На правах рукописи

НЕЧАЕВ Дмитрий Валерьевич

ПЛАЗМЕННО-АКТИВИРОВАННАЯ МОЛЕКУЛЯРНО-ПУЧКОВАЯ ЭПИТАКСИЯ ГЕТЕРОСТРУКТУР (Al,Ga)N/c-Al₂O₃ ДЛЯ ОПТОЭЛЕКТРОННЫХ ПРИБОРОВ СРЕДНЕГО УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ДИАПАЗОНА (λ <300 нм)

специальность: 01.04.10 — физика полупроводников

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург, 2020

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

> Научный руководитель доктор физ.-мат. наук, вед. науч. сотрудник, ФТИ им. А.Ф. Иоффе Жмерик Валентин Николаевич

Официальные оппоненты:

доктор тех. наук, АО «НИИ "Полюс" им. М.Ф. Стельмаха» Мармалюк Александр Анатольевич

кандидат физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник, ФТИ им. А.Ф. Иоффе Сутурин Сергей Михайлович

Ведущая организация:

Институт физики микроструктур РАН

Защита состоится 2020 г. в часов на заседании диссертационного совета ФТИ 34.01.02 при Физико-Техническом институте им. А.Ф. Иоффе РАН по адресу: 194021, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д.26.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Физико-Технического института им. А.Ф. Иоффе РАН.

Автореферат разослан 2020 г.

Ученый секретарь диссертационного совета, доктор физ.-мат. наук

Л.М. Сорокин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

В течение последнего десятилетия во всем мире активно ведутся разработки нового класса полупроводниковых приборов ультрафиолетовой (УФ)-оптоэлектроники, работающих в диапазоне длин волн λ= 210-360 нм, на основе широкозонных соединений AlGaN. Высоко-VΦ эффективные. компактные светодиоды успешно заменяют традиционные ртуть-содержащие ламповые источники в системах фотонной дезинфекции воды и воздуха, приборах оптико-спектроскопического экспресс-анализа различных веществ. Эти приборы используются в медицине для диагностики и фототерапии различных заболеваний. В области специальных применений крайне востребованы солнечно-слепые УФфотоприемники для обнаружения различных источников УФ-излучения, развития систем помехозащищенной непрямой УФ-оптической связи.

Однако, параметры УФ светодиодов уступают аналогичным параметрам приборов видимого диапазона. Так, максимальные значения выходной оптической мощности (внешней квантовой эффективности) оставляют всего лишь 150 мВт (4.5%) и 75 мВт (~5.5%) для УФ светодиодов с λ =260-275 нм, выращенных на объемных подложках AlN и *c*-Al₂O₃ соответственно [1,2]. Ситуация с УФ лазерными диодами обстоит еще хуже. В 2016г. был продемонстрирован диод на λ = 336 нм с мощностью 3 мВт [3], а в 2019г. группе под руководством Н. Атапо удалось снизить длину волны излучения до 271.8 нм [4]. Эти лазерные диоды были получены лишь при использовании низкодефектных GaN и AlN объемных подложек, которые до сих пор остаются экономически нерентабельными.

Для структур с оптической накачкой пороговые плотности мощности лазерной генерации были последовательно снижены с уровня > 1 MBт/см² до ~3-7 кВт/см² за счет оптимизации их дизайна, а также снижения плотностей прорастающих дислокаций (ПД) с уровня ~10¹⁰см⁻² до <10⁴см⁻² при переходе от гетероструктур (ΓC) на коммерчески доступном сапфире к аналогичным структурам на объемных подложках [5]. Это объясняется эффективности квантовой структур повышением при снижении плотностей ПД, являющихся центрами безызлучательной рекомбинации. Кроме того, ПД увеличивают токи утечки в *p-n* диодных ГС. Другой, еще более существенной проблемой этих ГС являются возрастающая сложность *p*-легирования слоев $Al_xGa_{1-x}N$ с увеличением молярной доли Al (х>0.4). При этом повышается энергия активации акцепторов Мg, что легированию, требует развития новых подходов к таких как поляризационное легирование И модулированное легирование в короткопериодных сверхрешетках AlGaN/GaN [6,7].

Плазменно-активированная молекулярно-пучковая эпитаксия (IIA МПЭ) относится к базовым технологиям эпитаксиального роста низкоразмерных ΓС на основе AlGaN. По сравнению с высокотемпературными газофазными технологиями ПА МПЭ наряду с высоковакуумными условиями роста В безводородной атмосфере позволяет формировать сверхрезкие гетерограницы (<1 монослоя (МС)) в структурах с квантовыми ямами (КЯ) благодаря низким температурам эпитаксиального роста (<800°C) и возможностям сверхбыстрого (<0.5 с) управления молекулярными потоками. Используемые в ПА МПЭ современные плазменные источники химически активного азота вместе с возможностью контроля скоростей уровне роста на 0.01 MC/c обеспечивают скорости роста ~1 МС/с, что позволяет выращивать буферные AlN слои толщиной несколько микрон на гетероподложках.

Целью работы являлось исследование физико-химических процессов эпитаксиального роста ПА МПЭ, дефектообразования и легирования слоев в системе (Al,Ga)N. Для этого решались следующие основные задачи:

- 1. Разработка алгоритмов статистического анализа картин дифракции отраженных быстрых электронов (ДОБЭ) и многолучевых измерений кривизны подложки для контроля роста ГС.
- Исследование кинетики ПА МПЭ соединений Al_xGa_{1-x}N и развитие импульсных методов для обеспечения атомарно-гладкой (с шероховатостью <1 нм) и свободной от капель морфологии поверхности слоев.
- 3. Развитие импульсных методов роста зародышевых слоев AlN/*c*-Al₂O₃ с минимальной начальной плотностью ПД.
- 4. Исследование процессов распространения ПД в буферных слоях AlN и развитие методов их фильтрации.
- 5. Развитие технологии поляризационного (градиентного) *р*-легирования слоев Al_xGa_{1-x}N:Mg с высоким содержанием Al (x > 0.4).
- 6. Развитие метода формирования КЯ Al_xGa_{1-x}N/Al_yGa_{1-y}N (*x*=0.4-0.7, *y*=0.5-0.9) с высокой эффективностью излучательной рекомбинации.
- Демонстрация возможностей ПА МПЭ в изготовлении различных ГС для УФ-фотоприемников, а также источников спонтанного и стимулированного УФ излучения с λ<300 нм.

Научная новизна полученных результатов:

- 1. Изучена кинетика ПАМПЭ слоев AlGaN металлв сильно обогащенных условиях. Выявлены преимущества температурномодулированной получения атомарно-гладких эпитаксии для однородных слоев AlGaN.
- 2. Выполнены сравнительные исследования ПА МПЭ различных зародышевых слоев AlN/c-Al₂O₃. Продемонстрировано преимущество

эпитаксии с повышенной миграцией адатомов (ЭПМА), обеспечивающей наименьшую генерацию ПД.

- Обнаружено взаимодействие металлического Al с подложкой *c*-Al₂O₃ при росте AlN зародышевых слоев методом ЭПМА, что приводит к нарушению планарности интерфейса AlN/*c*-Al₂O₃.
- 4. Разработаны методы фильтрации ПД до уровня 3·10⁹см⁻² в буферных слоях AlN/*c*-Al₂O₃ толщиной до 2 мкм при введении множественных (до 6) сверхтонких (3 4 нм) трехмерных слоев GaN.
- 5. Развиты возможности ДОБЭ и оптических измерений кривизны подложки при росте AlN/c-Al₂O₃ темплейтов с множественными ультратонкими вставками GaN, что позволило контролировать упругие растягивающие напряжения в буферных слоях AlN.
- 6. Разработан метод поляризационного легирования слоев p-Al_xGa_{1-x}N (x > 0.45) при росте методом ПА МПЭ УФ p-*i*-n фото- и светодиодов.
- Продемонстрированы возможности субмонослойной дискретной эпитаксии по формированию монослойных КЯ AlGaN для получения стимулированного УФ излучения с λ=250-300 нм и минимальной пороговой мощностью оптической накачки ~150 кВт·см⁻².

Практическая значимость работы:

- 1. Разработан комплекс аппаратных и программных средств на основе метода ДОБЭ с учетом большого объема информации для прецизионного *in situ* контроля *a*-постоянной решетки растущей ГС.
- Продемонстрированы солнечно-слепые фотокатоды и *p-i-n* фотодиод с поляризационным легированием, обладающие максимальными значениями фоточувствительности 27-16 и 35 мА·Вт⁻¹ на λ ~ 226-280 нм и 280 нм соответственно.
- 3. Продемонстрирован образец светодиода на основе $Al_{0.4}Ga_{0.6}N/Al_{0.7}Ga_{0.3}N$, обладающий одиночным пиком электролюминесценции на $\lambda = 270-275$ нм.
- Разработан мощный источник спонтанного УФ-излучения на λ = 235 нм с электронно-лучевой накачкой, импульсная (постоянная) выходная оптическая мощность которого составила 150 (28) мВт при эффективности возбуждения 0.75 (0.41)% соответственно.
- 5. Продемонстрировано оптически возбуждаемое стимулированное излучение в диапазоне $\lambda = 258-290$ нм с пороговой плотностью накачки от 480 до 150 кВт·см⁻² ($\lambda = 289$ нм). Этот результат получен для ГС Al_yGa_{1-y}N (y > 0.6) с КЯ Al_xGa_{1-x}N (0.5 < x < 0.7), выращенных методом ПА МПЭ на низкодефектных буферных слоях AlN/*c*-Al₂O₃. Пороговые характеристики являются одними из минимальных, полученных на гетероподложках любой эпитаксиальной технологией.

Продемонстрированные УФ фотоприемные и светоизлучающие приборы свидетельствуют о применимости ПА МПЭ для получения ГС на основе AlGaN и дальнейшей разработки промышленных технологий создания элементной базы УФ фотоники.

Положения, выносимые на защиту.

- Атомарно-гладкие слои тройных соединений Al_xGa_{1-x}N (x=0.4 0.8) со средней шероховатостью 0.4 нм на площади 2×2 мкм² могут быть получены без образования металлической капельной фазы с помощью импульсной температурно-модулированной эпитаксии, описываемой феноменологической моделью на основе уравнений баланса ростовых и десорбирующих потоков с учетом температурной зависимости последних, в технологии плазменно-активированной молекулярнопучковой эпитаксии.
- 2. Снижение полной плотности прорастающих дислокаций с ~10¹¹ см⁻² до уровня ~3·10⁹ см⁻² в буферном слое AlN(0001) толщиной до 2 мкм на *с*-сапфире достигается на всех стадиях плазменно-активированной молекулярно-пучковой эпитаксии. Во время роста зародышевых слоев снижение плотности дислокаций возможно за счет применения высокотемпературной (780-800°С) эпитаксии с повышенной миграцией адатомов; на стадии роста буферных слоев AlN фильтрация прорастающих дислокаций может быть достигнута за счет введения нескольких (до шести) сверхтонких (3-4 нм) релаксированных слоев GaN с трехмерной морфологией, которые способствуют усилению взаимодействия прорастающих дислокация в плоскости вставок GaN.
- 3. Метод субмонослойной дискретной эпитаксии позволяет формировать гетероструктуры с квантовыми ямами $Al_xGa_{1-x}N/Al_yGa_{1-y}N$ с номинальной толщиной квантовых ям от 3 до 1.2 нм и содержанием Al в них x=0.4-0.8 (при y-x=0.1-0.5), которые демонстрируют эффективность излучательной рекомбинации не менее 70% в диапазоне длин волн от 250 до 300 нм, достигаемую за счет спонтанного образования в субмонослойных вставках квантовых дисков GaN толщиной порядка 1 монослоя, обеспечивающих эффективную локализацию неравновесных носителей заряда в когерентных областях с сильно подавленным эффектом Штарка.
- 4. Достижение *p*-типа проводимости с концентрацией дырок порядка $\sim 10^{18}$ см⁻³ в слоях Al_xGa_{1-x}N:Mg(0001) с высоким содержанием Al (x > 0.45) возможно при плазменно-активированной молекулярнопучковой эпитаксии с помощью поляризационного легирования слоев с минимальным градиентом состава по Al в направлении его роста (0001) ∇x = -0.005 нм⁻¹. Изменение состава осуществляется посредством

изменения соотношения потоков алюминия и активированного азота за счет роста в металл(Ga)-обогащенных условиях.

Апробация работы:

Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на российских и международных конференциях и симпозиумах: 8, 9, 10, 11 Всероссийской конференции Нитриды галлия, индия и алюминия: структуры и приборы (СПб. 2011, М. 2013, СПб. 2015, М. 2017); 17, 18 Международной конференции по молекулярно-пучковой эпитаксии (Япония 2012, США 2014); 12 Международной конференции по нитридным полупроводникам (Франция, 2017); 18 Международном симпозиуме «Нанофизика и наноэлектроника» (Ниж. Новгород 2014); 11 Российской конференции по физике полупроводников (СПб, 2013); 17 Международной конференции по росту кристаллов и эпитаксии (Польша 2013); 17, 19 Европейской конференции по молекулярно пучковой эпитаксии (Финляндия 2013, СПб. 2017); 4 Международном симпозиуме по росту АЗ-нитридов (СПб. 2012); Международной зимней школе по физике полупроводников (Зеленогорск 2011); Конференции по физике и астрономии для молодых ученых Санкт-Петербурга и Северо-Запада "ФизикА.СПб" (СПБ 2010, 2017); Осеннем собрании европейского общества исследования материалов (Польша, 2017); 19 Всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике (СПб. 2017).

Публикации

По результатам исследований, составляющих содержание диссертации, опубликовано 12 печатных работ в рецензируемых журналах. Их список представлен в Заключении.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения. Содержит 118 страниц, 65 рисунка, 2 таблицы, список литературы из 153 наименований.

Основное содержание работы

Во **введении** обоснована актуальность разрабатываемой технологии, сформулирована цель и кратко изложены основные задачи, а также отражена научная новизна результатов и практическая значимость работы. В конце приводятся положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена литературному обзору особенностей роста нитридных ГС в технологии ПА МПЭ. Уделено внимание кинетике роста бинарных (AlN,GaN) и тройных соединений (AlGaN): влияние температуры роста (до 800°С) и соотношения ростовых потоков, варьируемых в широких диапазонах (от 1 до 2.5), на формирование кластеров металла на ростовой поверхности. Рассматриваются механизмы генерации различного знака напряжений в ГС (Al,Ga)N/*c*-Al₂O₃. С целью минимизации плотностей ПД, являющихся центрами безызлучательной рекомбинации, в данной главе рассматриваются механизмы их зарождения и принципы их дальнейшей фильтрации. Далее приводится краткий обзор развития различных приборов УФ-оптоэлектроники на основе III-N: фотокатодов. p-i-n фотодиодов. светодиодов, эмиттеров мощного спонтанного излучения с электронной накачкой и оптически накачиваемых лазерных ГС.

Во второй главе описываются основные узлы установки ПА МПЭ, а также применяемые диагностические методики. Основное внимание уделяется развитию метода ДОБЭ для количественной оценки апостоянной решетки по измерениям расстояния между рефлексами L ~1/a. Следует отметить, что относительно немного групп [8] используют этот метод, что, по-видимому, связано с методологическими проблемами обработки больших массивов данных. Для решения этого в ходе диссертационной работы развиты оригинальные были алгоритмы статистического анализа картин ДОБЭ [А1], состоящие из этапов оцифровки. шумополавления, нахожления областей анализируемых рефлексов и положения их центров. Последнее является усредненным значением всех положений максимумов на каждой линии сечения путем аппроксимацией их функцией Гаусса (см. рисунок 1) по итерационному алгоритму Левенберга-Марквардта.



Рисунок 1 – Иллюстрация работа алгоритма анализа рефлексов ДОБЭ.

Далее в алгоритме рассчитываются изменения *а*-постоянной решетки относительно нижележащего слоя (L_{sub} - величина, ему соответствующая) по формуле *sigma*=(L_{sub} - L)/L, где L – текущее значении расстояния между рефлексами. Разработанные алгоритмы показали свою эффективность как в случае сильно-рассогласованных систем InN/GaN (~11%), так и для кристаллографического рассогласования ~1%, рассматриваемых в Главе 4.

Третья глава диссертации посвящена развитию импульсных методик роста атомарно-гладких слоев AlGaN в условиях сильного Ga-обогащения. В §3.1 рассматривается кинетика адсорбции и десорбции атомов Ga. Было определено, что на морфологию слоев AlGaN существенное влияние оказывает уравнение баланса $F^{\text{III}} - F^{\text{N*}} - F^{\text{Ga}}_{\text{des}}(T_{\text{S}}) = N$, где F^{III} , $F^{\text{N*}}$ - потоки атомов III-группы и активированного азота, соответственно, $F^{\text{Ga}}_{\text{des}}(T_{\text{S}})$ – поток десорбирующих атомов Ga с поверхности на температуре T_S. При N < 0 наблюдается трехмерная (3D) морфология, в то время как при N > 0на поверхности формируются несколько адсорбционных монослоев Ga, приводящих к двумерному (2D) механизму роста, а также кластеры Ga. Основные процессы представлены на модели роста рисунка 2а. Поскольку (N=0) на практике труднодостижимы, идеальные условия то в диссертационной работе развиваются импульсные методы эпитаксии роста атомарно-гладких и бескапельных слоев, для которых необходим прецизионный контроль потока десорбции $F_{des}^{Ga}(T_s)$. Он может быть осуществлен при использовании как стандартной системы лазерной рефлектометрии [А2], так и обнаруженной в ходе экспериментов аналогичной чувствительности к кластерам металла показаний ИК-



Рисунок 2 – Модель роста слоев III-N в условиях обогащения по металлу (а). Экспериментальные зависимости потоков десорбции $F_{des}^{Ga}(T_S)$ и $F_{des}^{Al}(T_S)$ (б).

Примечание – кривые 1-3 соответствует данным $F^{Ga}_{des}(T_S)$ работ [9-11], кривая 4 – эквивалентному давлению $F^{Al}_{des}(T_S)$ [10].

пирометра. Благодаря последнему была экспериментально построена зависимость $F^{Ga}_{des}(T_S)$ (см. рисунок 2б) и рассчитана энергия активации -2.72 эВ, близкая к данными работы [9]. Кроме того, также была определена зависимость $F^{Al}_{des}(T_S)$ и энергия активации в -3.3 эВ, что хорошо согласуется с равновесным давлением паров Al [10].

В подглаве §3.2 на основе уравнения баланса рассмотрены две импульсные методики роста тройных соединений AlGaN: металлмодулированная и температурно-модулированная эпитаксии, которые отличаются в принципе удаления с поверхности кластеров Ga. Первая методика, успешно применяемая для роста бинарных соединений, показала свою полную неэффективность. Во время азотной экспозиции формировались толстые слои GaN, приводящие к последующему растрескиванию ГС [А3]. Было продемонстрировано преимущество второй методики, где удаление кластеров металла осуществлялось с помощью только температурной десорбции. Поскольку процесс зависит от $T_{\rm S}$, то для его ускорения температура подложки может быть повышена практически мгновенно на Δ=30°C за счет закрытия основной заслонки подложки и переотражении от нее лучевой энергии, что позволяет уменьшить времена термического отжига в 2-3 раза. На рисунке За,б приводятся изображения полученной ГС $Al_{0.6}Ga_{0.4}N/AlN/c-Al_2O_3$ в поперечном срезе с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ), а также изображение атомносиловой микроскопии (ACM) верхнего слоя AIN с шероховатостью 0.7 нм на 1×1 мкм², иллюстрирующей типичный ступенчато-слоевой механизм роста. Развитая температурно-модулированной эпитаксия для 500 нм слоя $Al_{0.6}Ga_{0.4}N$, выращенного при $F^{III}/F^{N*}=2.5$ на $T_S=700^{\circ}C$, привела к формированию гладкой морфологии с rms=0.4 нм на площади 2×2 мкм² с отсутствием кластеров металла на поверхности (см. рисунок 3в).



Рисунок 3 – РЭМ изображения ГС $Al_{0.6}Ga_{0.4}N/AlN/c-Al_2O_3$ (a), а также ACM изображения слоев AlN (б) и $Al_{0.6}Ga_{0.4}N$ (в).

Четвертая глава посвящена развитию методов подавления генерации ПД и их фильтрации в буферных слоях AlN. В подглаве §4.1 приведено краткое описание экспериментов и ростовых методов, а также метода рентгено-дифракционного анализа (РДА) для оценки плотностей ПД [12].

На начальных этапах (§4.2) исследовались процессы нуклеации зародышевых слоев (3С) AlN толщиной до 70 нм с применением, как стандартных (непрерывных) режимов роста на различных температурах, так и импульсного высокотемпературного метода ЭМПА с номинальным циклическим осаждением Al от 3 до 30 MC. В результате была подтверждена «мозаичная» модель формирования вертикальных краевых ПД на межзеренных границах, что приводит к необходимости получения зародышевых зерен AlN с наибольшими латеральными размерами. Было обнаружено, что только метод ЭПМА обеспечивал крупнозернистую морфологию 3С AlN [A4] и наименьшую плотность генерации начальных ПД. В виду импульсного режима роста ЭПМА нарушалась планарность интерфейса AlN/*c*-Al₂O₃, причем с увеличение моминального осаждения Al в каждом цикле происходило увеличение шероховатости интерфейса [A5]. Для более высокотемпературных технологий роста ($T_{\rm S}$ >1000°C) этот феномен объяснен взаимодействием жидкого Al с поверхностью Al₂O через реакцию 4Al+Al₂O₃=3Al₂O с формированием летучего оксида Al₂O [13], что является необычным явлением для ПА МПЭ, где используются гораздо более низкие температуры ($T_{\rm S} \sim 800°$ C) роста.

§4.3 рассматривается генерация напряжений характер В И распространения ПД в относительно тонких буферных слоях AlN [A6]. В случае роста на низкотемпературном 3D (мелкозернистом) 3C была обнаружена генерация напряжений растяжения, в то время как образец с ЭПМА 3C демонстрировал напряжения сжатия, что полностью согласуется с теорией коалесценции зерен авторов Nix&Clemens [14]. На рисунке 4 приведены картины просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) с вектором дифракции g(0002), демонстрирующие генерацию огромной плотности винтовых ПД на интерфейсе с *c*-Al₂O₃ при использовании мелкозернистого ЗС, и их подавление в образце с ЭМПА ЗС. Аналогичная картина наблюдается и для генерации ПД с краевой компонентой вектора Бюргерса, в основном преобладающие в III-N ГС. Таким образом, среди всех тонких (<500 нм) буферных слоев AlN наилучшим структурным качеством как по ПЭМ, так и по РДА обладали образцы, полученные на высокотемпературном (крупнозернистом) ЭПМА 3C.

В §4.4 рассматриваются методы ограничения распространения ПД в буферных слоях AlN, основу которым дали исследования блокирующих вставок слоев SiN [15] и упруго-сжатых сверхрешеток AlN/Al_xGa_{1-x}N [16]. Последний метод привел к идее о введении упругих напряжений непосредственно в слои AlN с помощью множественных вставок GaN, в



Рисунок 4 – ПЭМ изображения буферных слоев AlN/c-Al₂O₃ с различными 3C, полученными с помощью стандартного низкотемпературного 3D роста (а) и методом высокотемпературной ЭПМА (б).

результате чего, ΠЛ отклонялись бы от направления (0001) c последующим их слиянием либо уничтожением. Наибольшая эффективность фильтрации ПД была обнаружена при использовании тонких 3-4 нм вставок GaN с 3D морфологией поверхности (§4.4.1), что объясняется несколькими причинами. Во-первых, остаточные напряжения сжатия в ультратонких слоях GaN приводят к наклону краевых ПД с вектором Бюргерса (b=1/3(-12-10)) [17]. Во-вторых, процесс релаксации этих напряжений может происходить через формирование сетки дислокаций несоответствия в базовой плоскости интерфейса GaN/AlN. Самые узкие ширины
о-кривых РДА были получены в 2 мкм буферном слое AIN с оптимизированными параметрами вставок (в кол-ве 6-ти) слоев GaN, выращенных при $T_{\rm S}$ =740°С и $F^{\rm Ga}/F^{\rm N*}$ ~0.8. Они составили 222 и 787 угл.сек. для ω(0002) и ω(10-15) рефлексов, которые при пересчете соответствуют плотностям ПД 1.5×10^8 и 3×10^9 см⁻², соответственно [A7]. В референсном образце без введения вставок плотность ПД была в несколько раз выше, что демонстрирует эффективность фильтрации ПД на вставках слоев GaN. Кроме того, на рисунке 5 приведены ПЭМ буферного изображения этого низкодефектного слоя AlN с дифракционными векторами g(0002) и g(01-10), а также его планарное изображение. Как видно, распространение ПД подавляется наиболее эффективно нижними вставками слоев GaN.

В некоторых образцах AIN с неоптимальными вставками слоев GaN наблюдалась пластическая релаксация напряжений через формирование трещин. Для обнаружения причины этого была применена методика



Рисунок 5 – ПЭМ изображения буферных слоев AlN с шестью вставками слоев GaN. (а,б) – изображения поперечного сечения слоя при ориентации вектора дифракции **g**(0002) и **g**(01-10) соответственно. (в) – планарное ПЭМ изображение поверхности этого слоя.

ДОБЭ, развитая во второй главе. Первые результаты по обработке картин ДОБЭ тестировались для случая сильно рассогласованной системы InN/GaN [A1]. Данные, полученные из картин ДОБЭ, свидетельствовали о практически мгновенной релаксации напряжений, что согласуется с теоретическими оценками критической толщины для этой ГС менее 1 МС [18]. В случае роста ΓС с меньшим рассогласованием ~1% ({GaN(4нм)/AlN(6нм)}₃₀/AlN) развитые алгоритмы обработки ДОБЭ также продемонстрировали свои преимущества в точном определении изменения а-постоянной решетки. Эти тестовые исследования подтвердили эффективность разработанной методики при росте бинарных и тройных соединений, имеющих различный знак и степень рассогласования, что позволило использовать ее для контроля а-постоянной решетки в случае введения в буферные слои AlN рассогласованных тонких слоев GaN.

Рисунок 6 демонстрирует различный характер поведения а-постоянной решетки во время роста буферных слоев AIN со вставками слоев GaN, выращенных в 2D и 3D режимах роста. В случае с 2D морфологией вставки GaN осуществлялся псевдоморфный их рост. Однако большее внимание в работе уделено образцам с 3D вставками GaN из-за более эффективной фильтрации ПД. В таких образцах наблюдалось резкое изменение *а*-постоянной решетки, достигая sigma = 2 %, что достаточно близко к значению полной релаксации напряжений (~2.4%) в слое GaN (см. рисунок бб). При последующем росте слоя AlN на таких вставках, как видно, происходит не полное возвращение к первоначальным значениям анапряжений постоянной решетки, что обуславливает генерацию растяжения. Основную роль в генерации растягивающих напряжений играет 1-ая вставка GaN.



Рисунок 6 – Измерения изменения *а*-постоянной решетки в буферных слоях AlN при введении слоев GaN с 2D (а) и 3D (б) морфологией.

Для сравнения был выращен буферный слой AlN без вставок, для которого с помощью многолучевого измерителя напряжений были обнаружены нулевые напряжения, как показано на рисунке 76, либо небольшие растягивающие напряжения, которые не превышали критические значения для пластической релаксации ГС (растрескивания).



Рисунок 7 – Графики измерения произведения напряжения на толщину во время роста буферных слоев AlN со вставками слоев GaN (а) и без (б).

Пятая глава посвящена УФ оптоэлектронным приборам, выращенным с помощью ПА МПЭ на разработанных низкодефектных буферных слоях $AlN/c-Al_2O_3$. В §5.1-5.2 рассматриваются различные дизайны фотоприемных ГС на основе AlGaN:Mg, в которых высокая концентрация свободных носителей заряда достигалась за счет использования метода поляризационного (градиентного) *p*-легирования.

Были разработаны электронно-оптические преобразователи на основе фотокатодов с отрицательным электронным сродством, работающие в солнечно-слепой области в диапазоне от 226 до 280 нм с максимумами чувствительности 27 и 16 мА/Вт, соответственно [А8]. Их спектры приведены на рисунке 8а. Падение чувствительности при наработке на отказ в течение 5000 ч не превышало 10 %. Для разработки диодных структур был развит метод поляризационного легирования, в котором для достижения дырочной проводимости на уровне ~10¹⁸ см⁻³ использовалось изменение состава с градиентом не менее |∇ x|=0.005 нм⁻¹ [A9]. Это максимальной привело изготовлению p-i-n фотодиода с к фоточувствительностью 35 мА/Вт на λ=281 нм при 0 В и 48 мА/Вт при обратном смещении -5 В (см. рисунок 8б).



Рисунок 8 – Спектры фоточувствительности фотокатодов, на вставке приведено распределение сигнала фотокатода с диаметром активной области 18 мм при его однородной засветке УФ-излучением (а). Спектры фоточувствительности *p-i-n* фотодиода при смещении 0 и -5 В (кривые *1* и 2 соответственно) (б).

В §5.3 рассматривается теоретическое моделирование КЯ AlGaN (оптимизация состава ям/барьеров и толщины КЯ) с целью достижения высокой квантовой эффективности для последующего их применения в УФ-светодиоде, работающего на длине волны менее 300 нм. Далее в §5.4 уделяется внимание методу субмонослойной дискретной эпитаксии (СДЭ) для изготовления КЯ AlGaN с любым требуемым содержанием Al в виде короткопериодных сверхрешеток {GaN/Al_yGa_{1-y}N} с чередующимися субмонослойными слоями. Если толщины этих слоев (GaN и Al_yGa_{1-y}N) меньше 1 МС и сопоставимы, то, в результате, формируется КЯ с квазинепрерывной внутренней структурой. Другой тип внутренней структуры КЯ реализуется в случае неравных номинальных толщин GaN ≤

1MC< AlGaN. В этом случае КЯ содержит несколько Ga-обогащенных (Al)GaN квантовых дисков толщиной 1-2 MC, встроенных в барьерные Al_vGa_{1-v}N [A2]. Такие Ga-обогащенные квантовые диски, сформированные в КЯ, играют существенную роль в локализации носителей, а также приводят к подавлению квантово-размерного эффекта Штарка [19]. В результате развития методов формирования низкодефектных буферных слоев AlN, теоретической оптимизации дизайна КЯ, а также импульсного метода СДЭ для их роста в подглаве §5.5 был получен тестовый образец УФ-светодиода с активной областью Al_{0.4}Ga_{0.6}N/Al_{0.7}Ga_{0.3}N, дизайн рисунке 9а [А10]. Этот УФ-светодиод которого приведен на демонстрирует отчетливый пик электро-люминесценции (ЭЛ) при измерении со стороны подложки, поскольку верхний *p*-слой GaN:Mg и Ni/Au существенно поглощают УФ-излучение. На рисунке 96 приведены спектры ЭЛ, измеренные при различных токах возбуждения для УФсветодиода наибольшей площадью р-контакта. Эти с спектры демонстрируют доминирование пика на длине волны 270-275 нм с полушириной порядка 30 нм. Второй пик излучения с существенно меньшей интенсивностью может быть обнаружен в спектрах на λ -305 нм, что связано с утечкой электронов через электрон-блокирующий слой с последующей их рекомбинацией в слоях p-AlGaN:Mg с пониженным содержанием АІ.



Рисунок 9 – Дизайн УФ-светодиода (a), а также спектры электролюминесценции при различных токах накачки (б).

В §5.6 рассматриваются структуры спонтанного УФ излучения. Так как на данный момент УФ светоизлучающие диоды не обеспечивают высокие мощности выходного излучения, то для решения этой проблемы было

необходимо разработать ГС с внешней электронной накачкой, что также позволило увеличить размеры активной области. В ходе работы было обнаружено, что в ГС на основе тройных соединений AlGaN [A11] проявлялись такие проблемы как: (i) сильный квантово-размерный эффект Штарка в 2D относительно толстых КЯ Al_xGa_{1-x}N, приводящий к красному сдвигу длины волны излучения и снижению квантовой эффективности; (ii) усиление ТМ-моды поляризационного излучения при составах КЯ от х > 0.25, что снижает эффективность вывода излучения через поверхность [А2]. Для решения этого в работе [А12] были исследованы оптические и структурных характеристики ГС на основе слоев GaN/AlN с толщиной КЯ GaN на уровне нескольких MC. Спектры катодолюминесценции (КЛ) этих ГС показали линейную зависимость длины волны излучения от толщины КЯ GaN. ГС с множественными (в кол-ве 360) КЯ GaN толщиной 1.5 МС продемонстрировала в импульсном режиме работы линейное увеличение мощности выходного излучения до 150 мВт при 1мА с эффективностью 0.75%, а также одиночный пик КЛ на $\lambda \sim 235-240$ нм, как показано на рисунке 10а. В непрерывном режиме работы мощность составляла 28 мВт эффективностью 0.41%. Таким образом, с было наглядно продемонстрированы преимущества использования бинарных ГС GaN/AlN по сравнению с ранее исследуемыми ГС на основе тройных AlGaN.



Рисунок 10 — Мощностная зависимость источника спонтанного УФ излучения с электронной накачкой. На вставках для этой ГС приведены данные HAADF STEM KЯ GaN с толщиной 1.5 MC, а также спектр КЛ (а). Нормализованные на максимум спектры стимулированного излучения ГС с КЯ $Al_xGa_{1-x}N$ (x=0.5 - 0.7), а также приведенные для них пороговые плотности мощности накачки (b).

В подглаве **§5.7** рассматриваются источники лазерного УФ излучения на основе оптически накачиваемых ГС AlGaN. Развитие методов роста

высококачественных зародышевых и буферных слоев AlN на подложках c-Al₂O₃, а также применение метода СДЭ для формирования KЯ AlGaN с высоким уровнем локализации носителей заряда в широком диапазоне изменения составов барьеров и КЯ позволило продемонстрировать оптически накачиваемые лазерные ГС, излучающие в спектральном диапазоне от 258 до 290 нм с пороговыми плотностями накачки 480-150 кВт/см² [A7], соответственно, как показано на рисунке 10b.

В заключении приводятся основные результаты работы:

- 1. Развиты алгоритмы анализа картин ДОБЭ, что позволяет *in situ* контролировать генерацию и релаксацию напряжений в бинарных и тройных соединениях (Al,Ga)N.
- 2. Исследованы кинетические процессы роста тройных соединений AlGaN в Ga-обогащенных условиях (F^{III}/F^{N*} = 1..2.5), а также построена модель роста, позволяющая аналитически разрабатывать импульсные методики роста атомарно-гладких слоев (Al,Ga)N без образования остаточной капельной фазы на поверхности.
- Температурно-модулированная эпитаксия является практически безальтернативной импульсной методикой получения атомарногладких слоев Al_xGa_{1-x}N с высоким содержанием Al (x > 0.4) и шероховатостью < 0.4 нм на площади 2×2 мкм².
- 4. Показано, что метод ЭПМА при росте 3C AlN существенно снижает начальную плотность ПД за счет увеличения латеральных размеров зародышевых зерен AlN, что приводит к снижению центров зарождения ПД на межзеренных границах.
- 5. При увеличении времени экспозиции Al при росте 3C AlN методом ЭПМА обнаружено нарушение планарности интерфейса AlN/c-Al₂O₃, что приводит к последующему блочному росту буферных слоев AlN.
- 6. Развит метод фильтрации ПД в буферных слоях AlN с помощью вставок сверхтонких слоев GaN, обладающих 3D морфологией поверхности. На них происходит отклонение ПД от вертикали [0001] с последующим замыканием петель ПД или их загибу в базовую плоскость вставок GaN(0001). В результате плотности винтовых и краевых ПД были снижены до значений 1.5·10⁸ и 3·10⁹ см⁻² соответственно в 2 мкм буферном слое AlN с 6-ю вставками 3D-GaN.
- 7. Обнаружено сильное влияние морфологии слоев ГС, в том числе стехиометрических условий роста вставок слоев GaN, на генерацию напряжений растяжения, обнаруженных с помощью *in situ* измерений *a*-постоянной решетки методом ДОБЭ.
- 8. Изготовлены фотокатоды на основе AlGaN:Mg с чувствительностью 27-16 мА/Вт на длинах волн λ=226-280 нм, соответственно.

- 9. Определен минимальный градиент состава по Al в эмиттерных слоях $Al_xGa_{1-x}N:Mg$ (x>0.45) в $|\nabla x| = 0.005 \text{ нм}^{-1}$, задание которого необходимо в поляризационном *p*-легировании для достижения дырочной концентрации ~10¹⁸ см⁻³.
- 10. Изготовлен *p-i-n* фотодиод с максимальной чувствительностью 35 мА/Вт при 0 В и 48 мА/Вт при -5 В с пиком чувствительности на λ=281 нм.
- Продемонстрирован тестовый образец светодиода с одиночным пиком электролюминесценции на λ = 270-275 нм.
- 12. Изготовлены УФ-эмиттеры с внешней электронной накачкой, обладающие мощным (150 мВт) спонтанным излучением на λ=235-240 нм и эффективностью 0.75%.
- Разработан дизайн активных областей УФ-приборов и получено стимулированное излучение в диапазоне длин волн от 258 до 290 нм с пороговой плотностью оптического возбуждения от 480 до 150 кВт/см² соответственно.

Основные результаты исследований опубликованы в работах:

[А1] Нечаев, Д.В. Контроль упругих напряжений в гетероструктурах III-N методом дифракции отраженных быстрых электронов в процессе молекулярно-пучковой эпитаксии / Д.В. Нечаев, В.Н. Жмерик, А.М. Мизеров, П.С. Копьев, С.В. Иванов. – Письма в журнал технической физики. – 2012. – Т.38, Вып.9. – С.96.

[A2] Jmerik V.N., Kinetics of Metal-Rich PA Molecular Beam Epitaxy of AlGaN Heterostructures for Mid-UV Photonics / V.N. Jmerik, D.V. Nechaev, S.V. Ivanov. – "Molecular Beam Epitaxy: From research to mass production". – 2018. – ed. M. Henini. – 2ed. – Elsevier Inc. – P.135-179.

[A3] Nechaev, D.V. Pulsed growth techniques in plasma-assisted molecular beam epitaxy of $Al_xGa_{1-x}N$ layers with medium Al content (x =0.4–0.6) / D.V. Nechaev, P.N. Brunkov, S.I. Troshkov, V.N. Jmerik, S.V. Ivanov. – Journal of Crystal Growth. – 2015. – Vol.425. – P.9.

[A4] Nechaev, D.V. Control of threading dislocation density at the initial growth stage of AlN on c-sapphire in plasma-assisted MBE / D.V. Nechaev, P.A. Aseev, V.N. Jmerik, P.N. Brunkov, Ya.V. Kuznetsova, A.A. Sitnikova, V.V. Ratnikov, S.V. Ivanov. – Journal of Crystal Growth. – 2013. – Vol.378. – P. 319.

[A5] Jmerik, V.N. Structural and optical properties of PA MBE AlGaN quantum well heterostructures grown on $c-Al_2O_3$ by using flux-and temperature-modulated techniques / V.N. Jmerik, D.V. Nechaev, S. Rouvimov, V.V. Ratnikov, P.S. Kop'ev, M.V. Rzheutski, E.V. Lutsenko, G.P. Yablonskii, M.

Aljohenii, A. Aljerwii, A. Alyamani, S.V. Ivanov. – Journal of Materials Research. – 2015. – Vol.30, №19. – P. 2871.

[А6] Ратников, В.В. Рентгеновская дифрактометрия темплейтов AIN/*c*сапфир, полученных методом плазменно-активированной молекулярнопучковой эпитаксии / В.В. Ратников, Д.В. Нечаев, В.Н. Жмерик, С.В. Иванов. – Письма в журнал технической физики. – 2016. – Т.42, Вып.8. – С.61.

[A7] Ivanov, S.V. Plasma-assisted molecular beam epitaxy of Al(Ga)N layers and quantum well structures for optically pumped mid-UV lasers on c-Al2O3 / S.V. Ivanov, D.V. Nechaev, A.A. Sitnikova, V.V. Ratnikov, M.A. Yagovkina, N.V. Rzheutskii, E.V. Lutsenko, V.N. Jmerik. – Semiconductor Science and Technology. – 2014. – Vol.29. – P.084008.

[А8] Грузевич, Ю.К. Разработка фотокатодов солнечно-слепого диапазона на основе ГЭС нитрида галлия алюминия, изготовленных методом молекулярно-пучковой эпитаксии / Ю.К. Грузевич, Ю.Н. Гордиенко, Л.М. Балясный, О.В. Чистов, П.С. Альков, Д.А. Широков, В.Н. Жмерик, Д.В. Нечаев, С.В. Иванов. – Прикладная физика. – 2015. – №4. – С.75.

[А9] Кузнецова, Н.В. Солнечно-слепые AlxGa1-xN (x>0.45) p-i-nфотодиоды с поляризационно-легированным p-эмиттером / Н.В. Кузнецова, Д.В. Нечаев, Н.М. Шмидт, С.Ю. Карпов, Н.В. Ржеуцкий, В.Е. Земляков, В.Х. Кайбышев, Д.Ю. Казанцев, С.И. Трошков, В.И. Егоркин, Б.Я. Бер, Е.В. Луценко, С.В. Иванов, В.Н. Жмерик. – Письма в журнал технической физики. – 2016. – T.42, Вып.12. – С.57-63.

[A10] Nechaev, D.V. Ultraviolet light-emitting diodes and photodiodes grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy / D.V. Nechaev, E.A. Evropeytsev, A.N. Semenov, S.I. Troshkov, V.I. Egorkin, V.E. Zemlyakov, M.V. Rzheutski, E.V. Lutsenko, A.A. Toropov, S.V. Ivanov, V.N. Jmerik. – Journal of Physics: Conference Series. – 2018. – Vol.993. – P.012037.

[A11] Ivanov, S.V. E-beam pumped mid-UV sources based on MBE-grown AlGaN MQW / S.V. Ivanov, V.N. Jmerik, D.V. Nechaev, V.I. Kozlovsky, and M.D. Tiberi. – Physica Status Solidi A. – 2015. –Vol.212, №5. – P.1011.

[A12] Jmerik, V.N. High-efficiency electron-beam-pumped sub-240-nm ultraviolet emitters based on ultra-thin GaN/AlN multiple quantum wells grown by plasma-assisted molecular-beam epitaxy on c-Al₂O3 / V.N. Jmerik, D.V. Nechaev, A.A. Toropov, E.A. Evropeitsev, V.I. Kozlovsky, V.P. Martovitsky, S. Rouvimov and S.V. Ivanov. – Applied Physics Express. – 2018. – Vol.11. – P.091003.

Список цитируемой литературы

[1] Inoue, S.-i. 150 mW deep-ultraviolet light-emitting diodes with large-area AlN nanophotonic light-extraction structure emitting at 265 nm / S.-i. Inoue, N. Tamari, M. Taniguchi. – Appl. Phys. Lett. – 2017. – Vol.110. – P.141106.

[2] Shatalov, M. High power AlGaN ultraviolet light emitters / M. Shatalov, W. Sun, R. Jain, A. Lunev, X. Hu, A. Dobrinsky, Y. Bilenko, J. Yang, G.A. Garrett, L.E. Rodak, M. Wraback, M. Shur, R. Gaska. – Semiconductor Science and Technology. – 2014. – Vol.29. – P.084007.

[3] Yoshida, H. Demonstration of an ultraviolet 336 nm AlGaN multiplequantum-well laser diode / H. Yoshida, Y. Yamashita, M. Kuwabara, H. Kan. – Applied Physics Letters. – 2008. – Vol.93. – P.241106.

[4] Zhang, Z. A 271.8 nm deep-ultraviolet laser diode for room temperature operation / Z. Zhang , M. Kushimoto , T. Sakai, N. Sugiyama, L.J. Schowalter, C. Sasaoka, H. Amano. – Applied Physics Express. – 2019. – Vol.12. – P.124003.

[5] Guo, Q. Design of AlGaN-based quantum structures for low threshold UVC lasers / Q. Guo, R. Kirste, S. Mita, J. Tweedie, P. Reddy, B. Moody, Y. Guan, S. Washiyama, A. Klump, Z. Sitar, R. Collazo. – Journal of Applied Physics. – 2019. – Vol.126,№22. – P. 223101.

[6] Simon, J. Polarization-induced hole doping in wide-band-gap uniaxial semiconductor heterostructures / J. Simon, V. Protasenko, C. Lian, H. Xing, D. Jena. – Science. – 2010. – Vol.327. – P.60.

[7] Kuryatkov, V. Electrical properties of p–n junctions based on superlattices of AlN/AlGa(In)N / V. Kuryatkov, K. Zhu, B. Borisov, A. Chandolu, Ìu. Gherasoiu, G. Kipshidze, S.N.G. Chu, M. Holtz, Yu. Kudryavtsev, R. Asomoza, S. Nikishin, H. Temkin. – Applied Physics Letters. – 2003. – Vol.83. – P.1319.

[8] Barlett, D. CCD-based reflection high-energy electron diffraction detection and analysis system / Barlett, D., Snyder C.W., Orr B.G., Clarke R. – Review of Scientific Instruments. – 1991. – Vol.62. – P.1263.

[9] Heying, B. Control of GaN surface morphologies using plasma-assisted molecular beam epitaxy / B. Heying, R. Averbeck, L.F. Chen, E. Haus, H. Riechert, J.S. Speck. – Journal of Applied Physics. – 2000. – Vol.88, №4. – P. 1855.

[10] Alcock, C.B. Vapour Pressure Equations for the Metallic Elements: 298–2500K / C.B. Alcock, V.P. Itkin, M.K. Horrigan. – Canadian Metallurgical Quarterly. – 1984. – Vol.23,№3. – P. 303-313.

[11] Honig, R. Vapor pressure data for the solid and liquid elements / R. Honig,
 D. Kramer. – RCA Review. – 1969. – Vol.30,№2. P.285-305.

[12] Moram, M.A. X-ray diffraction of III-nitrides / M.A. Moram, M.E. Vickers. – Reports on Progress in Physics. – 2009. – Vol.72, №3. – P.036502.

[13] Champion, J.A. Wetting of aluminium oxide by molten aluminium and other metals / J.A. Champion, B. J. Keene, J. M. Sillwood. – Journal of Materials Science. -1969. - Vol.4, No1. -P.39.

[14] Nix, W.D. Crystallite coalescence: A mechanism for intrinsic tensile stresses in thin films / W.D. Nix and B.M. Clemens. – Journal of Materials Research. – 1999. – Vol.14, №8. – P.3467.

[15] Klein, O. Simulation supported analysis of the effect of SiNx interlayers in AlGaN on the dislocation density reduction / O. Klein, J. Biskupek, U. Kaiser, K. Forghani, S.B. Thapa and F. Scholz. – Journal of Physics: Conference Series. – 2010. – Vol.209. – P.012018

[16] Sun, W.H. Fine structure of AlN/AlGaN superlattice grown by pulsed atomic-layer epitaxy for dislocation filtering / W.H. Sun, J.P. Zhang, J.W. Yang, H.P. Maruska, and M.A. Khan, R. Liu, F.A. Ponce. – Applied Physics Letters. – 2005. – Vol.87, №21. – P.211915.

[17] Bourret, A. Strain relaxation in (0001) AlN/GaN heterostructures / A. Bourret, C. Adelmann, B. Daudin, J.-L. Rouvière, G. Feuillet, and G. Mula. – Physical Review B. – 2001. – Vol.63, №24. – P.245307.

[18] Yoshikawa, A. Growth of InN quantum dots on N-polarity GaN by molecular-beam epitaxy/ N. Hashimoto, N. Kikukawa, S.B. Che, Y. Ishitani. – Applied Physics Letters. – 2005. – Vol.86, №15. – P.153115.

[19] Rong, X. High-Output-Power Ultraviolet Light Source from Quasi-2D GaN Quantum Structure / X. Rong, X. Wang, S.V. Ivanov, X. Jiang, G. Chen, P. Wang, W. Wang, C. He, T. Wang, T. Schulz, M. Albrecht, V.N. Jmerik, A.A. Toropov, V.V. Ratnikov, V.I. Kozlovsky, V.P. Martovitsky, P. Jin, F. Xu, X. Yang, Z. Qin, W. Ge, J. Shi, B. Shen. – Adv. Mater. – 2016. – Vol.28, №36. – P.7978-7983.