

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

На правах рукописи

НЕЧАЕВ Дмитрий Валерьевич

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

специальность:

01.04.10 — физика полупроводников

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

научный руководитель:

доктор физико-математических наук

В.Н. Жмерик

Санкт-Петербург, 2020

Оглавление

Введение.....	4
1. Плазменно-активированная молекулярно-пучковой эпитаксия	
гетероструктур на основе нитридов III-группы (обзор литературы)	11
1.1 Особенности эпитаксиального роста нитридных соединений.....	11
1.2 Кинетика роста бинарных и тройных соединений (Al,Ga)N.....	14
1.3 Проблемы гетероэпитаксиального роста слоев (Al,Ga)N	
на подложках c-Al ₂ O ₃	18
1.3.1 Генерация и релаксация напряжений.....	18
1.3.2 Механизмы зарождения прорастающих дислокаций.....	20
1.3.3 Методы фильтрации прорастающих дислокаций.....	22
1.4 УФ фотоприемники и светоизлучающие приборы на основе ГС AlGaN.....	23
2. Технологическая установка плазменно-активированной молекулярно-	
пучковой эпитаксии и средства диагностики	33
2.1 Описание технологической установки Compact21T.....	33
2.2 Методы in situ контроля эпитаксиального роста нитридных гетероструктур	35
2.2.1 Системы оптической характеристики.....	35
2.2.2 Разработка методики контроля латеральной постоянной решетки	
на основе системы дифракции отраженных быстрых электронов.....	37
3. Импульсные методы роста атомарно-гладких слоев AlGaN.....	45
3.1 Особенности контроля металлической фазы во время роста	
соединений AlGaN.....	45
3.2 Расчет импульсных методов роста слоев AlGaN.....	49
3.2.1 Металл-модулированная эпитаксия.....	49
3.2.2 Температурно-модулированная эпитаксия.....	50
4. Анализ генерации и распространения прорастающих дислокаций в	
буферных слоях AlN, растущих на подложках c-Al₂O₃.....	55
4.1 Описание экспериментов.....	55
4.2 Процессы нуклеации слоев AlN/c-Al ₂ O ₃	56
4.3 Исследование тонких (< 500 нм) буферных слоев AlN, выросших на	
различных зародышевых слоях.....	61
4.4 Ограничение распространения прорастающих дислокаций.....	65
4.4.1 Фильтрация ПД в буферных слоях с помощью вставок GaN	
с различной морфологией.....	66

4.4.2 Исследование толстых (1-2 мкм) буферных слоев AlN, выросших на различных зародышевых слоях.....	68
4.5 Генерация и релаксация напряжений в буферных слоях AlN с трехмерными вставками слоев GaN.....	70
5. AlGaN гетероструктуры УФ фотоприемных и светоизлучающих приборов	76
5.1 Фотокатоды на основе AlGaN:Mg.....	76
5.2 P-i-n фотодиоды на основе AlGaN:Mg.....	82
5.3 Оптимизация дизайна КЯ	84
5.4 Формирование активных областей методом дискретной эпитаксии.....	88
5.5 Светоизлучающий диод среднего УФ диапазона.....	92
5.6 Источники спонтанного УФ излучения с электронной накачкой.....	93
5.7 Источники лазерного УФ излучения с внешней оптической накачкой.....	96
Заключение	99
Список сокращений и условных обозначений.....	101
Список публикаций автора по теме диссертации.....	102
Список цитируемой литературы.....	103

Введение

Актуальность темы. В течение последнего десятилетия активно ведутся разработки полупроводниковых соединений $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, образующих непрерывный ряд твердых растворов во всем диапазоне изменения состава $x = 0 - 1$, что позволяет варьировать ширину запрещенной зоны от 3.4 до 6.1 эВ и потенциально реализовывать фото- и оптоэлектронные приборы в значительной части ультрафиолетового (УФ) диапазона длин волн $\lambda = 210\text{--}360\text{ нм}$. Их востребованность подтверждается ежегодными аналитическими отчетами маркетинговой фирмы *Yole Development*, согласно которым за последние 10 лет произошел не только рост общего объема рынка УФ-источников света с ~240 до 810 млн \$ [1], но и наблюдалось возрастание в нем доли полупроводниковых УФ-светоизлучающих диодов (СИД) от 8.3 до 25.3 %.

Высокоэффективные, компактные, не содержащие вредных веществ УФ СИД с длиной волны $\lambda < 300\text{ нм}$ успешно заменяют традиционные Hg-ламповые источники в системах фотонной дезинфекции воды и воздуха. Источники спонтанного и лазерного УФ-излучения с точно настраиваемой длиной волны необходимы для оптико-спектроскопического экспресс-анализа различных химических веществ и биологических объектов. Такие источники также востребованы в медицине для диагностики и фототерапии различных заболеваний. Снижение рабочих длин волн в оптических устройствах обработки информации позволит увеличить плотность хранения и скорость записи/передачи данных. И, наконец, на основе мощных УФ СИД с УФ-чувствительными люминофорами могут быть созданы новые типы высокоэффективных источников освещения. В области специальных применений УФ-фотоприемники, работающие в т.н. солнечно-слепом диапазоне с длинами волн $< 290\text{ нм}$ (коротковолновый край солнечного спектра в атмосфере), необходимы для обнаружения объектов по УФ-излучению, развития систем скрытой помехозащищенной УФ-оптической связи и др.

Однако параметры УФ СИД и лазерных диодов (ЛД) на основе AlGaIn-гетероструктур с квантовыми ямами (КЯ) существенно уступают аналогичным параметрам приборов видимого диапазона на основе In-содержащих III-нитридов. Так, для УФ СИД с рабочей длиной волны $\lambda = 260 - 275\text{ нм}$, выращенных на объемных подложках AlN и c-Al₂O₃, максимальные значения выходной оптической мощности (внешней квантовой эффективности) составляют 150 мВт (4,5 %) и 75 мВт (~5,5 %) соответственно [2,3].

Ситуация с ЛД обстоит еще хуже: только в 2019г. группой под руководством Н. Атапо впервые были получены лазерные диоды с наименьшей длиной волны $\lambda = 271.8$ нм при использовании низкодефектных темплейтов AlN [4]. В большинстве работ получение лазерного излучения с длинами волн менее 300 нм возможно только при помощи внешней накачки: оптической или электронно-лучевой. Для гетероструктур (ГС) с первым типом накачки пороговые плотности мощности накачки (P_{th}) были снижены с уровня > 1 МВт/см² до $\sim 3-7$ кВт/см² на $\lambda = 260$ нм за счет использования дорогих объемных подложек AlN с плотностью прорастающих дислокаций (ПД) $\sim 10^4$ см⁻² и полученных ранее результатов по оптимизации дизайна этих ГС [5].

Тем не менее, низкие пороговые мощности накачки ($P_{th} = 61$ кВт/см², $\lambda = 256$ нм) наблюдаются и в ГС, выращенных на доступных гетероэпитаксиальных подложках с-Al₂O₃, несмотря на наличие больших (на 2-3 порядка) плотностей ПД [6]. Дальнейшее развитие методов эпитаксиального роста гетероструктур AlGaIn, приводящее к снижению величин пороговой плотности мощности накачки, лишь часть мозаики, необходимой для создания компактных инжекционных ЛД, работающих на длинах волн менее 300 нм.

На данный момент только ГС с внешней электронной накачкой демонстрируют превосходящую по сравнению с аналогами выходную оптическую мощность (~ 100 мВт) [7] в широком диапазоне длин волн излучения, хотя не могут похвастаться сверх-компактностью и зависимы от внешнего габаритного источника электронов.

Проблемы изготовления УФ СИД и ЛД связаны, прежде всего, с отсутствием коммерчески доступных гомоэпитаксиальных подложек, что в свою очередь приводит к генерации высокой плотности ПД (до 10^{11} см⁻² и выше) в ГС, растущих на рассогласованных подложках. Являясь центрами безизлучательной рекомбинации, ПД снижают внешнюю квантовую эффективность и представляют собой шунтирующие каналы в *p-n* диодных гетероструктурах. Таким образом, для улучшения выходных характеристик УФ приборов необходимо развитие методов снижения плотности ПД на стадиях роста зародышевых и буферных слоев ГС при использовании доступных подложек с-Al₂O₃.

Следующей, и не менее важной проблемой роста слоев AlGaIn с высоким содержанием Al, является низкая эффективность *p*-легирования слоев AlGaIn:Mg вследствие увеличения энергии активации примесных атомов Mg со 170 (GaIn) до 610 - 630 эВ (AlN). Решение этой задачи требует развития новых подходов к легированию *p*-эмиттеров, например, использование поляризационного легирования [8] или модулировано легированных сверхрешеток AlGaIn/GaIn [9].

Также следует уделить особое внимание генерации и релаксации напряжений в ГС, поскольку во время роста ГС с напряжениями растяжения, а также из-за разности коэффициентов теплового расширения между слоями ГС и подложки существует риск пластической релаксации через образование трещин. Прецизионный контроль этих процессов может быть осуществлен с помощью разработки многолучевой системы контроля кривизны подложки, обладающей точностью измерений $\sim 5\text{-}10\text{ км}^{-1}$, и системы анализа картин дифракции отраженных быстрых электронов (ДОБЭ).

Одной из базовых технологий эпитаксиального роста низкоразмерных гетероструктур AlGaN является плазменно-активированная молекулярно-пучковая эпитаксия (ПА МПЭ), которая при относительно невысоких значениях температуры подложки ($< 800^\circ\text{C}$) и вакуумном режиме течения молекулярных пучков ростовых элементов на подложку ($< 10^{-4}$ Торр) обладает целым рядом особенностей. В частности, при скоростях роста, контролируемых в диапазоне 0.01-1.0 монослоя (МС)/с, она позволяет, как реализовывать сверхрезкие гетерограницы в структурах AlGaN с КЯ с контролем толщины на уровне менее 1 МС, так и получать объемные буферные слои толщиной до нескольких микрон. Кроме того, при использовании металл-обогащенных условий в ПА МПЭ содержание Al в слоях AlGaN легко и надежно контролируется с помощью варьирования либо потока Al, либо потока активированного азота.

Целью работы являлось исследование физико-химических процессов эпитаксиального роста, дефектообразования и легирования в гетероструктурах широкозонных соединений (Al,Ga)N при их выращивании методом ПА МПЭ. Все результаты исследований предназначены для применения в различных фотоприемных и светоизлучающих приборах фотоники среднего УФ диапазона.

Для достижения цели решались следующие **основные задачи**:

1. Разработка экспериментальной базы и алгоритмов статистического анализа картин ДОБЭ и многолучевых измерений кривизны подложки с целью *in situ* контроля процессов генерации/релаксации напряжений в ГС на подложках $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ в ПА МПЭ.
2. Исследование кинетики ПА МПЭ соединений $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ с высоким содержанием Al ($x > 0.4$) в условиях роста с сильным пресыщением по Ga. Развитие импульсных методов роста слоев AlGaN, обеспечивающих атомарно-гладкую (с шероховатостью $< 1\text{ нм}$) и свободную от капель морфологию поверхности слоев.
3. Развитие импульсных методов роста зародышевых слоев AlN на подложках $c\text{-Al}_2\text{O}_3$, определение оптимальных стехиометрических условий роста с целью минимизации начальной плотности ПД.

4. Исследование процессов распространения ПД в буферных слоях AlN и развитие методов их фильтрации.
5. Развитие технологии поляризационного (градиентного) *p*-легирования слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}:\text{Mg}$ с высоким содержанием Al ($x > 0.4$).
6. Развитие метода формирования КЯ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ в максимально широком диапазоне изменения толщин и содержания Al ($x=0.4-0.7$, $y=0.5-0.9$) для достижения максимальной эффективности излучательной рекомбинации.
7. Демонстрация возможностей ПА МПЭ по получению с ее помощью гетероструктур AlGaIn различных УФ-фотоприемников, а также источников спонтанного и стимулированного УФ излучения с $\lambda < 300$ нм.

Научная новизна полученных результатов:

1. Изучены особенности процессов ПА МПЭ слоев AlGaIn с молярной долей Al от 40 до 80 % в сильно металл-обогащенных условиях с $F^{\text{III}}/F^{\text{N}} = 1..2.5$. Выявлены особенности встраивания в эти слои азота и атомов III группы, их десорбции, образования металлических кластеров в импульсных режимах ПА МПЭ с использованием как металл-модулированной, так и температурно-модулированной эпитаксии. Выявлены преимущества последнего метода для получения однородных атомарно-гладких слоев AlGaIn.
2. Выполнены сравнительные исследования зародышевых слоев AlN на подложках *c*- Al_2O_3 , полученных различными методами в широком диапазоне параметров роста. Продемонстрировано преимущество эпитаксии с повышенной миграцией адатомов (ЭПМА), обеспечивающей наименьшую генерацию ПД.
3. Обнаружено интенсивное взаимодействие металлического Al с подложкой *c*- Al_2O_3 при относительно небольших температурах подложки $T_s = 770^\circ\text{C}$, используемых в ПА МПЭ. Показано, что данный паразитный эффект, приводящий к нарушению планарности интерфейса AlN/*c*- Al_2O_3 и сопровождающийся возрастанием плотности ПД, может быть уменьшен за счет снижения длительности импульсов подачи ростовых потоков Al в ЭПМА.
4. Разработаны методы фильтрации ПД (до уровня $3 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$) в буферных слоях AlN/*c*- Al_2O_3 толщиной 2 мкм, выращенных с помощью металл-модулированной эпитаксии с использованием минимально близкого к единичному соотношения потоков $F_{\text{Al}}/F_{\text{N}} \sim 1.05$, при введении множественных (до 6) сверхтонких (3-4 нм) трехмерных слоев GaN.
5. Развита возможность ДОБЭ и многолучевых оптических измерений кривизны подложки для *in situ* контроля напряжений в буферных слоях AlN как с множественными

ультратонкими вставками GaN, так и без них. Исследования процессов релаксации и генерации напряжений в гетероструктурах AlN/GaN/AlN обнаружили сильное влияние на них морфологии составляющих слоев. Это позволило объяснить возникновение растягивающих напряжений в растущих гетероструктурах с трехмерной морфологией вставок GaN, пластическая релаксация которых может приводить к образованию трещин.

6. Разработан метод поляризационного легирования слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ с высоким содержанием Al ($x > 0.45$) при росте методом ПА МПЭ УФ *p-i-n* фото- и светодиодов.
7. Продemonстрированы возможности субмонослойной дискретной эпитаксии по формированию монослойных КЯ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ в широком диапазоне изменения толщин и номинального содержания Al для получения стимулированного УФ излучения с $\lambda=250\text{-}300$ 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, позволяющий производить циклическую запись изображений ДОБЭ, их статистическую обработку с помощью разработанных алгоритмов и с учетом большого объема регистрируемой информации, с целью прецизионного *in situ* контроля α -постоянной решетки растущей ГС.
2. Продemonстрированы солнечно-слепые фотокатоды и *p-i-n* фотодиод с поляризационным легированием для формирования *p*-области, обладающие максимальными значениями чувствительности 16-27 и 35 мА·Вт⁻¹ на $\lambda \sim 280\text{-}226$ нм и 280 нм соответственно.
3. Продemonстрирован образец светодиода с активной областью $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{N}/\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}$, обладающий одиночным пиком электролюминесценции на $\lambda = 270\text{-}275$ нм.
4. Разработан мощный источник спонтанного УФ-излучения на длине волны $\lambda = 235$ нм с электронно-лучевой накачкой, импульсная (постоянная) выходная оптическая мощность которого составила 150 (28) мВт при эффективности возбуждения 0.75 (0.41)% соответственно.
5. Продemonстрировано оптически возбуждаемое стимулированное излучение в диапазоне $\lambda = 258\text{-}290$ нм с пороговой плотностью мощности от 480 до 150 кВт·см⁻² ($\lambda = 289$ нм). Этот результат получен для ГС $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x > 0.6$) с КЯ $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ ($0.5 < y < 0.7$), выращенных методом ПА МПЭ на низкодефектных буферных слоях AlN/*c*-Al₂O₃. Пороговые характеристики являются одними из минимальных, полученных на гетероподложках любой эпитаксиальной технологией.

Продемонстрированные образцы оптоэлектронных гетероструктур AlGaN для источников спонтанного и стимулированного излучения среднего УФ диапазона, а также фотодетекторов, работающих в солнечно-слепом УФ диапазоне длин волн, позволяют сделать вывод о применимости разработанных технологических методов и результатов исследований для разработки в промышленных технологиях создания элементной базы УФ фотоники.

Положения, выносимые на защиту.

1. Атомарно-гладкие слои тройных соединений $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0.4 - 0.8$) со средней шероховатостью 0.4 нм на площади $2 \times 2 \text{ мкм}^2$ 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 молекулярно-пучковой эпитаксии.
2. Снижение полной плотности прорастающих дислокаций с $\sim 10^{11} \text{ см}^{-2}$ до уровня $\sim 3 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ 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°C) 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 дислокаций между собой и с дислокациями несоответствия в плоскости вставок GaN.
3. Метод субмонослойной дискретной эпитаксии позволяет формировать гетероструктуры с квантовыми ямами $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ 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 р-типа проводимости с концентрацией дырок порядка $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ в слоях $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}:\text{Mg}(0001)$ с высоким содержанием Al ($x > 0.45$) возможно при плазменно-активированной молекулярно-пучковой эпитаксии с помощью поляризационного

легирования слоев с минимальным градиентом состава по Al в направлении его роста (0001) $\nabla x = -0.005 \text{ нм}^{-1}$. 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 Всероссийская конференция Нитриды галлия, индия и алюминия: структуры и приборы (Санкт-Петербург 2011, Москва 2013, Санкт-Петербург 2015, Москва 2017);
- 17, 18 Международная конференция по молекулярно пучковой эпитаксии (Япония 2012, США 2014);
- 12 Международная конференция по нитридным полупроводникам (Франция, 2017);
- 18 Международный симпозиум «Нанозеллектроника» (Нижний Новгород 2014);
- 11 Российская конференция по физике полупроводников (Санкт-Петербург 2013);
- 17 Международная конференция по росту кристаллов и эпитаксии (Польша 2013);
- 17, 19 Европейская конференция по молекулярно пучковой эпитаксии (Финляндия 2013, Санкт-Петербург 2017);
- 4 Международный симпозиум по росту AlN-нитридов (Санкт-Петербург 2012);
- Международная зимняя школа по физике полупроводников (Зеленогорск 2011);
- Конференция по физике и астрономии для молодых ученых Санкт-Петербурга и Северо-Запада "ФизикА.СПб" (Санкт-Петербург 2010, Санкт-Петербург 2017);
- Осеннее собрание европейского общества исследования материалов (Польша, 2017);
- 19 Всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и нанозеллектронике (Санкт-Петербург, 2017)

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

Глава 1. Плазменно-активированная молекулярно-пучковой эпитаксия гетероструктур на основе нитридов III-группы (обзор литературы)

1.1 Особенности эпитаксиального роста нитридных соединений

Технология молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) соединений III-V основана на химических взаимодействиях атомов и молекул, происходящих на поверхности нагретой подложки до температур $T_S \sim 450-850^\circ\text{C}$, в условиях молекулярного режима падения ростовых потоков в вакуумной камере с типичным расстоянием от источников до подложки ~ 200 мм. Поскольку в этом режиме длина свободного пробега молекул/атомов должна быть не меньше этого расстояния, то максимальное рабочее давление в ростовой камере составляет $\sim 2 \cdot 10^{-4}$ Торр. При выборе рабочих давлений необходимо учитывать, что в плазменно-активированной (ПА) МПЭ нитридных соединений (Al,Ga,In)N генерация химически активного азота в виде атомов (N^*) и электронно-возбужденных молекул (N_2^*) обеспечивается активацией молекулярного азота (N_2) в высокочастотном разряде, возбуждаемом в специально сконструированном плазменном источнике, который устанавливается на месте стандартного порта установки МПЭ. Поскольку эффективность активации азота не превышает 5%, то для ПА МПЭ типичные давления азота составляют $\sim 10^{-5}-10^{-4}$ Торр (т.е. они близки к максимально допустимым).

Для достижения двумерного (2D) механизма роста эпитаксиальных слоев III-N необходимо обеспечить высокую поверхностную подвижность адатомов, что достигается лишь при соотношении падающих ростовых потоков $F^{\text{III}}/F^{\text{N}^*} > 1$ и пренебрежимо малым потоком десорбирующих атомов III-группы с поверхности подложки на данной температуре роста (T_S). Существенное увеличение поверхностной подвижности адатомов может достигаться за счет повышения ростовой температуры T_S , что приводит к увеличению по экспоненте потока десорбции атомов металлов ($F^{\text{III}}_{\text{Des}}$) с поверхности. Для этих условий вводится эффективное соотношение $(F^{\text{III}} - F^{\text{III}}_{\text{Des}})/F^{\text{N}^*}$, определяющее механизм роста соединений.

При температурах подложки свыше $T_S > 720$ (1200) $^\circ\text{C}$ рост слоев GaN (AlN) [10,11] замедляется в результате начала процесса термического разложения этих соединений с последующей десорбцией атомов III-группы. В принципе, десорбция может быть скомпенсирована за счет соответствующего увеличения рабочих давлений азота так, как это делается в технологии газофазной эпитаксии (ГФЭ), в которой рост соединений (Al,Ga)N при температурах подложки $T_S = 1000 - 1300^\circ\text{C}$ происходит при значениях давления азот-содержащих газов (аммиака) в реакторе $\sim 40 - 300$ Торр. Однако, для технологии ПА МПЭ при

современном уровне развития плазменных активаторов азота аналогичное повышение давления (увеличение эффективности активации N_2) трудновыполнимо, что приводит к необходимости поиска альтернативных (нетепловых) методов повышения поверхностной подвижности адатомов.

Наравне с металл-обогащенными условиями роста ($(F^{III} - F^{III}_{Des}) / F^{N*} > 1$) в ПА МПЭ также используются и N^* -обогащенные условия. В середине 90-х годов было обнаружено, что слои GaN, выращенные в таких условиях, обладают трехмерной (3D) морфологией поверхности, как показано на Рисунке 1.1а, в то время как при переходе к единичным и металл-обогащенным условиям (при $(F^{III} - F^{III}_{Des}) / F^{N*} \geq 1$) наблюдается рост слоев с 2D морфологией поверхности (Рисунок 1.1б,в) [12]. Поскольку поддержание граничных $(F^{III} - F^{III}_{Des} = F^{N*})$ стехиометрических условий при эпитаксии толстых слоев III-N является достаточно сложной задачей, то на практике рост обычно происходит в слегка III-обогащенных условиях, приводящих к образованию на поверхности кластеров Ga (Рисунок 1.1в) либо Al. Они существенно ухудшают электрофизические и оптические характеристики приборных гетероструктур [13]. Аналогичный характер изменения морфологии поверхности также наблюдается и для тройных соединений AlGaN.

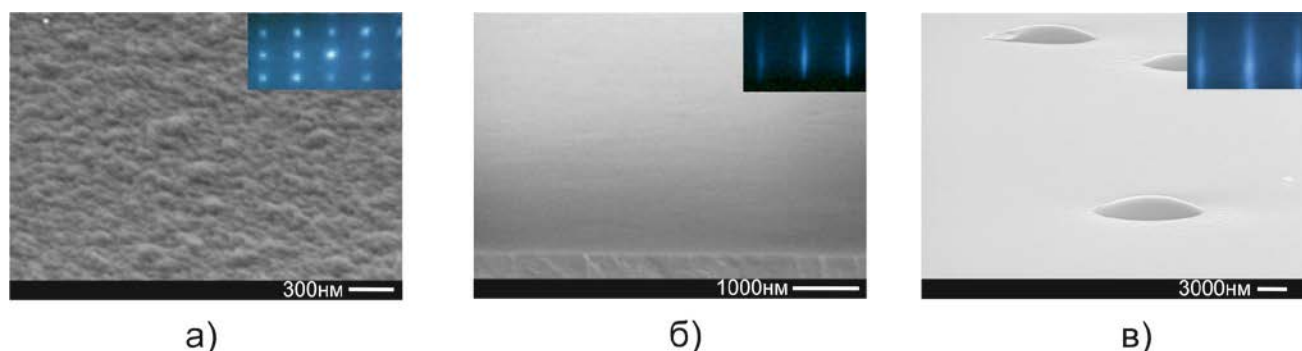


Рисунок 1.1 Типичные изображения растрового электронного микроскопа морфологии поверхности слоев GaN, выращенных в азот- (а) и металл- (б,в) обогащенных условиях. На вставках приводятся наблюдаемые во время роста этих слоев картины ДОБЭ.

Так как получение атомарно-гладкой и, в то же время, бескапельной морфологии поверхности тройных соединений возможно лишь в относительно узком диапазоне стехиометрических условий, то особое внимание в диссертационной работе уделяется как контролю избыточного металла на ростовой поверхности, так и развитию импульсных методов получения атомарно-гладких бескапельных слоев III-N, необходимых для УФ оптоэлектронных приборов на их основе.

К основным проблемам низкотемпературной ПА МПЭ также относится наличие высокой плотности прорастающих дислокаций (ПД) в гетероструктурах, выращенных на сильно рассогласованных подложках $c\text{-Al}_2\text{O}_3$. Важность этого следует из того, что протяженные дефекты оказывают сильное влияние на величину квантовой эффективности светоизлучательных приборов [14]. Так, внутренняя квантовая эффективность СИД при средней плотности ПД $\sim 5 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$ в активных слоях AlGaIn ограничена величиной в 10%, рассчитанной из данных моделирования, приведенных на Рисунке 1.2. Таким образом, в диссертационной работе развиваются методы снижения плотностей ПД на всех стадиях роста приборных гетероструктур, начиная с формирования зародышевых слоев AlN и заканчивая толстыми буферными слоями AlN и AlGaIn. Особые трудности возникают с тем, что большинство известных методов фильтрации ПД в гетероструктурах AlGaIn разработаны преимущественно для высокотемпературной технологии ГФЭ [15,16,17,18]. Кроме того, в работе развиваются и оригинальные методы фильтрации ПД на основе особенностей ПА МПЭ по резкому созданию гетероинтерфейсов.

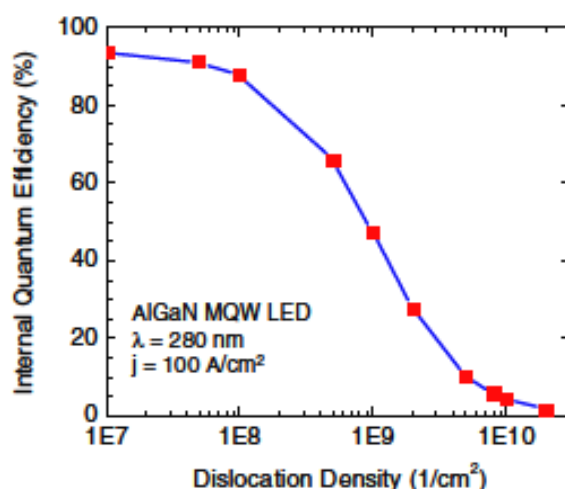


Рисунок 1.2. Теоретическая зависимость внутренней квантовой эффективности от плотности ПД для СИД на основе AlGaIn [14].

Перечислим наиболее характерные особенности ПА МПЭ. Прежде всего, эта технология позволяет использовать различные *in situ* методики и диагностики для прецизионного контроля ростовых процессов. К стандартным методам относят ДОБЭ, позволяющую в сверхвысоковакуумных условиях качественно оценивать морфологию ростовой поверхности и количественно измерять a -постоянную решетки [19], а также систему лазерной рефлектометрии (ЛР) для расчета скоростей эпитаксиального роста [20]. К относительно новому для МПЭ методу *in situ* характеристики можно отнести систему на основе многолучевого оптического

измерителя напряжений (МОИН) для контроля генерации и релаксации напряжений в гетероструктурах путем измерений относительных изменений кривизны подложки и дальнейшей их пересчету по формуле Стони (Stoney) [21].

Отметим беспрецедентные возможности ПА МПЭ по контролю эпитаксиального роста на атомарном уровне за счет предельно высоких скоростей перекрытия ростовых потоков за счет высокоскоростных заслонок качания (время срабатывания < 0.1 с.), что позволяет развивать методы эпитаксиального роста на основе импульсной подачи материалов и формировать гетероинтерфейсы толщиной порядка 1 МС.

И, наконец, к несомненным достоинствам технологии причисляются сверхвысоковакуумные условия роста с давлением остаточных газов $< 10^{-10}$ Торр, а также отсутствие водорода в ростовой камере, что позволяет исключить высокотемпературный постростовой отжиг для активации акцепторной (Mg) примеси, необходимый в случае применения других (водородных) технологий роста [22].

1.2 Кинетика роста бинарных и тройных соединений (Al,Ga)N

Рост бинарных соединений GaN и AlN. В первых теоретических работах по исследованию кинетики роста бинарных слоев GaN, опубликованных *Northrup* и *Neugebauer* в конце 1990-х и начале 2000г, основной акцент уделялся процессам формирования адсорбционных слоев Ga в различных стехиометрических условиях роста и при различных полярностях [23]. На Рисунке 1.3а иллюстрируется построенная этими авторами модель, согласно которой в случае Ga-полярного роста слоев GaN в металл-обогащенных условиях $(F^{\text{III}} - F^{\text{III}}_{\text{Des}})/F^{\text{N}^*} > 1$, на поверхности формируется два физадсорбированных монослоя Ga, причем атомы нижнего монослоя относительно прочно связаны с атомами кристаллической решетки, а атомы верхнего (второго) монослоя могут свободно мигрировать по поверхности из-за более низкой энергии диффузионных барьеров ~ 0.7 эВ [24].

Таким образом, процесс эпитаксии в металл-обогащенных условиях может быть описан как двухстадийный процесс (i) физической и химической адсорбции ростовых потоков атомов металла и активированного азота соответственно, и (ii) реакции встраивания физадсорбированных атомов металла в кристаллическую решетку. Адсорбированные атомы (адатомы) Ga на поверхности в зависимости от парциальных равновесных давлений могут как десорбировать с поверхности, так и накапливаться в кластерах на поверхности с номинальной скоростью $F^{\text{III}} - F^{\text{N}^*} - F^{\text{III}}_{\text{Des}}$. Скорость роста соединений при таких условиях определяется наименьшим падающим ростовым потоком, т.е. потоком активированного азота.

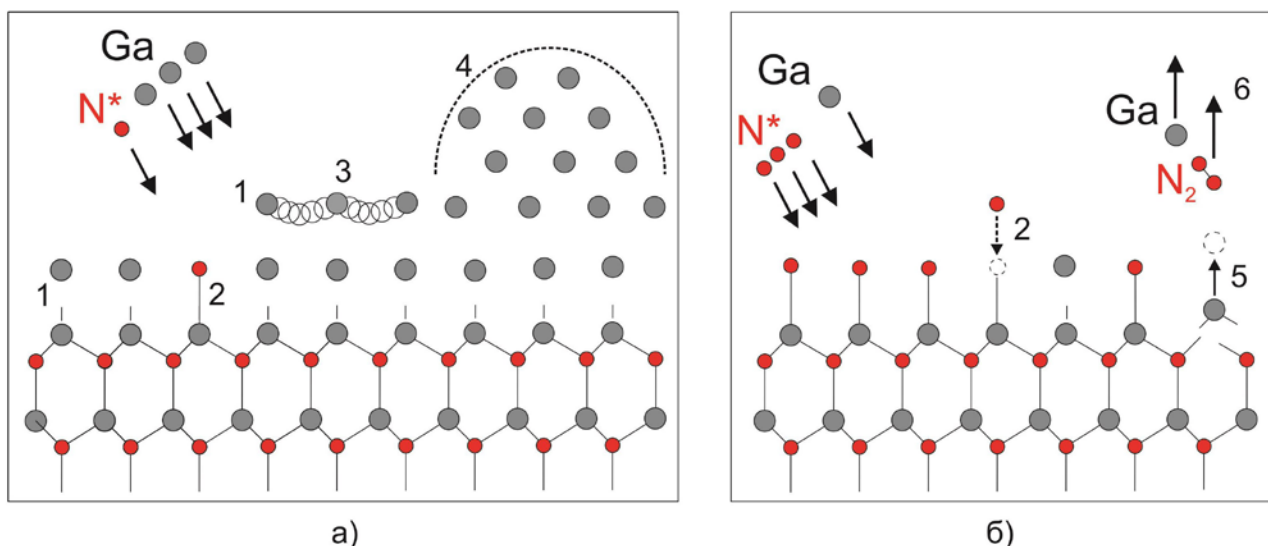


Рисунок 1.3 Иллюстрация кинетических процессов в металл-полярных слоях GaN, выращиваемых в Ga- (а) и N*- (б) обогащенных условиях роста. Базовые процессы, наблюдаемые при эпитаксии: 1 – адсорбция (химическая и физическая), 2 – встраивание в кристаллическую решетку, 3 – поверхностная миграция атомов металла, 4 – накопление кластеров металла, 5 – термическое разложение слоев, 6 – десорбция атомов металла и молекулярного азота.

Существенные отличия в кинетике роста слоев наблюдаются в случае азот-обогащенных условий ($(F^{\text{III}} - F^{\text{N}^*}) / F^{\text{N}^*} < 1$), при которых отсутствуют физадсорбированные слои атомов Ga на поверхности. Как видно из Рисунка 1.3б, эпитаксиальный рост соединений происходит одностадийно через химическую адсорбцию всех ростовых потоков. Это приводит к снижению поверхностной подвижности атомов Ga из-за избытка на поверхности химически активного азота. При этом энергия диффузионных барьеров возрастает до ~ 2.4 эВ [24], что в совокупности с относительно низкими температурами ПА МПЭ приводит к формированию шероховатой или наноколончатой (при существенном избытке атомов N*) морфологии поверхности.

Исследования кинетики роста слоев GaN проводились, главным образом, группами под руководством *Speck* [25,26] и *Daudin* [27,28,29], в то время как группа под руководством *Koblmueller* исследовала базовые эпитаксиальные процессы, протекающие в слоях AlN [30]. Степень покрытия поверхности атомами III-группы и десорбционные потоки в этих работах определялись в основном методом ДОБЭ [31] и квадрупольной масс-спектрометрии [32] соответственно. В результате было показано, что на процесс формирования адслоя кроме соотношения ростовых потоков $F^{\text{III}}/F^{\text{N}^*}$ существенную роль оказывает тепловая десорбция атомов третьей группы $F^{\text{III}}_{\text{Des}}$. Скорость десорбции $F^{\text{III}}_{\text{Des}}$ описывается формулой:

$$F^{\text{III}}_{\text{Des}} = A \times \exp(-E_D / k_B T), \quad (1.1)$$

где A – предэкспоненциальный коэффициент, E_D – энергия активации, k_B – постоянная Больцмана, T – температура. Необходимо отметить, что F_{Des}^{III} зависит как от полярности слоев, так и от энергии химической связи десорбирующего атома. Последнее связано с различными значениями E_D при десорбции Ga из кластеров, верхнего и нижнего адсорбционных монослоев, которые на примере работы [32] составляют 3.2, 3.7 и 4.9 эВ соответственно.

Для поддержания режима роста слоев III-N с бескапельной морфологией поверхности при металл-обогащенных условиях роста необходимо прецизионное поддержание баланса между потоками избыточного металла ($F^{III} - F^{N*}$) и десорбирующего потока металла с поверхности F_{Des}^{III} при условии обеспечения двух адсорбционных монослоев металла на поверхности для снижения энергии диффузионных барьеров. Однако практическая реализация такого контроля весьма проблематична и поэтому при росте относительно толстых (буферных) слоев III-N (> 0.1 мкм) на их поверхности, как правило, формируются металлические кластеры с плотностью $\sim 10^4$ см $^{-2}$. Они приводят к образованию проводящих закорачивающих каналов в диодных структурах, усиливают рассеяние световой волны, распространяющейся в приповерхностном волноводе оптически накачиваемых лазерных ГС. Кроме того, в областях под металлическими кластерами микронных размеров наблюдается существенное изменение морфологии ростовой поверхности, а также увеличение концентрации дефектов с глубокими уровнями энергии в запрещенной зоне, которые приводят к появлению т.н. «желтой» линии в спектрах фотолуминесценции (ФЛ) с энергией излучения 2.2 эВ [13].

Для исключения образования кластеров в слоях соединений III-N было предложено использовать импульсные режимы ПА МПЭ, включающие в себя несколько фаз: фазу 2D-роста в металл-обогащенных условиях (фазу накопления) и фазу удаления избыточного металла либо в азот-обогащенных условиях при $F^{III}/F^{N*} = 0-1$, либо при полном перекрытии всех потоков (т.е. в вакуумных условиях).

Первый из этих подходов был предложен в работе *Ferro* [33], с помощью которого были получены атомарно-гладкие слои AlN с бескапельной морфологией поверхности за счет применения чередования кратковременных (с длительностью 1 мин) фаз накопления и удаления избыточного металла. Во время последней фазы полностью перекрывался лишь поток Al, а поток азота и температура подложки поддерживались постоянными. В работе *Poblenz* [34] похожий подход с использованием попеременных металл- и азот-обогащенных условий, названный модулированной эпитаксией, использовался для ПА МПЭ гладких слоев GaN с бескапельной морфологией поверхности. И, наконец, метод, названный «металл-модулированной эпитаксией» (ММЭ), был наиболее полно развит для роста слоев AlN и GaN в работах *Doolittle* [35,36]. В этих работах исследовалась степень покрытия поверхности при варьировании ростовых потоков с помощью методов ДОБЭ и масс-спектро스코пии и, в

результате, было предложено использование кратковременных перекрытий потока атомов III-группы с временами фаз накопления и удаления капель порядка несколько секунд. В настоящее время метод ММЭ широко применяется для получения бинарных слоев III-N с гладкой морфологией поверхности [37]. Кроме того, в работах отмечалось улучшение структурного качества слоев AlN, выращиваемых в этом режиме [38].

Рост тройных соединений (Al,Ga)N. В исследованиях ПА МПЭ тройных соединений AlGa_{0.2}N, начатых в 2002г авторами *Iliopoulos* и *Moustakas* [39], основное внимание уделялось процессам встраивания атомов в кристаллическую решетку при температурах роста 750-800°C при различных стехиометрических условиях роста слоев. В результате обнаружено преимущественное встраивание в слои атомов Al, что объяснялось более высокой энергией связи Al–N (2.88 эВ) по сравнению с энергией связи Ga–N (2.20 эВ) [40]. Авторы также предположили, что из-за такой разницы энергий при росте слоев AlGa_{0.2}N в металл-обогащенных условиях на поверхности слоев AlGa_{0.2}N (при $F^{Al}/F^{N*} < 1$) будут формироваться несколько адсорбционных монослоев Ga, которые, как и при росте бинарных слоев, будут приводить к снижению энергии диффузионных барьеров. Экспериментально это предположение подтвердилось наблюдением 2D (линейчатых) картин ДОБЭ во время роста слоев и наличием гладкой морфологии поверхности между микрокапель Ga.

В известной нам литературе к началу диссертационной работы отсутствовали публикации и доклады по решению проблемы образования кластеров Ga во время роста толстых слоев AlGa_{0.2}N в сильных Ga-обогащенных условиях. Отметим, что рост слоев AlGa_{0.2}N методом ММЭ не исследовался, хотя в литературе имеются сведения об использовании аналогичного импульсного метода (*DERI- Droplet Elimination Radical Irradiation*) для роста слоев тройного соединения InGa_{0.2}N в полном диапазоне изменения состава [41,42]. Отметим также работу *Terashima* [43], в которой был предложен совершенно иной подход к решению проблемы каплеобразования. В нем, атомарно-гладкая бескапельная морфология сверхрешеточных гетероструктур GaN/Al_{0.2}Ga_{0.8}N общей толщиной более 4 мкм формировалась за счет использования кратковременных прерываний ростовых потоков с повышением температуры подложки на 80°C. Авторы этой работы предполагали существование температурного «окна», достаточного для испарения избыточного металла (Ga) с поверхности при пренебрежимо малых скоростях термического разложения слоев AlGa_{0.2}N. Однако влияние процесса температурного испарения избыточного металла на морфологию поверхности слоев AlGa_{0.2}N, также как и отмечаемая проблема контроля кластеров металла, детально не исследовались [44,45,46].

1.3 Проблемы гетероэпитаксиального роста слоев (Al,Ga)N на подложках c-Al₂O₃

1.3.1 Генерация и релаксация напряжений

Отсутствие коммерчески доступных гомоэпитаксиальных подложек для роста приборных гетероструктур на основе соединений III-N приводит к использованию различных рассогласованных подложек (Al₂O₃, SiC, Si и др.). Для массового выпуска оптоэлектронных приборов, как правило, используются подложки c-Al₂O₃, которые кроме дешевизны обладают окном прозрачности от видимого до УФ, а также имеют высокую химическую, радиационную и термическую стойкость. К недостаткам этих подложек относят высокие значения рассогласований кристаллографических *a*-постоянных решеток ($\Delta a/a$) и коэффициентов теплового расширения (КТР), имеющие в литературе существенный разброс значений на интервале температур 20-800°C.

Процесс релаксации кристаллографических сжимающих напряжений во время начальных стадий роста слоев (Al,Ga)N на подложках c-Al₂O₃ происходит практически мгновенно (т.е. при критической толщине менее 1 МС) через (i) рост по механизму Вольмера-Вебера [47], (ii) генерацию протяженных дефектов, лежащих в базовой плоскости {0001} – дислокаций несоответствия [48], дефектов упаковки [49] и др.. Для слоев с меньшими рассогласованиями решеток при расчете «критических» толщин применяются известные «классические» модели *Matthews and Blakeslee* [50] и *People and Bean* [51], развитые для кубических решеток и адаптированные *Humphrey* для соединений III-N с гексагональной симметрией [52]. Результаты расчета критических толщин слоев AlGaN, растущих на буферных слоях AlN [53] и GaN [52], приводятся на Рисунке 1.4а,б, соответственно. Разница значений «критических» толщин между расчетом и экспериментальными данными предположительно связана с отсутствием в моделях «реального» механизма введения дислокаций несоответствия. Кроме того, на характер релаксации напряжений в слоях GaN/AlN существенное влияние оказывает стехиометрия роста слоев с различными диффузионными барьерами [28].

К особенностям эпитаксии нитридов методом ПА МПЭ можно отнести зеренный механизм роста слоев на начальных стадиях по механизму Вольмера-Вебера (т.е. с высокой плотностью начальных межзеренных границ в зародышевых слоях III-N), что изображено на Рисунке 1.4в. Коалесценция зародышевых зерен сопровождается генерацией растягивающих напряжений, как было проиллюстрировано в ранних работах при напылении тонких слоев Al и Ti [54], а также при росте буферных слоев AlN/c-Al₂O₃ методом ГФЭ [55]. Этот неожиданный эффект был впервые теоретически объяснен в работах *Nix&Clemens* [56,57] и экспериментально подтвержден в работе [58] для слоев GaN, наглядно иллюстрирующей, что при больших

размерах зародышевых зерен GaN наблюдается генерация меньших по значению растягивающих напряжений.

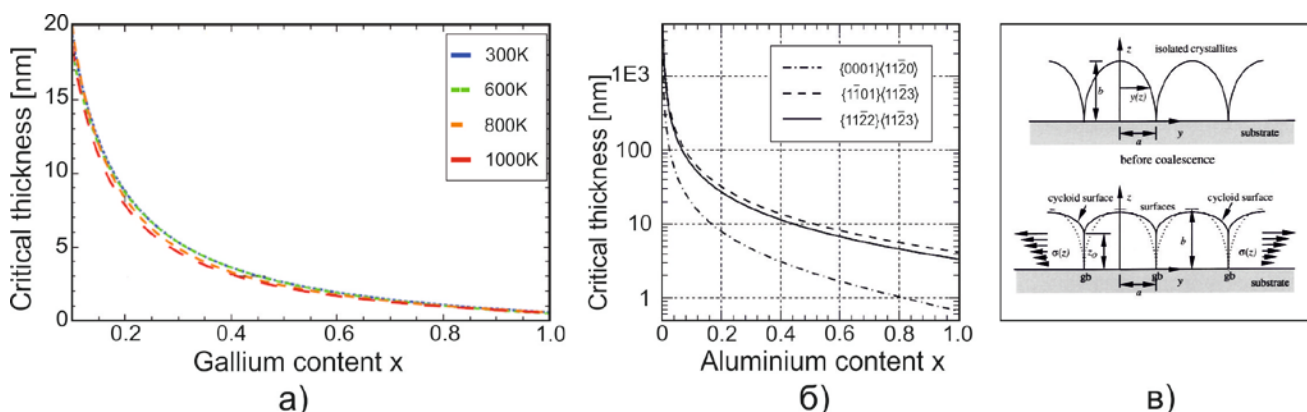


Рисунок 1.4 Экспериментальные данные и теоретический расчет критических толщин введения дислокаций несоответствия в слоях AlGaIn, растущих на буферных слоях AlN (a) [53] и GaN (б) [52]. Модель, описывающая генерацию растягивающих напряжений при коалесценции зародышевых зерен, развитая *Nix & Clemens* [56] (в).

Существенная генерация напряжений происходит не только во время роста буферных слоев AlN и GaN на подложках *c*-сапфира, но при росте приборных многослойных ГС на основе слоев AlGaIn. Хотя величина напряжений в этом случае существенно меньше, но их знак может быть различным. Важно, что в случае растягивающих (положительных по знаку) напряжений, их релаксация может происходить не только через введение дислокаций несоответствия [52], изменения наклона краевых и смешанных ПД [59,60], но и через растрескивание (cracking) слоев [61], что недопустимо для приборных ГС. Кроме того, во время импульсного роста (с прерываниями всех потоков) слоев III-N дополнительным источником напряжений может являться поверхностная и межзеренная миграция адатомов, связанная с изменением химических потенциалов [62,63].

При охлаждении до комнатных температур ГС из-за разницы КТР между слоями и подложкой наблюдается генерация дополнительных термических напряжений. Их величина иногда может быть сопоставимой с ростовыми напряжениями. Отметим, что экспериментально полученные значения термических напряжений относительно меньше по сравнению с расчетными величинами. Так, полученные для ГФЭ GaN/*c*-Al₂O₃ величины термических напряжений составляют -0.71 ± 0.1 ГПа [21] и -0.66 ± 0.1 ГПа [58], что объясняется разбросом значений КТР и биаксиальных модулей упругости слоев. Отметим, что циклические процессы охлаждения и нагревания ГС никаким образом не влияют на внутреннюю микроструктуру

гетерослоев и величину ростовых напряжений, т.е. они «заморожены» без возможности релаксации [21].

1.3.2 Механизмы зарождения прорастающих дислокаций

Как было сказано ранее, на выходные оптические параметры оптоэлектронных приборов существенное влияние оказывают протяженные дефекты – прорастающие дислокации. Легко распространяющиеся в активную область оптоэлектронных приборов они снижают эффективность излучательной рекомбинации, ограничивают транспорт носителей заряда и т.п. [32,64]. Эти дислокации, в отличие от дислокаций несоответствия, не лежат в базовой плоскости роста $\{0001\}$ и имеют различные векторы Бюргерса $\mathbf{b} = \mathbf{c}$ (винтовые ПД), $\mathbf{b} = \mathbf{a}$ (краевые ПД) и $\mathbf{b} = \mathbf{a} + \mathbf{c}$ (смешанные ПД). Из-за высокого кристаллографического рассогласования латеральных параметров слоев и подложек их общая концентрация может превышать $> 10^{11} \text{ см}^{-2}$ [65], что требует развития методик снижения плотностей ПД как на начальных стадиях роста, так и во время роста буферных и обкладочных слоев (Al,Ga)N. Для описания процессов зарождения ПД наиболее широко применяется «мозаичная» (блочная) модель генерации ПД, экспериментально подтвержденная в работах [66,67]. Согласно теоретической модели центрами зарождения большей части ПД являются межзеренные границы смежных зародышевых зерен нитридных слоев, разориентированные в нескольких плоскостях. Снижение начальной плотности ПД в соединениях III-N, как было показано технологией ГФЭ, может быть реализовано за счет существенного увеличения размеров зародышевых $> 200 \text{ нм}$ [58]. К сожалению, при низкотемпературной ПА МПЭ размер зародышевых зерен AlN, как правило, не превышает 30 - 60 нм из-за низкой подвижности адатомов Al. Таким образом, для ПА МПЭ необходимо развитие специальных методов увеличения поверхностной подвижности адатомов, не требующих увеличения температуры роста соединений.

Основные типы винтовых ПД ($\mathbf{c}$ -тип) и краевых дислокаций несоответствия ($\mathbf{a}$ -тип) графически проиллюстрированы на Рисунке 1.5а,б. Винтовая ПД возникает из-за некогерентности $\mathbf{c}$ -постоянной решетки зерен и имеет направление распространения, совпадающее с ее вектором Бюргерса $\mathbf{b} = [0001]$. Краевая дислокация несоответствия с вектором Бюргерса $\mathbf{b} = 1/3[11-20]$ лежит в базовой плоскости и возникает для уменьшения кристаллографического рассогласования слоев с подложкой путем введения либо уменьшения атомных полуплоскостей в вышележащем слое в зависимости от знака напряжений. Эти полуплоскости (или их отсутствие) во время роста и коалесценции зародышевых зерен выходят на межзеренные границы и трансформируются в краевые ПД с линией распространения вдоль оси $[0001]$, как показано на Рисунке 1.5в. Поскольку межзеренные границы также могут иметь

малоугловое рассогласование, то формируются и смешанные ПД ($a+c$ -тип) с вектором Бюргерса $\mathbf{b}=1/3[11\bar{2}3]$, имеющие ненулевые осевые проекции, как отображено на Рисунке 1.5г.

В первом приближении для оценки структурного совершенства слоев используется рентгено-дифракционный анализ симметричного (0001) и кососимметричного (10-15) рефлексов, дающие значения полной ширины на уровне половинной амплитуды ω -кривых качания. Они могут быть использованы с учетом беспорядочного распределения дислокаций в расчетах относительных величин плотностей винтовых и краевых ПД [68]. К недостаткам этого метода можно отнести погрешность точного расчета плотностей краевых ПД на основе измерений ω -кривых в рефлексе (10-15), приводящих к занижению плотностей ПД в несколько раз, а также существенное влияние на ширину ω -кривых нуклеационной высокодефектной области на интерфейсе AlN/c-Al₂O₃. Также для расчета плотностей ПД и анализа характера их взаимодействия используется более точный метод просвечивающей электронной микроскопии с использованием векторов дифракции $\mathbf{g}(0002)$ и $\mathbf{g}(01\bar{1}0)$, выявляющие ПД с винтовой и краевой компонента вектора Бюргерса, соответственно. К недостаткам этого метода относится то, что измерение происходит в локальной области, в основном, не превышающей десятка микрон.

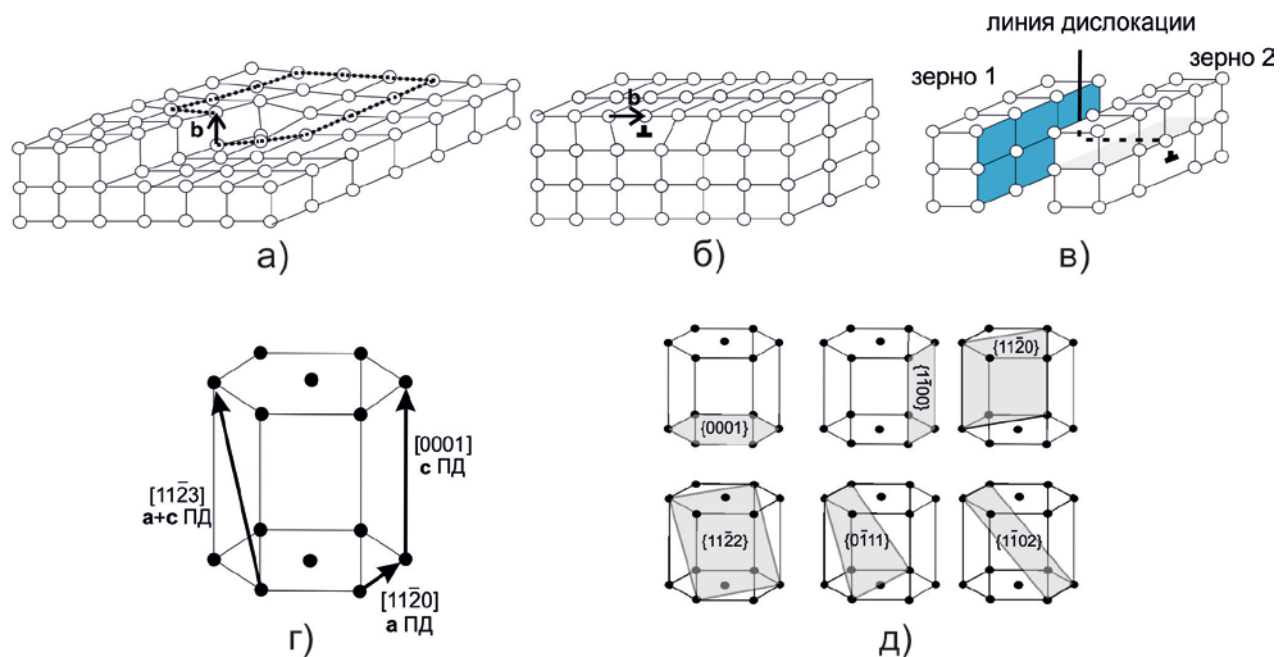


Рисунок 1.5 Графическая иллюстрация формирования винтовой ПД (а) и краевой (дислокации несоответствия) дислокации (б), а также формирование краевой ПД на межзеренной границе путем поворота краевой дислокации несоответствия (в). Отображение направления векторов Бюргерса ПД различных типов ПД (г) и плоскостей скольжения в гексагональной симметрии III-N (д).

На Рисунке 1.5д схематично демонстрируются базовая и второстепенные (пирамидальные и призматические) плоскости скольжения вюрцитной структуры нитридных соединений. Призматические плоскости скольжения принимают участие в наклоне ПД [59,60], а за скольжение ПД отвечают пирамидальные плоскости из-за ненулевых сил сдвига [69].

1.3.3 Методы фильтрации прорастающих дислокаций

Среди методов ограничения (фильтрации) ПД, развитых преимущественно для ГФЭ, выделяются следующие: двухстадийный рост с модуляцией температуры [70], изменение стехиометрического режима роста слоев [16,17], вставки сверхрешеточных гетероструктур AlGaN/AlN [18], тонких слоев GaN [71] и субмонослойных SiN [72]. Во всех перечисленных методах, фильтрация ПД во время роста буферных слоев достигается за счет усиления их взаимодействия между собой. В случае ПД, обладающих противоположно направленными векторами Бюргерса, происходит их полная аннигиляция, а при отсутствии этого условия наблюдается их слияние. Таким образом, при вертикальном распространении ПД необходимо обеспечить их отклонение от оси [0001] вплоть до переориентации в латеральную плоскость, что значительно усилит вероятность их взаимодействия.

Известно, что изменение направления распространения ПД экспериментально наблюдалось в слоях AlGaN, растущих в условиях напряжений сжатия [73,74,75], и теоретически описывалось в работе *Romanov and Speck* [59], что проиллюстрировано на Рисунке 1.6а,б. Согласно теории, релаксация напряжений сжатия в этих слоях достигается при отклонении как *a*-типа ПД в направлении [1-100], так и *a+c*-типа ПД согласно работе [60]. Более того, в последнем случае также происходит формирование дислокации несоответствия путем скольжения наклонных ПД по пирамидальным плоскостям {0-111} (см. Рисунок 1.6в), что существенно увеличивает вероятность взаимодействия ПД в базовой плоскости.

Эти вышеописанные работы привели формированию нового подхода к фильтрации ПД, а именно к введению над буферными слоями AlN сжимающих напряжений с помощью вставок 25 нм слоев GaN [48,71,76], что приводило к существенному снижению плотностей ПД в обкладочных слоях AlGaN. Однако в литературе отсутствовали данные о введении множественных рассогласованных вставок GaN непосредственно в буферные слои AlN, выращенные методом как ПА МПЭ, так и ГФЭ.

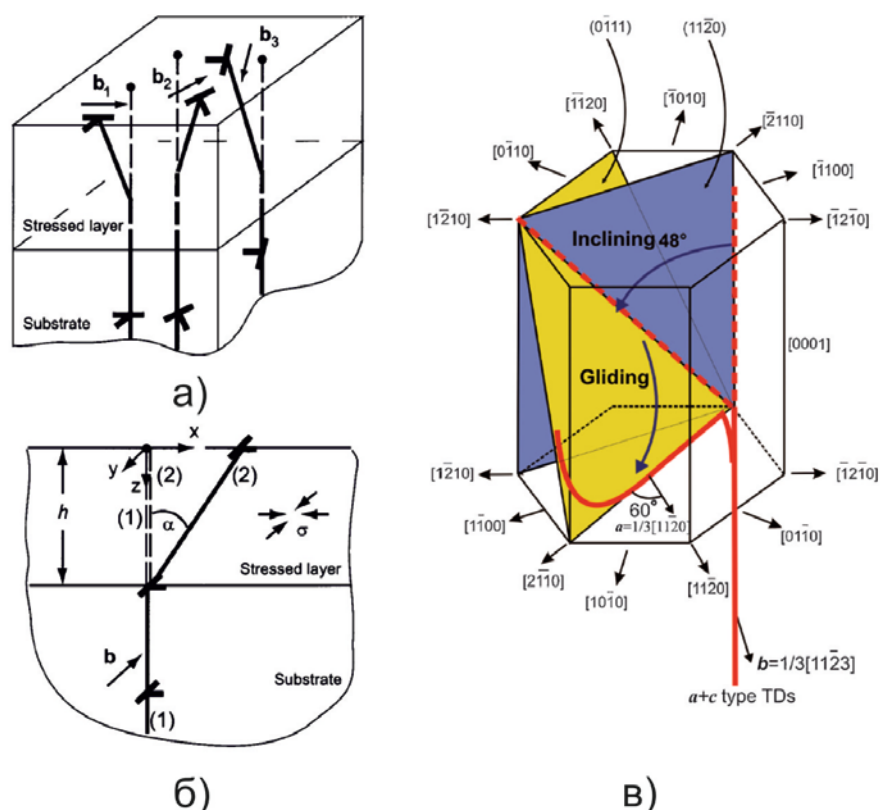


Рисунок 1.6 Отклонение а-типа ПД от направления $[0001]$ в упруго сжатых слоях (а,б) и формирование дислокации несоответствия при отклонении и скольжении а+с ПД (в) [60].

1.4 УФ фотоприемники и светоизлучающие приборы на основе ГС AlGaIn

Проблемы легирования р-типом проводимости. К одной из серьезных проблем производства оптоэлектронных УФ приемников и светоизлучателей относится получение высокого уровня легирования *p*-типом проводимости слоев AlGaIn с высоким содержанием Al ($x > 0.5$), в которых энергия ионизации наиболее подходящей для этого акцепторной примеси Mg увеличивается $E_a = (170 + 360x)$ мэВ [77]. Для решения данной проблемы, было предложено добавить к термической ионизации примесных атомов Mg ионизацию внутренними электрическими полями, возникающими в гексагональных гетероструктурах AlGaIn в результате спонтанной и пьезоэлектрической поляризации. Существует несколько способов добиться этого. Во-первых, для этой цели могут быть использованы короткопериодные $Al_xGa_{1-x}N / Al_yGa_{1-y}N$ сверхрешетки, легированные Mg ($x \ll y$), в которых атомы Mg ионизируются в барьерных слоях $Al_yGa_{1-y}N$, а дырки аккумулируются в более узкозонных слоях $Al_xGa_{1-x}N$ (или GaN) [78]. Это обеспечивает достаточный вертикальный транспорт дырок в *p*-эмиттере через мини-зону сверхрешетки, а также подавление латерального перераспределения

дырок вдоль ям. Другим способом введения внутренних электрических полей является, так называемое, поляризационное легирование [79], при котором градиент слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ с постепенным (линейным) изменением содержания Al (∇x) приводит к генерации поляризационного поля (∇P), сопровождающееся возникновением в слое пространственного объемного заряда (ρ_v). Знак и величина этого заряда определяются полярностью поверхности роста, направлением и величиной градиента вектора поляризации $\rho_v = -\nabla P \sim \nabla x$, как показано на Рисунке 1.7а [8]. Важно, что нейтрализация поляризационного заряда в слоях происходит за счет генерации свободных носителей противоположного знака, поэтому в случае отрицательного градиента содержания Al в направлении роста (0001) в Ga-полярном слое AlGaN знак заряда пространственной поляризации будет отрицательным, что приведет к образованию дополнительных дырок в слое. На Рисунке 1.7b показаны экспериментальные результаты и моделирование поляризационного легирования n- и p-типа проводимости в слоях $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ до концентраций $n(p) = (2-5) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ с различными градиентами состава в слоях (для p-типа до 0.004 nm^{-1}). Этот метод был успешно использован несколькими группами для создания обкладочных слоев как p-, так и n-типа [80,81] проводимости.

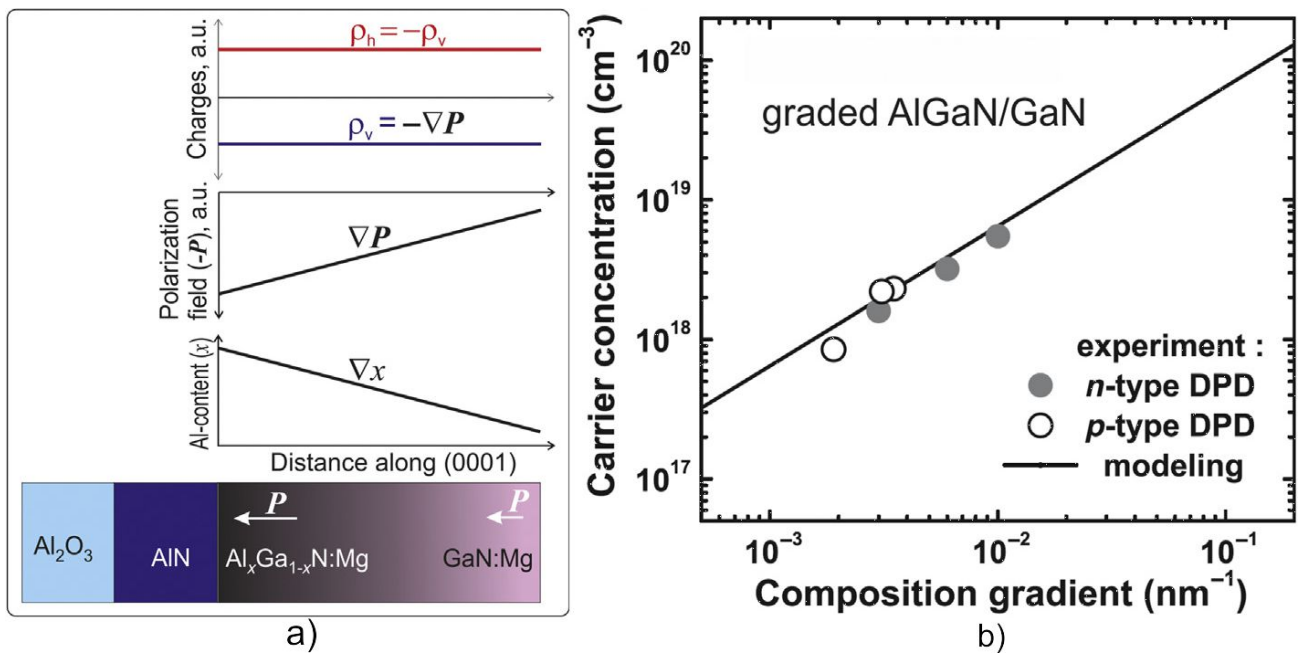


Рисунок 1.7 Схематическое иллюстрирование принципа действия поляризационного р-типа легирования в градиентной Ga-полярной гетероструктуре $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -GaN. Зависимости измеренных концентраций электронов (сплошные кружки) и дырок (незакрашенные кружки), генерируемые в слоях AlGaN с линейным градиентом состава, от величины градиента состава. Сплошная линия - теоретическая концентрации носителей в напряженном слое AlGaN.

Фотокатоды. Для регистрации единичных монофотонных событий в солнечно-слепой области спектра возможно использование массово выпускаемых фотоприемников, чувствительных в видимой и ИК-области спектра, за счет соответствующего выбора входного окна, прозрачного только в УФ области спектра. Однако использование таких фотоприемников приводит к существенному падению отношения сигнал/шум и увеличению темновых токов [82]. Среди всех материалов (Cs_2Te [83], ZnMgO [84], Ga_2O_3 [85], алмаз [86]) нитриды III-группы считаются одними из перспективных для разработки высокоэффективных УФ-фотоприемников, обладающие такими преимуществами, как идеальная спектральная селективность с широкими прямыми запрещенными зонами от глубокого до ближнего УФ-излучения, сильное поле пробоя, высокая термическая и радиационная стойкость [87,88,89]. К их достоинствам относят возможность варьирования шириной активной области в широком диапазоне, что позволяет изготавливать фотоприемники, работающие в средней и ближней УФ областях спектра.

После прорывного развития в 1980-90-х годах технологии ГФЭ из металлоорганических соединений слоев III-N на подложках с-сапфира в работе *Khan et al.* в 1992 году [90] был продемонстрирован первый УФ-фотопроводник на основе GaN. С тех пор многие группы уделили внимание исследованиям и разработке различных типов фотоприемников, включая простые фотосопротивления [91] и более сложные структуры металл-полупроводник-металл, на основе барьеров Шоттки [92,93], переходов металл-изолятор-полупроводник [94], а также p-i-n-диодов [95], в том числе и с лавинным пробоем [96]. На начальном этапе были развиты высокочувствительные, высокоскоростные видимо-слепые фотодетекторы (т.е. с длинноволновой границей фоточувствительности менее 400 нм) на основе бинарных соединений GaN или AlGaN с небольшим содержанием Al. Ограничение по максимальному содержанию Al в слоях AlGaN было связано с тем, что в первых работах эти слои выращивались на буферных слоях GaN/c- Al_2O_3 , что приводило к генерации растягивающих напряжений в гетероструктурах AlGaN/GaN/c- Al_2O_3 при относительно небольшой толщине последнего слоя и растрескиванию гетероструктур. Самый высокий состав Al в слоях AlGaN без трещин, выращенных на слоях GaN, составил ~ 30 мол% [93]. Кроме того, такие структуры работали в режиме отражения, поскольку при освещении через подложку существенная часть УФ-излучения поглощалась буферными слоями GaN.

Учитывая большие проблемы, возникающие при использовании GaN буферных слоев, направление исследований сменилось на развитие технологий роста буферных слоев AlN на подложках с- Al_2O_3 , использование которых исключает паразитное поглощение УФ-сигнала и несколько смягчает проблему образования трещин в буферных слоях. Таким образом, уже с

2000-х годов УФ-фотосенсорика начала развитие в области солнечно-слепых фотодетекторов на основе слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ с высоким содержанием Al ($x > 0.4$) [91,97,98].

Среди различных типов УФ-фотодетекторов важную роль играют фотокатоды (ФК) с отрицательным электронным сродством, принцип действия которых основан на фотоэмиссии электронов в вакуум под действием подающего на ФК оптического излучения. На Рисунке 1.8 приводится энергетическая диаграмма полупроводникового соединения AlGaIn:Mg , демонстрирующая основные процессы фотокатода, работающего в режиме прозрачности (т.е. с освещением через подложку). В этом приборе УФ-излучение поглощается в приповерхностном слое с возбуждением электронно-дырочной пары с последующим баллистическим ускорением электрона в направлении поверхности под действием ускоряющего поля, сформированного в результате приповерхностного загиба зон p -легированного полупроводника. Затем, в случае наличия на поверхности диполей, образующихся в случае ее активировки Cs-O [87,88,99] и приводящих к отрицательному электронному сродству (т.е. к выполнению условия $\epsilon_{\text{vac}} < \epsilon_c$), электрон может эмитировать с поверхности. В результате появления диполей на поверхности уровень вакуума снижается на 2.6-2.8 эВ [87]. Несмотря на то, что фотокатоды, работающие в режиме отражения, демонстрируют более высокую квантовую эффективность [100], для ФК более предпочтительным режимом работы является на просвет, поскольку после фотокатода обычно устанавливается микроканальная пластина и флуоресцентный экран для усиления яркости сигнала и его преобразования в видимый свет.

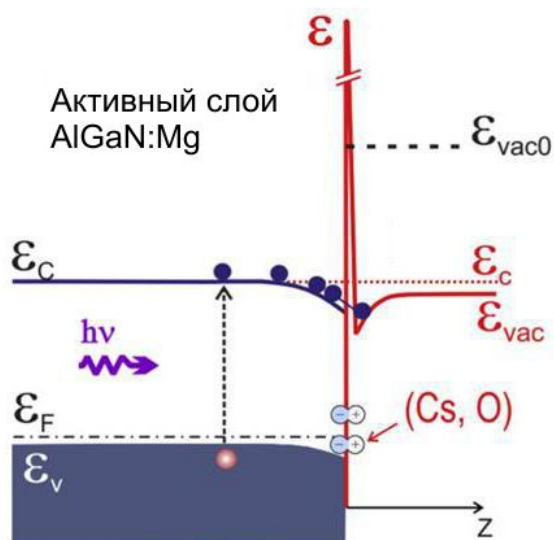


Рисунок 1.8 Энергетическая диаграмма приповерхностной области фотокатода, иллюстрирующая принцип его работы

Квантовая эффективность электронной эмиссии (γ_e) первых ФК AlGaN с постоянным содержанием Al, работающих в режиме отражения, может быть описана следующим выражением [101]:

$$\gamma_e = \left(\frac{P_e(1-R)}{1 + \frac{1}{\alpha L_D}} \right), \quad (1.2)$$

где R и α – коэффициенты оптического отражения и поглощения, P_e – вероятность выхода электрона в вакуум, L_D – диффузионная длина электронов.

Из приведенной формулы следует, что квантовая эффективность фотокатодов, работающих в таком режиме, критически зависит от вероятности эмиссии электронов в вакуум и диффузионной длины электронов. И если параметр вероятности эмиссии электронов в вакуум практически не меняется, то диффузионная длина электронов увеличивается с улучшением структурного качества гетероструктур.

Существенное увеличение квантовой эффективности ФК может быть достигнуто за счет введения в активные области AlGaN ФК внутреннего электрического поля, направленного от поверхности внутрь полупроводника. В этом случае движение электронов к поверхности будет обеспечиваться не только диффузионной длиной электронов, определяемой как:

$$L_D = \sqrt{D_e \tau} \quad (1.3)$$

где D_e – коэффициент диффузии электронов, τ – время их жизни, но и т.н. дрейфовой длиной, которая составляет:

$$L_E = \mu_e |E| \tau \quad (1.4)$$

где $|E|$ – амплитуда электрического поля, μ_e – подвижность электронов. В этом случае, длина свободного пробега электронов (L) будет определяться суммой диффузионных и дрейфовых составляющих $L = L_D + L_E$, и в случае достаточно сильных электрических полей вероятность достижения электроном поверхности может быть существенно повышена.

В работе *Guo et al.* [102] это достигалось за счет градиентного легирования примесью Mg в ФК на основе GaN:Mg. В них было обнаружено возрастание квантовой эффективности с 18 до 63.7% (в режиме отражения) за счет оптимизации градиентного Mg-легирования, что приведено на Рисунке 1.9. Кроме того, в этой работе диффузионные длины электронов в структурах, выращенных на с-Al₂O₃ подложках, из расчетов составили 150-250 нм, причем максимальная величина соответствовала ФК с градиентно-легированными слоями.

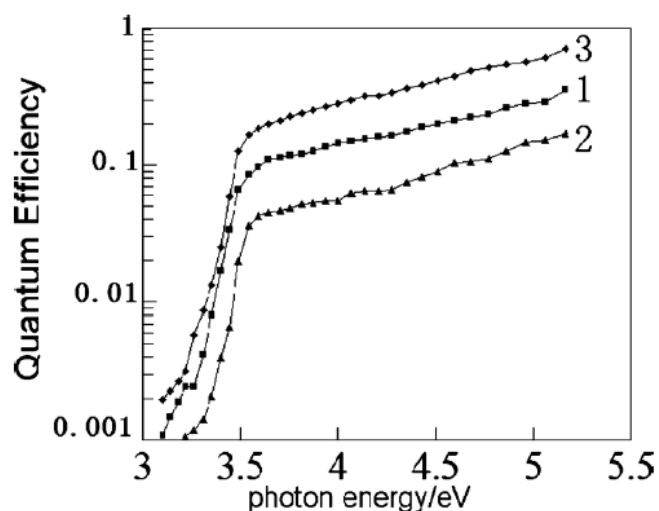


Рисунок 1.9. Спектральная зависимость квантовой эффективности для трех фотокатодов на основе GaN:Mg с различной концентрацией и профилем Mg легирования:

$$1 - [\text{Mg}] = 1.6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}, \quad 2 - [\text{Mg}] = 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}, \quad 3 - [\text{Mg}] = 10^{18} - 10^{16} \text{ см}^{-3}$$

Одна из первых работ, в которых подробно рассматривались особенности фотокатодов на основе тройных соединений AlGa_xN, была опубликована в 2010г. *Sumiya et al.* [88]. Рисунок 1.10a,b иллюстрирует зонные диаграммы для фотокатодов на основе GaN:Mg и AlGa_xN:Mg, построенные на основании измерений их фотоэлектронных спектров. На этих диаграммах видно существенное уменьшение электронного сродства, а также потенциального загиба вблизи поверхности в слоях Al_{0.37}Ga_{0.63}N:Mg. Такое изменение зонных диаграмм приводит к снижению квантовой эффективности ФК на основе Al_xGa_{1-x}N с высоким содержанием Al ($x > 0.3$) в сравнении с ФК на основе GaN:Mg. Этот феномен авторы статьи объяснили снижением вероятности эмиссии электронов с 0.4 до 0.3 вследствие меньшего дипольного момента Cs-O. Кроме того, на Рисунке 1.10c демонстрируется существенное снижение подвижности электронов в слоях тройного соединения AlGa_xN по сравнению с подвижностями в бинарных слоях GaN и AlN, что обусловлено сильным рассеиванием электронов в слоях тройного соединения [103]. В результате этого в этих слоях можно ожидать меньшие длины свободного пробега электронов.

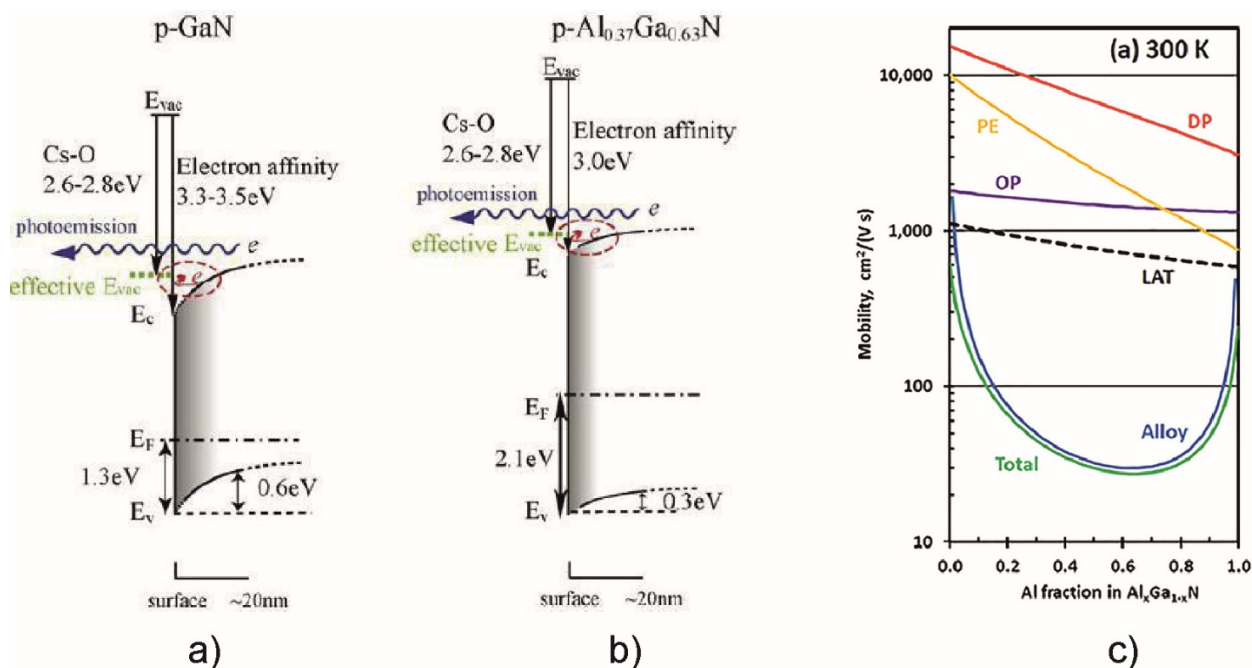


Рисунок 1.10. Зонные диаграммы GaN:Mg (a) и Al_{0.37}Ga_{0.63}N:Mg (b) [88]. Расчетные зависимости подвижности электронов в слоях AlGaIn от их состава (c) [103].

В дополнение, на эффективность ФК также существенное влияние оказывает предварительная обработка поверхности перед активировкой Cs-O. В работе *Hao et al.* [104] исследовалось влияние очистки в кипящей смеси KOH, серной кислоты и перекиси водорода, а также термического отжига поверхности слоев AlGaIn на квантовую эффективность, в результате чего с помощью измерений рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии было показано, что даже незначительное снижение концентраций C и O (на 0.5-3%) за счет оптимальной химической обработки поверхности и ее отжига при температуре 850°C приводит к повышению квантовой эффективности примерно в 1.5 раза (с 23 до 35.1%). Это было объяснено лучшей адсорбцией Cs на более чистой поверхности AlGaIn, приводящей к снижению электронного сродства, как показано на Рисунке 1.11. Поэтому, можно предположить, что для повышения значений квантовой эффективности во всем диапазоне энергии падающих квантов необходима оптимизация обработки поверхности AlGaIn.

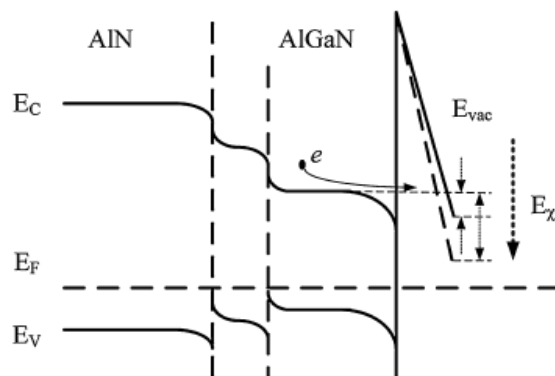


Рисунок 1.11. Зонные диаграммы AlGaN фотокатодов с различным электронным сродством, определяемом качеством подготовки поверхности.

В результате действия всех вышеперечисленных факторов наблюдается существенное уменьшение квантовой эффективности ФК солнечно слепого диапазона по сравнению с видимо-слепыми ФК на основе GaN:Mg [105]. В настоящее время японской фирмой Hamamatsu промышленно изготавливаются полупрозрачные ФК на основе ГС GaN с квантовым выходом до 25 % (для просвечивающего режима) в спектральном диапазоне длин волн $\lambda > 240$ нм, что соответствует уровню лучших вакуумных фотоэлектронных приборов [106].

P-i-n фотодетекторы. Не требующие вакуумизации фотодетекторы на основе *p-i-n* дизайна обладают низкими обратными рабочими напряжениями, низкими темновыми токами и высокой скоростью, что подтверждается изготовлением фотодетекторов с чувствительностями 110 мА/Вт и 130 мА/Вт на длинах волн < 285 нм при смещениях -10 и -5 В соответственно [107,108]. Оптимизированная в 2004г технология роста буферных слоев AlN и $n\text{-Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}:\text{Si}+\text{In}$ привела к созданию *p-i-n* фотодетектора с чувствительности 136 мА/Вт на длине волны 282 нм, а увеличение внешней квантовой эффективности с 60 до 72 % было достигнуто при приложении обратного смещения -5 В [109]. Практически через 10 лет этой же группой в 2013г демонстрируется опытный образец с чувствительностью 176 мА/Вт на длине волны 275 нм, эффективность которого возросла до 89 % при -5 В [95].

Светоизлучающие диоды и ГС с электронной накачкой. Первые УФ-светодиоды AlGaN с длиной волны менее 300 нм были практически одновременно изготовлены в 2002г с помощью технологий аммиачной МПЭ и ГФЭ [110, 111]. Тем не менее, в настоящее время большинство СИД изготавливаются последней технологией [112]. По сравнению с видимыми светодиодами InGaN у таких светодиодов среднего ультрафиолетового излучения наблюдается недостаточная квантовая эффективность (~10%) (см. Рисунок 1.12), интерпретированная с точки зрения относительно малой внутренней квантовой эффективности из-за наличия высокой

плотности ПД и низкой концентрации свободных носителей заряда [113,114]. В ряде работ отмечается взаимосвязь токов утечек в СИД с плотностью дислокаций с открытым ядром, что дополнительно снижает выходную квантовую эффективность СИД [115]. Кроме того, СИД обладают относительно низкими выходными оптическими мощностями (~10 мВт), что также связано с переключением поляризации от ТЕ к ТМ с низкой эффективностью вывода излучения через *c*-плоскость.

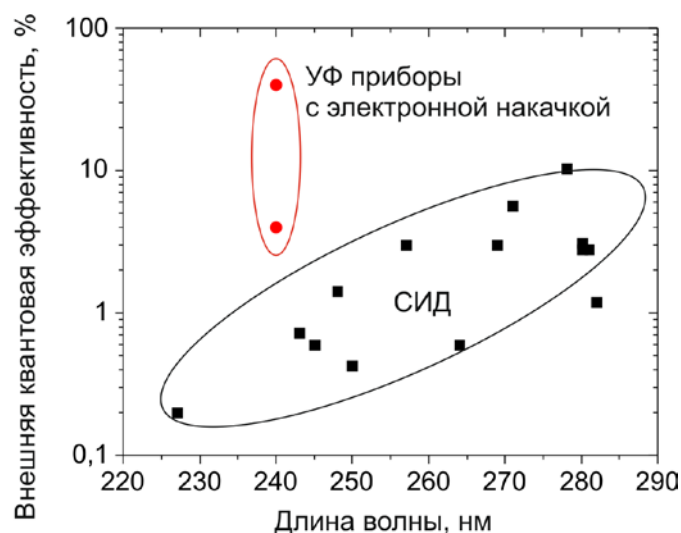


Рисунок 1.12 Экспериментальная зависимость внешней квантовой эффективности СИД

Проблемы СИД, связанные с легированием слоев AlGaIn, могут быть решены кардинально при отказе от инжекционного дизайна ГС и применения внешней электронной накачки для возбуждения электронно-дырочных пар. Этот подход также позволяет увеличить толщину активной области, которая будет определяться энергией электронного пучка, что приведет к получению более высоких выходных оптических мощностей. Недавние публикации по этому направлению продемонстрировали высокую выходную квантовую эффективность УФ прибора (более 40 %) на длине волны 240 нм, имеющего 100 мВт выходной оптической мощности [7]. Также стоит отметить работу *Matsumoto*, в которой была получена выходная оптическая мощность 20 мВт на тех же длинах волн с внешней эффективностью 4 %, но из более тонкой 60 нм активной области AlGaIn [116].

Оптически накачиваемые ГС для получения УФ лазерного излучения. В этом направлении приоритетом исследований является создание активных областей с высокой плотностью локализованных состояний в КЯ, а также оптимизация дизайна активной области, обеспечивающей высокий уровень сбора носителей заряда квантовой ямой (или ямами). Известны работы по оптимизации роста КЯ [117,118], локализации носителей в КЯ [119,120] и влияния параметров роста на коэффициент оптического усиления [121]. Параметром

показателя качества оптоэлектронных приборов с внешней накачкой служит пороговая мощность оптической накачки, при которой происходит генерация лазерного излучения.

Оптимизация технологии получения низкодефектных объемных подложек AlN, а также развитие методов эпитаксиального роста привело к снижению пороговых плотностей с нескольких мегаватт до 3-7 кВт/см² ($\lambda = 260$ нм) [5]. Тем не менее, даже на *c*-сапфировых подложках возможно достижение относительно низких пороговых плотностей внешней накачки в 61 кВт/см² на длине волны 256 нм [6].

Глава 2. Технологическая установка плазменно-активированной молекулярно-пучковой эпитаксии и средства диагностики

2.1 Описание технологической установки Compact21T

Исследования и развитие технологии изготовления ГС на основе III-N проводились на установке ПА МПЭ Compact 21T (Riber) 2004 г. выпуска, включающую в себя три технологические камеры (ростовую, буферную и загрузочную), соединенных между собой высоковакуумными затворами. Вертикальная конструкция ростовой камеры позволяет в полной мере реализовать как облегченную передачу подложек между ростовой и буферной камерами, так и необходимую геометрию распространения ростовых потоков – «снизу-вверх к подложке».

Сверхвысокий вакуум в ростовой камере (см. Рисунок 2.1) обеспечивается турбомолекулярным насосом STPA 2203C BOC Edwards с производительностью 2000 л/с и ионно-сублимационным насосом с производительностью 400 - 1000 л/с. Используемые подложки с-сапфира первоначально отжигаются в буферной камере при температурах 300 - 400°C в течение не менее 3-5 часов для удаления приповерхностных примесей (прежде всего – воды, кислорода и др.). Для снижения непреднамеренного газоотделения от стенок ростовой камеры и предотвращения теплового взаимодействия между соседними эффузионными источниками в ростовой камере установлена криопанель, охлаждаемая во время роста жидким азотом. В результате предельный вакуум в ростовой камере составлял $\sim 10^{-10}$ Торр. Контроль остаточной атмосферы в ростовой камере проводился с помощью масс-спектрометра Hiden HALO 201.

Радиационный нагрев в условиях сверхвысокого вакуума оптически прозрачных с-сапфировых подложек с напыленным на нерабочую шлифованную поверхность подложки слоем Ti толщиной 200-300 нм осуществлялся с помощью резистивного Ta-нагревателя, выдающего максимальную мощность ~ 900 Вт. Этого достаточно для нагрева подложки до температур $\sim 850^\circ\text{C}$, контролируемых как с помощью W-Re термопары, так и инфракрасного (ИК) пирометра Mikron M680, настроенного на длину волны $\lambda \sim 910$ нм.

Для создания атомарных потоков III группы (Al, Ga, In) и легирующих примесей (Mg, Si) использовались стандартные эффузионные ячейки Кнудсена, которые располагались радиально в нижней части ростовой камеры, имеющей 10 стандартных портов. Каждый источник состоит из тигеля, выполненного из пиролитического нитрида бора (p-BN), Ta-резистивных нагревательных элементов и экранирующих поверхностей для предотвращения тепловых потерь. Значения потоков III-группы элементов определяются подаваемой на источник мощностью нагрева, контролируемой по измерениям W-Re термопар.

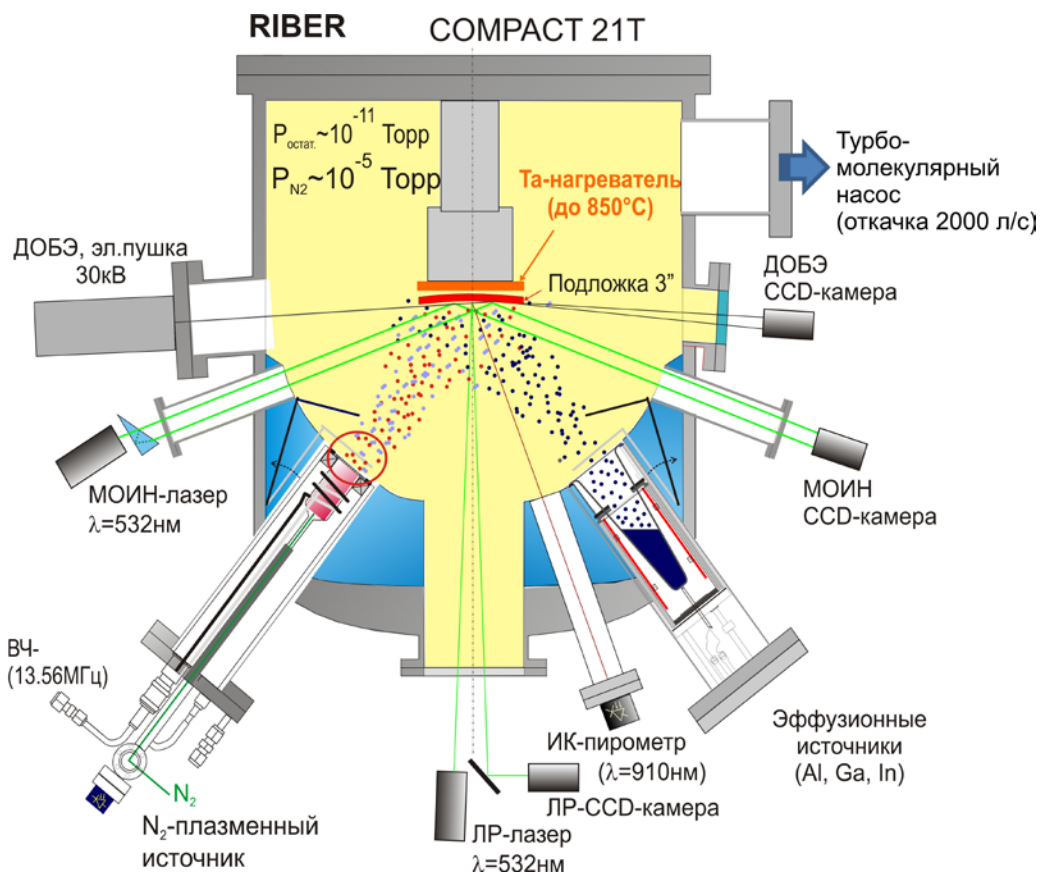


Рисунок 2.1 Схематичный вид установки ПА МПЭ с применяемыми *in situ* диагностическими системами для характеристики эпитаксиальных процессов

Поток атомов пятой группы (химически активного азота) обеспечивался с помощью плазменной активации молекулярного азота чистоты 6N в газоразрядной р-BN камере плазменного источника HD25 Oxford Appl. Res.. Специально разработанная р-BN апертура с множеством отверстий диаметром менее 1 мм поддерживает давление в разрядной камере активатора > 0.1 Торр, необходимое для высокочастотного (13.56 МГц) возбуждения и поддержания плазмы. Взаимодействие высокоэнергетичных заряженных частиц плазмы (главным образом электронов) с химически нейтральными молекулами азота приводит к диссоциации последних и их возбуждению в активные метастабильные состояния. Несмотря на тот факт, что при этом происходит ионизация частиц азота, диэлектрическая выходная апертура источника исключает проникновение этих заряженных частиц в ростовую камеру. В результате, в выходном пучке преобладают только возбужденные молекулы и атомы азота [122].

Конструкция источников обеспечивает стабильность потоков с заданными диаграммами направленности, что необходимо для роста слоев соединений III-N на подложках диаметром 50.8 мм (два дюйма) с неоднородностью по толщине не более 10 %. Формирование наноразмерных нитридных слоев достигалось за счет быстрого (< 0.1 с) перекрытия ростовых

потоков с помощью заслонок качания, имеющихся для каждого эффузионного источника. С учетом типичных скоростей роста в технологии ПА МПЭ (0.4-1 МС/с) заслонки качания позволяют практически мгновенно перекрывать ростовые потоки, обеспечивая формирование резких гетерограниц в растущих ГС.

Управление работой заслонок качания, поддержание заданной температуры источников контролировались компьютерной программой CRYSTAL v.5.0. Относительные величины потоков определялись с помощью ионизационного датчика Байярда-Альперта, который устанавливался на место подложки. Кроме того, более точное измерение потоков атомов третьей группы и активного азота определялось экспериментально во время роста бинарных слоев в азот- и металл-обогащенных условиях соответственно.

2.2 Методы *in situ* контроля эпитаксиального роста нитридных гетероструктур

2.2.1 Системы оптической характеристики

Технология ПА МПЭ предоставляет широкие возможности для *in situ* контроля эпитаксиального роста нитридных соединений. Наиболее часто применяемой на практике диагностической методикой является лазерная рефлектометрия (ЛР). Она позволяет оценивать скорость роста слоев III-N и их состав (в случае роста тройных соединений) по осцилляциям интенсивности лазерного сигнала, отраженного от резонатора Фабри-Перо «вакуум-слой-подложка» [20], что иллюстрируется на Рисунке 2.2. Для расчета скорости роста (V_g) в условиях нормального ($\Theta_1=0^\circ$) падения лазерного пучка используется формула:

$$V_g = \lambda / (2 \cdot n_f \cdot \Delta t), \quad (2.1)$$

где λ – длина волны лазерного пучка в вакууме (в данной работе использовался лазер $\lambda = 532$ нм), n_f – показатель преломления растущего слоя ($n_{\text{GaN}} = 2.35$, $n_{\text{AlN}} = 2.05$), Δt – временной отрезок между двумя максимумами (либо минимумами) на интерференционной картине. Также эта система применяется для экспериментальной оценки потоков Al, Ga, In, а также активированного азота N*.

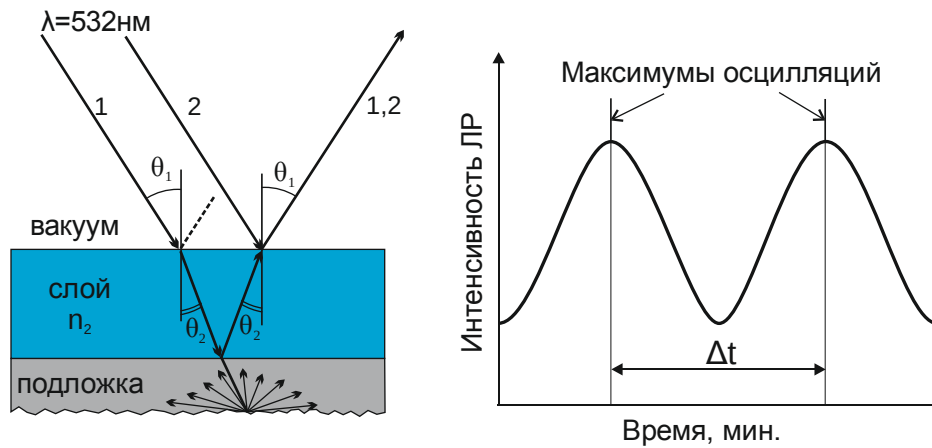


Рисунок 2.2. Интерференция Фабри-Перо в тонких пленках и расчет скорости роста по осцилляциям интенсивности отраженного сигнала.

За последние десятилетия также развивалась система многолучевого оптического измерителя напряжений (МОИН) для прецизионного *in situ* контроля инкрементальных и средних напряжений (σ) в нитридных слоях, используя классическую формулу Стони (Stoney) [123]:

$$\sigma = \frac{E_s}{6(1-\nu_s)} \frac{h_s^2}{h_f} \left(\frac{1}{R} \right), \quad (2.2)$$

где R – радиус изгиба подложки, E_s и ν_s – модули Юнга и Пуассона подложки, соответственно, h_s и h_f – толщины подложки и слоя, соответственно. Рисунок 2.3 иллюстрирует основной принцип измерения радиуса кривизны с помощью МОИН. На подложку под углом α падают два параллельных лазерных луча, сформированных с помощью призмы, с расстоянием между лучами D_0 . В результате при зеркальном отражении от изогнутой поверхности параллельность лучей не сохраняется. На расстоянии (M) от подложки находится регистрирующая ПЗС-камера, на которую попадают отраженные лазерные лучи, и по алгоритму рассчитывается новое расстояние между лазерными лучами ($D(t)$). После этого вычисляется радиус изгиба подложки (R) по формуле [124]:

$$R = 2 \cdot D_0 \cdot M / ((D_0 - D(t)) \cdot \cos(\alpha)), \quad (2.3)$$

а также рассчитываются инкрементальные напряжения в ГС на основе формулы Стони.

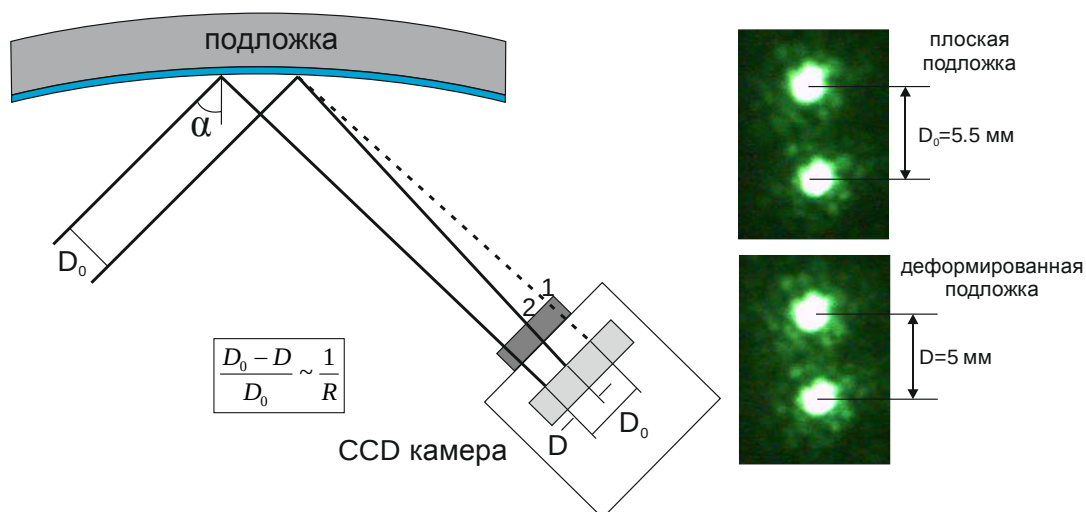


Рисунок 2.3 Измерительная схема расчета инкрементальных и средних напряжений в ГС.
1 – положение луча, отраженного от плоской подложки, 2 – положение луча в случае деформированной подложки.

И, конечно, чрезвычайно важную роль в контроле роста соединений III-N с помощью ПА МПЭ играет традиционный для МПЭ метод ДОБЭ [19], позволяющий, во-первых, оценивать *in situ* морфологию растущих эпитаксиальных слоев и, во-вторых, количественно анализировать изменение латеральной постоянной решетки слоев.

2.2.2 Разработка методики контроля латеральной постоянной решетки на основе системы дифракции отраженных быстрых электронов

В основе метода ДОБЭ лежит регистрация дифракционных картин, наблюдаемых во время роста слоев в высоковакуумных условиях и создаваемых при отражении электронного пучка с энергией электронов до 30 кэВ от упорядоченных атомных плоскостей. Небольшие (скользящие) углы падения 1-5° обеспечивают проникновение электронного пучка в слой на глубину нескольких монослоев, что свидетельствует о высокой чувствительности метода с разрешением на атомарном уровне. На Рисунке 2.4 приведено графическое построение Эвальда, графически иллюстрирующее условия дифракции между падающим и рассеянным электронными пучками с волновыми векторами $\mathbf{k}$ и $\mathbf{k}'$ соответственно: $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}$, где $|\mathbf{G}| = 2\pi/a_y$ и a_y - латеральная постоянная кристаллографической решетки. Следовательно, наблюдаемое на флуоресцентном экране расстояние между смежными рефlekсами (L) обратно пропорционально постоянной решетки $L \sim 1/a_y$, что дает уникальную возможность количественно оценивать изменение a -постоянной решетки на всех стадиях роста нитридных ГС.

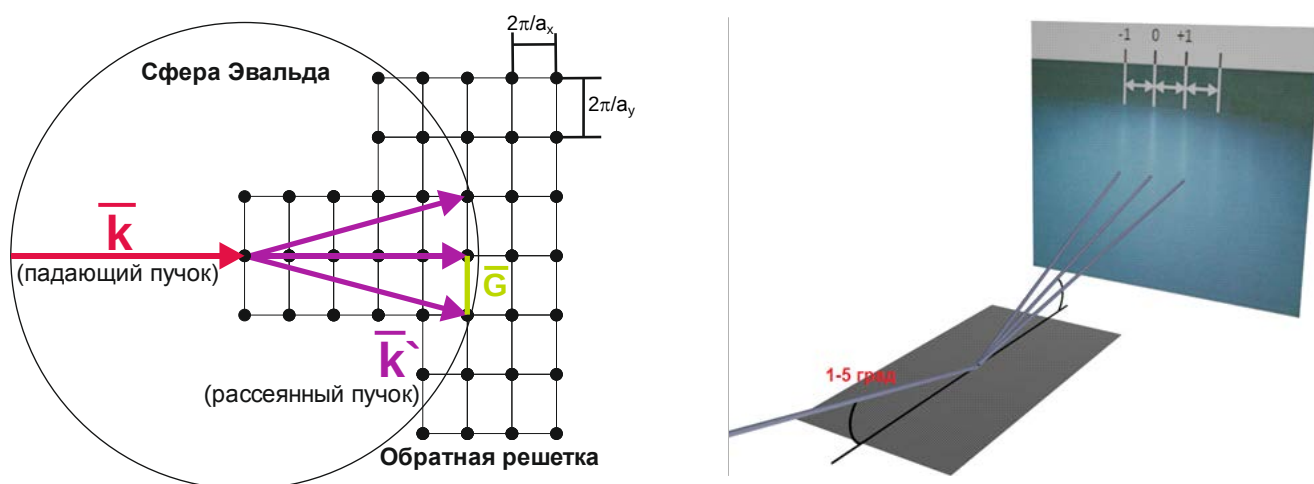


Рисунок 2.4 Графическая иллюстрация условий дифракции с помощью построения Эвальда.

Несмотря на то, что цифровая обработка картин ДОБЭ впервые была продемонстрирована в 1991 г. [125], в настоящее время относительно немногие группы (*Daudin* [28], *Razeghi* [55] и др.) используют этот метод для анализа деформаций в III-N гетероструктурах. Это, по-видимому, связано с методологическими проблемами обработки больших массивов данных, необходимой для увеличения точности расчетов положения рефлексов ДОБЭ. Для решения этих проблем в ходе диссертационной работы были развиты оригинальные алгоритмы статистического анализа картин ДОБЭ, делящиеся на несколько этапов [A1].

Требования к измерительной аппаратуре и погрешности измерения δ

Относительное изменение (*sigma*) кристаллографических решеток в данной работе определялась по формуле:

$$\sigma = (L_0 - L(t)) / L(t) = (L_0 - L(h)) / L(h), \quad (2.4)$$

где L_0 – расстояние между смежными рефлексами нижележащего слоя, принимаемого за подложку, $L(t)$ и $L(h)$ – расстояние между рефлексами в момент времени t либо при толщине слоя h .

Типичное межрефлексное расстояние при текущей геометрии системы ДОБЭ Staib Instrumente и энергии электронного пучка 30 кэВ в установке Compact21T составляло ~6.5 мм. Поскольку анализ морфологии поверхности может проводиться как в центре подложки, так и у её закраины при различных положениях электронного пучка, то для регистрации картин ДОБЭ необходимо, чтобы параметры видеокамеры удовлетворяли следующим требованиям: поле изображения должно составлять ~65 мм, минимальное разрешение изображения 1280×960 пикселей, частота записи изображений > 15 Гц. Разрешение видеокамеры определяет погрешность определения положения рефлексов. При таких параметрах регистрирующей аппаратуры изменение a -постоянной решетки на $\sigma = 1\%$ (2.5 %) приведет к изменению

межрефлексного расстояния на 0.065 (0.1625) мм, а при переводе в цифровой сигнал это будет соответствовать 1.28 (3.2) пикселей. Поскольку разрешение и частота видеокамеры взаимосвязаны между собой, то существенное увеличение разрешения видеокамеры (для более точного определения межрефлексного расстояния) не приведет к заметному увеличению точности измерений на интервале, поскольку при статистическом анализе массива данных сокращается выборка на заданном интервале времени из-за снижения частоты записи изображений.

Для контроля изменения межрефлексного расстояния (~2 пикселей) необходимо, чтобы погрешность измерений была, по крайней мере, 0.128 пикселей при росте гетероструктур с рассогласованием относительно подложки ~1 %. Исходя из этих данных, была выбрана ПЗС-камера ЭВС VEC-545 с максимальным разрешением 5М пикселей. При разрешении камеры 1280×960 пикселей частота записи картин ДОБЭ составляет 30 Гц, а измеренное межрефлексное расстояние в слоях AlN составляло ~130 пикселей.

Определения областей двух смежных рефлексов

Изображение картины ДОБЭ на флуоресцентном экране после аналого-цифрового преобразования в ПЗС камере записывалось в памяти компьютера в формате .jpg с помощью разработанного оригинального программного обеспечения на языке программирования Delphi. Затем 24-х битное изображение конвертировалось в 8-и битное изображение согласно формуле:

$$I=0.3\times R+0.59\times G+0.11\times B, \quad (2.5)$$

где R, G, B –три байта информации, отвечающие за красный, зеленый и синий цвета исходного изображения. Полученная таким образом матрица $I_{i,j}$ являлась основой для последующих операций по определению «областей измерения рефлексов» и межрефлексных расстояний L.

В разработанной методике области, в которых происходят измерения рефлексов, могут быть выбраны как вручную, так и аппаратным способом. В первом случае выбор носит субъективный характер и области максимального контраста рефлексов в горизонтальном направлении определяются оператором (см. Рисунок 2.5а).

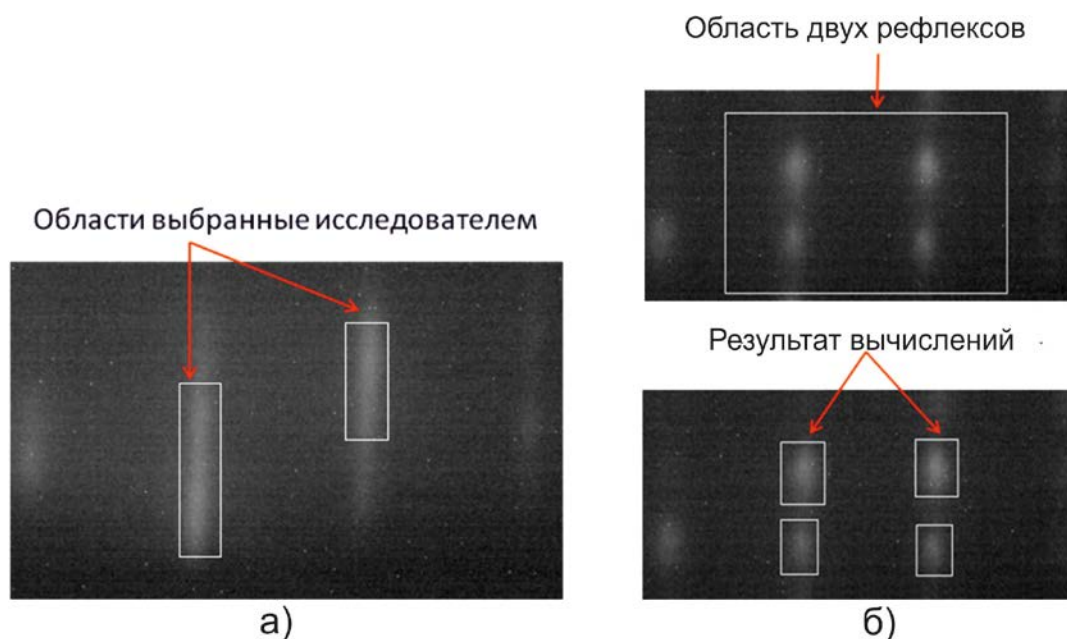


Рисунок 2.5 Ручной (а) и аппаратный (б) способы поиска областей рефлексов ДОБЭ.

При использовании аппаратного способа (см. Рисунок 2.5б), процедура происходит в две стадии – на начальной оператор определяет относительно широкую область поиска рефлексов, а затем, с помощью цифровых алгоритмов, происходит дальнейшая компьютерная обработка изображения [126]. Преимуществом этого способа нахождения областей является возможность обнаружения рефлексов при смешанной и точечной картинах ДОБЭ. Кроме того, данный подход позволяет компенсировать нестабильность положения электронного луча на экране, возникающую вследствие нарушения горизонтального положения подложки во время ее вращения и механических колебаний регистрирующей системы.

Рассмотрим этот алгоритм более подробно. Сначала вся анализируемая область шумоподавлялась (см. Рисунок 2.6) с помощью двумерного цифрового фильтра $K_{g,h}=1$ ($g=1..5$, $h=1..5$), в результате чего формировалась новая матрица $B_{i,j}$, в которой каждый элемент рассчитывался по формуле:

$$B_{i+2,j+2} = \frac{1}{25} \sum_{i,j}^{i+4,j+4} I_{i,j} \times K_{g,h}, \quad (2.6)$$

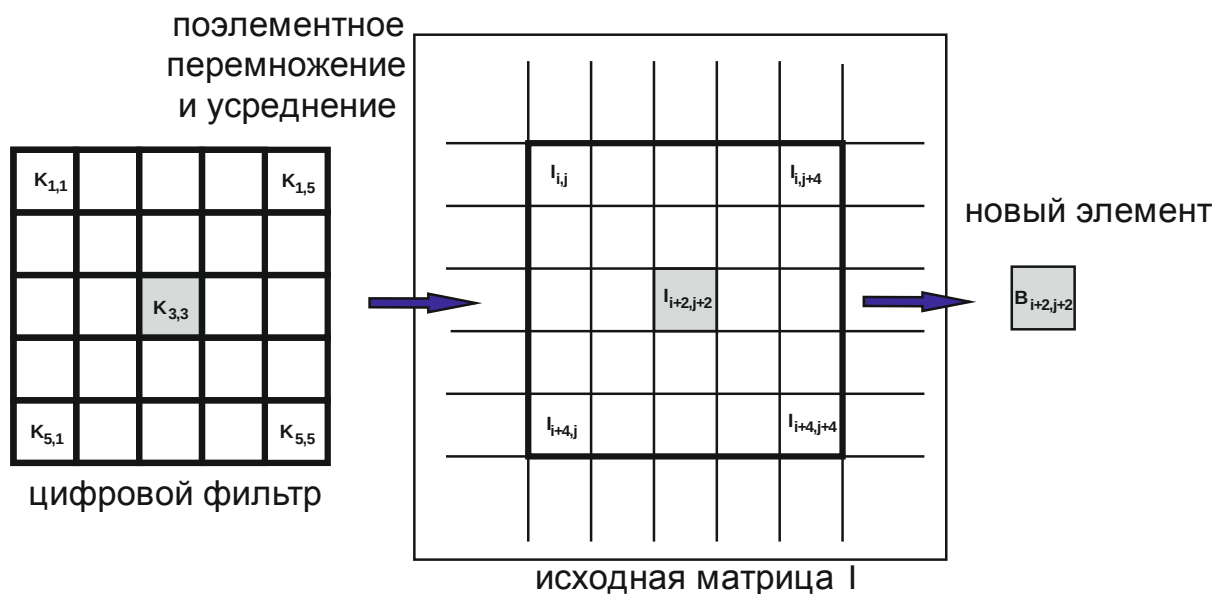


Рисунок 2.6 Использование цифрового фильтра K размером 5×5 с единичными коэффициентами для шумоподавления исходного матричного ($I_{i,j}$) видеоизображения и формирование нового элемента $B_{i+2,j+2}$.

Затем определялись границы рефлексов в матрице $B_{i,j}$. Для этого построчно определялись градиенты интенсивностей, определяющие положение левой (возрастание интенсивности слева направо) и правой (снижение интенсивности слева направо) границы для каждого рефлекса. Для этого матрица $B_{i,j}$ обрабатывалась двумя фильтрами с масками 3×3 :

Для положительного градиента

$$\begin{bmatrix} -1 & 0 & +1 \\ -2 & x & +2 \\ -1 & 0 & +1 \end{bmatrix}$$

Для отрицательного градиента

$$\begin{bmatrix} +1 & 0 & -1 \\ +2 & x & -2 \\ +1 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

Новый элемент x соответствовал сумме значений матрицы $B_{i,j}$ помноженных на соответствующие коэффициенты масок. В результате обработки получают два массива данных – положительный и отрицательный градиенты интенсивностей, проиллюстрированные на Рисунке 2.7. После пороговой обработки обоих градиентов рассчитывались координаты границ рефлексов.

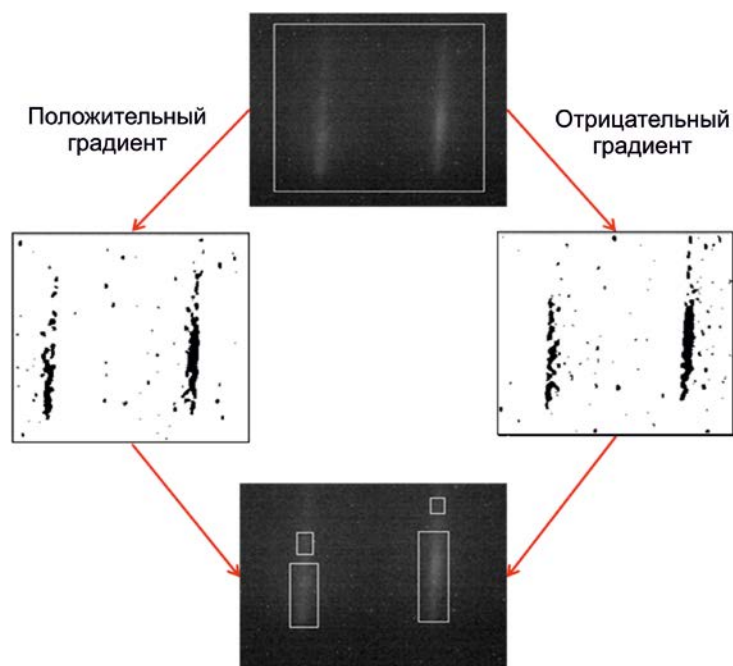


Рисунок 2.7 Результаты программного способа определения границ рефлексов ДОБЭ.

Определение центров рефлексов и расчет межрефлексного расстояния

Для определения среднего расстояния (L_{av}) в алгоритме сначала определялось положение (N_i) максимума интенсивности в каждом сечении анализируемых областей, а затем проводилось их суммарное усреднение для каждого рефлекса, показанного на рисунке 2.8, что в итоге приводило к вычислению среднего значения L_{av} .

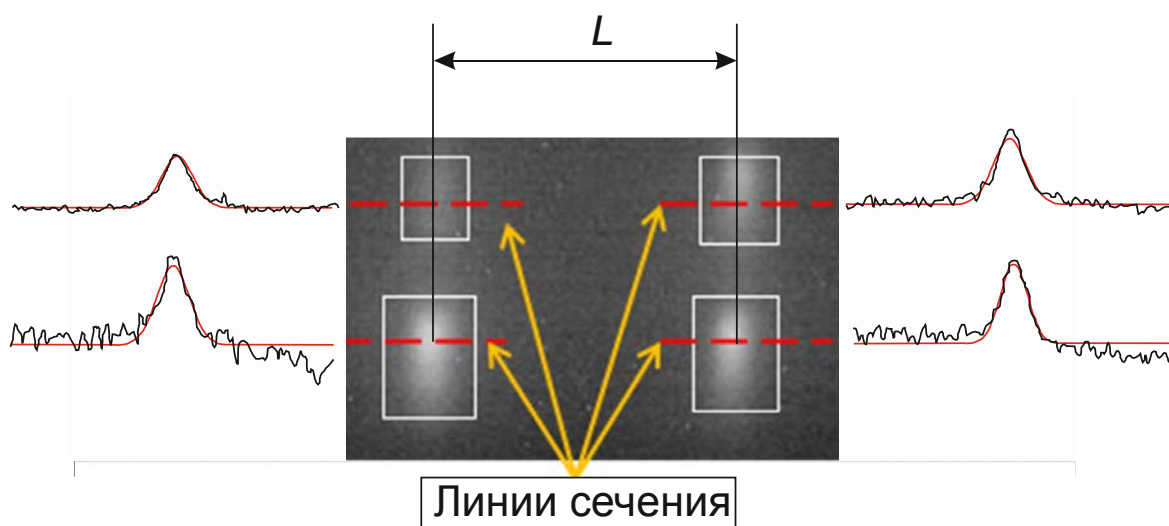


Рисунок 2.8 Аппроксимация распределения интенсивностей по линиям сечения наблюдаемых рефлексов ДОБЭ функцией Гаусса по итерационному алгоритму Левенберга—Марквардта.

Рассмотрим более подробно этот алгоритм. Исходное распределение интенсивности в каждом сечении аппроксимировалось с помощью функции Гаусса, имеющей вид:

$$F(x) = A_1 + A_2 \exp \left[\frac{-(x - A_4)^2}{2A_3^2} \right], \quad (2.7)$$

где A_4 – искомое положение максимума функции. Распределение Гаусса является нелинейной регрессионной моделью, поэтому для оптимизации его параметров был использован алгоритм Левенберга—Марквардта [127]. Он заключался в последовательном сближении начальных параметров функции к локальному оптимуму. Критерием сближения функции была выбрана среднеквадратичная ошибка (E_D), которая вычислялась на каждой итерации алгоритма:

$$E_D = \sum_{n=1}^N (f_n - f(\omega, x_n))^2, \quad (2.8)$$

где n – номер ячейки на линии сечения в выборке из N элементов, f_n – значение в ячейке под номером n , $f(\omega(x_n))$ – регрессионная модель, ω – вектор параметров, определяемый как:

$$\omega = \begin{bmatrix} A_1 \\ A_2 \\ A_3 \\ A_4 \end{bmatrix}$$

Начальные параметры итерационного алгоритма выбирались следующим образом:

$A_1 = \min(f_n)$; $A_2 = \max(f_n) - \min(f_n)$; A_3 – дисперсия выборки N ; A_4 – среднее арифметическое взвешенное выборки N . На каждой итерации алгоритма вектор параметров ω уточнялся на $\omega + \Delta\omega$. Для определения $\Delta\omega$ использовалась формула:

$$\Delta\omega = (J^T J + \lambda I)^{-1} J^T (f - f(\omega)), \quad (2.9)$$

где J^T – якобиан регрессионной модели, λ – параметр регуляции, I – единичная матрица.

Приращение параметра $\Delta\omega_4$ менее 0.001, соответствующее изменению положению максимума функции (A_4), служило критерием для завершения итерационного алгоритма и определенный параметр A_4 принимался за положение максимума на линии сечения.

На Рисунке 2.9 иллюстрируется выборка из 1500 вычисленных межрефлексных расстояний L_{av} , наглядно иллюстрирующая разброс и погрешность измерений. Среднеквадратичное отклонение на данной выборке составляет 0.14% (т.е. 0.19 пикселей). При обработке этих данных путем статистического усреднения на интервале 500 значений, погрешность снижается до значений 0.05% (т.е. 0.07 пикселей). Таким образом, демонстрируется высокая точность измерений в пределах заданной ранее погрешности в 0.13 пикселей.

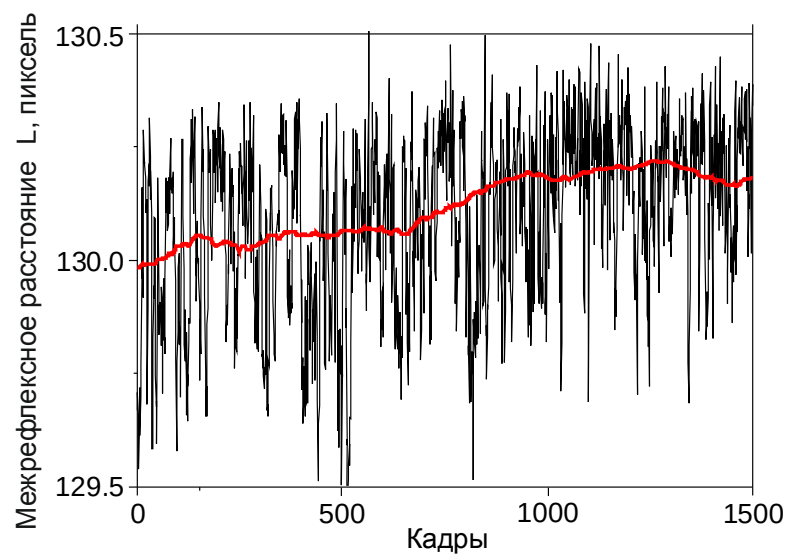


Рисунок 2.9 Флуктуации измерений межрефлексного расстояния L_{av}

Таким образом, были развиты алгоритмы анализа картин ДОБЭ, что позволяет *in situ* контролировать генерацию и релаксацию напряжений в бинарных и тройных соединениях (Al,Ga)N.

Глава 3. Импульсные методы роста атомарно-гладких слоев AlGaIn

3.1 Особенности контроля металлической фазы во время роста бинарных слоев AlN и GaN

Кинетика роста нитридных соединений методом ПА МПЭ при отсутствии условий существенного термического разложения материала, определяется несколькими параметрами, главными из которых являются: (1) соотношение ростовых потоков $F^{\text{III}} / (\alpha \times F^{\text{N}*})$, где $\alpha = 1$ – коэффициент прилипания активированного азота; (2) температура роста соединений T_s , которая определяет как поток десорбции избыточного металла с поверхности $F^{\text{Ga}}_{\text{Des}}(T_s)$, так и поверхностную подвижность адсорбированных атомов металла. Эти параметры оказывают существенное влияние на морфологию роста тройных соединений и присутствие/отсутствие капельной фазы на поверхности. Поскольку формирование как атомарно гладкой, так и бескапельной поверхности III-N может быть реализовано только в узком диапазоне соотношений потоков в Ga-обогащенных условиях роста с учетом экспоненциальной зависимости потока десорбции Ga от температуры роста, то задачи детектирования и контроля металлической фазы на ростовой поверхности приобретают первостепенное значение при исследовании кинетических особенностей роста тройных соединений.

Для контроля процессов формирования капельной фазы могут быть использованы такие диагностические методики как ДОБЭ и ЛР [A2], а также особенности измерений ИК-пирометрии. На Рисунке 3.1 демонстрируются *in situ* результаты ЛР и ИК-пирометрии во время роста 40 нм слоя AlN в металл-обогащенных условиях ($F^{\text{III}}/F^{\text{N}*} = 2.5$). Можно выделить несколько стадий формирования адсорбционных слоев и капельной фазы. При открытии потоков металла и активированного азота (Стадия А) наблюдается увеличение интенсивности отраженного лазерного сигнала ЛР, что свидетельствует о формировании псевдоморфного и верхнего адсорбционных монослоев. Показания ИК-пирометра при этом снижаются на $\sim 5\text{-}7^\circ\text{C}$ (Стадия Б), что связано с созданием нескольких адсорбционных монослоев на поверхности и, возможно, квазижидких капель. Предполагается, что наблюдаемый эффект снижения показаний ИК-пирометра, настроенного на длину волны 910 нм, связан с явлением рассеяния ИК составляющей излучения на формирующихся квазижидких каплях. Это предположение требует дальнейшего более детального рассмотрения.

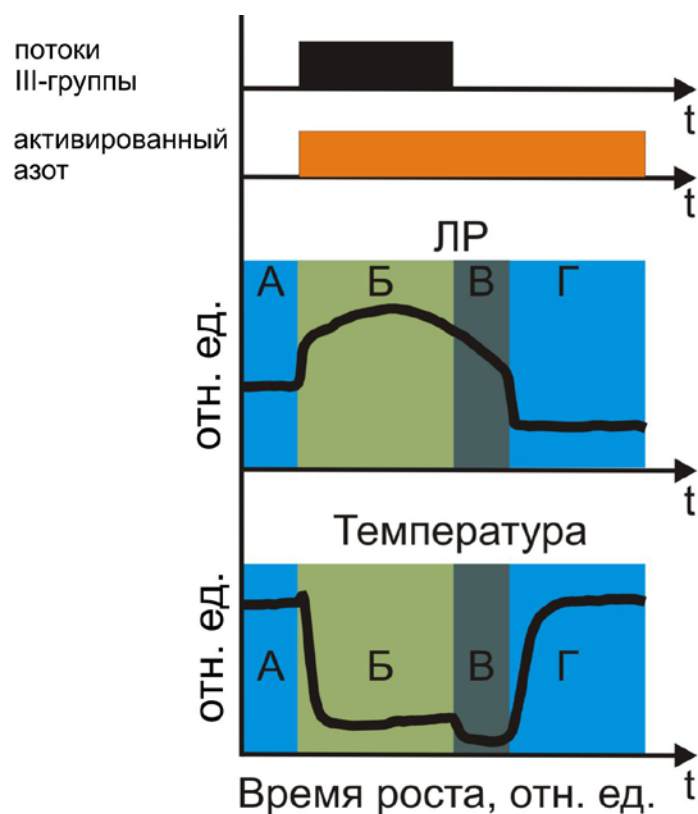


Рисунок 3.1 Данные ЛР и ИК-пирометрии во время роста III-N в сильных металл-обогащенных условиях ($F^{III}/F^N=2.5$). Изменения показаний ЛР и ИК-пирометра наблюдаются в начале роста слоев (Стадии А) с формированием квазижидких капель (Стадии Б). Стадия В соответствует процессу встраивания избыточного металла в кристаллическую решетку, а Стадия Г – полному прекращению роста соединения.

С прекращением подачи на ростовую поверхность потока металла (Стадия В) при сохранении экспозиции в потоке активированного азота осцилляции ЛР сохраняются, что свидетельствует о продолжающемся процессе эпитаксии. Истощающийся слой адсорбированных атомов в этом случае восполняется за счет миграции атомов из квазижидких капель. Относительно небольшое понижение показаний пирометра на Стадии В связано с прекращением засветки от нагретого эффузионного источника металла. При полном истощении/десорбции квазижидкого металла с поверхности (Стадия Г), наблюдается падение интенсивности ЛР и возвращение показаний ИК-пирометра к первоначальным значениям с учетом изменения толщины слоя.

Таким образом, обе методики чувствительны к процессам формирования первых квазижидких монослоев металла, а также могут быть использованы для количественного анализа величин десорбирующихся потоков и избыточного металла в условиях периодического прерывания ростового процесса. Стоит отметить, что приведенные характеры изменений

показаний ЛР и ИК-пирометра справедливы для роста тройных слоев AlGaN в Ga-обогащенных режимах роста.

Контроль температуры роста, радиальное распределение температуры по поверхности подложки чрезвычайно важны для исследований кинетики роста тройных соединений, поскольку в условиях неравномерного радиального нагрева подложки при стандартных температурах эпитаксии $T_s=680-740^\circ\text{C}$ (для соединений AlGaN) формируется радиальный профиль изменения морфологии слоев в исследовательских установках МПЭ. В нашем случае (для 2'' подложки с-сапфира) обнаружено снижение температуры к краю образца на $\sim 15^\circ\text{C}$, что ведет к резкому снижению потоков десорбции Ga в этой области и формированию металлической капельной фазы.

Для развития методов роста слоев AlGaN с атомарно-гладкой морфологией поверхности на первом этапе были экспериментально определены температурные зависимости потоков десорбции Ga на Ga-полярной поверхности GaN/AlN/c-Al₂O₃. Для этого, на поверхность номинально осаждалось несколько десятков МС Ga, и с помощью методов ЛР и ИК-пирометрии определялись временные характеристики испарения Ga и Al с поверхности в температурном диапазоне 600-720°C и 750-850 соответственно. Экспериментальные и температурные зависимости десорбционного потока Ga и Al в зависимости температуры приведены на Рисунке 3.2.

Наклон кривой определяется энергией активации, необходимой для десорбции Ga с поверхности, и в нашем случае она составила -2.72 эВ, что согласуется с экспериментальными данными работы [128]. Также была определена аналогичная зависимость для $F_{\text{des}}^{\text{Al}}(T_s)$ с энергией активации 3.3 эВ, хорошо согласующаяся с равновесным давлением паров Al над Al [129].

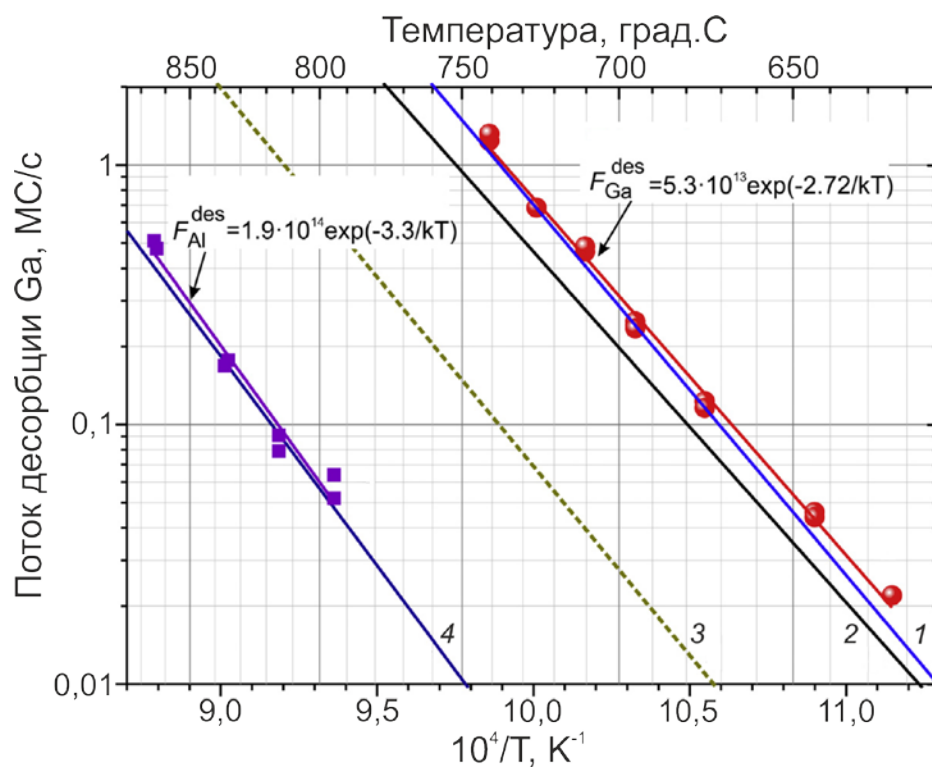


Рисунок 3.2. Экспериментальные зависимости потоков десорбции $F_{des}^{Ga}(T_s)$ и $F_{des}^{Al}(T_s)$

Примечание – кривые 1-3 соответствует данным $F_{des}^{Ga}(T_s)$ работ [128-130], кривая 4 – эквивалентному давлению $F_{des}^{Al}(T_s)$ [129].

3.2 Расчет импульсных методов роста слоев AlGaIn

3.2.1 Металл-модулированная эпитаксия

Рассмотрим метод металл-модулированной эпитаксии [A3] для получения атомарно-гладких слоев на примере соединения AlGaIn. Метод схематически представлен на Рисунке 3.3 и состоит из двух фаз: (i) фазы двумерного роста с накоплением избыточного металла (Ga) в квазижидких каплях, как показано на Рисунке 3.3а и (ii) фазы удаления избыточного металла с поверхности путем выдержки поверхности в потоке активированного азота и сопутствующей термической десорбцией. Бескапельный рост слоев определяется балансом этих фаз через уравнение:

$$t_{DE} = \frac{t_{DA} \cdot [F^{III} - F^N - F_{des}^{Ga}(T_S^{DA})]}{F^N + F_{des}^{Ga}(T_S^{DE})}, \quad (3.1)$$

где t_{DA} – продолжительность фазы непрерывного роста соединения, t_{DE} – продолжительность фазы удаления избыточного металла, $F_{des}^{Ga}(T_S^{DA})$, $F_{des}^{Ga}(T_S^{DE})$ – потоки десорбирующегося Ga с поверхности во время этих фаз, соответственно.

Было выявлено, что избыточный металл из квазижидких капель равномерно растекается по поверхности во время фазы удаления избыточного металла и встраивается в кристаллическую решетку, образуя в зависимости от соотношения F^{III}/F^N и температуры подложки до нескольких сотен монослоев Ga-обогащенных областей. Эти области хорошо видны на изображениях РЭМ в поперечном сечении (Рисунок 3.4а) экспериментальных слоев $Al_{0.4}Ga_{0.6}In$, выращенных при соотношении потоков $F^{III}/F^N = 2$ и $T_S = 700^\circ\text{C}$ с тремя циклами импульсного роста. Анализ этих областей показал, что их толщина соответствует накопленному избыточному Ga $\sim 50 \text{ ML}$ (с учетом температурной десорбции), встроившегося в кристаллическую решетку и сформировавшего чистый слой GaIn.

Спонтанное формирование таких рассогласованных бинарных слоев GaIn в буферных слоях с меньшим параметром a -постоянной решетки привело к генерации растягивающих напряжений и пластической их релаксации через образование трещин, что и было обнаружено в этих образцах (см. Рисунок 3.4б). Несмотря на наличие гладкой морфологии поверхности, такой метод не пригоден для роста тройных соединений AlGaIn в сильных металл-обогащенных условиях из-за генерации высоких растягивающих напряжений и формирования трещин.

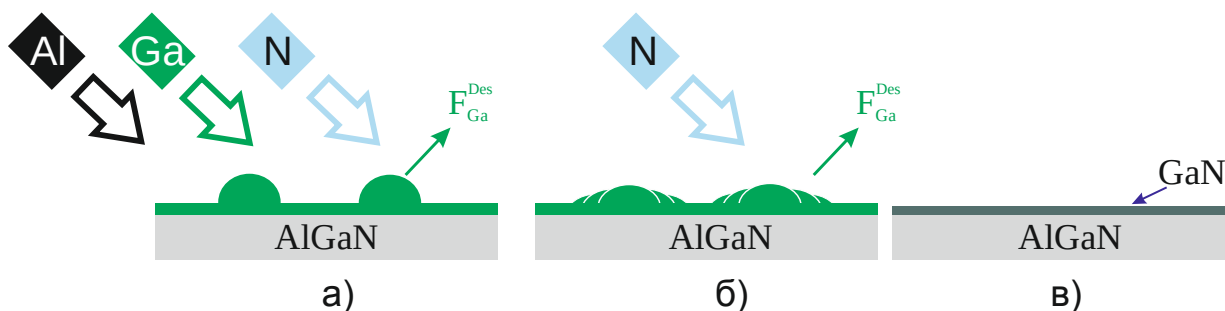


Рисунок 3.3 Обобщенная схема металл-модулированной эпитаксии. Фаза непрерывного роста сопровождается образованием металлического адслоя и капель (а), которые удаляются во время следующей фазы (б,в) под воздействием азота и тепловой десорбции.

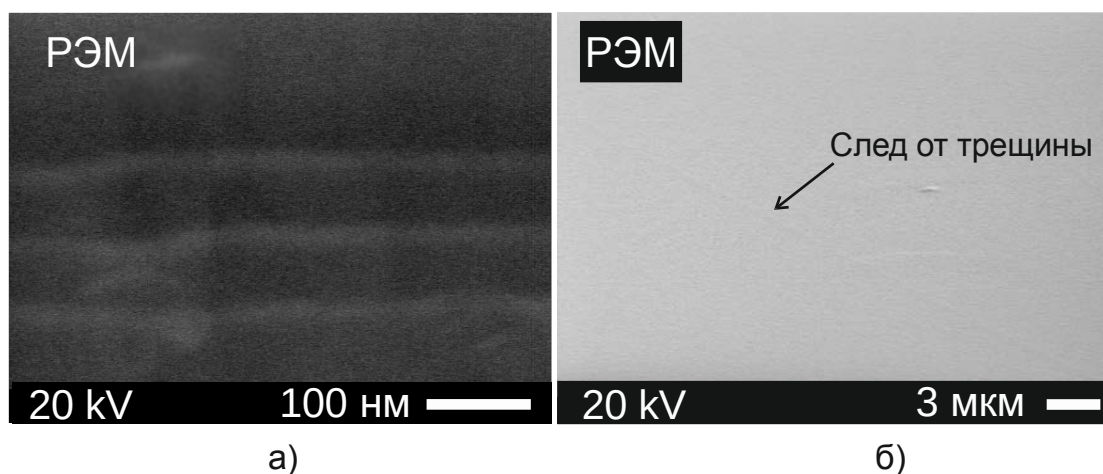


Рисунок 3.4 Картины поперечного сечения (а) и поверхности (б) ПЭМ образца $Al_{0.4}Ga_{0.6}N$, выращенного методом металл-модулированной эпитаксии в сильных Ga-обогащенных условиях.

3.2.2 Температурно-модулированная эпитаксия

Рассмотрим принцип действия температурно-модулированной эпитаксии, схема которой приводится на Рисунке 3.5. Существенное отличие от металл-модулированной эпитаксии наблюдается в фазе удаления капель, в то время как фазы непрерывного роста обоих методик полностью совпадают. Для удаления капель в этой методике используется только процесс термической десорбции металла с поверхности (см. Рисунок 3.5б) без подачи на ростовую поверхность потока активированного азота, что предотвращает формирование бинарных слоев GaN. Уравнение баланса для бескапельного роста принимает следующий вид:

$$t_{DE} = \frac{t_{DA} \cdot [F^{III} - F^N - F_{des}^{Ga}(T_S^{DA})]}{F_{des}^{Ga}(T_S^{DE})} \quad (3.2)$$

Рисунок 3.6 иллюстрирует кинетические кривые, необходимые для определения оптимальной длительности фазы термического отжига для полного испарения капельной фазы

с поверхности. Зависимость времени термического отжига t_{DE} от аккумулированного в фазе непрерывного роста избытка Ga приводится на рисунке 3.6а. Если известны потоки азота F^N и длительность фазы непрерывного роста t_{DA} , то кинетические кривые выражаются через зависимость времени термического отжига t_{DE} от соотношения F^{III}/F^{N*} (см. Рисунок 3.6б). Из данного набора кривых видно, что во время роста соединений AlGaIn при температуре 700°C с соотношением потоков $F^{III}/F^{N*} = 2.3$ требуется практически 50 сек. термического отжига, что приводит к увеличению среднего времени роста практически в 1.5 раза.

Для ускорения этого процесса, во время фазы термического отжига температура подложки может быть повышена за счет закрытия главной заслонки подложки и переотражении лучевой энергии от нее. Увеличение температуры происходит резко, и достигает $\Delta=30^\circ\text{C}$ при закрытии главной заслонки на время $\sim 20\text{-}30$ с, в результате чего достигается уменьшение времени термического отжига в 2-3 раза (см. Рисунок 3.6в).

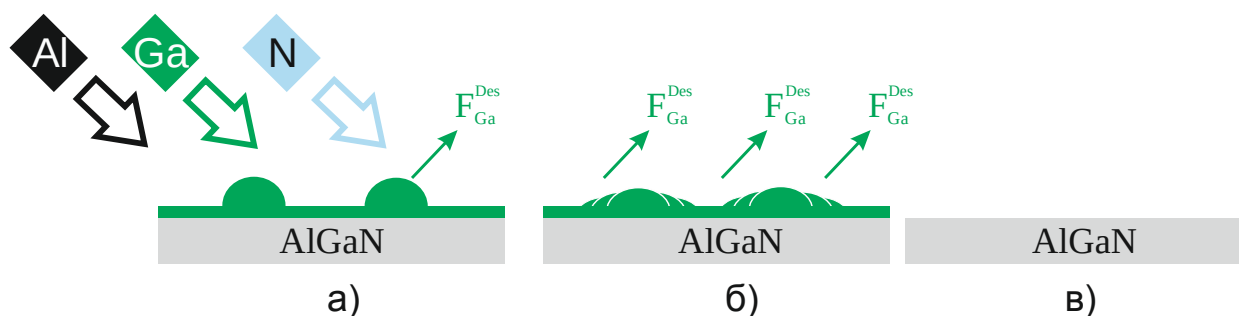


Рисунок 3.5 Обобщенная схема температурно-модулированной эпитаксии. Избыток металла, накопленный во время фазы непрерывного роста (а) удаляется под воздействием температурной десорбции (б).

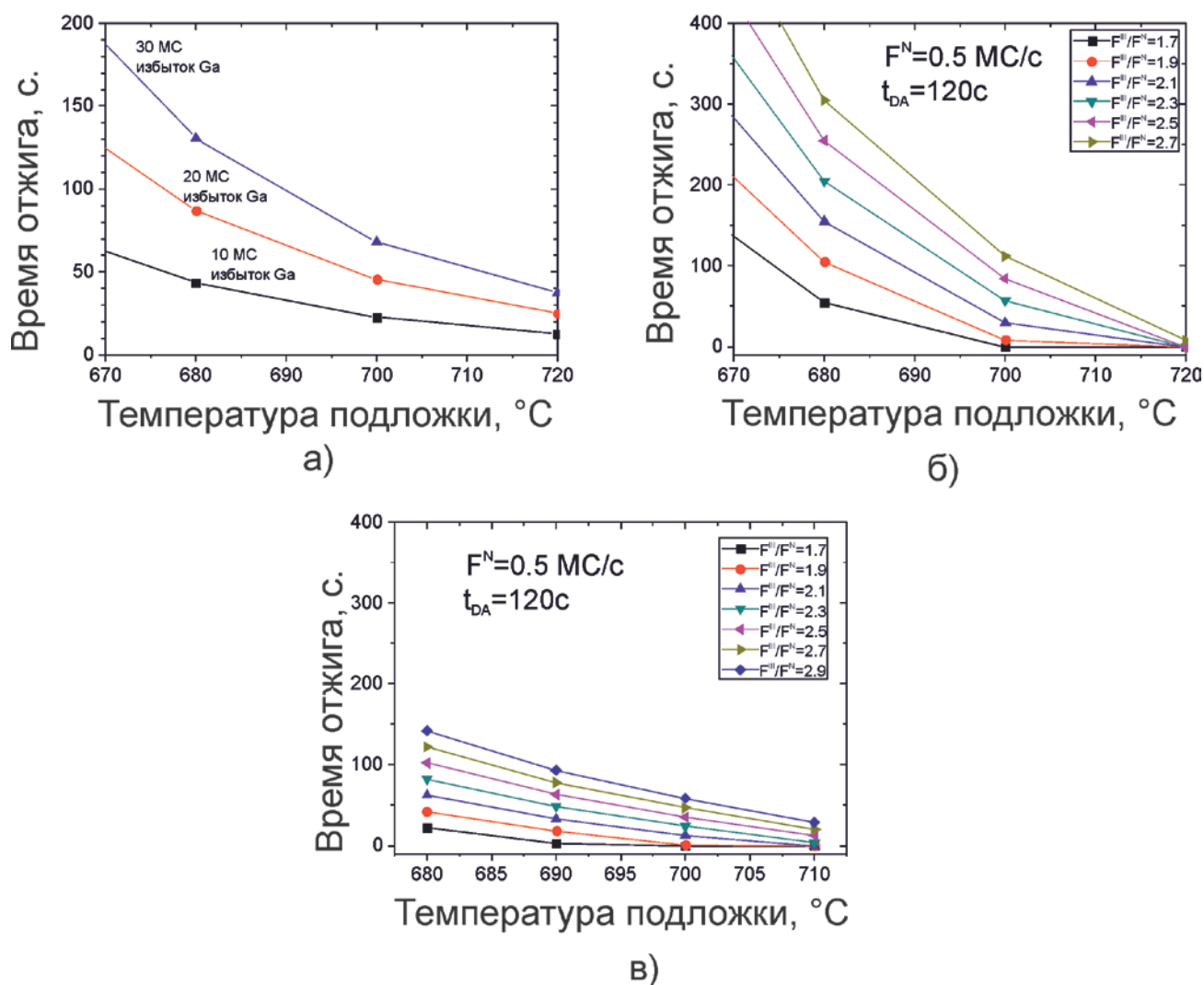


Рисунок 3.6 Семейство зависимостей времени термического отжига от избытка Ga на поверхности (а) и соотношения F^{III}/F^{N*} при постоянном потоке азота 0.5 MC/c и $t_{DA} = 120 \text{ сек.}$ без увеличения (б) и с увеличением (в) температуры подложки во время термического отжига

Используя сильные металл-обогащенные условия ($F^{III}/F^N = 2.5$) был получен бескапельный 500 нм образец $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ при температурах фаз непрерывного роста и термической десорбции $T_S = 700$ и 730°C , соответственно. На Рисунке 3.7а продемонстрирована морфология его поверхности методами РЭМ и АСМ, показавшего на макроуровне гладкую бездефектную поверхность с шероховатостью 0.4 нм на площади $2 \times 2 \text{ мкм}^2$ [A3]. Кроме того, измерения ФЛ обнаружили одиночный пик с полушириной 10 нм на длине волны 280 нм, тем самым подтверждая однородность состава слоя по толщине.

Увеличение температуры подложки во время термического отжига более 730°C при использовании вышеописанного метода температурно-модулированной эпитаксии приводит также к формированию Al-обогащенных периодических ультратонких квантово-размерных

областей. Это наглядно демонстрируется на Рисунке 3.8 в слое $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}$ с квантовой ямой, сделанное с помощью высокоуглового кругового темнопольного сканирующего ПЭМ.

Контраст на изображении чувствителен к составу (Z-контраст), т.е. атомные ряды, имеющие элементы с большей атомной массой выглядят светлее на изображении из-за большего электронного рассеяния. Видимые на изображении темные тонкие слои соответствуют более Al-обогащенным областям и совпадают с временными интервалами термического отжига. Причиной их формирования служат: (i) N-обогащенные условия роста в начальный момент фазы непрерывного роста (снижение T_S с 730 до 700°C происходит за ~10с), (ii) избыточное время термического отжига, в процессе которого происходит разложение тройного соединения и формирование верхних Al-обогащенных областей.

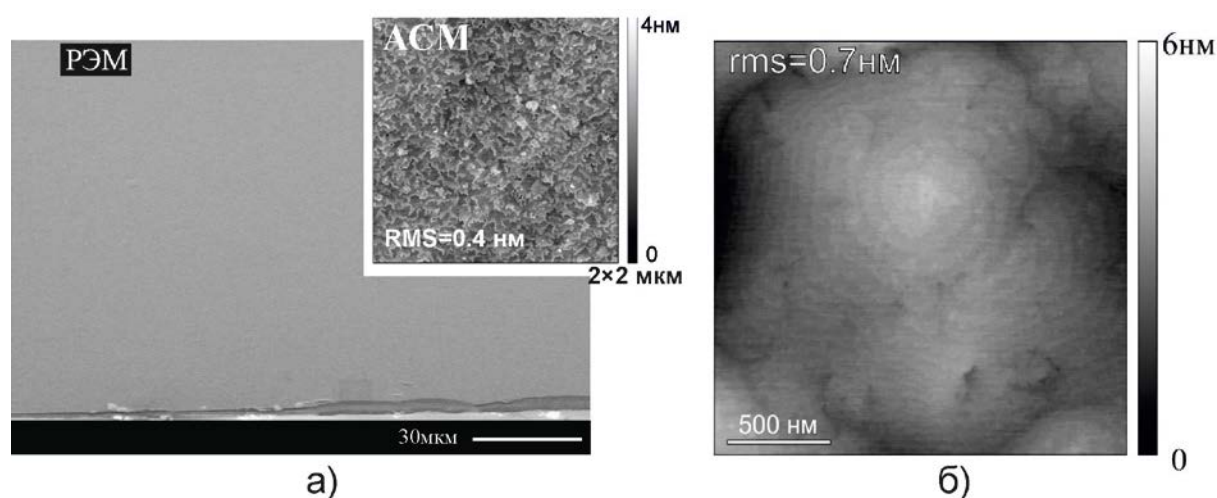


Рисунок 3.7 РЭМ и АСМ изображения поверхности 500нм слоя $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$, выращенного методом температурно-модулированной эпитаксии(а), а также типичное изображение АСМ буферного слоя AlN (б).

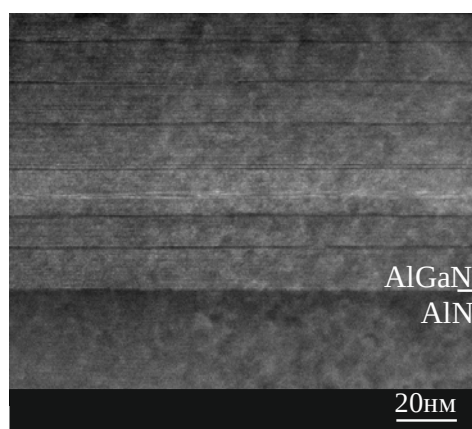


Рисунок 3.8 Изображение слоев $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}$, выращенного методом температурно-модулированной эпитаксии, сделанное высокоугловым круговым темнопольным ПЭМ

Таким образом, были исследованы кинетические процессы роста тройных соединений AlGaN в Ga-обогащенных условиях ($F^{\text{III}}/F^{\text{N}^*} = 1..2.5$), 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 наиболее оптимальной импульсной методикой получения атомарно-гладких слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ с высоким содержанием Al ($x > 0.4$) и шероховатостью < 0.4 нм на площади $2 \times 2 \text{ мкм}^2$.

Глава 4 Анализ генерации и распространения прорастающих дислокаций в буферных слоях AlN, растущих на подложках с-Al₂O₃

4.1 Описание экспериментов

Методы роста зародышевых (нуклеационных) слоев (ЗС) AlN толщиной от 30 до 65 нм включали в себя низкотемпературные и высокотемпературные условия роста МПЭ как со стандартной (постоянной), так и импульсной подачей ростовых потоков. В случае низкотемпературного зародышевого слоя (LT) рост слоев на подложке с-сапфира начинался при температуре подложки $T_s = 550^\circ\text{C}$ путем осаждения 5 нм аморфного слоя AlN при стандартной подаче потоков Al и N* с соотношением $F^{\text{Al}}/F^{\text{N}^*} = 0.2$. Затем температура подложки увеличивалась до $T_s = 770\text{--}780^\circ\text{C}$ для температурного отжига ЗС в течение 5 минут и последующего роста слоя AlN толщиной 25 нм с трехмерной морфологией поверхности ($F^{\text{Al}}/F^{\text{N}^*} = 0.8$). Снижение шероховатости поверхности осуществлялось при увеличении потока Al до $F^{\text{Al}}/F^{\text{N}^*} \sim 1.1$. Такой дизайн ЗС применялся на начальных стадиях работы для реализации УФ оптоэлектронных приборов, которые подробно описаны в докторской диссертации В.Н. Жмерика [131].

Последующее развитие эпитаксиальных методик роста ЗС привело к необходимости формирования ЗС с большими латеральными размерами зерен. Для этого низкотемпературная аморфная стадия роста слоев AlN была полностью исключена, и рост ЗС инициализировался на высоких температурах (НТ) в условиях азотного обогащения ($F^{\text{Al}}/F^{\text{N}^*} = 0.8$).

Впоследствии также стала развиваться методика эпитаксии с повышенной миграцией (ЭПМА) адатомов, которая заключалась в раздельной подаче атомов III группы и активированного азота. В результате на ростовой поверхности накапливалось более 2 МС адатомов, что приводило к снижению диффузионных барьеров и увеличению их поверхностной подвижности. Кроме того, развивалась разновидность данной методики – так называемая модифицированная ЭПМА с частичным перекрытием ростовых потоков. Для удобства, введем обозначение X-ЭПМА, где X – номинальное значение Al в монослоях, осаждаемое в каждом цикле ЭПМА без учета процессов десорбции из-за температуры роста. Методы ЭПМА были развиты преимущественно в ГФЭ технологии, а для МПЭ нитридных соединений практически не применялись. Для роста бескапельных буферных слоев AlN в металл-обогащенных условиях ($F^{\text{Al}}/F^{\text{N}^*} > 1$) применялась методика ММЭ, подробно рассмотренная в Главе 3, для обеспечения гладкой морфологии поверхности. Рисунок 4.1 схематично демонстрирует все используемые в экспериментах импульсные методики роста III-N гетероструктур, первые две из которых использовались для роста ЗС.

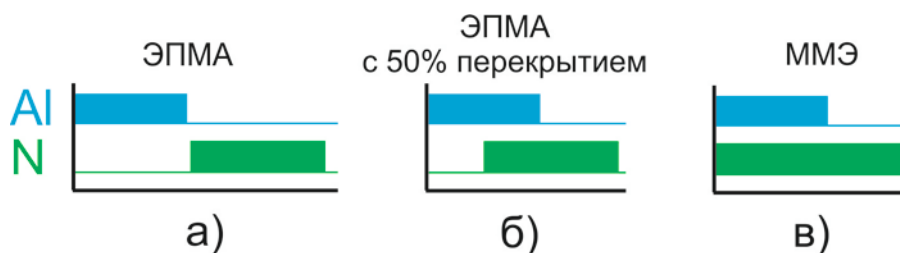


Рисунок 4.1 Схематичное изображение импульсных методов роста, применяемых для роста зародышевых (а,б) и буферных (в) слоев AlN.

Остаточные напряжения в слоях оценивались на основе относительного изменения изгиба образцов как *in situ* с помощью МОИН с применением формулы Стоуни (Stoney), так и с помощью РДА. Ширина трехкристальной ω -моды сканирования для симметричного (0002) и кососимметричного (10-15) рефлексов использовались для сравнительной оценки плотности вертикальных винтовых и краевых дислокаций, соответственно [68]. Расчет проводился для модели хаотически располагающихся дислокаций. Для оценки термических напряжений были выбраны следующие параметры: биаксиальный модуль (M_{AlN}) упругости AlN 470 ГПа [132]; линейные КТР на интервале температур 780-20°C для AlN ($КТР_{AlN}=4.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и *c*-Al₂O₃ ($КТР_{sapp}=7.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Расчет ростовых напряжений $\sigma_{рост}$ в конце эпитаксиального процесса проводился путем суммирования остаточных напряжений $\sigma_{ост}$, вычисляемых с помощью РДА, и термических напряжений $\sigma_{терм}$, возникающих при охлаждении/нагревании пленки.

$$\sigma_{рост} = \sigma_{ост} + \sigma_{терм}, \quad (4.1)$$

$$\text{где } \sigma_{терм} = M_{AlN} \times \int_{20}^{780} (КТР_{AlN} - КТР_{sapp}) dT \cong -1.2 \text{ ГПа} \quad (4.2)$$

4.2 Процессы нуклеации слоев AlN/*c*-Al₂O₃

На начальном этапе исследовалось влияние различного дизайна ЗС на генерацию ПД с различными векторами Бюргерса. Для этого были выращены слои AlN толщиной 30 нм при низких (LT) $T_S = 550^\circ\text{C}$ (Образец А) и высоких (НТ) $T_S = 780^\circ\text{C}$ (Образец В) температурах подложки. Более толстые 60-70 нм зародышевые слои AlN выращивались двумя различными методами: 30 МС-ЭПМА при $T_S = 780^\circ\text{C}$ (Образец С), 6 МС-ЭПМА с частичным перекрытием потоков на температурах $T_S = 780^\circ\text{C}$ (Образец D) и $T_S = 800^\circ\text{C}$ (Образец Е).

АСМ изображения образцов А и В (см. Рисунок 4.2) демонстрируют мелкозернистую морфологию поверхности с плотностями зародышевых зерен 4×10^{11} и 2×10^{11} , соответственно [A4]. Увеличение размеров зерна в образце В связано, в первую очередь, с увеличением

температуры эпитаксии с 550 до 780°C, что приводило к увеличению поверхностной подвижности Al. Более крупнозернистую поверхность при высоких температурах роста показали образцы, выращенные с помощью импульсных методов ЭПМА с одновременным снижением плотности зародышевых зерен. Процесс формирования однородного слоя и коалесценции островков в них практически завершается на толщинах 35-45 нм, что будет показано в дальнейшем.

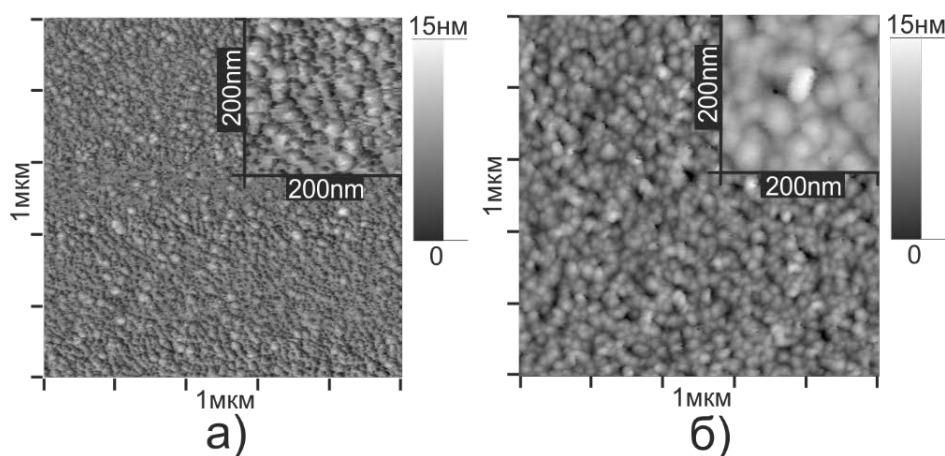


Рисунок 4.2 АСМ изображения 30 нм зародышевых слоев AlN, выросших при LT- (а) и HT- (б) условиях роста и соотношениях $F^{Al}/F^N = 0.7 - 0.85$.

Существенная разница в морфологии поверхности была обнаружена между Образцами С и D (см. Рисунок 4.3а,б), выращенные с различным избытком Al в каждом цикле ЭПМА. Образец D продемонстрировал наиболее гладкую планарную морфологию с практически неразличимыми межзеренными границами в сравнении с образцом С. Это стало результатом (i) особенности дизайна частичного временного перекрытия потоков Al и N*, в результате чего формирование однородной поверхности обеспечивается на меньших толщинах зародышевого слоя, и (ii) меньшим номинальным предосаждением Al (3 МС для ЭПМА с 50% перекрытием), которое в меньшей мере оказывает влияние на гетероинтерфейс AlN/c-Al₂O₃ в сравнении с 30 МС-ЭПМА образца С. Кроме того, в образце D была обнаружена низкая концентрация нанокластеров AlN, что является результатом снижения номинального осаждения Al и, тем самым, вероятности их формирования. Это предположение подтвердилось при росте образца Е (см. Рисунок 4.3в), демонстрирующего отсутствие нанокластеров AlN на поверхности, что связано с увеличением как поверхностной подвижности Al, так и потока десорбции Al из-за более высокой температуры роста $T_S = 800^\circ\text{C}$.

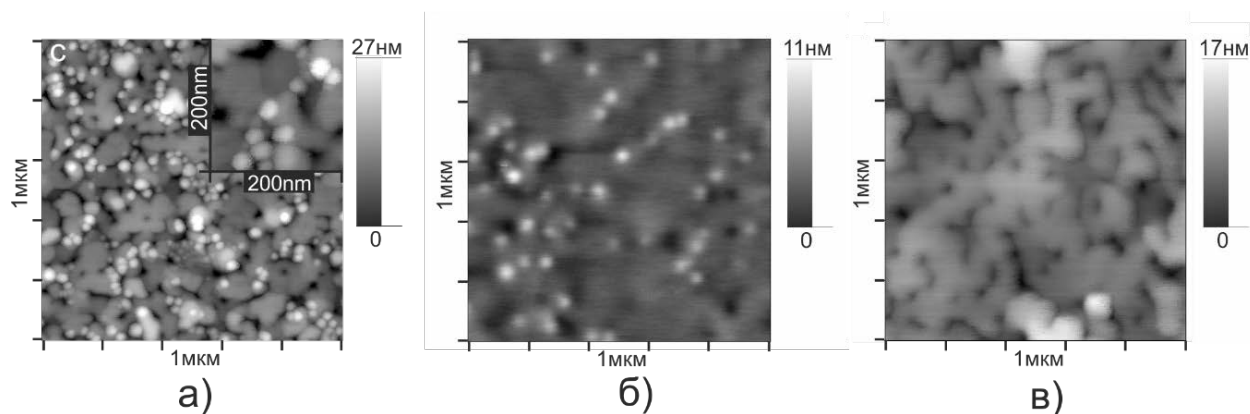


Рисунок 4.3 АСМ изображения 50-65 нм зародышевых слоев, полученные методами ЭПМА (а) при $T_S = 780^\circ\text{C}$ и модифицированной ЭПМА при температурах $T_S = 780^\circ\text{C}$ (б) и $T_S = 800^\circ\text{C}$ (в).

На рисунке 4.4 приводится эволюция морфологии поверхности слоев AlN, выращенных методом 6-ЭПМА с частичным перекрытием потоков при $T_S = 780^\circ\text{C}$. Вплоть до номинальной толщины слоя 7 нм происходит постепенное заполнение ростовой поверхности $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ с формированием зародышевых зерен. Полное покрытие поверхности зародышевым слоем AlN достигается на толщинах 10-15 нм. При этом происходит развитие структуры зерен, сопровождаемое уменьшением протяженности межзеренных границ. Одновременно на зернах AlN с плоской вершиной, формируются нанокластеры AlN в зависимости от накопления избыточного Al. К концу роста зародышевых слоев AlN (35-65 нм) наблюдается формирования более однородного слоя AlN с понижением шероховатости до ~ 1 нм.

Для увеличения размеров зародышевых зерен AlN были предприняты попытки рекристаллизации зародышевых зерен AlN номинальной толщиной 7 нм путем их отжига при $T_S = 850^\circ\text{C}$ в течение 10 мин по аналогии с двухстадийным ростом GaN/ $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ [66]. Однако вследствие относительно не высоких температур (из-за ограничений ПА МПЭ), процесс отжига не привел к существенному изменению морфологии поверхности и размеров зерен AlN, что иллюстрируется на АСМ изображениях на Рисунке 4.5. Таким образом, была экспериментально показана неэффективность рекристаллизации зародышевых зерен AlN на данных температурах роста вследствие особенностей ПА МПЭ.

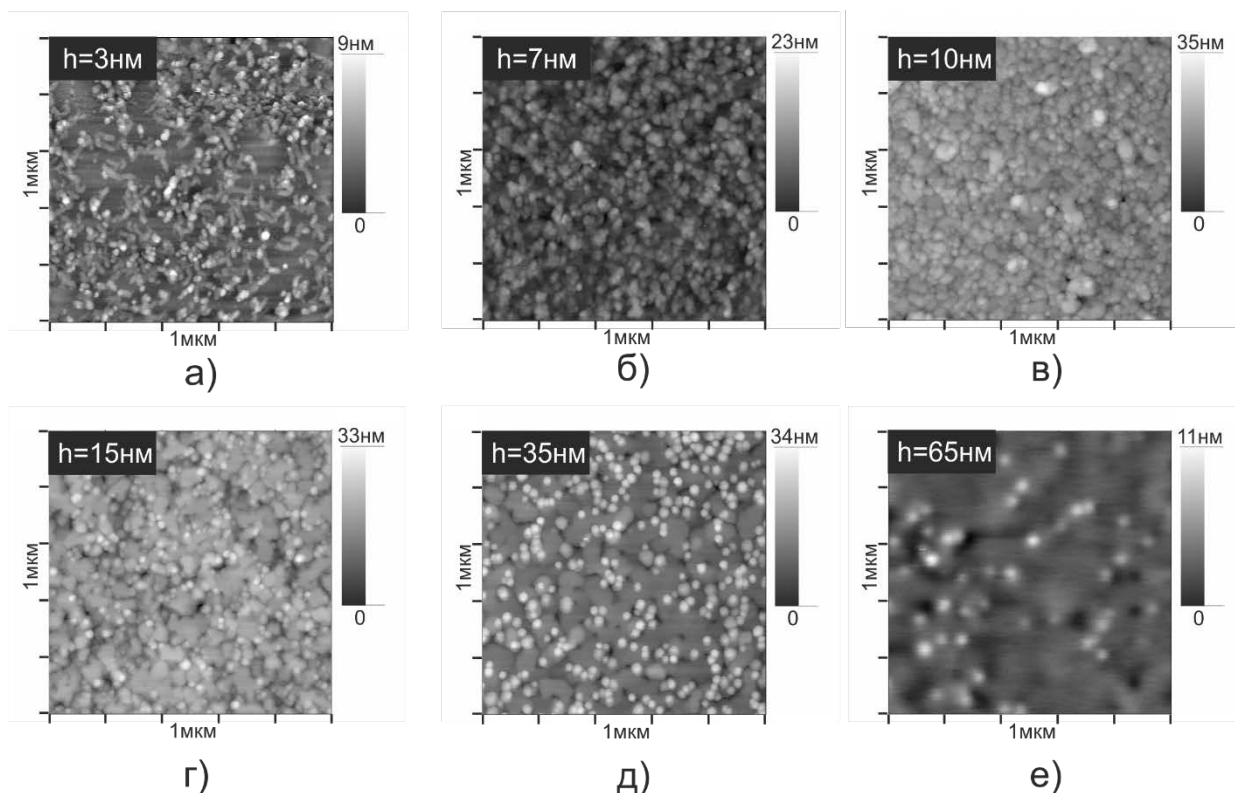


Рисунок 4.4 Сравнительный анализ методом АСМ морфологии поверхности слоев 6МС-ЭПМА с частичным перекрытием потоков на толщинах 3 (а), 7 (б), 10 (в), 15 (г), 35 (д) и 65 (е) нм.

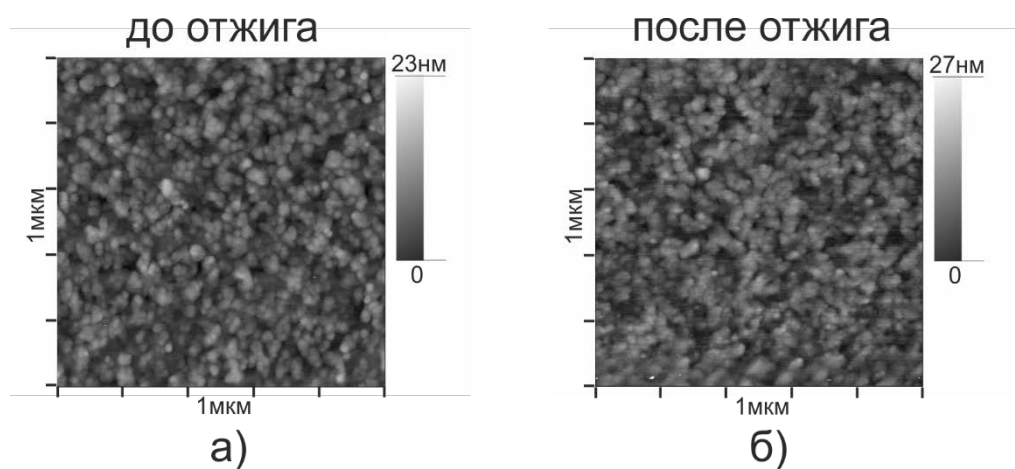


Рисунок 4.5 АСМ изображения двух 7 нм образцов AlN, выращенных без отжига (а) и с промежуточным отжигом (б).

Рисунок 4.6 демонстрирует картины ПЭМ зародышевых слоев AlN/c-Al₂O₃, выращенных как в 3D, так и в импульсных 2D режимах с различным номинальным осаждением Al в каждом цикле [A5]. Резкий гетероинтерфейс наблюдается в образцах А и В, выращенных в 3D условиях роста (Рисунок 4.6(а,б)). В то время как в образцах с 15-, 6- и 3-ЭПМА наблюдается нарушение планарности гетероинтерфейса с максимальной глубиной 5 нм в случае 15-ЭПМА. Природа этого феномена не может быть объяснена с помощью диффузии кислорода из подложки в

растущий слой AlN, как было сделано для МОГФЭ роста [133]. Принимая во внимание низкотемпературные условия роста ($T_s < 800^\circ\text{C}$) ПА МПЭ и отсутствие развития шероховатости интерфейса при 3D механизме роста, данный феномен может быть объяснен взаимодействием избыточного Al с поверхностью подложки c-Al₂O₃ во время первых циклов ЭПМА. Для описания взаимодействия между микрокаплями Al и подложкой сапфира при температурах выше точки плавления Al (660°C), *Levi* и *Kaplan* [134] предложили два механизма: (i) эпитаксиальный рост $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ из расплавленного Al и (ii) растворение сапфировой подложки в квазижидких каплях Al с формированием газообразного оксида Al₂O через реакцию $4\text{Al} + \text{Al}_2\text{O}_3 = 3\text{Al}_2\text{O}$ [135]. Поскольку эпитаксия при ПА МПЭ происходит в условиях сверхвысокого вакуума с минимальным остаточным давлением кислорода, то только второй механизм может быть принят за основу для дальнейших исследований формирования шероховатого гетероинтерфейса и его влияния на генерацию ПД. Кроме того, это утверждение подтверждается тем, что при снижении количества осаждаемого Al во время циклов ЭПМА происходит улучшение планарности интерфейса на ПЭМ изображениях.

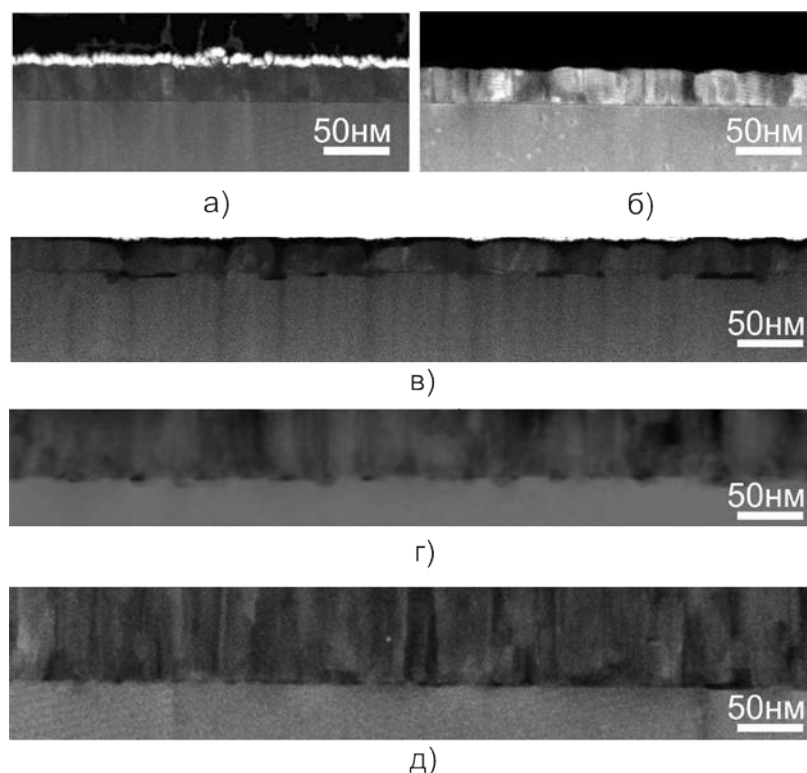


Рисунок 4.6. Изображения интерфейсов AlN/c-Al₂O₃, полученные на темнопольном высокоугловом кольцевом сканирующем ПЭМ. Гладкий интерфейс обнаружен в образцах А и В (а,б), выращенных при 3D механизме роста. Образцы с ЭПМА при номинальном осаждении 15 МС (в), 6 МС (г), 3 МС(д) показали шероховатую гетерограницу.

Таким образом, на основе полученных данных можно сделать несколько выводов: (i) методы ЭПМА позволяют формировать крупнозернистую морфологию поверхности по сравнению с низко- и высокотемпературным 3D началом роста, (ii) формирование морфологии слоев AlN происходит непрерывно вплоть до толщин 65 нм с уменьшением общего периметра межзеренных границ, (iii) выявлен эффект травления подложки сапфира избыточным Al на поверхности, который оказывает существенное влияние на генерацию ПД.

4.3 Исследование тонких (< 500 нм) буферных слоев AlN, выросших на различных зародышевых слоях

Зародышевые слои AlN, отличающиеся друг от друга морфологией поверхности и размерами зерен, были в дальнейшем использованы в нескольких сериях экспериментов для получения буферных слоев AlN с толщинами 130 (Серия I) и 390 нм (Серия II), дизайн которых иллюстрируется на Рисунке 4.7 [А6]. Основной целью этих экспериментов стало исследование влияние морфологии зародышевых слоев (латеральных размеров зерен) на генерацию винтовых и краевых ПД, а также процессов генерации и релаксации напряжений в ГС. Двумерный механизм роста слоев AlN достигался при использовании слабых Al-обогащенных условиях ($F^{Al}/F^{N*} = 1.05$) в стандартном режиме.

Данные измерений РДА всех серий образцов приведены в Таблице 1. На основе данных 130 нм слоев AlN (см. Рисунок 4.7а,б), выращенных в 3D режиме, можно сделать вывод, что использование низкотемпературных условий роста при формировании зародышевых слоев приводит к возрастанию в 6 и 2.5 раза плотностей винтовых и краевых ПД, соответственно, по сравнению с высокотемпературными 3D условиями роста. Вогнутая форма образца с низкотемпературным зародышевым слоем говорит о наличии в образце остаточных латеральных напряжениях растяжения, в то время как образец, выросший при высоких температурах, демонстрирует остаточные напряжения сжатия, которые также сохраняются и во время роста этого слоя. Концентрация ПД и поведение напряжений в этих слоях обусловлена, главным образом, внутренней структурой этих образцов, а именно, в различии морфологии поверхности и размеров зародышевых зерен, как было показано на АСМ изображениях, приведенных выше. Согласно известной теории *Nix&Clemens* о генерации растягивающих напряжений в процессе коалесценции зародышевых зерен, мелкозернистая морфология поверхности будет характеризоваться большими величинами напряжениями растяжения, что полностью экспериментально подтверждается образцами I серии.

Серия I

Серия II

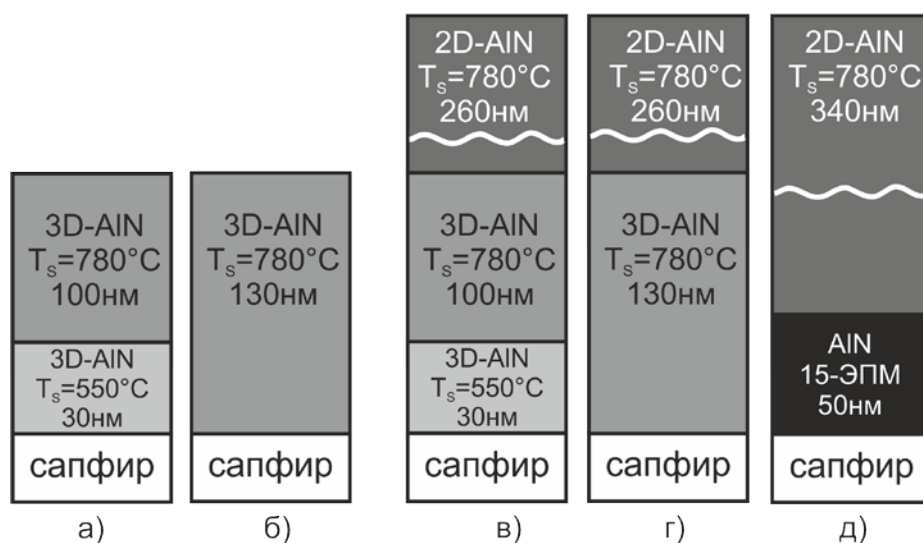


Рисунок 4.7 Дизайн двух серий образцов буферных слоев AlN

Таблица 1 – Данные рентгено-дифракционного анализа буферных слоев AlN

Зарод. слой	$\sigma_{\text{ост}}$ (ГПа)	$\sigma_{\text{рост}}$ (ГПа)	ω (0002), угл.сек	$N_{\text{sc}}, 10^9 \text{ см}^{-2}$	$\omega(10-15)$ угл.сек	$N_{\text{ed}}, 10^{10} \text{ см}^{-2}$
130 нм слои 3D AlN						
ЛТ	+1.17	+2.37	4032	35.4	5256	15.4
НТ	-2.5	-1.3	1644	6.0	3306	6.1
390 нм слои AlN						
ЛТ	-0.15	+1.05	2237	10.9	4146	9.6
НТ	-0.495	+0.705	1822	7.2	2124	2.5
ЭПМА	-1.83	-0.63	1080	2.5	1858	1.9

В ходе последующих экспериментов (серия II) толщина образцов была увеличена до 390 нм при зарращивании в непрерывном режиме МПЭ с двумерной морфологией слоя (см. Рисунок 4.7в,г,д). Эти образцы демонстрируют более гладкую морфологию поверхности, как можно видеть из изображений АСМ на Рисунке 4.8, в сравнении с 30-65 нм зародышевыми слоями AlN, на которых они были выращены. Такая морфология говорит о практически полном срастании зародышевых зерен. Точечные дефекты на картинах АСМ являются местом выхода на поверхность дислокаций с винтовой компонентой вектора Бюргерса [136]. Вид морфологии образцов говорит о «step flow» режиме роста, который также наблюдается в газофазных технологиях. Однако в последних шероховатость составляет < 0.2 нм с отчетливо различимыми упорядоченными ступенями [137].

Существенные изменения величин упругих напряжений были обнаружены в образцах этой серии. Образец с LT зародышевым слоем характеризовался более низкими растягивающими ростовыми напряжениями $\sigma_{\text{рост}}$ (практически в 2.2 раза) при увеличении толщины образца со 130 до 390 нм. В образце с НТ зародышевым слоем наблюдалась трансформация ростовых напряжений от сжимающих к растягивающим с уменьшением по модулю их величины в 2 раза. Несмотря на наличие напряжений растяжения при температурах роста, из-за больших термических напряжений между AlN и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, оба образца демонстрируют выпуклую форму подложки, что говорит о наличии сжимающих напряжений при комнатной температуре. Единственный образец с ЭПМА зародышевым слоем толщиной 390 нм показал наибольшие сжимающие напряжения, как во время роста, так и при комнатных температурах. Это говорит о снижении генерации растягивающих напряжений при процессе коалесценции зародышевых слоев с большими размерами зерен.

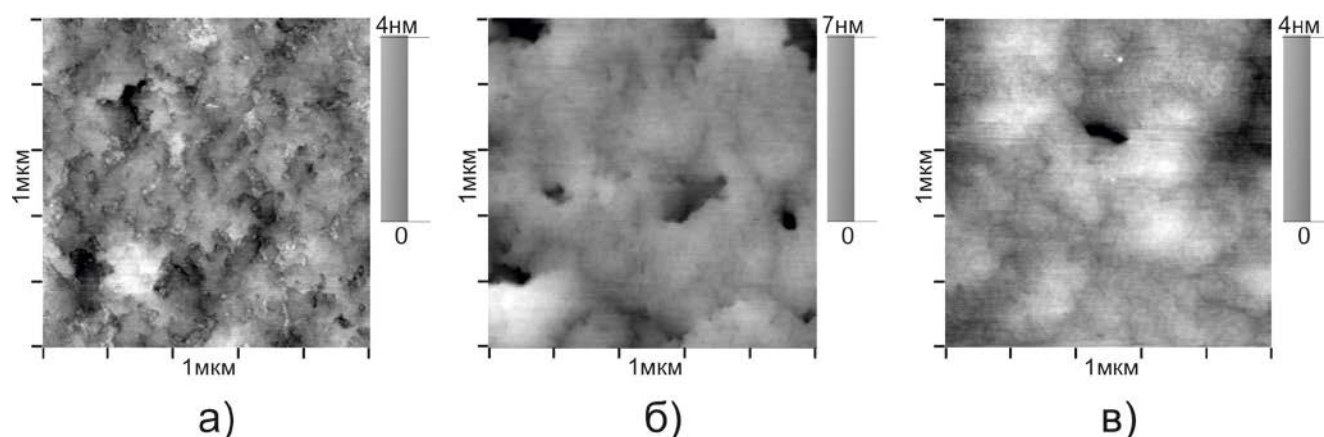


Рисунок 4.8 АСМ изображения 390 нм буферных слоев AlN (серия II) с низкотемпературным 3D (а), высокотемпературным 3D (б) и ЭПМА (с) зародышевыми слоями.

По данным РДА слои II серии показали улучшение структурного качества по сравнению с I серией, что отражается в уменьшении ширины ω -кривых РДА, приводимых в Таблице 1 (за исключением $\omega(0002)$ для образца с высокотемпературным зародышевым слоем). Стоит отметить, что из образцов II серии наиболее худшие параметры РДА демонстрирует образец с мелкозернистым LT зародышевым слоем. Увеличение начальной температуры роста ЗС приводит к укрупнению зерен и увеличению структурного качества буферных слоев. Существенное снижение полуширин кривых РД в рефлексах $\omega(0002)$ и $\omega(10-15)$ было выявлено в образце с использованием ЭПМА зародышевого слоя, обладающего наибольшим размером зерна из всех исследуемых зародышевых слоев. Тем самым для ПА МПЭ подтвердилась идея о существенном влиянии латеральных размеров зерен на снижение плотностей ПД.

На рисунке 4.9 приводятся ПЭМ изображения 500 нм слоев AlN с низкотемпературным и ЭПМА зародышевыми слоями. На изображениях с дифракционным вектором $\mathbf{g}(0002)$ выявляются винтовые ПД, а с вектором дифракции $\mathbf{g}(01-10)$ проявляются ПД с краевой компонентой вектора Бюргера. Данные, полученные этим методом, наглядно подтверждают данные РДА, что больший размер зерен приводит к значительно меньшим плотностям ПД, генерируемых на интерфейсе AlN/c-Al₂O₃, в сравнении с мелкозернистой структурой, где наблюдается огромная плотность ПД $>10^{10}$ см⁻².

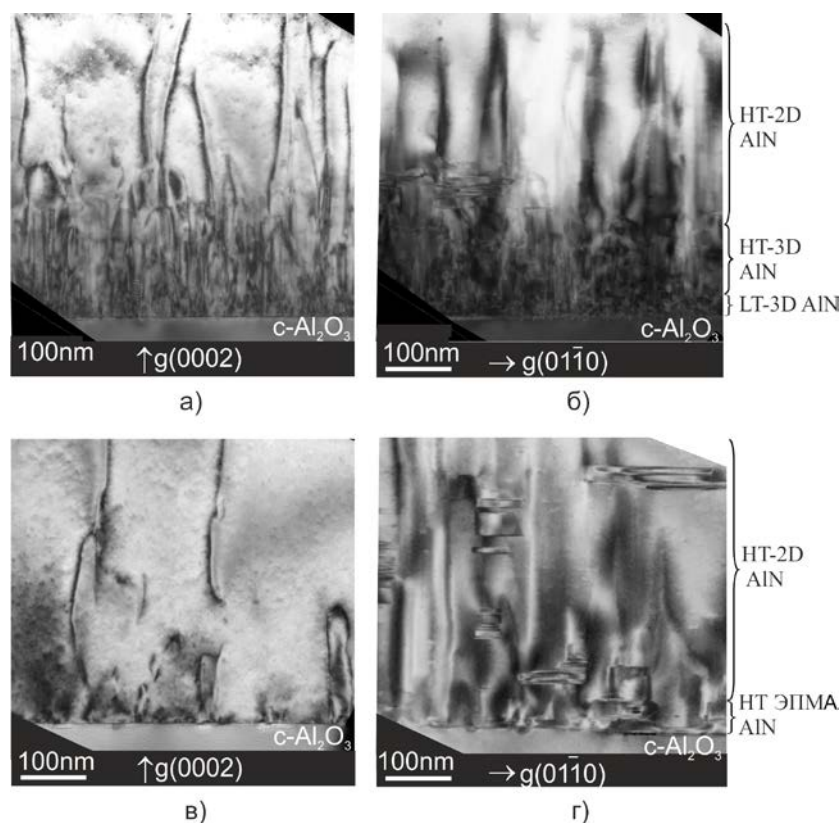


Рисунок 4.9 Изображения ПЭМ с векторами дифракции (0002) и (01-10) в поперечном сечении 500 нм слоев AlN, выращенных на LT 3D (а,б) и ЭПМА (в,г) зародышевых слоях.

Несмотря на выявленный эффект фильтрации ПД путем их переориентации в латеральную плоскость на интерфейсе 2D/3D при смене режимов роста, общая плотность ПД в вышележащих слоях этого образца превосходит начальную плотность ПД в образце с ЭПМА зародышевым слоем.

4.4 Ограничение распространения прорастающих дислокаций

Прорастающие дислокации, сформированные на начальных стадиях роста зародышевых слоев AlN, в толстых (> 1 мкм) буферных слоях AlN с 2D морфологией поверхности свободно распространяются вдоль направления роста (Рисунок 4.10) к активным областям без какого-либо взаимодействия друг с другом, как было выявлено с помощью изображений ПЭМ, иллюстрируемых на Рисунке 4.10б. Для дальнейшего снижения их плотности в настоящее время успешно развиваются новые методы, позволяющие либо полностью блокировать их распространение в вертикальном направлении, как например, в случае использования ультратонких вставок SiN [72], либо приводящие к их отклонению от вертикального распространения вплоть до их переориентации в латеральную плоскость. К последнему относится использование слоев с упругими напряжениями сжатия, как было продемонстрировано в наиболее распространенном методе фильтрации ПД путем введения короткопериодных сверхрешеточных ГС AlN/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ [18] между буферным слоем AlN и обкладочными слоями $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ УФ СИД и ЛД. Упруго-сжатые сверхрешетки AlN/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ хорошо себя зарекомендовали с точки зрения фильтрации ПД, что привело к дальнейшему развитию идеи о введении упругих напряжений непосредственно в буферные слои AlN с помощью множественных вставок GaN.

Первые исследования процессов генерации и фильтрации ПД, а также взаимодействия их между собой проводились в относительно толстых буферных ($h > 1$ мкм) слоях AlN, выращенных на LT зародышевых слоях. В ходе экспериментов в буферные слои AlN вводились рассогласование вставки слоев GaN с различными толщинами (от 3 до 15 нм), соотношениями потоков $F^{\text{Ga}}/F^{\text{N}}$ (от 0.8 до 1.9) и температурами $T_s = 700/740^\circ\text{C}$.

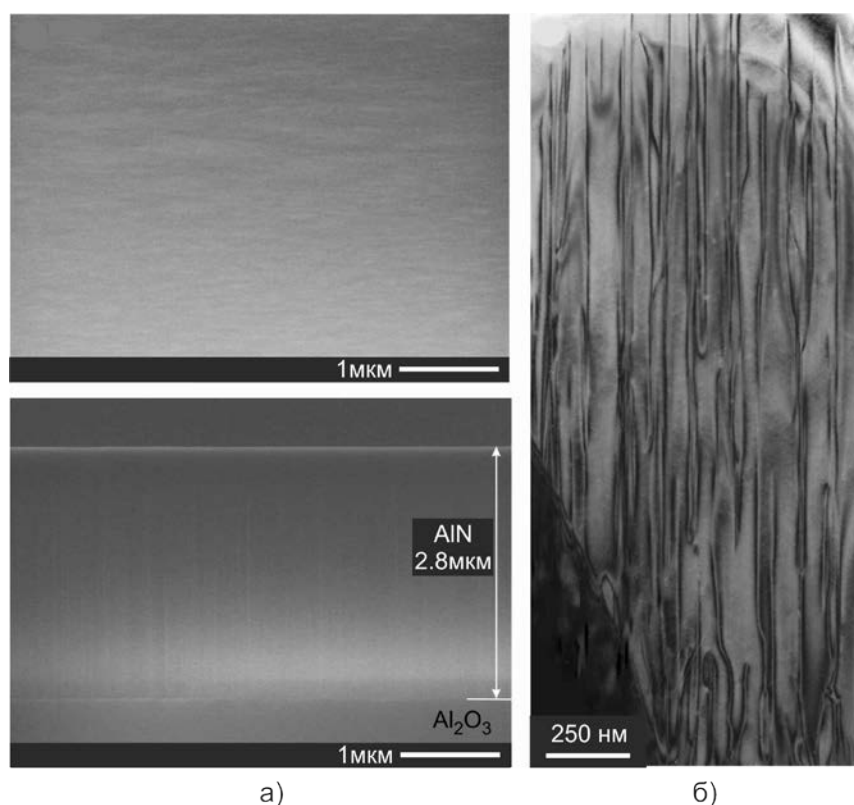


Рисунок 4.10 РЭМ изображения поверхности и поперечного среза 2.8 мкм буферного слоя AlN, выращенного в Al-обогащенных условиях роста с использованием LT зародышевого слоя (а) и его ПЭМ изображение (б) с дифракционным вектором $\mathbf{g}=(0002)$, иллюстрирующее распространение ПД с винтовой компонентой через весь буферный слой AlN.

4.4.1 Фильтрация ПД в буферных слоях с помощью вставок GaN с различной морфологией

Рисунок 4.11 демонстрирует основные процессы взаимодействия ПД с рассогласованными слоями GaN в буферных слоях AlN. Они включают в себя наклон дислокаций от вертикального направления (а) вплоть до их переориентации в латеральную плоскость (б), что сопровождается их последующим слиянием (в), либо аннигиляцией (г). Также из Рисунка 4.11д видно, что наибольший эффект с точки зрения снижения плотности ПД достигается на первой вставке GaN по сравнению с последующими, на которых эффект фильтрации оказывается слабее. Эффективность GaN вставок напрямую зависит от множества параметров, таких как их толщина, морфология роста, количество, а также стехиометрические условия роста слоев AlN между вставками GaN.

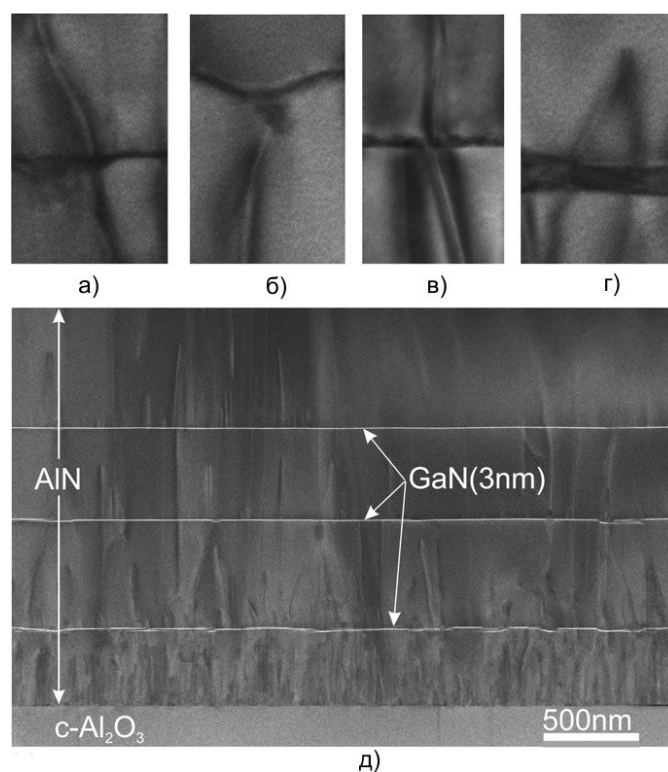


Рисунок 4.11 ПЭМ изображения, иллюстрирующие основные механизмы взаимодействия ПД со вставками напряженных слоев GaN в буферные слои AlN: (а) наклон, (б) переориентация, (в) слияние ПД и (г) аннигиляция ПД. Общая картина фильтрация ПД в буферном слое AlN с множественными вставками GaN приводится на поперечном срезе сканирующего ПЭМ (д)

Наилучшее кристаллическое совершенство буферных слоев AlN по данным измерений РДА, как будет показано далее, было получено при введении в них вставок GaN с 3D морфологией поверхности ($F^{\text{Ga}}/F^{\text{N}^*} \sim 0.8$), что явно проявляется на точечных картинах ДОБЭ, при температурах осаждения $T_S = 740^\circ\text{C}$. Данный феномен может быть объяснен несколькими причинами. Во-первых, остаточные напряжения сжатия в ультратонких слоях GaN могут приводить к наклону краевых ПД с вектором Бюргерса $\mathbf{b} = 1/3(-12-10)$ [27]. Во-вторых, процесс релаксации напряжений сжатия в ультратонких вставках GaN может происходить через формирование сетки дислокаций несоответствия в базовой плоскости интерфейса GaN/AlN с последующим их взаимодействием с ПД. И, наконец, считается, что ПД распространяются нормально к ростовой поверхности, и поэтому при переходе к 3D росту, морфология поверхности становится более шероховатой и существует вероятность наклона ПД на 3D морфологии вставок GaN. Кроме того, обратный переход из 3D к 2D механизму роста также может приводить к снижению плотностей ПД, как было ранее показано в случае роста буферных слоев AlN на LT зародышевых слоях (см. Рисунок 4.9а,б).

4.4.2 Исследование толстых (1-2 мкм) буферных слоев AlN, выросших на различных зародышевых слоях.

В ходе этой серии экспериментов исследовались толстые (1-2 мкм) слои AlN, выращенные на различных зародышевых слоях и с множественными вставками (от 2 до 6) GaN с толщиной 3-4 нм при температурах $T_S = 700-740^\circ\text{C}$. Буферные слои AlN выращивались в Al-обогащенных условиях импульсным методом ММЭ с целью предотвращения формирования крупных капель Al. Анализ выращенных образцов показал, что ГС, в которых были использованы слабые Al-обогащенные условия роста ($F^{\text{Al}}/F^{\text{N}^*} = 1.05$), показали наименьшие ширины кривых РДА. Данное явление может быть объяснено влиянием морфологии поверхности при осаждении первых адсорбционных монослоев избыточного Al. В слабых Al-обогащенных условиях каждый цикл ММЭ начинается в условиях высоких диффузионных барьеров для миграции адатомов Al, которые затем постепенно снижались при накоплении нескольких адслоев Al. Тем самым, в каждом цикле присутствует переход из 3D в 2D условия роста, что сказывается на снижении ширин РДА в сравнении с более Al-обогащенными условиями с накоплением избыточного Al к концу цикла ММЭ >3 МС. Таким образом, во всех экспериментах поддерживались слабые Al-обогащенные условия роста буферных слоев AlN.

В таблице 2 представлены данные структурного анализа буферных слоев AlN с двумя вставками GaN, выросших при $F^{\text{Ga}}/F^{\text{N}} = 0.8$. Отчетливо видно, что плотности ПД меньше по сравнению с 390 нм слоями, что связывается с увеличением толщины буферного слоя и влиянием двух вставок GaN. Зависимость плотностей ПД в образцах с толщиной 1-2 мкм от структуры зародышевых слоев аналогичен ранее рассматриваемым случаям и графически иллюстрируется на Рисунке 4.12. Лучший результат в этой серии был получен в образце AlN с 6-ЭПМА зародышевым слоем, который характеризовался ширинами кривых РДА в 470 и 1025 угл.сек. в (0002) и (10-15) рефлексах, соответственно.

Таблица 2 – Данные рентгено-дифракционного анализа 1-2 мкм буферных слоев AlN

Структура образца	ω (0002), угл.сек	$N_{\text{sw}}, 10^9\text{cm}^{-2}$	$\omega(10-15)$ угл.сек	$N_{\text{ed}}, 10^9\text{cm}^{-2}$
с LT зародышевым слоем	1944	8.2	2910	47
с НТ зародышевым слоем	774	1.2	1194	8.9
с ЭПМА зародышевым слоем	470	0.47	1025	5.9

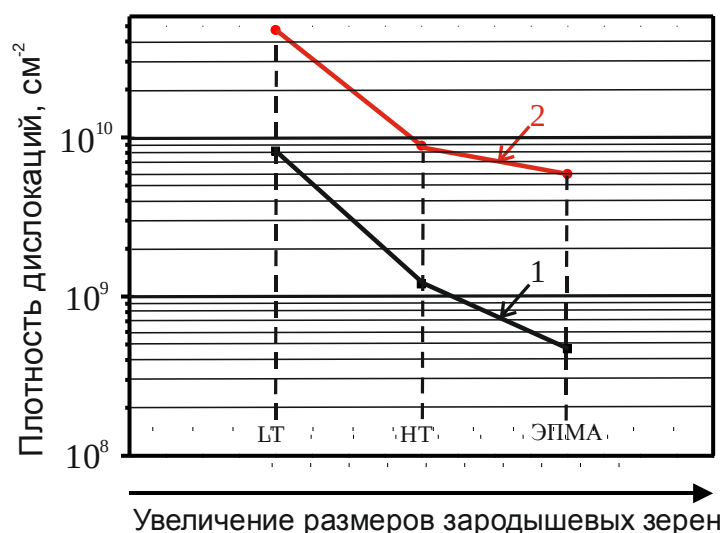


Рисунок 4.12. Графическая иллюстрация снижения плотности вертикальных винтовых (кривая 1) и краевых (кривая 2) прорастающих дислокаций от используемого типа зародышевого слоя.

Самые узкие ширины ω -кривых РД были получены в 2 мкм буферном слое AlN с оптимизированными параметрами вставок (в кол-ве 6-ти) слоев GaN (см. Рисунок 4.13). Эти полуширины кривых РД составили 222 и 787 угл.сек. в (0002) и (10-15) рефлексах, что соответствует плотностям ПД $1.5 \cdot 10^8$ и $3 \cdot 10^9$ см⁻², соответственно [A7]. Для проверки был выращен референсный образец в тех же условиях, но без вставок GaN. Он показал более высокие плотности ПД $5.6 \cdot 10^8$ и $5.3 \cdot 10^9$ см⁻² для винтовых и краевых ПД соответственно, тем самым подтверждая присутствия эффекта фильтрации ПД на вставках слоев GaN. На Рисунке 4.14 демонстрируется ПЭМ изображения лучшего образца, взятого с дифракционными векторами $g(0002)$ и $g(01-10)$. Как видно, распространение ПД подавляется наиболее эффективно нижними 3-4-я вставками слоев GaN, где наблюдается наивысочайшая плотность ПД. Также можно заметить, что высокая плотность ПД разрушает планарный рост в некоторых местах, что отражается в шероховатости нижних вставок GaN. Тем не менее, эффект отклонения ПД в этих местах может быть сильнее, что способствует значительному снижению плотностей ПД.

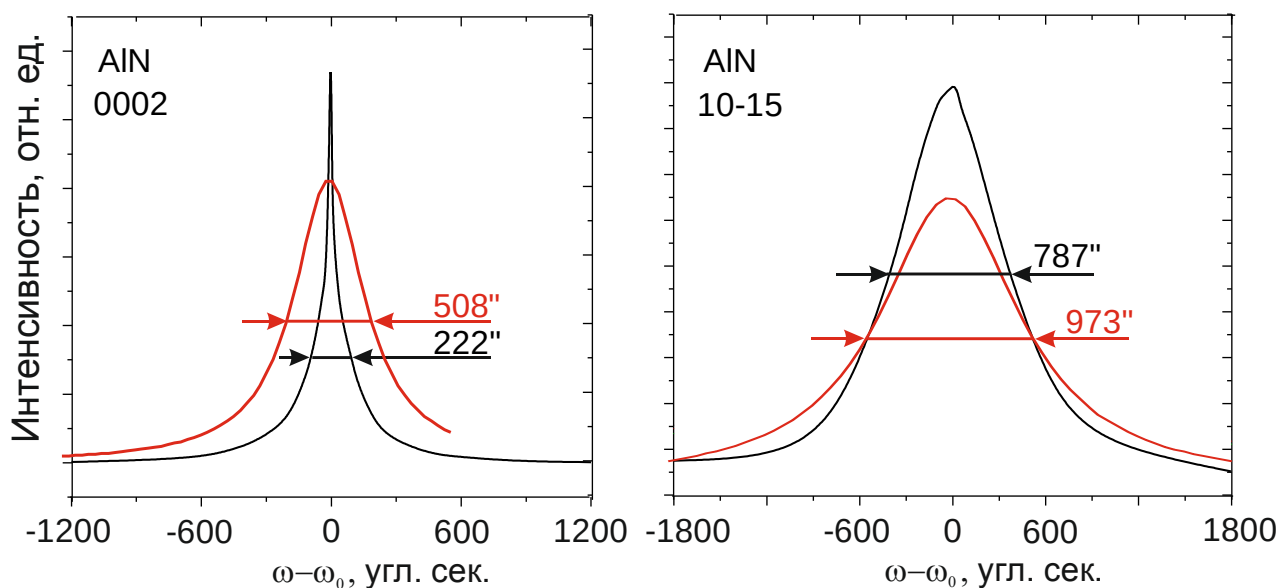


Рисунок 4.13 РД ω -кривые буферных слоев AlN с 6-ю вставками GaN (черные кривые) и референсного образца без вставок (красные кривые) в рефлексах (0002) (а) и (10-15) (б).

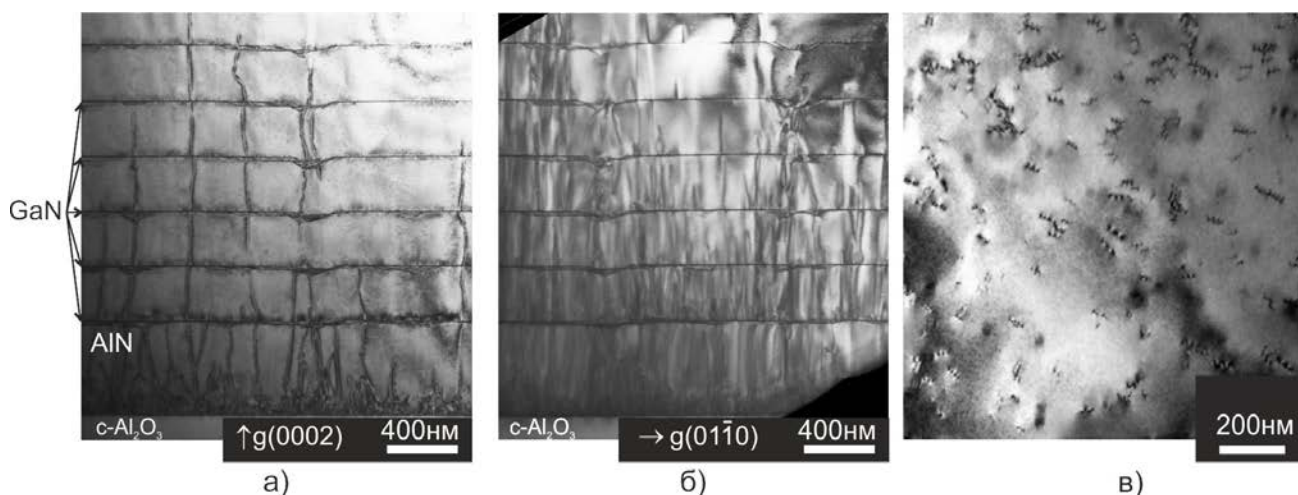


Рисунок 4.14 Картины ПЭМ поперечного среза буферных слоев AlN с шестью вставками слоев GaN, сделанных при векторах дифракции $\mathbf{g}(0002)$ (а) и $\mathbf{g}(01-10)$ (б), а также планарное ПЭМ изображение поверхности этого слоя (в).

4.5. Генерация и релаксация напряжений в буферных слоях AlN с трехмерными вставками слоев GaN

Первые тестовые гетероструктуры $\text{InN}(1\text{мкм}) / \text{GaN}(2\text{мкм}) / \text{AlN}(0.7\text{мкм})$ с высоким рассогласованием кристаллических решеток, а также сверхрешетки $\{\text{GaN}(4\text{нм})/\text{AlN}(6\text{нм})\}_{30} / \text{AlN}(0.7\text{мкм})$ выращивались в стандартных условиях ПА МПЭ (непрерывный рост) при различных соотношениях ростовых потоков $F^{\text{In,Ga,Al}}/F^{\text{N}*}$ в диапазоне от 0.5 до 2 и температурах

подложки $T_S = 600, 700$ и 780°C для слоев InN, GaN и AlN, соответственно. Для последующих экспериментов использовались темплеты AlN/c-Al₂O₃ с толщинами 1-2 мкм, выращенные в слегка металл-обогащенных условиях роста ($F^{\text{Al}}/F^{\text{N}^*} \sim 1.05$) при температурах $T_S=770-780^\circ\text{C}$ методом ММЭ с целью предотвращения формирования капель на ростовой поверхности, как было описано ранее в Главе 3. В некоторые из них были введены вставки рассогласованных слоев GaN с толщинами от 3 до 15 нм и расстоянием между ними от 130 нм. Температура их осаждения составляла $T_S = 700$ и 740°C для формирования двумерной (2D) или трехмерной (3D) морфологии поверхности при соотношении ростовых потоков $F^{\text{Ga}}/F^{\text{N}^*} = 1.9$ и 0.8 , соответственно. Для подавления процесса разложения слоев GaN они зарастивались 20-нм слоем AlN, после чего температура подложки увеличивалась до $T_S=770-780^\circ\text{C}$. В дополнение к методу ДОБЭ, для контроля напряжений в буферных слоях AlN также использовалась система МОИН, описанная в Главе 2.

Первые тестовые эксперименты были проведены в случае сильно рассогласованной системы материалов InN/GaN с рассогласованием $\delta=(a_s - a_f)/a_f \sim 11\%$ [103], где a_f и a_s - равновесные кристаллографические постоянные решетки слоя (a_f) и подложки (a_s)) [A1]. Данные, полученные из картин ДОБЭ, свидетельствуют о практически мгновенной релаксации напряжений, что согласуется с теоретическими оценками критической толщины для этой ГС менее 1 МС [139]. В случае роста ГС с меньшим рассогласованием ($\{\text{GaN}(4\text{нм})/\text{AlN}(6\text{нм})\}_{30}/\text{AlN}$ ($\delta = 1\%$) система контроля напряжения с помощью ДОБЭ также продемонстрировала свои возможности точного определения поведения a -постоянной решетки, принимающего сложный характер в течение роста нескольких десятков нанометров. Эти тестовые исследования подтвердили эффективность описанных в Главе 2 оригинальных алгоритмов анализа картин ДОБЭ во время роста различных ГС бинарных и тройных соединений, имеющих различный знак и степень рассогласования δ .

Существенный интерес с точки зрения генерации и релаксации напряжений, а также снижения плотностей прорастающих дислокаций представляют собой буферные слои AlN при введении в них тонких рассогласованных слоев GaN. Первоначально, с помощью МОИН был исследован характер релаксации напряжений в относительно толстых > 500 нм слоях GaN на температурах $T_S = 700^\circ\text{C}$, выращенных непрерывно как в 3D, так и в 2D режимах роста на буферных слоях AlN, что иллюстрируется на Рисунке 4.15.

Отрицательный наклон обоих графиков изгиба подложки соответствует росту слоев GaN со сжимающими напряжениями, а угол отклонения касательной к графику относительно горизонтали прямо пропорционален величине мгновенных напряжений. Изменение изгиба подложки свидетельствует о процессе релаксации напряжений сжатия в слоях GaN. Наглядно демонстрируется наименьшая скорость релаксации напряжений в слоях GaN с 2D морфологией

поверхности по сравнению с образцом, выращенным в 3D условиях роста. Стоит отметить, что в случае 3D роста слоев GaN на AlN/c-Al₂O₃ отсутствует полная релаксация кристаллографических сжимающих напряжений и только после 100 нм роста, начинается последовательная релаксация ростовых сжимающих напряжений.

Таким образом, с помощью МОИН показано, что начало роста слоев GaN протекает при неполной релаксации кристаллографических сжимающих напряжений, даже несмотря на 3D режим роста этих слоев.

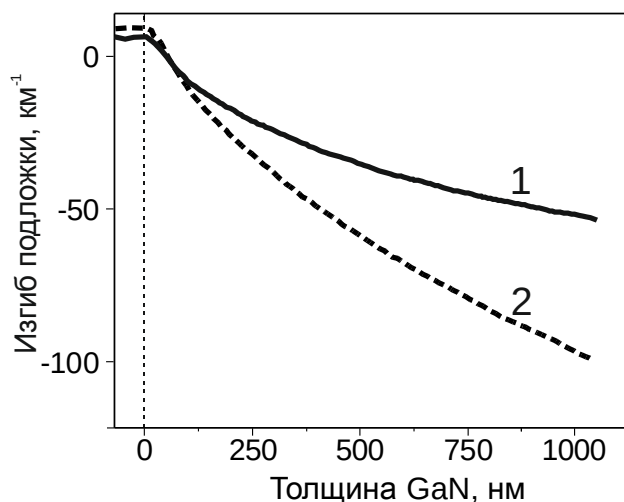


Рисунок 4.15. Графики изменения кривизны подложки во время непрерывного роста слоев GaN, растущих в 3D (кривая 1) и 2D (кривая 2) условиях роста на буферных слоях AlN.

Измерения a -постоянной решетки методом ДОБЭ во время роста буферных слоев AlN с ультратонкими (~ 3.5 нм) вставками слоев GaN, выращенных в 2D и 3D режимах роста, демонстрируются на Рисунке 4.16. Латеральная (a) постоянная решетки в данном случае выражена через относительную степень рассогласования слоев (σ) через уравнение $a = \sigma \cdot a_0 + a_0$, где a_0 - постоянная решетки подложечного (нижележащего) слоя.

Образец с 2D морфологией вставки GaN характеризовался постоянным значением относительной степени рассогласования σ , что означает псевдоморфный рост слоя GaN на AlN. В случае же образца с 3D вставкой GaN ($F^{\text{Ga}}/F^{\text{N}^*} = 0.8-0.9$) наблюдалось резкое изменение относительной степени рассогласования, достигая $\sigma \sim 2\%$, что достаточно близко к величине полной релаксации ($\sim 2.4\%$) напряжений (см. Рисунок 4.16б). Увеличение параметра σ во время роста этого слоя свидетельствует о релаксации первоначально сжимающих кристаллографических напряжений в системе GaN/AlN. Это различие в поведении постоянной решетки может быть объяснено ранее обнаруженным кинетическим эффектом подавления релаксации напряжений в 2D режиме роста, а также релаксацией напряжений при формировании 3D островков GaN.

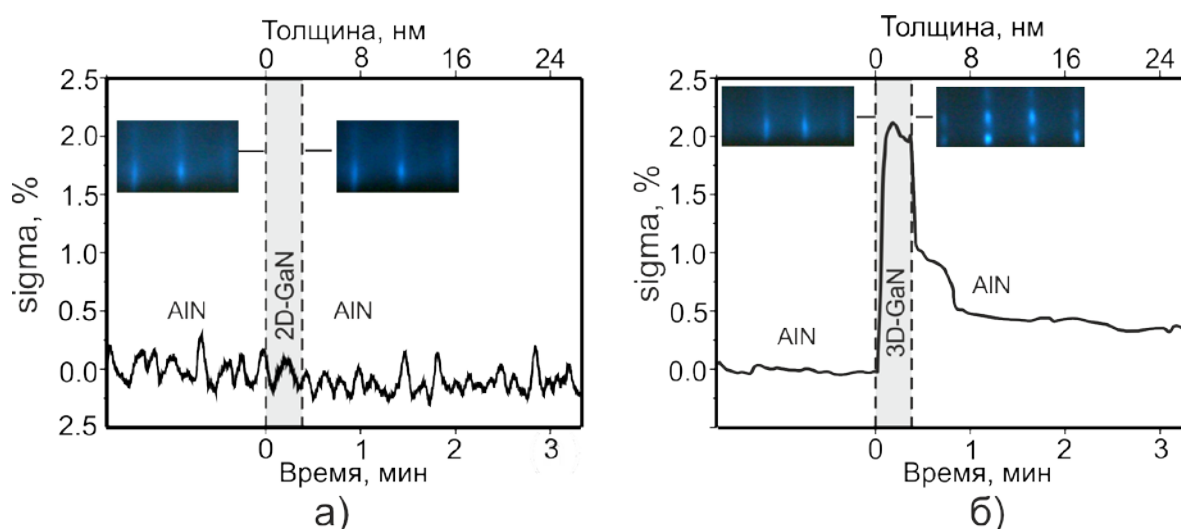


Рисунок 4.16 Графики изменения относительной степени рассогласования слоев в буферных слоях AlN со вставками слоев GaN толщиной 3.5 нм, выращенных в 2D (а) и 3D (б) режимах роста. Картины ДОБЭ иллюстрируют морфологию поверхности в начале и конце вставок GaN.

Для исключения погрешности, которая, предположительно, могла бы возникнуть при анализе различных картин ДОБЭ с линейчатой и точечной формой рефлексов, был произведен эксперимент, в котором слой AlN выращивался с чередованием морфологии поверхности от 2D к 3D (см. Рисунок 4.17). Наблюдаемое отклонение σ в абсолютной величине составило 0.12-0.13 % при переходе из 2D режима роста к 3D, что существенно меньше измеренных 2 % при введении 3D вставки GaN.

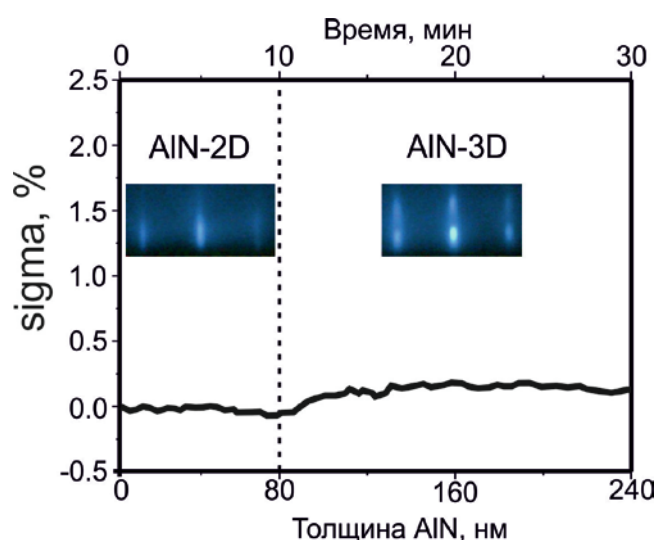


Рисунок 4.17 Иллюстрация работы алгоритма при обработке картин ДОБЭ при переходе из 2D в 3D режим роста слоев AlN.

Таким образом, мгновенное изменение латеральной постоянной решетки в тонком 3D слое GaN не связано с погрешностью измерения, а только с процессом релаксации кристаллографических напряжений сжатия в структуре GaN/AlN.

После первоначального мгновенного изменения, относительная степень рассогласования в слое GaN остается без изменений на уровне 2 % вплоть до конца роста GaN. Затем при росте последующих буферных слоев AlN на такой релаксированной вставке GaN генерируются растягивающие напряжения, сопровождающиеся процессом их релаксации вплоть до толщины 8 нм. Стоит отметить, что релаксация растягивающих напряжений в слое AlN не полная и рост буферных слоев AlN происходит с растягивающими напряжениями.

Рассмотрим более детально процессы генерации и релаксации напряжений при вставке тонких слоев 3D-GaN в буферные слои AlN. В первых экспериментах с неоптимальными параметрами вставок GaN было обнаружена пластическая релаксация напряжений через образование сетки трещин, вплоть до полного отслоения ГС от подложек (см Рисунок 4.18), что абсолютно неприемлемо для приборных ГС.

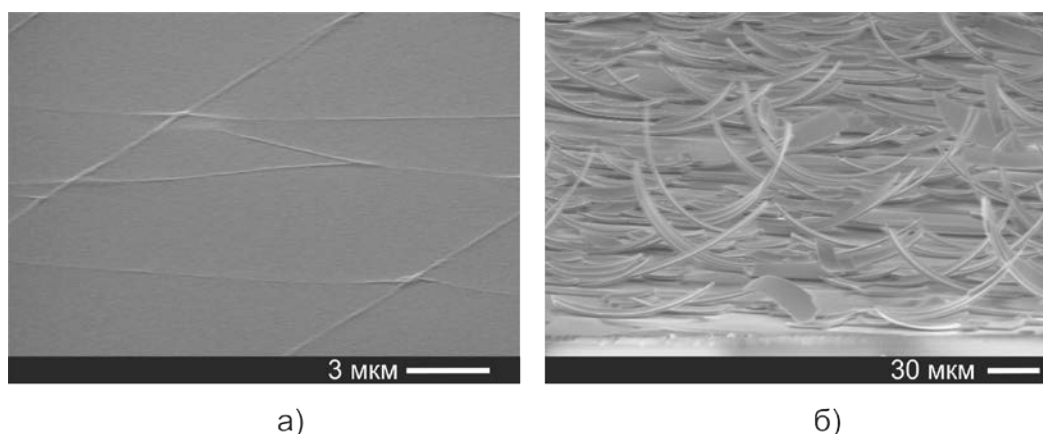


Рисунок 4.18 Пластическая релаксация растягивающих напряжений в буферных слоях AlN с неоптимальными параметрами вставок GaN. Случаи релаксации небольших (а) и огромных (б) напряжений растяжения.

Причиной формирования трещин являются постоянные растягивающие напряжения во время роста слоев AlN/c-Al₂O₃, как показано на Рисунке 4.19а, которые возникают из-за вставок слоев GaN. Стоит отметить, что основную роль в генерации растягивающих напряжений играет 1-ая вставка GaN. Для сравнения, буферный слой AlN без вставок растет релаксированно с нулевыми напряжениями, как проиллюстрировано на Рисунке 4.19б, либо имеет небольшие растягивающие напряжения, не превышающие критические значения для пластической релаксации типичных ГС.

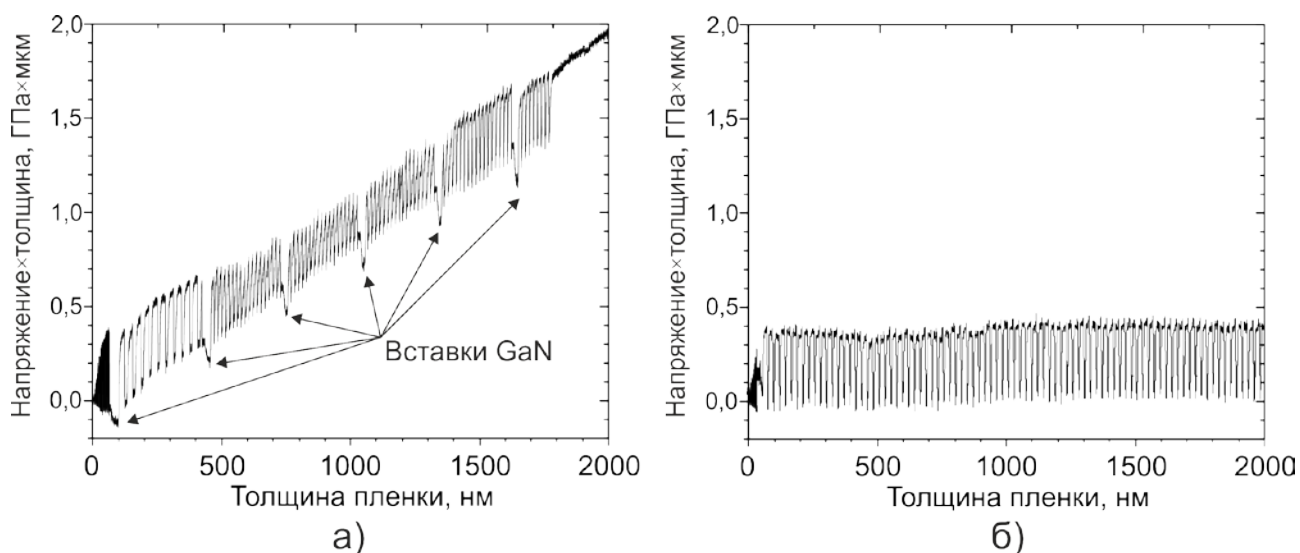


Рисунок 4.19 Графики измерения произведения напряжения на толщину во время роста буферных слоев AlN со вставками слоев GaN (а) и без (б). Разброс связан с импульсной методикой роста и чувствительности измерений к избытку металла на поверхности.

Введение растягивающих напряжений 3D вставками слоев GaN объясняется невозвращением α -постоянная решетки слоя AlN к своему равновесному значению после первой вставки слоя GaN (см. Рисунок 4.16б) и общее увеличение параметра σ составляет $\sim 0.5\%$, определяющее наклон зависимости напряжение $\times$ толщина от толщины на графике Рисунка 4.19а, от которого зависит процесс формирования трещин. Так на толщине 2 мкм трещины отсутствовали при растягивающих напряжениях в 0.5 ГПа $\times$ мкм, в то время как в образцах с растягивающими напряжениями (2.6 ГПа $\times$ мкм) формировалась сетка трещин уже в слоях толщиной 0.85 мкм.

По результатам исследований можно сделать следующие выводы:

1. Показано, что метод ЭПМА при росте ЗС AlN существенно снижает начальную плотность ПД за счет увеличения латеральных размеров зародышевых зерен AlN, что приводит к снижению центров зарождения ПД на межзеренных границах.
2. При увеличении времени экспозиции Al при росте ЗС AlN методом ЭПМА обнаружено нарушение планарности интерфейса AlN/c-Al₂O₃, что приводит к последующему блочному росту буферных слоев AlN.
3. Разлит метод фильтрации ПД в буферных слоях AlN с помощью вставок сверхтонких слоев GaN, обладающих 3D морфологией поверхности. Это усиливает отклонение ПД от вертикали [0001] с последующим замыканием петель ПД или их полному загибу в базовую плоскость вставок GaN(0001). В результате плотности винтовых и краевых ПД были снижены до значений $1.5 \cdot 10^8$ и $3 \cdot 10^9$ см⁻² соответственно в 2 мкм буферном слое AlN с 6-ю вставками 3D-GaN.

5.1 Фотокатоды на основе AlGaN:Mg

В России работы по созданию ФК, чувствительных в УФ-области спектра, начаты сравнительно недавно, но уже в 2012г. нашей группой был впервые продемонстрирован электронно-оптический преобразователь (ЭОП) на основе ФК $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N:Mg}$ ($x = 0.3$) с отрицательным электронным сродством [89]. Для его создания на то время использовалась комбинация технологии аммиачной МПЭ для роста 1 мкм буферных слоев AlN и технологии ПА МПЭ для формирования верхних активных слоев $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N:Mg}$ / $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ с толщинами 250 и 200 нм соответственно. ФК демонстрировал квантовую эффективность в $\sim 13\%$ (отражение) и $\sim 1\%$ (пропускание).

Из литературного обзора Главы 1 становится ясно, что диффузионная длина электронов является одним из критически важных параметров ФК. На Рисунке 5.1 иллюстрируется влияние этого параметра на величину квантовой эффективности $\gamma_e(L_D)$ согласно теоретической формуле (1.2) для ФК в режиме отражения с параметрами $P_e = 0.3$, $R = 0.2$, $\alpha = 2\text{--}6.8 \times 10^5 \text{ см}^{-1}$, взятых из [88,140,102]. Рисунок наглядно демонстрирует необходимость достижения высоких ее значений ($>100 \text{ нм}$) для нитридных соединений. Однако на практике диффузионная длина электронов не превышает нескольких десятков нм из-за ряда проблем.

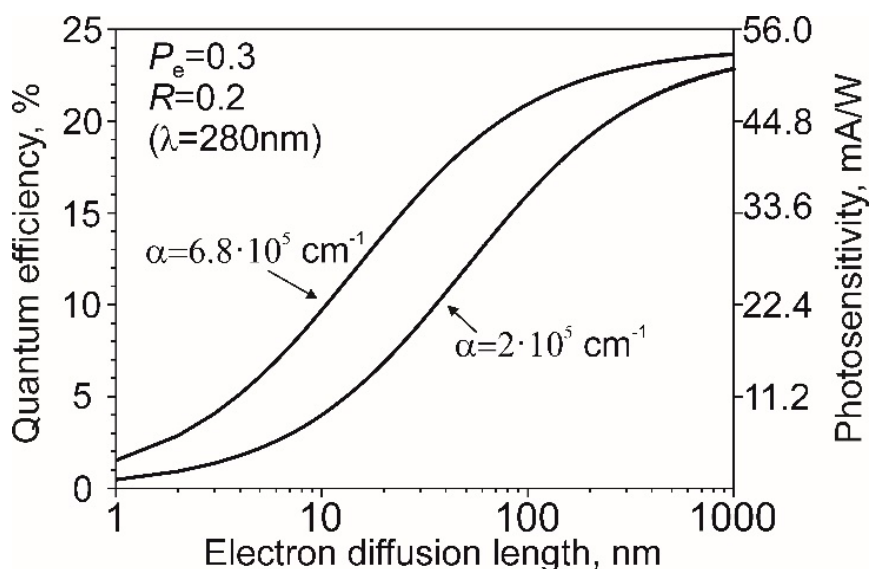


Рисунок 5.1. Теоретическая зависимость внутренней квантовой эффективности от диффузионной длины свободного пробега электронов в ФК на основе AlGaN.

К таким факторам, ограничивающих диффузию электронов относят наличие высокой плотности ПД ($>10^9 \text{ см}^{-2}$) при гетероэпитаксии, что приводит к неизбежности развития методов роста высококачественных буферных слоев AlN на подложках $c\text{-Al}_2\text{O}_3$. Кроме структурного качества для ФК требуется хорошее легирование примесью p -типа, что является серьезной проблемой для слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x > 0.4$) с высоким содержанием Al из-за увеличения энергии ионизации акцепторной примеси (Mg) [141] и необходимости компенсации собственных дефектов донорного типа в слоях AlGaN.

Таким образом, низкая квантовая эффективность, полученного ФК в 2012г., в режиме на просвет объясняется большой (суммарно 450 нм) толщиной активной области и плохим транспортом электронов к поверхности в III-N соединениях из-за низких диффузионных длин электронов. Поэтому для повышения выходных характеристик ФК, работающих на просвет, в последующих дизайнах была снижена толщина активной области AlGaN до ~ 100 нм. Эта толщина была выбрана нами исходя из литературных данных о диффузионных длинах в слоях AlGaN, а также из расчетов согласно формуле (1.3) Главы 1 с параметрами подвижности электронов $100 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ и временем жизни $\tau = 10^{-11} \text{ с}$. Улучшение структурного качества ГС обеспечивалось технологией ПА МПЭ при формировании зародышевых слоев AlN методом ЭПМА при температуре $T_S = 780^\circ\text{C}$ с варьируемыми толщинами от 60 до 130 нм, а рост буферных слоев AlN проходил в Al-обогащенных условиях с соотношением потоков алюминия и активированного азота $F^{\text{Al}}/F^{\text{N}^*} = 1.1\text{-}1.3$ методом металл модулированной эпитаксии. Верхние слои AlGaN:Mg выращивались в стандартных условиях ПА МПЭ в Ga-обогащенных условиях при температуре $T_S = 700^\circ\text{C}$ с подачей легирующей примеси Mg с эквивалентным давлением $\sim 2 \cdot 10^{-10}$ Торр, приводящее к встраиванию примеси Mg с концентрацией $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ на основе измерений вторичной ионной масс-спектрометрии. Измерения чувствительности изготовленных ФК проводились непосредственно после их активировки в вакуумной камере при остаточном давлении $< 10^{-9}$ Торр.

На Рисунке 5.2 приведен дизайн нового ФК-1 и его спектральная фоточувствительность. Молярная доля Al в активном слое была увеличена до 40 мол.% по сравнению с ранее полученным ФК с целью сдвига максимума фоточувствительности в более коротковолновую область спектра [A8]. Для ФК-1, первоначально, вводились две ультратонкие вставки 3D-GaN толщиной 3.5 нм в буферные слои AlN с целью ограничения распространения ПД, однако впоследствии они были исключены для предотвращения поглощения и рассеивания на них проходящего через подложку УФ излучения.

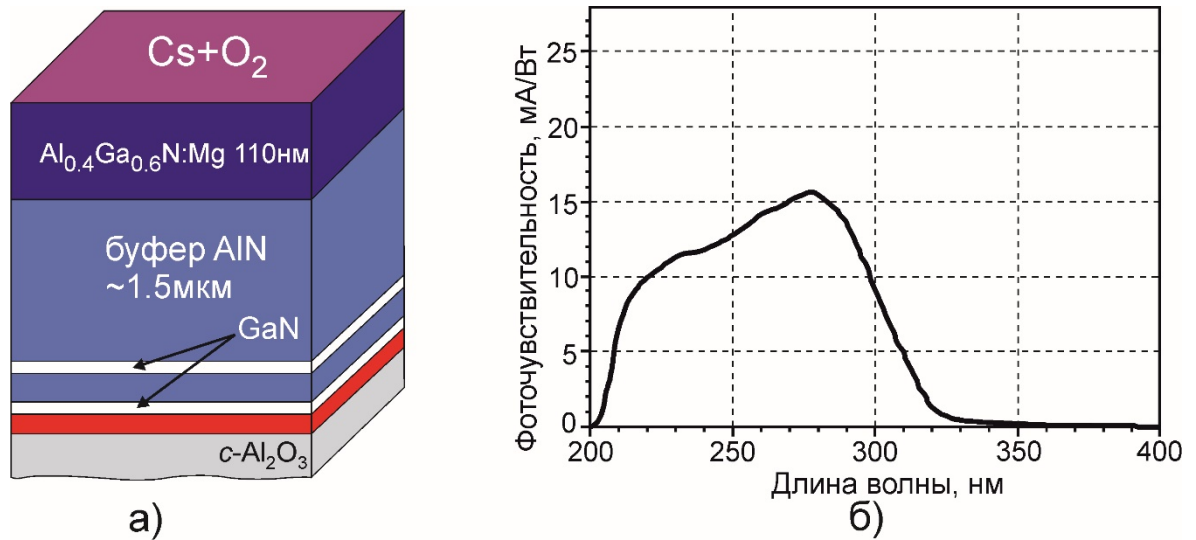


Рисунок 5.2. Дизайн ФК-1 с активным слоем $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ постоянного состава ($x=0.4$) (а) и его спектральная фоточувствительность (б)

Как видно из спектральной фоточувствительности Рисунок 5.2б изменение технологии роста буферных слоев, а также оптимизация активной области привело к возрастанию значений фоточувствительности до 16 мА/Вт на длине волны $\lambda=280$ нм в режиме работы ФК на просвет, что практически в 7 раз превышает ранее достигнутый результат 2012г.

Следующим этапом развития дизайна ФК стало введение в активную область внутреннего электрического поля для увеличения длины свободного пробега электронов за счет дрейфовой составляющей. В сравнении с работой [102], где такие поля вводились с помощью градиентного легирования примесью [Mg] в ФК на основе GaN:Mg, в данной диссертационной работе они формировались при варизонном росте слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ с изменяющейся шириной запрещенной зоны (E_g) согласно формуле [142]:

$$E_g(x) = xE_g^{\text{AlN}} + (1 - x)E_g^{\text{GaN}} - 0.7x(1 - x) \quad (5.1)$$

Величина вводимого электрического поля (E) будет пропорциональна скорости изменения ширины запрещенной зоны:

$$E = \frac{dE_g(x)}{dh} \quad (5.2)$$

где $dE_g(x)$ – уменьшение ширины запрещенной зоны полупроводника с толщиной слоя dh .

Был сделан теоретический расчет длины свободного пробега электронов (L) в слоях AlGa_{1-x}N, включающий в себя как дрейфовую (L_E), так и диффузионную (L_D) компоненту, что проиллюстрировано на Рисунок 5.3. В этих расчетах максимальные значения внутренних полей согласно формуле (5.2) составили 32.4 кВ/см², что обеспечивается градиентом содержания Al (x) вплоть до 0.12 мол.% / нм.

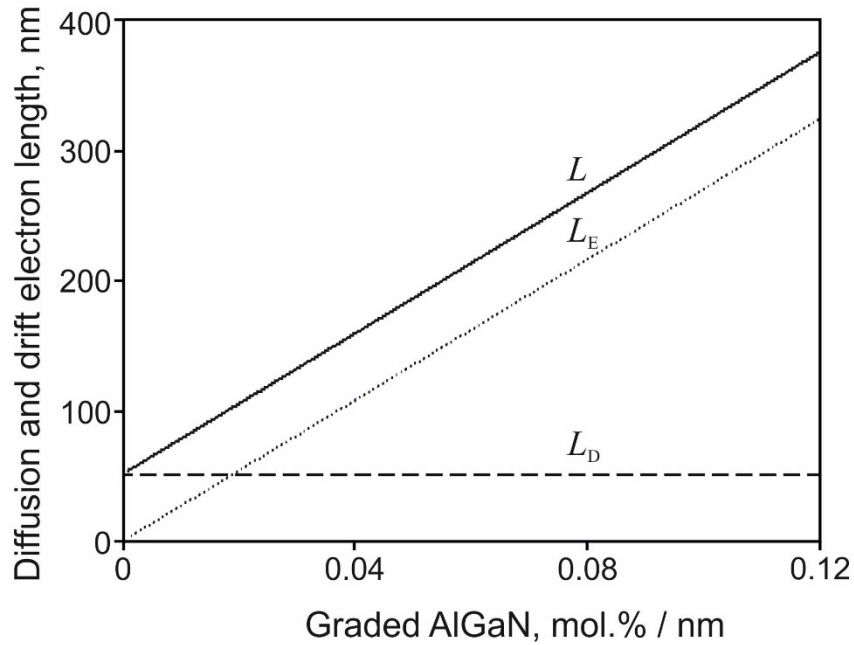


Рисунок 5.3. Графики зависимости диффузионной (L_D) и дрейфовой (L_E) компоненты подвижности электронов, а также их суммы (L) в ФК с внутренними электрическими полями, задаваемыми градиентом содержания Al от 0 до 0.12 мол.%/нм.

Как видно из Рисунка 5.3 даже введение небольших градиентов в 0.04 мол.%/нм по Al в слое AlGaIn приводит почти к троекратному увеличению длины свободного пробега электронов, что в свою очередь должно существенно повышать эффективность ФК, работающих в режиме на просвет, квантовой эффективности которых вычисляется по следующей формуле [100]:

$$\gamma_e(h) = \frac{P_e \cdot (1-R) \cdot \alpha \cdot L}{\alpha^2 \cdot L^2 - 1} \left[\frac{\alpha \cdot D_e + S_v}{\left(\frac{D_e}{L}\right) \cosh\left(\frac{h}{L}\right) + S_v \cdot \sinh\left(\frac{h}{L}\right)} - \frac{e^{-\alpha h} \cdot \left[S_v \cdot \cosh\left(\frac{h}{L}\right) + \left(\frac{D_e}{L}\right) \sinh\left(\frac{h}{L}\right)\right]}{\left(\frac{D_e}{L}\right) \cosh\left(\frac{h}{L}\right) + S_v \cdot \sinh\left(\frac{h}{L}\right)} - \alpha \cdot L \cdot e^{-\alpha h} \right], \quad (5.3)$$

где S_v – скорость рекомбинации носителей на гетероинтерфейсах, h – толщина активной области.

Согласно формуле (5.3) был произведён расчет квантовой эффективности ФК, рассчитанных для $\lambda \sim 280$ нм с ранее приведенными параметрами и $S_v = 5 \times 10^4$ см/с, с различными значениями внутренних электрических полей прямо пропорциональных градиенту изменения состава по Al в слоях AlGaIn, что иллюстрируется на Рисунке 5.4. Для графика 1 этого рисунка длина свободного пробега электронов определялась только диффузионной компонентой, в то время как для графиков 2-4 она являлась суммой $L_D + L_E$, где L_E задавалось введенным

электрическим полем за счет градиентов содержания Al в 0.04, 0.08 и 0.12 мол.% / нм, соответственно.

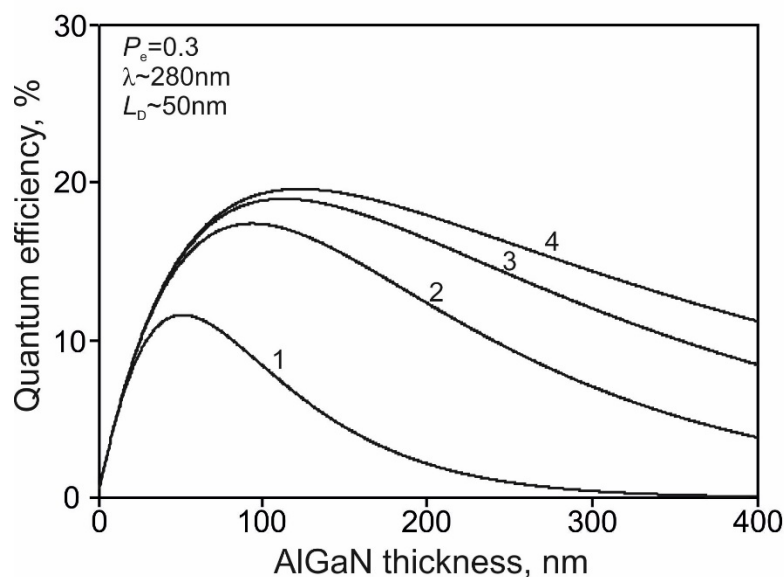


Рисунок 5.4. Теоретическая зависимость внутренней квантовой эффективности от толщины активной области солнечно-слепого ФК на основе AlGaIn. Графики 1-4 демонстрируют возрастание квантовой эффективности с увеличением внутренних электрических полей.

Из этого семейства графиков видно, что введение даже небольшого градиента по Al в 0.04 мол.% / нм в теории обеспечивает возрастание квантовой эффективности практически в 1.5 раза на толщинах активных областей, соответствующих максимуму квантовой эффективности. Введение же более сильных полей (графики 3 и 4) не приводит к существенному приросту квантовой эффективности, но при этом увеличивается вероятность размытия резкости длинноволновой пороговой границы fotocувствительности ФК из-за сильного изменения состава активной области. Оптимизация дизайна ФК в этом случае заключается в подборе такой толщины активной области, при которой соблюдается баланс между максимально возможным поглощением проходящего УФ-излучения и достижением эффективного транспорта сгенерированных электронов за счет диффузии и дрейфа носителей под действием введенного внутреннего электрического поля.

В результате этих теоретических исследований была проведена оптимизация дизайнов активных областей ФК с точки зрения введения электрических полей с помощью варизонного роста слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, что привело к последовательному созданию двух фотокатодов (ФК-2 и ФК-3) для работы на различных длинах волн $<300\text{ нм}$, дизайн которых приведен на Рисунке 5.5а.

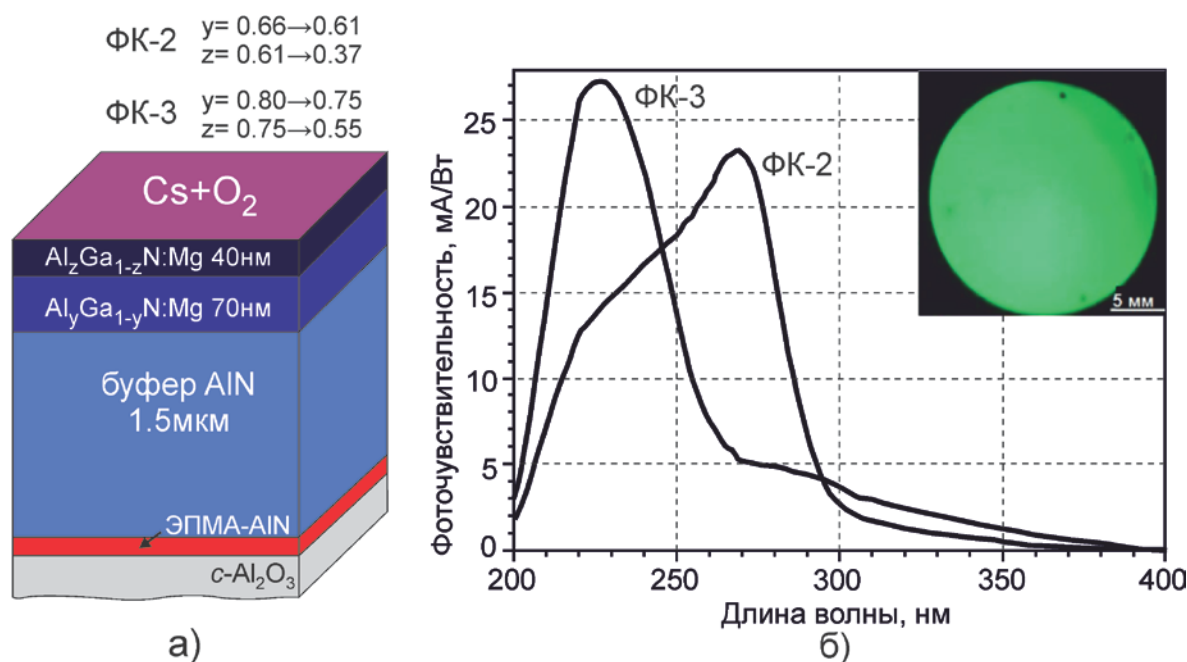


Рисунок 5.5. Дизайны ФК-2 и ФК-3 с варизонными слоями Al_xGa_{1-x}N ($x=0.66-0.37$ и $0.8-0.55$) (а), а также их спектральные характеристики (б). Вставка на рисунке демонстрирует равномерную интенсивность засветки на выходе ЭОП.

Варизонный рост слоев Al_xGa_{1-x}N обеспечивался непрерывным снижением ростового потока Al с одновременным увеличением потока Ga, что необходимо для поддержания двумерного механизма роста слоев с сохранением бислоя атомов Ga на поверхности. На заключительном этапе роста поверхность подвергалась термическому отжигу в течение нескольких минут с целью удаления кластеров Ga с поверхности, в том числе и с края 2'' подложки, где наблюдается более низкая температура.

На Рисунке 5.5б демонстрируются спектральные характеристики этих ФК [А2], а на вставке рисунка показано выходное распределение интенсивности свечения в видимой области спектра на рабочей области ЭОП диаметром 18 мм. Относительно однородное распределение интенсивности выходного свечения свидетельствует об однородном распределении чувствительности по поверхности фотокатода. Стабильность работы УФ-фотокатодов в составе прибора была подтверждена испытаниями на наработку, в ходе которых поверхность прибора однородно засвечивалась УФ-излучением в диапазоне длин волн $\lambda = 200-300$ нм и плотность потока излучения $5 \cdot 10^{-5}$ Вт/м². В течение 5000 ч падение чувствительности фотокатода не превысило 10 %.

Для ФК-2 с переменным содержанием Al в активных слоях Al_xGa_{1-x}N:Mg ($x = 0.66 \rightarrow 0.37$) максимум чувствительности составил 23 мА/Вт на длине волны $\lambda = 268$ нм, в то время как для ФК-3 с большим содержанием Al в активных слоях Al_xGa_{1-x}N:Mg и градиентом $x = 0.8 \rightarrow 0.55$ положение максимума фоточувствительности сдвинулось в более

коротковолновую область на длину волны $\lambda=226$ нм и составило 27 мА/Вт. Для ФК-3 с варизонной активной областью данная фоточувствительность соответствует квантовой эффективности $\sim 15\%$, что превышает в 2 раза ранее полученное значение в $\sim 7\%$ для ФК-1, в котором не использовалось введение дополнительного внутреннего электрического поля. Таким образом, были экспериментально подтверждены ранее сделанные теоретические расчеты о необходимости повышения длины свободного пробега электронов за счет дрейфовой составляющей.

На основе полученных ФК можно выделить несколько параметров, влияющих на выходные характеристики солнечно-слепых ФК на основе соединений AlGaIn:

1. Прорастающие дислокации в активных слоях приводят к снижению величины квантовой эффективности ФК в результате безизлучательной рекомбинации фотовозбужденных электронно-дырочных пар. Стоит отметить, что этот эффект проявляется наиболее сильно для относительно высоких плотностей ПД $>10^{10}$ - 10^{11} . Изготовление ФК на низкодефектных объемных подложках AlN на данный момент экономически нецелесообразно, что открывает широкие возможности применений коммерчески доступных подложек с-Al₂O₃.
2. Толщина активной области. Оптимальная толщина активной области ФК выбирается исходя из условий баланса между поглощением максимально возможного числа падающих УФ фотонов на прибор и последующего эффективного транспорта фотовозбужденных электронов к границе раздела с вакуумом. На это влияют такие параметры, как коэффициент поглощения слоев AlGaIn, наличие внутренних электрических полей, подвижность электронов в тройных соединениях и плотность ПД.
3. Стоит отметить немаловажный этап для получения качественных оптоэлектронных приборов в подготовке поверхности выращенных ГС для последующего вакуумного напыления Cs/O₂ и формирования ЭОП на основе различной химической обработки и варьировании температур постростового отжига поверхностей, что должно быть исследовано более детально в дальнейшем.

5.2 P-i-n фотодиоды на основе AlGaIn:Mg

Разработанные методы роста низкодефектных буферных слоев создали основу для изготовления на них солнечно-слепых *p-i-n* фотодиодов, дизайн которых приведен на Рисунке 5.6а, в которых исследовалось влияние величины градиента поляризационного легирования на дырочную концентрацию и выходные характеристики фотодиодов [A9]. Рост *n*-легированного слоя Al_{0.67}Ga_{0.33}N:Si толщиной 800 нм и слоя активной области *i*-Al_{0.52}Ga_{0.48}N толщиной 350 нм в этих ГС происходил в слабых металл-обогащенных условиях при

температуре $T_S = 700^\circ\text{C}$. Для легирования p -слоев AlGaIn:Mg и приконтактных слоев GaIn:Mg использовался поток Mg с эквивалентным давлением $P_{\text{Mg}} = 2 \times 10^{-10}$ Торр. Существенное различие этих ГС заключалось в использовании градиента состава $|\nabla x| = 0.003$ (Образец А) и -0.005 нм^{-1} (Образец Б) для $p\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ областей p - i - n фотодиодов с максимальным значением $x = 0.42$ и 0.52 соответственно. Следует отметить, что слои $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N:Mg}$ выращивались с постоянным изменением потоков атомов III-группы и активированного потока азота для сохранения постоянства соотношения $F^{\text{III}}/F^{\text{N}^*}$.

Мезаструктуры фотодиодов формировались с помощью реактивного ионно-плазменного травления в хлорсодержащей среде, а для изготовления n - и p -контактов последовательно осаждались Ti/Al/Ti/Au (n -контакт) и Ni/Au (p -контакт), которые затем вжигались при температурах $T_S = 850$ и 450°C соответственно в течение 1 мин. Площадь верхнего p -контакта составляла $150 \times 150 \text{ мкм}^2$. Измерения концентрации Mg проводились с помощью вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС), а концентрация дырок определялась из вольт-емкостных (C - V) характеристик.

ВИМС измерения p -легированных слоев не обнаружили существенную разницу в концентрациях встроившихся атомов $[\text{Mg}]$, которые составили $(1.3\text{-}2) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Однако измерения C - V обнаружили концентрации дырок в образцах А и Б на уровне $\sim 10^{17}$ и $\sim 10^{18}$ соответственно. P - i - n фотодиоды, изготовленный на основе этих гетероструктур с $|\nabla x| = 0.005 \text{ нм}^{-1}$, демонстрировали плотность темнового тока $\sim 4 \cdot 10^{-10}$ ($\sim 4 \cdot 10^{-8}$) А/см^2 (рис. Рисунок 5.6b) при обратном напряжении смещения $U = 0(-5) \text{ В}$.

На Рисунке 5.6с демонстрируются максимальные фоточувствительности на длине волны 283 нм 35 мА/Вт при нулевом смещении и 48 мА/Вт при приложении обратного напряжения -5 В . Не приведённый спектр фоточувствительности фотодиода А с меньшим значением модуля градиента состава имел длинноволновую границу фоточувствительности в $\lambda = 360 \text{ нм}$, что говорит о недостаточной дырочной концентрации в слое AlGaIn с $\nabla x = -0.003 \text{ нм}^{-1}$ и об образовании барьера Шоттки на контакте $p\text{-GaIn:Mg/Ni/Au}$.

Таким образом, наши исследования поляризационного p -легирования слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x > 0.3$) экспериментально подтвердили сильное влияние градиента состава AlGaIn на эффективности поляризационного легирования, и определена необходимость задания достаточно высокого градиента мольной доли Al (не менее 0.005 нм^{-1}) для достижения дырочной концентрации $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (в соответствии с вольт-ёмкостными измерениями). Несмотря на то, что полученные значения фоточувствительности p - i - n фотодиодов уступают рекордным образцам, выращенных газофазной эпитаксией из металлоорганических соединений [95] с использованием стандартных методов p -легирования, характеристики фотодиодов в

дальнейшем могут быть улучшены за счет оптимизации как толщины активной *i*-области, так и методов роста тройных соединений AlGa_{1-x}N.

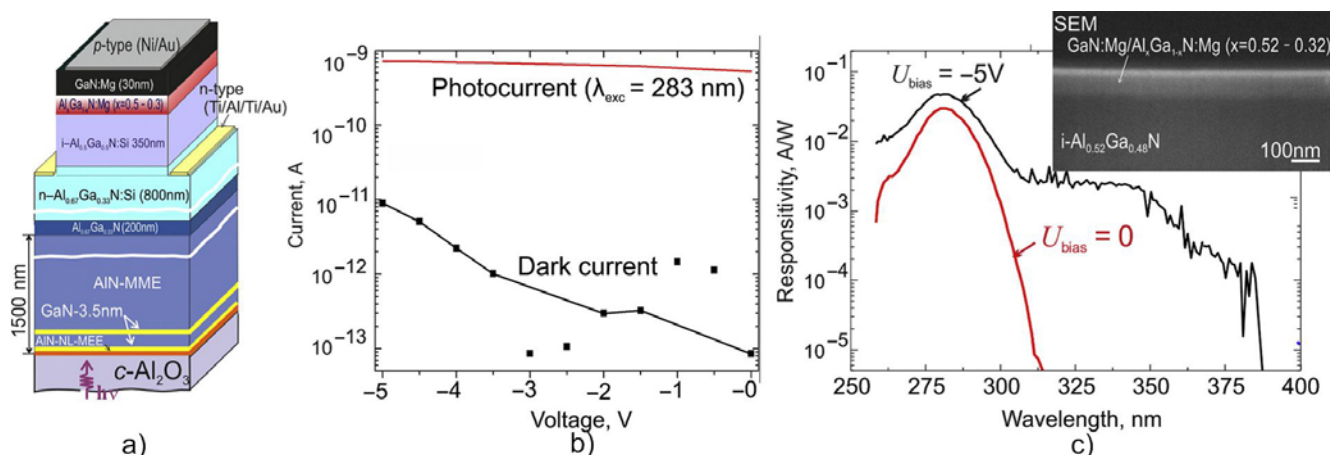


Рисунок 5.6. Схематическое изображение р-і-п фотодиода на основе AlGa_{1-x}N для среднего УФ диапазона (а). Его фототок и темновой ток (б), а также спектры чувствительности (с) в зависимости от приложенного обратного смещения. На вставке (с) показано поперечное сечение РЭМ-изображения фотодиодной гетероструктуры с поляризационным легированием в *p*-слое.

5.3 Оптимизация дизайна КЯ

Изготовление высокоэффективных светоизлучающих приборов на основе AlGa_{1-x}N с кристаллической структурой типа вюрцита невозможно без систематических исследований процессов локализации носителей заряда в КЯ Al_xGa_{1-x}N/Al_yGa_{1-y}N, обладающих встроенными электрическими полями из-за спонтанной и пьезоэлектрической поляризации. Наличие этих полей приводит к уменьшению скорости излучательной рекомбинации из-за пространственного разнесения электронов и дырок в КЯ, а также увеличению вероятности термического выброса носителей из ямы в барьер, что так же приводит к уменьшению внутренней квантовой эффективности люминесценции при комнатной температуре. Кроме того, для таких структур наблюдаются проблемы в расчетах энергетической структуры валентной зоны слоев Al_xGa_{1-x}N различного состава из-за близко расположенных подзон “тяжелых” дырок, “легких” дырок и дырок, отщепленных кристаллическим полем. Из-за поляризационных правил отбора, люминесценция в GaN является преимущественно ТЕ-поляризованной, что приводит к преимущественному выводу излучения с поверхности структуры, в то время как люминесценция в AlN является ТМ-поляризованной, т.е. вывод излучения осуществляется с торца. Для соединений AlGa_{1-x}N переход между этими режимами излучения осуществляется при содержании Al ~0.6 при условии их псевдоморфного роста на буферном слое AlN [143].

Основной целью этого этапа работы было определение оптимального дизайна КЯ для создания на их основе эффективных УФ-светоизлучающих диодов с ТЕ-поляризованным излучением в диапазоне $\lambda=240-300$ нм. Такие КЯ должны удовлетворять следующим условиям. Во-первых, содержание Al в барьерах $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ должно быть выше точки изменения поляризации излучения ($y > 0.6$), в то время как содержание Al в КЯ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ должно быть ниже ($x < 0.6$). Во-вторых, гетероструктура с множественными КЯ должна обладать высокой внутренней квантовой эффективностью, для достижения которой необходимо подавление термического выброса носителей из КЯ в барьер, что может быть осуществлено в условиях больших энергий активации электронов и дырок.

Расчеты энергетических зон $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ и определение энергий активации проводились в работе Торопова и др. в рамках шестизонной k - p модели с использованием пакета MatLab [144]. Параметры материалов взяты из [145], а деформационные потенциалы слоев GaN и AlN из [146,147].

В первую очередь были вычислены энергии активации электронов (Рисунок 5.7а) и дырок (Рисунок 5.7б) в зависимости от ширины КЯ для нескольких комбинаций квантовых ям $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ и барьеров $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$: $x = 0.4$ и $y = 0.6, 0.8$ и 1 . Энергия активации электронов определялась как разница энергий между основным уровнем электронов в КЯ и дном зоны проводимости в барьере. Энергия активации дырок определялась как разница энергий между основным уровнем “тяжелых” дырок в КЯ и потолком валентной подзоны дырок, отщепленных кристаллическим полем, в барьере с учетом ассиметричного вида КЯ. Как видно из Рисунка 5.7 энергия активации возрастает как с ростом состава барьера (y), так и с шириной КЯ, и чем больше значение, тем сильнее локализация носителей заряда в КЯ. Зависимость энергии активации от ширины КЯ быстро насыщается при 0.7-0.9 нм для тяжелых дырок и примерно на 1.2-1.5 нм для электронов. Насыщение свидетельствует о нахождении энергетических уровней электронов и дырок в треугольной части профиля КЯ, и при увеличении толщины КЯ энергия активации определяется не шириной КЯ, а только величинами встроенных электрических полей. Таким образом, формирование КЯ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ с шириной >1.5 нм нецелесообразно, поскольку это не приводит к существенному увеличению энергии активации, но при этом уменьшает как скорость излучательной рекомбинации, так и энергию связи экситонов.

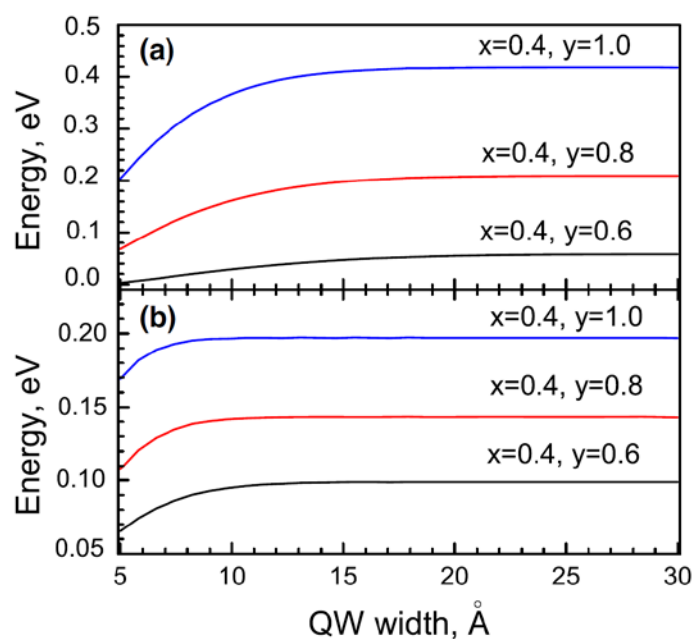


Рисунок 5.7. Энергия активации электронов (а) и тяжелых дырок (б), рассчитанные в зависимости от ширины КЯ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ для различных комбинаций x и y .

Затем были проведены расчеты длин волн экситонного резонанса, а также энергий связи экситона в зависимости от ширины КЯ для нескольких комбинаций квантовых ям $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ и барьеров $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$: $x = 0.4$ и $y = 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9$ и 1 (см. Рисунок 5.8). Было обнаружено, что вблизи граничных значений ширины КЯ от 1.2 до 1.5 нм (насыщение энергий активации электронов и дырок) спектральное положение экситона практически не зависит от состава барьера и определяется только содержанием Al в КЯ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Такое поведение возникает из-за того, что энергия активации в прямоугольной КЯ увеличивается с высотой барьера, в то время как в треугольной КЯ квантово-размерный эффект Штарка уменьшает энергию активации с увеличением содержания Al в барьерах.

Далее для этих КЯ с различными барьерами были определены энергии связи экситона. Как видно из Рисунка 5.8b вблизи граничных ширин КЯ они достаточно велики >40 мэВ при содержании Al в барьерах более ~ 0.6 , из чего следует, что минимальная разница содержания Al в КЯ и барьерах должна быть не менее $y-x \sim 0.2$ для стабильного существования экситонов даже при комнатной температуре (с энергией тепловых колебаний ~ 26 мэВ). Стоит отметить, что сильное кулоновское притяжение между электроном и дыркой способствует тепловой активации экситона как целого, а не как раздельная активация электронов и дырок, поэтому энергия активации экситона может быть оценена в виде суммы энергий активации электрона и дырки [148].

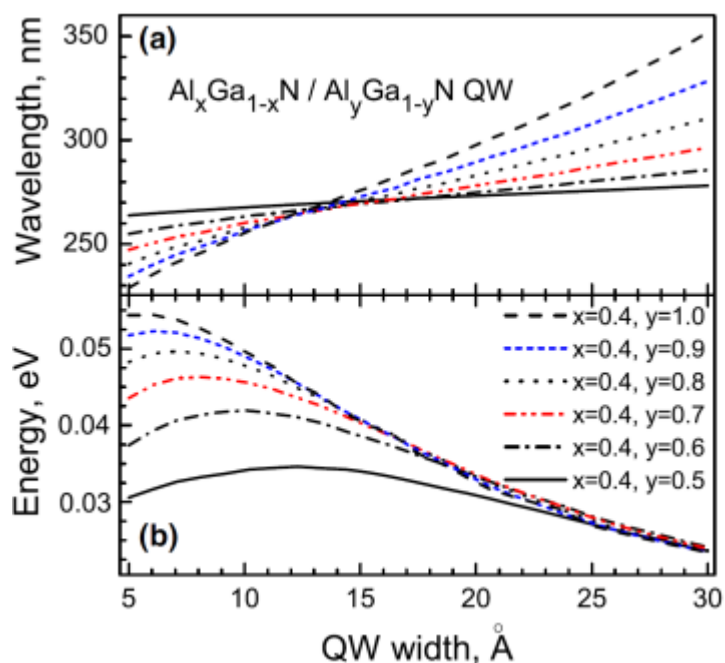


Рисунок 5.8. Длина волны экситонного резонанса (a) и энергия связи экситона (b), рассчитанные в зависимости от ширины КЯ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ для различных комбинаций x и y .

Для дальнейших расчетов ширина КЯ была зафиксирована на уровне в 1.4 нм ввиду независимости длины волны экситонного резонанса от содержания Al в барьерах. На Рисунке 5.9 для такой ширины КЯ иллюстрируются рассчитанные энергии активации экситона (электронно-дырочной пары) (Рисунок 5.9a) и длины волн экситонного резонанса (Рисунок 5.9b) для различного содержания Al в КЯ $x=0-0.5$ и барьерах $y=0-1$ при низких температурах. Высокая излучательная эффективность КЯ более 80% при комнатной температуре может быть получена только при условии, что энергия активации экситона будет не менее $E_a \sim 0.3$ эВ, как следует при ее подстановке в формулу интенсивности ФЛ $I = I_0 / (1 + A \times \exp(-E_a/k \times T))$ при $T = 300$ К с предэкспоненциальным коэффициентом $A = 12460$, взятым из [148]. На Рисунке 5.9a энергия $E_a = 0.3$ эВ отображена пунктирной линией, и каждое ее пересечение с рассчитанными энергиями активации экситона для различных по составу КЯ определяет как минимальное содержание Al в барьере, так и длину волны экситонного резонанса. Поскольку излучение оптимизируемого светодиода должна располагаться в среднем УФ-диапазоне, то была выбрана длина волны экситонного резонанса в 270 нм. Для этого значения, учитывая сдвиг Стокса между линиями поглощения и излучения, а также температурный сдвиг люминесценции в длинноволновую область, при комнатной температуре ожидается генерация излучения СИД на длине волны чуть менее 300 нм.

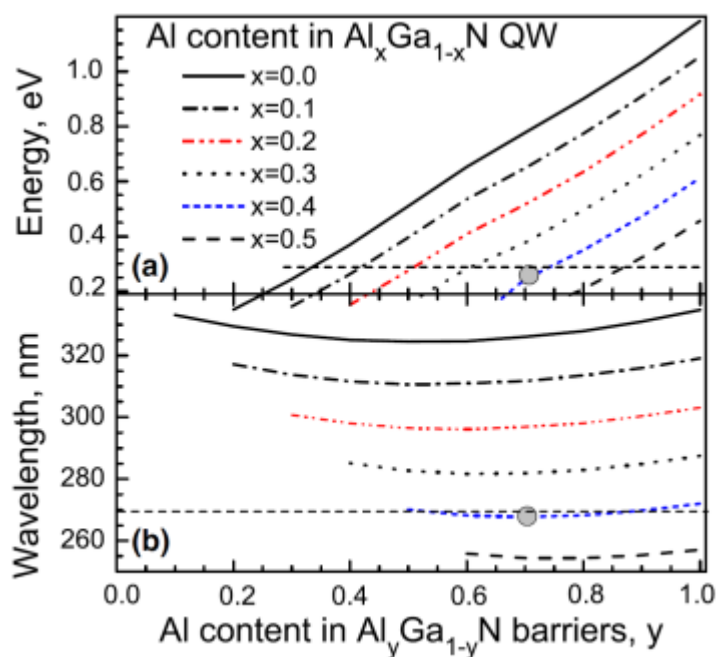


Рисунок 5.9. Энергия активации электронно-дырочной пары (а) и длина волны экситонного резонанса (б), рассчитанные для 1.4 нм КЯ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$. Горизонтальные пунктирные линии – значения энергии активации (0.3 эВ) и длина волны экситонного резонанса.

Таким образом, активная область СИД среднего УФ диапазона с ТЕ-поляризацией должна включать 1.4 нм КЯ с высокой внутренней квантовой эффективностью, которая достигается за счет формирования в ней экситонов с энергией активации ~ 0.3 эВ и экситонным резонансом на 270 нм. Эти параметры, как видно из Рисунка 5.9, достигаются при содержании Al в КЯ и барьерах на уровне $x=0.4$ и $y=0.7-1$ соответственно. Однако, слишком большое содержание Al в барьере не выгодно с точки зрения эффективности легирования донорными и акцепторными примесями, поэтому оптимальными содержаниями Al в КЯ и барьерах являются $x=0.4$ и $y=0.7$.

5.4 Формирование активных областей методом дискретной эпитаксии

Немаловажным этапом после теоретического моделирования оптимальных параметров КЯ и барьеров стала разработка технологии роста КЯ технологией низкотемпературной ПА МПЭ в металл-обогащенных условиях. Используя развитый в Главе 3 двумерный рост тройных слоев AlGaIn, а также уникальные возможности ПА МПЭ быстрого переключения ростовых потоков, был развит метод субмонослойной дискретной эпитаксии для изготовления КЯ AlGaIn для любого требуемого содержания Al и толщин с высоким уровнем контроля.

Впервые этот метод был применен для роста объемных соединений AlGaIn в конце 90-х годов [149]. Эти слои формировались без прерываний роста в виде монослойно упорядоченных

сверхрешеточных структур AlGaN/GaN, а уже в 2008г. этот метод был использован для изготовления квантовых ям $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, введенных в барьерные слои $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ ($x-y=0.1-0.3$), в виде короткопериодных сверхрешеток $\{\text{GaN}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}\}$ с чередующимися субмонослойными слоями GaN [12]. Для формирования квантовых ям использовались кратковременные прерывания потока Al, как показано на Рисунке 5.10а, при постоянстве потоков Al и Ga. За 10 лет применения этого метода был накоплен существенный опыт формирования как одиночных, так и множественных квантовых ям в широком диапазоне параметров роста, что позволило реализовать дизайны квантовых ям с различной внутренней структурой с субмонослойной точностью [A2]. Внутренняя структура КЯ, выращенная с помощью метода СДЭ, обычно определяется соотношением между номинальной толщиной слоев GaN (d_{GaN}) и $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ (d_{AlGa}) в сверхрешетке. Принимая во внимание почти мгновенное открытие / перекрытие потоков Al, номинальное среднее содержание Al в КЯ определяется продолжительностью работы Al источника в открытом состоянии (t_o , d_{AlGa}) и закрытом (t_c , d_{GaN}) состояниях и содержанием Al в барьерном слое (y): $x=y \times t_o / (t_o + t_c)$.

Независимо от среднего состава КЯ, существуют два основных типа внутренних структур КЯ, выращенных методом СДЭ. Если толщина d_{GaN} и d_{AlGa} меньше 1 МС и сопоставимы, то формируется КЯ с квазинепрерывной внутренней структурой. На Рисунке 5.10b показан эскиз внутренней структуры квантовой ямы $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{N} / \text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}$ толщиной 1.5 нм, выращенной в виде десятипериодной сверхрешетки с $d_{\text{GaN}}=d_{\text{AlGa}}=0.3$ МС. Поскольку скорость роста 0.3 МС/с в условиях Ga-обогащения определяется потоком активированного N^* , это означает, что $t_o=t_c=1$ с. Это приводит к непрерывной морфологии квантовой ямы, которая наблюдается на снимке HAADF STEM, представленном на Рисунке 5.10с. Однако однородность такой квантовой ямы зависит и от других факторов, таких как шероховатость поверхности, скорость вращения подложки в случае асимметричного распределения потоков и т.д., что может суммарно вызвать флуктуацию составов и толщин в КЯ.

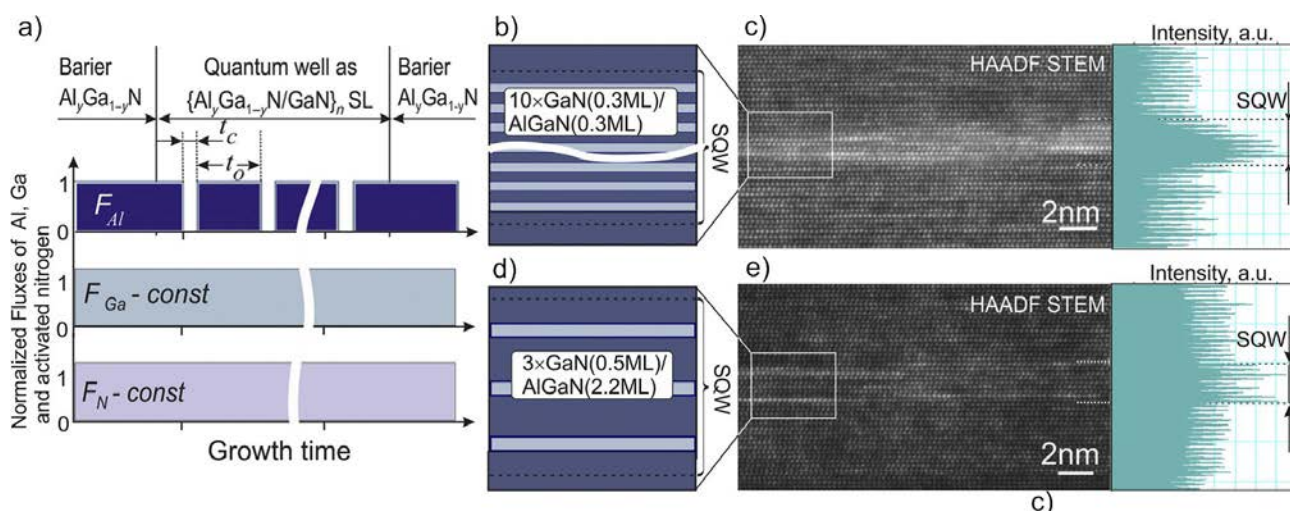


Рисунок 5.10. Последовательность потоков групп III и N* при росте $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ квантовых ям методом СДЭ (а). Дизайн и HAADF STEM изображения $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{N}(1.5\text{нм})/\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}$ (b,c) и $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}(2.1\text{ нм})/\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}$ (d,e) квантовых ям, сформированных с различным количеством вставок GaN от 10 до 3 соответственно.

Второй тип внутренней структуры КЯ реализуется в случае заметно неравных номинальных толщин $d_{\text{GaN}} \leq 1\text{MC} < d_{\text{AlGaIn}}$. На Рисунке 5.10d показана схема роста СДЭ для одиночной КЯ толщиной 2.1 нм с использованием трех промежуточных слоев GaN с номинальной толщиной 0.7 МС. На изображениях HAADF STEM (Рисунок 5.10e) обнаруживаются три Ga-обогащенных (Al)GaN квантовых диска толщиной 1-2 МС, встроенных в барьер $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$. Морфология дисков в этом дизайне квантовой ямы с поперечными размерами в несколько десятков нанометров, по-видимому, объясняется субмонослойной номинальной толщиной вставок GaN в квантовую яму. Такие Ga-обогащенные островки AlGaIn, сформированные в квантовой яме, предположительно могут играть роль мест локализации носителей, а также снижать квантово-размерный эффект Штарка в области квантовой ямы [150].

Изучение временных и температурных спектров ФЛ этих КЯ позволило выявить сильное влияние их внутренней морфологии на эффективность локализации носителей (экситонов), абсолютную интенсивность ФЛ и ширину пика ФЛ. Структуры с непрерывными квантовыми ямами демонстрируют глубокую локализацию и сильное пространственное ограничение генерированных носителей заряда. На Рисунке 5.11a показана независимость от температуры постоянной времени затухания (~210 пс и 650 пс), наблюдаемой на спектрах ФЛ с временным разрешением в одиночной КЯ $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{N}/\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}$ толщиной 1.5 нм с непрерывной внутренней морфологией, измеренной при 8 и 300 К [144].

Кроме того, гетероструктура с КЯ $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{N} / \text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}$ в виде квантовых дисков, продемонстрировала довольно слабые температурные зависимости интенсивности пика ФЛ с $\text{PL}_{300\text{K}}/\text{PL}_{11\text{K}}=0.73$, как показано на Рисунке 5.11b. Все эти данные указывают на незначительный вклад безызлучательной рекомбинации в таких структурах во всем диапазоне температур до 300 К. Таким образом метод СДЭ позволяет формировать КЯ в широком диапазоне составов с различной внутренней морфологией, приводящее к высокому уровню локализации носителей.

На Рисунке 5.11c (нижний) приводится довольно широкий пик ФЛ в образцах с КЯ с однородной внутренней морфологией (до 280-380 мэВ при 300К), что делает такие неоднородные структуры квантовой ямы непригодны для некоторых применений, требующих высокой спектральной плотности выходного УФ-излучения. С этой точки зрения, квантовые ямы с квантовой дискообразной внутренней структурой являются более подходящими, потому как показывают более узкие пики ФЛ с шириной на полувысоте 150-200 мэВ при 300 К, как показано на Рисунке 5.11c (верхний).

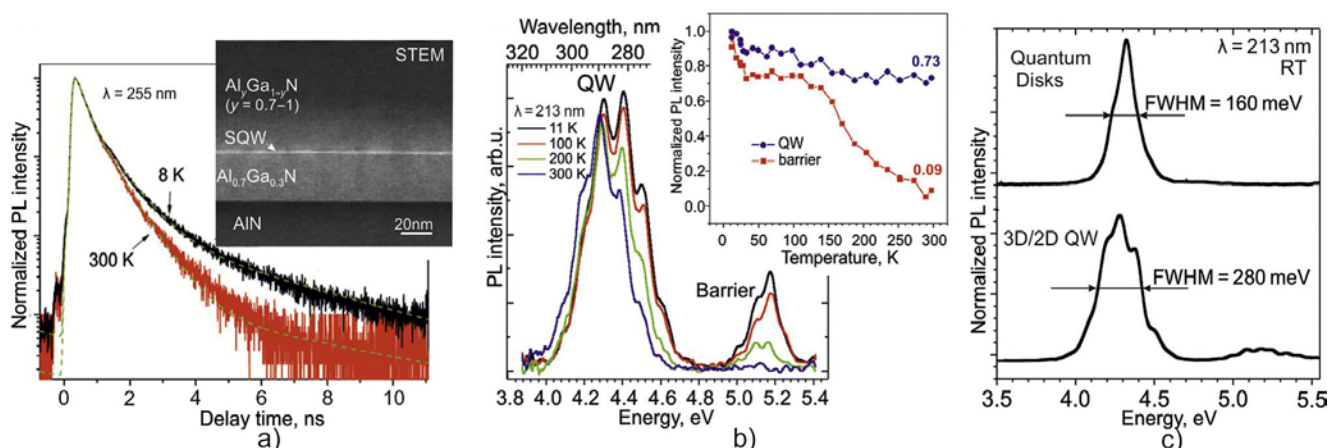


Рисунок 5.11. Нормализованные временные характеристики пика ФЛ в 1.5-нм одиночной КЯ $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{N}/\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}$ при 8 и 300 К на длине волны, соответствующей центру максимума пика излучения $\sim 280 \text{ nm}$ (a). Вставка демонстрирует изображение HAADF STEM этой структуры.

Нормализованные спектры ФЛ 1.5-нм множественных КЯ $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{N}/\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}$ [150] (b). Вставка демонстрирует зависимость интегральной интенсивности ФЛ от температуры для КЯ и барьеров. Нормализованные спектры ФЛ двух КЯ с непрерывной внутренней морфологией КЯ (верхний) и квантово-дисковой морфологией (нижний) (c).

5.5 Светоизлучающий диод среднего УФ диапазона

В результате развития методов формирования низкодефектных буферных слоев AlN был изготовлен УФ светодиод, дизайн которого приведен на Рисунке 5.12а [A10]. Результаты наших предыдущих расчетов оптимальной конструкции для КЯ были использованы для определения номинальных параметров квантовых ям с барьерным слоем $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}$ и тремя КЯ, имеющими толщину ~ 1.5 нм. КЯ были сформированы методом СДЭ с использованием десяти вставок GaN толщиной 0.25 МС, расположенных между барьерами AlGaN толщиной 0.32 МС. Электрон-блокирующий слой $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ и *p*-легированные слои AlGaN:Mg с примесью (Mg) $\sim 10^{18}\text{см}^{-3}$ были выращены с градиентом $x = 0.90 \rightarrow 0.85$ и $x = 0.85 \rightarrow 0.3$ соответственно для поляризационного легирования. Верх УФ-светодиода покрывает слой GaN:Mg толщиной 20 нм.

На рисунке 5.12б приведены ВАХ УФ-светодиода с различными площадками *p*-контакта. Последовательное уменьшение сопротивления с 1000 до 130 Ом наблюдается при увеличении числа контактных площадок *p*-типа от $1 \times$ до $9 \times (100 \times 100 \text{ мкм}^2)$ соответственно. Стоит отметить, что аналогичные первые УФ-светодиоды, выращенные с использованием технологии ГФЭ, продемонстрировали меньшее последовательное сопротивление 20-60 Ом для устройств с меньшей площадью контакта [151,152]. Зависимость последовательного сопротивления УФ-светодиодов от площади *p*-контакта позволяет сделать вывод, что его относительно высокое значение, скорее всего, связано с плохой проводимостью поляризационного *p*-слоя, чем с высоким сопротивлением *n*-контакта. Следует также подчеркнуть, что УФ-светодиоды демонстрируют относительно низкое напряжение включения $< 4 \text{ В}$, что указывает на серьезные токи утечки. Рассчитанный коэффициент идеальности светодиода составлял 6. Несмотря на умеренные ВАХ характеристики, УФ светодиоды демонстрируют отчетливый пик электролюминесценции даже для самой простой схемы измерений со стороны подложки. На рисунке 5.12в показаны спектры электролюминесценции, измеренные при различных токах возбуждения для УФ-светодиода с наибольшей площадью *p*-контакта. Эти спектры показывают преобладание пика на длине волны 270-275 нм со значением полуширины порядка 30 нм. Второй пик излучения гораздо меньшей интенсивности проявляется в спектрах на длине волны 305 нм. По-видимому, это связано с утечкой электронов через электрон-блокирующий слой с последующей их рекомбинацией в слоях *p*-AlGaN:Mg с пониженным содержанием Al. Следует отметить, что наши первые УФ-светодиоды с неоптимизированной конструкцией верхних слоев продемонстрировали спектры электролюминесценции, в которых преобладали эти длинноволновые пики, тогда как излучение из КЯ было незначительным.

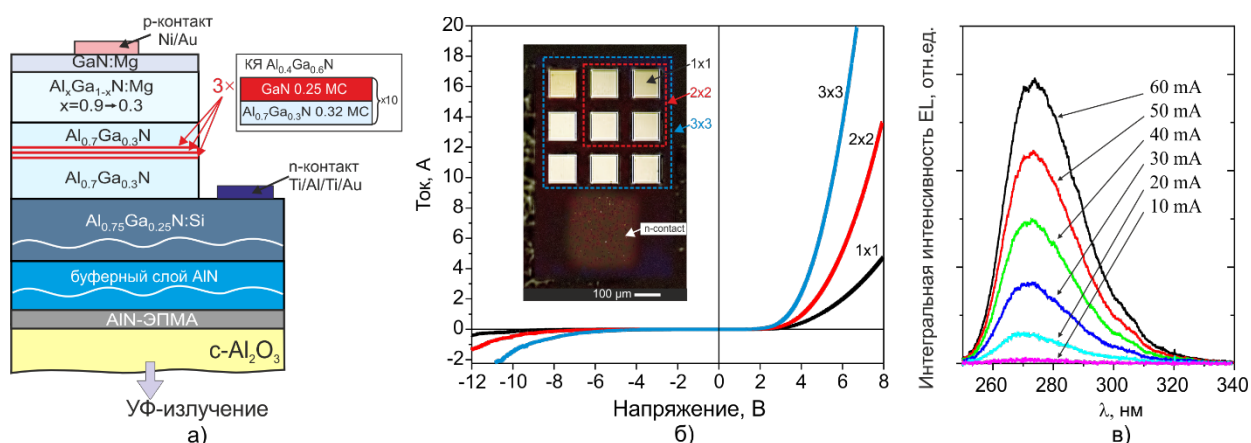


Рисунок 5.12. – Дизайн УФ-светодиода (а), а также измеренные ВАХ УФ-светодиодов с различным числом р-контактных площадок, имеющих площадь $100 \times 100 \text{ мкм}^2$ каждая, как показано на вставке (б). Спектры электролюминесценции УФ светодиода с р-контактными площадками 3×3 , измеренные в непрерывном режиме до 60 мА (в).

Дальнейшее улучшение выходных характеристик УФ-светодиодов с рабочей длиной волны менее 300 нм нами связывается с постростовыми технологиями литографии и оптимизации процессов напыления контактов (состав, толщина) и их отжига (температура, время) с целью получения низкоомных контактов к обкладочным слоям УФ-светодиода, качество которых обычно оценивается с помощью TLM-метода. Также востребованным видится применение методов различной пассивации поверхности и «залечивание» шунтирующих каналов ГС, что в результате приводит к улучшению растеканию тока под контактом и улучшению вольт-амперных характеристик. Использование профилированных подложек, а также рост светодиодов в бездефектных наноклончатых структурах также приведет к росту выходных мощностей УФ-светодиодов.

5.6 Источники спонтанного УФ излучения с электронной накачкой

Портативным устройствам очистки воды и воздуха требуются высокие оптические мощности УФ излучения, что на данный момент достаточно трудно достичь УФ светоизлучающим диодам при использовании стандартного дизайна на основе инжекции носителей вследствие ряда проблем, включающих в себя получение высокого уровня легирования *p*-типом проводимости и достижения низкоомных омических контактов. Кардинальное решение этих проблем состоит в отказе от стандартной инжекционной накачки активных областей AlGaN в пользу внешней электронной накачки [7]. В результате размеры

активной области могут быть существенно увеличены, что приведет к значительному увеличению выходных оптических характеристик УФ приборов спонтанного излучения.

На предварительном этапе исследовались оптические характеристики ГС (Рисунок 5.13a), состоящей из 40 квантовых ям $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ толщиной 2.2 нм, выращенные методом СДЭ с 2D дископодобными субмонослойными вставками GaN, и активной области на основе слоя $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}$ [A11]. Расстояние между КЯ $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ составляло 38 нм. В буферные слои AlN/c- Al_2O_3 были введены несколько вставок 3D слоев GaN для фильтрации ПД. Данная гетероструктура продемонстрировала одиночный пик излучения на спектре катодолуминесценции на длине волны 270 нм с полушириной в 290 мэВ, как показано на Рисунке 5.13b, при энергии электронов 10 кэВ, токе 4 мА и диаметре пучка электронов 1 мм.

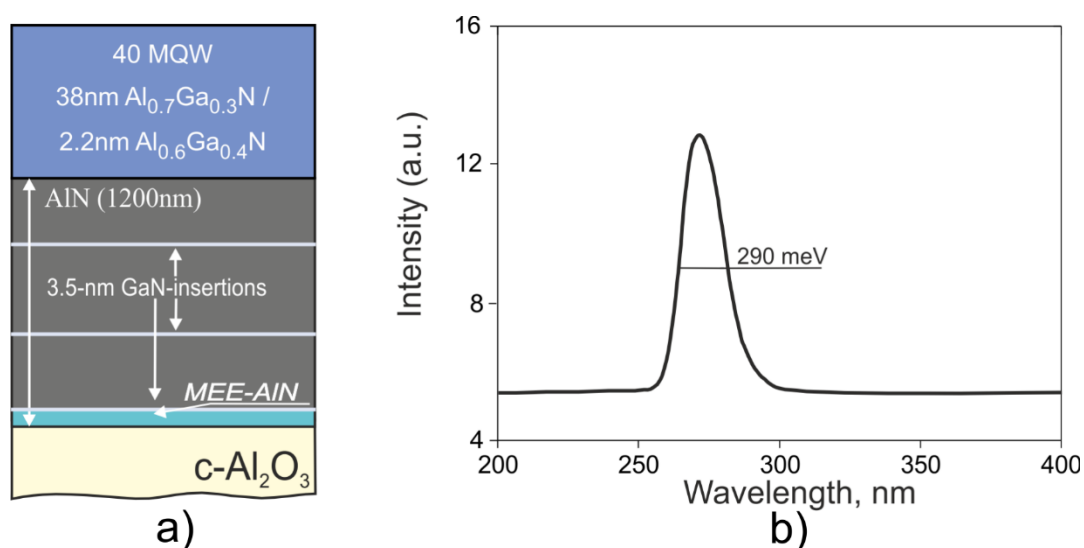


Рисунок 5.13. Дизайн гетероструктуры для приборов с электронной накачкой с множественными КЯ (a) и спектр катодолуминесценции этого образца (b).

Мощностные характеристики этой ГС приведены на Рисунке 5.14. Относительно невысокая выходная оптическая мощность ($P_{\text{опт}}$) в 40 мВт наблюдалась на $\lambda=270$ нм при внешней накачке пучком электронов с энергией 32 кэВ, что говорит об относительно низкой эффективности 0.13%. Под эффективностью понимается отношение мощностей выходной оптической к электронной накачке. Из-за особенностей измерительной схемы, только часть оптического излучения детектировалось, поэтому реальные выходные характеристики прибора несколько выше и примерно составляют: $P=60$ мВт с эффективностью 0.19% в импульсном режиме работы. При непрерывном режиме работы этот прибор показал $P=3.2$ мВт и эффективность 0.16%. Реальная величина оптической мощности при пересчете составила $P=4.7$ мВт при эффективности 0.24%.

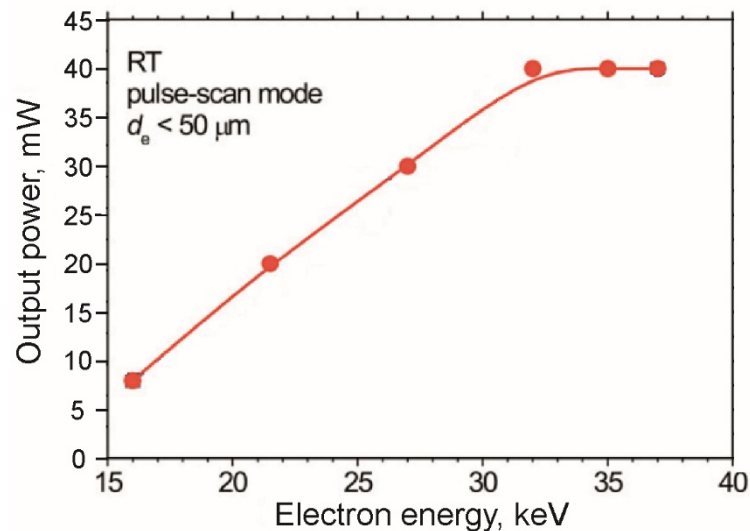


Рисунок 5.14. Графики зависимости выходной оптической мощности (части) от энергии электронного пучка в импульсном режиме работы при комнатной температуре

Исследования эпитаксиального роста ГС на основе тройных соединений AlGaIn для электронной накачки выявили такие проблемы как: (i) сильный квантово-размерный эффект Штарка в 2D относительно толстых КЯ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, приводящий к красному сдвигу длины волны излучения и снижению квантовой эффективности; (ii) усиление ТМ-моды поляризационного излучения при составах КЯ от $x > 0.25$, что снижает эффективность вывода излучения в направлении роста ГС [A2]. С целью решения этих проблем в работе [A12] исследовались оптические и структурные характеристики ГС на основе слоев GaN/AlN с толщиной КЯ GaN на уровне нескольких монослоев. Спектры катодолюминесценции этих ГС показали линейную зависимость длины волны излучения от толщины КЯ GaN. В предельном случае множественные КЯ GaN толщиной 1.5 МС демонстрировали одиночные пики катодолюминесценции на длинах волн $\lambda \sim 235\text{-}240$ нм. На Рисунке 5.15 приведена зависимость выходной оптической мощности от тока электронного пучка образца, содержащего 360 КЯ GaN толщиной 1.5 МС в матрице AlN. При комнатных температурах в импульсном режиме ГС демонстрировала выходную оптическую мощность 150 мВт при эффективности преобразования 0.75%, в то время как в непрерывном режиме работы она составляла 28 мВт с эффективностью 0.41%.

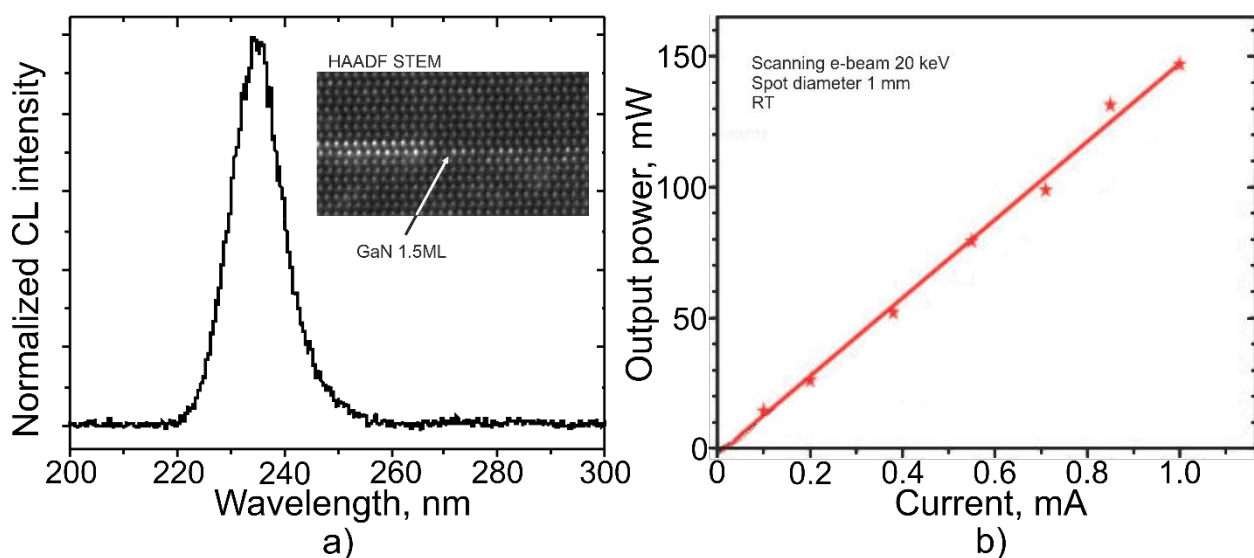


Рисунок 5.15. Католюминесцентные исследования ГС GaN(1.5ML)/AlN со вставкой HAADF STEM, иллюстрирующей монослойную структуру КЯ GaN (a).

Мощностные характеристики этой ГС (b).

Таким образом, бинарные ГС GaN/AlN показали существенное превосходство по сравнению с ранее исследуемыми ГС на основе соединений $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ и дальнейшее улучшение выходной оптической мощности связано с повышением резкости гетероинтерфейсов GaN/AlN и увеличением числа КЯ GaN при сохранении их однородности по толщине ГС.

5.7 Источники лазерного УФ излучения с внешней оптической накачкой

Получение лазерной генерации на длинах волн менее $\lambda < 300$ нм при использовании инжекционного дизайна ГС крайне затруднительно вследствие наличия огромных плотностей ПД, процессов релаксации напряжений в слоях AlGaN в активных и обкладочных областях, а также низкое р-легирование верхних слоев AlGaN с высоким содержанием Al. Тем не менее, лазерная генерация может быть достигнута при использовании внешней оптической накачки с относительно большими пороговыми значениями мощности, в ряде случаев достигающих 1000 кВт/см^2 .

В начале работы над диссертацией для получения активных областей использовались темплейты AlN/c-Al₂O₃, выращенные на низкотемпературном зародышевом слое AlN, что приводило к достаточно высоким плотностям ПД $\sim 10^{10} \text{ см}^{-2}$ в активной области прибора. Переходные слои между темплейтом AlN/c-Al₂O₃ и активной областью включали 200 нм сверхрешеточную ГС AlN/Al_{0.85}Ga_{0.15}N с периодом 10 нм и 300 нм обкладочный слой

$\text{Al}_{0.85}\text{Ga}_{0.15}\text{N}:\text{Si}$, выращенный в непрерывном режиме роста. Активная область состояла из 120 нм слоя $\text{Al}_{0.58}\text{Ga}_{0.42}\text{N}$ и КЯ $\text{Al}_{0.48}\text{Ga}_{0.52}\text{N}$ толщиной 3 нм.

Спектры излучения этой структуры при накачке 4 гармоникой Nd-YAG лазера (266 нм) при комнатной температуре демонстрируют одиночный пик лазерной генерации, что свидетельствует о хорошем сборе носителей квантовой ямой (см. Рисунок 5.16а). Также данная ГС демонстрирует сильную ТЕ поляризацию на спектре фотолюминесценции (Рисунок 5.16б) при увеличении мощности накачки, что дополнительно подтверждает наличие лазерной генерации УФ излучения в этой структуре. График зависимости интенсивности излучения от мощности накачки, иллюстрируемый на Рисунке 5.16с, в логарифмическом масштабе позволил определить пороговую плотность накачки лазерной генерации, которая составила 590 кВт/см^2 на длине волны 289 нм [153].

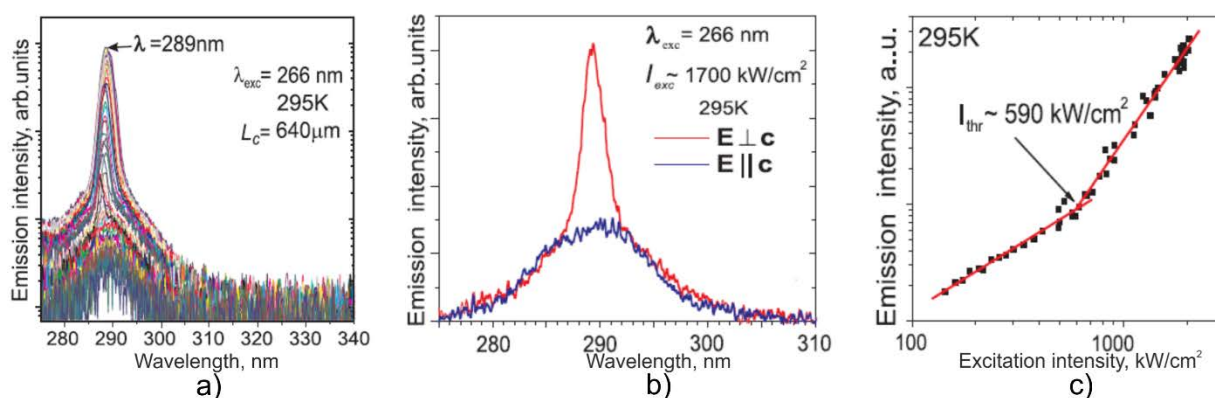


Рисунок 5.16 – Спектр лазерной генерации в ГС $\text{Al}_{0.48}\text{Ga}_{0.52}\text{N}/\text{Al}_{0.58}\text{Ga}_{0.42}\text{N}$ при внешней накачке 4 гармоникой Nd-YAG лазера (а), спектры ФЛ, подтверждающие сильную ТЕ-поляризацию излучения при высоких мощностях накачки (б), зависимость интенсивности излучения от внешнего оптического возбуждения (с).

Развитие методов роста высококачественных зародышевых и буферных слоев AlN на подложках $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ методами ЭПМА и ММЭ, соответственно, а также применение метода СДЭ для формирования КЯ AlGaN с высоким уровнем локализации носителей заряда в широком диапазоне изменения составов барьеров и КЯ AlGaN позволило продемонстрировать оптически накачиваемые лазерные ГС, излучающие в спектральном диапазоне от 258 до 290 нм с пороговыми плотностями накачки $480\text{-}150 \text{ кВт/см}^2$, соответственно [А7].

На Рисунке 5.17а демонстрируются спектры ФЛ с торца ГС, возбуждаемой с поверхности и измеренные при различных плотностях мощности накачки, на которых проявляется узкий пик в центре полосы ФЛ на длине волны $\lambda = 289 \text{ нм}$. Кроме того, с увеличением мощности возбуждения наблюдается резкое сужение полуширины этого пика ФЛ, что позволяет

установить факт достижения порога стимулированного излучения. Спектры различных ГС с одиночными КЯ AlGaIn, накачиваемые либо 4-й, либо 5-й гармониками Nd-YAG лазера ($\lambda=266$ или 213 нм, соответственно), представлены на Рисунке 5.17b. Также на вставке этого рисунка демонстрируется преобладание ТЕ-моды поляризации стимулированного излучения на самой короткой длине волны $\lambda=258$ нм, что объясняется генерацией напряжений сжатия в активной области в результате ее псевдоморфного роста на буферном слое AlN.

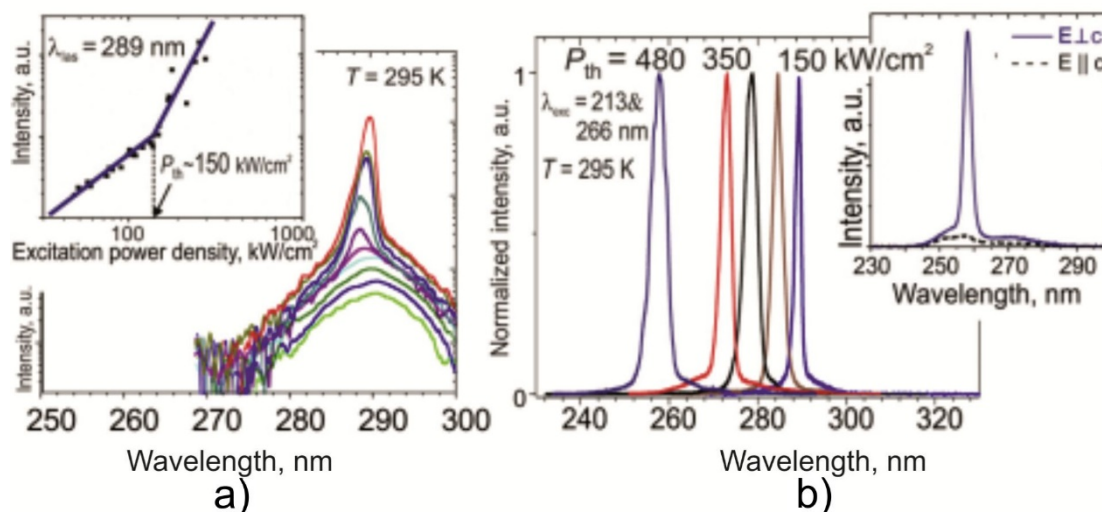


Рисунок 5.17. Зависимость спектров ФЛ от мощности оптической накачки AlGaIn ГС, обладающей наименьшей пороговой плотностью накачки в 150 кВт/см^2 (а). Спектры стимулированного излучения одиночных КЯ AlGaIn с содержанием Al от 0.5 до 0.7, а также их пороговые плотности накачки (б). Вставка на рисунке (б) демонстрирует преобладание ТЕ-поляризационного стимулированного излучения на $\lambda=258$ нм.

Таким образом, дальнейшее развитие низкодефектных буферных слоев AlN, а также улучшение морфологии слоев AlGaIn приведет к значительному снижению пороговой плотности накачки и массовому появлению лазерных диодов с длиной волны менее 300 нм.

Заключение

В ходе диссертационной работы были получены следующие результаты:

1. Развита 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 AlGa_{1-x}N в Ga-обогащенных условиях ($F^{\text{III}}/F^{\text{N}^*} = 1..2.5$), а также построена модель роста, позволяющая аналитически разрабатывать импульсные методики роста атомарно-гладких слоев (Al,Ga)N без образования остаточной капельной фазы на поверхности.
3. Температурно-модулированная эпитаксия является наиболее оптимальной импульсной методикой получения атомарно-гладких 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 ЗС 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 ЗС AlN методом ЭПМА обнаружено нарушение планарности интерфейса AlN/c-Al₂O₃, что приводит к последующему блочному росту буферных слоев AlN.
6. Развита 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 $1.5 \cdot 10^8$ и $3 \cdot 10^9$ 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 AlGa_{1-x}N:Mg с чувствительностью от 16 до 27 мА/Вт на длинах волн $\lambda = 280-226$ нм.
9. Определен минимальный градиент состава по Al в эмиттерных слоях Al_xGa_{1-x}N:Mg ($x > 0.45$) в $|\nabla x| = 0.005$ нм⁻¹, задание которого необходимо в поляризационном *p*-легировании для достижения дырочной концентрации $\sim 10^{18}$ 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 $\lambda = 281$ нм.
11. Продемонстрирован тестовый образец светодиода с одиночным пиком электролюминесценции на $\lambda = 270-275$ нм.

12. Изготовлены УФ-эмиттеры с внешней электронной накачкой, обладающие мощным (150 мВт) спонтанным излучением на $\lambda=235-240$ нм и эффективностью 0.75%.
13. 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.

Список сокращений и условных обозначений

Обозначение	Наименование
АСМ	атомно-силовая микроскопия
ГС	гетероструктура
ГФЭ	газофазная эпитаксия
ДОБЭ	дифракция отраженных быстрых электронов
ЗС	зародышевый слой
КТР	коэффициент теплового расширения
КЯ	квантовая яма
ЛД	лазерный диод
ЛР	лазерная рефлектометрия
МС	монослой
ММЭ	металл-модулированная эпитаксия
МОИН	многолучевой оптических измеритель напряжений
ПД	прорастающие дислокации
ПА МПЭ	плазменно-активированная молекулярно-пучковая эпитаксия
ПЗС	прибор с зарядовой связью
ПЭМ	просвечивающая электронная микроскопия
РДА	рентгено-дифракционный анализ
РЭМ	растровая электронная микроскопия
СДЭ	субмонослойная дискретная эпитаксия
СИД	светоизлучающих диод
ФК	фотокатод
ФЛ	фотолюминесценция
ЭОП	электронно-оптический преобразователь
ЭПМА	эпитаксия с повышенной миграцией адатомов

Список публикаций автора по теме диссертации

- [A1] 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 AlGa_N 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 AlGa_N quantum well heterostructures grown on c-Al₂O₃ by using flux-and temperature-modulated techniques / V.N. Jmerik, D.V. Nechaev, S. Rouvimov, V.V. Ratnikov, P.S. Kop'ev, M.V. Rzhetski, 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.
- [A6] Ратников, В.В. Рентгеновская дифрактометрия темплейтов AlN/c-сапфир, полученных методом плазменно-активированной молекулярно-пучковой 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. Rzhetskii, E.V. Lutsenko, V.N. Jmerik. – Semiconductor Science and Technology. – 2014. – Vol.29. – P.084008.
- [A8] 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.
- [A9] Кузнецова, Н.В. Солнечно-слепые $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x>0.45$) p-i-n-фотодиоды с поляризационно-легированным р-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. – Т.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 AlGa_N 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. Boulay P., Mukish P. UV LEDs – Technology, Manufacturing and Application Trends report / P. Boulay, P. Mukish. – Yole Development. – 2018.
2. 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 and M. Taniguchi. – Applied Physics Letters. – 2017. – Vol.110. – P. 141106.
3. Shatalov, M. High power AlGa_N ultraviolet light emitter / 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 and R. Gaska // Semiconductor Science and Technology. – 2014. – Vol.29. – P. 084007.

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 AlGaIn-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. Li, X.-H. Low-threshold stimulated emission at 249 nm and 256 nm from AlGaIn-based multiple-quantum-well lasers grown on sapphire substrates / X.-H. Li, T. Detchprohm, T.-T. Kao, Md. M. Satter, S.-C. Shen, P. D. Yoder, R. D. Dupuis, S. Wang, Y.O. Wei, H. Xie, A.M. Fischer, F.A. Ponce, T. Wernicke, C. Reich, M. Martens and M. Kneissl. – Applied Physics Letters. – 2014. – Vol.105. – P.141106.
7. Oto, T. 100 mW deep-ultraviolet emission from aluminium -nitride-based quantum wells pumped by an electron beam / T. Oto, R.G. Banal, K. Kataoka, M. Funato, Y. Kawakami. – Nature Photonics. – 2010. – Vol.4. – P.767.
8. 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.
9. Kuryatkov, V. Electrical properties of p-n junctions based on superlattices of AlN/AlGa(In)N / V. Kuryatkov, K. Zhu, B. Borisov, A. Chandolu, Îu. Gherasoiu, G. Kipshidze, S.N.G. Chu, M. Holtz, Yu. Kudryavtsev, R. Asomoza, S. Nikishin, and H. Temkin. – Applied Physics Letters. – 2003. – Vol.83. – P. 1319.
10. Fernandez-Garrido, S. In situ GaN decomposition analysis by quadrupole mass spectrometry and reflection high-energy electron diffraction / S. Fernandez-Garrido, G. Koblmuller, E. Calleja, J.S. Speck. – Journal of Applied Physics. – 2008. – Vol.104, №3. – P.033541.
11. Fan, Z.Y. Experimental determination of the rates of decomposition and cation desorption from AlN surfaces / Z.Y. Fan, N. Newman. – Materials Science and Engineering: B. – 2001. – Vol.87, №3. – P.244.
12. Jmerik, V.N. AlGaIn-based quantum-well heterostructures for deep ultraviolet light-emitting diodes grown by submonolayer discrete plasma-assisted molecular-beam epitaxy / V.N. Jmerik, A.M. Mizerov, T.V. Shubina, A.V. Sakharov, A.A. Sitnikova, P.S. Kop'ev, S.V. Ivanov, E.V. Lutsenko, A.V. Danilchyk, N.V. Rzhetskii, G.P. Yablonskii. – Semiconductors. – 2008. – Vol.42, №12. – P. 1420.

13. Kruse, C. Spatially modified layer properties related to the formation of gallium droplets on GaN (0001) surfaces during plasma-assisted molecular-beam epitaxy / C. Kruse, S. Einfeldt, T. Bottcher, D. Hommel, D. Rudloff, J. Christen. – Applied Physics Letters. – 2001. – Vol.78, №24. – P.3827.
14. Kneissl, M. Advances in group III-nitride-based deep UV light-emitting diode technology / M. Kneissl, T. Kolbe, C. Chua, V. Kueller, N. Lobo, J. Stellmach, A. Knauer, H. Rodriguez, S. Einfeldt, Z. Yang, N.M. Johnson, M. Weyers. – Semiconductor Science and Technology. – 2011. – Vol.26, №1. – P.014036.
15. Kim, M. AlGaIn-Based Deep Ultraviolet Light-Emitting Diodes Fabricated on Patterned Sapphire Substrates / M. Kim, T. Fujita, S. Fukahori, T. Inazu, C. Pernot, Y. Nagasawa, A. Hirano, M. Ippommatsu, M. Iwaya, T. Takeuchi, S. Kamiyama, M. Yamaguchi, Y. Honda, H. Amano, I. Akasaki. – Applied Physics Express. – 2011. – Vol.4. –P.092102.
16. Bai, J. Reduction of threading dislocation densities in AlN/sapphire epilayers driven by growth mode modification / J. Bai, M. Dudley, W.H. Sun, H.M. Wang, M. Asif Khan. – Applied Physics Letters. – 2006. – Vol.88, №5. – P.051903.
17. Hirayama, H. 231–261nm AlGaIn deep-ultraviolet light-emitting diodes fabricated on AlN multilayer buffers grown by ammonia pulse-flow method on sapphire / H. Hirayama, T. Yatabe, N. Noguchi, T. Ohashi, N. Kamata. – Applied Physics Letters. – 2007. – Vol.91, №7. – P.071901.
18. Sun, W.H. Fine structure of AlN/AlGaIn superlattice grown by pulsed atomic-layer epitaxy for dislocation filtering / W.H. Sun, J.P. Zhang, J.W. Yang, H.P. Maruska, and M. Asif Khan, R. Liu and F.A. Ponce. – Applied Physics Letters. – 2005. – Vol.87, №21. – P.211915.
19. Оура К. Введение в физику поверхности / К. Оура, В.Г. Лифшиц, А.А. Саранин, А.В. Зотов, М. Катаяма. – М.: Наука. – 2006. – 490 с.
20. Buzea C. State of the art in thin film thickness and deposition rate monitoring sensors / C. Buzea, K. Robbie. – Reports on Progress in Physics. – 2005. – Vol.68. – P.385.
21. Hearne, S. Stress evolution during metalorganic chemical vapor deposition of GaN / S. Hearne, E. Chason, J. Han, J.A. Floro, J. Figiel, J. Hunter, H. Amano and I.S.T. Tsong. – Applied Physics Letters. – 1999. – Vol.74, №3. – P.356.
22. Choi, S.C. Al concentration control of epitaxial AlGaIn alloys and interface control of GaN/AlGaIn quantum well structures / S.C. Choi, J.H. Kim, J.Y. Choi, K.J. Lee, K.Y. Lim, and G.M. Yang. – Journal of Applied Physics. – 2000. – Vol.87, №1. – P.172.

23. Northrup, J.E. Structure of GaN(0001): The laterally contracted Ga bilayer model / J.E. Northrup, J. Neugebauer, R.M. Feenstra, A.R. Smith. – Physical Review B. – 2000. – Vol.61, №15. – P.9932.
24. Zywietz, T. Adatom diffusion at GaN(0001) and (000-1) surfaces / T. Zywietz, J. Neugebauer, M. Scheffler. – Applied Physics Letters. – 1998. – Vol.73, №4. – P.487.
25. Golan, Y. Morphology and microstructural evolution in the early stages of hydride vapor phase epitaxy of GaN on sapphire / Y. Golan, X.H. Wu, J.S. Speck, R.P. Vaudo and V.M. Phanse. – Applied Physics Letters. –1998. – Vol.73, №21. – P.3090.
26. Hierro, A. Impact of Ga/N flux ratio on trap states in n-GaN grown by plasma-assisted molecular-beam epitaxy / A. Hierro, A.R. Arehart, B. Heying, M. Hansen, U.K. Mishra, S.P. DenBaars, J.S. Speck and S.A. Ringel. – Applied Physics Letters. – 2002. – Vol.80, №5. – P.805.
27. 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.
28. Bellet-Amalric, E. Plastic strain relaxation of nitride heterostructures / E. Bellet-Amalric, C. Adelmann, E. Sarigiannidou, J.L. Rouvière, G. Feuillet, E. Monroy, B. Daudin. – Journal of Applied Physics. – 2004. – Vol.95, №3. – P.1127.
29. Monroy, E. Growth kinetics of N-face polarity GaN by plasma-assisted molecular-beam epitaxy / E. Monroy, E. Sarigiannidou, F. Fossard, N. Gogneau, E. Bellet-Amalric, J.-L. Rouvière, S. Monnoye, H. Mank and B. Daudin. – Applied Physics Letters. – 2004, Vol.84, №18. – P.3684.
30. Koblmueeller, G. Growth diagram and morphologies of AlN thin films grown by molecular beam epitaxy / G. Koblmueeller, R. Aeverbeck, L. Geelhaar, H. Riechert, W. Hosler, P. Pongratz. –Journal of Applied Physics. – 2003. – Vol.93, №12. – P.9591.
31. Mula, G. Surfactant effect of gallium during molecular-beam epitaxy of GaN on AlN (0001) / G. Mula, C. Adelmann, S. Moehl, J. Oullier, and B. Daudin. – Physical Review B. – 2001. – Vol.64, №19. – P.195406.
32. Koblmuller, G. Direct observation of different equilibrium Ga adlayer coverages and their desorption kinetics on GaN (0001) and (000-1) surfaces / G. Koblmuller, R. Aeverbeck, H. Riechert, P. Pongratz. – Physical Review B. – 2004. – Vol.69, №3. – P.035325.

33. Ferro, G. RHEED Monitoring of AlN Epitaxial Growth by Plasma-Assisted Molecular Beam epitaxy / G. Ferro, H. Okumura, T. Ide, S. Yoshida // J. Cryst. Growth. – 2000. – Vol.210. – P.429.
34. Waltereit, P. Structural Properties of GaN Buffer Layers on 4H-SiC(0001) Grown by Plasma-Assisted Molecular Beam Epitaxy for High Electron Mobility Transistors / P. Waltereit, C. Poblenz, S. Rajan, F. Wu, U.K. Mishra, J.S. Speck. – Japanese Journal of Applied Physics. – 2004. – Vol.43. – P.L1520.
35. Namkoong, G. Effect of Buffer Design on AlGaIn/AlN/GaN Heterostructures by MBE / G. Namkoong, W.A. Doolittle, A.S. Brown, M. Losurdo, M.M. Giangregorio, G. Bruno. – Materials Research Society Symposium Proceedings. – 2004. – Vol.798. – P.Y10.62.
36. Namkoong, G. Metal modulation epitaxy growth for extremely high hole concentrations above 10^{19} cm^{-3} in GaN / G. Namkoong, E. Trybus, K.K. Lee, M. Moseley, W.A. Doolittle, D.C. Look. – Applied Physics Letters. – 2008. – Vol.93, № 17. – P.172112.
37. Yamaguchi, T. Indium Droplet Elimination by Radical Beam Irradiation for Reproducible and High-Quality Growth of InN by RF Molecular Beam Epitaxy / T. Yamaguchi, Y. Nanishi. – Applied Physics Express. – 2009. – Vol.2. – P.051001.
38. Fu, Q.M. Effects of real-time monitored growth interrupt on crystalline quality of AlN epilayer grown on sapphire by molecular beam epitaxy / Q.M. Fu, T. Peng, C. Liu. – Journal of Crystal Growth. – 2009. – Vol.311, №14. – P.3553.
39. Iliopoulos, E. Growth kinetics of AlGaIn films by plasma-assisted molecular-beam epitaxy / E. Iliopoulos, T.D. Moustakas. – Applied Physics Letters. – 2002. – Vol.81, №2. – P.295.
40. Harrison, W.A. Electronic Structure and the Properties of Solids: The Physics of the Chemical Bond / W.A. Harrison. – Dover Books on Physics, New York. – 1989.
41. Yamaguchi, T. Application of droplets elimination process by radical-beam irradiation to InGaIn growth and fabrication of InN/InGaIn periodic structure / T. Yamaguchi, H. Umeda, T. Araki, Y. Nanishi. – Japanese Journal of Applied Physics. – 2011. – Vol.50. – P.04DH08.
42. Yamaguchi, T. Growth of thick InGaIn films with entire alloy composition using droplet elimination by radical-beam irradiation / T. Yamaguchi, N. Uematsu, T. Araki, T. Honda, E. Yoon, Y. Nanishi. – Journal of Crystal Growth. – 2013. – Vol.377. – P.123.
43. Terashima, W. Molecular beam epitaxy growth of GaN/AlGaIn quantum cascade structure using droplet elimination by thermal annealing technique / W. Terashima, H. Hirayama. – Physica Status Solidi A. – 2011. – Vol.208, №5. – P.1187.

44. Pisch, A. In situ decomposition study of GaN thin films / A. Pisch, R. Schmid-Fetzter. – Journal of Crystal Growth. – 1998. – Vol.187, №3-4. – P.329.
45. Grandjean, N. GaN evaporation in molecular-beam epitaxy environment / N. Grandjean, J. Massies, and F. Semond, S. Yu. Karpov, R. A. Talalaev. – Applied Physics Letters. – 1999. – Vol.74, №13. – P.1854.
46. Koleske, D.D. In situ measurements of GaN nucleation layer decomposition / D.D. Koleske, M.E. Coltrin, A.A. Allerman, K.C. Cross, C.C. Mitchell, J.J. Figiel. – Applied Physics Letters. – 2003. – Vol.82, №8. – P.1170.
47. Daudin, B. Stranski-Krastanov growth mode during the molecular beam epitaxy of highly strained GaN / B. Daudin, F. Widmann, G. Feuillet, Y. Samson, M. Arlery, J. L. Rouviere. – Physical Review B. – 1997. – Vol.56, №12. – P.R7069.
48. Bai, J. Two coexisting mechanisms of dislocation reduction in an AlGaN layer grown using a thin GaN interlayer / J. Bai, T. Wang, P.J. Parbrook, Q. Wang, K.B. Lee, A.G. Cullis. – Applied Physics Letters. – 2007. – Vol.91, №13. – P.131903.
49. Liliental-Weber, Z. Structural defects in GaN revealed by transmission electron microscopy / Z. Liliental-Weber. – Japanese Journal of Applied Physics. – 2014. – Vol.53, №10. – P.100205.
50. Matthews, J.W. Defects in epitaxial multilayers. I. Misfit dislocations / J.W. Matthews and A.E. Blakeslee. – Journal of Crystal Growth. – 1974. – Vol.27. – P.118.
51. People, R. Calculation of critical layer thickness versus lattice mismatch for $GexSi1-x$ /Si strained layer heterostructures / R. People, J.C. Bean. – Applied Physics Letters. – 1985. – Vol.47, №3. – P.322.
52. Holec, D. Equilibrium critical thickness for misfit dislocations in III-nitrides / D. Holec, Y. Zhang, D.V. Sridhara Rao, M.J. Kappers, C. McAleese, C.J. Humphreys. – Journal of Applied Physics. – 2008. – Vol.104, №12. – P.123514.
53. Coppeta, R.A. Critical thickness for GaN thin film on AlN substrate / R.A. Coppeta, H. Ceric, D. Holec, T. Grassler. – IEEE International Integrated Reliability Workshop. – 2013. – P.133.
54. Floro, J.A. The dynamic competition between stress generation and relaxation mechanisms during coalescence of Volmer–Weber thin films / J.A. Floro, S.J. Hearne, J.A. Hunter, and P. Kotula, E. Chason, S.C. Seel and C.V. Thompson. – Journal of Applied Physics. – 2001. – Vol.89, №9. – P.4886.

55. Kato, N. Evaluation of strain in AlN thin films grown on sapphire and 6H-SiC by metalorganic chemical vapor deposition / N. Kato, T. Inushima. – *Physica Status Solidi C*. – 2006. – Vol.3, №3. – P.1671.
56. 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.
57. Detor, A.J. Atomistic simulations of grain coalescence / A.J. Detor. – *Physical Review B*. – 2008. – Vol.78, №14. – P.144113.
58. Böttcher, T. The role of high-temperature island coalescence in the development of stresses in GaN film / T. Böttcher, S. Einfeldt, S. Figge, R. Chierchia, H. Heinke, D. Hommel and J. S. Speck. – *Applied Physics Letters*. – 2001. – Vol.78, №14. – P.1976.
59. Romanov, A.E. Stress relaxation in mismatched layers due to threading dislocation inclination / A.E. Romanov and J.S. Speck. – *Applied Physics Letters*. – 2003. – Vol.83, №13. – P.2569.
60. Wu, Z. Strain Relaxation Mechanisms in AlGa_N Epitaxy on AlN Templates / Z. Wu, K. Nonaka, Y. Kawai, T. Asai, F.A. Ponce, C. Chen, M. Iwaya, S. Kamiyama, H. Amano and I. Akasaki. – *Applied Physics Express*. – 2010. – Vol.3. – P.111003.
61. Einfeldt, S. Strain relaxation in AlGa_N under tensile plane stress / S. Einfeldt, V. Kirchner, H. Heinke, M. Dießelberg, S. Figge, K. Vogeler, and D. Hommel. – *Journal of Applied Physics*. – 2000. – Vol.88, №12. – P.7029.
62. Chason, E. Origin of Compressive Residual Stress in Polycrystalline Thin Films / E. Chason, B.W. Sheldon, and L. B. Freund, J.A. Floro and S.J. Hearne. – *Physical Review Letters*. – 2002. – Vol.88, №15. – P.156103.
63. Sheldon, B.W. Competition between tensile and compressive stress mechanisms during Volmer-Weber growth of aluminum nitride films / B.W. Sheldon, A. Rajamani, A. Bhandari, E. Chason, S.K. Hong, and R. Beresford. – *Journal of Applied Physics*. – 2005. – Vol.98, №4. – P.043509.
64. Brown, J.S. Quadrupole mass spectrometry desorption analysis of Ga adsorbate on AlN (0001) / J.S. Brown, G. Koblmüller, R. Averbeck, H. Riechert, J.S. Speck. – *Journal of Vacuum Science & Technology A*. – 2006. – Vol.24, №6. – P.1979.
65. Okumura, H. Over-700-nm Critical Thickness of AlN Grown on 6H-SiC (0001) by Molecular Beam Epitaxy / H. Okumura, T. Kimoto, and J. Suda. – *Applied Physics Express*. – 2012. – Vol.5, №10. – P.105502.

66. Wu, X.H. Dislocation generation in GaN heteroepitaxy / X.H. Wu, P. Fini, E.J. Tarsa, B. Heying, S. Keller, U.K. Mishra, S.P. DenBaars, J.S. Speck. – Journal of Crystal Growth. – 1998. – Vol.189/190. – P.231.
67. Chierchia, R. Microstructure of heteroepitaxial GaN revealed by x-ray diffraction / R. Chierchia, T. Böttcher, H. Heinke, S. Einfeldt, S. Figge, and D. Hommel. – Journal of Applied Physics. – 2003. – Vol.93, №11. – P.8918.
68. 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.
69. Srinivasan, S. Slip systems and misfit dislocations in InGaN epilayers / S. Srinivasan, L. Geng, R. Liu, F. A. Ponce, Y. Narukawa and S. Tanaka. – Applied Physics Letters. – 2003. – Vol.83, №25. – P.5187.
70. Sang, L.W. Reduction in threading dislocation densities in AlN epilayer by introducing a pulsed atomic-layer epitaxial buffer layer / L.W. Sang, Z.X. Qin, H. Fang, T. Dai, Z. J. Yang, B. Shen, G.Y. Zhang, X.P. Zhang, J. Xu, and D.P. Yu. – Applied Physics Letters. – 2008. – Vol.93, №12. – P.122104.
71. Jang, H. Reduction of threading dislocations in AlGaIn layers grown on AlN/sapphire templates using high-temperature GaN interlayer / H. Jang, T. Egawa, M. Hao, and Y. Liu. – Applied Physics Letters. – 2005. – Vol.87, №24 – P.241911.
72. Klein, O. Simulation supported analysis of the effect of SiN_x interlayers in AlGaIn 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.
73. Cantu, P. Si doping effect on strain reduction in compressively strained Al_{0.49}Ga_{0.51}N thin films / P. Cantu, F. Wu, P. Waltereit, S. Keller, A.E. Romanov, U.K. Mishra, S.P. DenBaars, J.S. Speck. – Applied Physics Letters. – 2003. – Vol.83, №4. – P.674.
74. Follstaedt, D.M. Strain relaxation in AlGaIn multilayer structures by inclined dislocations / D.M. Follstaedt, S.R. Lee, A.A. Allerman, J.A. Floro. – Journal of Applied Physics. – 2009. – Vol.105, №8. – P.083507.
75. Fu, Q.M. Relaxation of compressive strain by inclining threading dislocations in Al_{0.45}Ga_{0.55}N epilayer grown on AlN/sapphire templates using graded-Al_xGa_{1-x}N/AlN multi-buffer layers / Q.M. Fu, T. Peng, F. Mei, Y. Pan, L. Liao and C. Liu. – Journal of Physics D: Applied Physics. – 2009. Vol.42. –P.035311.

76. Chang, T.Y. Inclined dislocation arrays in AlGaIn/AlGaIn quantum well structures emitting at 290 nm / T.Y. Chang, M.A. Moram, C. McAleese, M.J. Kappers, C.J. Humphreys. – Journal of Applied Physics. – 2010, Vol.108, №12. – P.123522.
77. Komissarova, T.A. Electrical properties of Mg-doped GaN and Al_xGa_{1-x}N / T.A. Komissarova, V.N. Jmerik, A.M. Mizerov, N.M. Shmidt, B.Y. Ber, D.Y. Kasantsev, S.V. Ivanov. – Physica Status Solidi C. – 2009. – Vol.6, №2. – P.S.466.
78. Kuryatkov, V. Electrical properties of p–n junctions based on superlattices of AlN/AlGa(In)N / V. Kuryatkov, K. Zhu, B. Borisov, A. Chandolu, I. Gherasoiu, G. Kipshidze, S.N.G. Chu, M. Holtz, Yu. Kudryavtsev, R. Asomoza, S. Nikishin, H. Temkin. – Appl. Phys. Lett. – 2003. – Vol.83, №7. – P. 1319-1321.
79. Khokhlev, O.V. Polarization doping for III-nitride optoelectronics / O.V. Khokhlev, K.A. Bulashevitch, S.Yu. Karpov. – Phys. Stat. Sol. A – 2013. – Vol.210, №7. – P.1369-1376.
80. Verma, J., Tunnel-injection quantum dot deep-ultraviolet light-emitting diodes with polarization-induced doping in III-nitride heterostructures / J. Verma, S.M. Islam, V. Protasenko, P.K. Kandaswamy, H. Xing, D. Jena, Appl. Phys. Lett. -2014. – Vol.104, P. 021105.
81. Sun H., UV emitters based on an AlGaIn p–n junction in the form of graded-index separate confinement heterostructure / H. Sun, T.D. Moustakas. – Applied Physics Express. – 2014. – Vol.7, №1. – P.012104.
82. Мазалов, А.В. Гетероструктуры GaN/AlN для фотозмиттеров с отрицательным электронным сродством / А.В. Мазалов, Д.Р. Сабитов, В.А. Курешов, А.А. Падалица, А.А. Мармалюк, Л.М. Балясный, Ю.Н. Гордиенко, Д.В. Ильевский, О.В. Чистов, Д.А. Широков. – Успехи прикладной физики. – 2013. – Том.1, Вып.5. – С.617.
83. Jin, D. Cs₂Te photocathode fabrication system at Peking University / D. Jin, Q. Sheng-Wen, C. Cheng, L. Ke-Xin, Z. Kui. – Chinese Physics C. – 2012. – Vol.36, №5. – P. 475.
84. Yin, Z. Controllable ZnMgO Electron-Transporting Layers for Long-Term Stable Organic Solar Cells with 8.06% Efficiency after One-Year Storage / Z. Yin, Q. Zheng, S.-C. Chen, D. Cai and Y. Ma. – Advanced Energy Materials. – 2016. – Vol.6, №4. – P.1501493.
85. Oshima, T. Flame Detection by a β-Ga₂O₃-Based Sensor / T. Oshima, T. Okuno, N. Arai, N. Suzuki, H. Hino and S. Fujita. – Japanese Journal of Applied Physics. – 2009. – Vol.48, №1R. – P.011605.

86. Quintero, K.J.P. High quantum efficiency ultrananocrystalline diamond photocathode for photoinjector applications / K.J.P. Quintero, S. Antipov, A.V. Sumant, C. Jing, S.V. Baryshev. – Applied Physics Letters. – 2014. – Vol.105, №12. – P.123103.
87. Wu, C.I. Electronic states and effective negative electron affinity at cesiated p-GaN surfaces / C.I. Wu and A. Kahn. – Journal of Applied Physics. – 1999. - Vol.86, №6. – P.3209.
88. Sumiya, M. Fabrication and hard X-ray photoemission analysis of photocathodes with sharp solar-blind sensitivity using AlGaN films grown on Si substrates / M. Sumiya, Y. Kamo, N. Ohashi, M. Takeguchi, Y.-Uk Heo, H. Yoshikawa, S. Ueda, K. Kobayashi, T. Nihashi, M. Hagino, T. Nakano, S. Fuke. – Applied Surface Science. – 2010. Vol.256, №14. – P.4442.
89. Айнбунд, М.Р. Солнечно-слепые УФ-фотокатоды на основе гетероструктур AlGaN с границей спектральной чувствительности в диапазоне 300–330 nm / М.Р. Айнбунд, А.Н. Алексеев, О.В. Алымов, В.Н. Жмерик, Л.В. Лапушкина, А.М. Мизеров, С.В. Иванов, А.В. Пашук, С.И. Петров. – Письма в журнал технической физики. – 2012. – Т.38, Вып.9. – С.88.
90. Khan, M.A. High-responsivity photoconductive ultraviolet sensors based on insulating single-crystal GaN epilayer. / M.A. Khan, J.N. Kuznia, D.T. Olson, J.M. van Hove, M. Blaingame, L.F. Reitz. – Appl. Phys. Lett. – 1992. – Vol.60. – P.2917–2919.
91. Muñoz, E. III nitrides and UV detection / E. Muñoz, E. Monroy, J.L Pau, F. Calle, F. Omnès, P. Gibart. – J. Phys.: Condens. Matter. – 2001. – Vol.13. – P.7115–7137.
92. Carrano, J.C. Very high-speed metal-semiconductor-metal ultraviolet photodetectors fabricated on GaN / J.C. Carrano, T. Li, D.L. Brown, P.A. Grudowski, C.J. Eiting, R.D. Dupuis, J.C. Campbell – Appl. Phys. Lett. – 1998. – Vol.73. – P.2405–2407.
93. Jung, Y.R. Pt/AlGaN metal semiconductor ultra-violet photodiodes on crack-free AlGaN layers / Y.R. Jung, J.H. Lee, J.K. Kim, Y.H. Lee, M.B. Lee, J.H. Lee, S.H. Hahm. – Jpn. J. Appl. Phys. – 2003. – Vol.42. – P.2349–2351.
94. Han, W.Y. High performance back-illuminated MIS structure AlGaN solar-blind ultraviolet photodiodes / W.Y. Han, Z.W. Zhang, Z.M. Li, Y.R. Chen, H. Song, G.Q. Miao, F. Fan, H.F. Chen, Z. Liu, H. Jiang. – J. Mat. Science: Mat. Electr. – 2018. – Vol.29, №11. – P.9077–9082.
95. Cicek, E. Al_xGa_{1-x}N-based back-illuminated solar-blind photodetectors with external quantum efficiency of 89% / E. Cicek, R. McClintock, C. Y. Cho, B. Rahnema, and M. Razeghi. – Applied Physics Letters. – 2013. – Vol.103. – P.191108.

96. Hahn L., Avalanche multiplication in AlGaIn-based heterostructures for the ultraviolet spectral range / L. Hahn, F. Fuchs, L. Kirste, R. Driad, F. Rutz, T. Passow, K. Köhler, R. Rehm, O. Ambacher. – *Appl. Phys. Lett.* – 2018. – Vol.112. – P.151102.
97. Munoz, E. (Al,In,Ga)N-based photodetectors. Some materials issues / E. Munoz. – *Phys. Stat. Sol. (b)*. – 2007. – Vol.244. – P.2859–2877.
98. Monroy, E. Wide-bandgap semiconductor ultraviolet photodetectors / E. Monroy, F. Omnes, F. Calle. – *Semicond. Sci. Technol.* – 2003. – Vol.18. – P.R33–R51.
99. Machuca, F. Oxygen species in Cs/O activated gallium nitride (GaN) negative electron affinity photocathodes / F. Machuca, Z. Liu, Y. Sun, P. Pianetta, W.E. Spicer, R.F.W. Pease. – *J. Vac. Sci. Technol. B*. – 2003. – Vol.21. – P.1863–1869.
100. Hao, G. Influence of Al fraction on photoemission performance of AlGaIn photocathode / G. Hao, B. Chang, F. Shi, J. Zhang, Y. Zhang, X. Chen, M. Jin. – *Appl. Optics*. – 2014. – Vol.53, №17. – P.3637–3641.
101. Spicer, W.E. The use of photoemission to determine the electronic structure of solids / W.E. Spicer. – *J. Phys. Colloques*. – 1973. – Vol.34. – P.C6–19–C6–33.
102. Guo, X. High quantum efficiency of depth grade doping negative-electron-affinity GaN photocathode / X. Guo, X. Wang, B. Chang, Y. Zhang, P. Gao. – *Appl. Phys. Lett.* – 2010. – Vol.97. – P.063104.
103. Coltrin, M.E. Transport and breakdown analysis for improved figure-of-merit for AlGaIn power devices / M.E. Coltrin, R.J. Kaplar. – *J. Appl. Phys.* – 2017. – Vol.121. – P.055706.
104. Hao, G. The effect of surface cleaning on quantum efficiency in AlGaIn photocathode / G. Hao, Y. Zhang, M. Jin, C. Feng, X. Chen, B. Chang. – *Appl. Surf. Sci.* – 2015. – Vol.324. – P.590–593.
105. Uchiyama, S. GaN-based photocathodes with extremely high quantum efficiency / S. Uchiyama, Y. Takagi, M. Niigaki, H. Kan. – *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – Vol.86. – P.103511.
106. Ishigami, Y. Development of a high-sensitivity UV photocathode using GaN film that works in transmission mode / Y. Ishigami; K. Akiyama; T. Nagata; K. Kato; T. Ihara; K. Nakamura; I. Mizuno; T. Matsuo; E. Chino; H. Kyushima. – *SPIE Conference Proceedings*. – 2012. – Vol.8359. – P.83590.
107. Biyikli, N. Solar-Blind AlGaIn-Based p-i-n Photodiodes With Low Dark Current and High Detectivity / N. Biyikli, I. Kimukin, O. Aytur, and E. Ozbay. – *IEEE Photonics Technology Letters*. – 2004. – Vol.16. – P.1718.

108. Collins, C. J. Improved solar-blind external quantum efficiency of back-illuminated Al_xGa_{1-x}N heterojunction pin photodiodes / C. J. Collins; U. Chowdhury ; M. M. Wong ; B. Yang ; A. L. Beck ; R. D. Dupuis ; J. C. Campbell. – Electronics Letters.– 2002. – Vol.38, №15. –P.824.
109. McClintock, R. High quantum efficiency AlGaN solar-blind p-i-n photodiodes / R. McClintock, A. Yasan, K. Mayes, D. Shiell, S. R. Darvish, P. Kung, and M. Razeghi. – Applied Physics Letters. – 2004. – Vol.84. – P.1248.
110. Kipshidze, G. AlGaInN-based ultraviolet light-emitting diodes grown on Si(111) / G. Kipshidze, V. Kuryatkov, B. Borisov, M. Holtz, S. Nikishin, H. Temkin. – Applied Physics Letters. – 2002. – Vol.80, №20. – P. 3682-3684.
111. Adivarahan, V. Sub-Milliwatt Power III-N Light Emitting Diodes at 285 nm / V. Adivarahan, J. Zhang, A. Chitnis, W. Shuai, J. Sun, R. Pachipulusu, M. Shatalov, M.A. Khan. – Japanese Journal of Applied Physics. – 2002. – Vol.41, (Part 2,4B). – P.L435-L436.
112. Kneissl, M. III-Nitride Ultraviolet Emitters. Technology and Applications / M. Kneissl, J. Rass (eds.). – 2016. – Springer Series in Materials Science: Vol.223. – Springer International Publishing. – 442p.
113. Ban, K. Internal Quantum Efficiency of Whole-Composition-Range AlGaN Multiquantum Wells / K. Ban, J.-i. Yamamoto, K. Takeda, K. Ide, M. Iwaya, T. Takeuchi, S. Kamiyama, I. Akasaki, H. Amano. – Applied Physics Express. – 2011. – Vol.4. – P.052101.
114. Shatalov, M. Performance and applications of deep UV LED / M. Shatalov, A. Lunev, X. Hu, O. Bilenko, I. Gaska, W. Sun, J. Yang, A. Dobrinsky, Y. Bilenko, R. Gaska, and M. Shur. – International Journal of High Speed Electronics and Systems. – 2012. – Vol.21, №1. – P.1250011.
115. Moseley, M.W. Detection and modeling of leakage current in AlGaN-based deep ultraviolet light-emitting diodes / M.W. Moseley, A.A. Allerman, M.H. Crawford, J.J. Wierer Jr., M.L. Smith and A.M. Armstrong. – Journal of Applied Physics. – 2015. – Vol.117, №9. – P.095301.
116. Matsumoto, T. Handheld deep ultraviolet emission device based on aluminum nitride quantum wells and graphene nanoneedle field emitters / T. Matsumoto, S. Iwayama, T. Saito, Y. Kawakami, F. Kubo, and H. Amano. – Optics Express. – 2012. – Vol.20. – P.24320.
117. Banal, R.G. Extremely high internal quantum efficiencies from AlGaN/AlN quantum wells emitting in the deep ultraviolet spectral region / R.G. Banal, M. Funato and Y. Kawakami. – Applied Physics Letters. – 2011. – Vol.99. – P.011902.

118. Bhattacharyya, A. Deep ultraviolet emitting AlGaIn quantum wells with high internal quantum efficiency / A. Bhattacharyya, T. D. Moustakas, L. Zhou, D. J. Smith, and W. Hug. – Applied Physics Letters. – 2009. – Vol.94. – P.181907.
119. Shatalov, M. Efficiency of light emission in high aluminum content AlGaIn quantum wells / M. Shatalov, J. Yang, W. Sun, R. Kennedy, R. Gaska, K. Liu, M. Shur, and G. Tamulaitis. – Journal of Applied Physics. – 2009. – Vol.105. – P. 073103
120. Mickevicius, J. Correlation between carrier localization and efficiency droop in AlGaIn epilayers / J. Mickevicius, G. Tamulaitis, M. Shur, M. Shatalov, J. Yang, and R. Gaska. – Applied Physics Letters. – 2013. – Vol.103. – P.011906.
121. Pecora, E.F. Sub-250nm light emission and optical gain in AlGaIn materials / E.F. Pecora, W. Zhang, A. Y. Nikiforov, J. Yin, R. Paiella, L.D. Negro, and T.D. Moustakas. – Journal of Applied Physics. – 2013. – Vol.113. – P.013106.
122. Словецкий, Д.И. Механизмы химических реакций в неравновесной плазме / Д.И. Словецкий. – М.: Наука. – 1980. – С. 310.
123. Stoney, G.G. The Tension of Metallic Films Deposited by Electrolysis / G.G. Stoney. – Proceedings of the Royal Society A. – 1909. – Ser.A. 82. – P.172.
124. Zhao, Z.B. Determination of residual stress in thin films: a comparative study of X-ray topography versus laser curvature method / Z.B. Zhao, J. Hersberger, S.M. Yalisove, J.C. Bilello. – Thin Solid Films. – 2002. – Vol 415. – P.21.
125. Barlett, D. CCD-based reflection high-energy electron diffraction detection and analysis system, Snyder C.W., Orr B.G., Clarke R. – Review of Scientific Instruments. – 1991. – Vol.62. – P.1263.
126. Гонсалес, Р. Цифровая обработка изображений / Р. Гонсалес, Р.Вудс. – М.: Техносфера. – 3-изд. – 2012. – 1104 с.
127. Осовский, С. Нейронные сети для обработки информации / С. Осовский. – пер. с польского И.Д. Рудинского. – М.: Финансы и статистика. – 2002. – 344 с.
128. Heying, B Control of GaIn surface morphologies using plasma-assisted molecular beam epitaxy / B. Heying, R. Averbek, L.F. Chen, E. Haus, H. Riechert, J.S. Speck. – Journal of Applied Physics. – 2000. – Vol.88, №4. – P. 1855.
129. 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.

130. Honig, R. Vapor pressure data for the solid and liquid elements / R. Honig, D. Kramer. – RCA Review. – 1969. – Vol.30, №2. P.285-305.
131. Жмерик, В.Н. Молекулярно-пучковая эпитаксия с плазменной активацией оптоэлектронных гетероструктур на основе широкозонных соединений (AlGaIn)N: дис. док. физ.-мат. наук: 01.04.10 / Жмерик Валентин Николаевич. – СПб. – 2012. – 287 с.
132. Wright, A.F. Elastic properties of zinc-blende and wurtzite AlN, GaN, and InN / A.F. Wright. – Journal of Applied Physics. – 1997. – Vol.82, №6. – P.2833.
133. Miyake, H. Annealing of an AlN buffer layer in N₂–CO for growth of a high-quality AlN film on sapphire / H. Miyake, G. Nishio, S. Suzuki, K. Hiramatsu, H. Fukuyama, J. Kaur, and N. Kuwano. – Applied Physics Express. – 2016. – Vol.9. – P.025501.
134. Levi, G. Oxygen induced interfacial phenomena during wetting of alumina by liquid aluminium / G. Levi, W.D. Kaplan. – Acta Materialia. – 2002. – Vol.50, №1. – P.75.
135. 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, №1. – P.39.
136. Nancollas, G.H. The growth of crystals in solution / G.H. Nancollas. – Advances in Colloid and Interface Science. – 1979. – Vol.10, №1. – P.215.
137. Dadgar, A. MOVPE growth of high-quality AlN / A. Dadgar, A. Krost, J. Christen, B. Bastek, F. Bertram, A. Krtischil, T. Hempel, J. Bläsing, U. Haboeck, A. Hoffmann. – Journal of Crystal Growth. – 2006. – Vol.297, №2. – P.306.
138. Morkos, H. Handbook of Nitride Semiconductors and Devices / H. Morkos. – WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. – 2008. – Vol.1.
139. 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.
140. Hao G., Comparison of photoemission performance of AlGaIn/GaN photocathodes with different GaN thickness / G. Hao, X. Chen, B. Chang, X. Fu, Y. Zhang, M. Yang, J. Zhang. – Optik. – 2014. – Vol.125. – P.1377-1379.
141. Wagener, M.C. Intrinsic compensation of silicon-doped AlGaIn / M.C. Wagener, G.R. James, F.Omnes. – Applied Physics Letters. – 2003. – Vol.83, №20. – P.4193.

142. Pelá, R.R. Accurate band gaps of AlGa_N, InGa_N, and AlIn_N alloys calculations based on LDA-1/2 approach / R.R. Pelá, C. Caetano, M. Marques, L.G. Ferreira, J. Furthmüller and L.K. Teles. – Appl. Phys. Lett. – 2011. – Vol.98. – P.151907.
143. Northrup, J.E. Effect of strain and barrier composition on the polarization of light emission from AlGa_N/Al_N quantum wells / J.E. Northrup, C.L. Chua, Z. Yang, T. Wunderer, M. Kneissl, N.M. Johnson, T. Kolbe. – Appl. Phys. Lett. – 2012. – Vol.100. – P.021101.
144. Toropov, A.A., AlGa_N Nanostructures with Extremely High Room-Temperature Internal Quantum Efficiency of Emission Below 300 nm / A. A. Toropov, E. A. Shevchenko, T. V. Shubina, V. N. Jmerik, D. V. Nechaev, E. A. Evropeytsev, V. Kh. Kaibyshev, G. Pozina, S. Rouvimov, S. V. Ivanov. – J. Electron. Mater. – 2017. – Vol.46, №7. – P.3888-3893.
145. Vurgaftman, I. Band parameters for nitrogen-containing semiconductors / I. Vurgaftman, J.R. Meyer. – J. Appl. Phys. – 2003. – Vol.94. – P.3675.
146. Ishii, R. All deformation potentials in Ga_N determined by reflectance spectroscopy under uniaxial stress: Definite breakdown of the quasicubic approximation / R. Ishii, A. Kaneta, M. Funato, Y. Kawakami, A.A. Yamaguchi. – Phys. Rev. B. – 2010. – Vol.81. – P.155202.
147. Ishii, R. Complete set of deformation potentials for Al_N determined by reflectance spectroscopy under uniaxial stress / R. Ishii, A. Kaneta, M. Funato, Y. Kawakami. – Phys. Rev. B. – 2013. – Vol.87. – P.235201.
148. Grandjean, N. Ga_N/AlGa_N quantum wells for UV emission: heteroepitaxy versus homoepitaxy / N. Grandjean, J. Massies, I. Grzegory, S. Porowski. – Semicond. Sci. Technol. – 2001. – Vol.16, №5 – P.358.
149. Kikuchi, A. Shutter control method for control of Al contents in AlGa_N quasi-ternary compounds grown by RF MBE / A. Kikuchi, M. Yoshizawa, M. Mori, N. Fujita, K. Kushi, H. Sasamoto, K. Kishino. – J. Crystal Growth. – 1998. – Vol.189/190. – P.109-113.
150. Жмерик, В.Н. Гетероструктуры на основе широкозонных соединений AlGa_N для фото- и оптоэлектронных приборов среднего ультрафиолетового диапазона / В.Н. Жмерик, А. А. Торопов, С. В. Иванов. – Известия СПбГЭТУ ЛЭТИ. – 2016. – №:5. – С.5-24.
151. Adivarahan, V., AlGa_N single-quantum-well light-emitting diodes with emission at 285 nm / V. Adivarahan, S. Wu, A. Chitnis, R. Pachipulusu, V. Mandavilli, M. Shatalov, J. P. Zhang, M. Asif Khan. – Applied Physics Letters. – 2002. – Vol.81, №19. – P.3666.

152. Yasan A., Comparison of ultraviolet light-emitting diodes with peak emission at 340 nm grown on GaN substrate and sapphire / A. Yasan, R. McClintock, K. Mayes, S. R. Darvish, H. Zhang, P. Kung, M. Razeghi. – Applied Physics Letters. – 2002. – Vol.81, №12. – P.2151.
153. Jmerik, V.N. Plasma-assisted molecular beam epitaxy of AlGaIn heterostructures for deep-ultraviolet optically pumped lasers / V.N. Jmerik, E.V. Lutsenko, and S.V. Ivanov. – Physica Status Solidi A. – 2013. – Vol.210, №3. – P.439.