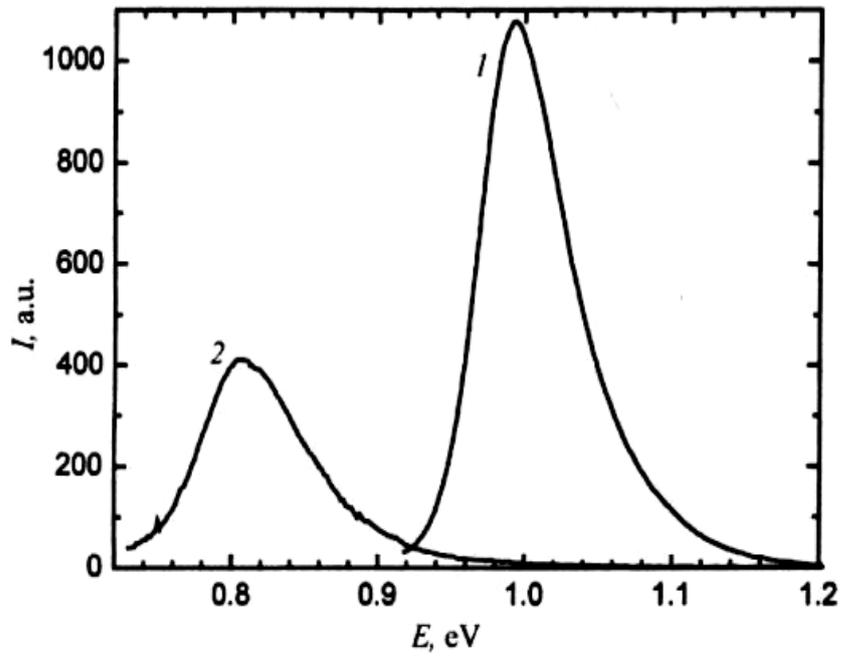


Рис.3.24 Спектры ФЛ структур: 1) – квантовая яма  $\text{In}_{0.36}\text{GaAsN}_{0.02}$  в матрице GaAs, 2) – квантовые точки  $\text{InAs}/\text{In}_{0.15}\text{GaAsN}_{0.015}$  в матрице GaAs [29\*, 13K].

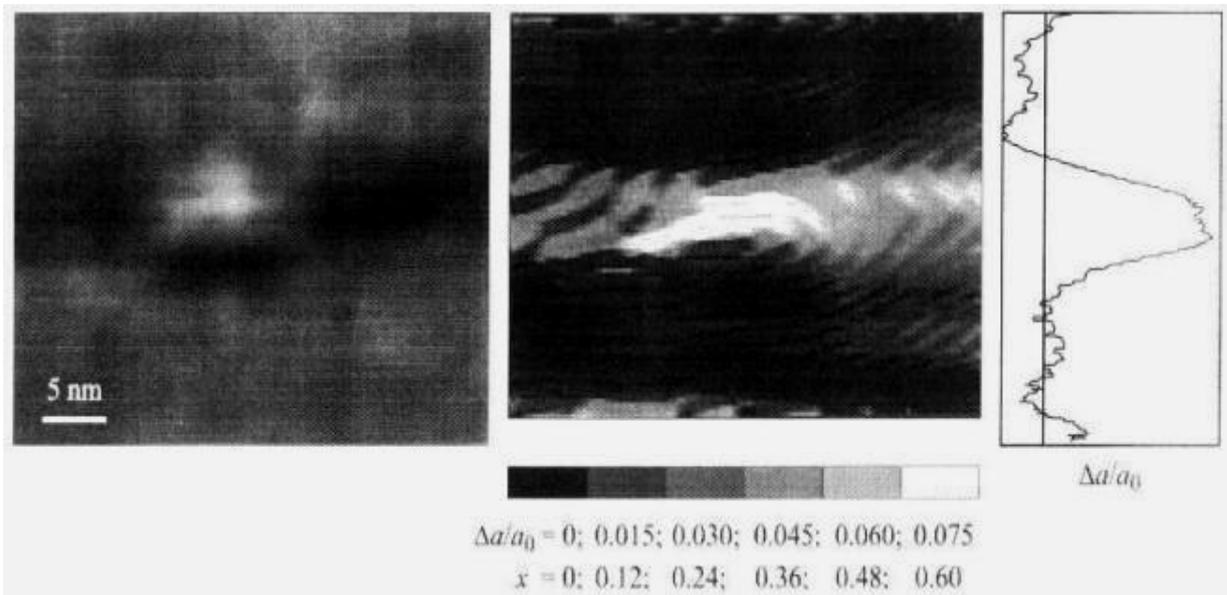


Рис.3.25. ПЭМ- изображение поперечного сечения (110) ГС с КТ InAs, зарощенной 1 нм InGaAs/4 нм InGaAsN, и карта распределения рассогласования решетки в нанодоменах InAs/InGaAsN в направлении (002) ( $a_0$ - постоянная решетки GaAs) [35\*].

Характеризация структур проводилась методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе H8000 (Hitachi, Japan). Анализ ПЭМ изображений проводился с помощью оригинального программного пакета [35\*]. В Таблице 3.3.1 показаны параметры исследованных гетероструктур. Здесь:  $x$  и  $y$  – толщины слоев без азота и с азотом, соответственно,  $\lambda$  – длина волны ФЛ,  $I$  и  $I_0$  – относительные интенсивности исследованных и реперных образцов, соответственно, (в качестве реперного использовался образец, не содержащий азот),  $h$  и  $l$  – характерные размеры нанодоменов в вертикальном и латеральном направлениях, соответственно,  $\Delta a/a_0$  – относительное рассогласование параметров решетки в нанодоменах InAs/InGaAsN с окружающей матрицей GaAs,  $\rho_{ext}$  и  $\rho_{pt}$  – плотность протяженных и точечных дефектов, соответственно. Структурные исследования показали, что наблюдается формирование нанодоменов, обогащенных InAs, с характерными размерами порядка 4 нм в направлении роста и ~11 нм - в латеральном направлении. ПЭМ- фотографии поперечного сечения (110) активной области лазерной структуры, зарощенной (1 нм InGaAs)/(4 нм InGaAsN), показана на Рис.3.25. В результате анализа ПЭМ- изображений с высоким разрешением (Рис.3.25) показано, что содержание InAs в таких нанодоменах достигает 60% и более. Слои в междоменных областях имеют рассогласование решетки в направлении роста около 1.5 – 2%, что соответствует содержанию InAs около 12 – 18% в случае InGaAs. Непосредственно над КТ наблюдается область без рассогласования решетки. Это может означать либо формирование КЯ только в междоменной области, либо компенсацию рассогласования решеток в результате повышенной концентрации азота. Сопоставление результатов для структур с азотом в КЯ и без него показывает, что при добавлении азота наблюдается снижение средних размеров нанодоменов. В случае многослойной структуры (третья сверху строчка в таблице) наблюдается снижение плотности нанодоменов от нижнего слоя к верхнему с сохранением характерных размеров.

В полученных структурах содержатся дефекты как протяженного, так и точечного типа. Пример ПЭМ- изображения, отображающего содержание дефектов в структуре, приведен на Рис.3.26. Оценка плотности протяженных ( $\rho_{ext}$ ) и точечных ( $\rho_{pnt}$ ) дефектов в исследованных структурах дается в Таблице 3.3.1. Сопоставление оценочных величин плотности дефектов показывает, что снижение толщины слоя, содержащего азот, от 4 до 3 нм приводит к снижению плотности дефектов примерно в 2 – 4 раза. В то же время плотность дефектов в случае многослойной структуры наоборот возрастает. Часть дефектов транслируется (прорастает) из нижних слоев в верхние. Кроме того, напряжения, возникающие при заращивании части бездефектных нанодоменов, провоцируют образование дефектов в верхних слоях.

Спектры ФЛ исследованных гетероструктур показаны на Рис.3.27. Из них видно, что добавление азота в матрицу заращивания приводит к смещению полосы излучения из области 1.3 мкм в случае структуры без азота (кривая 4) в область  $\sim 1.50$  мкм для структуры с содержанием азота 1.5%. Интенсивность ФЛ структур с азотом падает в 10 - 100 раз в зависимости от содержания и распределения азота. Изменение распределения азота, при котором общее содержание азота сохраняется, но изменяется соотношение толщин разделительного (InGaAs) и азотсодержащего (InGaAsN) слоя  $x:y$  от 1:4 до 2:3 приводит к росту интенсивности ФЛ примерно в четыре раза. Структура с несколькими последовательными слоями (три- кривая 3) по сравнению с однослойной демонстрирует увеличение интенсивности ФЛ в 2-3 раза при небольшом коротковолновом смещении.

Сопоставление данных структурных и оптических исследований для однослойных ГС показывает удовлетворительную корреляцию плотности протяженных дефектов и интенсивности ФЛ. В то же время, сопоставление размеров нанодоменов и положения пика ФЛ показывает обратную зависимость, т.е., при снижении размеров квантовых точек происходит смещение в длинноволновую сторону, что может объясняться инкорпорацией азота в нанодомены.

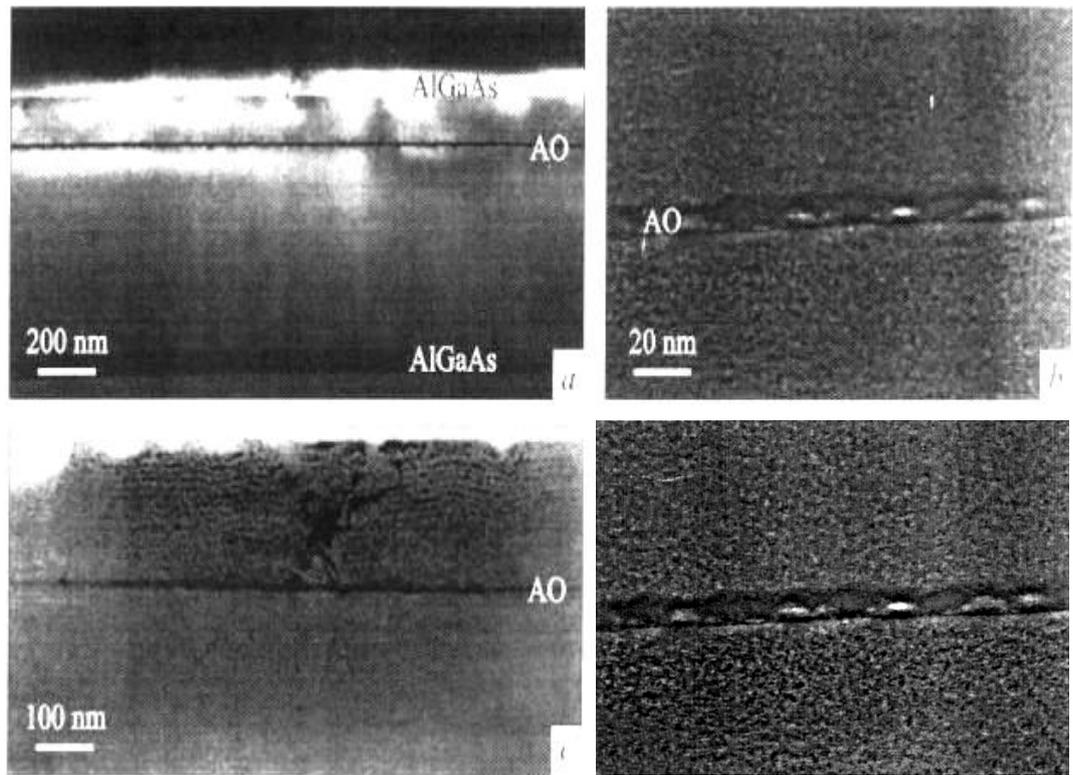


Рис.3.26. Темнопольные (002) (a,b) и (022)(c) ПЭМ- изображения активной области с КТ InAs, зарощенной 1 нм InGaAs/4 нм InGaAsN [35\*].

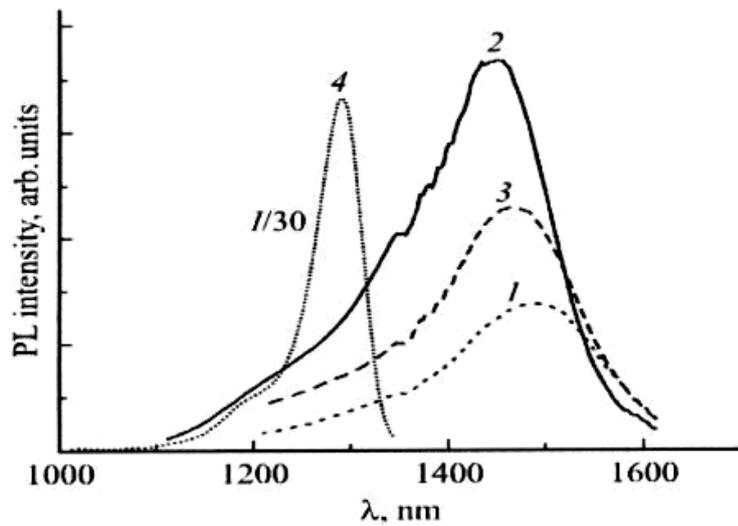


Рис.3.27. Спектры ФЛ гетероструктур с квантовыми точками InAs, зарощенными слоями: 1)- (1 нм InGaAs/4 нм InGaAsN), 2)- (2 нм InGaAs/3 нм InGaAsN), 3)- (1 нм InGaAs/4 нм InGaAsN)x3, 4)- 5 нм InGaAs [35\*].

Таким образом, приведенная схема роста приводит к снижению размеров КТ и снижению плотности дефектов, что ведет к существенному росту интенсивности фотолюминесценции. Показано, что размеры нанодоменов InAs и контраст рассогласования параметра решетки в структурах с азотом меньше, чем в не содержащих азот, показана корреляция длины волны ФЛ с размерами и составом нанодоменов, а также интенсивности излучения и плотности дефектов в структурах.

#### ***3.4. Лазеры на основе твердых растворов и НКСП InGaAsN.***

Основной целью исследований соединений InGaAsN с малым содержанием азота было достижение эффективной ФЛ и лазерной генерации в телекоммуникационном диапазоне длин волн 1.30 - 1.55 мкм на подложках GaAs. Это было достигнуто нами с помощью квантовых ям [32\*], квантовых точек [29\*,35\*], а также и с использованием НКСП в сочетании с ними [38\*]. Все такие лазеры являются альтернативой лазерам на основе системы материалов InGaAsP/InP. Одним из преимуществ использования GaAs является возможность эпитаксиального выращивания структур вертикально- излучающих лазеров в одном ростовом цикле. До этого трудности получения лазерных структур на основе InGaAsN были связаны с необходимостью использования больших концентраций индия, что вело к понижению температур роста до необычных для оптических структур 400 - 440<sup>0</sup>С, что на 100 градусов ниже «стандартных» лазерных структур на основе КЯ In<sub>0.18</sub>GaAs с длиной волны 0.98 мкм. Добавление необходимого азота (~2.5%) приводит к усилению эффекта фазовой сепарации, для нивелирования которого требуется еще большее снижение температуры (до ~350<sup>0</sup>С). Все это может приводить к повышению концентрации примесей, внедряющихся в эпитаксиальный слой во время роста, и созданию дефектов, значительно ухудшающих оптические и электрические свойства структуры. Поэтому нами были проведены оптимизация условий роста и предростовой обработки ростовой камеры МПЭ установки для возможности получения низкопороговых лазеров при низкой ростовой температуре.

Структуры выращивались на установке ЭП-1203 с плазменным источником азота Epi Unibulb RF Plasma Source и твердотельным источником мышьяка (обычный тигель без крера). Температуры выращивания активной области лазера составляли: на основе квантовой ямы  $\text{In}_{0.35}\text{GaAs}$  -  $440^{\circ}\text{C}$  (№1), а на основе КЯ  $\text{In}_{0.35}\text{GaAsN}_{0.023}$  -  $425^{\circ}\text{C}$  (№2). Лазерные структуры содержали  $\text{Al}_{0.35}\text{GaAs}$  эмиттеры толщиной 1.5 мкм и GaAs волновод толщиной 0.5 мкм. Процесс контролировался системой ДБЭ. Пороговая плотность тока измерялась на образцах с четырьмя сколотыми гранями. На Рис.3.28 представлены спектры лазерной генерации при комнатной температуре при токах чуть выше порогового и электролюминесценции в предпороговом режиме.

Пороговая плотность тока лазера №1 составляла  $60 \text{ A}/\text{cm}^2$  и находится на уровне лучших мировых опубликованных результатов [80], что свидетельствует о практически полном отсутствии безызлучательной рекомбинации в лазере и почти идеальным условиям роста в установке. Можно сказать, что наш метод роста (режимы, потоки, материалы) активной области при низких температурах позволил уменьшить отрицательный эффект низкой температуры практически до нуля. В частности, уменьшение потока мышьяка во время роста квантовой ямы позволило, вероятно, сократить количество точечных дефектов, образующихся при встраивании мышьяка в междоузлия. Данный эффект играет существенную роль при росте на низких температурах ( $400 - 440^{\circ}\text{C}$ ), так как при этом уменьшена миграция атомов третьей группы на ростовой поверхности. Лазер №2 был выращен аналогично лазеру №1, за исключением температуры роста квантовой ямы, которая составляла  $425^{\circ}\text{C}$ . Добавление азота может стимулировать фазовую сепарацию напряженной ямы  $\text{In}_{0.35}\text{GaAs}$  с большим содержанием индия. Было известно, что постростовой отжиг приводит к улучшению оптических

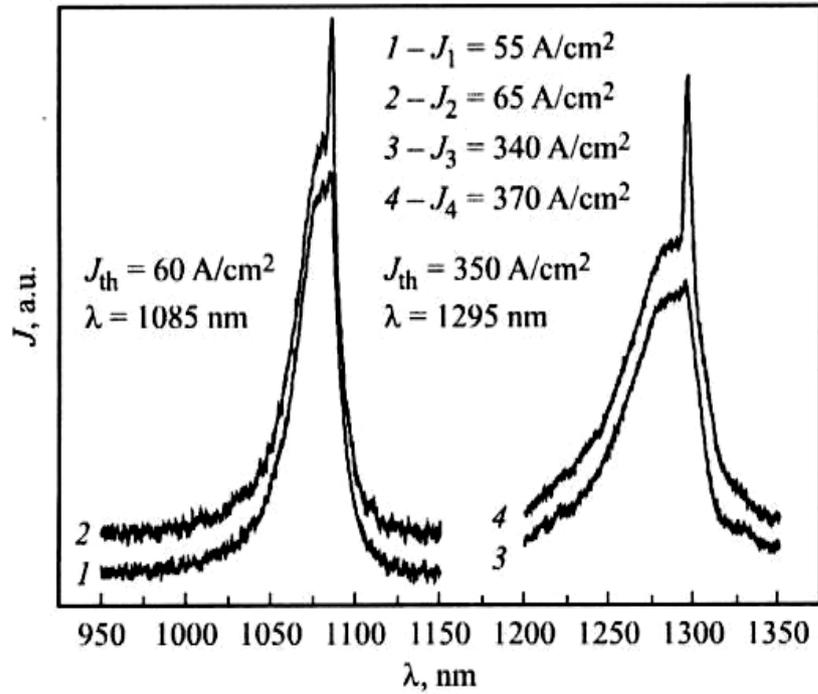


Рис.3.28. Спектры генерации (300 К) лазеров при токах ниже и выше порогового. 1 и 2 – спектры лазера №1 на КЯ  $\text{In}_{0.35}\text{GaAs}$ , 3 и 4 – №2 на КЯ  $\text{In}_{0.35}\text{GaAsN}_{0.023}$  [32\*].

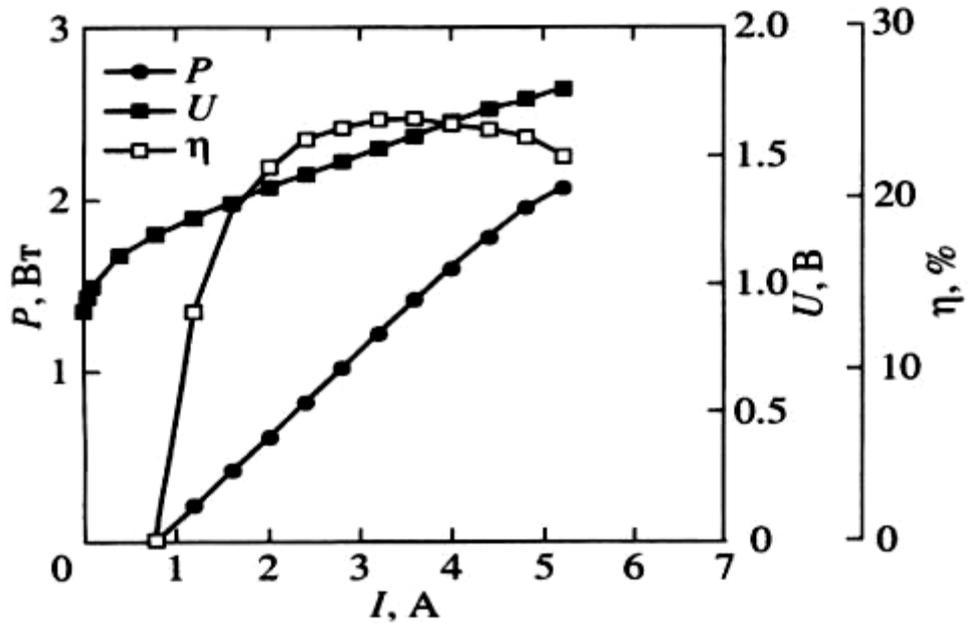


Рис.3.29. Вольт- и ватт- амперная характеристики, зависимость КПД в непрерывном режиме для полоскового лазера 100мкм x120 мкм с генерацией на 1.3 мкм [34\*].

характеристик квантовых ям как с азотом, так и без него, выращенных при низких температурах [32\*]. В данном случае активная область отжигалась во время роста верхнего эмиттера  $\text{Al}_{0.35}\text{GaAs}$  в течение 1.5 часов при температуре  $700^{\circ}\text{C}$ . На лазере №2 была достигнута очень низкая пороговая плотность тока, равная  $350 \text{ A}/\text{cm}^2$ , но не рекордная, как в лазере №1, что не удивительно, и что мы связываем с более низкой температурой роста и добавлением азота с возможным присутствием неконтролируемых примесей, а также с менее совершенным кристаллическим качеством азотсодержащей КЯ из-за вышеперечисленных факторов.

На основе этой структуры в дальнейшем была получена низкопороговая генерация ( $<550 \text{ A}/\text{cm}^2$ ), находящаяся на уровне лучших опубликованных результатов для данной характеристики лазера, на длине волны  $1.3 \text{ мкм}$  при комнатной температуре в геометрии широкого полоска с рекордной выходной мощностью  $180 \text{ мВт}$  в одномодовом режиме [34\*]. Лазер на основе одиночной КЯ  $\text{In}_{0.35}\text{GaAsN}_{0.023}$  был изготовлен в геометрии незарощенной мезы шириной  $3 \text{ мкм}$ .

На указанном лазере была продемонстрирована генерация в непрерывном режиме с рекордной внешней эффективностью  $0.57 \text{ Вт}/\text{А}$ , с внутренними потерями  $5.5 \text{ см}^{-1}$ , и внутренней дифференциальной эффективностью  $90\%$ . На Рис.3.29 представлены ватт-амперная и вольт- амперная характеристики, а также зависимость КПД от тока для полоскового лазера  $100 \times 1200 \text{ мкм}$ . Здесь  $P$ - мощность,  $U$ - напряжение,  $\eta$ - КПД.

Лазеры с длиной резонатора  $1 \text{ мм}$  и непокрытыми зеркалами демонстрировали следующие характеристики в импульсном режиме: длина волны составляет  $1.285 \text{ мкм}$  на пороге генерации и сдвигается на  $1.3 \text{ мкм}$  при увеличении тока накачки. Пороговый ток  $20.6 \text{ мА}$ , а эффективность на обе грани равна  $0.67 \text{ Вт}/\text{А}$ , что соответствует  $70\%$  внешней эффективности [34\*]. Идеальные вольт- амперные характеристики (сопротивление  $4.3 \text{ Ом}$  и напряжение отсечки  $1.2 \text{ В}$ ) обеспечивали высокую выходную мощность в непрерывном режиме генерации. Значение мощности, измеряемое на лазерных диодах после нанесения

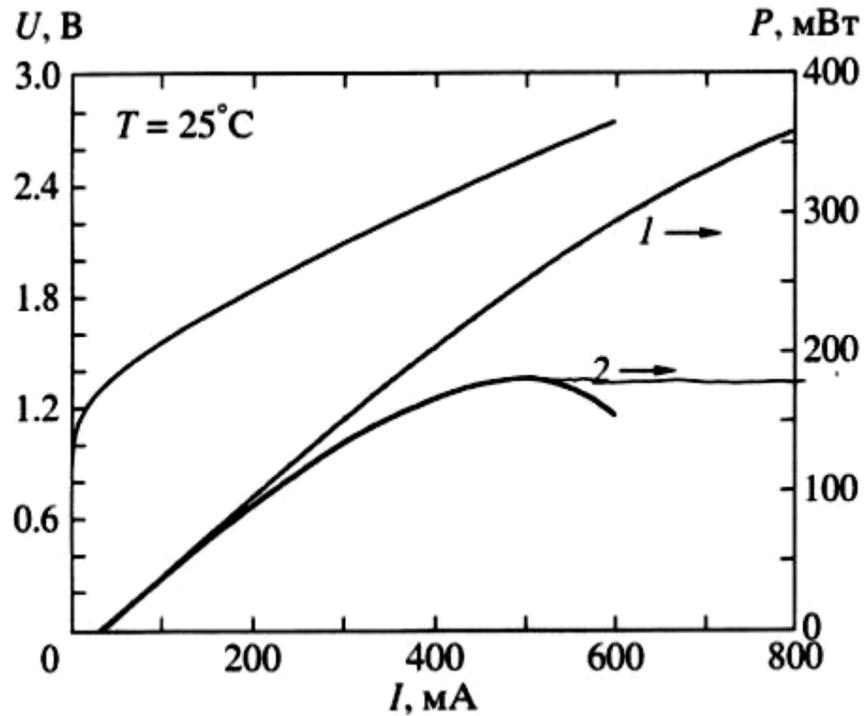


Рис.3.30. Вольт-амперная и ватт-амперная характеристики в импульсном -1) и непрерывном -2) режиме одномодового лазера  $3\text{ мкм} \times 1000\text{ мкм}$  в корпусе ТО46 с длиной волны генерации  $1.3\text{ мкм}$ .  $P$ - мощность,  $U$ - напряжение,  $I$ - ток [34\*].

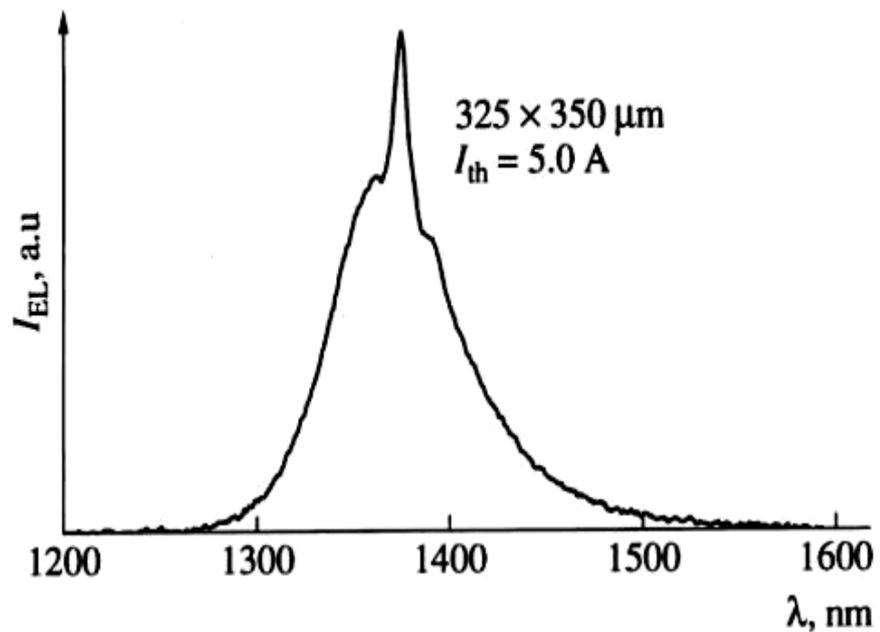


Рис.3.31. Спектр генерации лазерной структуры с активной областью из КЯ InAs/InGaAsN, окруженной НКСП GaAsN/InGaAsN при  $85\ \text{K}$  [38\*].

просветляющего и высокоотражающего покрытий, а также монтажа в корпус ТО46, составило 180 мВт (Рис.3.30). Пороговый ток возрос до 26 мА, а эффективность упала до 0.57 Вт/А. Впервые продемонстрированы лазеры в корпусах ТО46 с выходной мощностью одномодового излучения выше 150 мВт в непрерывном режиме на длине волны 1.3 мкм.

На основе аналогичных квантовых ям InGaAsN была показана генерация в ГС с активными областями InAs/InGaAsN/GaAsN, помещенными в GaAs- волновод толщиной 0.5 мкм, заключенный в AlGaAs эмиттеры толщиной 1.5 мкм на длине волны, соответствующей ~1.5 мкм при комнатной температуре с применением напряженно-компенсированных сверхрешеток GaAsN/InGaAsN [38\*]. Структуры были аналогичны изображенным на Рис.3.8, F), лазеры изготавливались аналогично показанным на Рис.3.28, генерация исследовалась на четырехсклоотых образцах (с напряжением отсечки ~ 1 В), и показана на Рис.3.31. Длина волны генерации соответствовала ~1.55 мкм при 300 К.

#### *Заключение.*

Выращивание и исследование нитридных соединений III-V-N с малым содержанием азота и гетероструктур InGaAsN/GaAs привело к следующим результатам.

Сопоставление экспериментальных спектров ФЛ с известными значениями параметров зонной диаграммы соединений (In, Ga) As позволило оценить взаимное расположение краев энергетических зон в гетероструктурах GaAs/GaAsN и InGaAs/GaAsN. Показано, что ГП GaAs/GaAsN является гетеропереходом первого рода, а ГП  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAsN}$  может быть переходом 1-го и 2-го рода в зависимости от состава.

Исследования оптических свойств структур с КЯ с использованием НКСП показали возможность увеличения длины волны излучения в диапазоне 1.3 – 1.8 мкм без существенного ухудшения интенсивности ФЛ. Для ГС с НКСП характерны меньшие полуширины ФЛ и величины стоксова сдвига между максимумом ФЛ и СВЛ, что свидетельствует об уменьшении локальных флуктуаций состава за счет снижения средних

концентраций азота и индия в активной области структур. Достигнутая длина волны ФЛ (~1.8 мкм при комнатной температуре) являлась наибольшей в нитридных системах InGaAsN на подложках арсенида галлия.

Впервые была получена интенсивная фотолюминесценция на длине волны ~1.55 мкм из квантовых точек InAs/InGaAsN в матрице GaAs на подложках GaAs(001), сравнимая с интенсивностью ФЛ гетероструктуры с квантовой ямой  $\text{In}_{0.36}\text{Ga}_{0.64}\text{As}_{0.98}\text{N}_{0.02}$  в матрице GaAs, илущающей на длине волны 1.26 мкм.

Были достигнут лазеры с рекордными порогами при комнатной температуре в 60  $\text{A}/\text{cm}^2$  на длине волны 1.1 мкм на КЯ  $\text{In}_{0.35}\text{GaAs}$  и 350  $\text{A}/\text{cm}^2$  на длине волны 1.3 мкм на основе одиночной квантовой ямы  $\text{In}_{0.35}\text{GaAsN}_{0.023}$ .

Впервые продемонстрированы лазеры в корпусах TO46 с выходной мощностью одномодового излучения выше 150 мВт (180 мВт) в непрерывном режиме на длине волны 1.3 мкм с внешней эффективностью 0.57 Вт/А, внутренними потерями  $5.5 \text{ cm}^{-1}$ , и внутренней дифференциальной эффективностью 90%.

#### Глава 4. Высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП).

##### *Введение.*

Открытие высокотемпературной (~30 К) сверхпроводимости в 1986 г. в керамических окисных соединениях La-Ba-Cu-O [81] привело к интенсивному исследованию подобных соединений и открытию уже в 1987 г. высокотемпературной сверхпроводимости выше 77 К. Сам термин «высокотемпературная» надо понимать как «выше 23.3 К», т.к. открытая в 1973 г. при этой температуре в сплаве Nb<sub>3</sub>Ge сверхпроводимость продержалась до 1986 г. Все сверхпроводники до этого были металлами или интерметаллическими соединениями, и никто не искал сверхпроводимость в окислах, - как правило, диэлектриках или, в лучшем случае, полупроводниках при нормальных температурах. Самое интересное, что сами соединения La-Ba-Cu-O были открыты гораздо раньше, в нашей стране, например, в 1978 г. [82] (статья поступила в редакцию 20 октября 1978 г.), где уже было обозначено в точности то соединение, за открытие которого была выдана Нобелевская премия 1987 г. - La<sub>1.8</sub>Ba<sub>0.2</sub>CuO<sub>4</sub>, и которое обладало значительно меньшим (на 4 - 6 порядков) удельным сопротивлением по сравнению с остальными аналогичными твердыми растворами при 300 К. Но уменьшающееся (чего не должно было быть!) с понижением температуры сопротивление таких соединений просматривалось авторами [82] только до температуры минус 50<sup>0</sup>С (даже не удосужились посмотреть до температуры жидкого азота, хотя он у них был (в отличие от жидкого гелия), и там они смотрели фазовые переходы!), а сверхпроводимость в них возникает при 30 К, за открытие чего и была получена Нобелевская премия в 1987 г. Затем уже была выявлена чисто сверхпроводящая фаза после замены лантана на иттрий и открыта сверхпроводимость выше температуры жидкого азота в Y-Ba-Cu-O системе с выделением сверхпроводящей поликристаллической ромбической фазы 1-2-3 (YBaCu) и определением её параметров [83]. Интересно, что существовавшие теории сверхпроводимости не только не нацеливали исследователей на прорыв температурного

барьера сверхпроводимости, но и порождали неверие в принципиальную возможность такого прорыва, рассматривая его как своеобразный вечный двигатель. Были намеки на возможность ВТСП в органических соединениях [84], но такие соединения до сих пор не открыты.

Таким образом, Беднорц с Мюллером сделали свое открытие вопреки всем прогнозам и теориям и разрушили теоретические, технологические и психологические барьеры, что позволило в очень короткие сроки создать новое поколение оксидных сверхпроводников, которые затем одновременно были синтезированы в США, Японии, Китае и других странах (когда знали, что делать). Но все это было приготовление, как правило, многофазной керамики, текстуры или поликристаллов. Даже однофазная с точки зрения сверхпроводимости керамика  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  не является монокристаллом с точки зрения кристаллографии, а представляет смесь двойниковых кристаллов. Она имеет переход из тетрагональной в орторомбическую фазу вблизи  $700^\circ\text{C}$ , а при охлаждении образуются (110) двойниковые плоскости, разделяющие орторомбические области и приводящие к внутризерновым джозефсоновским переходам, или слабым связям [85].

Поэтому к началу наших работ (1986 г.) задача получения совершенного кристалла ВТСП как наилучшего объекта для исследования и понимания механизма высокотемпературной сверхпроводимости (не понятого до сих пор) и приборных применений оставалась актуальной. Подобные сверхтонкие пленки, важные для послойного изменения элементарной ячейки, структурой которой и определяется высокотемпературная сверхпроводимость, (известно, что ВТСП осуществляется вдоль плоскостей  $\text{Cu-O}$ , лежащих в плоскости  $a$ - $b$ ) были получены иностранными авторами, например, в октябре 2009 года, что подавалось как большое достижение, о чем говорит и рейтинг журнала Science, где это было опубликовано [2], а также [3]: «Физики приближаются к получению тонких слоев ВТСП»: <http://www.compulenta.ru/472718/>, <http://science.compulenta.ru/472718/> от 30.10.2009.

#### ***4.1. Установка МПЭ для роста ВТСП соединений с плазменным источником.***

Установка МПЭ создавалась как результат совместного тогда советско-болгарского научного сотрудничества, основные компоненты которой (корпус из нержавеющей стали (диаметром ~70 см), патрубки к насосам, передаточный модуль, магнитная система подачи подложки, криопанели с системой их крепления в корпусе, модуль загрузки подложки (шлюз), термопары, нагреватели к подложке и эфузионным ячейкам, заслонки к ячейкам с вакуумными вводами вращения, сам источник плазмы (весь) с холодным катодом и вакуумными вводами для кислорода, для проводов и т.п. и т.д, т.е. практически вся механическая часть, изготовлялись на базе ФТИ им.А.Ф.Иоффе. Система дифракции быстрых электронов (ДБЭ), магниторазрядные насосы, вакуумные подшипники были отечественного производства. Из Болгарии поставлялись блоки питания, турбомолекулярный насос, масс- спектрометр и более мелкие компоненты. В качестве тиглей использовался пиролитический нитрид бора (отечественного производства), устойчивый до ~1200<sup>0</sup>С (что недостаточно для испарения иттрия, поэтому поначалу использовался иттербий). Температуры ячеек и подложки контролировались термопарами, потоки молекул и давление кислорода вблизи подложки – квадрупольным масс-спектрометром и ионизационным датчиком. Поверхности подложки и растущей пленки контролировались дифракцией быстрых электронов (ДБЭ). В качестве материала для получения пучка иттербия использовался металлический иттербий, пучка меди - сплав медь-лантан (из которого испаряется только медь, а сплав дает возможность снизить взаимодействие меди с материалом тигля). Схема установки представлена на рис.4.1.

Все это – необходимые компоненты для существовавшей на тот день «обычной» МПЭ без газовых источников, а основная трудность заключалась в подаче на поверхность роста активированного кислорода. Обычный кислород слабо реагирует с металлами (кроме РЗЭ) для получения достаточной его концентрации в ВТСП соединениях. Для возникновения ВТСП фазы требовалось создать предельную концентрацию кислорода в

твердой фазе. Такую возможность давал либо ионизированный кислород, либо активированный (возбужденный), либо химически значительно более активный озон, либо использование каких-то окисных соединений. Рассматривались все варианты, доступные тогда с точки зрения возможностей использования в МПЭ (предельная чистота и сохранение достаточного вакуума). Наиболее подходящим поэтому представлялось использование плазмы кислорода из-за высокого процента в ней химически активного кислорода.

В конце середины 1980-х не существовало промышленных источников плазмы, приспособленных специально для МПЭ. Поэтому был разработан оригинальный источник плазмы – с тлеющим разрядом в полой катоде. Вообще было испытано несколько и других источников активированного кислорода (например, разряд в гелии с подачей излучения от него на подложку с достаточной энергией (~10 эВ) для ионизации кислорода прямо на поверхности, поджигание плазмы у подложки, где локальное давление после натекающего кислорода позволяло это делать), но наибольшую эффективность (по литературным данным [86]) показывал разряд в полой катоде (Рис.4.2). Остальные источники давали настолько малый процент активированного кислорода (что было видно из скоростей роста), что нужно было либо сильно повышать его поток (и давление в камере), либо растить сутками (что невозможно) с неизвестным результатом. Полая катод была выбрана как наиболее подходящая конструкция для создания кислородной плазмы: он обеспечивал нужный поток газа при достаточно низком давлении в ростовой камере, обеспечивал нужный процент активированного кислорода и технически был осуществим в мастерских института, не требовал закупки дополнительного оборудования - питание от стандартного блока питания магнито-разрядного насоса НМД-100. Кроме того, разряд с полой катодом характеризуется в несколько раз большей концентрацией заряженных и возбужденных частиц по сравнению с обычным катодом [86].

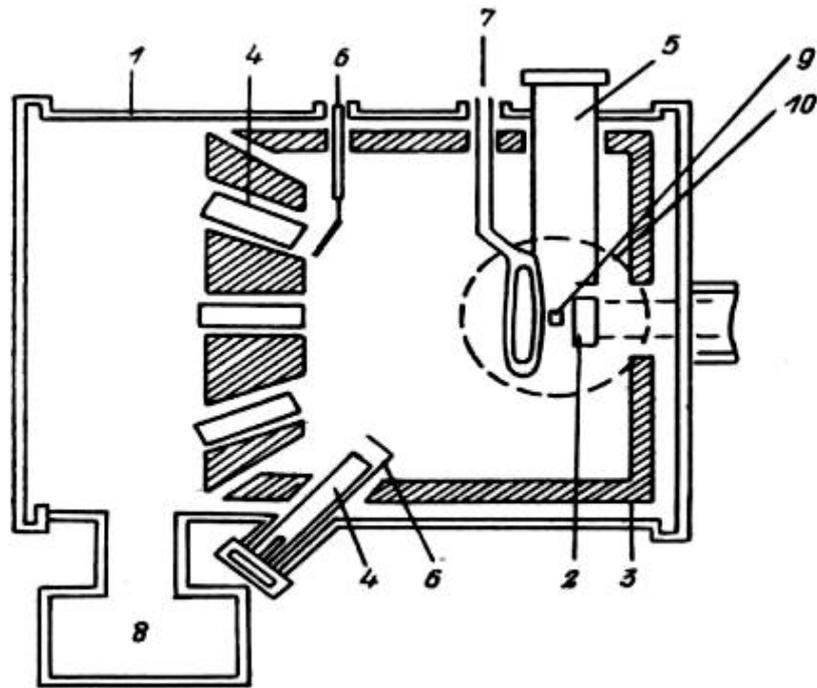


Рис.4.1. Схема экспериментальной МПЭ установки для выращивания ВТСП пленок. 1- высоковакуумная камера роста, 2- держатель образца, 3- криопанель с жидким азотом, 4- эффузионные ячейки, 5- квадрупольный масс-спектрометр, 6- заслонки ячеек, 7- натекатель кислорода (полый катод), 8- турбомолекулярный насос, 9- электронная пушка ДБЭ, 10- флуоресцентный экран ДБЭ.

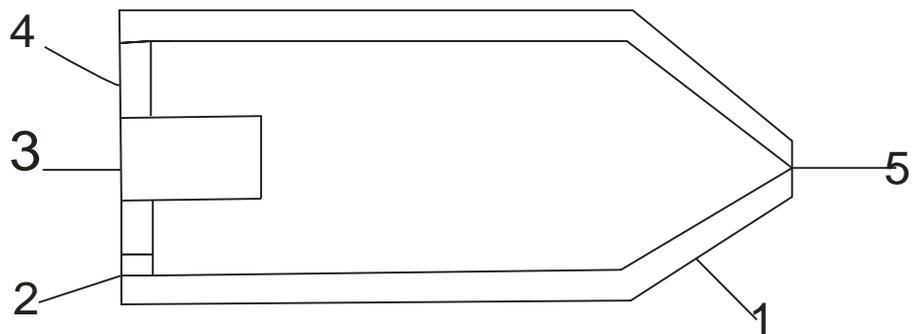


Рис. 4.2. Разрез полого катода источника кислородной плазмы. 1- корпус катода, 2- вход кислорода, 3- анод, 4- изолятор (керамика), 5- отверстие выхода кислорода на подложку.

Электроны, эмитируемые внутренней поверхностью катода, ускоряются в области катодного падения потенциала и, пролетев плазму, попадают в поле противоположного направления, отражаются назад в плазму и т.д. В результате время жизни электронов внутри полого катода оказывается большим, что приводит к более эффективным ионизации и возбуждению газа [86].

Материалом полого катода был выбран алюминий как наиболее стойкий с точки зрения стабильности материала катода при длительном использовании в разряде кислородной плазмы – после покрытия мощным слоем окисла ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) поверхность катода не менялась в процессе работы, что важно для получения разряда с постоянными характеристиками. К тому же давление паров (отлет) самого  $\text{Al}_2\text{O}_3$  становится заметным только выше  $1500^\circ\text{C}$ , что недостижимо при работе катода (он остается холодным). Конструкция предусматривала выход газа из разрядника вдали от анода, сделанного из особо чистой меди. Если в процессе разряда происходило испарение ионов меди, мгновенно окислявшейся в плазме, то долет их до подложки (что мало вероятно из-за расстояния) не мог приводить к ухудшению состава растущего слоя пленки ВТСП, содержащего окисел меди (при этом длина свободного пробега  $\lambda$  внутри катода мала - при давлении  $\sim 0.5$  Торр  $\lambda \sim 0.1$  мм, расстояние от анода до катода  $\sim 1$  см  $= 100\lambda$ ). При постоянном потоке кислорода это давало бы незначительную постоянную добавку по меди в составе, что учитывалось бы автоматически при исследовании состава слоев. Основное падение напряжения (и бомбардировка электронами) происходит вблизи анода. Поверхность полого катода бомбардируется положительными ионами, которые выбивают из него электроны. Газ в разряд подавался через прецизионный натекагель от баллона особо чистого кислорода по трубке из нержавеющей стали и пропускаясь для дополнительной очистки от паров воды, углекислого газа (и всего, что вымораживается при  $77$  К) через ловушку с жидким азотом и поступал в отверстие 2 на Рис.4.2 Выход газа в камеру происходил через отверстие 5 на Рис.4.2, диаметром, рассчитанным для достаточного

потока кислорода и поддержания необходимого вакуума в установке. Выход кислорода происходил с расстояния меньше длины свободного пробега в рабочей камере от выходного отверстия до подложки, максимально удаленного от анода, для перекрытия попадания нежелательных ионов материала анода в слой. Постоянный ток и высокое напряжение для поджига разряда подавались на анод от высоковольтного блока питания магнито-разрядного насоса НМД-100. Поджиг разряда требовал большего давления в катоде, чем рабочее, и давал временный скачок давления в рабочей камере, но в разумных пределах, и рост осуществлялся после скачивания. Выходное отверстие диаметром ~0.2-0.5 мм обеспечивало при откачке турбомолекулярным насосом Turbovac-560M (Leybold-AG) (560 л/мин) вакуум в ростовой камере не хуже  $10^{-4}$  Торр, что соответствует молекулярному режиму (с длиной свободного пробега  $\lambda \sim 50$  см, ( $\lambda \sim 5 \times 10^{-3}/p$ ,  $\lambda$  в [см] для  $p$  в [Торр]) – т.е., невзаимодействующие частицы) потоков элементов на подложку, необходимого для соблюдения условий роста молекулярно-пучковой эпитаксией.

#### ***4.2. Выращивание ВТСП соединений (системы YbBaCuO и DyBaCuO).***

Первые эксперименты по росту ВТСП соединений были начаты нами практически сразу после открытия высокотемпературной сверхпроводимости в 1986 г., что привело, при отсутствии понимания процесса роста ВТСП МПЭ в мировой литературе, к первой публикации в 1991 [1\*], а первых высококачественных монокристаллических пленок ВТСП в 1993 [3\*-5\*]. Выращивание проводилось на оригинальной МПЭ установке, приспособленной для роста ВТСП в плазме кислорода и описанной в разделе 4.1. Испарение диспрозия, бария и меди проводилось из эффузионных ячеек с тиглями из пиролитического нитрида бора (BN). Источником меди являлся сплав медь-лантан (у лантана значительно меньшее давление паров, испаряется только медь), бария – сплав барий-медь (со значительно большим давлением паров бария при испарении), а редкоземельных металлов – редкоземельные элементы (РЗЭ) высокой чистоты.

Исследовалась возможность получения МПЭ монокристаллических пленок ВТСП *in situ* без дополнительного отжига в кислороде, который на тот момент был неизбежной процедурой, так как очень трудно было обеспечить достаточно высокое внедрение кислорода во время роста. Но такая процедура требовала и отдельной установки для отжига, и переноса в нее образца с добавлением неконтролируемых факторов (загрязнение, налипание лишних молекул воды, углерода и т.п.), что технологически не являлось оптимальным для процесса получения пленки ВТСП для приборных применений. А в виду отсутствия на тот момент качественных (промышленных) источников кислородной плазмы, напрашивалось применение каких-то окисных соединений в процессе роста, в частности, окиси бария, ВаО, что было использовано нами в системе YbBaCuO. И сопутствующая сложность состояла в том, что точность содержания состава по металлам (1-2-3) для получения сверхпроводимости должна была быть  $\sim 10^{-4}$  ( $10^{-2}\%$ ) (что выяснилось значительно позднее уже в системе DyBaCuO).

*Подложки.* В первых экспериментах использовались всевозможные подложки: ВаF<sub>2</sub>, СеО<sub>2</sub>, MgO, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, SrTiO<sub>3</sub>(110), Si(111), GaAs(110), GaP(110), известные на тот момент в качестве подходящих под ВТСП, хорошего качества и доступных [1\*]. Параметры решетки ВТСП 1-2-3 фазы (YBaCuO) составляли:  $a=3.83 \text{ \AA}$ ,  $b= 3.89 \text{ \AA}$ ,  $c=11.68 \text{ \AA}$  [87]. Понятно, что не все они были близки по параметрам решеток, но подходили для отработки в принципе процессов роста, о которых ничего не было известно. В силу химической активности подложки арсенида галлия использовались только с химически нейтральным буфером ВаF<sub>2</sub>, выращиваемым прямо перед ростом в установке. Когда исследования продвинулись, потребовались более совершенные подложки и по рассогласованию и по кристаллическому качеству. Выбор подложек галлата неодима (NdGaO<sub>3</sub>) определялся как существованием кристаллически совершенных подложек, изготовлявшихся тогда в нашей стране (начиная от роста кристаллов до резки слитков и полировки), так и близостью его параметров решетки ( $\sim 0.2\%$ ) [87, 6\*,16\*] вдоль

некоторых направлений (Гл.2, раздел 2.1.3) с ВТСП фазой 1-2-3 в плоскости  $a$ - $b$ . Предполагалось получать ВТСП пленки с осью  $c$  перпендикулярной плоскости подложки, т.к. на тот момент было ясно, что сверхпроводимость осуществляется вдоль цепочек  $\text{Cu-O}$ , лежащих в плоскости  $a$ - $b$  кристалла ВТСП, и такой объект был удобен для исследований и понимания механизма сверхпроводимости.

#### 4.2.1. Система $\text{YbBaCuO}$ .

Выбор системы определялся доступностью компонентов и совместимостью их с процессом МПЭ. Иттербий имеет достаточно высокое давление паров для роста из тиглей VN при сравнительно низких температурах. На тот период были известны в основном ВТСП соединения с иттрием ( $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ), а получить заметные для роста давления паров иттрия можно только при его температурах выше  $1300^\circ\text{C}$ , что практически недостижимо с использованием «обычных» эффузионных ячеек МПЭ. С иттербием это возможно уже выше  $350^\circ\text{C}$ , что казалось на том этапе привлекательным. С другой стороны, существовали данные о получении ВТСП с иттербием с очень резким переходом в сверхпроводящее состояние  $\Delta T = T(R) - T(0) = 1 \text{ K}$  и с малым отношением сопротивлений  $R(0\text{K})/R(300\text{K})=1/5$ , что характеризует высокое качество ВТСП соединения [88]. С целью увеличения содержания кислорода в качестве источника бария использовалась окись бария  $\text{BaO}$ , отожженная в вакууме при высокой температуре (прямо в установке без транспортировки по воздуху). Кроме этого в установке имелся источник фторида бария  $\text{BaF}_2$ . При выращивании на подложках арсенида галлия фторид бария толщиной  $\sim 300 \text{ \AA}$  использовался в качестве буфера. Это было необходимо для химической изоляции подложки, активно реагирующей с кислородом, т.к., фторид бария химически неактивен. Кроме того,  $\text{GaAs}$  очень далек по параметру решетки от ВТСП фазы и химически активен. Кроме этого использовались подложки  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{GaP}$  различных ориентаций.

До начала 1990-х годов все пленки ВТСП, полученные МПЭ, были поликристаллическими, и без дополнительного отжига в кислороде не давали

высокотемпературной сверхпроводимости. Дополнительные трудности создавал тот факт, что равновесное давление кислорода над ВТСП фазой было настолько велико [89], что при «обычных» тогда для МПЭ ростовых температурах ( $\sim 600^{\circ}\text{C}$  и выше), представлялось невозможным достижение сверхпроводящей фазы.

Результаты исследований сводились к следующему [1\*].

Традиционная МПЭ позволяет получать сложные многокомпонентные окислы при использовании пучка ВаО без использования больших потоков кислорода на подложку и без применения кислородной плазмы.

Если поток молекулярного кислорода на подложку меньше соответствующего равновесному над хотя бы закисью меди  $\text{Cu}_2\text{O}$  (наименьший из равновесных над  $\text{CuO}$  и  $\text{CuO}_2$ ), концентрация кислорода в слоях может падать до нуля (практически весь переиспаряется во время роста, не встраиваясь). Молекулярный кислород ( $\text{O}_2$ ) слабо взаимодействует с металлами при температурах эпитаксии и не обеспечивает требуемую концентрацию ( $\text{YbBaCuO}_x$ ,  $x \geq 6.5$ ) в твердой фазе для получения сверхпроводимости.

Внедрить требуемое количество меди очень сложно из-за отлета ее от подложки наиболее вероятно в виде окисла  $\text{Cu}_2\text{O}$  с высоким давлением паров при температурах эпитаксии и из-за сложности ее окисления в обычном молекулярном кислороде. Это переиспарение и отлет закиси меди выводило из игры необходимые медь и кислород, которые не встраивались в слой, делая недостижимым требуемый состав ВТСП.

Коэффициенты встраивания (прилипания) меди и иттербия значительно меньше единицы из-за высокого давления паров ( $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{Yb}$ ) при температурах эпитаксии, стандартных на тот момент для процессов МПЭ ( $\sim 600^{\circ}\text{C}$ ). Здесь проявилась проблематичность использования иттербия в качестве РЗЭ для ВТСП в МПЭ из-за отлета, а кроме того, очень трудно было обеспечить его постоянный поток из-за высоких требований к источнику иттербия по стабилизации температуры при низких температурах испарения ( $\sim 300\text{-}400^{\circ}\text{C}$ ). Малейшие колебания температуры в установке (небольшое

изменение потока жидкого азота в криопанели, например) вызывали изменение потока иттербия, что сбивало стехиометрию состава по металлам, точность поддержания которой должна была быть на уровне  $\sim 10^{-4}$ . Тип подложки очень сильно влиял на состав выращенного слоя.

Выявленные закономерности показывали, что МПЭ окисных многокомпонентных соединений кардинально отличалась от МПЭ псевдобинарных или многокомпонентных полупроводниковых соединений, например, с использованием мышьяка, где стехиометрия по составу  $A^3:B^5=1:1 \sim 10^{-4}$  поддерживается автоматически из-за переиспарения лишнего As, и для получения ВТСП фазы необходимо преодолеть значительные трудности, особенно при отсутствии источников активированного кислорода, теории и понимания процессов роста в плазменной МПЭ вообще, и с кислородной плазмой в частности [1\*].

Влияние потоков на составы выращиваемых пленок показано на Рис.4.3 и 4.4 при температуре роста  $\sim 650^{\circ}\text{C}$ . При выращивании из окисла ВаО можно управлять составом, меняя поток (температуру) источника ВаО и, как видно из Рис.4.3, достичь стехиометрии 1:2:3, выставив потоки Yb:Cu = 1:3. Но оказалось, что существует предельная концентрация атомов меди в пленке окислов, выше которой происходит срыв роста окислов, и образуется смесь интерметаллических фаз с окислами, либо просто интерметаллических фаз (Табл.4.1) [1\*]. При увеличении потока молекулярного кислорода происходит заметное снижение концентраций всех металлов, особенно бария (Рис.4.4). Наименьшее влияние молекулярный кислород оказывает на вхождение меди (обозначая и наименьшее взаимодействие). Необходимое содержание меди (50% по металлам от нужного состава  $\sim 17:33:50\%$ ), что вызывало наибольшие трудности, было достигнуто, как видно из Табл.4.1, но многофазность пленок не оставляла шансов на достижение чистой фазы 1:2:3. Получены были пленки со средним составом 15:33:52% и 16:33:51% по металлам с содержанием кислорода до  $x=7.2$  [1\*, Рис.2, образцы AV-29, AV-30] (не показаны в Табл.4.1), но даже такое точное попадание в состав (в пределах 1%)

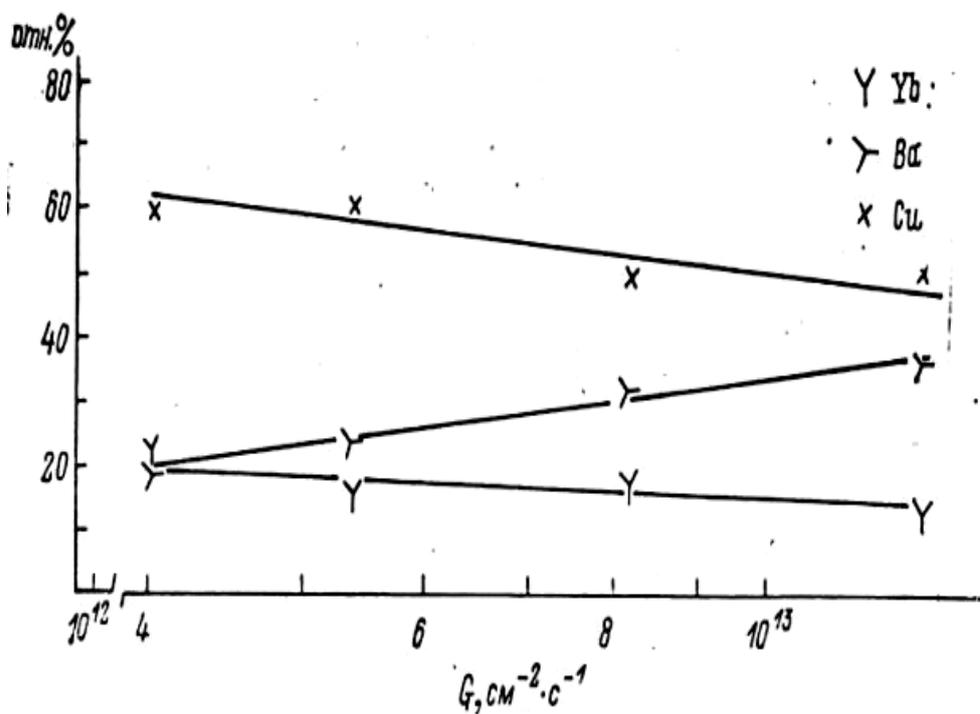


Рис.4.3. Влияние потока ВаО на состав пленок при фиксированных потоках Yb, Cu, O<sub>2</sub>.

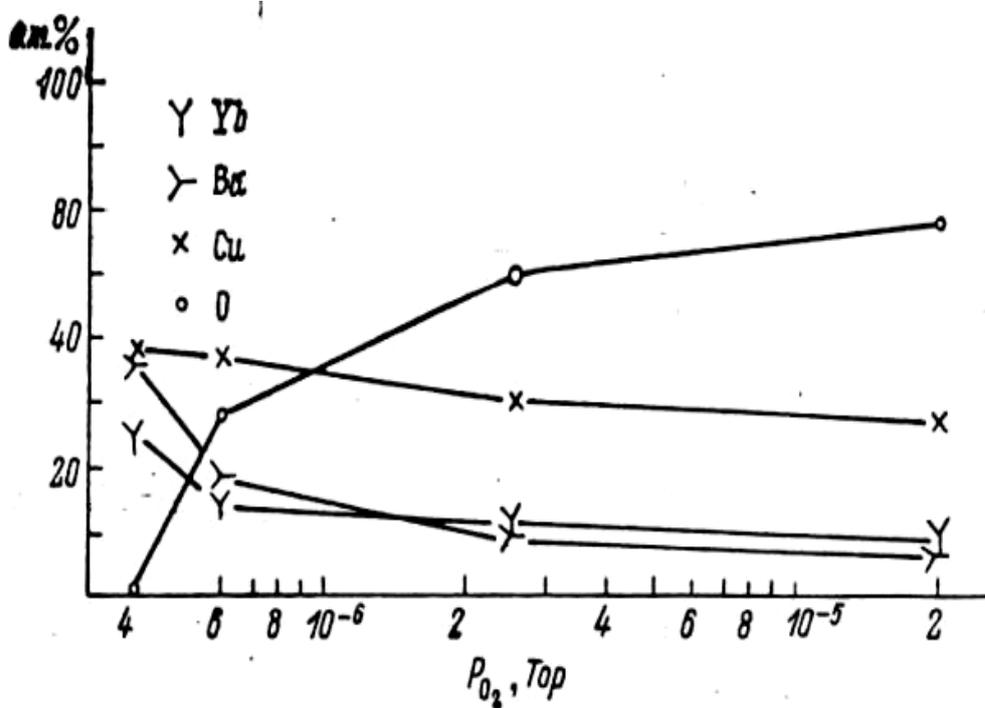


Рис.4.4. Влияние давления молекулярного кислорода на состав пленок YbBaCuO при фиксированных потоках Yb, Ba, Cu [1\*].

Таблица 4.1. Результаты исследования пленок  $\text{YbBaCuO}$ , выращенных на различных подложках, методом рентгеноструктурного анализа [1\*].

Номер образца	Материал подложки	Результаты рентгеноструктурного анализа
AV-58	GaAs	GaAs (111), $\text{BaF}_2$ (111) (слабо), $\text{BaCuO}_2$
AV-59	GaAs	$\text{Yb}_2\text{O}_3$ , $\text{BaCuO}_2$ , $\text{BaYb}_2\text{CuO}_5$ , $\text{Cu}_2\text{O}$
AV-60	GaAs	$\text{BaCuO}_2$ , $\text{BaYb}_2\text{CuO}_5$ , $\text{BaCO}_3$ , $\text{BaF}_2$ (111) (слабо), GaAs (111)
AV-61	GaAs	GaAs (111), $\text{BaF}_2$ , $\text{Yb}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ , $\text{BaCuO}_2$ , $\text{BaCu}_{13}$ , $\text{BaYb}_2\text{O}_4$
AV-83	GaAs	GaAs (100), $\text{BaF}_2$ (111) (сильная текстура), $\text{BaYb}_2\text{O}_4$ , $\text{CuO}$ , $\text{Cu}_2\text{O}$
AV-85	GaAs	$\text{BaF}_2$ (111), $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , $\text{BaYb}_2\text{O}_4$ , $\text{CuO}$
AV-86	GaAs	GaAs (100), $\text{BaF}_2$ (111), $\text{BaYb}_2\text{CuO}_5$ , $\text{BaCuO}_2$ , $\text{BaYb}_2\text{O}_4$
AV-87	GaAs	$\text{BaF}_2$ (111), $\text{BaF}_2$ (100), $\text{Yb}_2\text{O}_3$
AV-88	GaAs	$\text{BaF}_2$ (100), $\text{BaYb}_2\text{CuO}_5$ , $\text{BaYb}_2\text{O}_4$ , $\text{Cu}_2\text{O}$
AV-89	GaAs	$\text{BaF}_2$ , $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , $\text{BaYb}_2\text{O}_4$ , $\text{Cu}_2\text{O}$
AV-90	GaAs	$\text{Yb}_2\text{O}_3$ , $\text{BaYb}_2\text{O}_4$ , $\text{Cu}_2\text{O}$
AV-91	$\text{ZrO}_2$	$\text{Cu}_2\text{O}$ (110), $\text{BaCuO}_2$ (310)
AV-93	$\text{ZrO}_2$	$\text{Cu}_2\text{O}$ (110), $\text{BaCuO}_2$ (310), $\text{CuO}$
AV-93	$\text{SrTiO}_3$	$\text{SrTiO}_3$ (110), $\text{Cu}_2\text{O}$ (110), $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$
AV-93	MgO	MgO (100), пленка состоит из микрокристаллитов или аморфная, рефлексы очень слабые

не давало сверхпроводимости. Если посмотреть на фазовую диаграмму (Рис.4.8), то можно понять сложность происходящего, когда малейшее отклонение от 1:2:3 фазы вызывает появление паразитных фаз, если у вас не организован рост однофазного (1:2:3) монокристалла. Влияние типа подложки очень существенно, и только от смены подложки (для точности на держатель крепилось несколько подложек в одном процессе) с GaAs/ $\text{BaF}_2$  на другую происходит изменение состава при тех же потоках с 1:2:3 ( $\text{BaF}_2$ ) на 1:2:10 на подложке  $\text{SrTiO}_3$  и на состав 1:2:20 на подложке MgO. С увеличением температуры резко падает коэффициент прилипания меди.

Хотя выращивание и исследование ВТСП соединений Yb-Ba-Cu-O не привело к получению сверхпроводимости, оно дало важное понимание необходимых условий роста и параметров установки и ростового процесса, которые сводились к следующему.

Необходимо использование активированного кислорода (на тот период – плазмы кислорода как наиболее химически активного компонента, в отличие от газов типа  $\text{NO}_2$ ).

Необходимо найти замену иттербию другим РЗЭ для процесса МПЭ.

Необходимо найти режимы окисления меди до состояния CuO или CuO<sub>2</sub>.

Необходимо обеспечить поддержание стехиометрии по металлам в твердой фазе 1:2:3 не хуже  $\sim 10^{-3}$  (0.1%) с соответствующим управлением потоками во время роста (что делало задачу, с учетом неизвестного отлета материалов в потоке кислородной плазмы, весьма нетривиальной, по сравнению с задачами «обычной» МПЭ).

Необходимо отыскание приемлемых подложек и по параметру решетки, и по химической стойкости (выдерживающих кислородную плазму и дающих резкую гетерограницу), и по качеству кристалла (отсутствие дефектов и точность ориентации), и по стоимости и доступности. Никаких устоявшихся подложек для получения ВТСП МПЭ на тот период не существовало - только отрывочные и противоречивые сведения в литературе.

Необходимо нахождение температурного диапазона роста, подходящего для сохранения достаточной диффузии для осуществления эпитаксии и одновременно снижения равновесных давлений металлов (и их окислов) и, особенно, кислорода для требуемого их встраивания в твердую фазу и для получения резких гетерограниц.

#### 4.2.2. Система DyBaCuO.

Выбор диспрозия обуславливался как уже доказанной на тот момент его пригодностью для достижения ВТСП (отдельные публикации [7, 90]), так и подходящим давлением паров для процесса МПЭ. Кроме того, возможность получения сверхчистого диспрозия (и его сплавов) существовала тогда (1990-е) в институте Гиредмет в Москве. Использовался металлический диспрозий высокой чистоты, который перед ростом никак химически не обрабатывался (из-за его большой химической активности он реагировал со всем – водой, спиртом, ацетоном и т.д.), а механически очищался от окисной пленки и затем отжигался в вакууме при температуре выше ростовой прямо в установке МПЭ.

В дальнейшем планировалось использовать сплавы Dy-La и Dy-Cu (они уже были заказаны и получены из Гиредмета) для уменьшения окисления диспрозия во время роста

в присутствии кислорода и во время вскрытий установки, но внешние обстоятельства, (а именно, полное прекращение финансирования ВТСП проектов в России после начала конца 1990-х) не позволили довести начатое до более существенных достижений.

Для уменьшения взаимодействия меди с материалом тигля (пиролитического нитрида бора) использовался сплав Cu-La, а для предотвращения окисления бария до и во время роста при напуске кислорода в камеру применялся в качестве источника бария сплав Ва-Cu. Давления паров над такими сплавами соответствовали давлению наиболее летучего компонента (пропорционально его содержанию) и не вызывали дополнительных трудностей в процессе эпитаксии, а использованные сверхчистые компоненты не должны были вносить ничего лишнего в составы ВТСП пленок. Кроме того, известен и доказан эффект очистки сплавов от введения РЗЭ, снижающий на порядки концентрацию фоновых примесей в расплавах [В.В.Мамутин. Разработка методики получения и исследование свойств гетероструктур InGaAs/InP для фотоприемников спектрального диапазона 1.0-1.6 мкм. Кандидатская диссертация. 1985].

При росте использовался тлеющий разряд постоянного тока в полном катоде в источнике собственной конструкции (Рис.4.2). Параметры разряда были близки к [88]: давление  $\sim 0.5$  Торр, ток разряда  $\sim 100$  мА. Расчетное (по расходу газа) локальное давление над подложкой составляло  $P(O_2+O+O_3+O_2^*) \leq 10^{-4}$  Торр, что соответствует условиям эпитаксиального роста в МПЭ и потоку кислорода из источника по нашим оценкам  $J_o \sim 9 \times 10^{16} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$  (число состояний на поверхности (болтающихся связей)  $N_s \sim 1/a^2 = 6.25 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ ). Поток активированного кислорода по оценке [88] примерно в 17 раз меньше (рекомбинация на стенках и в объеме  $\sim 60\%$ , эффективность ионизации и возбуждения кислорода  $\sim 10\%$ , общая эффективность  $\sim 6\%$ ), тем не менее эта величина ( $\sim 5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ ) превышала необходимую для роста с обычной скоростью  $\sim 1$  монослой (МС)/с ( $\sim N_s/c$ ), а рабочее давление в ростовой камере не превышало при этом  $4 \times 10^{-5}$  Торр. Это все – оценочные величины, а реальные значения извлекались из скоростей роста

(встроенный поток) ВТСП пленок. Сложность состояла в определении толщины этих пленок, т.к., обычными методами, отработанными в полупроводниковых технологиях (по маске), можно было оценить толщины сравнительно толстых пленок (порядка нескольких микрон), а физические методы, привычные в полупроводниках, здесь не работали. Приходилось оценивать по кривым рентгеновской дифракции (полуширины пиков) и по машинному расчету толщины и состава по специальной программе для установки электронно-пробного микроанализа (EPMA, Camebax Microbeam) с рентгеновским энерго-дисперсионным детектором (EDAX-9900) с ошибкой 10% [3\*-5\*], совмещая эти оценки с профилями травления ионным пучком [6\*] (Рис.4.11- 4.12). Важнее для точного определения составов (близость к стехиометрии 1:2:3) было то, что положения пиков рентгеновской дифракции для ВТСП и окисных соединений перовскитов были хорошо известны, из спектров с большой точностью извлекалось положение оси  $c$  и значение параметра  $c$ , из которого определялось содержание кислорода и кристаллическая фаза образца (орторомбическая 1 или 2, или тетрагональная), многофазность или однофазность образца (степень текстурированности или монокристалличности пленок). Само наличие пиков больших порядков говорило о качестве образца (в лучших пленках были видны пики до 00.13), поэтому такие тонкие пленки (от 100 Å) не представляли трудностей для рентгеноструктурного анализа по определению их состава (с длительным накоплением).

Исследование элементного и химического состава выращиваемых образцов проводилось также методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре LHS-11 (Leybold AG). В качестве источника рентгеновского излучения использовалась трубка с алюминиевым анодом, линия Al- $K_{\alpha}$ ,  $h\nu=1486.6$  эВ. Энергетические спектры основных фотоэлектронов измерялись в режиме с постоянной энергией пропускания ( $E=100$  эВ) и общим энергетическим разрешением  $\Delta E=0.1$  эВ. Калибровка чувствительности осуществлялась на специально приготовленных образцах  $Cu_2O$  и  $BaO$ . Коэффициент элементной чувствительности по диспрозию находился из

сравнения спектров атомно чистых поверхностей металлических Dy и Cu [6\*]. Этим же методом проводилось профилирование при травлении ионами  $Ag^+$  с энергией 2.5 кэВ, падающим на образец под углом  $45^0$  и калибровке скоростей травления по толстым образцам металлов. Равномерность травления достигалась сканированием пучка диаметром  $\sim 0.5$  мм по площади, превышающей размеры образцов ( $\sim 0.5$  см<sup>2</sup>). Плотность тока была порядка единиц мкА/см<sup>2</sup>, что обеспечивало скорость травления пленки  $\sim 8$  Å/мин [6\*]. Калибровка чувствительности проводилась на специально приготовленных образцах собственных окислов, а также на ВТСП пленках DyBaCuO, подвергнутых ионному травлению. Такая калибровка позволяла значительно уменьшить влияние на результаты измерений эффектов преимущественного распыления элементов. Спектры РФЭС получались суммированием данных нескольких последовательных измерений, что позволяло значительно уменьшить ошибки, связанные с дрейфами интенсивности рентгеновского излучения и эффективности детектора. Погрешности определения относительной концентрации элементов не превышали нескольких процентов.

*Выращивание собственных окислов ВТСП DyBaCuO.*

Возможность получения «перенасыщенного» кислородом диэлектрического слоя (окисла) представлялась перспективной сама по себе для формирования качественной границы раздела ВТСП/диэлектрик, поскольку избыточный кислород будет не только препятствовать процессам деградации ВТСП (известно их обеднение по кислороду от времени), но и залечивать кислородные дефекты в твердой фазе. При исследовании пленок отдельных окислов было показано, что максимальное окисление достигается при использовании активированного кислорода, и пониженных скоростей и температур роста [2\*]. Сначала было показано определяющее влияние скоростей роста на качество пленок CuO. Оказалось, что пленка чистого CuO ( $Cu^{2+}$ ) без примесей фаз  $Cu_2O$  или Cu получается только при скоростях роста ниже 0.4 Å/с [2\*]. Без такого полного окисления меди было невозможно получить сверхпроводящую фазу. Преципитаты  $Cu_2O$  образуются

в богатых медью пленках, они немедленно реагируют с барием и диспрозием, приводя к образованию паразитных фаз типа  $BaCu_2O_2$  и  $DyCuO_2$  [7]. Во время роста 1-2-3 такие поверхностные реакции существенно меняют стехиометрию и соотношение фаз (Рис.4.8).

Для получения окисла диспрозия достаточно было одного использования активированного кислорода (из плазмы) вместо молекулярного для максимального окисления и получения однофазной пленки  $Dy_2O_3$ . Для окисла бария было необходимо использования активированного кислорода и снижения скорости роста ниже  $0.5 \text{ \AA}/\text{с}$ , чтобы вместе с основной фазой двухвалентного бария ( $BaO$ ) получить в пленке примесь четырехвалентного ( $BaO_2$ ). А для окиси меди необходимым было наличие всех трех факторов: активированного кислорода, низких температур (ниже  $\sim 440^\circ\text{C}$ ) и пониженных скоростей роста (ниже  $0.4 \text{ \AA}/\text{с}$ ) (Рис.4.5- 4.7). Снижение потока меди на подложку (скорости роста), несмотря на высокий энергетический порог реакции окисления [2\*], обеспечивает увеличение эффективности ее взаимодействия с кислородом, а снижение температуры роста увеличивает время жизни на подложке до переиспарения ( $\tau_s$ ), что вместе с активированным кислородом, снижающим порог взаимодействия, приводит к максимальному окислению и получению беспримесной (однофазной) пленки  $CuO$ . Поток активированного кислорода подавался на подложку под углом  $\sim 45^\circ$  из тлеющего разряда постоянного тока в полом катоде, описанного в разделе 4.1. Это обеспечивало достаточный поток активированного кислорода, не внося ухудшения в условия роста. Но особенно важно было обеспечить приемлемое локальное давление кислорода над подложкой, чтобы уменьшить его переиспарение и обеспечить его достаточное внедрение. А сделать это легче при меньших температурах. По оценкам потоков при давлении внутри полого катода  $\sim 0.5$  Торр локальное давление над подложкой составляло до  $10^{-2}$  Торр, что при  $440^\circ\text{C}$  соответствовало равновесному давлению молекулярного (не активированного) кислорода над орторомбической-2 фазой ВТСП с содержанием кислорода  $x > 6.8$  и

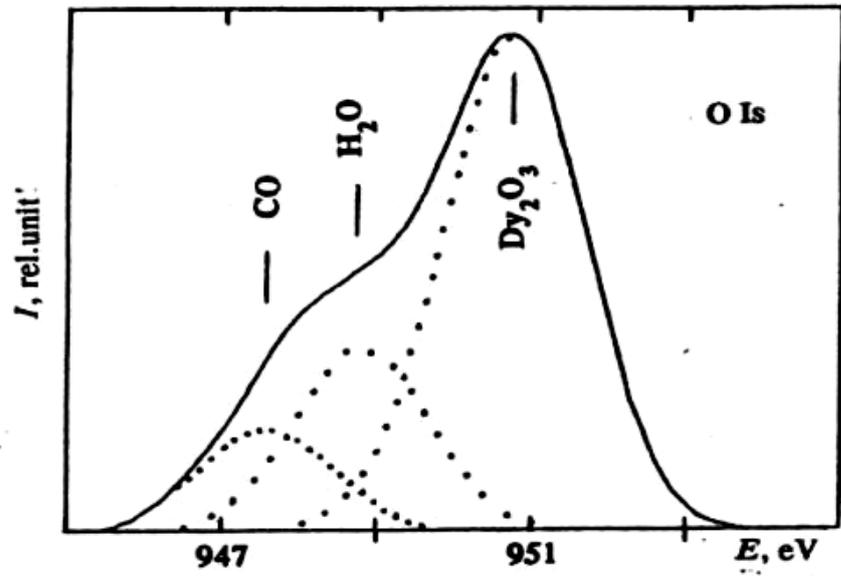


Рис.4.5. O 1s- рентгеновский фотоэлектронный спектр (РФЭС) пленки Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> после вычитания фона [2\*].

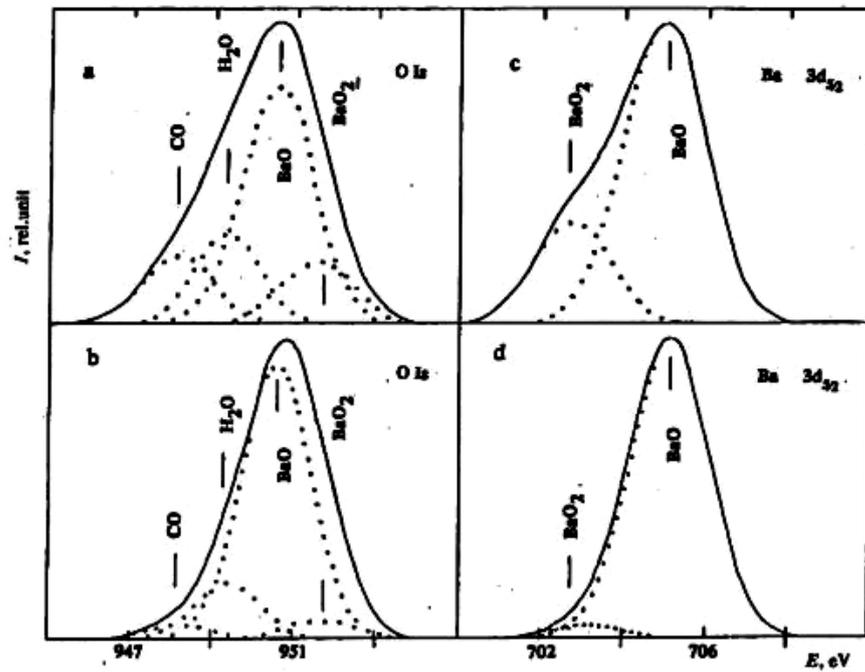


Рис.4.6. РФЭС- спектры пленки BaO<sub>x</sub> после вычитания фона: а) и б) – O 1s до и после ионного травления, с) и д)- Ba 3d<sub>5/2</sub> до и после травления, соответственно [2\*].

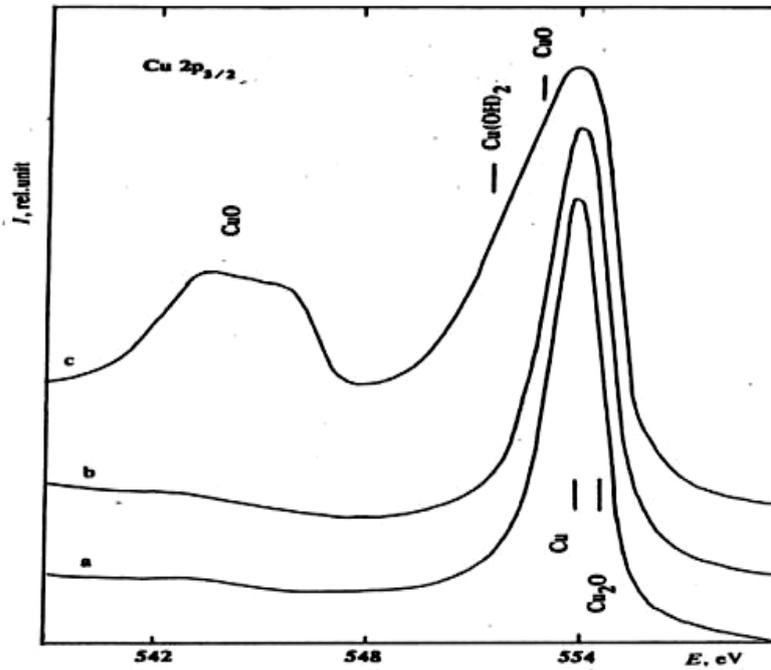


Рис.4.7. РФЭС спектры Cu 2p<sub>3/2</sub> от пленок окислов меди, выращенных при различных температурах и скоростях роста: а)- недоокисленная медь ( $T=515^{\circ}\text{C}$ ,  $V=0.8 \text{ \AA}/\text{c}$ ), б)- недоокисленная медь ( $T=405^{\circ}\text{C}$ ,  $V=0.8 \text{ \AA}/\text{c}$ ), в)- пленка CuO ( $T=440^{\circ}\text{C}$ ,  $V=0.4 \text{ \AA}/\text{c}$ ) [2\*].

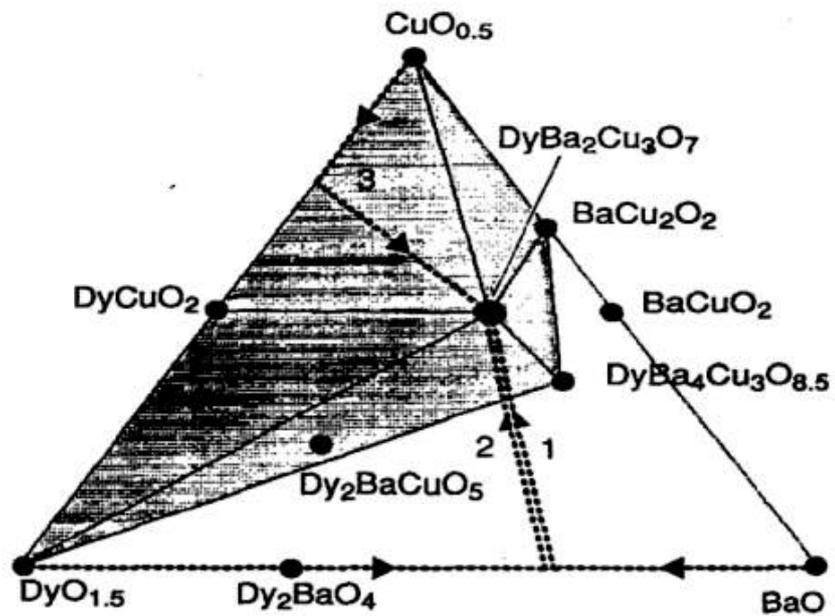


Рис. 4.8. Тройная фазовая диаграмма BaO-Cu<sub>2</sub>O-Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для системы DyBaCuO [7].

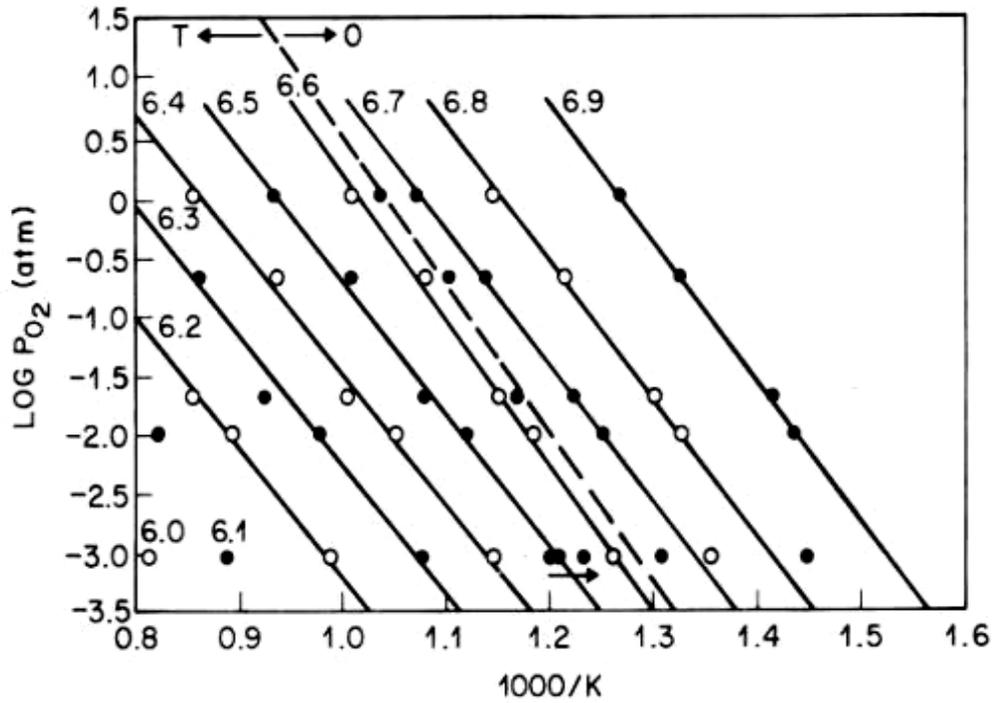


Рис.4.9. Давление кислорода как функция температуры для различных  $x$  в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ .  
Переход от тетрагональной в орторомбическую фазу соответствует  $x=6.63$  [89].

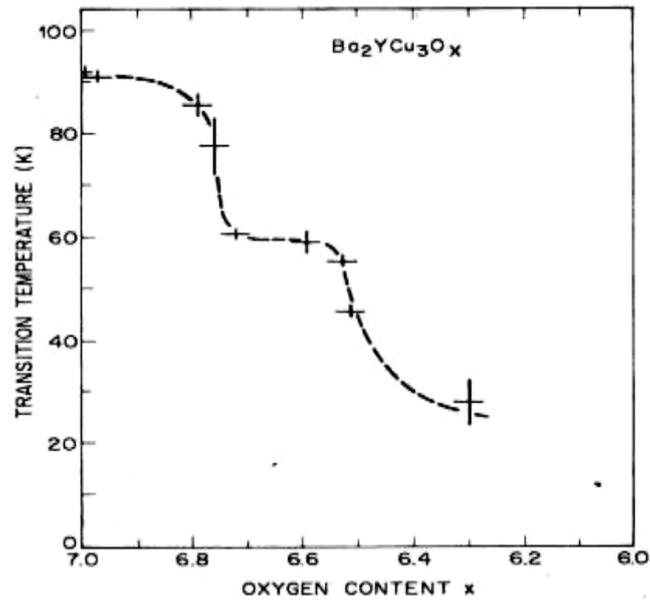


Рис. 4.10. Критическая температура перехода  $T_c$  как функция  $x$  в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  [89].

переходом из тетрагональной (не сверхпроводящей) фазы в орторомбическую при  $x=6.63$  [89] (Рис.4.9). На давление активированного кислорода требования значительно меньше.

Выяснение этих закономерностей роста окислов привело к заметному эффекту: если до этого удавалось получать только многофазные текстурированные пленки  $\text{DyBaCuO}$ , которые требовали постростового отжига, то теперь удалось получить *in situ* однофазные пленки с осью  $c$  перпендикулярной подложке и с содержанием кислорода  $x=6.8$  и параметром решетки  $c=11.72 \text{ \AA}$ , что соответствует орторомбической-1 фазе ВТСП с критической температурой перехода  $T_c \sim 70 \text{ K}$  и сверхпроводящие по всему объему (что говорит о кристаллическом совершенстве – вся пленка состоит из сверхпроводящей 123 фазы, а не из отдельных включений ВТСП фазы в объеме) [3\*-5\*] (см. далее раздел 4.3).

После получения окислов требуемого состава и на их основе монокристаллических пленок  $\text{DyBaCuO}$ , были предприняты исследования их толщин и составов методом РФЭС [6\*] для понимания взаимодиффузии элементов ВТСП фазы и подложек  $\text{NdGaO}_3$  и  $\text{GaP}$ . Еще одна цель состояла в использовании собственных окислов, которые можно вырастить в одном процессе с основной пленкой ВТСП, для приборных применений. Из Рис.4.11 видно, что пленки разной толщины ( $\sim 300 \text{ \AA}$ , а) и  $\sim 170 \text{ \AA}$ , б)) имеют постоянный состав по толщине практически до начала переходного слоя у подложки.

Элементные профили Рис. 4.12 соответствуют структуре окисел/ВТСП/подложка, в которых в качестве диэлектрика используются собственные окислы  $\text{CuO}$  (в) и  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  (г). Переходная область между пленкой и подложкой во всех случаях характеризуется монотонным убыванием концентрации элементов пленки в направлении подложки. При этом дальше всех в подложку проникает диспрозий, за ним – медь и барий. Сигнал углерода возникал после переноски образцов из установки роста и контакта с воздухом. Коэффициенты диффузии, оцененные из этих профилей, показаны в Табл.4.2.

Таблица 4.2. Коэффициенты взаимодиффузии элементов ВТСП на интерфейсе с подложками  $\text{NdGaO}_3$  и  $\text{GaP}$  [6\*].

Система	Элемент	Коэффициент диффузии, $10^{-16} \text{ см}^2/\text{с} (T = 400 \text{ }^\circ\text{C})$
$\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta} / \text{NdGaO}_3$	Dy	$4,6 \pm 1,2$
	Ba	$3,1 \pm 0,8$
	Cu	$3,5 \pm 0,8$
$\text{NdGaO}_3 / \text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	Ga (Nd)	$3,0 \pm 0,3$
$\text{GaP} / \text{Dy}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$	Ga (P)	$26 \pm 15$

При росте собственных окислов на поверхности ВТСП пленки  $\text{DyBaCuO}$  пленку окиси меди удавалось получить только при  $20^\circ \text{C}$ , т.к. при  $430^\circ \text{C}$  (обычная температура эпитаксии самой ВТСП пленки) она не выростала, по-видимому, из-за сильного переиспарения её от поверхности ВТСП (Рис.4.12,в), Рис.4.13,б)), поскольку концентрация меди в толще пленки почти не менялась (нет диффузии внутрь, как у Dy). В случае роста окисла диспрозия даже при пониженной температуре  $T = 200^\circ \text{C}$  диспрозий интенсивно диффундировал в пленку и, накапливаясь там, в полтора раза повышал свою концентрацию ( $\sim 0.75$  вместо 0.5 по отношению в барии), не давая резкой границы пленки на поверхности (Рис.4.13,а), поэтому приходилось снижать температуру до комнатной (Рис.4.12,г). С окислом бария таких проблем не возникало (Рис.4.13, в), и он давал наиболее резкую гетерограницу ( $\sim 25 \text{ \AA}$ ) и не менял концентрации внутри ВТСП- пленки. Профили концентраций при этом не показывали увеличения содержания бария в толще пленки, как и в случае с медью. Толщины всех пленок отдельных собственных окислов оказались значительно меньше ожидаемых из скорости роста ВТСП при тех же потоках элементов и намного сниженных температурах подложек. На Рис.4.13 показаны отношения концентраций Dy/Ba, Cu/Ba, Ba/Cu вблизи поверхности собственных окислов  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$  и  $\text{BaO}$ , выращенных на монокристаллической ВТСП пленке  $\text{DyBaCuO}$ . Кривые 1 и 2 соответствуют двум разным температурам роста окислов.

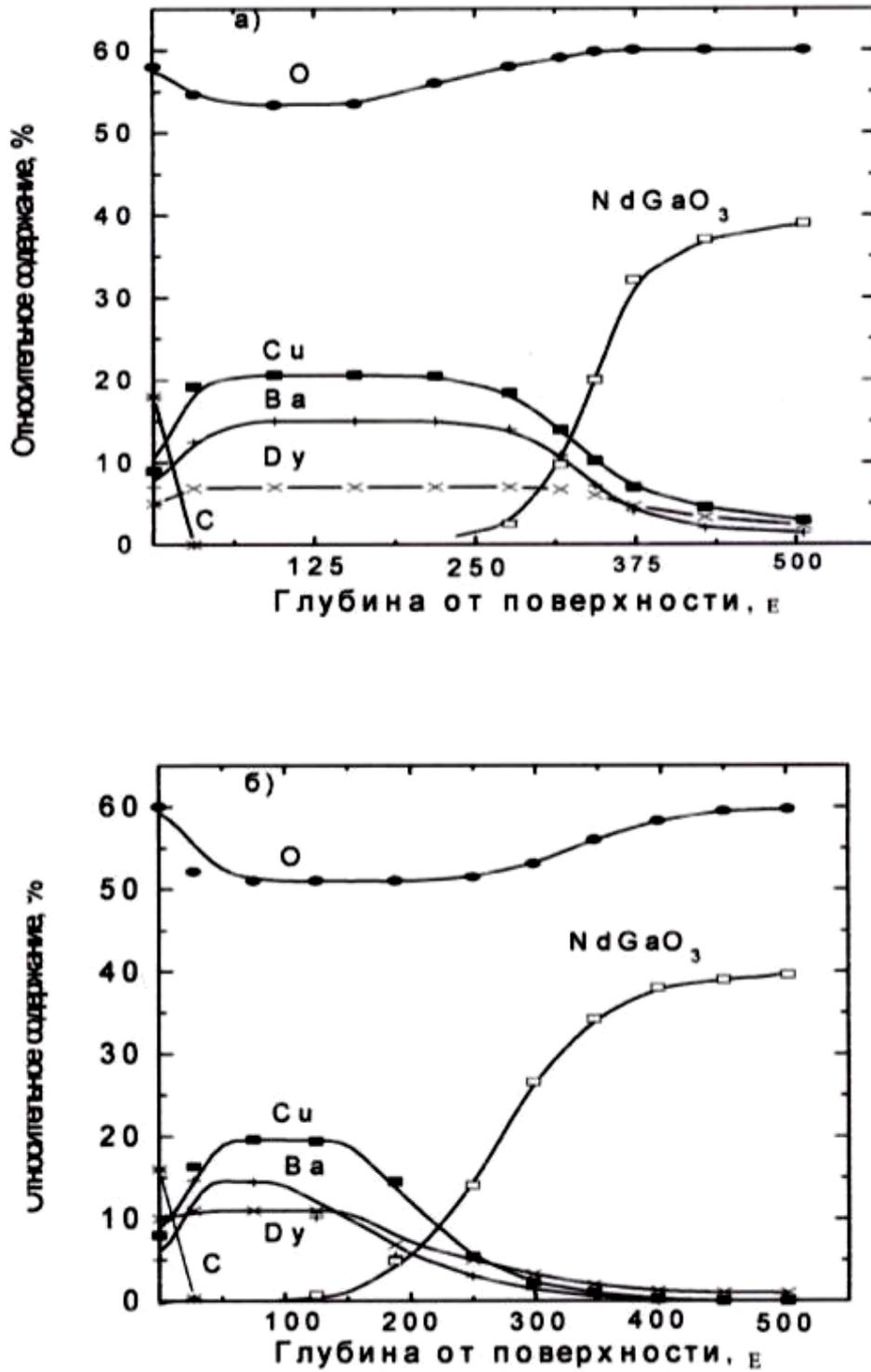


Рис. 4.11. Профили относительной концентрации (сигналы РФЭС по глубине при ионном травлении пучком  $Ag^+$ ) элементов ВТСП пленок  $DuBaCuO/NdGaO_3$  состава 1:2:3 разной толщины (глубина травления в Ангстремах) [6\*, 33\*, 11К].

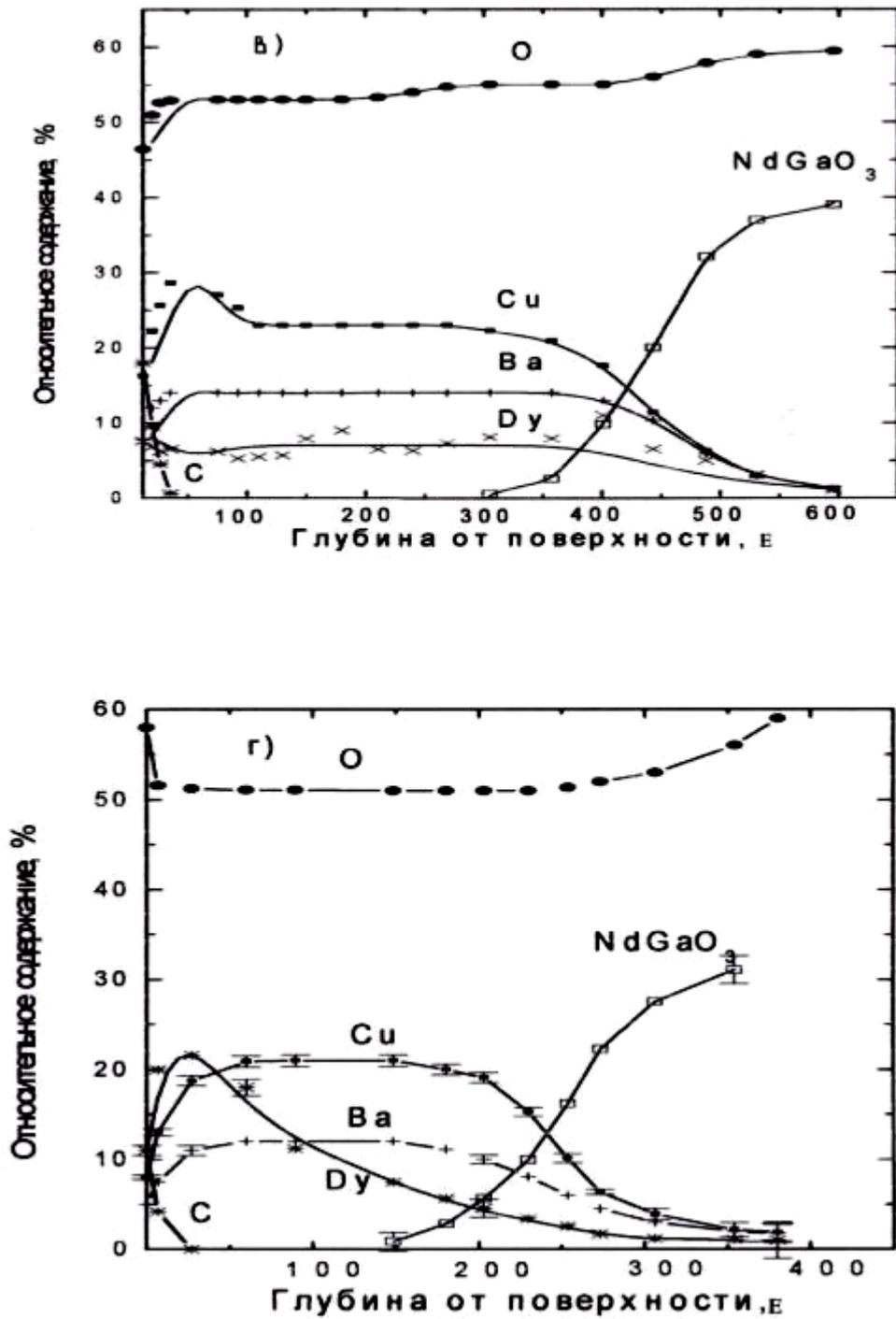


Рис. 4.12. Профили относительной концентрации элементов ВТСП пленок  $Dy_{1-x}Ba_xCu_3O_{7-\delta}/NdGaO_3$  с выращенными на них при  $20^\circ C$  нанослоями собственных окислов:  $CuO(v)$ , и  $Dy_2O_3(g)$  (глубина травления в Ангстремах) [6\*, 33\*, 11К].

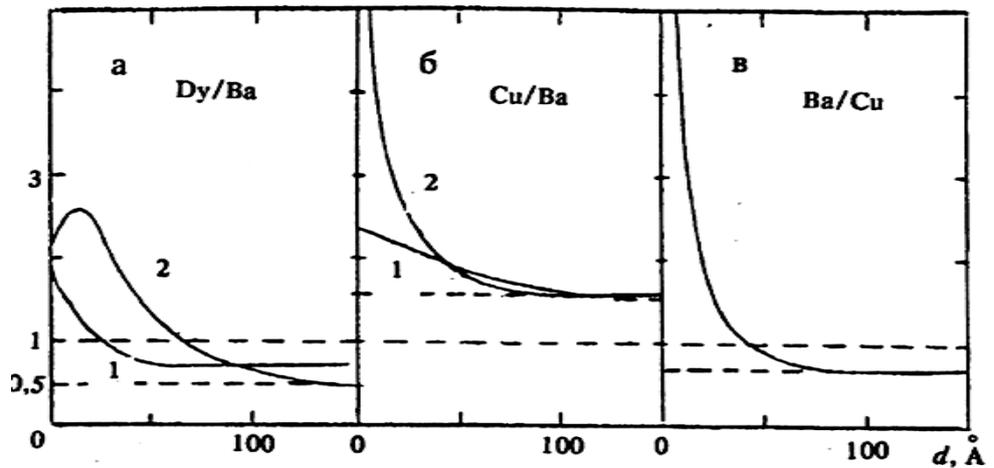


Рис.4.13. Профили отношения концентраций: а) Dy/Ba (1- 200<sup>0</sup>С, 2- 20<sup>0</sup>С), б) Cu/Ba (1- 430<sup>0</sup>С, 2- 20<sup>0</sup>С), в) Ba/Cu (200<sup>0</sup>С) вблизи поверхности монокристаллической пленки DyBaCuO при росте на ней собственных окислов Dy(а), Cu (б), Ba(в) [6\*] (штриховые линии показывают отношение концентраций для ВТСП состава 1:2:3).

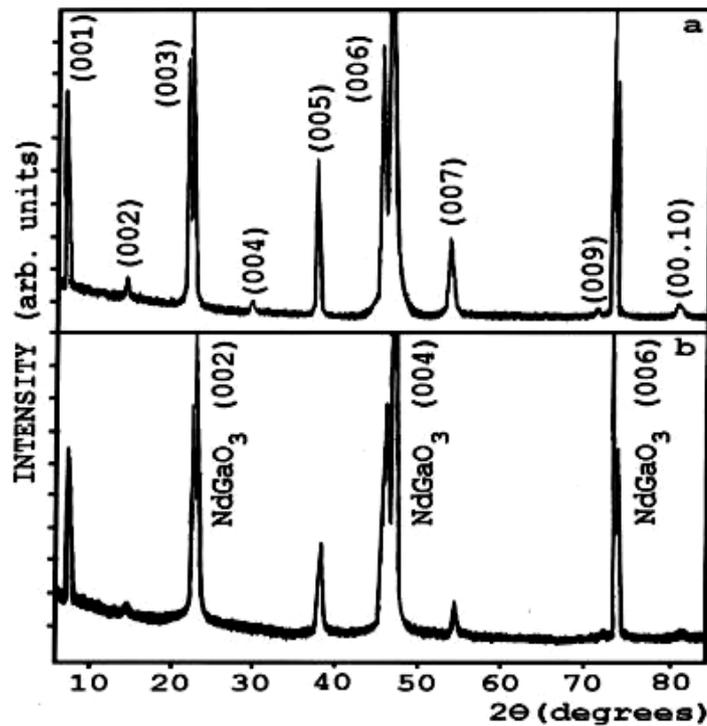


Рис.4.14. Спектры рентгеновской дифракции пленки DyBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> толщиной ~500Å: а)- полученной *in situ* при ~400<sup>0</sup>С, и б)- отожженной 3 часа в 1 атм. кислорода при 400<sup>0</sup>С [3\*, 4\*, 1К, 2К].

Профили интерфейсов с подложкой (Рис.4.11 - 4.12) сильно размыты из-за разрушающего метода травления ионным пучком, доходя до  $100\text{\AA}$ , но состав и примерную толщину пленок отражают независимо от предыдущих методов. Размытие профилей оценивалось по расстоянию между точками, где концентрация элементов меняется от 90% до 10%, из чего оценивались коэффициенты взаимодиффузии (Табл.4.2). В данном случае важнее было отследить возможное изменение состава по глубине сверхтонкой пленки. Глубина выхода фотоэлектронов составляла  $\geq 20\text{\AA}$ , глубина проникновения высокоэнергетических ( $E \sim 2.5$  кэВ) ионов аргона в решетку с учетом разрушения решетки выбитыми атомами  $\sim 30\text{\AA}$ , общая погрешность в определении размытия профиля  $\sim 50\text{\AA}$  [1П, 11К, 33\*]. Итого из размытости профиля на рисунках в  $\sim 100\text{\AA}$  получаем оценочную резкость в лучшем случае  $\sim 50\text{\AA}$ . По сравнению с полупроводниками это на порядок больше, что и не удивительно – химически активный кислород с ионами, дающий бомбардировку поверхности подложки при росте, плюс бомбардировки ионами при снятии профиля. Характерно, что резкость гетерограницы с  $\text{NdGaO}_3$  совпадает с резкостью ГГ для  $\text{GaN}/\text{NdGaO}_3$ , полученной методом ВИМС и показанной на Рис.2.14, б) – те же  $\sim 100\text{\AA}$ , которые определяются погрешностью самого метода травления решетки ионным пучком, разрушающим ее. Но и там и тут важно было понять относительную разницу между сравниваемыми образцами, а не абсолютную величину. Несмотря на размытие ГГ этим методом, профили дают достаточно точную информацию об общей толщине и составе пленок. Приведенные профили свидетельствуют об однородности состава по толщине.

Все пленки показывали резкость ГГ с ВТСП фазой порядка  $50\text{\AA}$ , и самую резкую ГГ давала пленка оксида бария ( $\sim 25\text{\AA}$ ) (Рис.4.13,в). Из рисунка видно, что рост этого оксида не приводит к изменению содержания Ва (0.75) в пленке, т.е., нет значительной диффузии, как и в случае с медью. Толщины пленок оказались значительно меньше

ожидаемой, несмотря на значительно меньшие температуры роста по сравнению с ВТСП пленками.

Необычно проявила себя подложка GaP (110). Выращенные на ней ВТСП пленки при температуре 400<sup>0</sup>С имели концентрационные профили, из которых было видно, что и при таких температурах роста элементы подложки выходили даже на поверхность пленки (рисунок не приводится), превращая всю пленку в сплошную переходную область. Коэффициенты диффузии галлия, полученные из профилей, были почти на порядок больше, чем в случае NdGaO<sub>3</sub> [6\*]. Из чего возникал однозначный вывод, несмотря на очень хорошую согласованность параметров решетки (3.85 Å), о полной непригодности этих подложек к росту ВТСП, по крайней мере в условиях плазменной МПЭ.

Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии выявил интересные особенности поведения ВТСП пленки DyBaCuO под действием ионов аргона, что привело к открытию сегрегации диспрозия на поверхности и патенту [1П]. Оказалось, что ионный пучок, нарушая поверхность ВТСП пленки, приводит к деградации ВТСП-фазы в области проникновения пучка аргона, зависящей от его энергии (обычно 5 - 50Å), в диэлектрик, накапливая при этом металлический диспрозий на поверхности. Т.е., облучая ВТСП пленку пучком ионов аргона нужной энергии, можно получить структуру металл/диэлектрик/сверхпроводник для диодов и полевых транзисторов с резкими интерфейсами и толщинами слоев в нанометровом диапазоне [6\*, 33\*, 11К, 1П].

### 4.3. Физические свойства ВТСП пленок.

Выращиваемые пленки исследовались несколькими методами, направленными на выяснение их структурных (кристаллических) и сверхпроводящих свойств – электронно-пробного микроанализа (ЭПМ) (EPMA), методом рентгеноструктурного анализа (РСА) и методом Лауэ, методом модулированного микроволнового поглощения (ММП), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (РФЭС) (XPS).

Первое необходимое измерение после их получения было определение состава. Даже небольшие отклонения от стехиометрии 1:2:3 по металлам немедленно уводило от высокотемпературной сверхпроводимости. Для определения состава использовалась установка электронно-пробного микроанализа (EPMA) Camebax Microbeam с рентгеновским энерго-дисперсионным детектором EDAX-9900, находящаяся в ФТИ им.А.Ф.Иоффе. Трудность заключалась в толщине пленок – как для определения составов, так и для фиксации сверхпроводящих свойств. Для определения составов применялась специальная программа одновременного определения состава и толщины, позволявшая хотя бы с точностью 10% определять толщины (и скорости роста), что оказалось принципиальным в последующем для определения механизмов роста. Еще одним способом определения толщин было ионное травление с определением состава по глубине методом РФЭС. Результат показан на Рис.4.11-4.12 для пленок состава 1:2:3 толщиной ~300 Å (а), ~170 Å (б), ~400Å (в) , ~250 Å (г).

Другим способом оценки толщины пленок ВТСП была рентгеновская дифракция, спектры которой показаны на Рис.4.14. Толщина оценивалась по формуле Шеррера [P.Scherrer. Gottingen Nachr., 2, 98 (1918)], аналогично [92]:  $D=K\lambda/(B \cos\theta_B)$ , где  $\lambda$ - длина волны рентгеновского излучения,  $B$ - полуширина пика рентгеновской дифракции в  $\Theta$ - $2\Theta$  скане, расположенного в спектре в положении Брегговского угла  $\theta_B$ . Эта формула дает возможность оценить в  $\Theta$ - $2\Theta$  спектрах вклад в уширение линий как конечного размера кристаллитов (с  $K=0.7$ ), так и конечной толщины пленки (с  $K=0.89$ ) [93].

Кристаллические свойства контролировались рентгеноструктурным анализом на отечественной двухкристальной установке ДРОН-3 с использованием излучения  $\text{Cu-K}_\alpha$  с никелевым фильтром ( $\lambda=1.542 \text{ \AA}$ ). Типичные спектры рентгеновской дифракции в режиме  $\Theta$ - $2\Theta$  представлены на Рис.4.14. Видны были пики ( $00l$ ) до 13-го порядка (на Рис.4.14 приведены до 10-го), что дополнительно говорило о высоком кристаллическом совершенстве пленок, а положение и полуширины пиков характеризовали их как однофазный (беспримесный) монокристалл с осью  $c$  перпендикулярной поверхности. Типичным свойством ВТСП пленок была многофазность (поликристалличность) или текстурированность, чего не наблюдалось в наших пленках при попадании в состав.

Кроме того в  $\text{Cu}$ -обогащенных пленках  $\text{Cu}_2\text{O}$  очень легко образует кластеры и преципитаты, немедленно реагирующие с  $\text{Dy}$  и  $\text{Ba}$ , формируя паразитные фазы типа  $\text{DyCuO}_2$  или  $\text{BaCu}_2\text{O}_2$  [7]. Никаких примесных фаз (типа  $\text{BaCu}_2\text{O}_2$ ,  $\text{DyCuO}_2$ ,  $\text{Dy}_2\text{BaCuO}_5$  и др.) не наблюдалось в наших пленках ни в спектрах рентгеновской дифракции, ни на Лауэграммах [3\*,4\*,5\*]. Видимо, условия и механизм роста не позволяли образовываться микрочернам и текстуре (о чем подробнее будет в механизмах роста - раздел 4.4). Только большие отклонения от составов 123 приводили к значительному уширению линий спектров и потере не только сверхпроводимости, но и проводимости вообще (диэлектрик). Близкие к 123 составы ухудшали только сверхпроводящие свойства (критическую температуру и ширину перехода), но очень незначительно ухудшали рентгеновские спектры. Из Рис. 4.14 видно, что выращенные *in situ* пленки имели меньшие полуширины и большие интенсивности пиков, чем отожженные пленки, что говорило об ухудшении кристаллических свойств после отжига. Во время роста картина ДБЭ соответствовала плоскому эпитаксиальному росту вплоть до максимальных толщин. Полуширина пика (005), по которому обычно характеризуют ВТСП кристаллы, составляла 0.35 градуса, что свидетельствовало о высоком кристаллическом совершенстве. Параметр  $c$  также определялся из спектров рентгеновской дифракции. Его величина составляла в пленках

без отжига  $c=11.72 \text{ \AA}$  и однозначно связана с содержанием кислорода, которое определяет сверхпроводящие свойства.

Существовала эмпирическая зависимость этого параметра от содержания кислорода,  $x$ :  $c=12.736-0.1501x$  [91], по которой определялось  $x=6.8$  для *in situ* пленок, что соответствовало орторомбической-1 фазе, и  $x=6.9$  при параметре  $c=11.70 \text{ \AA}$  после отжига их в 1 атмосфере кислорода в течение трех часов. Попытки отжига *in situ* в установке при небольшом давлении молекулярного кислорода (0.05 Торр без разряда) приводили к ухудшению пленок (увеличению полуширины пика (005) до 0.55 град.) и увеличению параметра  $c$  до  $11.73 \text{ \AA}$  и даже до  $11.83 \text{ \AA}$ , что соответствовало уменьшению содержания кислорода. Т.е. в пленки в процессе роста в плазме кислорода внедрялось больше кислорода, чем в процессе такого отжига, который по давлению соответствовал предельным возможностям установки (производительности турбомолекулярного насоса). Такой опыт был важен для понимания пределов условий получения пленок без выгрузки из установки МПЭ, что могло быть важно для их качества и дальнейших применений.

Толщины  $100 - 600 \text{ \AA}$  не позволяли определять проводимость на обычных холловских установках из-за слишком больших возникающих плотностей токов (превышающих критические, что разрушало сверхпроводимость) в таких пленках при «обычных» для этих установок токах и напряжениях, а достаточное уменьшение токов и соответствующие измерения не входили в возможности стандартных установок.

Поэтому сверхпроводящие свойства пленок исследовались бесконтактным методом модулированного микроволнового поглощения (ММП) в слабых магнитных полях, определяющим истинную температуру сверхпроводящего перехода, при которой обращается в нуль параметр порядка (в данном случае - амплитуда сигнала ММП) всего объема сверхпроводника [94]. Этот метод дает гигантский сигнал при фазовом переходе проводник-сверхпроводник и позволяет безошибочно диагностировать сверхпроводимость и исследовать ВТСП свойства, не нарушая структуры образца. Суть

метода состоит в существенном изменении СВЧ поглощения в слабых магнитных полях [94]. Эффект качественно объясняли переходом из мейснеровского состояния в смешанное за счет проникновения в объем вихрей магнитного поля вдоль слабых связей или поверхностных неоднородностей. Переход в смешанное состояние в слабых полях  $H \ll H_{c1}$  оказывается возможным благодаря резкому увеличению поля на поверхностных неоднородностях образца. Возникающее при этом СВЧ поглощение обусловлено вязким течением абрикосовских вихрей. Если считать, что увеличение СВЧ поглощения определяется проникновением магнитного поля в ВТСП в виде вихрей и рассеянием СВЧ энергии на этих вихрях, то уменьшение амплитуды ММП сигнала связано с разрушением слабых связей вблизи критической температуры, что вызывает одновременное появление сопротивления току [94]. Во всяком случае, было показано, что вблизи критической температуры глубина проникновения СВЧ поля должна существенно превышать размеры образца, и уменьшение сигнала ММП указывает на изменение поведения сверхпроводящей фазы (параметра порядка) во всем объеме. Значение критической температуры, определяемое этим методом, является истинной температурой сверхпроводящего перехода, т.е. той температурой, при которой параметр порядка (в нашем случае – амплитуда ММП сигнала) обращается в нуль. В отличие от этого температура, определенная из резистивных измерений, строго говоря, не является характеристическим параметром ВТСП материала, и ее следует рассматривать как некоторую условную температуру, достаточно близкую к температуре сверхпроводящего перехода (неточность резистивных измерений составляла 3-6 К в меньшую сторону для Y и Bi керамик [94]). Это свойство эффекта и его высокая чувствительность к наличию сверхпроводящей фазы позволяют использовать ММП для поиска малых ВТСП включений в образцах малых размеров, а также оценивать долю объема сверхпроводящей фазы в образце, что сразу дает понимание о качестве образца – микрокристаллиты ВТСП или однородный кристалл с одинаковой проводимостью во всем объеме. В ЭПР-

спектроскопии для повышения чувствительности регистрируется производная СВЧ-сигнала по магнитному полю. В качестве характеристического параметра удобно использовать тангенс угла ( $tg\alpha = dP_\omega/dH$  при постоянном магнитном поле  $H_0 \sim 0$ , Рис.4.15) наклона зависимости производной СВЧ поглощения от магнитного поля в нулевом поле, т.е. вторую производную сигнала ММП по магнитному полю при  $H_0=0$ , которая не зависит от магнитного поля и является коэффициентом пропорциональности между магнитодепендентной частью СВЧ поглощения и квадратом магнитного поля [94].

Измерения проводились в проточном гелиевом криостате ESR-9 фирмы Oxford Instruments в диапазоне температур 3-300 К с точностью 0.1 К. расположенном в резонаторе ЭПР-спектрометра E-112 фирмы Varian. Регистрировалась первая гармоника мощности поглощения  $P_\omega$  на частоте модуляции  $\omega_{mod} = 100$  кГц и амплитуде модуляции  $\sim 10$  Эрстед. В качестве характеристики ММП сигнала при данной температуре выбирался наклон зависимости поглощаемой СВЧ мощности  $P_\omega(H)$  при  $H=0$ , т.е.  $dP_\omega/dH|_{H=0}$ .

Экспериментально регистрировалась первая гармоника микроволнового поглощения  $P_\omega$  на частоте модуляции  $\omega_{mod}$ . На Рис.4.15 показана полевая зависимость  $P_\omega(H)$ , состоящая из восстановимой ( $dP_\omega/dH$  при  $H_0 \sim 0$ , -b), и невосстановимой части (амплитуда гистерезиса  $\Delta P_\omega^{hyst}$ , при разных значениях  $H_0$ , -a). Микроволновое поле  $H_{СВЧ}$  было перпендикулярно постоянному магнитному полю  $H_0$  ( $|H_0| < 50$  Эрстед), постоянное поле  $H_0$  параллельно оси  $c$ , микроволновое поле  $H_{СВЧ}$  – перпендикулярно оси  $c$ . При этом частота микроволнового (СВЧ) поля  $\omega_{mw} = 9.4$  ГГц, мощность  $P_{mw} = 1$  мВт, частота модуляции  $\omega_{mod} = 100$  кГц.

Температурные зависимости  $dP_\omega/dH(T)$  и  $\Delta P_\omega^{hyst}(T)$  показаны на Рис.4.16. Температура сверхпроводящего перехода оценивалась как температура исчезновения сигнала ММП. На Рис.4.16 приводится нормированная зависимость  $dP_\omega/dH$  от температуры для пленки с параметром  $c = 11.70 \text{ \AA}$ . Температура перехода составляла 88 К. В отличие от ВТСП керамики для тонких пленок и монокристаллов ВТСП характерно

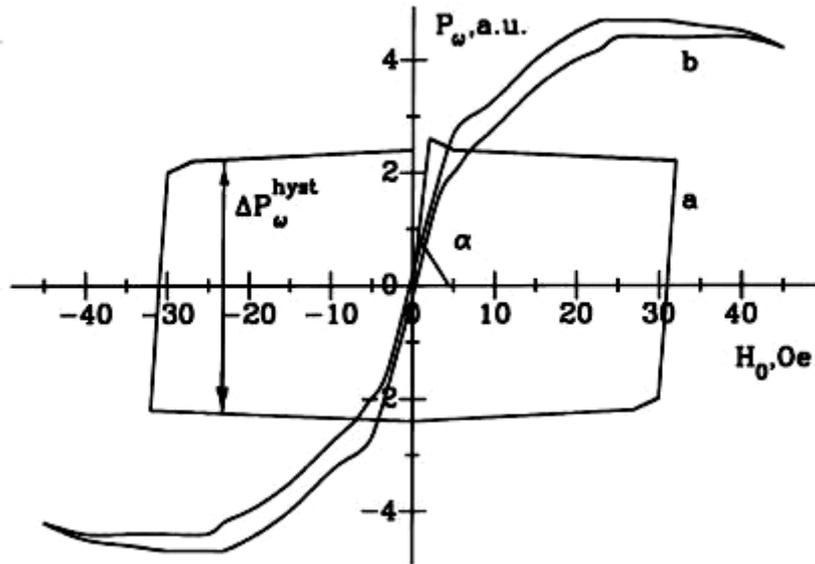


Рис.4.15. Полевая зависимость ММП- сигнала пленки DyBaCuO толщиной  $\sim 500\text{\AA}$ , выращенной при  $400^\circ\text{C}$  с постоянной решеткой  $c=11.70\text{\AA}$ . ( $\alpha = dP_\omega/dH$  при  $H_0 \sim 0$ ): а)  $T=3.8\text{ K}$ ,  $H_{\text{mod}}=0.1\text{ Э}$ , б)  $T=69\text{ K}$ ,  $H_{\text{mod}}=10\text{ Э}$  [4\*, 1K, 2K].

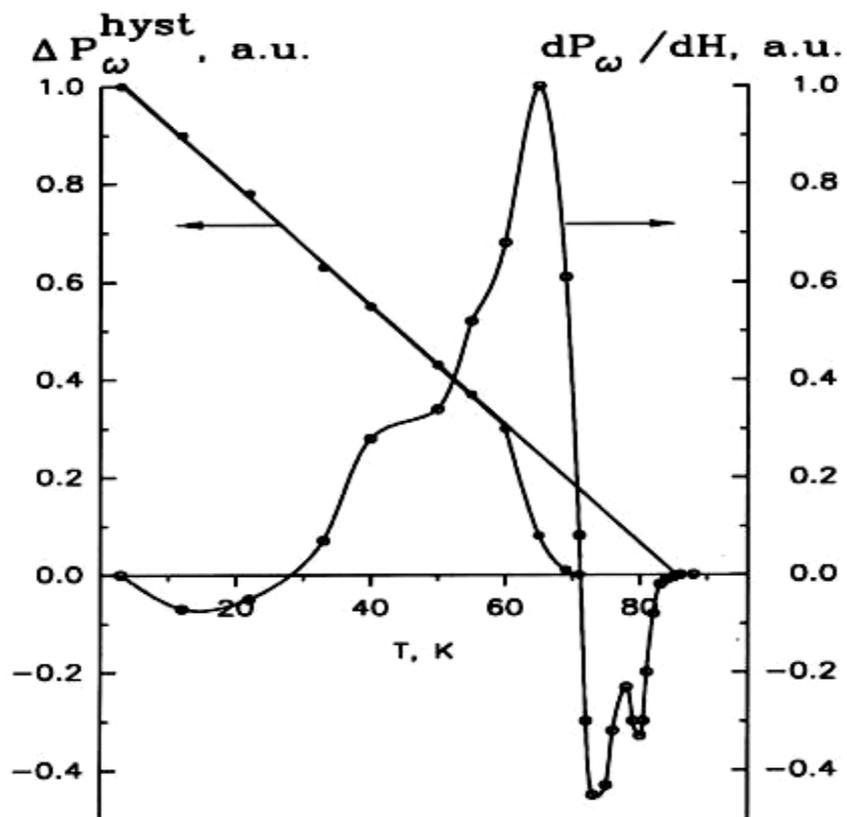


Рис.4.16. Температурная зависимость восстановимой ( $dP_\omega/dH$  при  $H_0 \sim 0$ ) и не восстановимой ( $\Delta P_\omega^{\text{hyst}}$  при  $H_0 \sim 10\text{ Э}$ ) части ММП- сигнала для пленки DyBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.9</sub>. ( $P_{\text{СВЧ}} = 1\text{ мВт}$ ,  $H_0 \parallel c$ ,  $H_{\text{СВЧ}} \perp c$ ) [4\*, 5\*, 1K, 2K].

изменение знака этой зависимости по непонятным на тот момент причинам, что затрудняло определение ширины перехода. Амплитуда гистерезиса демонстрирует линейную зависимость от температуры ниже  $\sim 60$  К:  $\Delta P_{\omega}^{hyst}(T) \sim (1 - T/T_c)$ , и ее экстраполяция к оси Т дает значение  $\sim 86$  К, что очень близко к  $T_c$ , но природа этой зависимости на тот момент была не выяснена. Для пленок без отжига (*in situ*) с параметром  $c$  в диапазоне  $11.72 \text{ \AA} - 11.75 \text{ \AA}$  наблюдался более слабый сигнал ММП ниже 70 К (исчезновение сигнала ММП происходило при 70К).

#### **4.4. Механизмы роста ВТСП пленок.**

На момент проведения работ по выращиванию ВТСП пленок (начало конца 1980-х) не существовало каких либо моделей роста ВТСП пленок молекулярно-пучковой эпитаксией. А для роста ВТСП был необходим активированный кислород, т.к., обычного молекулярного было совершенно недостаточно для обеспечения необходимого внедрения в кристалл. Необходим был такой источник, например, плазменный активатор, создающий ионы, возбужденные молекулы и атомы. Наличие плазмы существенно меняет условия роста, вакуум в системе, коэффициенты диффузии и встраивания элементов на поверхности и т.д. Механизмы роста оставались неизвестными, если они не задавались изначально методикой роста как в работах [7, 90, 92]. Основное внимание уделялось давлению кислорода, виду окислителя, заменяющего молекулярный кислород и превосходящего его по окислительным свойствам, температуре роста, лежащей обычно в стандартных пределах  $600 - 800^{\circ}\text{C}$ , и совершенно не уделялось внимания влиянию скоростей роста на кристаллическое качество пленок. А это оказалось одним из основных (наравне с температурой) параметров ростового процесса, определяющих механизмы роста и, в итоге, все свойства пленок. Как правило, скорости роста лежали в некоем «стандартном» на тот момент диапазоне  $0.1 - 10 \text{ \AA}/\text{сек}$  и ниже не опускались.

Нами исследовались скорости роста в диапазоне  $0.01 - 0.1 \text{ \AA}/\text{сек}$  при температурах роста  $400 - 440^{\circ}\text{C}$ . Было выяснено, что определяющим фактором для управления

механизмами роста и получения монокристаллических ВТСП пленок являлось управление скоростями роста (Глава 1, раздел 1.1).

Оценка длины пробега до захвата  $\lambda_c$  (формула 1.1.7):  $\lambda_c = (D_s/J)^{1/4} = (\Theta D_s/a^2 J)^{1/2} = (a \Theta D_s/V)^{1/2}$  давала величину 6-13 ангстрем, что укладывается в условие (1.1.1) двумерного роста:  $a < \lambda_c < \lambda_s$  для с-ориентированных ВТСП пленок с параметром решетки в плоскости роста  $(a-b) \sim 4 \text{ \AA}$ . Критическая скорость роста, при которой покрытие поверхности  $\Theta$  оказывается равным единице (граница перехода в трехмерный рост), оценивалась как  $V_c = a \Theta (J D_s)^{1/2} = \Theta D_s/a = 0.1 \text{ \AA}/\text{с}$ . Выше этой границы возможен трехмерный островковый рост в наших условиях. Коэффициенты поверхностной диффузии при этом  $D_s > aV \sim 4 \times 10^{-17} \text{ см}^2/\text{с}$  должны обеспечивать достаточный массовый транспорт [7]. Минимальное время до захвата  $\tau_c^{\text{min}} \sim a^2/D_s \sim 40$  сек дает порядок времени роста одного монослоя. Другие оценки дают:  $\tau_c = 1/(J D_s)^{1/2} = (a^3/V D_s)^{1/2} = a \Theta/V \sim (40-400)$  секунд при суммарном падающем потоке (с коэффициентом встраивания  $\sim 1$ )  $J = 1/\tau_c^2 D_s = \Theta/a^2 \tau_c = V/a^3 \sim (1-10) \times 10^{12} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ .

Эти результаты показывают, что эпитаксиальный рост возможен при температурах значительно ниже традиционных для МПЭ (600 – 800°C). Судя по отсутствию у нас дополнительных фаз в спектрах рентгеновской дифракции и лауэграммах, а также микрозерен на фотографиях в электронном микроскопе, мы создали при наших температурах и потоках элементов (скоростях роста) режим подавления образования преципитатов. При этом не создавалось избытка меди или других элементов, и все приходящие на поверхность атомы были задействованы в образовании 1-2-3 фазы, не давая кластеров других фаз.

Еще одна независимая оценки механизмов роста ВТСП пленок была проделана по теоретическим работам [95-97]. По [95] двумерный рост LBL осуществляется, если критический радиус нуклеации  $R_c \cong (a^2 4D/J)^{1/6}$  больше радиуса минимального острова  $L_n$  (во всех практических случаях количество атомов в таком минимальном острове равно

двум, т.е.  $L_n \sim a$ ), и – трехмерный, если  $R_c < L_n$ . Для наших потоков была получена оценка:  $R_c \sim 5 - 8 \text{ \AA}$  [8\*]. Это больше постоянной решетки ВТСП в плоскости  $ab \sim 4 \text{ \AA}$  наших пленок с осью  $c$  перпендикулярной поверхности, т.е. соответствует условию  $R_c > L_n$  осуществления двумерного (LBL) роста. В [95] было показано, что осуществление трехмерного или двумерного механизма роста зависит от того, велико или нет расстояние между островками  $L_n$  по сравнению с их радиусами  $R_n$ . Если оно велико ( $L_n \gg R_n \sim R_c$ ), то осуществляется трехмерный механизм роста (ML). В нашем случае расстояние между островками уменьшено до критического радиуса  $R_c$  и примерно совпадает с ним, т.е.  $L_n \sim R_c$ , но не  $L_n \gg R_c$ , что говорит об отсутствии условий для трехмерного роста. Плотность центров нуклеации, оцененная отсюда, равна  $N_n \sim 1/\pi R_c^2 \sim (0.1-1.3) \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ , что близко к независимой оценке плотности адсорбированных атомов (встроенный поток  $J \sim 10^{13} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ ). Таким образом, сделанные из разных допущений и независимые наши оценки [7\*-9\*] и сравнение их с теоретическими из работ [95-97] приводят к выводу об осуществлении двумерного (по меньшей мере LBL) механизма роста в наших условиях. Механизм ступенчатого роста (SF) наступает, когда расстояние между островками  $L_n$  становится больше расстояния между ступенями  $L_s$  [95-97]. У нас  $L_n \sim R_c \sim 10 \text{ \AA}$ , а расстояние  $L_s$  по крайней мере на порядок больше ( $100 \text{ \AA}$ ) [4], т.е.,  $L_n < L_s$ . По работам [5,6] SF механизм осуществляется, если  $2 \lambda_c > L_s$ . У нас  $2 \lambda_c \sim 26 \text{ \AA}$ , и по этой оценке условия для осуществления SF механизма оказываются не выполнены (если считать  $L_s \sim 100 \text{ \AA}$ ).

Таким образом, было показано, что в наших условиях «соиспарительного» (с одновременной подачей всех потоков) МПЭ роста, реализуется послойный двумерный рост LBL и на наших подложках (с их расстоянием между ступенями) не осуществлены условия для SF механизма [7\*-9\*]. Но главная цель – исключение трехмерного (ML) роста, - достигнута. Отсутствие трехмерного роста доказывается и картиной ДБЭ, и качеством кристалла, очевидным из полуширины пика (005) рентгеновской дифракции -

0.12<sup>0</sup>, и из полуширины кривой качания этого пика– 0.35<sup>0</sup> [3\*-5\*]. Такие характеристики недостижимы при трехмерном росте.

В результате методом соиспарения (coevaporation) МПЭ были получены *in situ* при 400<sup>0</sup>С пленки ВТСП DyBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> орторомбической-1 фазы с постоянной решетки  $c = 11.72 \text{ \AA}$ , содержанием кислорода  $x = 6.8$  и  $T_c \sim 70 \text{ K}$  [3\*-5\*]. Двумерный рост был ранее достигнут МПЭ методом соиспарения [88] для температур 640-730<sup>0</sup>С при скоростях роста 0.4-0.6  $\text{\AA}/\text{с}$  с худшими параметрами. На тот момент используемая установка не позволяла нам растить другим способом (например, цифровым (digital or sequential) – последовательное нанесение монослоев с компьютерным управлением заслонками, когда гораздо легче попасть в состав 1-2-3). Близкие к нашим параметры:  $T_c \sim 50 \text{ K}$ , содержание кислорода  $x = 6.5$ , параметр  $c = 11.75 \text{ \AA}$ , но только орто-2 (orthorhombic-II) фаза 1-2-3 (переход в орто-1 при  $x \sim 6.8$ ), были достигнуты в японской работе [90], (пожалуй, лучшее на тот момент в мире), но с использованием последовательного нанесения одного, двух и трех монослоев окислов требуемых металлов в потоке активного окислителя NO<sub>2</sub> (без плазмы). Там не нужно было понимания механизмов роста, т.к., состав (а он был известен- 1:2:3) и послойный двумерный помonosлойный рост получались автоматически из метода нанесения. И, как ни странно, при очень схожих температурах и скоростях роста, (в их работе нет ни слова о процессе окислении меди или ссылок на какие-то исследования в этой области), что позволило авторам достичь и близких, но худших, параметров пленок без понимания процессов окисления, и что только подтверждало правильность выбранного нами направления.

Кардинальное отличие кристаллов ВТСП от полупроводников состоит в том, что кристаллы ВТСП преимущественно ионные, а полупроводниковые – ковалентные. Поэтому при формировании кристалла ВТСП возникает необходимость удовлетворения условия электронейтральности. Это ведет при росте к последовательному заполнению одной ячейки за другой (cell by cell), каждая из которых удовлетворяет условию

электронейтральности. При этом подвижности атомов и скорости роста в плоскости  $ab$  гораздо больше, чем в направлении оси  $c$ , и им легче заполнять слои в плоскости  $ab$ , т.е. осуществлять двумерный рост в этой плоскости (что приводит к ВТСП пленкам с осью  $c$  перпендикулярной поверхности подложки). Во многих работах на поверхности ВТСП пленок наблюдались ступени высотой в одну элементарную ячейку [7, 92], что говорит именно о таком механизме роста. По-видимому, поэтому у нас получались  $c$ -ориентированные пленки и на (001) и на (110) ориентациях подложек  $\text{NdGaO}_3$ . Во многих работах указывалось также на переход при росте от  $c$ - к  $a$ -ориентированным пленкам только за счет снижения температуры роста или при увеличении скоростей роста [8\*], что укладывается в общую картину, так как и то и другое могло приводить к переходу от двумерного к трехмерному механизму роста и ось  $c$  заваливалась в плоскость подложки.

Еще одно отличие заключается в росте в потоке активированного кислорода, что очень сильно меняет условия роста, делая их сильно неравновесными, когда необходимо учитывать кинетику, да еще, как оказалось, движения не отдельных атомов, а окисных комплексов, по поверхности подложки [98]. Можно оценить энергию активации поверхностной диффузии роста ВТСП из формул (1.1.2 – 1.1.8) и  $\lambda_s^2 = D_s \tau_s$ , которая для полупроводников обычно составляет  $\sim 1$  эВ [99]:  $D_s = \lambda_s^2 / \tau_s = a^2 \nu \exp(-E_{sd}/kT)$ , и  $E_{sd} = -kT \ln(D_s/a^2 \nu) = kT \ln(av/V) = 2.0 - 2.5$  эВ [9\*]. Эти значения очень хорошо согласуются с японской работой [98], где было получено  $E_{sd} = 2.2$  эВ для роста тем же методом соиспарения молекулярно-пучковой эпитаксией ВТСП пленок. Такие большие величины в [98] и [7] объяснялись тем, что диффузия на поверхности растущей ВТСП пленки происходит не в виде отдельных атомов, а в форме комплексов окислов элементов.

Наши оценки коэффициента диффузии  $D_s > aV \sim 4 \times 10^{-17} \text{ см}^2/\text{с}$ , согласуются с непосредственно измеренными из эксперимента другими авторами [98, 99] для роста пленок МПЭ, а оценки коэффициентов диффузии в ВТСП пленках, полученные из РФЭС профилей (Табл. 4.2), хорошо соответствовали полученным в работах [100].

*Заключение.*

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

Проведены комплексные исследования методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и рентгеноструктурного анализа низкотемпературного роста МПЭ окислов  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO}$  и  $\text{CuO}$ , необходимых как для получения высококачественных ВТСП соединений  $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  с высоким содержанием кислорода ( $x \geq 6.8$ ), так и для приборных применений. Было выяснено, что наибольшей подвижностью вдоль оси  $c$  кристалла ВТСП обладает диспрозий, а наибольшую резкость гетерограниц обеспечивает барий. Были сняты и исследованы методом РФЭС профили элементного состава сверхтонких пленок на подложках  $\text{NdGaO}_3$  и  $\text{GaP}$ . Резкость интерфейса с подложкой  $\text{NdGaO}_3$  составляла  $\sim 50$  Å. Несмотря на хорошую согласованность постоянных решеток использование подложек  $\text{GaP}$  в росте ВТСП является безперспективным, т.к., даже при низких температурах ( $400^\circ\text{C}$ ) диффузия элементов подложки в слой ВТСП оказывается настолько значительной, что превращает всю тонкую пленку ВТСП в сплошной переходной слой. Наиболее резкую гетерограницу ( $\sim 25$  Å) с ВТСП фазой образует пленка окисла бария, что делает этот оксид перспективным для создания структур ВТСП/диэлектрик. В результате исследований воздействия ионной бомбардировки на ВТСП пленки  $\text{DyBaCuO}$  было открыто явление сегрегации на облучаемой поверхности диспрозия из объема ВТСП [2\*,6\*], на основе чего разработан способ создания двумерной наноструктуры металл/окисел/сверхпроводник (MOS) на поверхности ВТСП, защищенный патентом [1П].

Проведен анализ механизмов роста ВТСП соединений, определивший границы осуществимости двумерного роста в плазменной молекулярно-пучковой эпитаксии при пониженных температурах, зависящие от скоростей роста, приведший к получению

высококачественных ВТСП пленок. Исследование механизмов и сравнение экспериментальных данных с теорией показало, что достигнуты условия осуществления двумерного роста с последовательным заполнением слоев (Layer-By-Layer) в методе соиспарения (одновременной подачи всех элементов) плазменной МПЭ [7\*-9\*].

Исследование процессов и понимание механизмов роста обеспечило достижение высококачественных сверхтонких пленок ВТСП DyBaCuO<sub>x</sub> (1:2:3). Пленки, выращенные при ~400<sup>0</sup>С (*in situ*, без дополнительного отжига) со скоростями роста 0.01-0.10 Å/с на подложках NdGaO<sub>3</sub> имели толщину 100 – 600 Å, не содержали других фаз, кроме орторомбической-1 ВТСП 1:2:3 фазы с  $x=6.8$ ,  $c=11.72$  Å и  $T_c \sim 70$  К. После отжига в атмосфере кислорода при 400<sup>0</sup>С, не превышающей температуру эпитаксии, пленки демонстрировали  $x=6.9$ ,  $c=11.70$  Å и  $T_c=88$  К. При этом  $\Theta$ - $2\Theta$  спектры рентгеновской дифракции пленок *in situ* показывали пики (*00l*) до 13-го порядка, (00.13), что само говорит о качестве кристалла, полуширину пика (005) ~0.35<sup>0</sup> [3\*-5\*], а отжиг *ex situ* приводил к уширению (пика (005) кривой качания до 0.55<sup>0</sup>) и ослаблению пиков, т.е. – несколько ухудшал качество кристалла, повышая содержание кислорода и критическую температуру перехода. Никаких примесных фаз в пленках состава 1:2:3 не наблюдалось.

Таким образом, создано новое технологическое направление в нашей стране – получение высококачественных монокристаллических однофазных сверхтонких пленок ВТСП *in situ* с использованием плазменной молекулярно-пучковой эпитаксии, открывающее возможности изучения природы и механизмов высокотемпературной сверхпроводимости.

## Глава 5. Квантовые каскадные лазеры.

### *Введение.*

Как известно, квантовые каскадные лазеры (ККЛ) основаны на внутризонных оптических переходах, в отличие от обычных полупроводниковых лазеров с межзонными переходами и рекомбинацией носителей. Это представляет несколько преимуществ. Во-первых, длина волны излучения есть функция толщин слоев квантовых ям (КЯ) в активных (излучающих) областях сверхрешеток (в случае ККЛ на основе сверхрешеток). Это дает возможность использовать хорошо изученные и реализуемые полупроводники для получения длин волн, не связанных с запрещенной зоной конкретного полупроводника. Во-вторых, становится возможным процесс генерации нескольких фотонов одним электроном, так как отсутствует рекомбинация, и электрон остается в зоне проводимости во время его прохождения через активную область структуры. Этот каскадный процесс может приводить при определенных условиях к размножению фотонов и к усилению, большому единичности. В-третьих, внутризонные переходы характеризуются сверхбыстрой динамикой носителей и отсутствием факторов уширения линии, давая вместе значительные возможности для улучшения качества лазеров. Со времени предсказания Казаринова и Сурица в 1971 г. возможности использования туннелирования между связанными квантовыми ямами для создания лазеров с внутризонными переходами [101] прошло более 20 лет до получения первого такого лазера [102], названного квантовым каскадным лазером (QCL). Появившиеся в 1994 г. квантовые каскадные лазеры впервые освободили частоту генерации от рабства запрещенной зоны, и сейчас работают практически во всем среднем ИК диапазоне от 3 до 130 мкм. ККЛ принципиально отличаются от обычных полупроводниковых лазеров, работающих на переходах зона – зона. Излучательные переходы в них осуществляются между подзонами зоны проводимости (или валентной), возникающих вследствие размерного квантования в наногетероструктурах. Это униполярные лазеры, в которых

знак масс подзон одинаков. Если массы одинаковы (или достаточно близки), то излучательные переходы с одной и той же частотой идут по всему энергетическому интервалу подзон, в отличие от обычных полупроводниковых лазеров, где законы сохранения энергии и импульса выделяют только узкую энергетическую область. Это дает возможность, вообще говоря, увеличить фазовый объем участвующих в генерации электронов. Интерес к среднему ИК диапазону длин волн, который до появления ККЛ не был освоен, основан на ряде обстоятельств. В этом диапазоне лежат характерные окна прозрачности атмосферы в окрестностях длин волн  $\lambda \sim 3 - 5$  мкм,  $8 - 13$  мкм и  $16 - 23$  мкм. Этим же участкам спектра соответствуют и колебательно- вращательные спектры поглощения наиболее распространенных молекул (Рис.5.1). Применения могут быть широкими, например, анализ примесей в атмосфере или в условиях химического производства, лазеры на  $10 - 12$  мкм и быстродействующие детекторы могли бы стать основой для систем связи с высокой скоростью передачи данных, в том числе и со спутниками, не завися от турбулентности атмосферы, тумана, облаков, и т.д. по сравнению с видимым и ближним инфракрасным диапазонами. Системы связи на основе ККЛ могут быть идеальным высокоскоростным каналом связи между зданиями в городе, где прокладка оптоволоконных линий связи (ВОЛС) весьма дорога, а микроволновые каналы требуют больших габаритов антенн и обеспечивают значительно меньшую скорость передачи данных. На основе ККЛ с использованием гетеродинамирования могут быть созданы системы тепловидения с повышенным контрастом, в том числе для обнаружения тел с пониженной температурой, например, в космосе. Системы с ККЛ могут быть применены для ослепления традиционных приборов наведения и ночного видения, а также в различных вариантах локационных систем. Очевидны и медицинские применения – от диагностики болезней по дыханию до глубокого проникновения в тело и сканирования внутренних органов из-за достаточно больших длин волн.

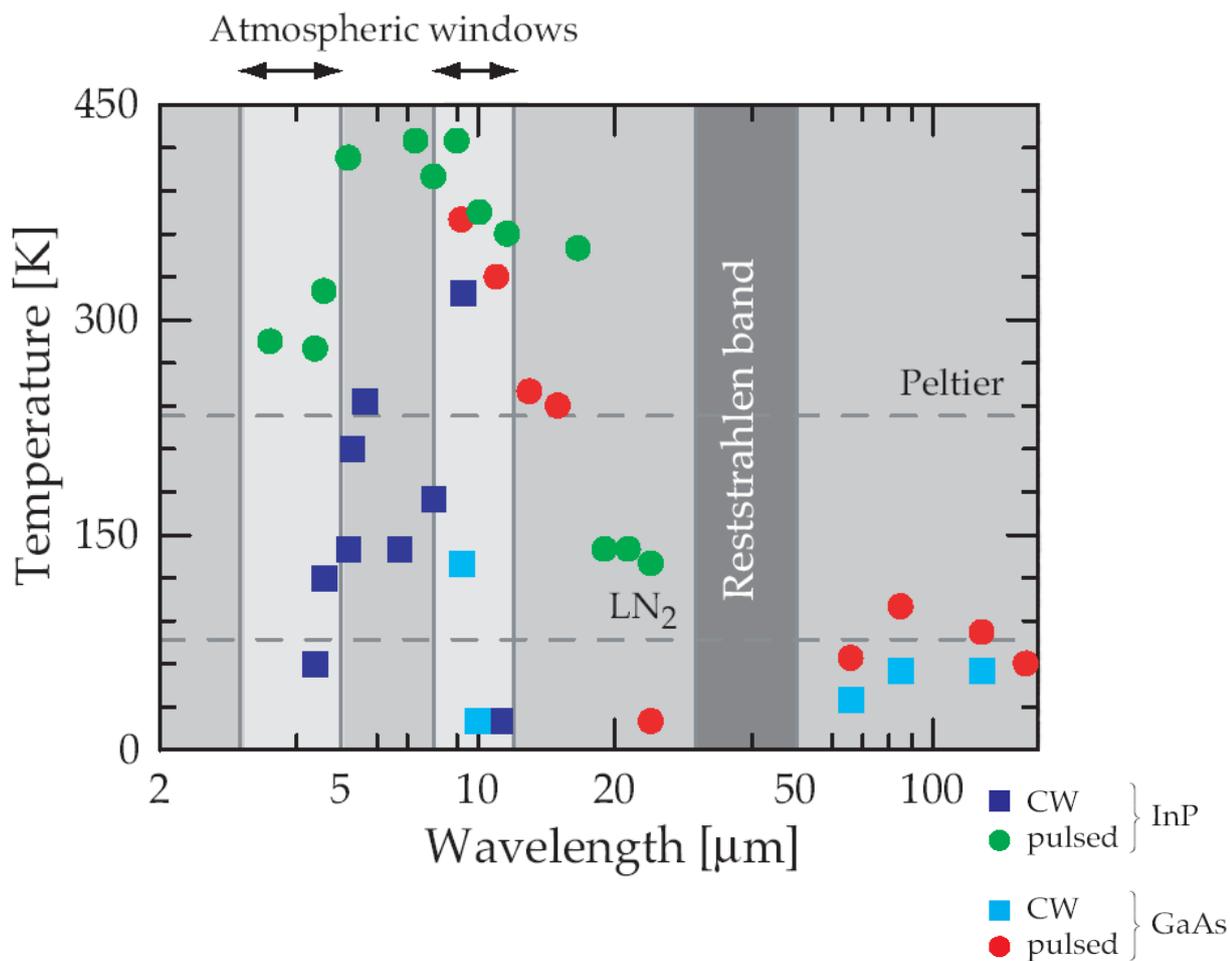
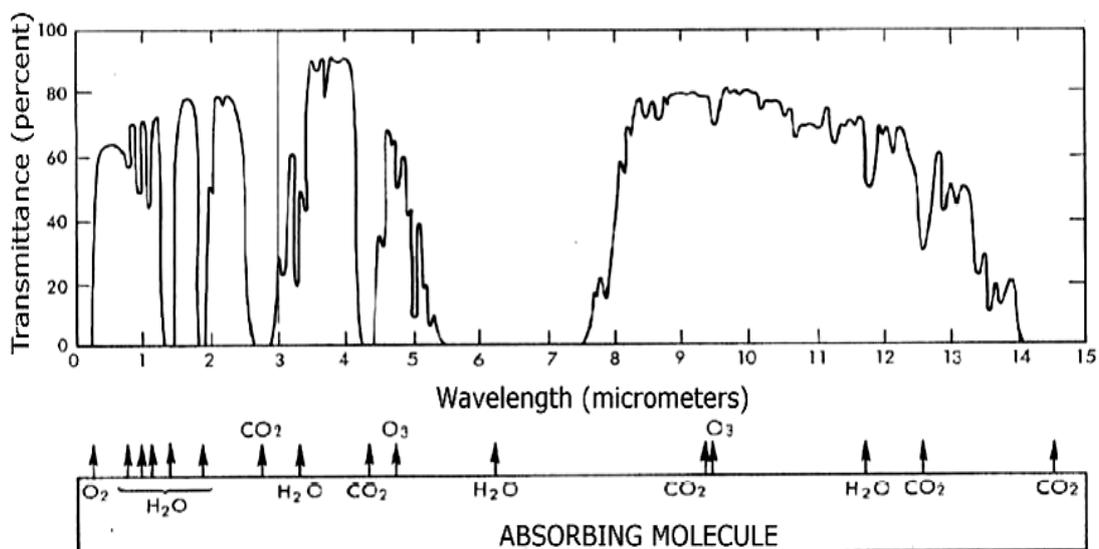


Рис.5.1. Спектры пропускания атмосферы и поглощения основных газовых молекул и окна прозрачности атмосферы с освоенными различными ККЛ диапазонами.

Для получения ККЛ необходимо было достичь понимания того, как влияет дизайн активной области лазера на лазерные характеристики, и разработать конструкцию, дающую инверсную заселенность, уменьшающую потери и позволяющую в принципе достичь лазерной генерации [103]. После первых попыток была представлена так называемая «трёхуровневая с вертикальными переходами» схема активной области для диапазона длин волн 5-11 мкм и больше [104], а потом продемонстрированы и первые лазеры для гораздо больших длин волн (87 и 130 мкм) [105]. Длина волны для различных ККЛ есть функция применения, одно из которых – использование атмосферных окон прозрачности среднего ИК-диапазона: 3-5 мкм и 8-13 мкм (Рис.5.1). Если первые ККЛ работали только при температуре жидкого азота, то дальнейшее их улучшение привело к достижению генерации при температурах выше 400 К [106] и характеристической температуры  $T_0$  выше 200 К [107]. После возникновения четырехямной схемы с ее очевидными преимуществами (большой разрыв зон на тех же материалах, предотвращающий отток носителей в континуум, лучшее освобождение низших уровней, необходимое для создания инверсной населенности) именно она была применена для получения следующих поколений лазеров [108]. Использование четырехямного дизайна активной области в сочетании со сверхрешеткой позволяет использовать как преимущества трехямной схемы - высокую эффективность инжекции, так и предельно низкие времена жизни на нижних уровнях, необходимых для создания инверсной населенности [108]. Это позволило нам впервые в России получить квантовые каскадные лазеры на 5 мкм молекулярно- пучковой эпитаксией и достичь генерации при комнатной температуре [44\*,45\*,14К, 15К].

### 5.1. Требования к квантовым каскадным лазерам и состояние проблемы.

Квантовые каскадные лазеры на сегодня представляют собой полупроводниковые гетероструктуры из набора сверхрешеток (множества квантовых ям с барьерами), состоящие из активных зон, в которых происходит излучение фотонов, и инжекционных областей, в которых аккумулируются носители и затем инжектируются в активную область следующего периода, набор которых представляет из себя каскад, накапливающий фотоны (усиление), и давший название лазеру. Инжекционная область обладает высокой туннельной прозрачностью для электронов низких энергий и низкой прозрачностью для электронов высоких энергий. Лазерный переход осуществляется между квантовыми состояниями активной области, содержащей несколько квантовых ям. В обычной квантовой яме интенсивный безызлучательный переход между уровнями размерного квантования с испусканием фонона препятствует созданию инверсной населенности, необходимой для лазерной генерации. Для подавления процессов испускания оптических фононов и достижения лазерной генерации требуется особым образом конструировать активную область (“band- structure engineering”). Инверсная заселенность достигается благодаря дизайну активной области, «сшивающему» фундаментальные свойства энергетических уровней, скорости рассеяния носителей, оптических дипольных матричных элементов и вероятностей переходов для различных энергетических состояний. И требуется контроль толщин слоев (от 5 до 100 Å) на уровне монослоев при общем их количестве от 500 до 1000, что обеспечивает молекулярно-пучковая эпитаксия. Коэффициент усиления, следующий из модели скоростного уравнения с включением феноменологических ограничений перехода [103]:

$$g = \tau_3 \left( 1 - \frac{\tau_2}{\tau_{32}} \right) \frac{4\pi e z_{32}^2}{\lambda_0 \varepsilon_0 n_{\text{eff}} L_p} \frac{1}{2\gamma_{32}} \quad (5.1.1),$$

где  $e$  – заряд электрона,  $z_{32}$ - оптический дипольный матричный элемент (=2.0 нм),  $\lambda_0$ - длина волны в вакууме (=5 мкм),  $\varepsilon_0$ -диэлектрическая постоянная вакуума,  $n_{\text{eff}}$  –

эффективный коэффициент преломления моды ( $\approx 3.25$ ),  $L_p$  – толщина (длина) одного периода (активная зона с инжектором),  $2\gamma_{32}$  – полуширина линии люминесценции ( $\sim 20$  мЭВ). При смещении  $\sim 60$  кВ/см для данной структуры электроны туннелируют из низа минизоны инжектора на верхний третий уровень активной зоны. Затем электроны рассеиваются на нижние уровни 2 и 1, испуская продольные оптические фононы (Рис.5.4). Расчеты [103] показывают, что времена переходов составляют  $\tau_{32}=2.2$  пс,  $\tau_{31}=2.1$  пс, давая время жизни на верхнем уровне  $\tau_3 = (1/\tau_{32}+1/\tau_{31})^{-1}=1.1$  пс. При этом время рассеяния между вторым и первым уровнем:  $\tau_{21}=\tau_2=0.3$  пс. Это время очень мало ( $\tau_{32}\gg\tau_{21}$ ) из-за резонансной природы этого перехода с оптическим фононом (уровни отстоят друг от друга на энергию LO-фонона), и видно, что возникает возможность инверсной населенности и лазерной генерации. Электроны должны подкачиваться достаточно быстро на уровень 3 из предыдущего инжектора и еще быстрее удаляться с уровня 2 на 1 и с него экстрагироваться в следующий период благодаря туннелированию (в принципе лазерная генерация достижима и в одном периоде, но при большем пороге). На Рис.5.2 показана измеренная полуширина линии люминесценции для различного количества периодов в активной области ККЛ ( $N_p=1$  и 75) в зависимости от температуры [103].

Следующий важный фактор для порога генерации – оптические потери в волноводе. Для резонатора Фабри-Перо каждое зеркало (сколотая грань) имеет отражение  $R=[(n_{eff}-1)/(n_{eff}+1)]^2$ . Это приводит к потерям на отражение  $\alpha_m=(1/L) \ln R$ , где  $L$  – длина резонатора. Эти потери уменьшаются использованием антиотражающих покрытий на зеркалах. Другой важный источник потерь – поглощение на свободных носителях в легированных областях и на металлических контактах. Последние могут быть устранены, но волноводные потери  $\alpha_w$ , пропорциональные квадрату длины волны, как следует из простой модели Друде, остаются неустранимыми (т.н. потери Друде (Drude)). Еще один источник потерь на поглощение – резонансные межподзональные переходы. Благодаря значительному оптическому дипольному матричному элементу межминизонных

переходов вообще возможно, что внешние электроны в инжекционной области могут вызывать значительное поглощение света, если существует резонанс оптических переходов с лазерной длиной волны. Поэтому необходимо (и достижимо), чтобы при разработке дизайна активной области (активная зона с инжектором) такие резонансные межподзонные или межминизонные переходы были устранены. Рис.5.3 иллюстрирует измеренные волноводные потери для различных ККЛ с длиной волны от 3 до 12 мкм. Количественно оценить их затруднительно [103].

Пример дизайна трехямной и четырехямной активной области при приложении внешнего электрического поля показан на Рис.5.5 и 5.26. Решение уравнения Шредингера дает показанные уровни переходов (на рисунках обозначены только самые необходимые). Множество волновых функций и энергетических уровней в инжекторе показано на Рис.5.4 в виде минизоны (miniband).

Пороговый ток для этих потерь будет определяться как:

$$J_{\text{th}}(N_p) = \frac{\alpha_m + \alpha_w}{g \cdot \Gamma(N_p)}. \quad (5.1.2),$$

где  $\Gamma$  – фактор ограничения, т.е. перекрытия волноводной моды с набором активных зон и инжекторов (активной областью),  $N_p$  – число периодов (активная зона плюс инжектор) в активной области. С учетом температуры (и при разумном согласии с экспериментом) пороговый ток выглядит следующим образом [103]:

$$J_{\text{th}} = \frac{1}{\tau_3(T) \left(1 - \frac{\tau_2(T)}{\tau_3(T)}\right)} \left[ \frac{\varepsilon_0 n_{\text{eff}} L_p \lambda_0 (2\gamma_{32}(T))}{4\pi e z_{32}^2 N_p} \cdot \frac{\alpha_w + \alpha_m}{\Gamma_p} + e n_g \exp\left(-\frac{\Delta}{kT}\right) \right] \quad (5.1.3),$$

где  $\Gamma_p$  - перекрытие моды на одном периоде,  $n_g$  – плотность электронов (в  $\text{см}^{-2}$ ) на основном состоянии инжектора,  $\Delta$  - энергетический зазор между основным состоянием инжектора и уровнем 2, на который совершается лазерный переход (см.Рис.5.4) (учитывающие обратный термозаброс носителей из инжектора на второй уровень).

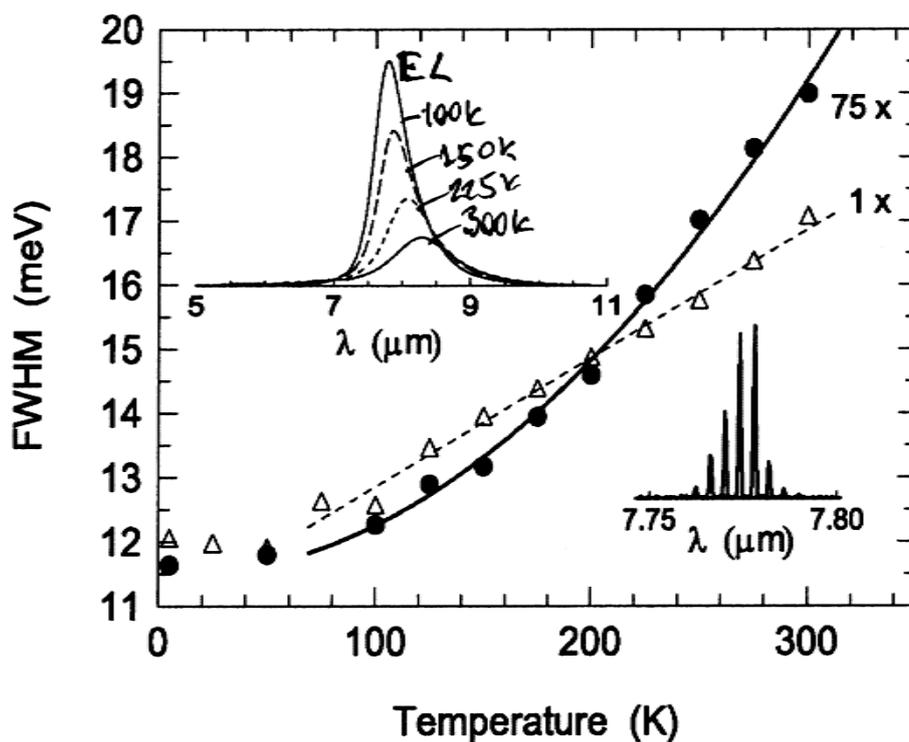


Рис.5.2. Зависимость полуширины линии люминесценции (FWHM) от температуры для ККЛ с различным количеством периодов:  $N_p=1$ - треугольники, и  $N_p=75$ - кружки.

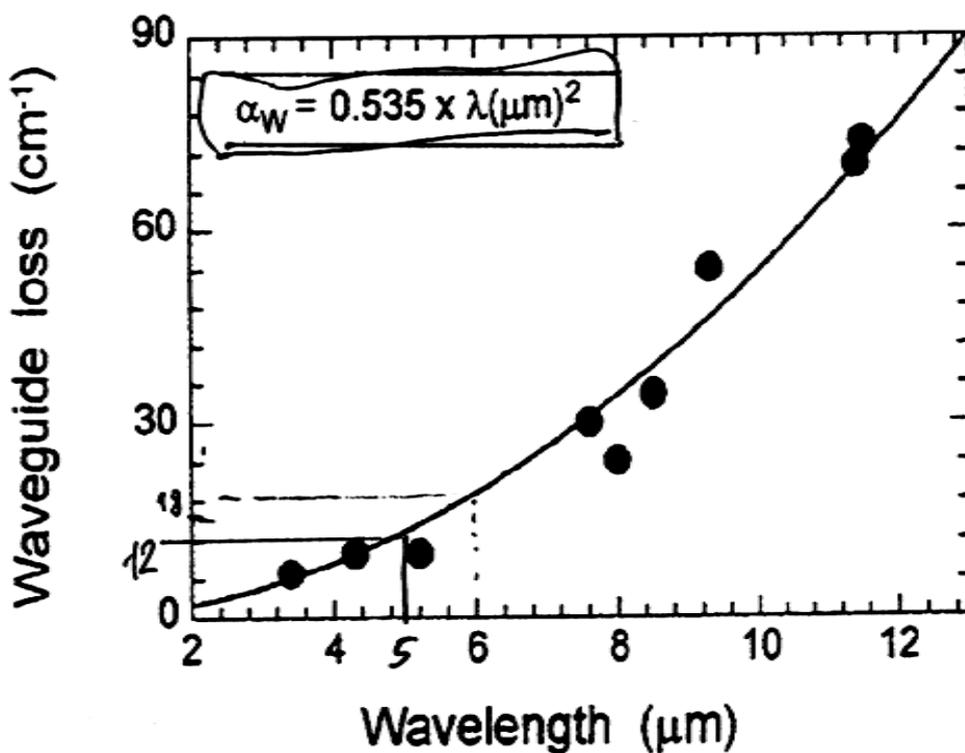


Рис.5.3. Зависимость волноводных потерь от длины волны для различных ККЛ.

Температурная зависимость порога ККЛ, как и обычных полупроводниковых лазеров, включает так называемую характеристическую температуру  $T_0$ :

$$J_{th}(T) = J_0 \exp\left(\frac{T}{T_0}\right). \quad (5.1.4).$$

Для ККЛ эта температура составляет 100 – 200 К, что больше, чем для обычных инжекционных лазеров, где она не превышает 100 К.

Для оценки эффективности лазера важным параметром является дифференциальная эффективность, представляющая изменение оптической мощности (на грань резонатора) на единицу тока:

$$\frac{\partial P}{\partial I} = \frac{1}{2} \frac{h\nu}{e} N_p \frac{\alpha_m}{\alpha_m + \alpha_w} \left(1 - \frac{\tau_2}{\tau_{32}}\right) \quad (5.1.5),$$

где  $h\nu$  – энергия фотона,  $N_p$  – число периодов (активных областей). Очевидно, что большое число периодов будет давать большую дифференциальную эффективность и, вообще говоря, большую оптическую мощность. Изучение качества ККЛ показало, что оно зависит от числа периодов, каждый из которых вносит свой вклад в генерацию.

Возможны различные механизмы рассеяния электронов кроме основного лазерного перехода 3 – 2 (Рис.5.4). Электроны могут рассеиваться непосредственно из верхнего состояния 3 на нижние уровни без излучения фотонов. Это приводит к уменьшению времени жизни на третьем уровне  $\tau_3$  и уменьшает коэффициент усиления (5.1.3). Инжектор разрабатывается так, чтобы обеспечивать Брэгговское отражение электронов с энергией вблизи третьего уровня (E3) (minigar). Это эффективно подавляет резонансное туннелирование с третьего уровня в следующий инжектор, увеличивая вероятность лазерного перехода 3 - 2.

Далее, что особенно актуально для коротковолновых лазеров, у которых верхний уровень располагается выше по энергии и ближе к квазиконтинууму, лежащему выше барьеров, электроны могут испытывать термическое возбуждение или термоэмиссию из

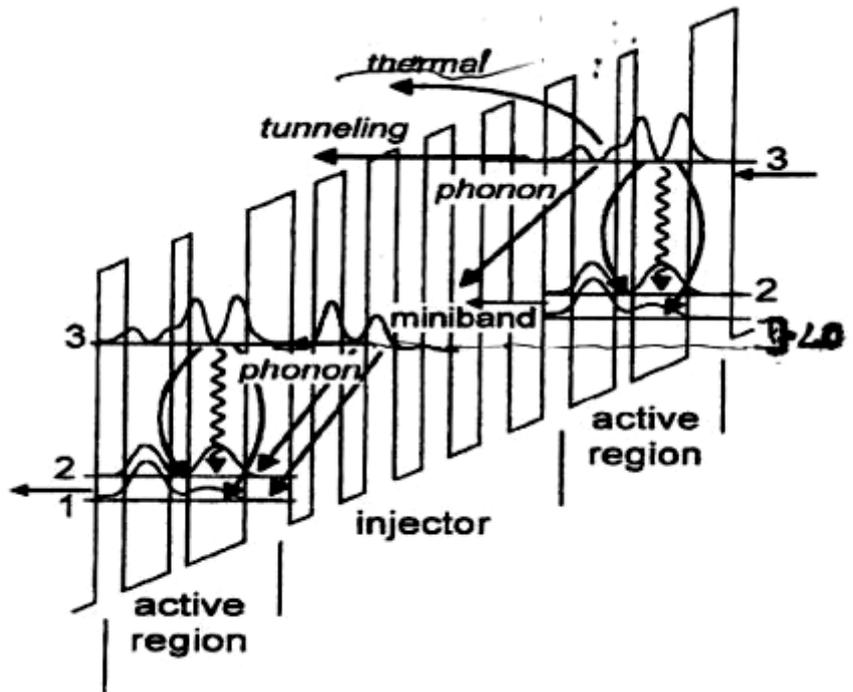


Рис.5.4. Схема различных механизмов рассеяния электронов в двухъямном ККЛ.

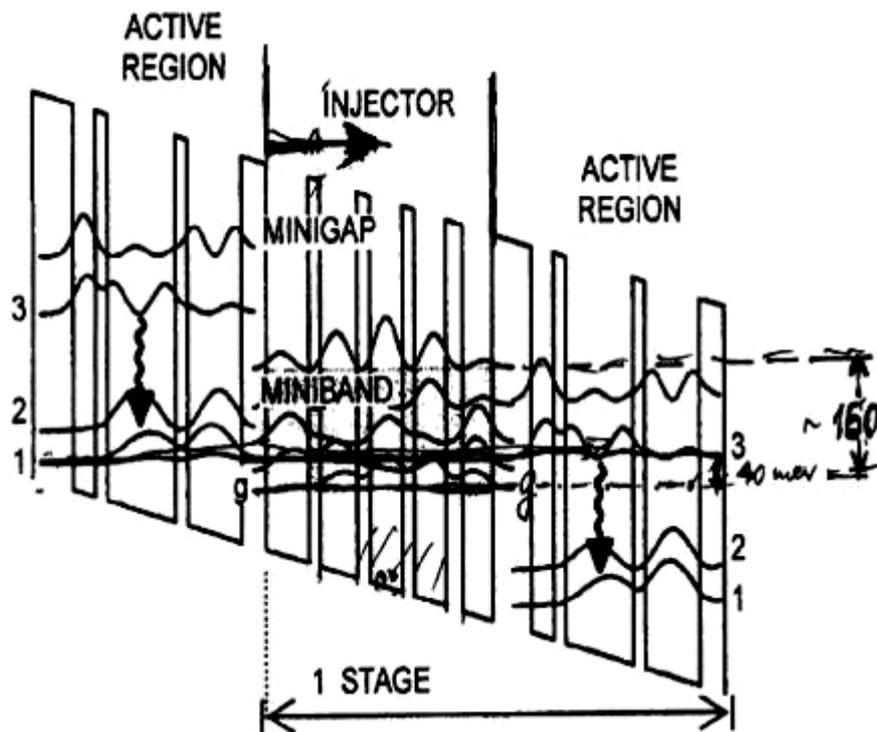


Рис.5.5. Диаграмма зоны проводимости трехъямной активной зоны ККЛ с инжектором. Приложенное электрическое поле  $\sim 45$  кВ/см.

квантовых (ограниченных) состояний, и даже при низких температурах туннелировать в континуум. В континууме электроны могут свободно ускоряться электрическим полем и выпадать из набора, участвующего в лазерной генерации, до тех пор, пока не термализуются до подходящих энергий, чтобы попасть обратно в структуру. Совпадение нижнего уровня минизоны с верхним лазерным уровнем не совсем оптимально из-за сильного антиперекрывания и возмущения верхнего уровня электрическим полем. Гораздо лучше, если инжекция с нижнего инжекторного уровня происходит на уровень выше по энергии на один LO- фонон от уровня 3, с которого носители очень быстро (доли пикосекунд) рассеиваются на более низкий уровень 3. Это дает то преимущество, что верхний лазерный уровень менее возмущен, т.к. не подвержен антикроссингу с нижним инжекторным уровнем, и способен сохранять большой оптический дипольный матричный элемент на большом диапазоне приложенных смещений.

С появления в 1994 г. было разработано много различных дизайнов ККЛ, отличающихся количеством квантовых ям в активной зоне, пространственной протяженностью и количеством волновых функций в активной области. В так называемых «трехямных» ККЛ с вертикальными переходами (Рис.5.5) по сравнению с «двухямной» схемой (Рис.5.4) происходит значительное уменьшение электронного рассеяния (утечки) из инжектора непосредственно на нижние лазерные уровни 2 и 1. Это улучшение привело к первому трехямному ККЛ, работающему при комнатной температуре [104].

На Рис.5.5 показана схема зоны проводимости трехямного ККЛ из набора слоев сильно связанных квантовых ям InGaAs и тонких барьеров AlInAs [103]. Волнистые линии – квадраты модуля волновых функций, участвующих в лазерных переходах. При приложении поля 45 кВ/см верхний лазерный уровень 3 отделен от нижнего 2 на энергию  $E_{32}=153.6$  мэВ ( $\lambda=8.08$  мкм). LO-фононное время рассеяния  $\tau_{32}$  составляет 3.1 пс и дипольный матричный элемент  $z_{32}=1.9$  нм. Нижний лазерный уровень сильно связан с основным уровнем 1, так что уровни сильно анти-пересечены (anti-crossed). Это

увеличивает матричный элемент  $z_{32}$  по сравнению с  $z_{31}$ . Разница в энергии  $E_{21}=38.3$  мэВ разработана для эффективного обеднения нижнего лазерного уровня 2 от электронов для создания инверсной населенности благодаря фононному резонансу с уровнем 1 при LO-фононном рассеянии ( $E_{LO} \sim 34$  мэВ). Соответствующие времена жизни будут:  $\tau_{21}= 0.3$  пс  $\ll \tau_{32}=3.1$  пс. LO-фононное время рассеяния с уровня 3 на уровень 1 равно  $\tau_{31}=3.6$  пс, и время рассеяния из всех состояний в следующий инжектор оценивается как  $\tau_{3i}=14.6$  пс, т.е. значительно больше, чем все времена рассеяния внутри активной зоны [103].

Инжекторная минizona разрабатывается как «плоская». Её основной уровень энергии  $g$  расположен на 40 мэВ ниже верхнего лазерного уровня следующего периода. Инжектор легируется в центральной части до уровня  $n_g = 1.6 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$  на период. Это приводит к квази- Ферми уровню  $\sim 7.5$  мэВ при рабочих условиях. Эта схема уровней предполагает, что при достижении порога электроны не инжектируются с Ферми-поверхности на верхний лазерный уровень. Более того, уровень 1 предшествующего периода находится в резонансе с уровнем 3 следующего, разрешая резонансный транспорт носителей между активными зонами без существенной релаксации носителей в инжекторе. По оценкам время транспорта через инжектор длиной 21.9 нм (ширина минизоны  $\sim 150$  мэВ) составляет  $\sim 0.5$  пс. Для сравнения – время релаксации внутри инжектора велико, т.к. разница в энергии примыкающего нижнего уровня значительно ниже, чем энергия LO-фонона, и основное состояние  $g$  инжектора частично заполнено электронами. Достоинство такого дизайна то, что он исключает слишком раннюю «разрядку» (схлопывание) лазера из-за подавления резонансного туннелирования. Как только электрическое поле превышает 45 кВ/см, и резонанс между уровнями 3 и 1 расстраивается, все равно продолжается эффективная инжекция с основного состояния инжектора, обеспечивающая широкую динамическую область рабочих токов и сопутствующую высокую оптическую мощность.

Существенную роль для ККЛ играет число периодов. На Рис.5.6 показан рассчитанный пороговый ток от числа периодов [103] с нанесенными экспериментальными точками. Для низкотемпературного предела значения меньше 2 кА/см<sup>2</sup> достижимы только для числа периодов больше, чем 15. Для меньших  $N_p$  пороговый ток быстро нарастает примерно как  $\sim 1/N_p$ , как прямое следствие уменьшения фактора ограничения. При 10 К непрерывная генерация (CW) может достигаться для  $N_p = 3 - 30$ . Лазеры с  $N_p > 12$  показывают генерацию при комнатной температуре и выше. Важно здесь для практических применений то, что при  $N_p > 20$  пороговый ток становится меньше 10 кА/см<sup>2</sup> (что будет подтверждено и в нашей работе, см. раздел 5.2).

На Рис.5.7 показаны вольт- амперные характеристики ККЛ в зависимости от числа периодов при низких температурах. Крестиками показаны пороговые токи ( $\sim 1/N_p$ ), на вставке – пороговые напряжения ( $V_{th}$ ) и напряжение «включения» (turn-on) ( $V_{to}$ ), при котором начинает течь ток через структуру. Падение напряжения на период есть  $E_{32} + E_{21} = E_{photon} + E_{LO-Phonon} = 193$  мэВ, и падение напряжения на активной области из  $N_p$  периодов:

$$V(N_p) = [(E_{32} + E_{21})/e] N_p \propto N_p \quad (5.1.6).$$

Внешняя дифференциальная квантовая эффективность на грань  $\eta_D(N_p)$ :

$$\eta_D = e/E_{32} \partial P / \partial I \quad (5.1.7),$$

которая пропорциональна числу периодов согласно (5.1.5).

Желательно для активной области иметь большие разрывы зон между ямами и барьерами для уменьшения ухода носителей в континуум (утечек). Это может быть достигнуто в рамках тех же материалов с измененными составами. В системе InGaAs/AlInAs/InP это будут слои не изорешеточные с подложкой InP, а упруго напряженные с толщинами, меньше критических. С учетом того, что ямы и барьеры дают разные знаки напряжений, такая сверхрешетка будет напряженно – компенсированной (НКСП), где общее напряжение можно свести к нулю. При этом разрывы зон могут быть увеличены с 520 мэВ у изорешеточных слоев (In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As, In<sub>0.52</sub>Al<sub>0.48</sub>As) до ~720 мэВ

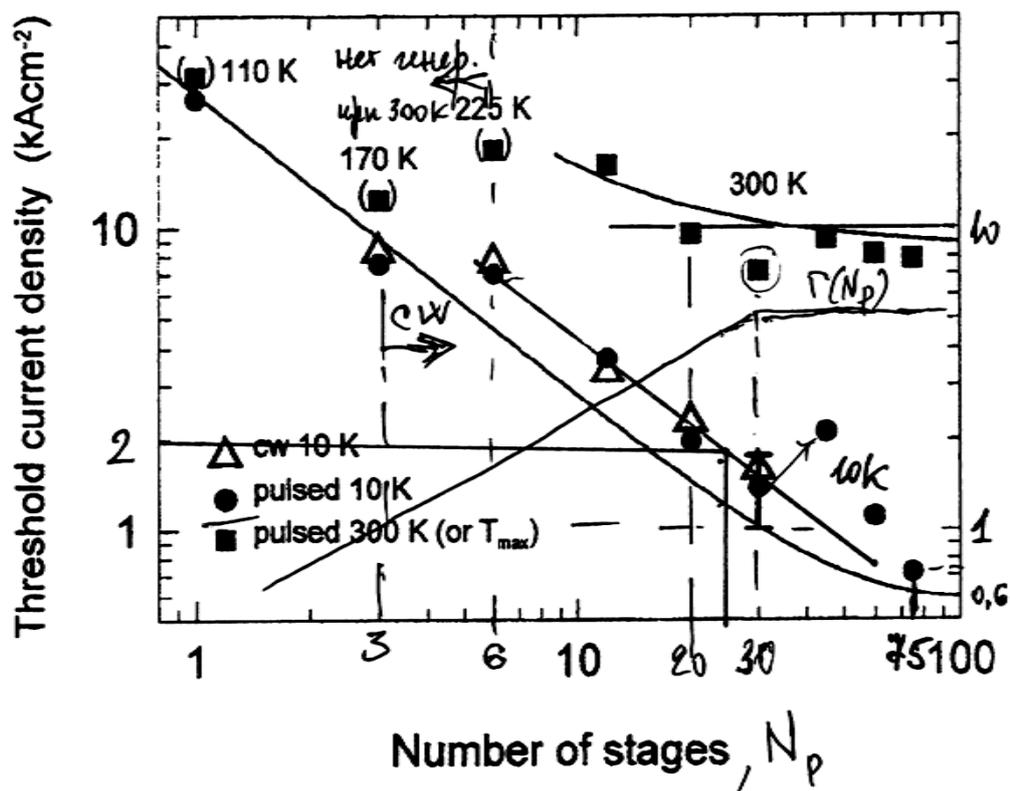


Рис.5.6. Плотность порогового тока ККЛ как функция числа периодов.

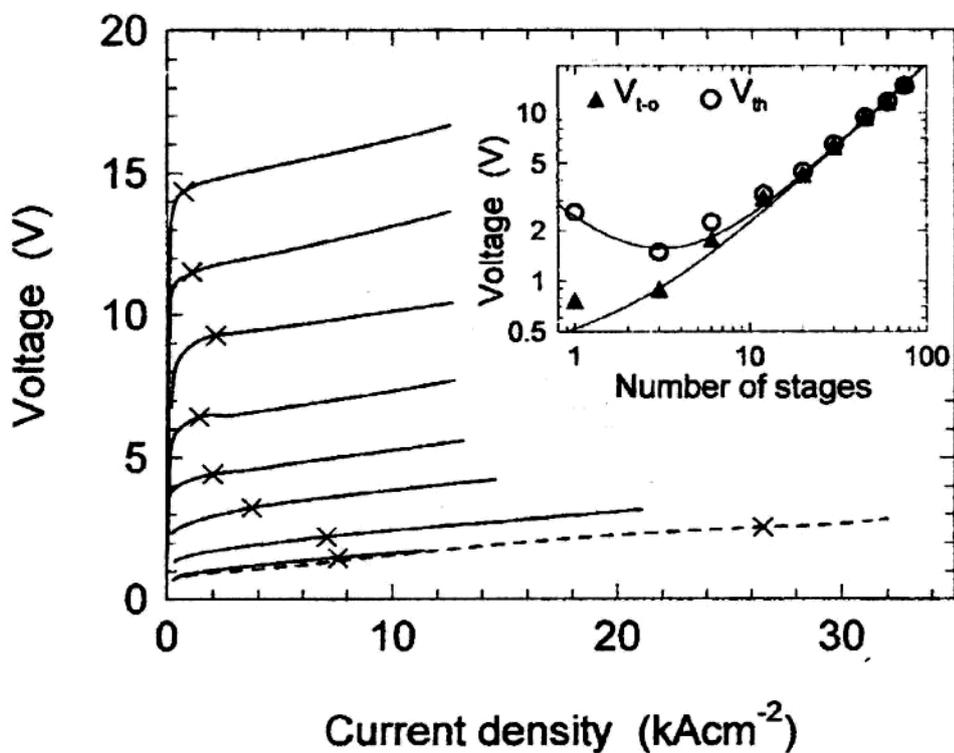


Рис.5.7. Вольт- амперные характеристики ККЛ как функции числа периодов для  $N_p = 1, 3, 6, 12, 30, 45, 60$  и  $75$  [103].

у напряженных ( $\text{In}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{As}$ ,  $\text{In}_{0.4}\text{Al}_{0.6}\text{As}$ ). Это особенно актуально для коротковолновых ККЛ с длиной волны  $\leq 5$  мкм. Рассмотрим некоторые особенности конструкций ККЛ.

### 5.1.1. Волноводы и резонаторы. Резонатор Фабри - Перо.

Отношение между коэффициентами преломления, толщиной волноводного ядра и поляризацией электро - магнитного поля определяет поперечный размер (или полуширину (FWHM)) профиля интенсивности моды нормально к поверхности слоев и фактор ограничения  $\Gamma$  волноводной моды.  $\Gamma$ , или перекрытие оптически усиливаемой моды с активной областью (ядром), состоящей из  $N_p$  периодов, должен быть как можно больше для снижения порога генерации. Это может быть достигнуто как можно большим скачком коэффициента преломления между ядром и прикрывающими (cladding) слоями.

Если ККЛ создается на основе InP с коэффициентом преломления  $n_{\text{InP}} \sim 3.10$ , то слои активной области будут AlInAs с  $n_{\text{AlInAs}} \sim 3.20$  и InGaAs с  $n_{\text{InGaAs}} \sim 3.49$ . Средний коэффициент преломления сверхрешетки из этих слоев вычисляется линейной интерполяцией с учетом объемной доли тех и других слоев, и составляет (как правило для решетки с примерно 500 слоями)  $n_{\text{core}} \sim 3.35$ . Чтобы увеличить скачок на границе, активная область как правило заключается между двумя волноводами из нескольких сотен нанометров InGaAs. В результате активная область из 30 периодов имеет рабочее напряжение  $\sim 7 - 10$  В (Рис.5.7) и фактор ограничения  $\Gamma \sim 0.5$  [103].

Кроме того, к потерям на свободных носителях в легированных слоях добавляются волноводные потери из-за связи света среднего инфракрасного диапазона с поверхностными плазмонами на поверхности раздела полупроводник – металл на поверхностном контакте. Вообще, изготовление достаточно толстых слоев, разделяющих ядро (активную область) и металлический контакт будет решать проблему, но рост слоев таких толщин МПЭ (микроны) противоречит смыслу МПЭ. Реальным оказалось добавление сильно легированного достаточно тонкого ( $\leq 10$  нм) слоя InGaAs на поверхность структуры для контакта с металлом (соответствующей толщины для длины

волны волноводной моды), уменьшающего связь поверхностной плазмонной и основной (fundamental) волноводной мод, уменьшая волноводные потери (Рис.5.8, затененная область слева). На Рис.5.8 показан расчетный профиль коэффициента преломления и интенсивности волноводной моды для ККЛ с резонатором Фабри – перо на длину волны  $\sim 8.5$  мкм в направлении, обратном росту (перпендикулярно слоям). Активная область – в центре, ограниченная ступеньками показателя преломления. Затененная область слева – область «усиленного плазмонного ограничения» - сильно легированный ( $n \sim 7 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) слой InGaAs, играющий критическую роль в подавлении связи между основной волноводной и поверхностной плазмонной модой, распространяющейся вдоль поверхности металл – полупроводник. При таком уровне легирования можно использовать преимущества аномально высокой диэлектрической дисперсии около плазменной частоты. Результирующее сильное снижение коэффициента преломления с  $\sim 3.49$  для InGaAs и  $\sim 3.20$  для InAlAs до 1.26 увеличивает фактор ограничения моды, не давая ей распространяться к контакту, уменьшая волноводные потери и подавляя сцепление (coupling) с плазмонной модой. Расчетный фактор ограничения составлял  $\Gamma \sim 0.51$ , эффективный коэффициент преломления  $n_{eff} \sim 3.27$ , и волноводные потери  $\alpha_w \sim 8.7 \text{ см}^{-1}$  [103]. Если исключить «плазмонно – ограничивающий» слой, потери значительно увеличатся ( $\alpha_w \sim 15.1 \text{ см}^{-1}$ ) и фактор ограничения уменьшится до 0.44. Вообще говоря, выбор InGaAs или AlInAs для этого сильно легированного верхнего слоя не важен, поскольку коэффициент преломления может уменьшаться только выбором легирования, но для длин волн больше 5 мкм лучше InGaAs, а для более коротких - лучше AlInAs. Последний представляет лучший вариант из-за меньшего коэффициента преломления и лучшей теплопроводности для обкладочных (cladding) слоев.

Расширение ККЛ в область далекого инфракраса ( $\lambda \geq 20$  мкм) [109] представляет интерес из-за отсутствия одноволновых, компактных и мощных источников излучения в этой области. Поверхностно- плазмонные волноводы привлекательны для таких длин волн

из-за заметно уменьшенной глубины проникновения излучения, что будет снижать пороговые токи. С этой целью были попытки улучшения такого волновода, когда отделяющий активную область нижний низколегированный InGaAs заменялся на сильнолегированный ( $n \geq 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ) толщиной 750 нм [108]. Сильнолегированный полупроводник действовал как «нижний металл», реализуя «двусторонний» поверхностно-плазмонный волновод с коэффициентом ограничения  $\Gamma = 0.98$ .

Типичный спектр многомодовой генерации такого ККЛ с резонатором Фабри – Перо на длину волны  $\sim 8.7$  мкм показан на Рис.5.9 (нашего ККЛ с  $\lambda \sim 5$  мкм - на Рис.5.21). Такой спектр пригоден для некоторых спектроскопических применений в жидкости и твердом теле, но не подходит для газоанализа. Для этих целей необходим одномодовый выход с сильным подавлением боковых мод, который позволял бы контролировать и перестраивать длину волны на определенном спектральном диапазоне. Такие возможности предоставляют лазеры с распределенной обратной связью (РОС) и специальные конструкции.

Обычные полупроводниковые лазеры часто процессируются как в основном планарная структура, где «волноводность» обеспечивается только течением тока от верхнего полоскового контакта к нижнему контакту большой площади. Такое «волноводное усиление» в принципе работает и в ККЛ. Однако, очень большое планарное растекание тока, добавляемое большим напряжением включения (turn-on voltage) и большим дифференциальным сопротивлением (от нескольких десятков Ом до десятков килоОм в зависимости от длины волны) ниже «включения» лазера делает такую волноводность очень неэффективной. Предпочтительные для ККЛ волноводы – вытравленные до различных глубин для эффективного токового и светового ограничения. Результирующая ширина полоска может меняться от нескольких мкм до десятков микрон.

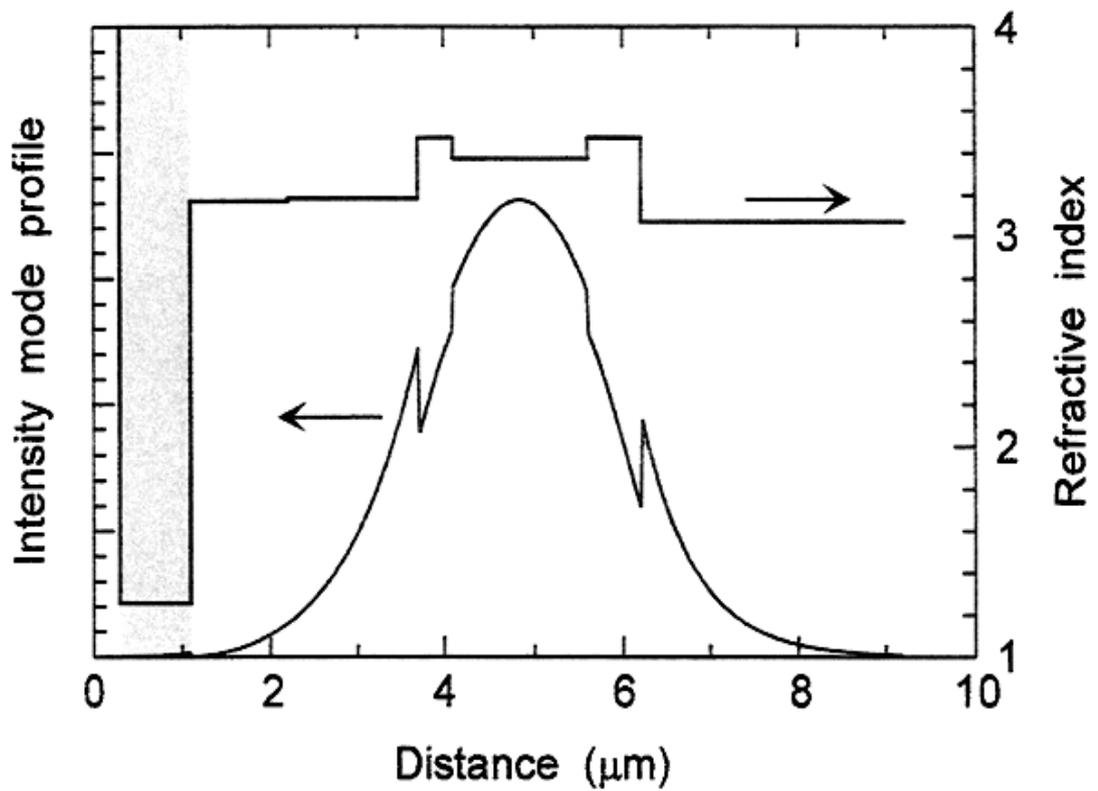


Рис.5.8. Профиль действительной части коэффициента преломления и интенсивности моды для ККЛ на  $\lambda \sim 8.5$  мкм в обратном направлении роста (подложка- справа).

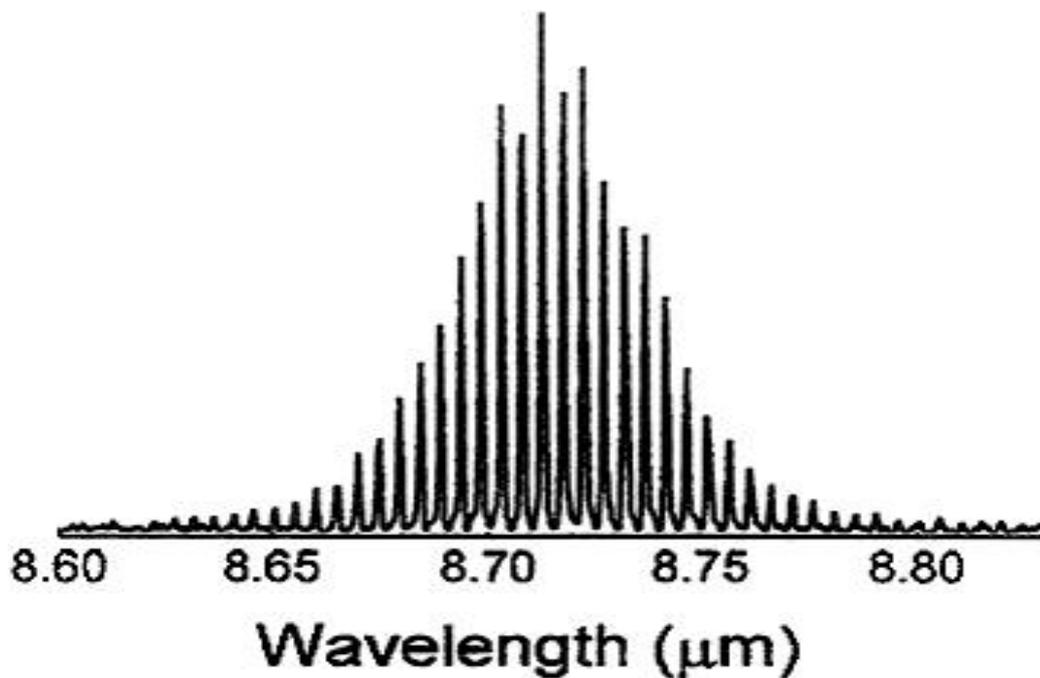


Рис.5.9. Спектр многомодовой генерации ККЛ с резонатором Фабри-Перо.

Качественно – чем больше ширина полоска, тем больше выходная мощность, но большие полоски позволяют возбуждаться поперечным модам большего порядка. Наилучшие ККЛ процессируются в узкие глубоко вытравленные полоски для сильного токового ограничения и эффективного отвода тепла как результата большего отношения поверхность – объем ( $S/V$ ). Обычно узкие полоски пассивируются тонким (несколько 100 нм) слоем диэлектрика ( $\text{SiO}_x$ ,  $\text{SiN}_x$ ,  $\text{ZnSe}$ ), и затем подвергаются металлизации. Последнее увеличивает волноводные потери из-за взаимодействия волноводной моды с металлическим слоем. Несколько улучшений волноводности ККЛ были опубликованы, такие как зарощенные (или «захороненные» - “buried”) волноводы или латеральное мокрое окисление [105]. Оба способа демонстрируют улучшение качества лазеров, но подтверждают тот факт, что не обеспечивают сильного латерального оптического ограничения. Другой способ – использование халькогенидных стекол ( $\text{Ge}_{0.25}\text{Se}_{0.75}$ ) для толстого покрытия боковых стенок. Халькогенидные стекла - хорошо известный материал для среднего ИК с низкими потерями. Коэффициенты преломления варьируются вблизи 2.3, что значительно ниже полупроводниковых, давая сильное оптическое ограничение. В таком качестве они могут использоваться для нивелирования эффективного коэффициента преломления волноводного гребня. Они также могут наноситься очень толстым слоем без аккумуляирования напряжений, что помогает уменьшить паразитную емкость и улучшить быстродействие лазера. Кроме того они электрически «непробиваемы», что важно в свете довольно больших рабочих напряжений ККЛ. В целом их использование приводило к увеличению модального усиления и снижению порога на  $\sim 10\%$  и улучшению температурных характеристик ККЛ [103].

#### *5.1.2. ККЛ с распределенной обратной связью (РОС).*

Для обеспечения узкозонной (одномодовой) эмиссии простой резонатор Фабри-Перо недостаточен. Типичные лазеры с длиной резонатора 1-3 мм дают межмодовое расстояние  $\sim 0.7 \text{ см}^{-1}$ , что значительно уже линии усиления ( $\sim 50 \text{ см}^{-1}$ ) (Рис.5.9), однако,

этого недостаточно для целей газоанализа, например, и для этого изготавливают ККЛ с распределенной обратной связью (РОС) с включением Брегговской решетки первого порядка [107]. РОС - лазеры – очень реалистичный метод достижения одномодовой генерации. Повторяемое рассеяние от решетки Брегга, включенной в волновод, выбирает одну длину волны (Брегга), и период решетки, а не спектр усиления лазера определяет длину волны одномодовой генерации. РОС-ККЛ были впервые продемонстрированы в 1996 г.[110]. Обычный ККЛ волновод состоит из нескольких слоев: низколегированного внутреннего, покрытого сильнолегированными. Это дает возможность для нескольких вариантов.

В первом, когда решетка вытравливается на поверхности волновода, возможны три явления. Во-первых, волноводные потери в углублениях решетки больше, чем в положении невытравленного верха ребра, приводя к потере модуляции волновода. Во-вторых, металл в углублениях (находящийся ближе к низколегированным секциям волновода), вытягивает моду на себя, придавая ей некоторые характеристики поверхностного плазмона. Если мода вытянута в верхние обкладочные (cladding) слои, ее эффективный коэффициент преломления (грубо определяемый как средний между волноводными слоями, взвешенный с перекрытием с оптической модой) модулируется. В-третьих, такое расположение моды приводит к модуляции перекрытия волноводной моды с активным материалом, индуцируя модуляцию модалного усиления, которое имеет тот же характер, что и модуляция потерь, и обычно разрабатывается, чтобы усилить эффект последнего. В зависимости от глубины травления по сравнению с толщиной обкладочных слоев, один компонент волноводной модуляции может выигрывать над другим (модуляция усиления из-за фактора ограничения обычно самый слабый компонент). Пример такой конструкции с «глубоким травлением» показан на Рис.5.10 в сканирующем электронном микроскопе. Период решетки составляет 850 нм. Сзади видна верхняя металлизация, в центре скола мезы можно различить активную область.

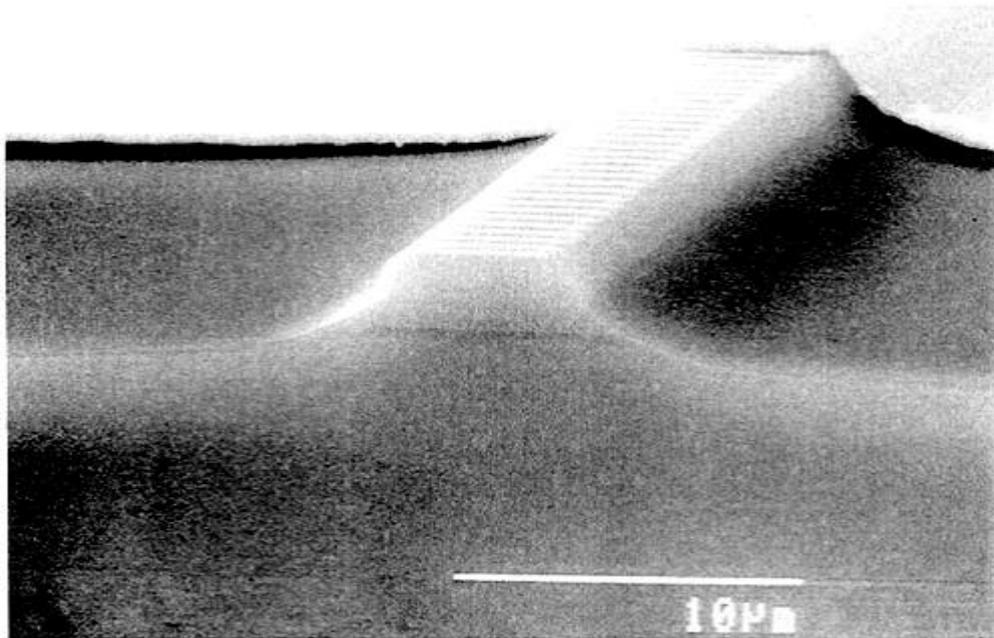


Рис.5.10. СЕМ - фотография ККЛ на  $\lambda \sim 5$  мкм с распределенной обратной связью [103].

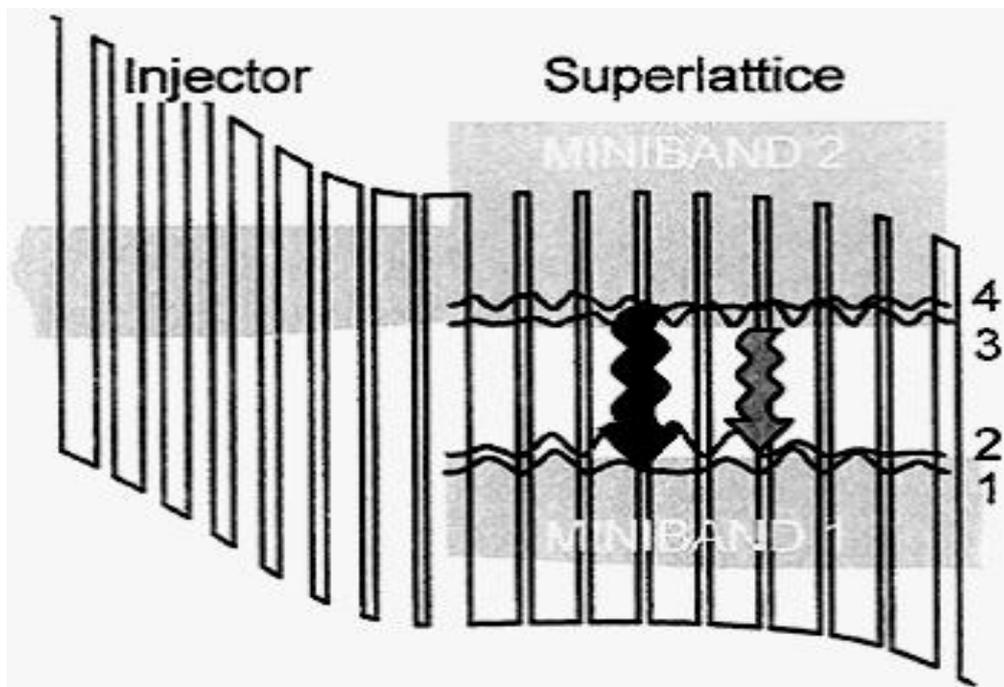


Рис.5.11. Энергетическая диаграмма активной области ККЛ со сверхрешеткой.

### 5.1.3. Специальные конструкции ККЛ.

В конструкции ККЛ возможны активные области не только с одночастотными переходами. На Рис.5.11 показана активная область (1 период) с активной зоной, состоящей из сверхрешетки (СР) (а не из двух-трех ям, как ранее), допускающей переходы с разной длиной волны. Электронные состояния делокализованы над многими квантовыми ямами и сгруппированы в минизоны, между которыми совершаются лазерные переходы. Структура такова, что генерация возможна между уровнями 4 – 1 и 3 – 2. Энергия  $E_{43}$  – критический параметр. С одной стороны, она должна быть достаточно большой, чтобы превосходить уширение каждого перехода. С другой стороны, скорость релаксации электронов с 4 на 3 уровень должна быть мала. Это достигается подавлением испускания оптических фононов, основного механизма рассеяния, путем выбора величины  $E_{43}$  меньше энергии оптического ЛО-фонона. Это накладывает строгие требования на максимально возможное уширение. Чтобы его минимизировать, мы должны использовать сверхрештку, свободную от электрического поля под приложенным напряжением, т.е. со специальным профилем легирования (обычно это равномерно легированная область с  $n \sim 6 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ), который бы экранировал внешнее поле. Это дает полуширину линии люминесценции  $\sim 15$  мэВ. Первая минизона делается порядка 100 мэВ, чтобы даже при повышенных температурах верхние состояния ее были пустыми. Электроны инжектируются из инжектора на основное состояние около дна второй минизоны. В  $k$ - пространстве такой переход имеет место на границе «мини-зоны Бриллюэна». Электроны, термализованные около дна верхней минизоны, могут рассеиваться на состояния вблизи верха нижней минизоны с испусканием оптических ЛО-фононов. Но этот процесс характеризуется временем рассеяния  $\sim 10$  пс. Внутри минизоны электроны релаксируют значительно быстрее – несколько десятых пикосекунды, благодаря оптическим фононам с малым волновым вектором. Благодаря этой разнице во временах релаксации возможна инверсия населенностей между

минизонами. Другой особенностью дизайна активной области со сверхрешеткой является большая сила осциллятора для оптических переходов вблизи границы минизоны Бриллюэна сверхрешетки. Сила осциллятора излучательных переходов между первыми двумя минизонами увеличивается с волновым вектором, и максимальна на границе зоны. В частности, она сильно увеличивается с уменьшением толщины барьеров. Для структуры, аналогичной показанной на Рис.5.11, с восемью ямами из InGaAs толщиной 4.3 нм и с барьерами AlInAs толщиной 1 нм, оптический дипольный матричный элемент  $z$  составлял 3.6 нм, что почти в два раза больше, чем в ККЛ на такую же длину волны с активной зоной из нескольких (двух – трех) ям. Для структуры на Рис.5.11 рассчитанные значения были:  $\lambda_{41}=6.4$  мкм,  $\lambda_{32}=7.9$  мкм, матричный элемент перехода  $z_{41}= 1.9$  нм и  $z_{32}= 3.2$  нм [103]. Релаксация через оптические фононы на другие уровни первой минизоны контролирует время жизни на уровнях 1 и 2 порядка 0.2 – 0.3 пс, что значительно меньше времени рассеяния  $\tau_{32} = \tau_{41} = 10.5$  пс, обеспечивая инверсию населенностей. Общее время жизни на верхних уровнях (без учета релаксации между 4 и 3):  $\tau_3= 0.9$  пс и  $\tau_4= 1.1$  пс.

Создание плоской активной зоны возможно и при легировании только инжекционной области. Первое улучшение было достигнуто от пространственного разделения внешних электронов и донорных ионов (модулированное легирование) так, что внешнее приложенное поле точно компенсируется этими зарядами на протяжении сверхрешетки [111]. Это иллюстрирует Рис.5.12. Для активной зоны из семи КЯ InGaAs толщиной 4.6 нм и 1.0 нм барьеров InAlAs, что дает минизону шириной 153 мэВ и  $\lambda \sim 8$  мкм, каждый инжектор легировался до уровня  $4.5 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$  в слоях вблизи «основания холма» на энергетической диаграмме (вблизи CP активной зоны), что давало почти плоскую минизону (свободную от поля). Толщины подбирались так, что основное состояние (g) наинизшей результирующей минизоны, при смещении располагалось рядом с минимумом следующей активной зоны. На Рис.5.12 показано расположение зон для смещения 29 кВ/см, когда первая минизона каждого предыдущего периода выровнена по

энергии со второй минизоной следующего, обеспечивая эффективный транспорт носителей между периодами. Разделение по энергии между первыми двумя уровнями верхней минизоны выбиралось равным энергии оптического фонона ( $\sim 32$  мэВ). Это уменьшало проблему фононного «бутылочного горла» связанную с уменьшением скорости внутриминизонного рассеяния, происходящего от слишком плотно расположенных уровней [111]. Последовательность слоев оптимизирована таким образом, что сила осциллятора концентрируется на лазерном переходе 2–1, и оптический дипольный матричный элемент составляет  $z_{21} = 3.1$  нм. Благодаря уменьшению волноводных потерь из-за уменьшенного эффективного объемного легирования активной области, была получена генерация при комнатной температуре [111] с порогом генерации  $10 \text{ кА/см}^2$  и пиковой оптической мощностью 175 мВт.

Дальнейшее улучшение привносит дизайн так называемой «щебечущей» (chirped) сверхрешетки. Эта альтернатива СР ККЛ позволяет достичь плоских минизон без дополнительного легирования активной зоны. Она основана на постепенно уменьшающейся толщине ям в направлении движения электронов, и энергетический профиль такой СР показан на Рис.5.13 при смещении 45 кВ/см. Характеристики такого лазера были представлены в [112]. Структура получила название «вороночный» (funnel) инжектор. Состояния, участвующие в лазерном переходе, равномерно размазаны по как минимум шести периодам СР, что приводит к большому оптическому дипольному матричному элементу в 2.7 нм. Времена рассеяния, контролируемые эмиссией LO-фононов, были  $\tau_2 \sim 1$  пс,  $\tau_1 \sim 0.1$  пс и  $\tau_{21} \sim 5.3$  пс. Минизона инжектора сужается к следующему периоду, уменьшая вероятность выхода электронов в континуум, что особенно важно для больших длин волн. Такой дизайн активной области был применен для демонстрации длинноволновой генерации на 17, 19, 21 и 24 мкм, и такие лазеры впервые продемонстрировали генерацию на длинах волн больше атмосферных окон прозрачности (3-5 и 8-13 мкм) [103].

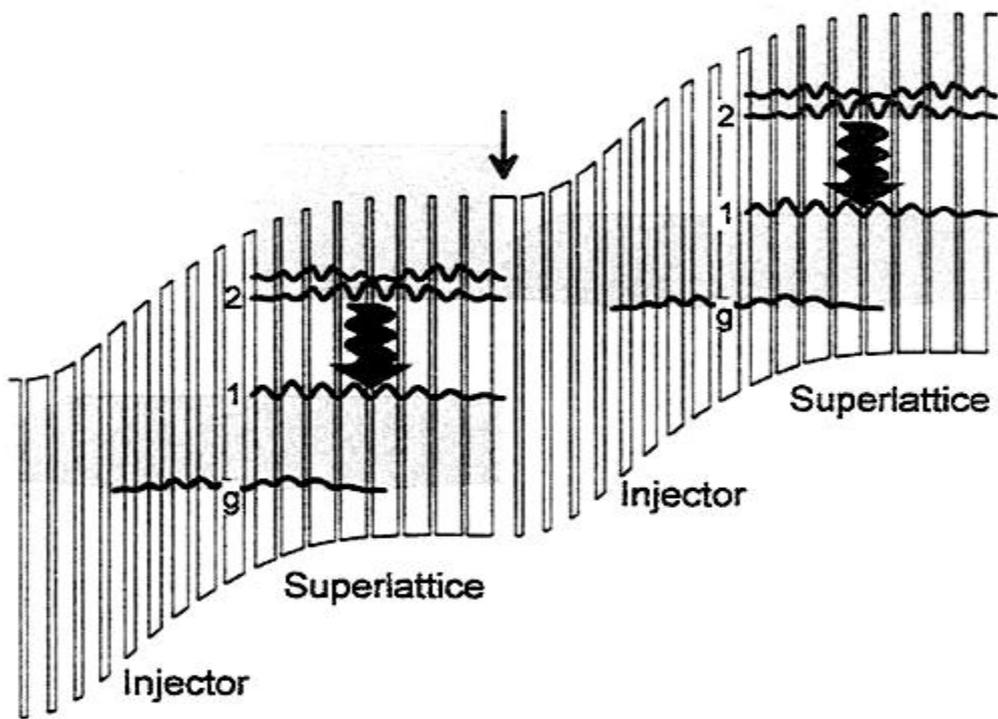


Рис.5.12. Энергетическая диаграмма оптимизированного СР ККЛ с нелегированной плоской активной зоной СР.

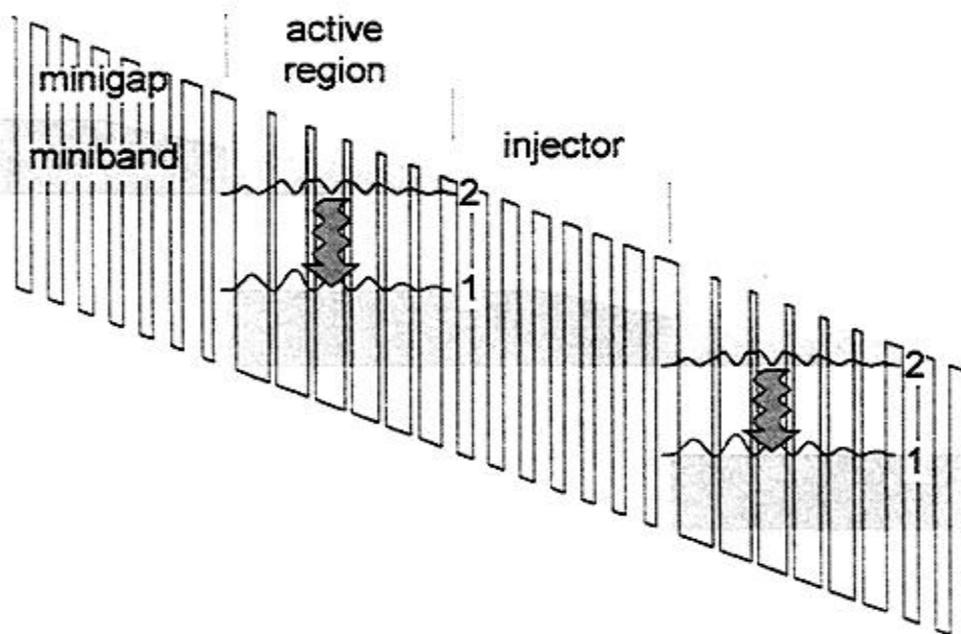


Рис.5.13. Профиль зоны проводимости «щебечущей» (chirped) активной области СР.

Однако продвижение в эту область, вообще говоря, проблематично. Выше энергии оптического фонона ( $\lambda \sim 30$  мкм) (Рис.5.1) междузонные переходы характеризуются все меньшей излучательной эффективностью с уменьшением энергии перехода, благодаря увеличивающейся скорости испускания фононов. Коэффициент поглощения на свободных носителях пропорционален квадрату длины волны, что приводит ко все большим оптическим волноводным потерям. И наконец, заметным фактором становится двух-фононное поглощение. Все это приводит к чрезмерно высоким порогам для «обычных» меж-уровневых ККЛ, в то время как ККЛ на меж-минизонных переходах в СР могут работать при очень высоких токах (до  $30 \text{ кА/см}^2$ ) без ухудшения лазерного качества [103]. Следующее улучшение конструкции было показано в [113]. Дизайн был назван ККЛ с переходами «зона-континуум» ('bound-to-continuum') и показывал хорошее качество при высоких температурах и оптических мощностях.

Еще одним расширением дизайна является безинжекторный ККЛ [103]. Критерием ККЛ являлся обычно инжектор. Кроме подачи электронов на верхний лазерный уровень следующего периода он выполнял функцию релаксации электронов на основное состояние, из которого они инжектировались «холодными» в следующую активную зону. Он также формировал электронный резервуар для каждой активной области, который обеспечивал стабильное течение тока при смещении. Однако использование двойной СР позволяет передать существенные особенности инжектора активной зоне (инжектор больше не обязателен). Поскольку обычно толщина инжектора равна толщине активной зоны, то в той же активной области можно поместить в два раза больше активных зон.

## ***5.2. Получение и характеристика ККЛ.***

В нашей работе выращивание МПЭ квантовых каскадных лазеров проводилось на установке RIBER-32, Франция. Схема и внешний вид установки показаны на Рис.5.14.

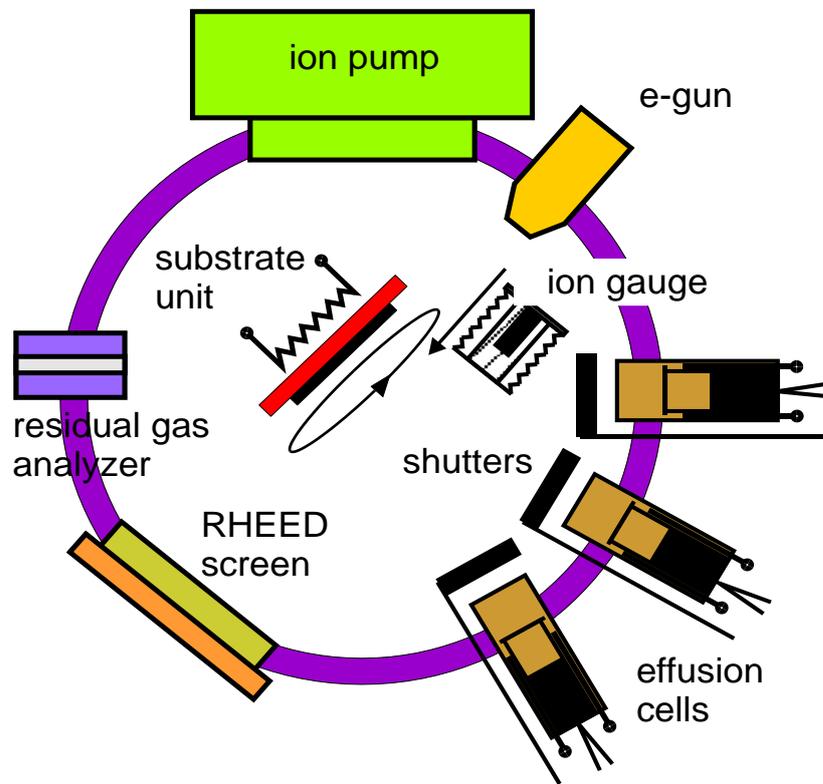


Рис.5.14. Схема и внешний вид установки МПЭ RIBER-32.

### 5.2.1. Лазеры с изопериодической сверхрешеткой с трехямной активной областью.

Первые ККЛ были получены нами на трехямной схеме активной области, которая на тот момент (2001 год) считалась наиболее перспективной [103]. Слои в сверхрешетке были изорешеточные с подложкой фосфида индия:  $\text{In}_{0.47}\text{Ga}_{0.53}\text{As}$  ямы и  $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$  барьеры. Разрывы зон на гетерограницах в таких структурах составляли 520 меВ [114]. Активная область состояла из 18 слоев повторенных в 25 периодах в следующей последовательности, начиная с барьера  $\text{In}_y\text{Al}_{1-y}\text{As}$  (в Ангстремах):

30/40/22/47/15/9/50/19/28/19/23/20/20/20/22/22/23/23

с подчеркнутыми ямными слоями  $\text{InGaAs}$  и выделенными жирным шрифтом легированными слоями. Они легировались кремнием до  $2 \cdot 10^{17} \text{см}^{-3}$ , не сильно увеличивая среднее легирование периода, чтобы не увеличивать поглощение носителей. Вся структура по направлению роста от подложки к верхнему контактному слою состояла из следующих слоев:

30 нм – градиентный слой  $\text{AlGaInAs}$  ( $n=2 \cdot 10^{17} \text{см}^{-3}$ ),

300 нм – волноводный слой  $\text{In}_{0.47}\text{Ga}_{0.53}\text{As}$  ( $n=1 \cdot 10^{17} \text{см}^{-3}$ ),

1130 нм (25 периодов по 452 нм) – активная зона (специально не легирована),

300 нм – волноводный слой  $\text{In}_{0.47}\text{Ga}_{0.53}\text{As}$  ( $n=1 \cdot 10^{17} \text{см}^{-3}$ ),

30 нм – градиентный слой  $\text{AlGaInAs}$  ( $n=2 \cdot 10^{17} \text{см}^{-3}$ ),

2500 нм – эмиттерный (cladding) слой  $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$  с различным легированием:

600 нм  $n=2 \cdot 10^{17} \text{см}^{-3}$ , 700 нм  $n=3 \cdot 10^{17} \text{см}^{-3}$ , 1200 нм  $n=7 \cdot 10^{18} \text{см}^{-3}$ , затем

30 нм - градиентный слой  $\text{AlGaInAs}$  ( $n=7 \cdot 10^{18} \text{см}^{-3}$ ),

10 нм - контактный слой  $\text{In}_{0.47}\text{Ga}_{0.53}\text{As}$  ( $n=2 \cdot 10^{19} \text{см}^{-3}$ ).

Легирование всех слоев производилось кремнием, градиентный слой представлял из себя короткопериодную сверхрешетку из слоев  $\text{InGaAs}/\text{InAlAs}$  и рассчитывался по толщинам так, чтобы иметь переменную («градиентную») запрещенную зону, возрастающую или уменьшающуюся в сторону соответствующего следующего за ней

слоя, для уменьшения барьеров на гетерограницах. Все структуры выращивались на подложках фосфида индия (InP) n-типа проводимости (InP: Sn,  $n \sim 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ).

На Рис.5.15 (и 5.5) показана схематически энергетическая диаграмма трехмной активной зоны такого квантового каскадного лазера при приложении смещения.

Исследование излучательных свойств такой структуры проводилось в режиме электролюминесценции (до порога) и лазерной генерации. Ширина полосы спонтанного излучения при накачке  $5.8 \text{ кА/см}^2$  (вблизи, но ниже порога, составлявшего  $\sim 6 \text{ кА/см}^2$ ,  $J = 0.96 J_{th}$ ) составляла  $\sim 8.3 \text{ мэВ}$  и максимум находился на длине волны  $\sim 5.038 \text{ мкм}$  (77 К). Такая полуширина говорит о совершенных бездефектных гетерограницах и высокой чистоте материала (малом остаточном фоне примесей) [102]. (Рис.5.16). Генерация на таких структурах была получена при криогенных температурах (от 77 К до 125 К) на длине волны  $\sim 5 \text{ мкм}$  при достаточно больших порогах (частота импульсов 30 кГц, длительность 200 нс) с точки зрения обычных полупроводниковых лазеров. Так, при ширине полоска 27 мкм и длине резонатора 1.62 мм порог составлял  $\sim 6 \text{ кА/см}^2$  при 78 К (Рис.5.17) и образец демонстрировал одномодовую генерацию на 5.03 мкм при  $8 \text{ кА/см}^2$  ( $I = 1.33 I_{th}$ ) (Рис.5.18), которая перерастала в двухмодовую при  $9 \text{ кА/см}^2$  и многомодовую при  $10 \text{ кА/см}^2$  (Рис.5.19). Сдвиг длины волны мод при увеличении накачки происходил в длинноволновую сторону, как и при увеличении температуры. Генерация наблюдалась до температуры 125 К. При увеличении ширины полосков и длины резонатора (на другой структуре, полученной в другом аналогичном процессе МПЭ) пороги увеличивались и достигали величин  $\sim 15 \text{ кА/см}^2$ , как видно из Рисунков 5.20 - 5.22. Ширины полосков составляли 30 – 70 мкм и длина резонатора Фабри - Перо 1.8 мм. В таком варианте наблюдалась многомодовая генерации (Рис.5.22) с большим количеством продольных мод с разделением близким к значению  $1/2Ln$  ( $= 0.85 \text{ см}^{-1}$ )  $\sim 0.83 \text{ см}^{-1}$ , с полушириной каждой моды  $\sim 0.3 \text{ см}^{-1}$ . Хотя длина волны соответствовала расчетной ( $\sim 5 \text{ мкм}$ ), генерации при комнатной температуре еще не было получено.

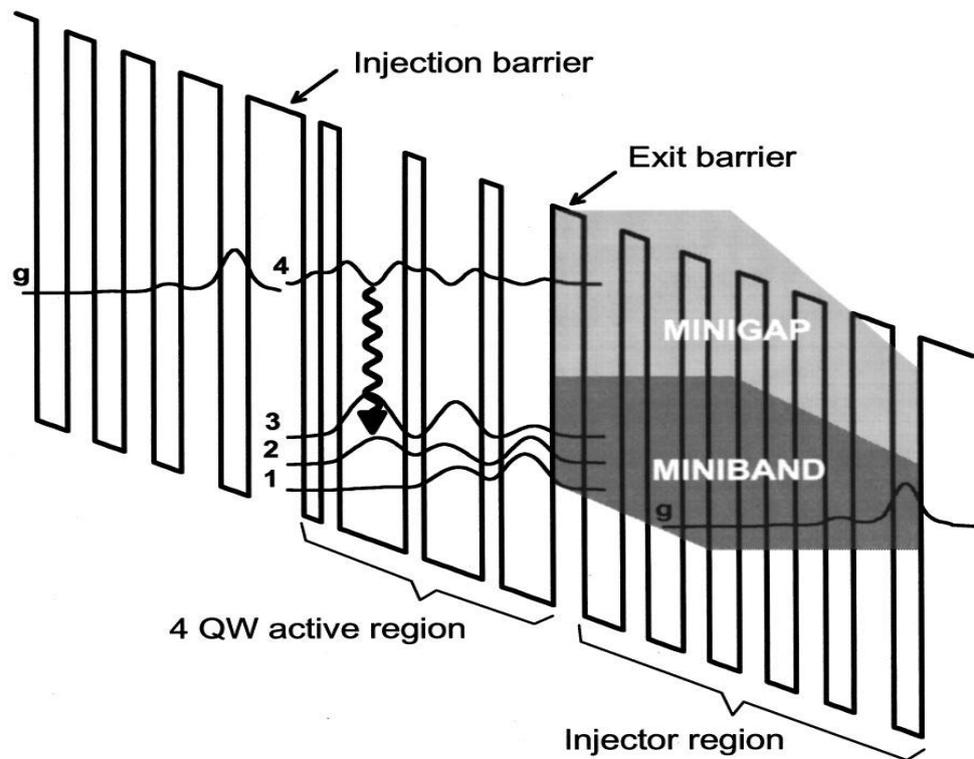
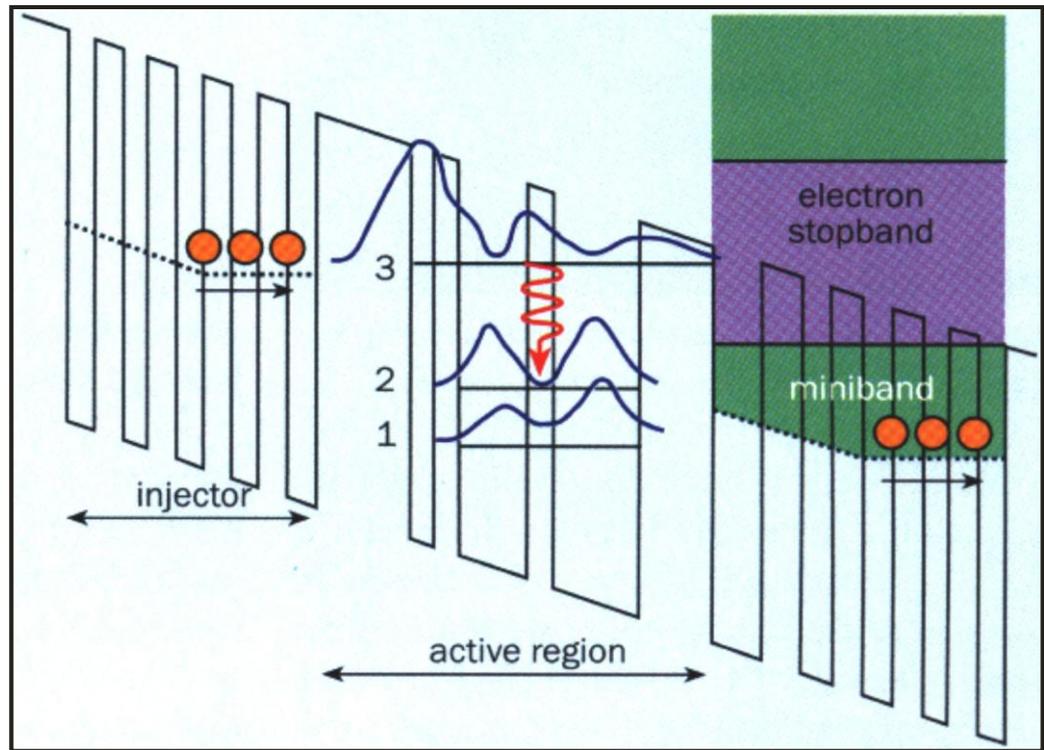


Рис.5.15. Схема энергетической диаграммы одного периода 3-х ямной и 4-х ямной активной области ККЛ квантового каскадного лазера при смещении.

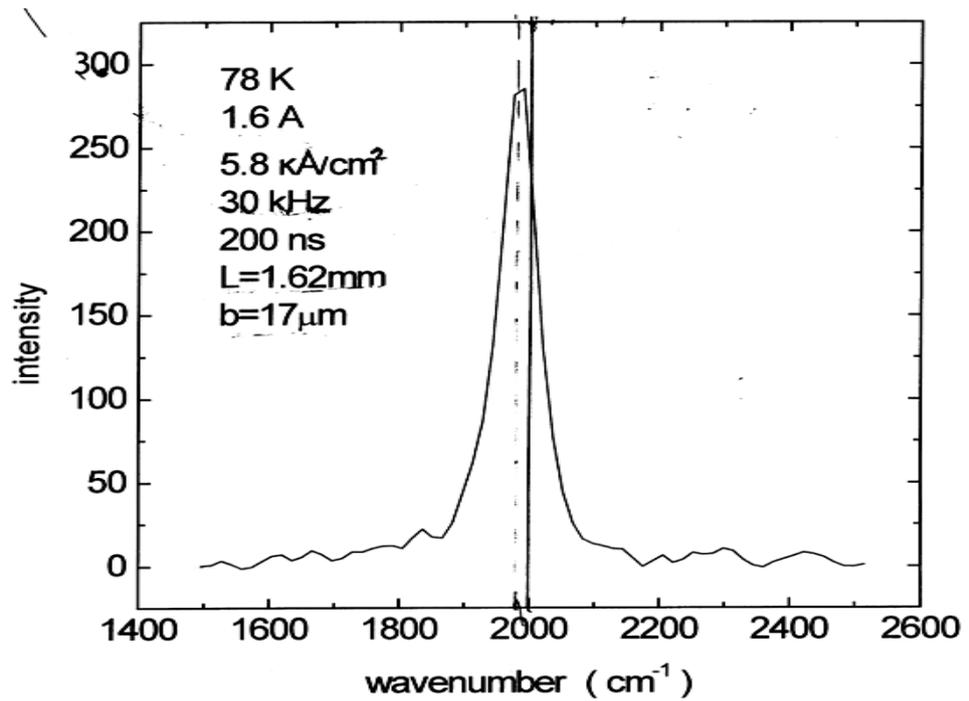


Рис.5.16. Спектр спонтанного излучения вблизи порога трехямного ККЛ при 78 К.

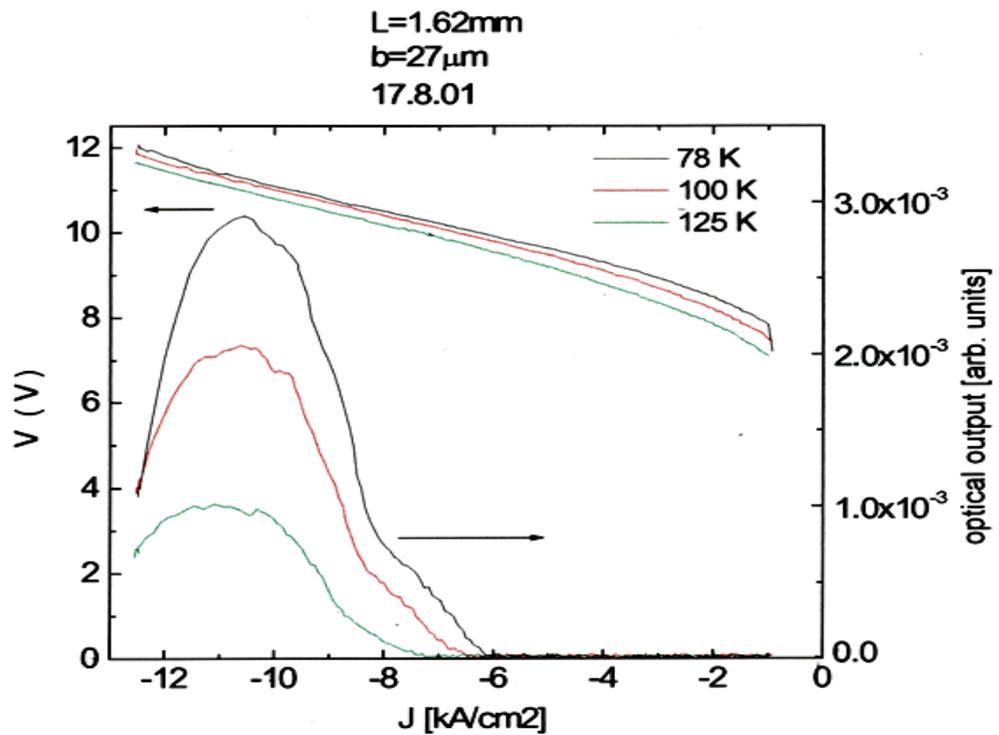


Рис.5.17. Вольт- амперные и ватт- амперные характеристики ККЛ с изорешеточными с подложкой InP сверхрешетками и трехямной активной областью.

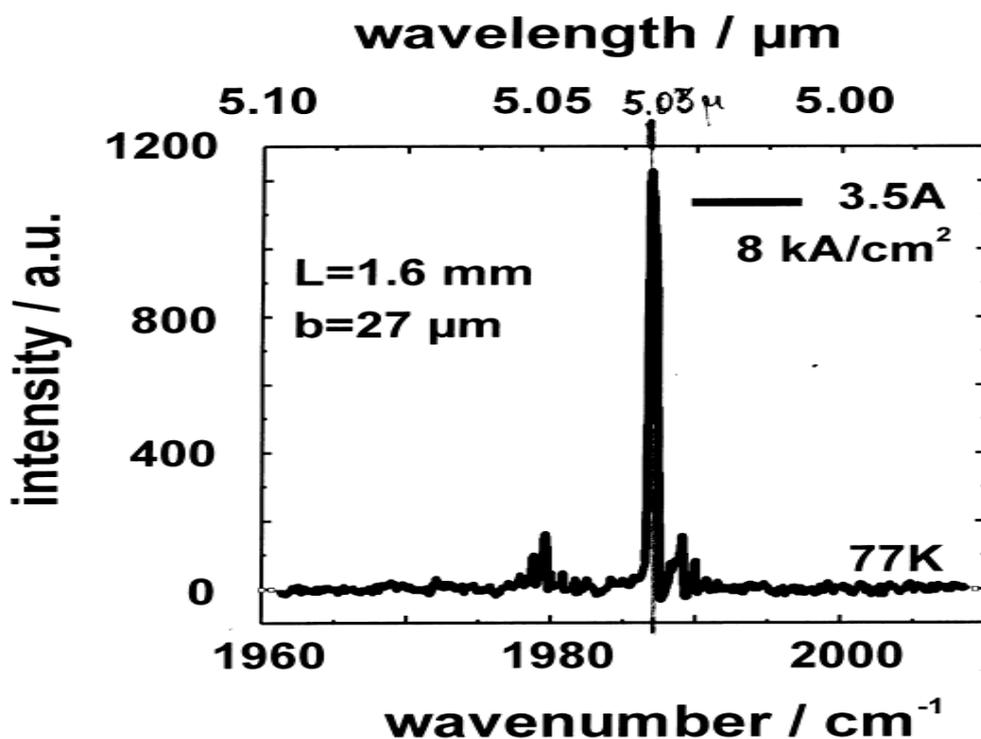


Рис.5.18. Спектр генерации ККЛ с изорешеточными слоями при небольшом превышении порога ( $J_{th} \sim 6 \text{ кА/см}^2$ ) при 77 К. Размеры образца – на рисунке.

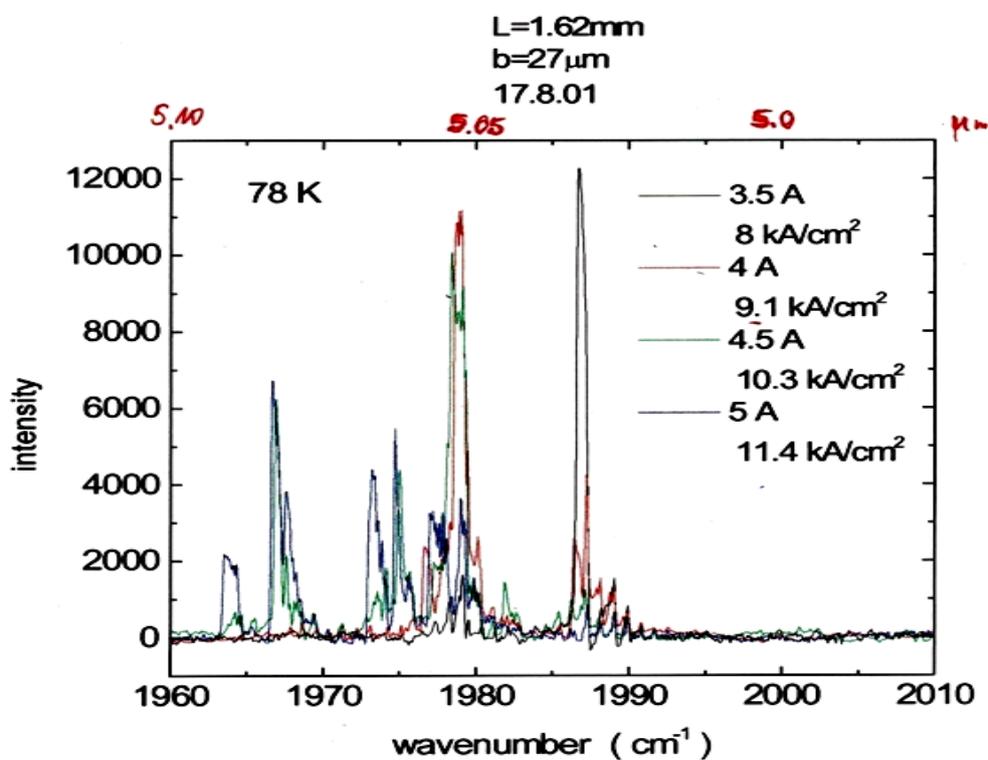


Рис.5.19. Спектры генерации трехъямного ККЛ при различных токах накачки.

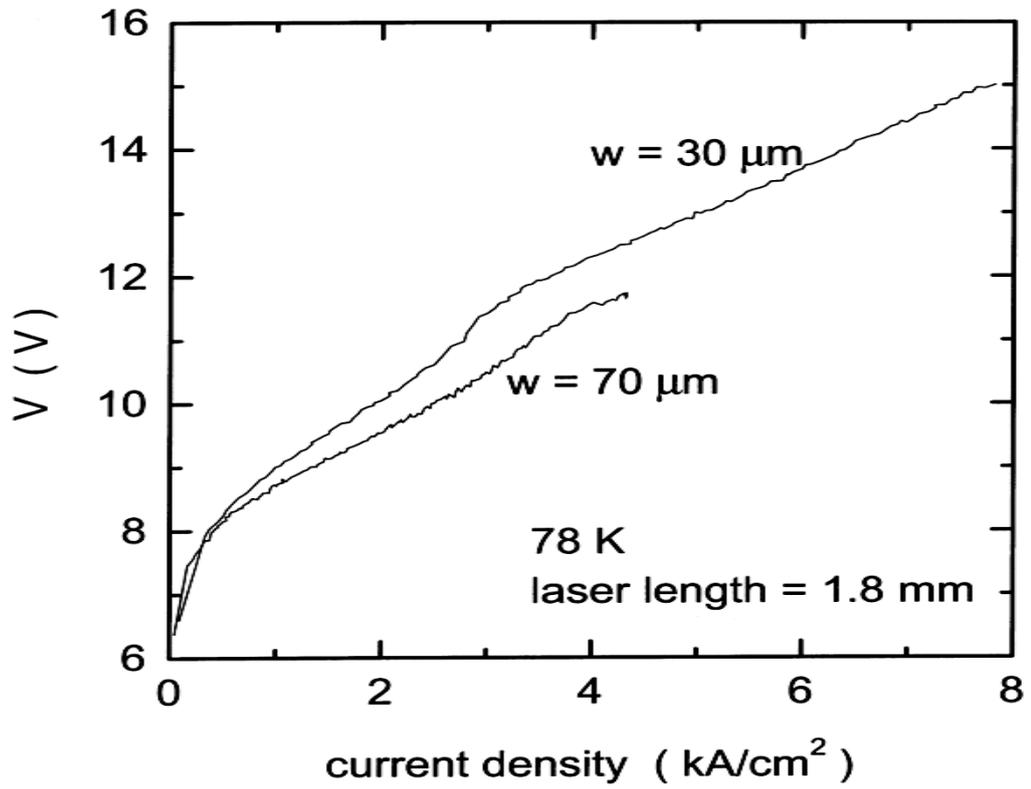


Рис. 5.20. Вольт- амперные характеристики трехъямных ККЛ при 78 К.

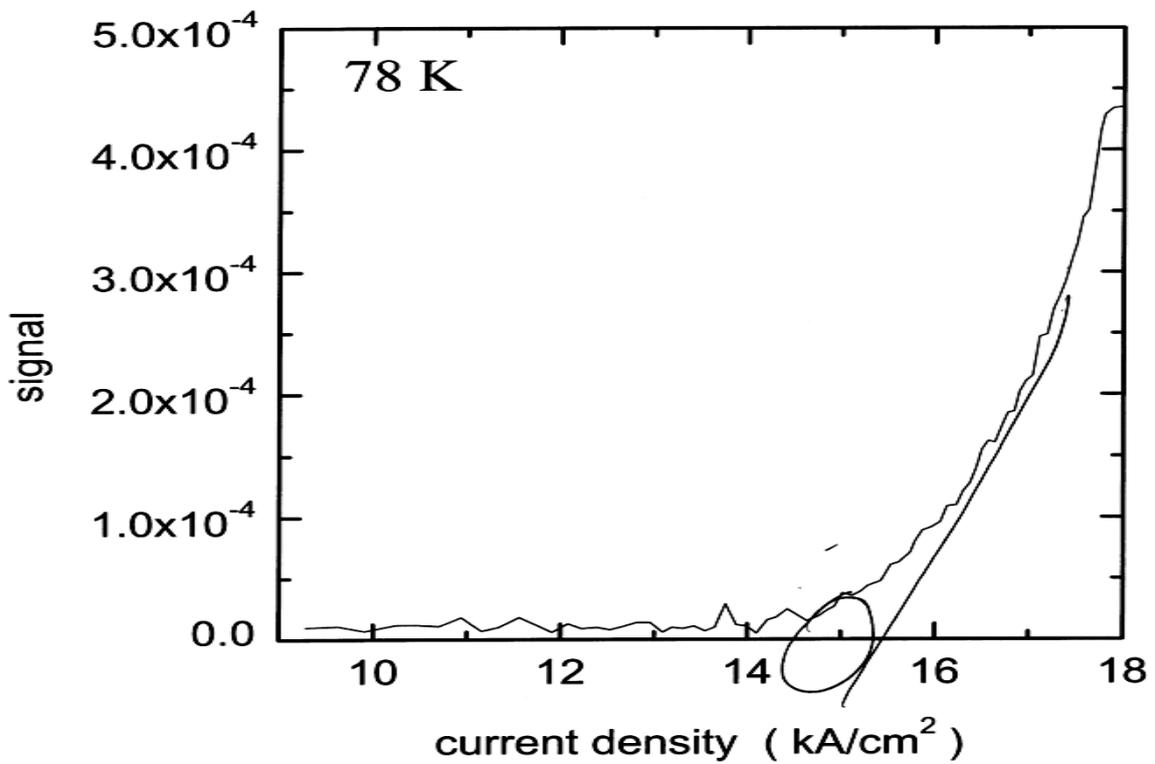


Рис.5.21. Ватт - амперная характеристика трехъямного ККЛ с шириной полоска 30 мкм.

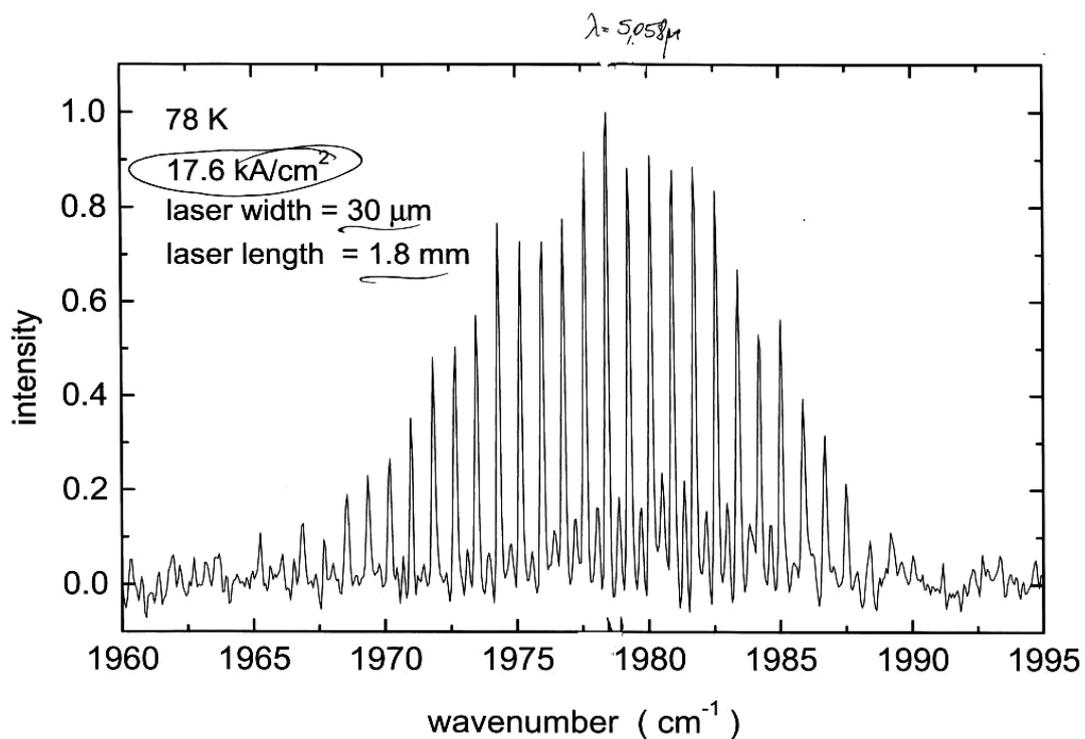


Рис.5.22. Спектр высокого разрешения генерации трехямного ККЛ при незначительном превышении порога ( $J_{\text{th}} \sim 16 \text{ kA/cm}^2$ ). Размеры образца – на рисунке.

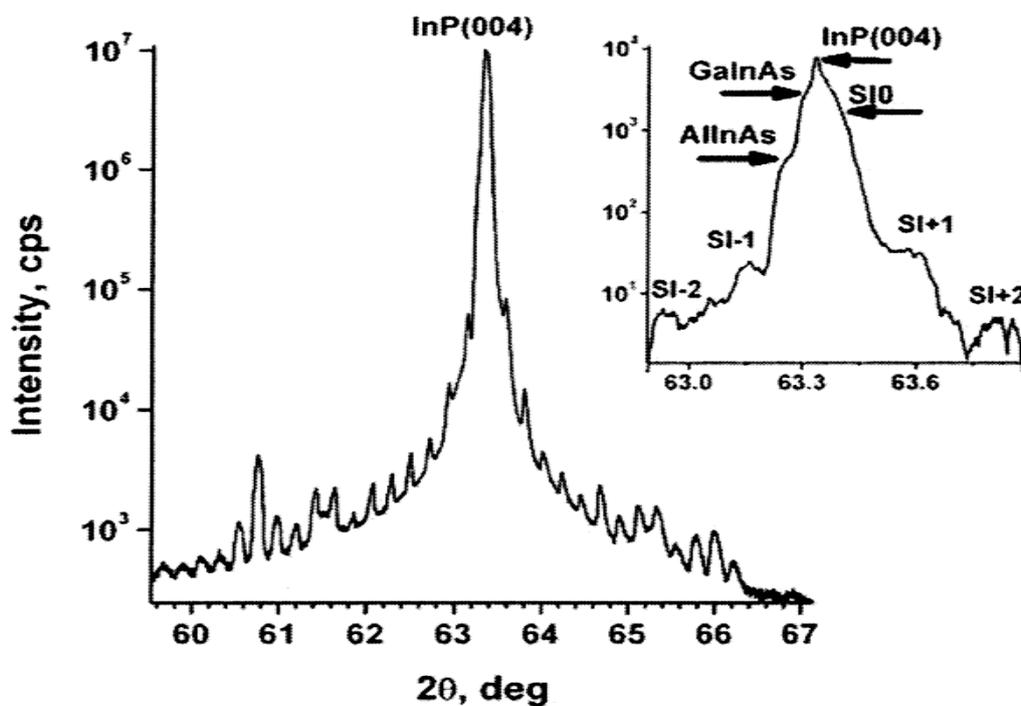


Рис.5.23. Спектр рентгеновской дифракции трехямного ККЛ на  $\lambda \sim 4.5 \text{ мкм}$  [14К].

Аналогичная структура, но с активной областью, рассчитанной на длину волны 4.5 мкм, исследовалась в комбинации методов рентгеновской дифракции и вторичной ионной масс спектроскопии (ВИМС) [14К]. Активная область состояла из слоёв InAlAs/InGaAs (в Å): 30/36/28/45/65/10/27/**13**/23/**17**/20/**16**/19/**21**/21/21/21, начиная с InAlAs, подчеркнуты ямные слои InGaAs, выделены (**bold**)- слои, легированные кремнием до  $4 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ .

Спектр рентгеновской дифракции (Рис.5.23) снимался методом длительного накопления сигнала через верхние толстые эмиттеры ККЛ (как и профили ВИМС). Вставка справа вверху снята в режиме высокого разрешения вблизи пика (004) подложки InP ( $2\theta \sim 63.3^\circ$ ) для разделения пиков слоев и подложки. На кривой наблюдается интенсивный центральный пик от подложки фосфида индия и менее интенсивные пики интерференции от сверхрешетки (SL). Как и следовало ожидать для изорешеточных слоёв, область интерференции SL 0 и пики от слоёв AlInAs и GaInAs перекрываются с пиком подложки InP. Положение этого пика соответствует брегговской дифракции от InP.

СЭМ - фотография такой структуры в процессе травления мезы при разных увеличениях показана на Рис.5.24. Поскольку использовался неселективный травитель на основе ( $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ), видна абсолютно гладкая вытянутая наклонная боковая поверхность, на которой отчетливо различаются 25 периодов структуры активной области с резкими гетерограницами и окружающие её волноводы InGaAs.

ВИМС - профили этой же структуры показаны на Рис.5.25. Там тоже отчетливо различаются 25 периодов активной области. Уникальность данных ВИМС - профилей в том, что профилировалась вся структура ККЛ, начиная с толстых верхних эмиттеров, что обычно сильно ухудшает чувствительность ВИМС с глубиной травления, и чего здесь удалось избежать [14К]. Период такой сверхрешетки, рассчитанный из расстояния между пиками рентгеновской дифракции (Рис.5.23), составляет  $470 \pm 20 \text{ Å}$ . Эти данные хорошо коррелируют с данными ВИМС, и несколько превышают расчетные толщины в  $452 \text{ Å}$  для периода CP, но хорошо согласуется с длиной волны спонтанного излучения

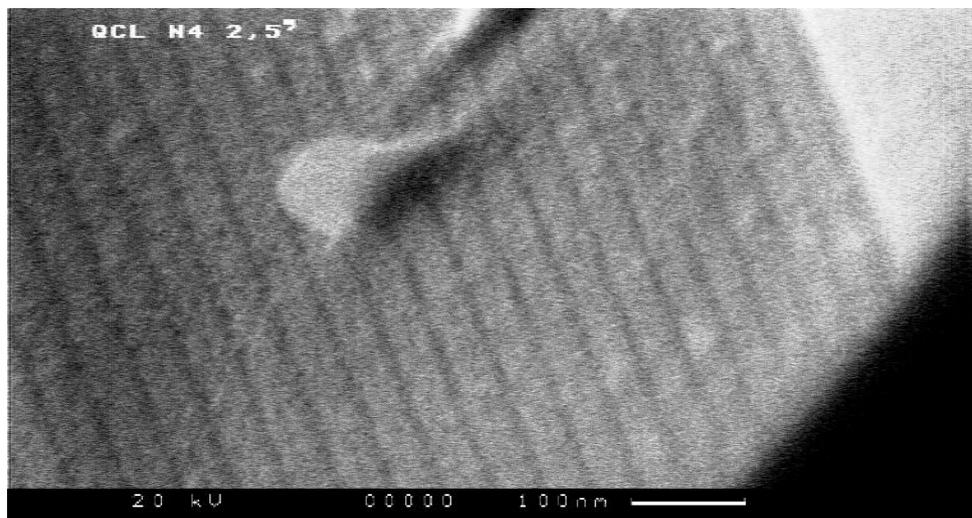
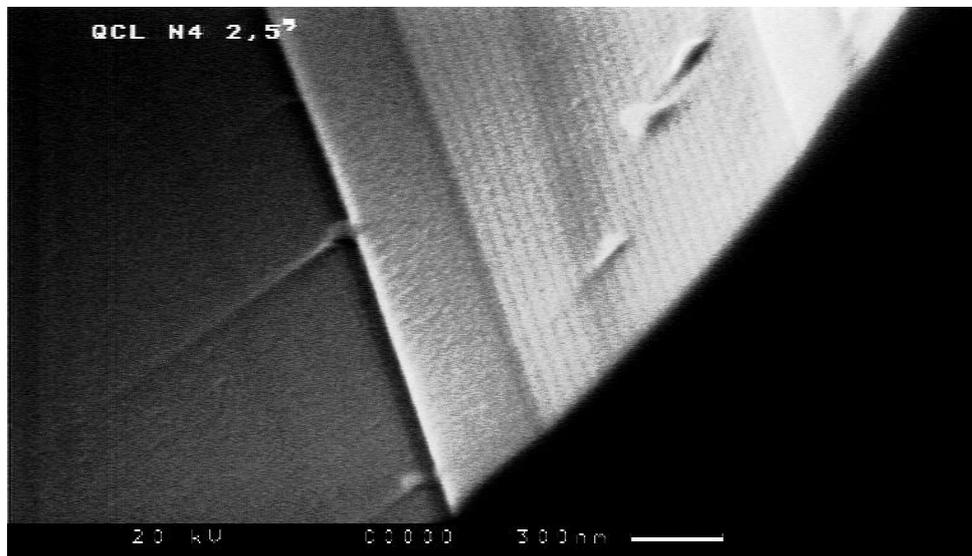
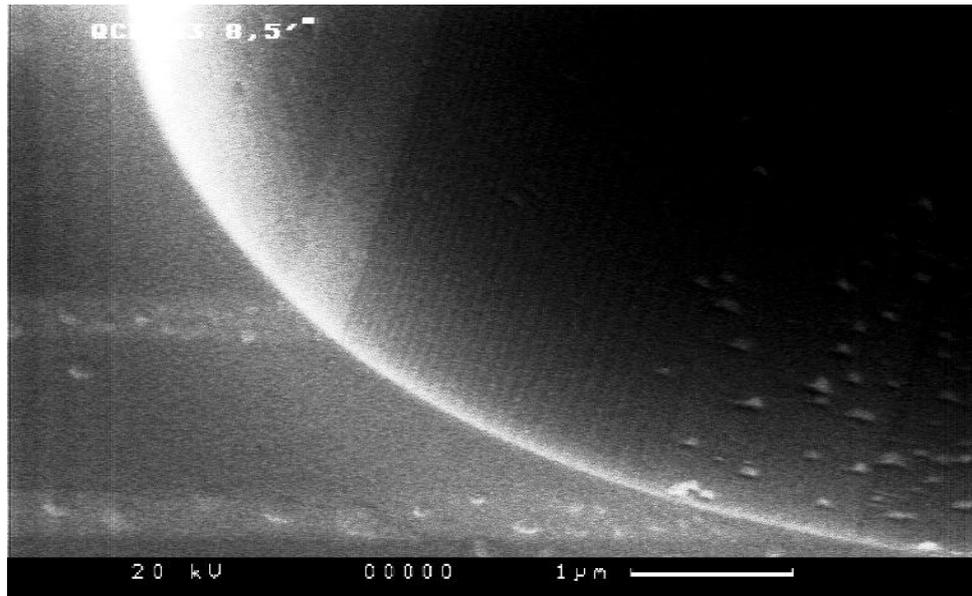


Рис.5.24. СЭМ- фотографии боковой поверхности мезы ККЛ при травлении [15К].

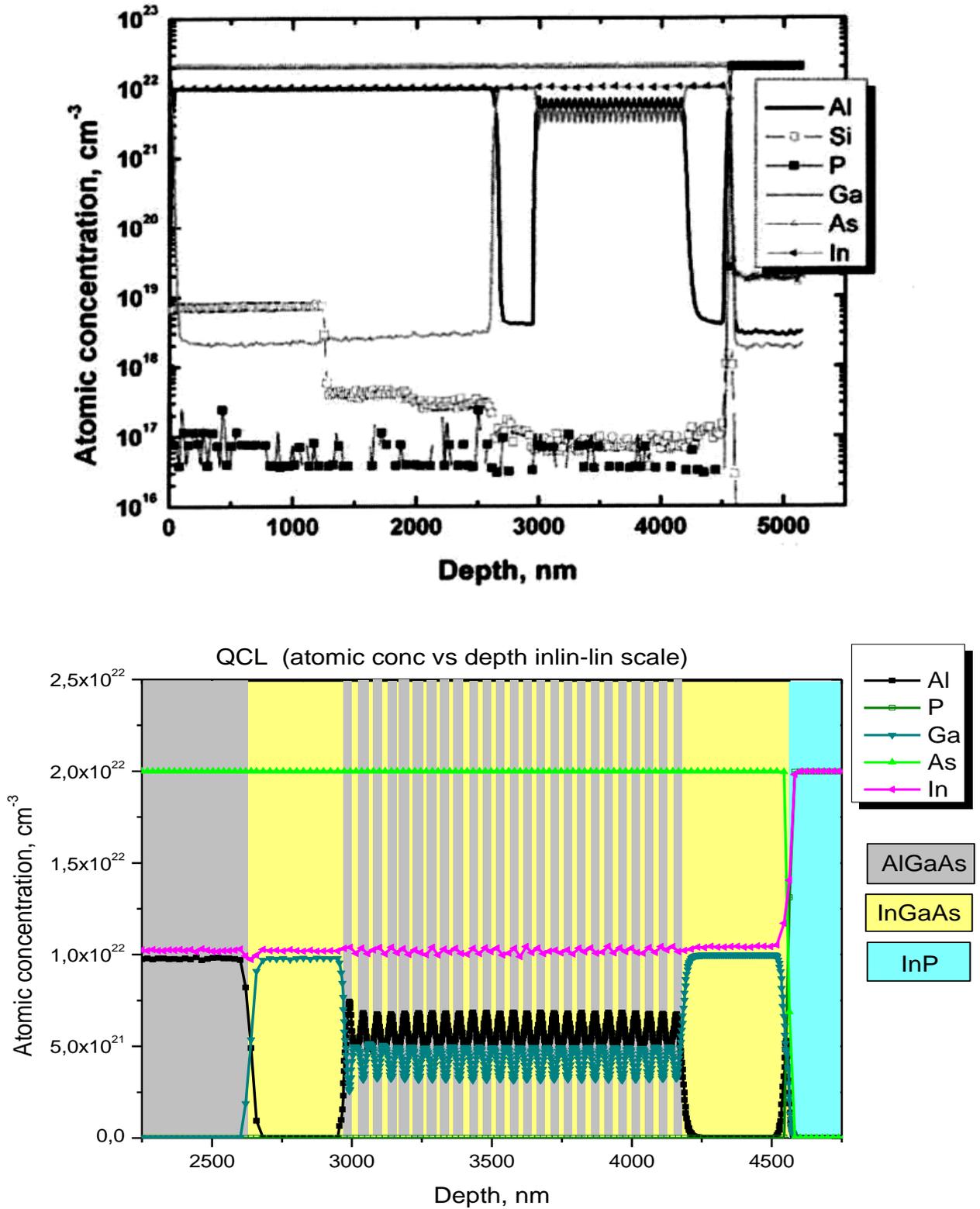


Рис.5.25. ВИМС- профиль всей структуры ККЛ (верх) и увеличенная активная область с волноводами (низ) [14К, 15К].

на данной структуре при комнатной температуре, составлявшую 4.8 мкм вместо расчетных ~4.5 мкм, что и соответствует незначительному увеличению толщин слоев (КЯ). В расчете на один слой расхождения составляют  $470-450=20/18=\pm 1.1 \text{ \AA}$ . Физически в МПЭ нельзя получить точность, большую 1 монослоя (1 ML), поэтому точность попадания в толщины можно считать удовлетворительной. Рассогласования слоев с подложкой, полученные из сдвига пиков,  $\Delta a/a$  составляли  $1.2 \times 10^{-3}$ ,  $4.0 \times 10^{-4}$  и  $-8.7 \times 10^{-4}$  для AlInAs, GaInAs и SL 0 (или градиентный слой GaAlInAs), соответственно. Рассчитанное из положения пиков содержание индия в слоях GaInAs и AlInAs составляло 0.528 и 0.524. Содержание Ga и Al в градиентном четверном слое GaAlInAs составляли 0.21 и 0.27, давая в сумме 0.52 для состава по индию, что соответствует идеальной изорешеточности с InP. Хорошо различимые узкие пики интерференции свидетельствовали о хорошей планарности интерфейсов в активной области ККЛ.

Несмотря на все достигнутые результаты получить генерацию при комнатной температуре в трехъямном ККЛ в наших условиях не удалось. Надо было либо сильно улучшать постростовую обработку, либо переходить к другой структуре ККЛ, что и было сделано, и показано в следующем разделе.

*5.2.2. Лазеры с напряженно – компенсированными сверхрешетками (НКСП) с четырехъямной активной областью.*

Следующая структура выращивалась с учетом последующих (исторически) достижений в дизайне ККЛ на основе четырехъямной активной области. Кроме некоторых деталей в легировании и активной области она повторяла предыдущую. Активная область была существенно изменена, но рассчитывалась на ту же длину волны ~ 5 мкм. Структура в целом была разработана согласно [106] с учетом возможностей нашей установки МПЭ (отсутствие источников фосфора), а сама активная область, в силу новых достижений, по 4-х ямной схеме согласно работам [107,108]. Все выращивалось на подложках фосфида индия n-типа проводимости (InP: Sn,  $n \sim 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ). Сами активные области, состоящие из

последовательности слоев  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{In}_y\text{Al}_{1-y}\text{As}$  выращивались в напряженно – компенсированном варианте для увеличения разрыва зон на гетерогранице (620 мэВ вместо 520 мэВ в решеточно - согласованных слоях [114]), чтобы уменьшить потери свободных носителей в континуум. Напряженно- сжатые ямные области InGaAs с содержанием индия  $x=0.60$  и напряженно- растянутые барьеры InAlAs с содержанием индия  $y=0.44$  приводили к компенсации общего напряжения в структурах до уровня ниже  $10^{-3}$ . Сама активная излучающая область каскадного лазера состояла из 25 повторяющихся периодов. Каждый период содержал излучающую (активную) зону из четырех квантовых ям и инжекционную область из напряженно - компенсированной сверхрешетки (Рис.5.27). Один период состоял из 20 чередующихся слоев  $\text{In}_y\text{Al}_{1-y}\text{As}/\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  (в Ангстремах), начиная с инжекционного барьера:

42/13/14/50/14/44/15/39/24/29/19/26/20/**23**/**21**/**22**/**23**/21/30/21

с подчеркнутыми ямными слоями InGaAs и выделенными жирным шрифтом легированными слоями. Они легировались кремнием до  $4 \cdot 10^{17} \text{см}^{-3}$ , не сильно увеличивая среднее легирование периода, чтобы не увеличивать поглощение носителей. Вся структура по направлению роста от подложки к верхнему контактному слою состояла из следующих слоев:

30 нм – градиентный слой AlGaInAs ( $n=2 \cdot 10^{17} \text{см}^{-3}$ ),

300 нм – волноводный слой  $\text{In}_{0.47}\text{Ga}_{0.53}\text{As}$  ( $n=1 \cdot 10^{17} \text{см}^{-3}$ ),

1275 нм (25 периодов) – активная зона (специально не легирована),

300 нм – волноводный слой  $\text{In}_{0.47}\text{Ga}_{0.53}\text{As}$  ( $n=1 \cdot 10^{17} \text{см}^{-3}$ ),

30 нм – градиентный слой AlGaInAs ( $n=2 \cdot 10^{17} \text{см}^{-3}$ ),

2500 нм – эмиттерный (cladding) слой  $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$  с различным легированием:

600 нм  $n=2 \cdot 10^{17} \text{см}^{-3}$ , 700 нм  $n=3 \cdot 10^{17} \text{см}^{-3}$ , 1200 нм  $n=7 \cdot 10^{18} \text{см}^{-3}$ , затем

30 нм - градиентный слой AlGaInAs ( $n=7 \cdot 10^{18} \text{см}^{-3}$ ),

10 нм - контактный слой  $\text{In}_{0.47}\text{Ga}_{0.53}\text{As}$  ( $n=1 \cdot 10^{20} \text{см}^{-3}$ ).

Легирование всех слоев производилось кремнием, градиентный слой представлял из себя короткопериодную сверхрешетку из слоев InGaAs/InAlAs и рассчитывался по толщинам так, чтобы иметь переменную («градиентную») запрещенную зону, возрастающую или уменьшающуюся в сторону соответствующего следующего за ней слоя, для уменьшения барьеров на гетерограницах.

Для характеристики качества поверхности активной области после 25 периодов выращивались структуры с незакрытой активной областью в диапазон температур роста от 300<sup>0</sup>С до 550<sup>0</sup>С и исследовались в атомно - силовом микроскопе качество поверхности. Было найдено, что лучшее качество поверхности соответствует температуре ~500<sup>0</sup>С, после чего эта температура использовалась для роста реальных лазеров.

Типичная фотография поверхности в атомно - силовом микроскопе (АСМ) незакрытой активной области после 25 периодов показана на Рис.5.26. Неоднородности поверхности наблюдались на уровне на хуже  $\pm 1.5$  монослоя (ML).

Схема энергетической диаграммы зоны проводимости в случае четырехямной активной области при смещении 75 кВ/см показана на Рис.5.27.

Такой дизайн активной области по расчетам [45\*] давал времена переходов  $\tau_{32}=0.31$  пс,  $\tau_{31}=2.1$  пс и  $\tau_3 = (1/\tau_{32}+1/\tau_{31})^{-1}= 0.25$  пс, и, таким образом, обеспечивал эффективное извлечение электронов в инжектор. Верхний лазерный уровень представляет значительно большее время межподзонного рассеяния:  $\tau_{43}=3.41$  пс,  $\tau_{42}=3.26$  пс и  $\tau_{41}=5.07$  пс, а относительно большой дипольный матричный элемент  $z_{43}=2.1$  нм подтверждает, что лазерный переход должен быть вертикальным.

Процесс постростовой обработки (processing) имел свои особенности по сравнению с обычным для полупроводниковых лазеров. Нужно было минимизировать удаление верхнего тонкого контактного слоя в процессе фотолитографии и обеспечить нанесение сравнительно толстого контактного слоя металла поверх диэлектрика на верхнюю часть мезы для уменьшения перегрева. Вытравливались стандартные для лазерных диодов меза

– полоски шириной 20 - 30 мкм с интервалом между ними 300 мкм с последующим скалыванием по кристаллографическим плоскостям (001) резонатора Фабри – Перо длиной от 0.5 до 3 мм. Затем лазеры напаивались на медный теплоотвод с индием, более эффективный – вниз активной областью.

Процессирование основывалось на селективном химическом травлении в травителе  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$  (1:4:100) гребешкового волновода в виде меза-полоска. Следующим шагом была изоляция диэлектриком  $\text{SiN}_x$ , затем электронное напыление контактов  $\text{Ti/Pt/Au}$  (20/100/500 нм). При этом из-за сильного латерального растрова трудно было контролировать толщину полоска, и только снижение температуры травителя до  $0^\circ\text{C}$  позволило контролируемо уменьшать толщину полоска в пределах  $\sim 10$  мкм при достижении вертикальным растрвом подложки. Для увеличения толщины металлов на боковых гранях мезы применялось напыление их под углом  $45^\circ$  к плоскости подложки, что позволило достичь толщины по крайней мере  $\sim 300$  нм по сравнению с 500 нм на поверхности. Это должно было уменьшать разогрев структуры при больших рабочих токах. Последовательность операций и окончательный профиль лазерной структуры достаточно подробно показаны на Рис.5.28, а СЭМ- фотографии получающейся структуры в процессе травления и нанесения диэлектрика и металла (processing) показана на Рис. 5.29. Спектры рентгеновской дифракции активной области с наложенной моделью (острые тонкие пики) структуры показаны на Рис.5.30. Из периодического поведения отражения от 25-периодной активной области видно отличное согласие между выращенными и предполагаемыми последовательностями слоев. Видно слабое отщепление пика подложки фосфида индия от пика нулевого порядка, что говорит об очень высокой степени компенсации напряжений.

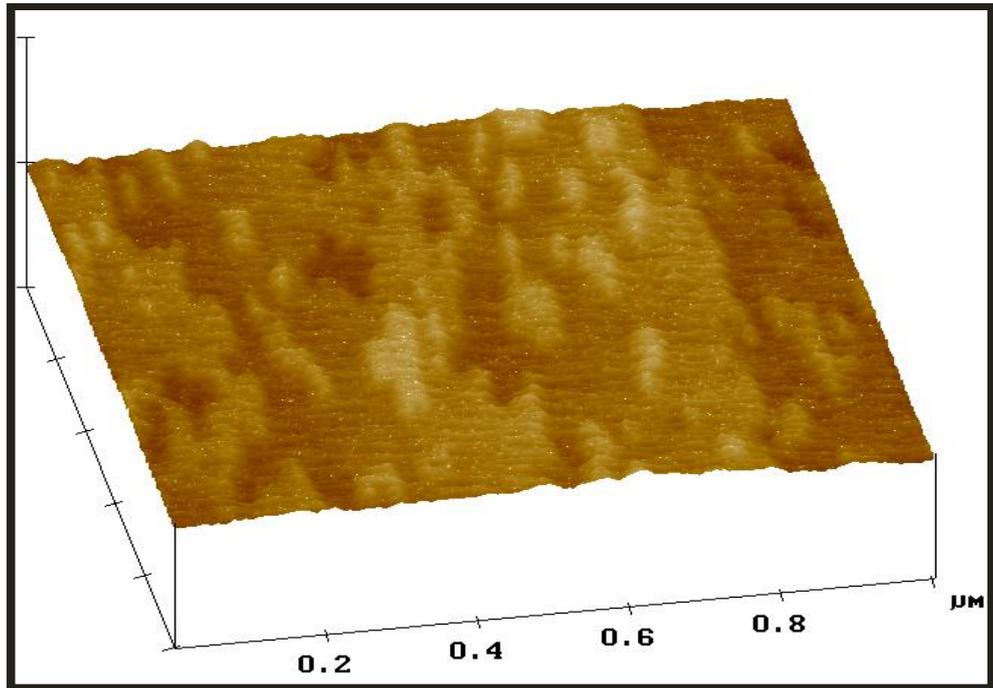


Рис.5.26. АСМ – фотография поверхности активной области после 25 периодов.

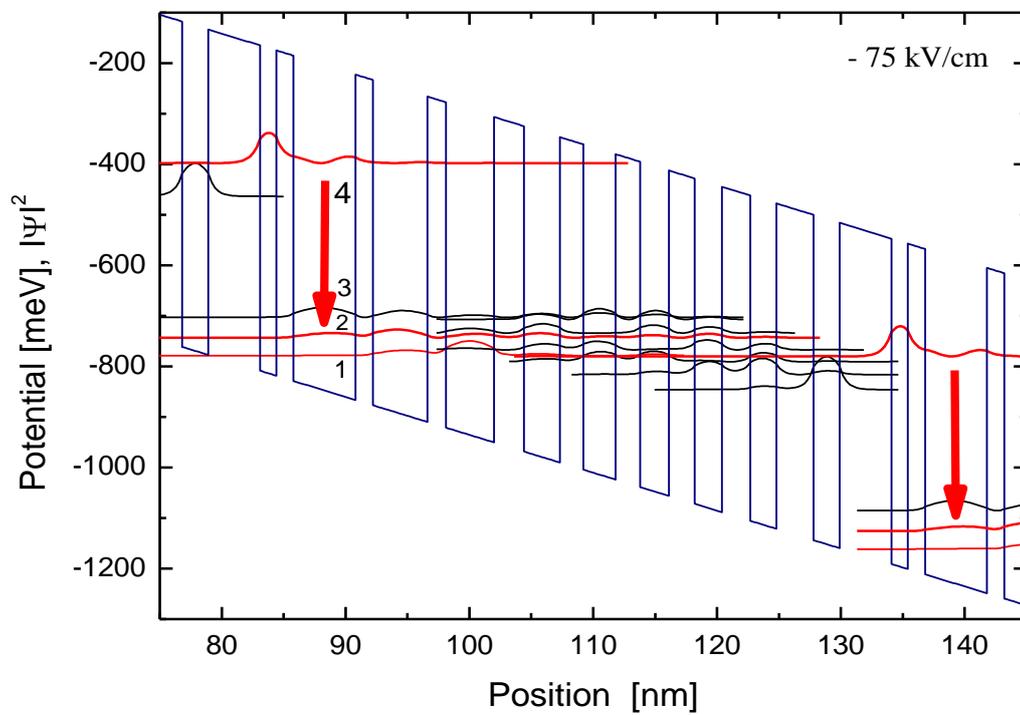


Рис.5.27. Схема энергетической диаграммы зоны проводимости четырехямной активной области ККЛ [44\*,45\*,15К].

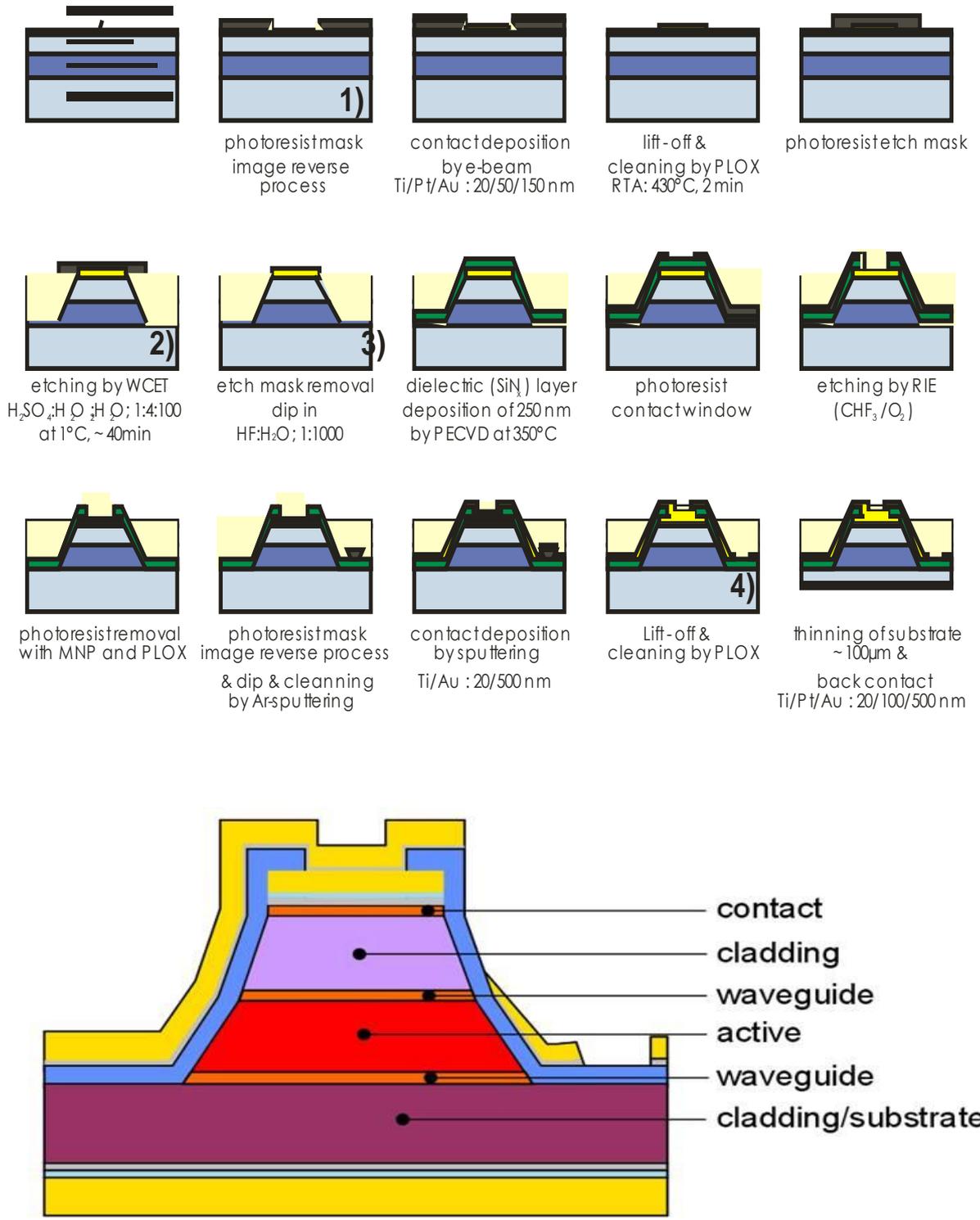


Рис.5.28. Схема постростовой обработки ККЛ и профиля окончательной мезы [45\*, 15K].

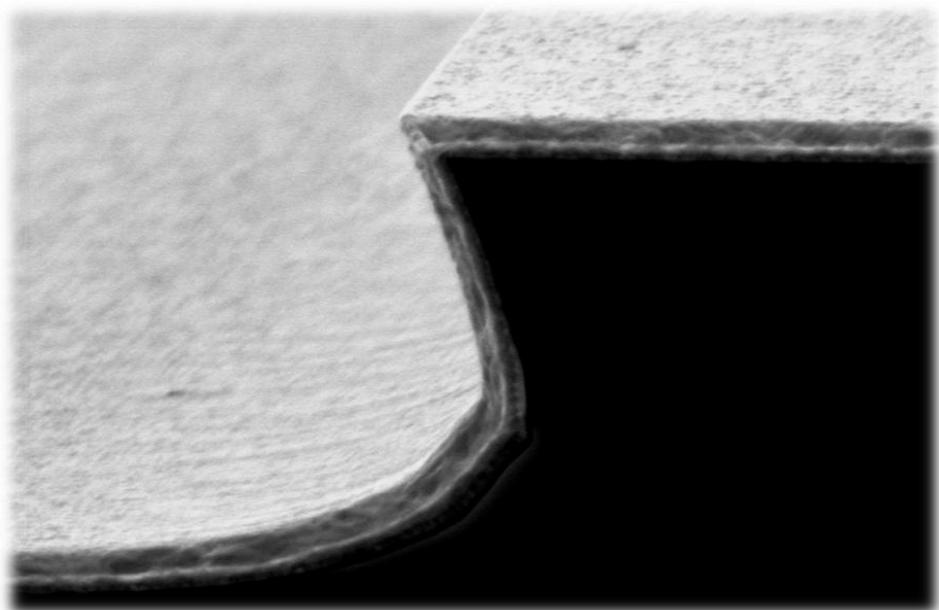
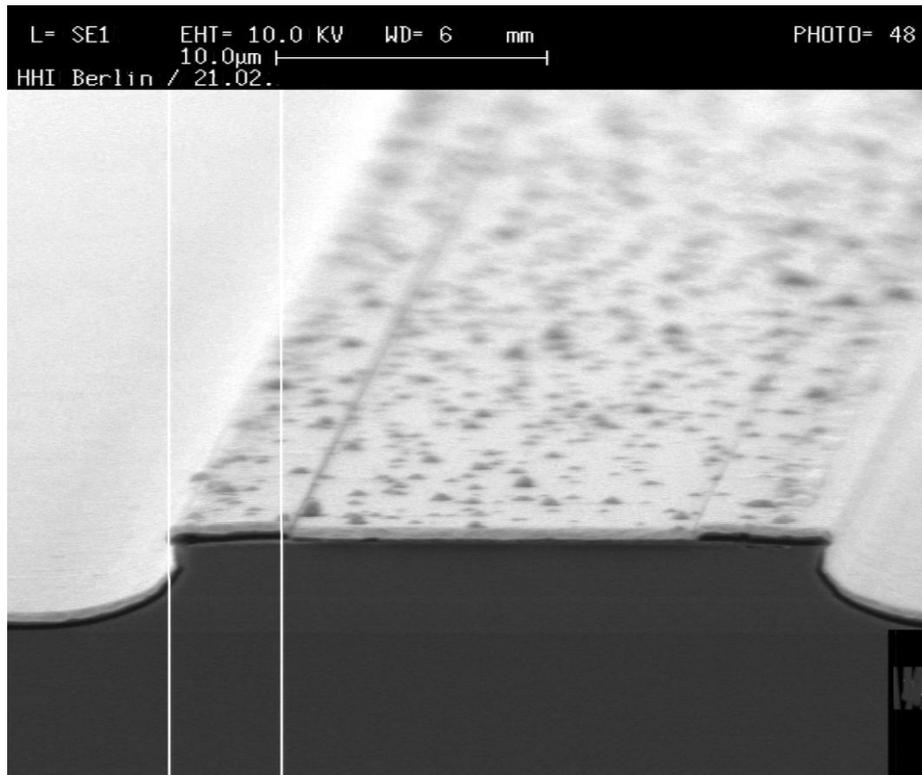


Рис.5.29. Межа четырехямого ККЛ в процессе постростовой обработки [45\*, 15К].

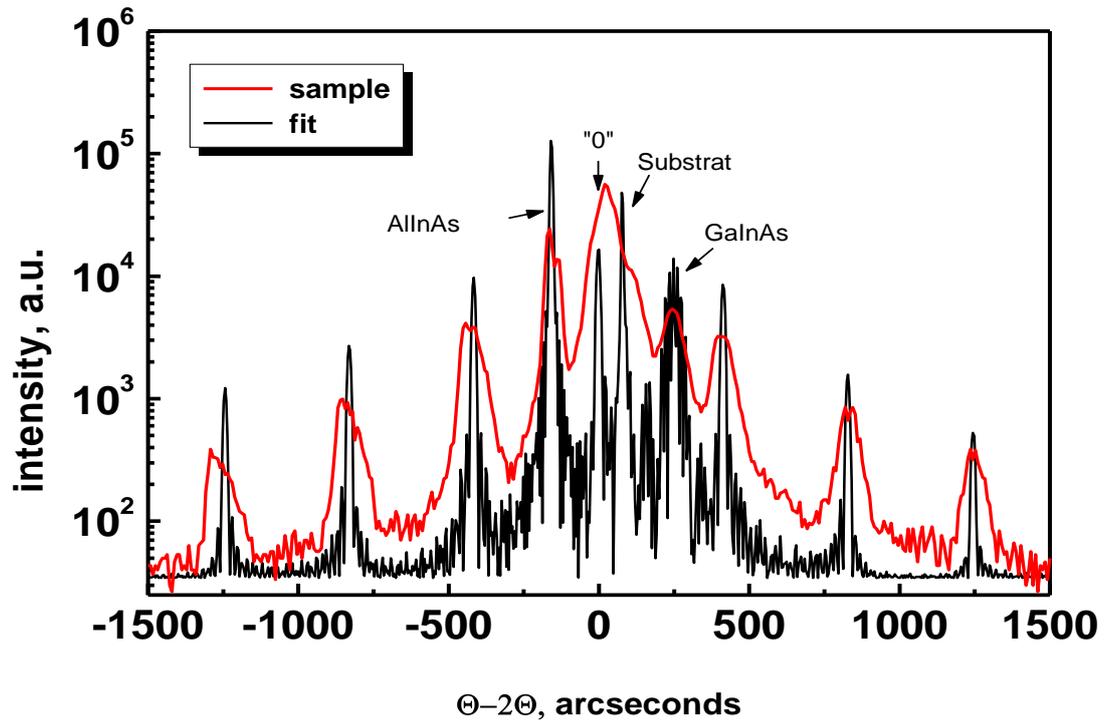


Рис.5.30. Спектры рентгеновской дифракции четырехъямного ККЛ [44°, 45°, 15К].

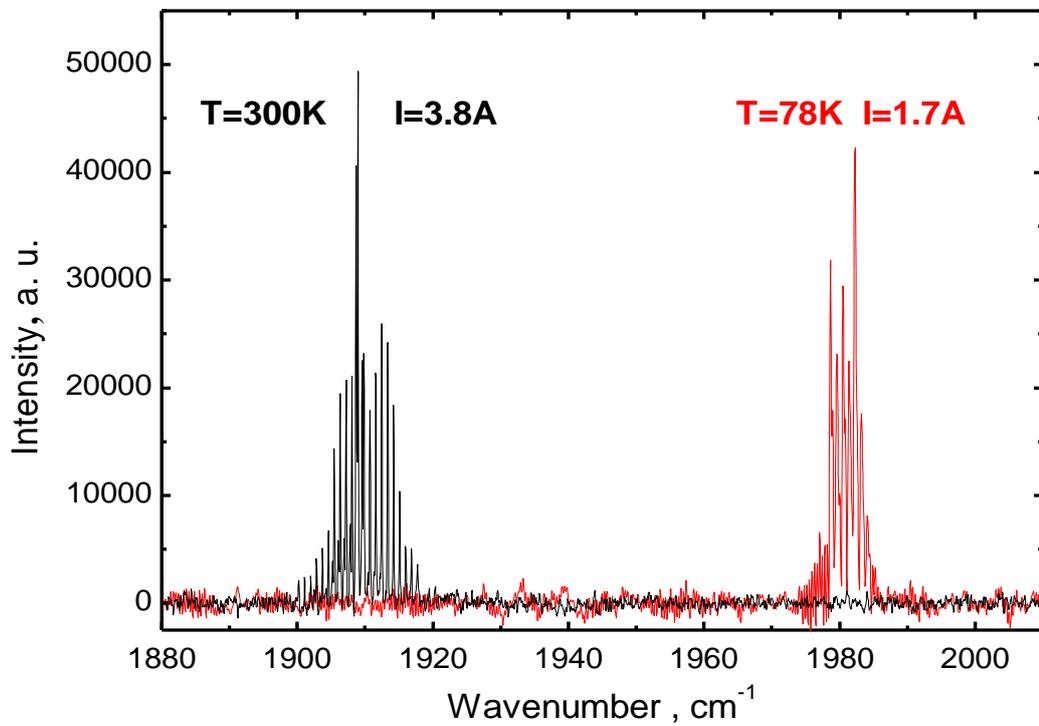


Рис.5.31. Спектры генерации четырехъямного ККЛ при 78 К и 300 К [44°, 45°, 15К].

Спектры излучения регистрировались с помощью инфракрасного Фурье-спектрометра высокого разрешения ( $\sim 0.125 \text{ см}^{-1}$ ) в комбинации с HgCdTe- детектором при температурах от 77 К до 450 К в импульсном режиме с частотой 5 кГц и длине импульса 100 нс. Спектры электролюминесценции (до порога генерации) демонстрировали пик с максимумом в районе 5 мкм с полушириной на полувысоте (FWHM) порядка 20 мЭВ, подтверждая очень высокое кристаллическое качество слоев и низкий уровень фоновых примесей [115].

Таблица 5.2.1. Температурное поведение порогов ККЛ с НКСП [45\*].

Temperature	Threshold Current, A	Threshold Voltage, V
100 K	1.40	9.0
150 K	1.70	8.5
200 K	2.21	8.2
250 K	3.00	8.2
300 K	4.30	8.7

Выше порога эти спектры показаны на Рис.5.31 при 77 К и 300 К. Для длины резонатора 1.67 мм наблюдалась многомодовая генерация с межмодовым расстоянием  $0.87 \text{ см}^{-1}$  и центром на 5.05 мкм при 77 К и 5.24 мкм при 300 К. Красный сдвиг длины волны с повышением температуры – характерная черта вертикальных одноямных лазерных переходов (в отличие от возможных диагональных переходов электронов между соседними ямами). Плотность порогового тока для длины резонатора 1.67 мм составляла  $2.8 \text{ кА/см}^2$  при температуре 100 К и возросла до  $8.7 \text{ кА/см}^2$  при 300 К. При других длинах резонаторов (при большей длине больше внутреннее усиление) пороги находились в пределах  $4 - 10 \text{ кА/см}^2$  при комнатной температуре, что соответствует нормальному мировому уровню (рекордные пороги составляют  $\leq 1 \text{ кА/см}^2$  при комнатной температуре). Более детально поведение порогов от температуры иллюстрирует Таблица

5.2.1. Типичными максимальными рабочими температурами были 400 – 450 К. Характеристическая температура  $T_0$  достигала 200 К, пиковая мощность ~1 Вт.

*Заключение.*

Разработан технологический цикл получения квантовых каскадных лазеров на средний инфракрасный диапазон длин волн ( $\lambda \sim 4.5 - 5.0$  мкм), включающий рост и постростовую обработку, и проведены исследования лазерных структур с помощью рентгеновской дифракции, атомно-силовой и сканирующей микроскопии, ВИМС-профилирования.

Впервые в нашей стране было достигнуто получение квантовых каскадных лазеров на длину волны ~5 мкм с использованием изорешеточных с подложкой InP сверхрешеток InGaAs/InAlAs с трехямной схемой активной (излучающей) области с генерацией при температуре жидкого азота, и с использованием напряженно – компенсированных сверхрешеток (НКСП) с использованием четырехямной схемы активной области с генерацией при температуре выше комнатной (до 450 К). С использованием изорешеточной СП с меньшими разрывами зон (~ 520 мэВ) на гетерограницах удалось достичь лазеров с рабочими температурами до 125 К с порогами генерации ~ 6 кА/см<sup>2</sup> при 77 К с одномодовой генерацией при плотностях тока ~8 кА/см<sup>2</sup> при 77 К. С помощью НКСП удалось получить лазеры, работающие при комнатной температуре, с порогами ~4 кА/см<sup>2</sup>, с максимальной мощностью ~1 Вт, максимальной температурой генерации ~450 К и максимальной характеристической температурой  $T_0 \sim 200$  К. Таким образом, продемонстрированы как преимущества напряженно – компенсированных сверхрешеток, так и четырехямной схемы в дизайне ККЛ. Использование модифицированного для ККЛ процесса постростовой обработки позволяло воспроизводимо получать высококачественные приборы с характеристиками на мировом уровне.

## Заключение

Основные результаты диссертационной работы сводятся к следующему:

1. Проведен анализ физических основ процесса синтеза и механизмов роста в молекулярно- пучковой эпитаксии без привязки к материалам, основанный на определяющем влиянии скоростей роста на основные параметры и механизмы ростового процесса, что привело к получению кристаллически совершенных слоев, наноструктур и сверхрешеток с новыми свойствами.
2. Проведен анализ физических особенностей роста молекулярно- пучковой эпитаксией с плазменными источниками нитридных соединений III-N (AlGaInN) и III-V-N (InGaAsN), проверка и сравнение последних достижений теории роста нитридов с экспериментом, приведшая к получению высококачественных эпитаксиальных пленок, гетероструктур и сверхрешеток в этих системах.
3. Проведен анализ механизма роста нанокolonчатых (“Nano-Wires”) структур нитридов (InN, GaN) в автокаталитическом режиме (без внешних катализаторов), и показано, что в плазменной МПЭ он происходит по механизму Пар – Жидкость – Кристалл (ПЖК).
4. Впервые в нитридной системе III-N (AlGaInN) разработана технология получения нанокolonчатых структур InN и GaN с минимальными диаметрами от 20 нм и с плотностью  $\leq 10^{11} \text{ см}^{-2}$  с повышенным кристаллическим совершенством. Проведенными исследованиями фотолюминесценции (ФЛ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) показано, что такие колонны обладают улучшенными люминесцентными свойствами и являются бездислокационными при их диаметре, меньшем 50 нм.
5. Впервые в мире разработана технология, изменившая представления о свойствах InN и приведшая к получению кристаллически совершенного нитрида индия с новыми свойствами при комнатной температуре: подвижностью  $\mu \sim 1700 \text{ см}^2/\text{Вс}$ , концентрацией  $n \leq 10^{19} \text{ см}^{-3}$  и запрещенной зоной  $E_g \sim 0.8 \text{ эВ}$ .

6. Разработана технология получения светоизлучающих структур (лазеров) для диапазона 1.3 - 1.55 мкм в нитридной системе GaAs/InGaAsN с применением напряженно-компенсированных сверхрешеток. С использованием монослойных вставок InAs такая технология позволяет изменять длину волны излучения в диапазоне 1.3 – 1.8 мкм без существенного ухудшения интенсивности ФЛ. Способ и структура защищены патентом.
7. Впервые продемонстрировано, что использование квантоворазмерных гетероструктур на основе TP InGaAsN в качестве активной среды позволяет реализовать низкопороговые лазеры на подложках арсенида галлия. Разработана технология получения низкопороговых лазеров на подложках GaAs с квантовыми ямами и квантовыми точками в нитридной системе GaAs/InGaAsN для диапазона 1.1 – 1.55 мкм. Получены лазеры с квантовыми ямами InGaAs(N) с порогами 60 А/см<sup>2</sup> (КЯ In<sub>0.35</sub>GaAs) на длину волны ~ 1.1 мкм и 350 А/см<sup>2</sup> (КЯ In<sub>0.35</sub>GaAsN<sub>0.023</sub>) на длину волны 1.3 мкм. Получены непрерывные лазеры на основе КЯ In<sub>0.35</sub>GaAsN<sub>0.023</sub>, излучающие при комнатной температуре на 1.3 мкм с внешней эффективностью 0.57 Вт/А, внутренними потерями 5.5.см<sup>-1</sup> и внутренней эффективностью 90%, выходной мощностью непрерывного излучения в одномодовом режиме 180 мВт.
8. Разработан плазменный источник кислорода на основе полого холодного катода, обеспечивающий как сохранение условий МПЭ- роста (достаточный вакуум в ростовой камере), так и достаточное внедрение кислорода в твердую фазу, необходимое для получения ВТСП соединений.
9. Проведены комплексные исследования методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и рентгеноструктурного анализа низкотемпературного роста МПЭ окислов Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaO и CuO, необходимых для получения высококачественных ВТСП соединений DyBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> с высоким содержанием кислорода ( $x \geq 6.8$ ).
10. Проведен анализ механизмов роста ВТСП соединений, определивший границы осуществления двумерного роста при низких температурах (<450<sup>0</sup>С), зависящие от

скоростей роста, необходимых для выращивания плазменной МПЭ ВТСП соединений, приведший к получению высококачественных ВТСП пленок.

11. Впервые разработана технология получения плазменной МПЭ при рекордно низких температурах  $\sim 400^{\circ}\text{C}$  монокристаллических сверхтонких (100 - 600 Å) пленок ВТСП  $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  *in situ* орторомбической-I фазы с содержанием кислорода  $x=6.8$ , постоянной решетки  $c=11.72\text{Å}$  и температурой перехода  $T_c \sim 70\text{ K}$ , которые при отжиге в атмосфере кислорода при  $400^{\circ}\text{C}$  (не превышающей температуру эпитаксии) переходят в пленки с  $x=6.9$ ,  $c=11.70\text{ Å}$  и критической температурой  $T_c=88\text{ K}$ .

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

13. Разработан технологический цикл получения квантовых каскадных лазеров на средний инфракрасный диапазон длин волн ( $\lambda \sim 4.5 - 5.0\text{ мкм}$ ), включающий рост и постростовую обработку, и проведены исследования лазерных структур с помощью рентгеновской дифракции, атомно-силовой и сканирующей микроскопии, ВИМС–профилирования.

14. Впервые в нашей стране получены МПЭ квантовые каскадные лазеры на длину волны  $\lambda \sim 5\text{ мкм}$  с генерацией при комнатной температуре с характеристиками на уровне мировых: пороговой плотностью тока  $J_{th} \sim 4\text{ кА/см}^2$ , мощностью излучения  $\sim 1\text{ Вт}$ , характеристической температурой  $T_0 \sim 200\text{ K}$ , температурой генерации до  $\sim 450\text{ K}$ .

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

В заключение хочу поблагодарить всех соавторов и сотрудников лаборатории и ФТИ им.А.Ф.Иоффе за плодотворный совместный труд на протяжении многих лет. Особенно Н.М.Шмидт за помощь в оформлении и обсуждение результатов.

Н.Н.Леденцова и В.М.Устинова, способствовавших получению квантовых каскадных лазеров, С.В.Иванова за предоставленные возможности, П.С.Копьева за обсуждение результатов и стимулирование к их оформлению. Отдельно Н.Ф.Картенко за помощь и идейную поддержку и основную работу в достижении результатов по ВТСП, и Б.Т.Мелеха, подтолкнувшего меня к написанию этого произведения.

### Цитируемая литература.

1. M.Sakai, Y.Inose, K.Ema, T.Ohtsuki, H.Sekiguchi, A.Kikuchi, and K.Kishino. Random laser action in GaN nanocolumn. Appl.Phys.Lett., **97**, 151109(2010).
2. G.Logvenov, A.Gozar, I.Borovic. High-Temperature Superconductivity in a Single Copper-Oxygen Plane. Science, **326**, 699-702(2009).
3. «Физики приближаются к получению тонких слоев ВТСП», 30.10.2009, <http://www.compulenta.ru/472718/>, <http://science.compulenta.ru/472718/>.
4. M.G.Lagally. Atom motion on surfaces. Physics today, **46**, 24-31 (1993).
5. T.Irisawa, Y.Arima and N.Kuroda. Periodic changes in the structure of a surface growing under MBE conditions. J.Cryst.Growth, **99**, 491-495 (1990);
6. T.Nishinaga, T.Shitara, K.Mochizuki, and K.I.Cho. Surface diffusion and related phenomena in MBE growth of III-V compounds. J.Cryst.Growth, **99**, 482-490 (1990).
7. J.-P.Locquet, A.Catana, E.Machler, C.Gerber, and J.G.Bednorz. Block-by-block deposition: A new growth method for complex oxide thin films. Appl.Phys.Lett., **64**, 372-374 (1994).
8. T.Ishibashi, Y.Okada, and M.Kawabe. Surface Diffusion of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+x}$  Thin Films Grown by Molecular Beam Epitaxy. Jpn.J.Appl.Phys., **33**, L763-L765 (1994).
9. I.K.Marmorkos and S.Das Sarma. Kinetic simulation of molecular beam epitaxial growth dynamics. Surface Science Lett., **237**, L411-L416, (1990);  
S.Das Sarma. Numerical studies of epitaxial kinetics: What can computer simulation tell us about nonequilibrium crystal growth. J.Vac.Sci.Technol. A, **8**, 2714-2726 (1990).

10. H.-J.Ernst, F.Fabre, R.Folkerts, J.Lapujoulade. Observation of a Growth Instability during Low Temperature Molecular Beam Epitaxy. *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 112-115 (1994).
11. N.Newman, J.Ross, and V.Rubin. Thermodynamics and kinetic processes involved in the growth of epitaxial GaN thin films. *Appl.Phys.Lett.*, **62**, 1242-4 (1992).
12. M.V.Averyanova, S.Yu.Karpov, I.N.Przhevalskii, M.S.Ramm, R.A.Talalaev. Theoretical Model for Analysis and Optimization of Group III-Nitrides Growth by MBE. *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* **1**, Art.31 (1996).
13. S.Yu.Karpov, Yu.N.Makarov, and M.S.Ramm. The role of gaseous species in group III-nitride growth. *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* **2**, Art.45 (1997).
14. C.D.Eddy,Jr, T.D.Moustakas, and J.Scanlon. Growth of gallium nitride thin films by ECR microwave MBE. *J.Appl.Phys.*,**73**, 448-455 (1993).
15. S.H.Cho, H.Sakamoto, K.Akimoto, Y.Okada, and M.Kawabe. Epitaxial Growth of GaN on Sapphire (0001) Substrates by ECR MBE. *Jap.J.Appl.Phys.*, **34**, L236-L239 (1995).
16. B. Heying, I. Smorchkova, C. Poblenz, C. Elsass, P. Fini, S. Den Baars U. Mishra, and J. S. Speck. Optimization of the surface morphologies and electron mobilities in GaN grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy. *Appl.Phys.Lett.*, **77**, 2885-7 (2000).
17. I.A.Buyanova, W.N.Chen, and B.Monemar. Electronic properties of Ga(In)NAs Alloys. *MRS Internet J.Nitride Semicond.Res.* **6**, 2-20 (2001).
18. W.Shan, W.Walukiewicz, J.W.Ager III, E.E.Haller, J.F.Geisz, D.J.Friedman, J.M.Olson, and S.R.Kurtz. Band Anticrossing in GaInNAs Alloys. *Phys.Rev.Lett.*, **82**, 1221- 1224 (1999).
19. I.Vurgaftman and J.R.Meyer. Band parameters for nitrogen-containing semiconductors. *J.Appl.Phys.*, **94**, 3675-3695 (2003).
20. R.Kudrawiec. Alloying of GaNAs with InAsN: A simple formula for the band gap parametrization of GaInNAs alloys. *J.Appl.Phys.*, **101**, 023522-9 (2007).

21. T.D.Veal, L.F.J.Piper, P.H.Jefferson, I.Mahboob, C.F.McConville, M.Merrick, T.J.C.Hosea, B.N.Murdin, and M.Hopkinson. Photoluminescence spectroscopy of reduction in dilute InNAs alloys. *Appl.Phys.Lett.*, **87**, 182114-6 (2005).
22. S.Nakamura, M.Senoh, N.Iwasa, S.Nagahama. High-power single quantum well structure for blue and violet light-emitting diodes. *Appl.Phys.Lett.* **67**, 1868-70 (1995).
23. S.C.Jain, M.Willander, and R.Van Overstraeten. III-nitrides: Growth, characterization, and properties *J. Appl. Phys.*, **87**, 965 (2000).
24. H.P.Maruska and J.J.Tietjen. The preparation and properties of vapor deposited single crystalline GaN. *Appl.Phys.Lett.*, **15**, 327-9 (1969).
25. R.Dingle, K.L.Shaklee, R.F.Leheny, and R.B.Zetterstrom. Stimulated Emission and Laser Action in GaN. *Appl.Phys.Lett.*, **19**, 5-7 (1971).
26. M.A.Khan, R.A.Skogman, and J.M.Van Hove. Photoluminescence characteristics of AlGaIn-GaN-AlGaIn quantum wells. *Appl.Phys.Lett.*, **56**, 1257-9 (1990).
27. S.Nakamura, M.Senoh, and T.Mukai. p-GaN/n-InGaIn/n-GaN Double Heterostructure LED. *Jap.J.Appl.Phys.*, **32**, L8-L11 (1993).
28. I.Akasaki and H.Amano. in *GaN and Related Materials*, edited by J.I.Pankov and T.D.Moustakas (Academic, New York, 1998), pp.459-472.
29. S.Nakamura. The Roles of Structural Imperfections in InGaIn Based Blue LED. *Science*, **281**, 956-961 (1998).
30. M.Heldner and H.P.Kabelitz. Reliability of turbomolecular vacuum pumps: A comparison of rolling element and magnetic bearing systems. *J.Vac.Sci.Technol. A* **8**, 2772-2777 (1990).
31. W.C.Lee, G.W.Yoffe, d.G.Schlom, and J.S.Harris,Jr. Accurate measurement of MBE substrate temperature. *J.Cryst.Growth*, **111**, 131-135 (1991).
32. K.Iwata, H.Asahi, S.J.Yu, K.Asami, H.Fujita, M.Fushida, and S.Gonda. High Quality GaIn Growth on (0001) Sapphire by ECR MBE. *Jpn.J.Appl.Phys.*, **35**, L289-L292, (1996).

33. W.Braun,L.Daweritz, and K.H.Ploog. Origin of Electron Diffraction Oscillation during Crystal Growth. *Phys.Rev.Lett.*, **80**, 4935-4938 (1998);  
S.T.Chou, and K.Y.Cheng. High quality InAlAs grown by modulated arsenic molecular beam epitaxy. *Appl.Phys.Lett.*, **63**, 2815-2817 (1993).
34. Z.Sitar, M.Paisley, D.K.Smith, and R.F.Davis. Design and performance of an cyclotron resonance plasma source for standard MBE equipment. *Rev.Sci.Instrum.*, **61**, 2407-2411 (1990).
35. Y.J.Park,K.Ozasa,P.O'Keeffe,Y.Aoyagi,and S-K.Min. Transient characteristics of nitrogen gas-pulsed ECR plasma. *J.Vac.Sci.Technol. A* **14**, 2814-2819 (1996).
36. R.Beresford, A.Ohtani, R.S.Stevens, and V.Kinniburgh. Influence of substrate electrical bias on the growth of GaN in Plasma Assisted MBE. *J.Vac.Sci.Technol. B* **13**, 792-795 (1995).
37. D.Korakakis, K.F.Ludwig, Jr, and T.D.Moustakas. X-ray characterization of GaN/AlGaIn multiple quantum wells for ultraviolet laser diodes. *Appl.Phys.Lett.*, **72**, 1004-1006 (1998).
38. A.K.Srivastava,M.Dahimene,T.Grotjohn,and J.Asmussen. Experimental characterization of a compact ECR ion source. *Rev.Sci.Instrum.* **63**, 2556-2558 (1992).
39. W. C.Hughes, W.H.Rowland,Jr, M.A.L.Johnson, S.Fujita, J.W.Cook,Jr, J.F.Schetzina, J.Ren, and J.A.Edmond. MBE growth and properties of GaN films on GaN/SiC substrates. *J.Vac.Sci.Technol. B*, **13**, 1571-1577 (1995).
40. S.C.Jain, M.Willander, J.Narayan, and R.Van Overstraeten. III- nitrides: Growth, characterization, and properties. *J.Appl.Phys.*, **87**, 965-1001 (2000).
41. K.Dovidenko, S.Oktyabrsky, J.Narayan, and M.Razeghi. Aluminium nitride films on different orientations of sapphire and silicon. *J. Appl. Phys.*, **79**, 2439-2443 (1996).
42. H.Okazaki, A.Arakawa, T.Asahi,O.Oda, and K.Aiki. GaN epitaxial growth on neodymium gallate substrates. *Solid State Electronics*, **41**, 263-266 (1997).
43. U.Grosner, J.Furthmuller, and F.Bechstedt. Initial stages of III- nitride growth. *Appl.Phys.Lett.*, **74**, 3851-3853 (1999).

44. M.E.Lin, G.Xue, G.L.Zhou, and H.Morkoc. P-type zinc- blend GaN on GaAs. *Appl.Phys.Lett.*, **63**, 932-4(1993).
45. S.Liryi and E.Suhir. New approach of the high quality epitaxial growth of lattice-mismatched materials. *Appl.Phys.Lett.*, **49**, 140-2(1986).
46. A.Salvador, W.Kim, O.Aktas, A.Bochkarev, Z.Fan, and H.Morkoc. Near ultraviolet luminescence of Be- doped GaN grown by reactive MBE. *Appl.Phys.Lett.*, **69**, 2692-4(1996).
47. R.Dingle, D.D.Stokowski, and M.Iligems. Absorption, Reflectance, and Luminescence of GaN Epitaxial Layers. *Phys.Rev.B*, **4**, 1211-1218 (1971).
48. J.Menniger, U.Jahr, O.Brandt, H.Yang, and K.Ploog. Identification of optical transitions in cubic and hexagonal GaN by spatially resolved cathodoluminescence. *Phys.Rev.*, **53**, 1881-1885 (1996).
49. S.A.Nikishin, V.G.Antipov, S.S.Ruvimov, G.A.Seryogin, and H.Temkin. Nucleation of cubic GaN/GaAs(001) grown by gas source MBE with hydrazine. *Appl.Phys.Lett.*, **69**, 3227-9 (1996).
50. S.C.Jain, M.Willander, J.Narayan, R.Van Overstraeten. III-nitrides: Growth, characterization and properties. *J. Appl. Phys.*, **87**, 965-1001 (2000).
51. A.G.Bhuiyan, A.Hasimoto, and A.Yamamoto. Indium nitride (InN): A review on growth, characterization, and properties. *J. Appl. Phys.*, **94**, 2779-2808 (2003).
52. I.Vurgaftman and J.R.Meyer. Band parameters for nitrogen- containing semiconductors. *J. Appl. Phys.*, **94**, 3675-3696 (2003).
53. T.L.Tansley and C.P.Foley. Optical band gap of indium nitride. *J. Appl. Phys.*, **59**, 3241-3244 (1986).
54. V.Yu.Davydov, A.A.Klochikhin, R.P.Seisyan, V.V.Emtsev, S.V.Ivanov, F.Bechstedt, J.Furthmuller, H.Harima, A.V.Mudryi, J.Aderhold, O.Semchinova, and J.Graul. Absorption and Emission of Hexagonal InN. Evidence of Narrow Fundamental Band Gap. *Phys.Stat.Sol.(b)*, **229**, R1-R3 (2002).

55. T.Ohashi, P.Holmstrom, A.Kikuchi, and K.Kishino. High structural quality InN/InGaN multiple quantum wells grown by MBE. *Appl.Phys.Lett.*, **89**, 041907-9 (2006).
56. V.Yu.Davydov, A.A.Klochikhin, V.V.Emtsev, S.V.Ivanov, V.A.Vekshin, F.Bechstedt, H.Harima, A.V.Mudryi, A.Hashimoto, A.Yamamoto, J.Aderhold, J.Graul and E.E.Haller. Band gap of InN and In-rich In<sub>x</sub>GaN alloys (0.36<x<1). *Phys.Stat.Sol.(b)*, **230**, R4-R6 (2002).
57. V.W.L.Chin, T.L.Tansley, and T.Osotchan. Electron mobilities in gallium, indium, and aluminium nitrides. *J. Appl. Phys*, **75**, 7365-7372 (1994).
58. Indium Nitride and Related Alloys. Edited by T.D.Veal, C.F.McConville, W.J.Schaff. CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton-London- New York, 2010.
59. В.Л.Гинзбург. О сверхпроводимости и сверхтекучести, а также о «физическом минимуме» на начало XXI века. (Нобелевская лекция. Стокгольм, 8 декабря 2003 г.). *УФН*, **174**, 1240-1255 (2004).
60. T.Bottcher, S.Einfeldt, V.Kirchner, S.Figge, H.Heinke and D.Hommel. Incorporation of indium during MBE of InGaN. *Appl.Phys.Lett.*, **73**, 3232-4 (1998).
61. S.-H.Wei, X.Nie, I.G.Batyrev, and S.B.Zhang. Breakdown of the band-gap-common-cation rule: The origin of the small band gap of InN. *Phys.Rev. B*, **67**, 165209-12 (2003).
62. J.Wu, W.Walukiewicz. Band gaps of InN and group III nitride alloys. *Superlattices and Microstructures*, **34**, 63-75 (2003).
63. T.L.Tansley, in *Properties of Group III Nitrides*, edited by J.H.Edgar (INSPEC, London, 1994), p.39.
64. T.L.Tansley and E.M.Goldys, in *GaN and Related Semiconductors*, edited by J.H.Edgar, S.Strite, I.Akasaki, H.Amano, and C.Wetzel (INSPEC, London, 1999), p.123.
65. S.Tanaka, S.Iwai, and Y.Aoyagi. Self-assembling GaN quantum dots on AlGaIn surface using a surfactant. *Appl.Phys.Lett.*, **69**, 4096-8 (1996).
66. S.Nakamura, M.Senoh, S.Nagahama, N.Iwasa, T.Yamada, T.Matsushima, H.Kiyoku, Y.Sugimoto, T.Kozaki, H.Umemoto, M.Sano, and K.Chocho. InGaIn/GaN/AlGaIn- based laser

diods with modulation-doped strained-layer superlattices grown on an epitaxially laterally overgrown (ELOG) GaN substrate. *Appl.Phys.Lett.*, **72**, 211-213 (1997).

67. В.М.Косевич, Л.С.Палатник. Электронно-микроскопическое изображение дефектов упаковки. Справочное руководство. М., Наука, с.223, (1976).

68. X.H.Wu, L.M.Brown, D.kapolnek, S.Keller, D.keller, S.P.DenBaars, and J.S.Speck. Defect structure of MOCVD- grown epitaxial (0001) GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J.Appl.Phys.*, **80**, 3228-3237(1996).

69. E.Calleja, M.A.Sanchez-Garcia, F.J.Sanches, F.Calle, F.B.Naranjo, E.Munoz, U.Jahn, and K.Ploog. Luminescence properties and defects in GaN nanocolumns grown by MBE. *Phys.Rev.B*, **62**, 16826-16833 (2000).

70. M.Godlewski, J.P.Bergman, B.Monemar, U.Rossner, and M.Barski. Time-resolved PL studies of GaN epilayers grown by gas source MBE on (111) Si. *Appl.Phys.Lett.*, **69**, 1363-5 (1994).

71. R.S.Wagner and W.C.Ellis. Vapor-Liquid-Solid Mechanism of Single Crystal Growth. *Appl.Phys.Lett.*, **4**, 89-90 (1964).

72. S.V.Ivanov, P.S.Kop'ev, and N.N.Ledentsov. Thermodynamic analysis of segregation effects in MBE of A<sup>3</sup>B<sup>5</sup> compounds. *J.Cryst.Growth*, **111**, 151-161 (1991).

73. Е.И.Гиваргизов, А.А.Чернов. Скорость роста нитевидных кристаллов по механизму пар-жидкость-кристалл и роль поверхностной энергии. *Кристаллография*, **18**, 147–153 (1973); E.I.Givargizov. Fundamental Aspects of VLS Growth. *J.Cryst.Growth*, **31**, 20 – 30 (1975).

74. R.K.Debnath, R.Meijers, T.Richter, T.Stoica, R.Calarco, and H.Lüth. Mechanism of molecular beam epitaxy growth of GaN nanowires on Si(111). *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 123117-9 (2007).

75. K.Hantke, J.D.Heber, C.Schlichenmaier, A.Thranhardt, T.Meier, B.Kunert, K.Volz, W.Stolz, S.W.Koch, W.W.Ruhle. Time-resolved photoluminescence of tipe-I and tipe-II (GaIn)As/Ga(NAs) heterostructures. *Phys.Rev.B*, **71**, 165320 - 8 (2005).

76. R.Kudrawiec, S.R.Bank, H.B.Yuen, H.Bae, M.A.Wistey, L.L.Goddard, J.S.Harris, Jr., Gladysiewicz, M.Motyka, J.Miciewicz. Conduction band offset for GaIn<sub>0.38</sub>N<sub>x</sub>AsSb/ GaN<sub>y</sub>As<sub>1-y</sub>/ GaAs system with the ground state transition at 1.5-1.65 μm. *Appl.Phys.Lett.*, **90**, 131905-7 (2007).

77. H.Y.Liu, H.Hopkinson, P.Navaretti, M.Gutierrez, J.S.Ng, and J.P.R.David. Improving optical properties of 1.55  $\mu\text{m}$  GaInNAs/GaAs multiple quantum wells with Ga(In)NAs barrier and space layer. *Appl.Phys.Lett.*, **83**, 4951-3 (2003).
78. H.F.Liu, N.Xiang, S.J.Chua. Influence of N incorporation on In content in GaInNAs/GaNAs quantum wells grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy. *Appl.Phys.Lett.*, **89**, 071905-7 (2006).
79. A.M.Moy,A.C.Chen,K.Y.Cheng,L.J.Chou,K.C.Hsieh. Growth of GaInAsP quantum wire heterostructures using the strain-induced lateral-layer ordering process. *J.Cryst.Growth*, **175/176**, 819-825 (1997);
- A.Ponchet,A.Rocher,J-Y.Emery,C.Starck, and L.Goldstein. Direct measurement of lateral elastic modulations in zero-net strained GaInAsP/InP multilayer. *J.Appl.Phys.*,**77**, 1977-84 (1995).
80. N.Chang, E.E.Becker, J.P.van der Ziel, S.N.G.Chu and N.K.Dutta. Excellent uniformity and very low ( $<50\text{A}/\text{cm}^2$ ) threshold current density strained InGaAs quantum well diode lasers on GaAs substrates. *Appl.Phys.Lett.*, **58**, 1704-6 (1991).
81. J. G. Bednorz and K. A. Muller. Possible high  $T_c$  superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. *Z. Phys. B*, **64**, 189-193 (1986).
82. И.С.Шаплыгин, Б.Г.Кахан, В.Б.Лазарев. Получение и свойства соединений  $\text{Ln}_2\text{CuO}_4$  (Ln-La,Pr,Nd,Sm,Eu,Gd) и некоторых их твердых растворов. *Журнал неорганической химии*, **24**, 1478-1485 (1979).
83. R.J.Cava, B.Batlog, R.B.van Dover, D.W.Murphy, S.Sunshine, T.Siegrist, J.P.Remeika, E.A.Reitman, S.Zahurak, and G.P.Espinosa. Bulk Superconductivity at 91 K in Single-Phase Oxygen-Deficient Perovskite  $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{9-x}$ . *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 1676-1679 (1987).
84. W.A.Little. Possibility of Synthesis an Organic Superconductors. *Phys. Rev.*, **134**, A1416-A1466 (1964).
85. И.Г.Беднорц, К.А.Мюллер. Нобелевская лекция. Оксиды перовскитного типа – новый подход к высокотемпературной сверхпроводимости. *УФН*, **156**, 323-346 (1988).

86. B.Visentin, F.Harrault, R.Gobin, and P.A.Leroy. A hollow cathode ion source as an electron beam ion source injector for metallic element. *Rev.Sci.Instrum.*, **65**, 1129-1131 (1994).
- Б.И.Москалев. Разряд с полым катодом. Москва, Наука, 1969.
87. M.Mukaida, S.Miyazawa, M.Sasaura, and K.Kuroda. Preparation of YBaCuO High  $T_c$  Thin Films on NdGaO<sub>3</sub> Substrate by Laser Ablation. *Jap.J.Appl.Phys.*, **29**, L936-L939 (1990).
88. J.Kwo, M.Hong, D.J.Trevor, R.M.Fleming, R.C.Farrow, A.R.Kortan, and K.T.Short. In situ epitaxial growth of YbBaCuO<sub>7-x</sub> films by MBE with an activated oxygen source. *Appl.Phys.Lett.* **53**, 2683-2685 (1988).
89. R.A.Laudise, L.F.Schneemeyer, and R.L.Barns. Crystal growth of High Temperature Superconductors – Problems, Successes, Opportunities. *J. Cryst. Growth*, **85**, 569-575 (1987).
90. K.Norimoto, R.Sekine, M.Mori, T.Hanada, M.Kudo, M.Kawai. MBE growth of HTSC Ba<sub>2</sub>DyCu<sub>3</sub>O<sub>6.5</sub> thin films using NO<sub>2</sub> as an oxidant. *Appl.Phys.Lett.*, **61**, 1971-1973 (1992).
91. D.Ohkubo, T.Kachi, and T.Hiori. Epitaxial YBaCuO<sub>x</sub> thin films with x=6-7 by oxygen in-diffusion following laser deposition. *J.Appl.Phys.*, **68**, 1782-1786 (1990).
92. O.Nakamura, E.E.Fullerton, J.Guimpel, and Ivan K.Schuller. High  $T_c$  thin films with roughness smaller than one unit cell. *Appl.Phys.Lett.*, **60**, 120-122 (1992).
93. A.Ohtani, K.S.Stevens, and R.Beresford. Microstructure and Photoluminescence of GaN grown on Si(111) by Plasma-Assisted MBE. *Appl.Phys.Lett.*, **65**, 61-63 (1994).
94. А.С.Хейфец, А.И.Вейнгер, А.Г.Забродский, С.В.Казаков, М.П.Тимофеев. О природе СВЧ поглощения в сверхпроводящей керамике YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> в слабых магнитных полях. *ФТТ*, **31**, 294-297, (1989); А.И.Вейнгер, А.С.Хейфец, С.В.Казаков. Способ диагностики сверхпроводящего материала. Изобретение, авторское свидетельство №1581017; А.И.Вейнгер, С.И.Голощанов, С.Г.Конников. СВЧ-поглощение в слабых магнитных полях в ВТСП- керамиках вблизи температуры сверхпроводящего перехода. *СФХТ*, **5**, 2102-2108, (1992).

95. H.-J.Ernst, F.Fabre, R.Folkerts, J.Lapuoulade. Observation of a Growth Instability during Low Temperature Molecular Beam Epitaxy. *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 112-115 (1994).
96. M.D.Johnson, C.Orme, A.W.Hunt, D.Graff, J.Sudijono, L.M.Sander, B.G.Orr. Stable and Unstable Growth in MBE. *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 116-119 (1994).
97. J.Tersoff, A.W.Denier van der Gon, R.M.Tromp. Critical Island Size for Layer-by-Layer Growth. *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 266-269 (1994).
98. T.Ishibashi, Y.Okada, and M.Kawabe. Surface Diffusion of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+x}$  Thin Films Grown by Molecular Beam Epitaxy. *Jap.J.Appl.Phys.*, **33**, L763-L765 (1994).
99. J.P.Neave, P.J.Dobson, B.A.Jouce, J.Zhang. Reflection high energy electron diffraction oscillations from vicinal surface – a new approach to surface diffusion measurements. *Appl.Phys.Lett.*, **47**, 100-102 (1985).;
- J.M.Van Hove and P.I.Cohen. Reflection high energy electron diffraction measurements of surface diffusion during the growth of GaAs by MBE. *J.Cryst.Growth*, **81**, 13-18 (1987).
100. H.Nakajima, S.Yamaguchi, K.Iwasaki, H.Morita, and H.Fujimori. Interdiffusion and interfacial reaction between an YBaCuO thin films and substrates. *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 1437-9 (1988);
- O.M.Bakunin, S.M.Klotsman, S.A.Matveev, and K.A.Stepanov. Oscillations of composition near the external surface of Y-Ba-Cu-O thin films. *Appl.Phys.Lett.*, **55**, 78-80 (1989).
101. R.F.Kazarinov and R.A.Suris. Possibility of amplification of electromagnetic waves in semiconductors with a superlattice. *Sov. Phys. Semiconductors* **5**, 707-709 (1971). (Р.Ф.Казаринов, Р.А.Сурис, Возможность усиления электромагнитных волн в полупроводнике со сверхрешеткой. *ФТП*, **5**, 797-800 (1971)).
102. J.Faist, F.Capasso, D.L.Sivco, C.Sirtori, A.L.Hutchinson, and A.Y. Cho. Quantum Cascade Lasers. *Science*, **264**, 553-556 (1994).
103. C. Gmachl, F.Capasso, D.L.Sivco and A.Y.Cho. Recent progress in quantum cascade lasers and applications. *Rep.Prog.Phys.* **64**, 1533-1601 (2001).

104. A.Tahraoui, A.Matlis, S.Slivken, J.Diaz, M.Razeghi. High performance quantum cascade lasers ( $\lambda \sim 11 \mu\text{m}$ ) operating at high temperature. *Appl.Phys.Lett.* **78**, 416-418 (2001).
105. L.Ajili, G.Scalari, J.Faist, H.Beer, E.Linfield, D.Ritchie, G.Davies. High power quantum cascade lasers operating at  $\lambda \sim 87$  and  $130 \mu\text{m}$ . *Appl.Phys.Lett.* **85**, 3986 - 3988 (2004).
106. J.Faist, F.Capasso, C.Sirtori, D.L.Sivco, J.N.Baillargeon, A.L.Hutchinson, S-N.G.Chu, and A.Y.Cho. High power mid- infrared ( $\lambda \sim 5 \mu\text{m}$ ) quantum cascade lasers operating above room temperature. *Appl.Phys.Lett.* **68**, 3680-3682 (1996).
107. D.Hofstetter, M.Beck, T.Aellen, and J.Faist. High- temperature operation of distributed feedback quantum cascade lasers at  $\lambda \sim 5.3 \mu\text{m}$ . *Appl.Phys.Lett.* **78**, 396 - 8 (2001).
108. M.Beck, D.Hofstetter, T.Aellen, J.Faist, U.Oesterle, M.Ilegems, E.Gini, H.Melchior. Continuous Wave Operation of Mid-Infrared Semiconductor Laser at Room Temperature. *Science*, **295**, 301-305 (2002).
109. R.Colombelli, F.Capasso, C.Gmachl, A.L.Hutchinson, D.Sivco, A.Tredicucci, M.C.Wanke, A.M.Sergtnt, and A.Y.Cho. Far-infrared surface-plasmon quantum cascade lasers at  $21.5$  and  $24 \mu\text{m}$  wavelengths. *Appl.Phys.Lett.*, **78**, 2620-2 (2001).
110. J.Faist, C.Gmachl, F.Capasso, C.Sirtori, D.Sivco, J.N.Baillargeon, and A.Y.Cho. Distributed feedback quantum cascade lasers. *Appl.Phys.Lett.*, **70**, 2670-2 (1996).
111. A.Tredicucci, F.Capasso, C.Gmachl, D.L.Sivco, A.L.Hutchinson, A.Y.Cho, J.Faist, and G.Scamarcio. High-power inter-miniband lasing in intrinsic superlattices. *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 2388–90 (1998).
112. A.Tredicucci, F.Capasso, C.Gmachl, D.L.Sivco, A.L.Hutchinson, and A.Y.Cho. High performance interminiband quantum cascade lasers with graded superlattices. *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 2101–3 (1998).
113. J.Faist M.Beck, T.Allen, and E.Gini. Quantum cascade lasers based on a bound-to-continuum transition. *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 147–9 (2001).

114. J.Faist, F.Capasso, C.Sirtori, D.L.Sivco, A.L.Hutchinson, S-N.G.Chu, and A.Y.Cho. Short wavelength ( $\lambda \sim 3.4 \mu\text{m}$ ) quantum cascade lasers based on strained compensated InGaAs/AlInAs. *Appl.Phys.Lett.* **72**, 680 (1998).

115. X.J.Wang, J.Y.Fan, T.Tanbun-Ek, F.S.Choa. Low threshold quantum cascade lasers of room temperature continuous-wave operation grown by MOCVD. *Appl.Phys.Lett.* **90**, 211103-5 (2007).

**Список публикаций, включенных в диссертацию:**

**1) Публикации в рецензируемых журналах [\*].**

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

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

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

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

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

6\*. Ю.С.Гордеев, П.С.Копьев, В.В.Мамутин, В.М.Микушкин, С.Е.Сысоев. МПЭ формирование интерфейсов тонких DyBaCuO пленок с подложками GaP, NdGaO<sub>3</sub> и оксидами. *СФХТ*, **7**, 1417-1425 (1994).

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

- 8\*. В.В.Мамутин. Возможности управления механизмами роста ВТСП пленок молекулярно-пучковой эпитаксией. *ЖТФ*, **65**, 161-170 (1995).
- 9\*. V.V.Mamutin. Growth mechanisms of  $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  superconducting thin films grown by coevaporation molecular beam epitaxy at low temperatures and growth rates. *J. Cryst. Growth*, **153**, 140-145 (1995).
- 10\*. А.Ю.Егоров, А.Е.Жуков, А.Р.Ковш, В.М.Устинов, В.В.Мамутин, С.В.Иванов, В.Н.Жмерик, А.Ф.Цацульников, Д.А.Бедарев, П.С.Копьев, Гетероструктуры GaAsN/GaAs и InGaAsN/GaAs, выращенные методом молекулярно-пучковой эпитаксии. *ПЖТФ*, **24**, 81-87 (1998).
- 11\*. V.V.Mamutin, V.N.Jmerik, A.A.Toropov, A.V.Lebedev, V.A.Vekshin, S.V.Ivanov, P.S.Kop'ev. Growth of GaN by MBE with activation of nitrogen by magnetron discharge. *Tech. Phys. Lett.*, **24**, 467-9 (1998). (*ПЖТФ*, **24**, 30-32 (1998)).
- 12\*. В.В.Мамутин, В.П.Улин, В.В.Третьяков, С.В.Иванов, С.Г.Конников, П.С.Копьев. Получение кубического GaN молекулярно- пучковой эпитаксией на подложках пористого GaAs. *ПЖТФ*, **25**, 3-6 (1999).
- 13\*. V.V.Mamutin, S.V.Sorokin, V.M.Jmerik, S.V.Ivanov, V.V.Ratnikov, P.S.Kop'ev, M.Karlsteen, U.Sodervall, M.Willander. Plasma-assisted MBE growth of GaN and InGaN on different substrates. *J. Cryst. Growth*, **201/202**, 346-350 (1999).
- 14\*. G.Pozina, J.P.Bergman, B.Monemar, V.V.Mamutin, T.V.Shubina, V.A.Vekshin, A.A.Toropov,S.V.Ivanov,M.Karlsteen,W.Willander. Optical and structural characterization of Ga(In)N 3-dimentional nanostructures grown by PA MBE.*Phys.Stat.Sol.(b)*,**216**,445-450 (1999).
- 15\*. V.Yu.Davydov, V.V.Mamutin, V.A.Vekshin, V.V.Emtsev, I.N.Goncharuk, A.N.Smirnov, A.D.Petrikov, and S.V.Ivanov. Experimental and theoretical studies of phonons in hexagonal InN. *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 3297-3299 (1999).
- 16\*. V.V.Mamutin, A.A.Toropov, N.F.Kartenko, S.V.Ivanov, A.Wagner, and B.Monemar. MBE GaN grown on (101)  $\text{NdGaO}_3$  substrates. *Material Science and Engineering, B*, **59**,56-59 (1999).

- 17\*. V.N.Jmerik, V.V.Mamutin, V.A.Vekshin, S.V.Ivanov, P.S.Kop'ev. Coaxial RF-magnetron activator for GaN MBE growth. *Material Science and Engineering, B*, **59**, 60-64 (1999).
- 18\*. V.Yu.Davydov, A.A.Klochikhin, V.V.Mamutin, M.V.Smirnov, V.V.Emtsev, T.Inushima. Phonons in Hexagonal InN. *Experiment and theory. Phys. Stat. Sol.(b)*, **216**, 779-783 (1999).
- 19\*. V.V.Mamutin, V.A.Vekshin, V.V.Ratnikov, A.A.Toropov, A.A.Sitnikova, S.V.Ivanov, T.V.Shubina, M.Karlsteen, U.Sodervall, M.Willander, G.R.Pozina, J.P.Bergman, B.Monemar. Optical properties of AlInN interface layer spontaneously formed in hexagonal InN/sapphire interfaces. *Phys.Stat.Sol.(b)*, **216**, 205-209 (1999).
- 20\*. V.V.Mamutin, V.A.Vekshin, V.Yu.Davydov, V.V.Ratnikov, T.V.Shubina, S.V.Ivanov, P.S.Kop'ev, M.Karlsteen, U.Soderwall, and M.Willander. MBE growth of hexagonal InN films on sapphire with different initial growth stages. *Phys. Stat. Sol. (a)*, **176**, 247-252 (1999).
- 21\*. V.V.Mamutin, V.A.Vekshin, V.Yu.Davydov, V.V.Ratnikov, Yu.Kudriavtsev, B.Ya.Ber, V.V.Emtsev, and S.V.Ivanov. Mg-doped hexagonal InN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films grown by MBE. *Phys.Stat.Sol.(a)*, **176**, 373-378 (1999).
- 22\*. В.В.Мамутин. Выращивание нитевидных и пластинчатых кристаллов A<sup>3</sup>N МПЭ с участием жидкой фазы. *Письма в ЖТФ*, **25**, 55-59 (1999).
- 23\*. V.V.Mamutin, T.V.Shubina, V.A.Vekshin, V.V.Ratnikov, A.A.Toropov, S.V.Ivanov, M.Karsteen, U.Sodervall, M.Willander. Hexagonal InN/sapphire heterostructures: interplay of interface and layer properties. *Appl. Surface Science*, **166**, 87-91, 2000. (Proc.of 7-th Int. Conf. on Formation of Semicond. Interfaces, Goteborg, Sweden,1999).
- 24\*. G.Pozina, V.V.Mamutin,V.A.Vekshin,S.V.Ivanov,N.A.Cherkashin, J.P.Bergman, and B.Monemar. Optical Properties of Self-Organized GaN Nanostructures Grown by Plasma-Assisted MBE. *Proc. Int. Workshop on Nitride Semiconductors (IWN-2000)*, Inst. of Pure and Appl. Phys.(Japan), IPAP Conf.Ser. **1**, 409-412 (2000).
- 25\*. V.V.Mamutin, V.A.Vekshin, V.N.Jmerik, V.V.Ratnikov, V.Yu.Davydov, N.A.Cherkashin, S.V.Ivanov, G.Pozina, J.P.Bergman, and B.Monemar. Growth of Self-Organized GaN

Nanostructures on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) by RF MBE. Proc. Int. Workshop on Nitride Semiconductors (IWN-2000), Inst. of Pure and Appl. Phys.(Japan), IPAP Conf. Ser. **1**, 413-416 (2000).

26\*. T.Inushima, V.V.Mamutin, V.A.Vekshin, S.V.Ivanov, T.Sakon, M.Motokawa, S.Ohoya. Physical properties of InN with the band gap energy of 1.1 eV. J. Cryst. Growth, **227/228**, 481-485, 2001. (Proc.of XI-th Intern. Confer. on MBE, Beijing, China, September 11-15, 2000).

27\*. V.V.Mamutin, N.A.Cherkashin, V.A.Vekshin, V.N.Jmerik, S.V.Ivanov. Transmission Electron Microscopy of GaN Columnar Nanostructures Grown by MBE. Phys.Solid State, **43**, 151-156 (2001).

28\*. V.V.Ratnikov, V.V.Mamutin, V.A.Vekshin, S.V.Ivanov. X-ray Diffractometric study of the Influence of a buffer layer on the microstructure for MBE-InN layers of different thicknesses. Phys. Solid. State, **43**, 949-954, (2001).

29\*. В.А.Одноблюдов, А.Ю.Егоров, Н.В.Крыжановская, А.Г.Гладышев, В.В.Мамутин, А.Ф.Цацуньников, В.М.Устинов. Фотолюминесценция с длиной волны 1.55 мкм при температуре 300 К из структур с квантовыми точками InAs/InGaAsN на подложках GaAs. Письма в ЖТФ, **28**, 82-87 (2002).

30\*. А.Ю.Егоров, В.А.Одноблюдов, Н.В.Крыжановская, В.В.Мамутин, В.М.Устинов. Взаимное расположение краев энергетических зон в гетероструктурах GaAs/GaAsN/InGaAsN. ФТП, **36**, 1355-1359 (2002).

31\*. A.Yu.Egorov, V.A.Odnobludov, V.V.Mamutin, A.E.Zhukov, A.F.Tsatsul'nikov, N.V.Kryzhanovskaya, V.M.Ustinov, Y.G.Hong, C.W.Tu. Valence band structure of GaAsN compounds in GaAs/GaAsN/InGaAs heterostructures. J. Cryst. Growth, **251**, 417 - 421 (2003).

32\*. В.А.Одноблюдов, А.Ю.Егоров, А.Р.Ковш, В.В.Мамутин, Е.В.Никитина, Ю.М.Шерняков, М.В.Максимов, В.М.Устинов. Длинноволновая лазерная генерация в структурах на основе квантовых ям InGaAs(N) на подложках GaAs. Письма в ЖТФ, **29**, 77-81 (2003).

- 33\*. V.M.Mikoushkin, V.V.Mamutin, S.E.Sysoev, V.V.Shnitov, Yu.S.Gordeev. Ion beam fabrication of metal/insulator/HT-superconductor nanostructures for field-effect transistor. *Microelectronic Engineering*, **69**, 480-484 (2003).
- 34\*. В.М.Устинов, А.Ю.Егоров, А.Р.Ковш, В.А.Одноблюдов, В.В.Мамутин, Д.А.Лившиц, Н.В.Крыжановская, Е.С.Семенова, Е.В.Никитина, Ю.М.Шерняков, М.В.Максимов. Низкопороговые лазеры на основе InGaAsN для ВОЛС. *Известия АН, Серия Физическая*, **68**, 15-17 (2004).
- 35\*. И.П.Сошников, Н.В.Крыжановская, Н.Н.Леденцов, А.Ю.Егоров, В.В.Мамутин, В.А.Одноблюдов, В.М.Устинов, О.М.Горбенко, H.Kirsme, W.Neumann, D.Bimberg. Структурные и оптические свойства гетероструктур с квантовыми точками InAs в квантовой яме InGaAsN, выращенных методом МПЭ. *ФТП*, **38**, 354-357 (2004).
- 36\*. N.V.Kryzhanovskaya, A.Yu.Egorov, V.V.Mamutin, N.K.Polyakov, A.F.Tsatsul'nikov, Yu.G.Musikhin, A.R.Kovsh, N.N.Ledentsov, V.M.Ustinov, and D.Bimberg. Properties of InGaAsN heterostructure emitting at 1.3–1.55  $\mu$ . *Semicond. Sci. Technol.*, **20**, 961-965, (2005).
- 37\*. Н.В.Крыжановская, А.Ю.Егоров, В.В.Мамутин, Н.К.Поляков, А.Ф.Цацульников, А.Р.Ковш, Н.Н.Леденцов, В.М.Устинов, D.Bimberg. Оптические свойства гетероструктур с квантово - размерными слоями InGaAsN на подложках GaAs, излучающих в области 1.3-1.55 мкм. *ФТП*, **39**, 735-740 (2005).
- 38\*. V.V.Mamutin, O.V.Bondarenko, A.Yu.Egorov, N.V.Kryzhanovskaya, Yu.M.Shernyakov, V.M.Ustinov. Lasing properties of strain-compensated InAs/ InGaAsN/ GaAsN heterostructures in 1.3-1.55 mkm spectral range. *Tech.Phys.Lett.*, **32**, 229-231(2006).(*ПЖТФ*, **32**, 89-94 (2006)).
- 39\*. В.В.Мамутин, О.В.Бондаренко, А.П.Васильев, А.Г.Гладышев, А.Ю.Егоров, Н.В.Крыжановская, В.С.Михрин, В.М.Устинов, Исследование оптических свойств сверхрешеток InAs/InGaAsN/GaAsN с компенсацией напряжений.*ПЖТФ*, **33**, 53-60 (2007).

- 40\*. В.В.Мамутин, А.Ю.Егоров, Н.В.Крыжановская, А.М.Надточий, А.С.Паюсов. Влияние дизайна напряженно-компенсированных сверхрешеток InAs/ InGaAsN/ GaAsN на их оптические свойства. Письма в ЖТФ, **34**, 24-31 (2008).
- 41\*. В.В.Мамутин, А.Ю.Егоров, Н.В.Крыжановская, В.С.Михрин, А.М.Надточий, Е.В.Пирогов. Методы управления длиной волны излучения в гетероструктурах InAs/GaAsN/InGaAsN на подложках GaAs. ФТП, **42**, 823-829 (2008).
- 42\*. V.V.Mamutin, A.Yu.Egorov, N.V.Kryzhanovskaya. MBE growth method of wavelength control for InAs/(In)GaAsN/GaAs heterostructures. Nanotechnology, **19**, 445715 - 20 (2008).
- 43\*. В.В.Мамутин. Улучшение излучательных характеристик в структурах со сверхрешетками InAs/GaAsN/ InGaAsN. Письма в ЖТФ, **35**, 81-88 (2009).
- 44\*. В.В.Мамутин, В.М.Устинов, J.Boettcher and H.Kuenzel. Получение квантовых каскадных лазеров с длиной волны 5 мкм молекулярно- пучковой эпитаксией. Письма в ЖТФ, **36**, 34-41 (2010).
- 45\*. В.В.Мамутин, В.М.Устинов, J.Boettcher and H.Kuenzel. Получение молекулярно-пучковой эпитаксией и характеристика квантовых каскадных лазеров на длину волны 5 мкм. ФТП, **44**, 995-1001 (2010).

## **2) Конференции, совещания, симпозиумы [К].**

1. V.V.Mamutin, N.N.Ledentsov, N.F.Kartenko, S.I.Goloshapov, M.V.Maksimov and P.S.Kop'ev. In situ low temperature MBE growth of DyBaCuO high temperature superconducting thin films. Proc.7-th EURO MBE Workshop, Italy, L4, 7-10 March, 1993.
2. V.V.Mamutin, N.F.Kartenko, S.I.Goloshapov, P.S.Kop'ev. Low temperature MBE growth and growth mechanism of DyBaCuO HT superconducting (HTSC) films. Proc. of 8-th Int.Conf.on MBE, B10-22, p.313, Japan,1994.
3. V.V.Mamutin, A.A.Toropov, N.F.Kartenko, S.V.Ivanov, A.Wagner, P.Bergman, and B.Monemar. MBE GaN Grown on (101) NdGaO<sub>3</sub> Substrates. Oral Presentation, Proc.of Euro-MRS'98 Spring Conf., Strasbourg, France, 16-19 June, 1998.

4. V.V.Mamutin, V.N.Jmerik, V.A.Vekshin, V.V.Ratnikov, S.V.Ivanov, P.S.Kop'ev, M.Sudervall, and M.Willander. Plasma-Assisted MBE Growth of GaN and InGaN on Different Substrates. Abstr. of 10-th Intern. Conf. on MBE, p.188, Cannes, France, 1998.
5. V.V.Mamutin, V.A.Vekshin, V.Yu.Davydov, V.V.Ratnikov, T.V.Shubina, V.V.Emtsev, S.V.Ivanov, and P.S.Kop'ev. MBE growth of hexagonal InN films on sapphire with different initial growth stages. 3-rd Intern. Conf. on Nitride Semicond. (ICNS-3), Abstracts, Mo-P012, Montpellier, France, July 4-9, 1999.
6. G.Pozina, J.P.Bergman, B.Monemar, V.V.Mamutin, V.A.Vekshin, S.V.Ivanov. Optical and structural characterization of Ga(In)N three-dimensional nanostructures grown by plasma-assisted MBE. 3-rd Int. Conf. on Nitride Semic., Abstr., Tu-P033, Montpellier, France, July 4-9, 1999.
7. V.V.Mamutin, T.V.Shubina, V.A.Vekshin, V.V.Ratnikov, A.A.Toropov, S.V.Ivanov, M.Karlsteen, U.Sodervall, M.Villander. Hexagonal InN/Sapphire Heterostructure: Interplay of Interface and Layer Properties. Abstr. of 7-th Int. Conf. on the Formation of Semiconductor Interfaces (ICFSI-7), p.151, Geteborg, Sweden, June 21-25, 1999.
8. T.Inushima, V.V.Mamutin, V.A.Vekshin, T.Kumazava, and S.Ohoya. Physical Properties of InN with the band gap energy of 1.1 eV. Abstr. of XI-th Int. Conf. on MBE, p.454-455, September 11-15, Beijing, China, 2000.
9. G.Pozina, V.V.Mamutin, V.A.Vekshin, S.V.Ivanov, N.A.Cherkashin, J.P.Bergman, and B.Monemar. Optical Properties of Self-Organized GaN Nanostructures Grown by PA MBE. Abstr. of Int. Workshop on Nitride Semiconductors (IWN-2000), p.194, September 24-27, Nagoya, Japan, 2000.
10. V.V.Mamutin, V.A.Vekshin, V.N.Jmerik, V.V.Ratnikov, N.A.Cherkashin, S.V.Ivanov, G.Pozina, J.P.Bergman, and B.Monemar. Growth of Self-Organized GaN Nanostructures on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) by RF MBE. Abstr. of Int. Workshop on Nitride Semiconductors (IWN-2000), p.195, September 24-27, Nagoya, Japan, 2000.

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

### **3) Патенты [П].**

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