



УДК 548.25:537.311.322:539.23:535-3

В. Н. Жмерик, А. А. Торопов, С. В. Иванов  
ФТИ им. А. Ф. Иоффе (Санкт-Петербург)

## Гетероструктуры на основе широкозонных соединений AlGaN для фото- и оптоэлектронных приборов среднего ультрафиолетового диапазона

*Посвящена новому сегменту полупроводниковой фото- и оптоэлектроники среднего ультрафиолетового (УФ) диапазона ( $\lambda < 300$  нм) на основе широкозонных соединений в системе материалов (Al,Ga)N. Описаны пути решения основных проблем эпитаксиального роста AlGaN-гетероструктур с использованием плазменно-активированной молекулярно-пучковой эпитаксии на подложках с-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и представлены результаты по приборным гетероструктурам УФ-фотокатодов с отрицательным электронным средоточием, p-i-n-фотодиодам, светодиодам, мощным источникам спонтанного УФ-излучения с электронной накачкой и УФ-лазерным источникам с оптической накачкой.*

### Широкозонные соединения нитридов третьей группы III-N, AlGaN-гетероструктуры, плазменно-активированная молекулярно-пучковая эпитаксия, ультрафиолетовая фото- и оптоэлектроника

**Основные приложения и достоинства полупроводниковой УФ-опто- и фотоэлектроники.** В течение последнего десятилетия интенсивно развивается новый сегмент полупроводниковой оптоэлектроники по производству опто- и фотоэлектронных приборов на основе гетероструктур широкозонных соединений в системе материалов (Al, Ga)N с шириной запрещенной зоны, изменяемой в пределах от 3.4 до 6.1 эВ. Согласно последнему обзору аналитической фирмы «Yole», объем рынка только УФ-светодиодов продемонстрировал рост от \$20 М в 2008 г. до \$90 М в 2014 г. и, как ожидается, в 2019 г. он достигнет \$520 М [1]. Более 60 компаний в мире активно действуют на этом рынке, и их число продолжает расти.

Главными областями, в которых полупроводниковые приборы среднего УФ-диапазона (с длиной волны менее 300 нм) найдут массовое применение, являются новые системы оптической УФ-дезинфекции воды/воздуха и продуктов питания, УФ-фоточувствительные технологии отверждения полимеров, покраски и печати. Фотоприемные и светоизлучающие приборы с точно задаваемой рабочей длиной волны в диапазоне

длин волн  $\lambda = 200 \dots 360$  нм необходимы для диагностики и лечения многих заболеваний, проведения биологических, физико-химических и других исследований с использованием оптической УФ-спектроскопии. Они найдут применение в различных системах вооружения, включая солнечно-слепые ( $\lambda < 290$  нм) системы обнаружения источников УФ-излучения (выхлопные струи реактивных двигателей и др.), приборы экспресс-обнаружения химической и биологической угроз, а также системы скрытной, непрямой, оптической связи и др.

Оптоэлектроника среднего УФ-диапазона остается последней областью, в которой до сих пор массово используются громоздкие, низкоэффективные и экологически вредные (Hg) лампы с фиксированным набором рабочих длин волн и небольшим сроком эксплуатации. Переход на компактные, высокоэффективные полупроводниковые приборы с точно задаваемой рабочей длиной волны позволит устранить почти все недостатки ламповых приборов, а также откроет новые области применения УФ-оптоэлектроники (например, в высокоэффективных системах освещения, высокоскоростной оптической связи и др.).

Первые программы по развитию УФ-оптоэлектроники были инициированы в начале 2000-х гг. в США Агентством оборонных исследований (DARPA) и были поддержаны Национальным космическим агентством США (NASA). В настоящее время работы по развитию полупроводниковых источников спонтанного и лазерного излучения в УФ-диапазоне (Compact Mid-Ultraviolet Technology) входят в номенклатуру из 14 тем по фотонике, поддерживаемых DARPA [2]. Более 50 исследовательских центров, университетов и малых фирм США (Northwestern Univ., PARC, Sensor Electronic Technology, Crystal IS, Georgia Technological Inst., South Carolina Univ., Texas Univ. и др.) успешно ведут работы в этой области, что уже позволило начать опытное производство УФ-светодиодов и фотодиодов с длиной волны менее 300 нм. Существенное внимание развитию УФ-оптоэлектроники уделяется в Японии, где исследования и разработки ведут такие компании как Nichia, Hamamatsu Photonics, Nikisso, Nagoya Univ., RIKEN, Kyoto Univ. В Европе лидирующее положение в УФ-оптоэлектронике занимают исследовательские центры Германии (Technische Universität Berlin, Ferdinand-Braun-Institute) и Франции (CNRS/CRHEA). С основными работами в этой области можно ознакомиться в [3]–[5].

В России исследования в области среднего УФ были инициированы в Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе в 2005–2006 гг. в рамках ФЦНТП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники». В дальнейшем разработки по этому направлению проводились в рамках нескольких проектов РФФИ, проектов ОФН РАН по программе «Новые материалы», Президиума РАН, а также в рамках совместного с СПбГЭТУ «ЛЭТИ» проекта по секции прикладных проблем РАН (2012–2014). В обзоре описываются основные результаты этих работ по развитию технологии плазменно-активированной молекулярно-пучковой эпитаксии (ПА МПЭ) слоев и гетероструктур в системе материалов (Al, Ga)N на подложках  $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ , а также разработке физических основ и технологий изготовления на основе этих гетероструктур различных УФ-фотоприемников, источников спонтанного и лазерного излучения с рабочими длинами волн менее 300 нм и различным способом накачки (инжекционным, электронно-лучевым и оптическим).

### Основные технологии эпитаксиального роста широкозонных соединений AlGaIn.

В настоящее время для эпитаксиального роста гетероструктур нитридных соединений III группы преимущественно используются технологии газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений (ГФЭ МО) и МПЭ с использованием аммиака или плазменно-активированного азота в качестве источника химически активного азота. Эти технологии имеют несколько принципиальных отличий. Главным из них являются относительно высокие давления газовой среды ( $p$ ) в процессах ГФЭ МО – для роста AlGaIn соединений используются давления в 40...300 Торр. На рис. 1 приведено схематичное изображение реактора ГФЭ МО с высокотемпературным нагревателем подложки, в непосредственной близости от которого происходит генерация химически активных частиц (крекинг аммиака и разложение металлоорганических соединений), принимающих участие в поверхностных реакциях эпитаксиального роста. Особенности протекания этих реакций, а также паразитных реакций в газовой фазе во многом определяются конструктивными параметрами реакторов. Высокие давления в реакторе ГФЭ МО позволяют проводить процессы эпитаксиального роста при температурах подложки ( $t_s$ ) выше температур начала интенсивного теплового разложения соединений III–N (~750 °C и > 900 °C для GaN и AlN соответственно) за счет повышения рабочего потока аммиака, компенсирующего их термическую диссоциацию. Возможность повышения в ГФЭ МО температур роста до 1200 °C (и даже до 1400 °C в специальных водоохлаждаемых реакторах) является существенным достоинством этой технологии, так как позволяет повысить поверхностную подвижность адатомов для реализации двухмерных (2D) механизмов роста. Однако высокие давления в реакторе ГФЭ МО повышают скорости паразитных газофазных реакций  $\text{TMAI-NH}_3$ , приводящих к повышению дефектности растущих эпитаксиальных слоев. Кроме того, с возрастанием расходов газов становится все сложнее обеспечивать высокие скорости изменения газовых потоков, поступающих на подложку, что необходимо для роста квантово-размерных гетероструктур.

Технологии МПЭ реализуются при существенно более низких рабочих давлениях в ростовой камере ( $p < 10^{-4}$  Торр), что обеспечивает молекулярный режим течения газов, при котором

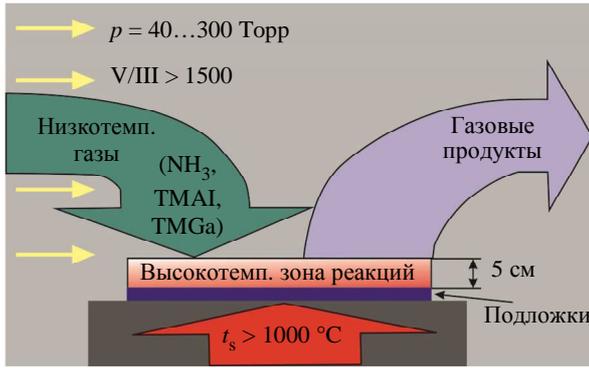


Рис. 1

длины свободного пробега молекул ( $l \sim 1/p > 0.5$  м) превышают характерные размеры камеры ( $L \sim 0.2$  м), как показано на рис. 2. В случае ПА МПЭ рабочие температуры подложки, как правило, составляют  $t_s = 700...780$  °С для GaN и  $t_s = 750...900$  °С для AlN. Важно, что в условиях ПА МПЭ (молекулярного течения газов) данные температуры не могут быть повышены, так как это потребовало бы существенного повышения расходов газов для компенсации теплового разложения соединений III–N. Поэтому в технологии ПА МПЭ необходима разработка нетермических способов повышения поверхностной подвижности адатомов для получения атомарно-гладкой морфологии поверхности слоев.

На рис. 3 изображена подробная схема современной установки ПА МПЭ Compact21T (RIBER), использовавшейся в экспериментах. В ней кроме стандартных эффузионных источников III группы (Al, Ga) и легирующих элементов (Si, Mg) использовался плазменный активатор азота HD-25 (Oxford Appl. Res), который обеспечивал максималь-

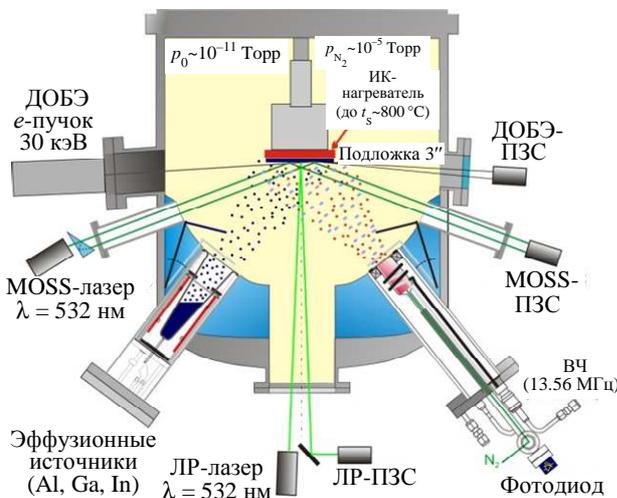


Рис. 3

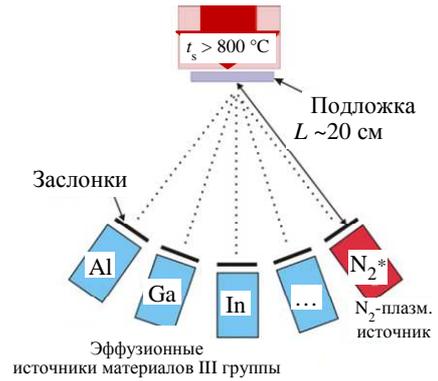


Рис. 2

ную скорость соединений III–N  $\sim 0.5$  мкм/ч при расходе азота  $5 \text{ нсм}^3/\text{мин}$  (давление в ростовой камере  $3 \cdot 10^{-5}$  Torr) и ВЧ-мощности 250 Вт (13.56 МГц). Морфология поверхности и  $a$ -постоянная решетки контролировались *in situ* с помощью дифракции отраженных быстрых электронов (ДОБЭ) с энергией 30 кэВ, а скорость роста и кривизна подложки измерялись с помощью самостоятельно разработанных лазерных измерителей интерферометрии в системе слой/подложка и многолучевого отражения от поверхности соответственно.

На рис. 4 приводится диаграмма роста соединений III–N в различных стехиометрических условиях, т. е. с различным соотношением потоков атомов третьей группы ( $F_{III}$ ) и плазменно-активированного азота ( $F_N$ ). На этом же рисунке приводятся изображения поверхности слоев III–N, полученные с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) и атомной силовой микроскопии (АСМ). Морфология этих слоев, выра-

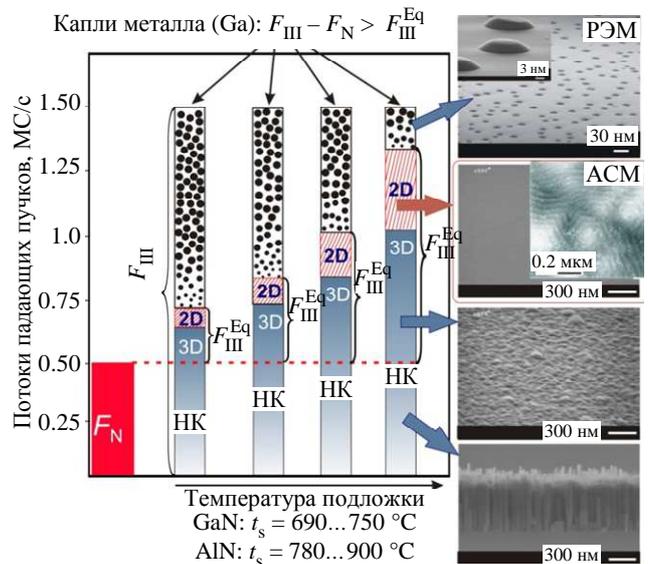


Рис. 4

ценных при различных значениях соотношения  $F_{III}/F_N$ , изменяется от наноклончатой до атомарно-гладкой при переходе от азотобогащенных ( $F_{III}/F_N < 1$ ) к металлообогащенным условиям ( $F_{III}/F_N > 1$ ), как показано стрелками на рис. 4.

Важно, что в технологии ПА МПЭ 2D-механизм роста слоев III-N реализуется в металлообогащенных условиях за счет формирования поверхностного металлического адслоя толщиной  $\sim 2$  моноатомных слоя (МС), который обеспечивает повышение поверхностной подвижности адатомов даже при относительно небольших температурах эпитаксиального роста [6], [7]. В этих условиях становится возможным 2D спиральный step-flow рост с шероховатостью поверхности на уровне нескольких монослоев (см. рис. 4). Необходимость использования металлообогащенных условий для 2D-роста резко отличает технологию ПА МПЭ от газозависимых технологий, в которых с этой целью используются азотобогащенные условия при высоких температурах.

Однако для успешного использования металлообогащенных условий необходимо обеспечить точное соответствие избыточного потока атомов третьей группы ( $F_{III}-F_N$ ) равновесному потоку атомов над жидкой металлической фазой ( $F_{III}^{Eq}$ ), как показано на ростовой диаграмме (рис. 4). В случае положительной разницы между этими потоками на поверхности растущего слоя наблюдается формирование металлических микрокапель, что ведет к деградации электрофизических свойств приборных структур из-за формирования в них сквозных проводящих каналов. Решение этой проблемы с помощью развития импульсных методов роста описано далее.

Отметим целый ряд уникальных достоинств ПА МПЭ. Прежде всего, в этой технологии возможен контроль потока плазменно-активированного азота безынерционной регулировкой мощности ВЧ-разряда в азотном активаторе независимо от температуры подложки [8]. Кроме того, молекулярный режим течения потоков газов позволяет за счет электромеханического управления заслонками предельно быстро ( $< 0.5$  с) перекрывать пучки ростовых элементов, поступающих на подложку. Вместе с относительно невысокими температурами эпитаксиального роста это обеспечивает резкие границы гетеропереходов в приборных структурах с толщинами активных областей на уровне нескольких МС. Низкие температуры роста

также способствуют получению небольших скоростей релаксации упругих напряжений в гетероструктурах. И, наконец, безводородная атмосфера ПА МПЭ исключает высокотемпературную активацию акцепторной примеси Mg, которая обязательно проводится при аналогичном *p*-легировании в технологии ГФЭ МО.

### Решение проблем роста гетероструктур соединений (Al, Ga)N

#### Повышение структурного качества гетероструктур (Al, Ga)N на подложках *c*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

**Достижение двухмерного роста (Al, Ga)N-соединений.** В первых работах по росту AlGaN гетероструктур на подложках *c*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> отмечалось их относительно низкое структурное качество по сравнению с аналогичными InGaN-гетероструктурами, что объяснялось более низкой поверхностной подвижностью адатомов Al и связанными с этим сложностями реализации 2D-механизмов роста слоев даже в условиях ГФЭ МО. Для повышения поверхностной подвижности адатомов было предложено использовать несколько подходов, включая разработку высокотемпературных (до 1400 °C) реакторов ГФЭ МО [9], добавление в ростовую среду различных сурфактантов (содержащих In газов), которые с учетом высоких температур роста не встраиваются в слой, но повышают подвижность адатомов. Однако наиболее успешным оказалось развитие различных импульсных методов ГФЭ МО, в которых потоки аммиака и металлоорганических соединений (TMAl, TMGa) поступают на подложку попеременно и пространственно отдельно, что, во-первых, повышает подвижность адатомов и, кроме того, уменьшает скорость паразитных газозависимых реакций. В результате были развиты технологии роста слоев AlN и AlGaN в азотобогащенных условиях при типичных температурах роста  $t_s = 1100...1200$  °C, реализующие 2D-механизмы роста буферных слоев AlN толщиной до нескольких микрометров и шероховатостью менее одного МС ( $\sim 0.25$  нм) на площади  $5 \times 5$  мкм<sup>2</sup> [10].

Развитие импульсных методов роста оказалось необходимым и для ПА МПЭ, но в этой технологии методы используются для получения слоев (Al, Ga)N с атомарно-гладкой и свободной от металлических капель морфологией поверхности при росте в сильно металлообогащенных условиях. Авторами статьи были оптимизированы импульсные методы металлмодулированной эпитаксии (ММЭ) (Metal Modulated Epitaxy) [11] для роста бинарных соединений AlN и эпитаксии с кратковременными отжигами (ЭКО) (Droplet Elimination Thermal An-

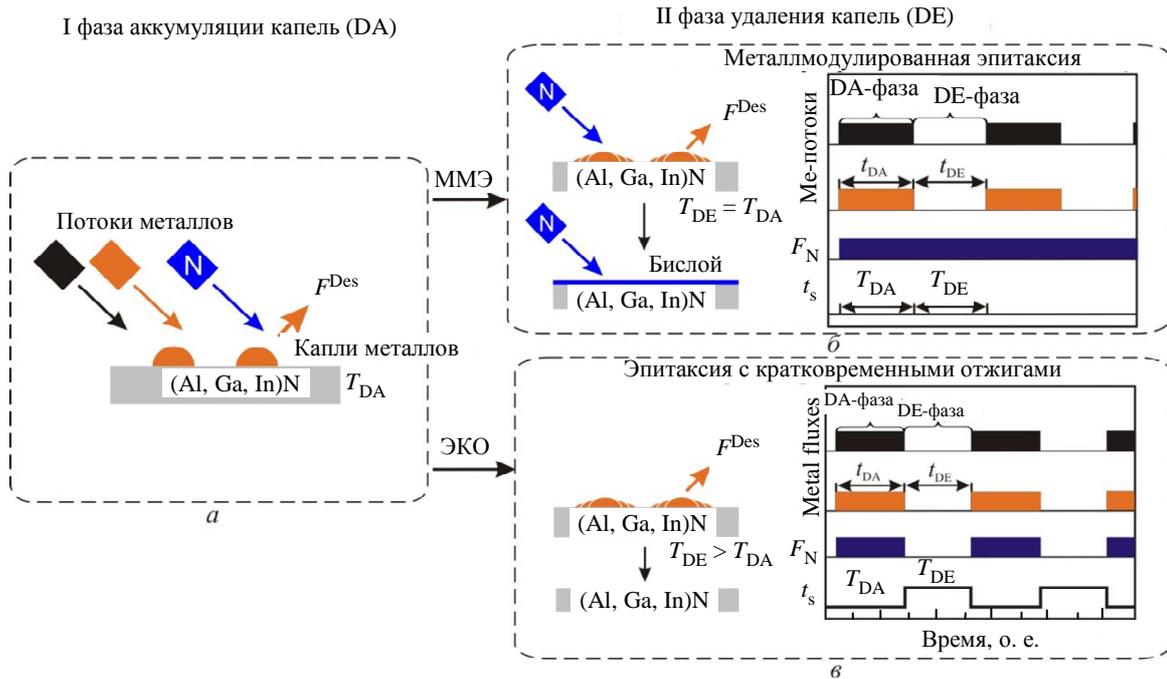


Рис. 5

nealing) [12] для роста тройных соединений AlGaIn, которые схематично иллюстрируются на рис. 5. В обоих методах процесс ПА МПЭ состоит из двух периодически повторяющихся фаз роста. В течение так называемой фазы аккумуляции (Drop-let Accumulation), одинаковой для обоих методов (рис. 5, а), рост проводится в сильно металлобогатых условиях ( $F_{III} - F_N > F_{III}^{Eq}$ ), что ведет к образованию металлических нанокластеров на поверхности роста. Затем в течение так называемой фазы удаления капель (Drop-let Elimination) условия роста резко меняются. В случае ММЭ бинарных соединений AlN(GaN) в течение этой фазы перекрывается лишь поток атомов третьей группы Al(Ga) при неизменных значениях потока азота и температуры подложки, что приводит к равномерному перераспределению металла по всей поверхности растущего слоя и протеканию реакции синтеза бинарного соединения (рис. 5, б).

Однако метод ММЭ не может использоваться для роста тройных соединений AlGaIn, так как в этих слоях во время фазы удаления капель будут формироваться тонкие вставки GaN, поскольку именно Ga доминирует в металлической фазе на поверхности (сегрегационном слое). Поэтому для роста AlGaIn слоев, свободных от капель, лучше использовать метод ЭКО, в котором во время фазы удаления капель перекрываются все потоки и одновременно поднимается температура подложки на  $\sim 40^\circ\text{C}$ , что приводит к остановке роста и тепловой десорбции избыточного металла (Ga) (рис. 5, в).

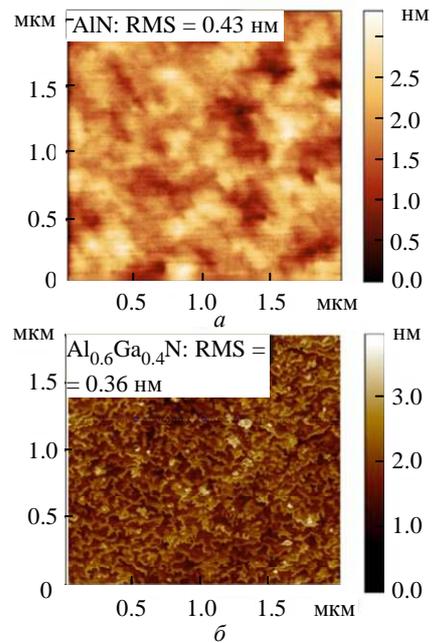


Рис. 6

В результате развития описанных импульсных методов роста ММЭ и ЭКО были получены буферные слои AlN (рис. 6, а) и AlGaIn (рис. 6, б) с атомарно-гладкой и свободной от металлических микрокапель морфологией поверхности (с шероховатостью менее 2 нм), которые выращивались в металлобогатых условиях при температурах ПА МПЭ роста  $t_s = 780^\circ\text{C}$  и  $t_s = 700^\circ\text{C}$  соответственно. В заключение отметим, что дополнительным важным достоинством металлобогатых условий роста Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N-слоев

является возможность контроля содержания Al в слоях с помощью простого отношения всего двух потоков  $x = F_{Al}/F_N$  [13].

**Снижение плотности прорастающих дислокаций (ПД) на начальных стадиях роста буферных слоев AlN.** Наилучшее структурное качество демонстрируют слои AlN, выращенные на гомоэпитаксиальных подложках AlN, использование которых позволяет снизить плотность ПД до значений  $10^6 \dots 10^8 \text{ см}^{-2}$ . На таких подложках были продемонстрированы рекордные результаты для светодиодов и лазерных диодов среднего УФ-диапазона [14], [15]. Однако экономические проблемы использования таких подложек вынуждают развивать технологии начальных стадий роста на коммерчески доступных гетероподложках и, в первую очередь, на подложках *c*-сапфира.

Используются несколько типов зародышевых слоев AlN на отожженных и нитридизованных подложках *c*-сапфира. В первых работах было предложено начинать рост AlN при относительно низких температурах подложки, что приводит к 3D-росту и, следовательно, быстрой релаксации упругих напряжений в слоях и генерации чрезвычайно высокой плотности дислокаций несоответствия и связанных с ними ПД ( $>10^{11} \text{ см}^{-2}$ ). В слоях с такой высокой плотностью ПД сильно проявляется междислокационное взаимодействие, которое приводит к первоначальному снижению плотности ПД за счет реакций их слияния и аннигиляции при соответствующих векторах Бюргера [16]. Однако по мере возрастания среднего расстояния между дислокациями их взаимодействие ослабевает и для его усиления используется несколько подходов. С этой целью, например, может использоваться переход от 3D- к 2D-механизму роста за счет изменения параметров роста (подъема температуры подложки). В [17] предложена феноменологическая модель, согласно которой после перехода к 2D-росту ПД начинают распространяться в латеральных направлениях, что приводит к усилению их взаимодействия.

Описанный подход с применением низкотемпературного ( $t_s = 550 \text{ }^\circ\text{C}$ ) зародышевого слоя, который иллюстрируется на рис. 7, *a*, использовался в [18]. Эти слои имели мелкозернистую структуру (с плотностью зерен и дислокаций  $>10^{11} \text{ см}^{-2}$ ) (рис. 7, *b*), которая становилась более крупнозернистой после подъема температуры до  $t_s = 780 \text{ }^\circ\text{C}$

и перехода к 2D-росту. Важно, что лишь после этого наблюдалось существенное снижение плотностей ПД различного типа, о чем свидетельствуют изображения слоев, полученные просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ) при разных дифракционных условиях  $g = (0002)$  (рис. 7, *в*) и  $g = (01\bar{1}0)$  (рис. 7, *з*).

Однако в настоящее время авторами, как и большинством других групп, используется одностадийный рост зародышевых слоев AlN при постоянной максимально высокой температуре подложки (до  $t_s = 780 \text{ }^\circ\text{C}$ ), как показано на рис. 7, *д* [18]. В этом случае главной задачей является получение максимально возможных латеральных размеров плоских зародышевых зерен, поскольку считается, что главным источником дислокаций служат межзеренные границы, и снижение их плотности должно приводить к уменьшению концентраций ПД [19]. Для укрупнения зародышевых зерен кроме высокой температуры подложки авторами использовалась так называемая эпитаксия с повышенной миграцией (ЭПМ) (Migration Enhanced Epitaxy), в которой ростовые потоки Al и активированного азота подаются попеременно. Действительно, на рис. 7, *e* наблюдается снижение плотности зародышевых зерен по сравнению с низкотемпературным слоем, что приводит к существенному снижению плотностей зарождающихся ПД (рис. 7, *ж*, *з*). Кроме того, отметим наблюдающуюся на рис. 7, *г*, *з* фильтрацию краевых ПД на горизонтальных дефектах, лежащих в основной *c*-плоскости (дефектах упаковки), что может быть объяснено изгибом ПД в эту плоскость и их эффективным взаимодействием с этими дефектами [20].

Для количественной оценки концентраций ПД в слоях AlN с одинаковой толщиной (390 нм) и различными зародышевыми слоями использовались значения полуширин пиков рентгеновской дифракции (РД) для симметричного AlN(0002) и кососимметричного AlN(10 $\bar{1}$ 5) отражений, измеренных в трехкристальной  $\omega$ -моду сканирования [21]. Расчеты согласно модели случайно расположенных дислокаций показали существенное снижение плотностей всех типов ПД (более чем на порядок) при использовании зародышевых слоев, полученных с помощью ЭПМ, обеспечивавшей минимальную плотность межзеренных границ.

*Фильтрация ПД во время роста буферных слоев AlN.* Характерное расстояние эффективного междислокационного взаимодействия не превышает нескольких десятков нанометров [16]. По-

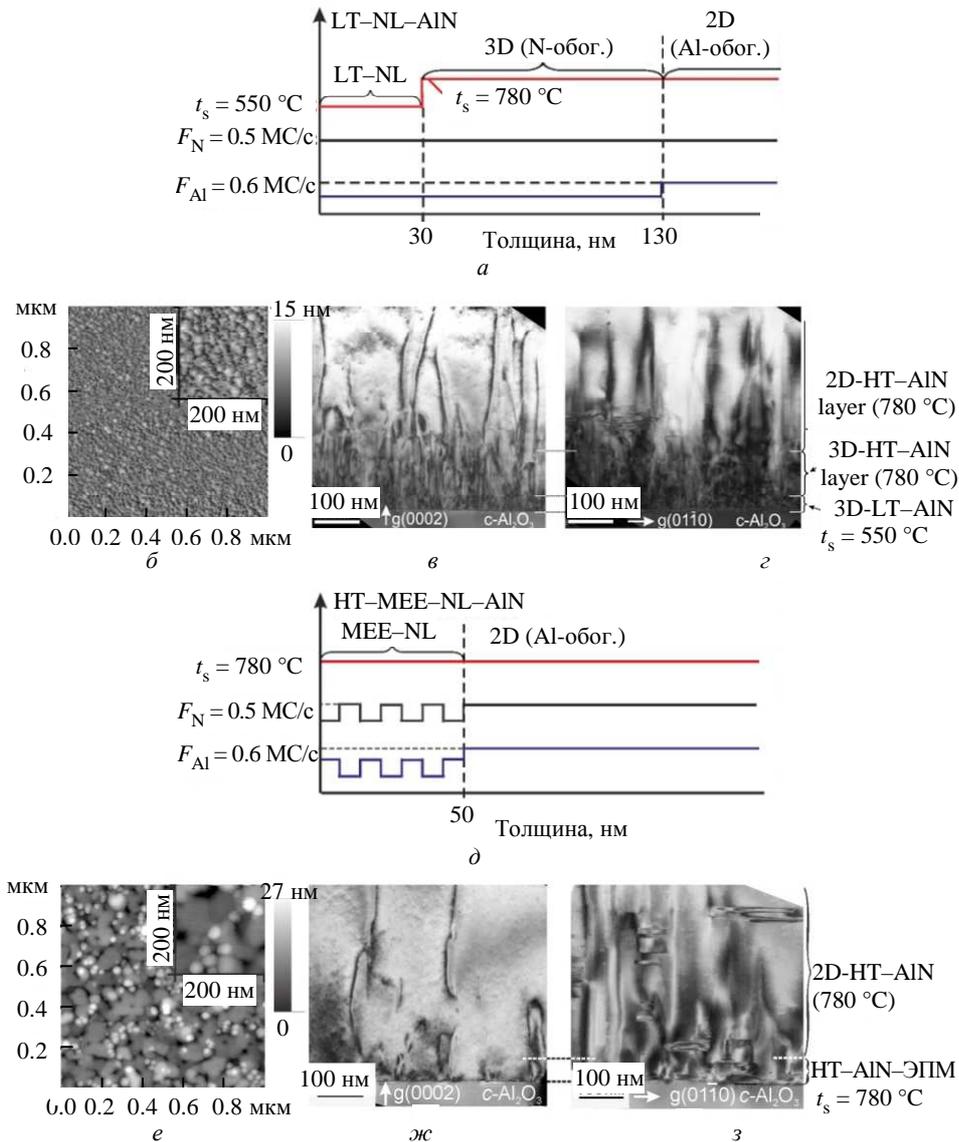


Рис. 7

этому связанная с этим взаимодействием фильтрация (т. е. снижение концентраций) ПД, распространяющихся в верхние активные области гетероструктур, будет проявляться лишь на начальных стадиях роста слоев при высокой плотности ПД. Это приводит к тому, что дислокации после начальной фильтрации могут прямолинейно распространяться в ростовом направлении (0001) практически на любое расстояние (до нескольких микрометров). Следовательно, необходимо развивать методы усиления междислокационного взаимодействия различного типа, включая реакции слияния и аннигиляции ПД с различным вектором Бюргера, а также реакции взаимодействия ПД с намеренно вводимыми дислокациями несоответствия, которые могут приводить к 90°-й переориентации первых в плоскость (0001) [16], [20].

В литературе описано несколько методов решения поставленной задачи. В [22] с этой целью используется введение сверхрешеток AlGaN/AlN в буферный слой AlN во время его роста методом ГФЭ МО на подложках  $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Это, во-первых, обеспечивает полную релаксацию упругих напряжений, во-вторых, после их введения наблюдается существенное снижение ПД – прежде всего винтовых. При другом подходе, предложенном в [23] описывается аналогичное поведение ПД после введения относительно толстых (20 нм) слоев GaN между буферным слоем AlN и слоем AlGaN.

В исследованиях авторов статьи для фильтрации ПД было предложено использовать вставки сверхтонких слоев GaN в буферных слоях AlN [24]. Для определения наиболее оптимальных

условий роста вставок экспериментально исследовались процессы релаксации упругих напряжений в гетероструктурах AlN/GaN/AlN. В этих исследованиях с помощью ДОБЭ измерялось *in situ* изменение *a*-постоянных кристаллической решетки последовательно растущих слоев. Было обнаружено, что в случае роста на 2D-слое AlN сверхтонких (с толщиной  $d = 3$  нм) слоев GaN релаксация упругих напряжений происходит лишь в случае 3D-морфологии последних, а в случае 2D-морфологии их рост является псевдоморфным [25]. Из данных ПЭМ и РД было установлено, что наибольший фильтрующий эффект обеспечивают 3D-вставки GaN. На рис. 8 приводятся ПЭМ-изображения слоев AlN, которые демонстрируют различные варианты поведения ПД во время пересечения ими вставок 3D-GaN ( $d = 3.5$  нм). Во-первых, для ПД, пересекающих вставку, было обнаружено отклонение на некоторый угол  $\alpha$  относительно первоначального прямолинейного направления распространения (рис. 8, *a*). Данный эффект соответствует теории, изложенной в [26], согласно которой отклонение ПД является эффективным механизмом релаксации упругих сжимающих напряжений в слоях (Al, Ga)N. Важно, что направление распространения ПД в слоях после ее отклонения сохраняется. В результате этих отклонений возрастает вероятность взаимодействия ПД, что снижает их концентрации за счет протекания показанных на рис. 8 *б*, *в*, реакций слияния и аннигиляции ПД с отношением между их векторами Бюргерса ПД ( $\mathbf{b}_i$ ,  $i = 1, 2, 3$ ),  $\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 = \mathbf{b}_3$  при  $\mathbf{b}_1 \neq |\mathbf{b}_2|$  и  $\mathbf{b}_1 + (-\mathbf{b}_2) = 0$  при  $\mathbf{b}_1 = |-\mathbf{b}_2|$  соответственно. Кроме того, на рис. 8, *г* показана так называемая блокировка ПД, которая может быть объяснена  $90^\circ$ -м изменением направления ее распространения ( $\alpha = 90^\circ$ ) в результате взаимодействия между ней и одной из многочисленных дислокаций несоответствия, лежащих в базовой плоскости на интерфейсной границе (3D-GaN)/(2D-AlN).

В результате введения шести 3D-GaN-вставок толщиной  $d = 3.5$  нм в 2D-буферные слои AlN толщиной 2 мкм удалось существенно снизить концентрации всех типов ПД (рис. 9). Согласно данным РД анализа концентрации ПД *a*-типа (для которых  $\mathbf{b} = \mathbf{a}$  и  $\mathbf{b} = \mathbf{a} + \mathbf{c}$ , где  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{c}$  – постоянные решетки AlN в латеральном и ростовом направлениях соответственно) и *c*-типа ( $\mathbf{b} = \mathbf{c}$  и  $\mathbf{b} = \mathbf{a} + \mathbf{c}$ ) снижаются в этом случае до уровней  $\sim 1.5 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$  и  $\sim 3 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$  соответственно.

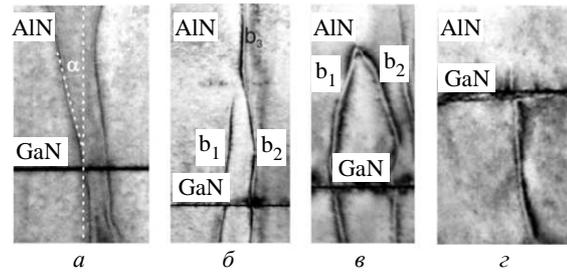


Рис. 8

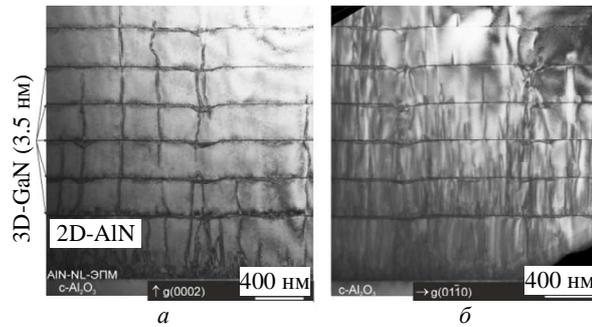


Рис. 9

Недавно авторами статьи была обнаружена генерация упругих растягивающих напряжений во время возобновления роста 2D-слоев AlN на релаксированных 3D-слоях GaN, что при недостаточном контроле упругих напряжений может приводить к растрескиванию (cracking) растущих гетероструктур. Для *in situ* контроля упругих напряжений в настоящее время авторами используется лазерная система измерения кривизны подложки (рис. 3).

#### Развитие поляризационного метода *p*-легирования слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ( $x > 0.3$ )

Серьезнейшей проблемой создания фото- и светодиодных УФ-структур является обеспечение *p*-легирования слоев AlGa<sub>x</sub>N, в которых энергия ионизации наиболее подходящей акцепторной примеси Mg возрастает от 180 мэВ в GaN до 470 мэВ в AlN [27]. Для решения этой проблемы было предложено использовать не только стандартную тепловую ионизацию примесных атомов, но и их ионизацию внутренними электрическими полями, возникающими в гексагональных полупроводниковых соединениях AlGa<sub>x</sub>N в результате спонтанной и пьезоэлектрической поляризации. В настоящее время используется несколько способов введения этих полей. Во-первых, с этой целью могут использоваться короткопериодные легированные сверхрешетки  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$  ( $x > y$ ), в которых атомы Mg ионизируются в слое  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  и дырки аккумулируются в слое  $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$  [28]. При таком дизайне

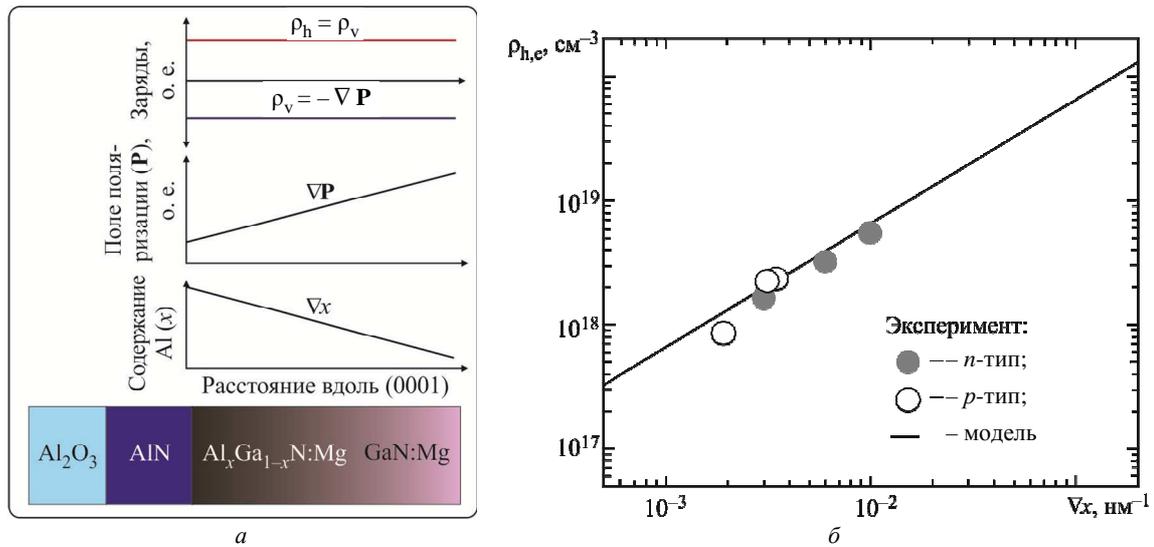


Рис. 10

обеспечивается достаточный вертикальный и латеральный транспорт дырок в *p*-эмиттере. Другим способом введения полей является так называемое поляризационное легирование, в котором с этой целью используются слои  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  с градиентным (линейным) изменением содержания Al ( $\nabla x$ ), что приводит к генерации в них объемного поляризационного заряда ( $\rho_v$ ) [29], [30]. Знак и величина этого заряда определяются полярностью, направлением и градиентом вектора поляризации  $\rho_v = -\nabla P \sim \nabla x$ , что иллюстрирует рис. 10. Важно, что нейтрализация поляризационного заряда в слоях происходит за счет свободных носителей противоположного знака. Следовательно, в случае отрицательного градиента содержания Al в направлении роста (0001) Ga-полярного слоя AlGaN знак объемного заряда будет отрицательным, что будет приводить к генерации в этом слое дырок.

Для получения слоев *p*-типа проводимости слоев  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $x > 0.3$ ) авторами использовался метод поляризационного легирования совместно с акцепторным легированием Mg. С-V-измерения

концентраций носителей в тестовых слоях  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N:Mg}$  ( $x = 0.8 \dots 0.6$ ) толщиной  $\sim 50$  нм подтвердили возможность получения концентрации дырок до  $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$  при их концентрации в отсутствие поля на уровне  $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Однако сведения по практическому использованию данного метода легирования в реальных приборных структурах очень скудны, и поэтому была поставлена задача развития этого метода для применения в производстве таких приборов, как фотокатоды и *p-i-n*-фотодиоды.

**ТЕ/ТМ-переключение поляризации выходного излучения в слоях AlGaN**

Существенной проблемой для слоев гексагональных соединений AlGaN по мере возрастания в слоях содержания Al является снижение интенсивности УФ-излучения, выходящего вдоль оси *c* в обоих направлениях [31]. Причиной этого служит перестройка структуры подзон валентной зоны этого соединения – если в GaN верхнее положение занимает подзона тяжелых дырок (HH), то в AlN это положение занимает подзона дырок, отщепленных кристаллическим полем (SH), как показано на рис. 11. Важно, что в результате этой

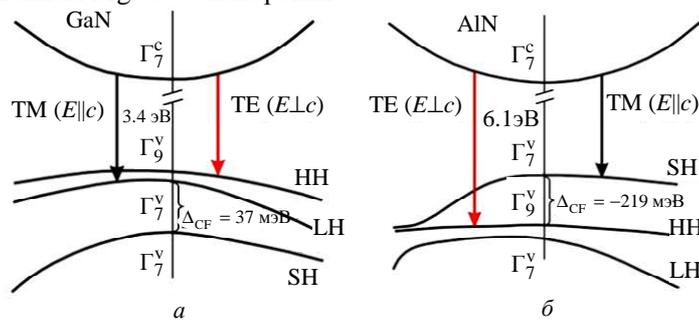


Рис. 11

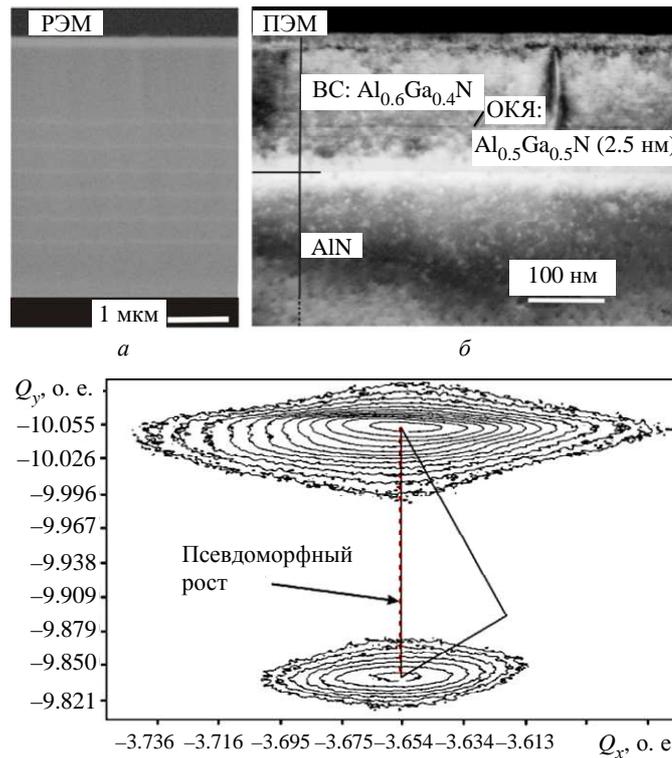


Рис. 12

перестройки происходит переход от ТЕ- к ТМ-поляризации выходного излучения (с ортогональной и параллельной ориентацией вектора электрического поля относительно оси  $c$  соответственно), которые характеризуются различными диаграммами направленности – изотропной для ТЕ-поляризации и нежелательной, резко анизотропной вдоль оси  $c$  в случае ТМ-поляризации. Для подавления перестройки структуры валентных подзон в слоях AlGa<sub>*x*</sub>N в теоретической работе [32] было предложено вводить в слои упругие сжимающие напряжения.

Согласно этим расчетам для слоя Al<sub>*x*</sub>Ga<sub>1-*x*</sub>N с  $x \sim 0.5$  (т. е. излучающем на длине волны  $\lambda \sim 280$  нм) подавление перестройки достигается при введении сжимающей деформации на уровне  $\varepsilon = -0.002$ , а для слоя с большим содержанием Al  $x \sim 0.6$  ( $\lambda = 260$  нм) необходимая деформация составляет  $\varepsilon = -0.006$ . Из этих оценок следует, что псевдоморфный рост Al<sub>*x*</sub>Ga<sub>1-*x*</sub>N ( $x \sim 0.5$ ) слоя на буфере AlN (т. е. с деформацией  $\varepsilon \sim -0.012$ ) должен приводить к ТЕ-поляризации выходного излучения.

На рис. 12, а, б показаны РЭМ- и ПЭМ-изображения выращенной гетероструктуры с одиночной квантовой ямой (ОКЯ) Al<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>N (2.5 нм)/Al<sub>0.6</sub>Ga<sub>0.4</sub>N (100 нм), а на рис. 12, в приводятся результаты картографирования в пространстве обратной решетки асим-

метричного рефлекса РД ( $\bar{1}\bar{1}24$ ) для этой гетероструктуры, который демонстрирует псевдоморфный характер ее роста. Можно предположить, что этот характер роста слоев толщиной  $\sim 100$  нм вызван кинетическими ограничениями релаксации напряжения из-за относительно низких температур ПА МПЭ ( $t_s \sim 700$  °C) и 2D-моды роста.

**Оптимизация дизайна квантовых ям Al<sub>*x*</sub>Ga<sub>1-*x*</sub>N/Al<sub>*y*</sub>Ga<sub>1-*y*</sub>N и развитие метода их формирования с помощью субмонослойной дискретной эпитаксии**

Повышение квантового выхода УФ-излучения из светоизлучающих AlGa<sub>*x*</sub>N-гетероструктур, как правило, обеспечивается за счет введения в активные области локализирующего потенциала, ограничивающего подвижность неравновесных носителей заряда (или экситонов) к центрам безызлучательной рекомбинации (прежде всего к ПД). Как правило, для создания локализирующего потенциала используются КЯ Al<sub>*x*</sub>Ga<sub>1-*x*</sub>N/Al<sub>*y*</sub>Ga<sub>1-*y*</sub>N ( $x < y$ ) с толщиной  $d_{QW} = 1 \dots 3$  нм.

Существенной особенностью AlGa<sub>*x*</sub>N-гетероструктур со структурой вюрцита является наличие в них внутренних поляризационных полей, источником которых служит спонтанная поляризация в слоях с пространственной группой симметрии  $C_{6v}^4$  и пьезоэлектрический эффект в

упругонапряженных гетероструктурах. Теоретически и экспериментально показано, что значение этих полей может превышать  $\sim 1$  МВ/см, что достаточно для существенной модификации зонных диаграмм КЯ. В результате наблюдается изменение (уменьшение) энергии излучательного перехода и пространственное разделение носителей в КЯ, которое снижает эффективность излучательной рекомбинации вследствие уменьшения интеграла перекрытия волновых функций электронов и дырок. Для подавления этих эффектов необходимо уменьшать толщину КЯ.

С другой стороны, для повышения квантовой эффективности гетероструктур с КЯ необходимо обеспечить в них максимальные энергии локализации носителей заряда и максимальные энергии связи экситона. Таким образом, для успешной реализации светоизлучающих структур необходимо проведение теоретической и технологической оптимизаций конструкции КЯ  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$  и параметров их роста с помощью ПА МПЭ, которые описываются далее.

Расчеты зонной структуры и экситонных характеристик различных КЯ  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$  ( $x = 0.3 \dots 0.5$ ,  $y = 0.6 \dots 0.8$ ) проводились в рамках 6-зонной  $k \cdot p$ -модели с учетом упругих напряжений в КЯ и в приближении полной релаксации напряжений в барьере [33], [34]. Потенциальный профиль КЯ аппроксимировался в модели однородного электрического поля (разнонаправленного в КЯ и барьерах) с учетом пьезоэлектрической и спонтанной поляризации. Одночастичные огибающие волновые функции и уровни энергии основных состояний электронов и тяжелых дырок определялись методом матриц переноса. Результаты этих расчетов приводятся на рис. 13. Их анализ обнаруживает, что энергия активации электронов ( $E_{ea}$ ) (рис. 13, а) весьма существенна ( $\gg k_B T$  при комнатной температуре) для всех конфигураций КЯ, в то время как энергия активации дырок ( $E_{ha}$ ) (рис. 13, б) значительно меньше и, более того, может быть отрицательной, что отражает инверсию положений уровня тяжелой дырки в КЯ и вершины валентной зоны дырок, отщепленной кристаллическим полем, в барьерном слое.

В условиях малости энергии активации одного из типов носителей критическим параметром, определяющим эффективность термического выброса носителей из КЯ, является энергия связи

экситона. Параметры экситонов в КЯ рассчитывались вариационно в приближении независимых экситонов с использованием двухпараметрической пробной функции [35]. Результаты этих расчетов приводятся на рис. 14, из которого следует, что энергия связи экситонов достигает максимальных значений (48 мэВ) в предельно узких КЯ ( $d_{QW} < 1.5$  нм). Таким образом, из рис. 13 и 14, а следует, что максимальная квантовая эффективность в КЯ достигается при содержании Al в КЯ  $x = 0.3 \dots 0.4$  и ее толщине  $d_{QW} = 1.0 \dots 1.5$  нм [36]. На рис. 14, б приводится рассчитанная энергия экситонов в зависимости от ширины КЯ, которая позволяет сделать вывод о возможности реализации с помощью таких КЯ светоизлучающих приборов с длиной волны менее 300 нм.

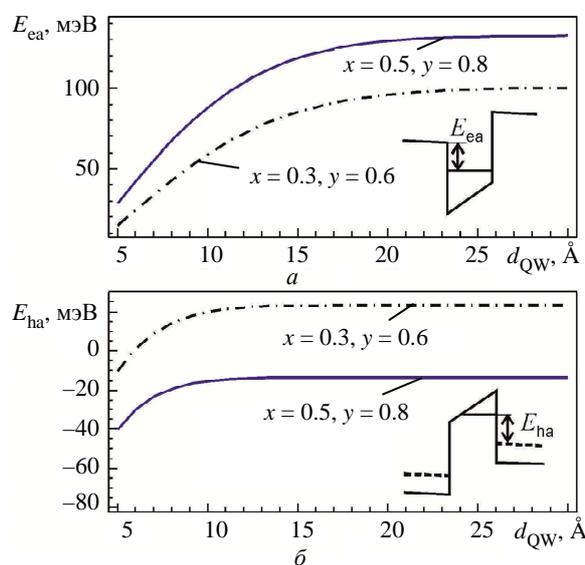


Рис. 13

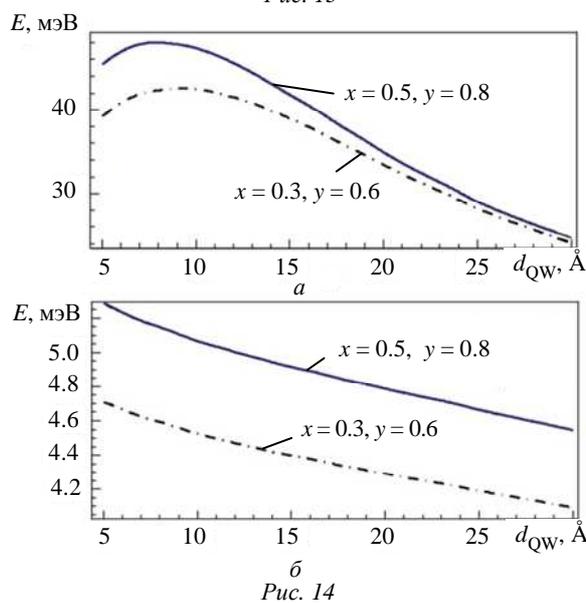


Рис. 14

Для формирования КЯ  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$  с прецизионно регулируемой толщиной и содержанием Al авторами было предложено использовать субмонослойную дискретную эпитаксию (СДЭ), в которой яма выращивается как номинальная сверхрешетка  $\{\text{GaN}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}\}_n$  с использованием  $n$ -программируемых кратковременных перекрытий потока Al [37]. Данный метод иллюстрируется рис. 15, на котором приводятся временные диаграммы работы всех источников и температуры подложки во время формирования одиночной КЯ (рис. 15, а), ее номинальная схема (рис. 15, б) и ПЭМ-изображение КЯ  $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}(d_{\text{QW}} = 2.5 \text{ нм})/\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}$ , полученное с помощью высокоуглового кольцевого темнопольного сканирующего ПЭМ (HAADF STEM) (рис.15, в). К достоинствам СДЭ следует отнести неизменность всех температурных параметров роста и потока

плазменно-активированного азота, а также и возможность прецизионного задания среднего (номинального) содержания Al в КЯ с помощью формулы  $x = \frac{t_0}{t_0 + t_c} y$  где  $t_0$  – длительность роста  $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$  в КЯ;  $t_c$  – длительность роста GaN в КЯ (рис. 15, а) [38]. На рис. 15, в наблюдается несколько горизонтальных светлых штрихов (т. е. соответствующих повышенному содержанию Ga) с толщиной примерно 1 МС, число и пространственное расположение которых соответствует числу перекрытий потока Al при росте КЯ [39]. Штриховая структура этих КЯ, по-видимому, объясняется номинальной субмонослойной толщиной GaN-вставок в КЯ.

Таким образом, можно утверждать, что варьирование временных параметров управления потоками в методе СДЭ позволяет формировать КЯ

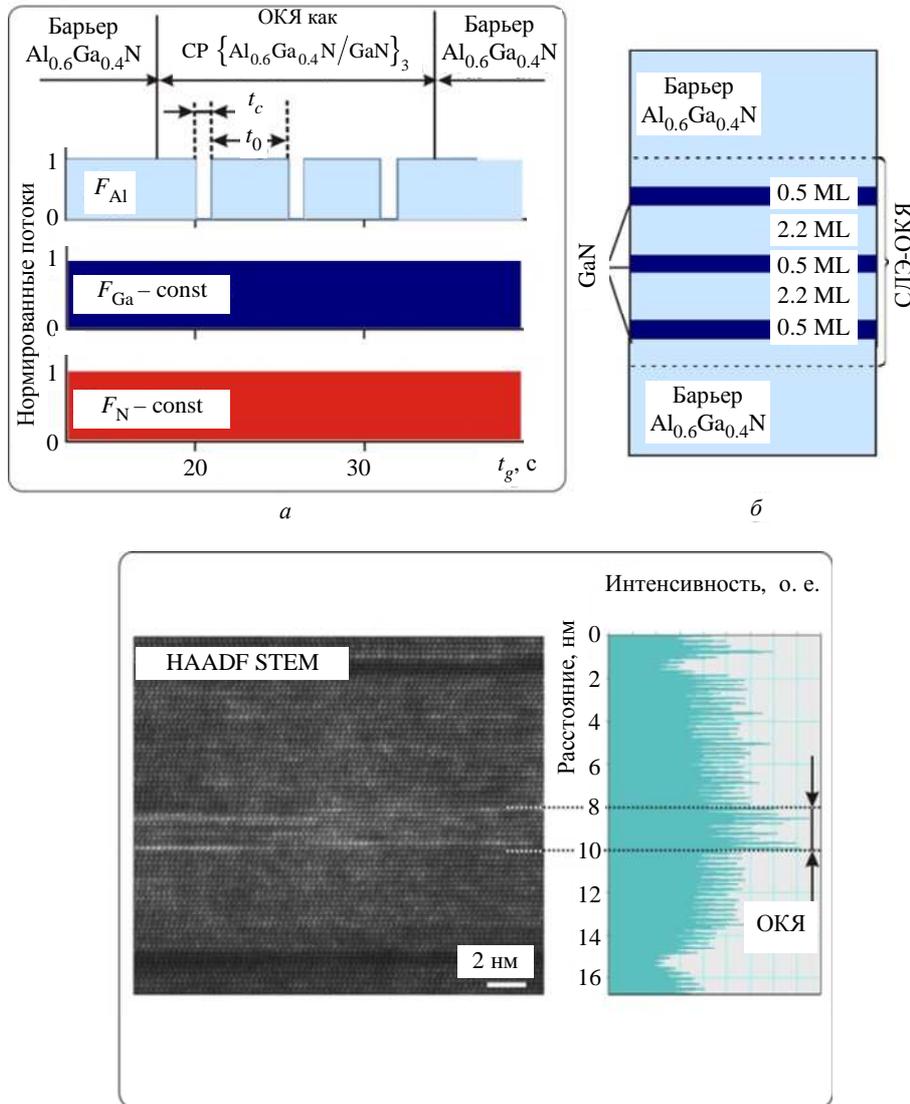


Рис. 15

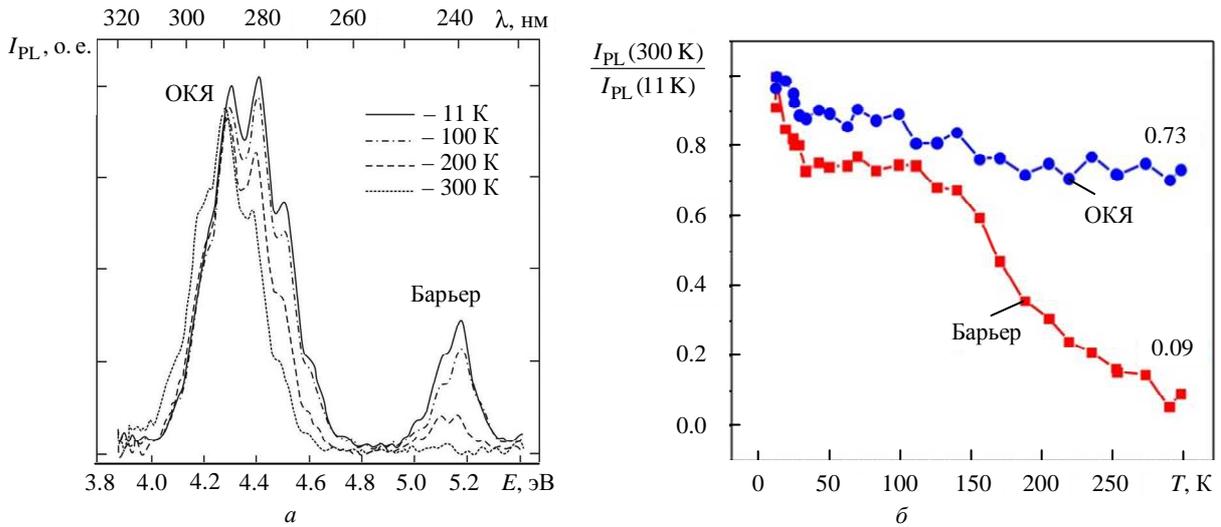


Рис. 16

$Al_xGa_{1-x}N/Al_yGa_{1-y}N$  с предельно резким неоднородным распределением атомов Ga с характерными толщинами и латеральными размерами Ga-обогащенных областей  $\sim 1$  МС и несколько десятков нанометров соответственно. Эти особенности внутренней структуры таких КЯ позволяют предположить достаточно высокую квантовую эффективность из-за сильной локализации носителей в ямах. Данное предположение подтверждается измерениями спектров фотолуминесценции (ФЛ) для КЯ  $Al_{0.4}Ga_{0.6}N$  ( $d_{QW} = 1.5$  нм)/ $Al_{0.7}Ga_{0.3}N$  при различных температурах (рис. 16, а), из которых следует, что обычно используемое для оценки квантовой эффективности значение отношения интенсивностей ФЛ из этой КЯ, измеренных при комнатной температуре ( $I_{PL}(300\text{ K})$ ) и 11 К ( $I_{PL}(11\text{ K})$ ), составляет 0.73 (рис. 16, б). Отметим, что подобные значения этого отношения наблюдаются для КЯ  $In_xGa_{1-x}N/GaN$  ( $x < 0.2$ ) в высокоэффективных светодиодах видимого диапазона [40].

**Развитие фотоприемных и светоизлучающих УФ-приборов на основе соединений (Al, Ga)N**

**Солнечно-слепые УФ-фотоприемники.** Развитие технологии ПА МПЭ для роста нелегированных и легированных атомами Si и Mg слоев AlGaN, соответственно, с *n*- и *p*-типом проводимости позволили продемонстрировать несколько типов УФ-фотодетекторов для солнечно слепого диапазона. Совместно с НПО «Геофизика-НВ» были разработаны УФ-фотокагоды с отрицательным электронным средством на основе  $p-Al_xGa_{1-x}N:Mg/AlN/c-Al_2O_3$  ( $x = 0.4 \dots 0.6$ ), схема которых приводится на рис. 17, а [41]. На рис. 17, б приводится зонная диаграмма верхней (*p*-легированной) части гетероструктуры, в которой происходит возбуждение электронно-дырочных пар в результате поглощения УФ-излучения, поступающего через прозрачную подложку *c*- $Al_2O_3$ .

Отрицательный потенциал поверхности, приобретаемый ею после Cs/O<sub>2</sub>-активировки в сверхвысоком вакууме, обеспечивает эмиссию элек-

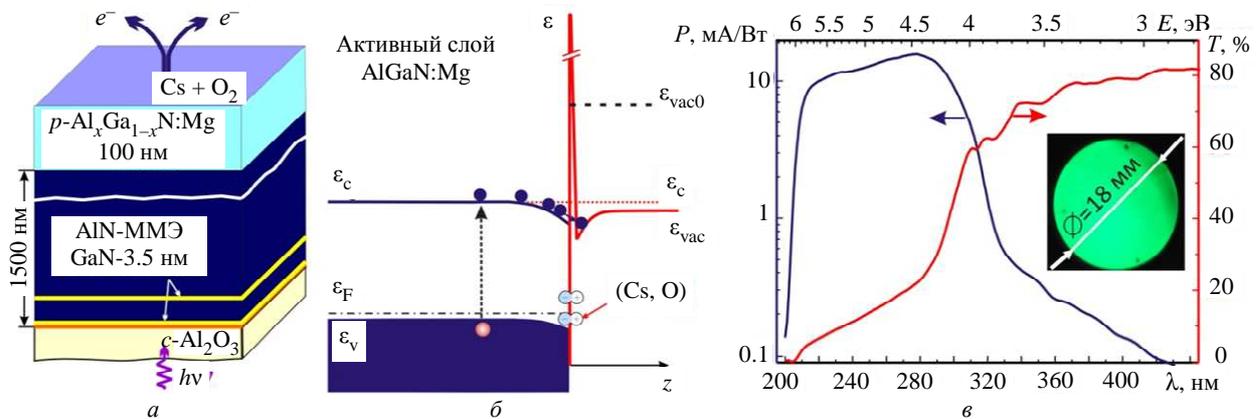


Рис. 17

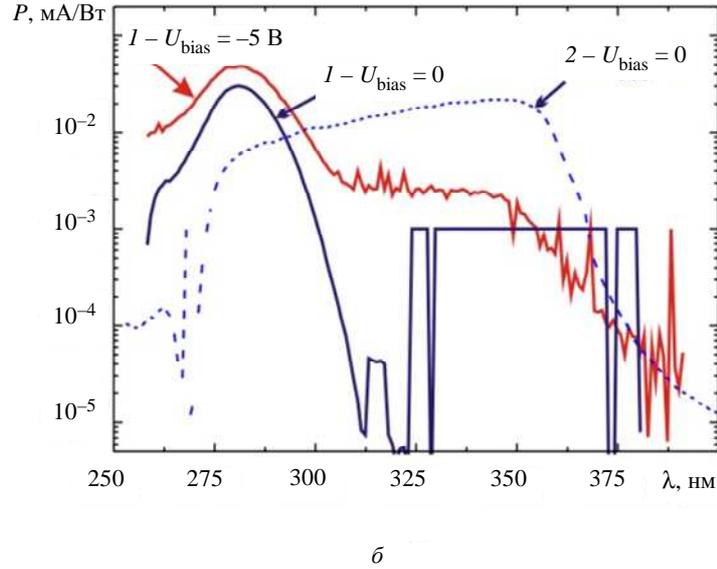
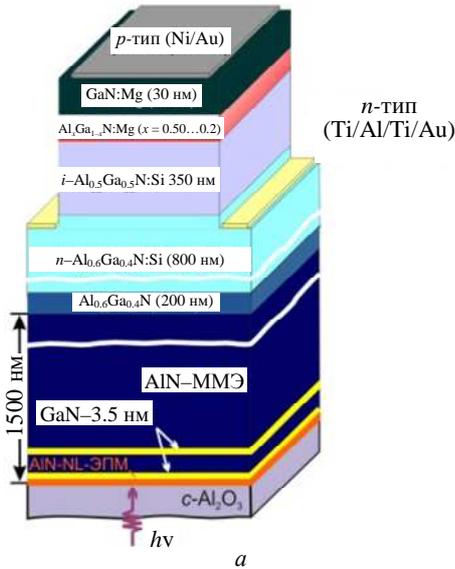


Рис. 18

тронов при фотовозбуждении структуры через подложку. Форма кривых спектральной чувствительности изготовленных фотокатодов, одна из которых приводится на рис. 17, в, свидетельствует о том, что они действительно обладают отрицательным сродством электрона. Отметим, что для фотокатода с молярной долей Al в активном слое 40 % максимум чувствительности 16 мА/Вт наблюдается на длине волны  $\lambda = 280$  нм, которая примерно соответствует ширине запрещенной зоны этого соединения (на рис. 17, в приводится также спектр поглощения структуры). Этот прибор демонстрировал относительно однородное распределение интенсивности выходного свечения по поверхности фотокатода с диаметром 18 мм. Стабильность параметров УФ-фотокатода 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 плотностью потока излучения  $5 \cdot 10^{-5}$  Вт/м<sup>2</sup>. В течение 5000 ч падение чувствительности фотокатода не превысило 10 %.

Дополнительно авторами был разработан другой тип фотоприемника – солнечно-слепой *p-i-n*-фотодиод, схема конструкции которого приведена на рис. 18, а [42]. Особенностью этого фотодиода было использование поляризационного легирования *p*-эмиттерного слоя  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  с линейно изменяющимся содержанием Al ( $x = 0.5...0.2$ ) при градиенте не ниже  $-0.005 \text{ нм}^{-1}$  в направлении роста (0001). Отметим также, что для изготовления диодных структур в кооперации с НИУ «Московский институт электронной техники»

были разработаны постростовые технологии реактивного ионно-плазменного травления в  $\text{CCl}_4$ -среде для создания мезоструктур, а также осаждения и высокотемпературного вжигания омических контактов Ti/Al/Ti/Al и Ni/Au к слоям *n*-AlGa<sub>0.5</sub>N:Si и *p*-Ga<sub>0.5</sub>N:Mg соответственно.

Измерения обратной ветви вольт-амперных характеристик *p-i-n*-фотодиода продемонстрировали относительно небольшую плотность темнового тока  $4 \cdot 10^{-8} \text{ А/см}^2$  при обратном смещении  $-5$  В. При тыльном (со стороны подложки) освещении диода УФ-излучением с длиной волны  $\lambda = 283$  нм наблюдался фототок на уровне  $\sim 10^{-6} \text{ А/см}^2$ . Рис. 18, б демонстрирует спектральные зависимости fotocувствительности *p-i-n*-фотодиода (*I*) при нулевом и обратном смещениях  $-5$  В. Одиночные пики свидетельствуют об образовании объемного заряда в *i*-слое – активной области *p-n*-перехода. Максимальные значения fotocувствительности 35(48) мА/Вт наблюдались на длине волны  $\lambda = 281$  нм при нулевом (обратном  $-5$  В) смещении.

Для сравнения на этом же рисунке приводится спектр fotocувствительности другого фотодиода (2), *p*-эмиттер которого был выращен с меньшим значением модуля градиента состава ( $-0.003 \text{ нм}^{-1}$ ) по сравнению с описанным ранее фотодиодом. Наблюдаемая для этого диода длинноволновая граница fotocувствительности соответствовала ширине запрещенной зоны GaN ( $\lambda = 360$  нм), что говорит о недостаточной дырочной концентрации в AlGa<sub>0.5</sub>N:Mg-слое и образовании барьера Шотки на контакте *p*-Ga<sub>0.5</sub>N:Mg/Ni/Au.

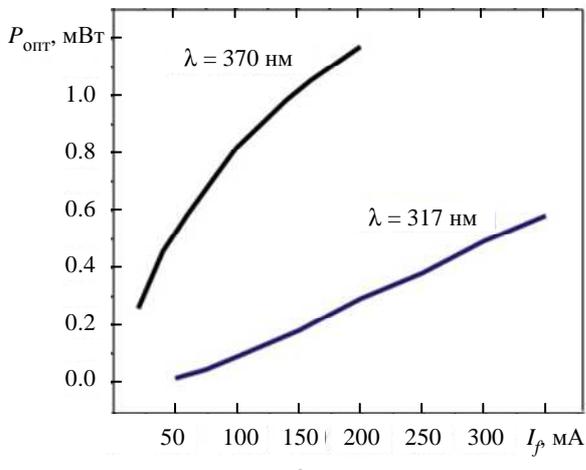
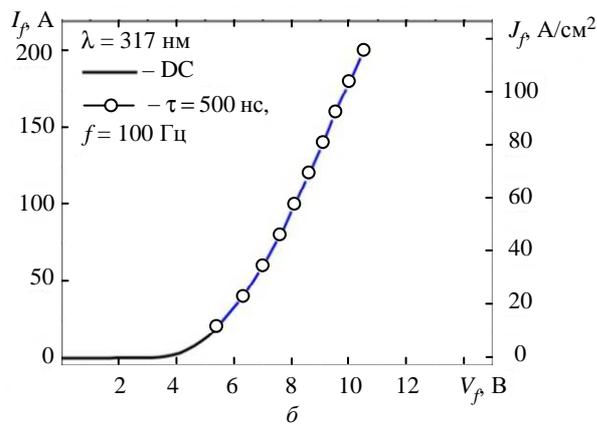
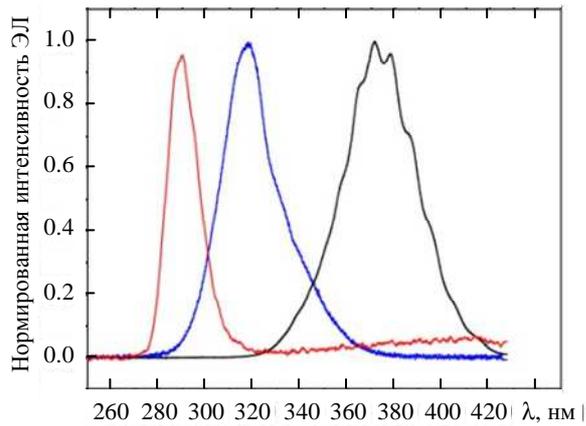


Рис. 19

**Источники спонтанного УФ-излучения.** С помощью разработанных ростовых и постростовых технологий были изготовлены УФ-светодиодные гетероструктуры, которые при измерениях на пластине продемонстрировали электролюминесценцию (ЭЛ) в диапазоне длин волн  $\lambda = 290...370$  нм в зависимости от содержания Al в AlGa<sub>N</sub> активных областях структур ( $x = 0.15...0.5$  соответственно), как показано на рис. 19, а [38]. Отметим, что самую коротковолновую электролюминесценцию проде-

монстрировала *p-i-n*-диодная структура с активным слоем Al<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>N толщиной 350 нм, большое сопротивление которой не позволило достичь высоких выходных мощностей. Более низкие сопротивления диодных структур с активной областью в виде трех КЯ Al<sub>0.4</sub>Ga<sub>0.6</sub>N (3 нм)/Al<sub>0.66</sub>Ga<sub>0.34</sub>N (7 нм) и *p*-эмиттером Al<sub>0.48</sub>Ga<sub>0.62</sub>N:Mg (200 нм)/Ga<sub>N</sub>:Mg, а также светодиод с активной областью объемного слоя Al<sub>0.15</sub>Ga<sub>0.85</sub>N:Mg толщиной 150 нм позволили улучшить как вольт-амперные характеристики диодов (рис. 19, б), так и уровни импульсной выходной оптической мощности до уровней 0.5...1.2 мВт (рис. 19, в). Эти результаты свидетельствуют о необходимости дальнейших работ по повышению уровня *p*-легирования в УФ-светодиодных структурах.

Существенно более высокие уровни выходной УФ-оптической мощности были получены в источниках спонтанного УФ-излучения с электроно-лучевой накачкой, которые разрабатывались в сотрудничестве с Физическим институтом им. П. Н. Лебедева РАН и Пекинским университетом [43], [44]. На рис. 20, а приводится схема структуры, состоявшей из 40 КЯ Al<sub>0.6</sub>Ga<sub>0.4</sub>N ( $d_{QW} = 2.2$  нм)/Al<sub>0.8</sub>Ga<sub>0.2</sub>N (38 нм), которые были сформированы с помощью описанного ранее метода СДЭ.

На рис. 20, б приводится спектр катодолуминесценции данной структуры с одиночным пиком при  $\lambda = 285$  нм, а на рис. 20, в – линейные зависимости от тока электронного пучка значений ее выходной оптической мощности, которые в непрерывном режиме достигали  $cw-P_{opt} \sim 27$  мВт (при энергии электронного пучка  $E_e = 15$  кэВ и токе  $I_e = 0.6$  мА), а в импульсно-сканирующем  $p-P_{opt} \sim 110$  мВт ( $E_e = 20$  кэВ,  $I_e = 1.1$  мА) при учете 70 % эффективности фотоприемника. На вставке рис. 20, б демонстрируется интенсивное свечение в видимом диапазоне спектра листа белой бумаги под воздействием генерируемого спонтанного УФ-излучения.

**Источники лазерного УФ-излучения.** Создание УФ-лазерных диодов с длиной волны менее 300 нм до сих пор является нерешенной проблемой и минимальная длина волны лазерного излучения для этих приборов составляет 327 нм [15]. Для возбуждения излучения с меньшими длинами волн используется, как правило, оптическое возбуждение гетероструктур с КЯ Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/Al<sub>y</sub>Ga<sub>1-y</sub>N/AlN,

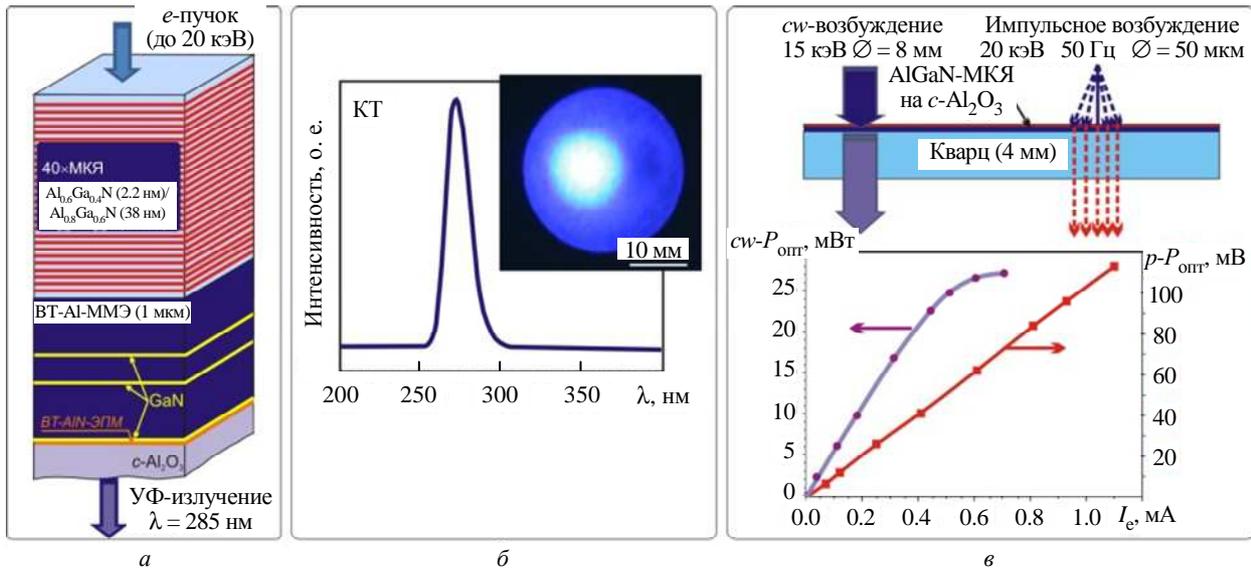


Рис. 20

выращенных либо на различных подложках, включая  $s\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $4\text{H-SiC}$ , либо на объемных подложках  $\text{AlN}$  и  $\text{GaN}$ . Отметим, что, хотя в последнем случае лазерные структуры демонстрируют минимальные пороговые плотности мощности вплоть до  $40 \text{ кВт/см}^2$ , и в случае  $s$ -сапфировых подложек удается достичь сопоставимых значений этого параметра ( $60 \text{ кВт/см}^2$  в [45]).

На рис. 21, *a* приводится схема типичной лазерной структуры с одиночной КЯ, выращенной на подложке  $s$ -сапфира [46], [47]. Исследования характеристик лазерного и стимулированного излучений из нее проводились в Институте физики им. Б. П. Степанова НАН Беларуси. В структурах с различным дизайном измерялись интенсивности краевой (т. е. выводившейся перпендикулярно сколу структуры) ФЛ, возбуждавшейся излучением 4-й или 5-й гармоники Nd-YAG-лазера ( $\lambda_{\text{exc}} = 266$  или  $213 \text{ нм}$  соответственно) с максимальной мощностью до  $\geq 1 \text{ МВт/см}^2$ .

В результате в наиболее качественных структурах была обнаружена не только относительно высокая интенсивность ФЛ ( $I_{\text{PL}}$ ), но и ее нелинейная зависимость от мощности накачки ( $P_{\text{exc}}$ ), как показано на рис. 21, *б*. Кроме того, при возрастании мощности наблюдалось резкое сужение полуширины пика ФЛ, что позволяет говорить о превышении порога стимулированного излучения для этой структуры. Подобные зависимости спектров ФЛ от плотности мощности накачки наблюдались для серии структур с различным содержанием Al в барьерных слоях и КЯ. На рис. 21, *в*

приводятся нормированные спектры ФЛ в диапазоне длин волн от 258 до 290 нм образцов этой серии, измерявшиеся при плотностях мощности возбуждения выше пороговых значений наблюдения лазерного или стимулированного излучений ( $P_{\text{th}}$ ), которые изменялись от 480 до  $150 \text{ кВт/см}^2$ . На вставке этого рисунка демонстрируется преимущественная ТЕ-поляризация выходного излучения с  $\lambda = 258 \text{ нм}$ , которая может быть объяснена достаточно сильными упругими сжимающими напряжениями в активной области этих структур, псевдоморфно выращенных на буферном AlN-слое (рис. 12, *в*).

В статье сделан обзор основных результатов по развитию технологии ПА МПЭ бинарных и тройных слоев в системе широкозонных соединений (Al, Ga)N во всем диапазоне изменения их состава на подложках  $s\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Разработаны методы управления морфологией растущих слоев от наклончатой (3D) до атомарно-гладкой (2D) в условиях относительно низкотемпературной ПА МПЭ  $680 < t_s < 800 \text{ }^\circ\text{C}$  за счет изменения стехиометрических условий роста, определяемых для каждой температуры роста отношением потоков  $F_{\text{III}}/F_{\text{N}}$ . Развита импульсные методы роста 2D-слоев в металл-обогащенных условиях ( $F_{\text{III}}/F_{\text{N}} > 1$ ), включая ММЭ для роста бинарных слоев (AlN, GaN) и ЭКО, применение которых позволило решить проблему образования металлических микрокапель на поверхности слоев. Продемонстрированы преимущества высоко-

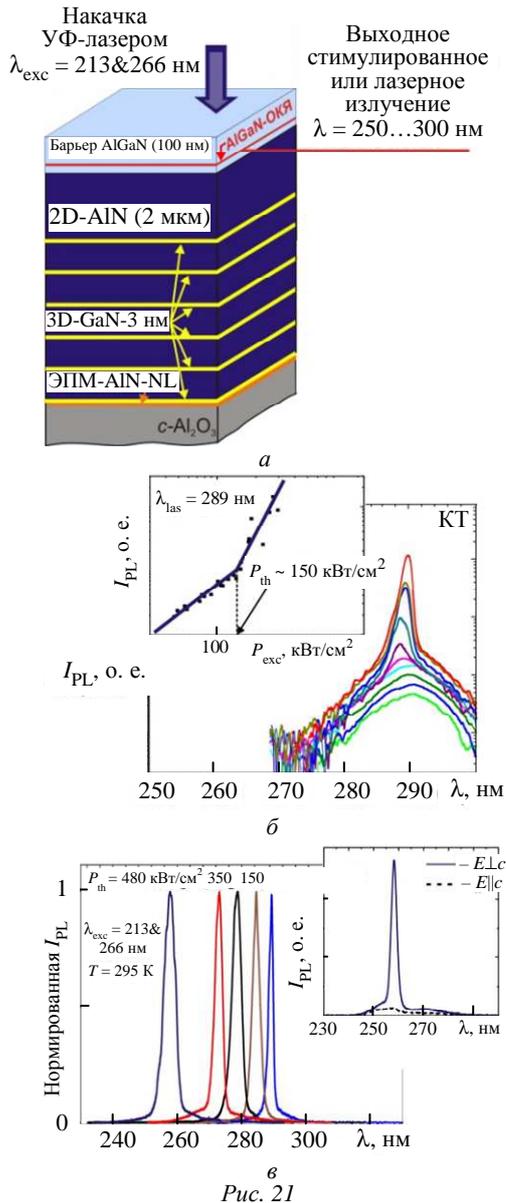


Рис. 21

температурной ( $t_s = 780^\circ\text{C}$ ) эпитаксии с повышенной подвижностью адатомов для роста зародышевых слоев AlN с крупным размером зерна ( $\geq 100$  нм), что обеспечивает минимальные скорости генерации прорастающих дислокаций. Развита метод фильтрации винтовых и краевых прорастающих ПД, соответственно, до уровней дислокаций  $\sim 10^8$  и  $10^9$  см $^{-2}$  за счет вставки в растущий буферный слой AlN нескольких (до шести) ультра тонких 3D-GaN-слоев толщиной 3 нм. Обнаружена возможность псевдоморфного роста слоев AlGaIn толщиной несколько десятков нанометров на буферных слоях AlN в низкотемпературных ( $t_s \sim 700^\circ\text{C}$ ) условиях ПА МПЭ. Рассчитан оптимальный дизайн КЯ  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$  с толщиной ям  $d_{\text{QW}} = 1 \dots 1.5$  нм и разницей  $y - x \sim 0.3$ , необходимый для получения максимальных зна-

чений энергии локализации носителей и энергии связи экситонов, обеспечивающих максимальную квантовую эффективность до 0.73 этих гетероструктур с КЯ. Разработан новый метод их формирования с помощью субмонослойной дискретной эпитаксии, позволяющей прецизионно на атомарном уровне задавать состав и толщины КЯ. Развита технологии получения  $n$ - и  $p$ -легирования слоев  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  с помощью легирования Si и Mg соответственно, в том числе и с использованием в последнем случае так называемого поляризационного легирования  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $x > 0.3$ ) слоев с высоким градиентом изменения состава ( $>0.005$  нм $^{-1}$ ) в направлении роста (0001). Разработаны основные постростовые технологии получения мезоструктур и омических  $n$ - и  $p$ -контактов в диодных структурах.

В результате продемонстрированы различные типы солнечно-слепых УФ-фотоприемников (с длинноволновой границей чувствительности  $< 300$  нм), включая фотокатоды диаметром 18 мм с отрицательным электронным средством и  $p$ - $i$ - $n$ -фотодиоды с максимальной чувствительностью на  $\lambda = 280$  нм, равной 16 и 35 мА/Вт соответственно. Получены источники спонтанного УФ-излучения с инжекционной накачкой в диапазоне  $\lambda = 290 \dots 370$  нм с выходной мощностью до  $\sim 1$  мВт и источники с электронно-лучевой накачкой, которые продемонстрировали выходные мощности УФ-излучения с  $\lambda = 285$  нм 27 и 110 мВт в непрерывном и импульсно-сканирующем соответственно. Продемонстрированы оптически накачиваемые источники лазерного и стимулированного УФ-излучений в диапазоне длин волн  $\lambda = 258 \dots 303$  нм с пороговой плотностью мощности от 480 до 150 кВт/см $^2$  ( $\lambda = 289$  нм) соответственно.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о перспективности развития ПА МПЭ для производства и исследований различных приборов оптоэлектроники среднего УФ-диапазона на основе гетероструктур широкозонных соединений в системе материалов (Al, Ga)N.

Авторы благодарят за помощь и участие в проведении исследований Д. В. Нечаева, А. А. Ситникову, Р. В. Золотареву, В. В. Ратникова, В. И. Козловского, Т. В. Шубину, Н. В. Кузнецову, Д. С. Золотухина, С. И. Трошкова, П. Н. Брункова, С. Рувимова, М. А. Яговкину, М. В. Заморянскую, Я. В. Кузнецову, Е. А. Шевченко, А. М. Мизерова, Е. В. Луценко, М. В. Ржеуцкого, Г. П. Яблонского, Л. М. Балясного, В. Е. Землякова, С. Ю. Карпова, П. С. Копьева, Во Monemar, X. Rong и X. Wang.

Исследования выполнялись при поддержке РФФИ (проект № 14-22-00107).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. UV-LED – Technology, Manufacturing and Application Trends. Report February 2015. Yole Development. URL: [http://www.yole.fr/iso\\_upload/News/2015/PR\\_UVLED\\_YOLE\\_Feb2015.pdf](http://www.yole.fr/iso_upload/News/2015/PR_UVLED_YOLE_Feb2015.pdf).
2. Compact, High-Power and Efficient Ultraviolet Laser for Bio/Chem Detection. URL: <http://www.darpa.mil/news-events/2014-03-04>.
3. High power AlGaIn ultraviolet light emitters / M. Shatalov, W. Sun, R. Jain, A. Lunev, X. Hu, A. Dobrinsky, Y. Bilenko, J. Yang, G. A. Garrett, L. E. Rodak, M. Wraback, M. Shur, R. Gaska // *Semicond. Sci. Technol.* 2014. Vol. 29. P. 084007.
4. Recent progress and future prospects of AlGaIn-based high-efficiency deep-ultraviolet light-emitting diodes / H. Hirayama, N. Maeda, S. Fujikawa, S. Toyoda, N. Kamata // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2014. Vol. 53. P. 100209.
5. Kneissl Ed. M., Rass J. III-Nitride Ultraviolet Emitters: Technology and Applications // Springer. 2016. P. 442.
6. Structure of GaN(0001): The laterally contracted Ga bilayer model / J. E. Northrup, J. Neugebauer, R. M. Feenstra, A. R. Smith // *Phys. Rev. B.* 2000. Vol. 61, № 15. P. 9932–9935.
7. Control of GaN surface morphologies using plasma-assisted molecular beam epitaxy / B. Heying, R. Averbeck, L. F. Chen, E. Haus, H. Riechert, J. S. Speck // *J. Appl. Phys.* 2000. Vol. 88, № 4. P. 1855–1860.
8. Способы управления потоком активного азота при росте AlN-нитридов методом молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией / В. Н. Жмерик, А. М. Мизеров, Т. В. Шубина, С. Б. Листошин, С. В. Иванов // *Письма в ЖТФ.* 2007. Т. 33, № 8. С. 36–45.
9. Dislocations in AlN Epilayers Grown on Sapphire Substrate by High-Temperature Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy / M. Imura, K. Nakano, N. Fujimoto, N. Okada, K. Balakrishnan, M. Iwaya, S. Kamiyama, H. Amano, T. Noro, T. Takagi, A. Bandoh // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2007. Vol. 46. P. 1458–1462.
10. Migration enhanced MOCVD (MEMOCVD) buffers for increased carrier lifetime in GaN and AlGaIn epilayers on sapphire and SiC substrate / R. S. Qhalid Fareed, J. P. Zhang, R. Gaska, G. Tamulaitis, J. Mickevicius, R. Aleksiejunas, M. S. Shur, M. A. Khan // *Phys. Stat. Sol. (c)*. 2005. Vol. 2, № 7. P. 2095–2098.
11. Growth of thick AlN epilayers with droplet-free and atomically smooth surface by plasma-assisted molecular beam epitaxy using laser reflectometry monitoring / V. N. Jmerik, A. M. Mizerov, D. V. Nechaev, P. A. Aseev, A. A. Sitnikova, S. I. Troshkov, P. S. Kop'ev, S. V. Ivanov // *J. Crystal Growth.* 2012. Vol. 354. P. 188–192.
12. Pulsed growth techniques in plasma-assisted molecular beam epitaxy of Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>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. // *J. Crystal Growth.* 2015. Vol. 425. P. 9–12.
13. Iliopoulos E., Moustakas T. D. Growth kinetics of AlGaIn films by plasma-assisted molecular-beam epitaxy // *Appl. Phys. Lett.* 2002. Vol. 81, № 2. P. 295–297.
14. Light extraction enhancement of 265 nm deep-ultraviolet light-emitting diodes with over 90 mW output power via an AlN hybrid nanostructure / S. I. Inoue, T. Naoki, T. Kinoshita, T. Obata, H. Yanagi // *Appl. Phys. Lett.* 2015. Vol. 106. P. 131104.
15. Performance Characteristics of UV-C AlGaIn-Based Lasers Grown on Sapphire and Bulk AlN Substrates / M. Martens, F. Mehnke, C. Kuhn, C. Reich, V. Kueller, A. Knauer, C. Netzel, C. Hartmann, J. Wollweber, J. Rass, T. Wernicke, M. Bickermann, M. Weyers, M. Kneissl // *IEEE Photonics Technol. Lett.* 2014. Vol. 26, № 4. P. 342–345.
16. Modeling of threading dislocation reduction in growing GaN layers / S. K. Mathis, A. E. Romanov, L. F. Chen, G. E. Beltz, W. Pompe, J. S. Speck // *J. Crystal Growth.* 2001. Vol. 231. P. 371–390.
17. 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 // *Appl. Phys. Lett.* 2006. Vol. 88. P. 051903.
18. 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, Y. V. Kuznetsova, A. A. Sitnikova, V. V. Ratinikov, S. V. Ivanov // *J. Crystal Growth.* 2013. Vol. 378. P. 319–322.
19. Microstructure of heteroepitaxial GaN revealed by x-ray diffraction / R. Chierchia, T. Böttcher, H. Heinke, S. Einfeldt, S. Figge, D. Hommel // *J. Appl. Phys.* 2003. Vol. 93. P. 8918–8925.
20. Fertig S., Baker S. P. Simulation of dislocations and strength in thin films: A review Ray // *Progress in Materials Science.* 2009. Vol. 54. P. 874–908.
21. Moram M. A., Vickers M. E. X-ray diffraction of III-nitrides // *Rep. Prog. Phys.* 2009. Vol. 72. P. 036502.
22. Pulsed atomic-layer epitaxy of ultrahigh-quality Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N structures for deep ultraviolet emissions below 230 nm / J. P. Zhang, M. Asif Khan, W. H. Sun, H. M. Wang, C. Q. Chen, Q. Fareed, E. Kuokstis, J. W. Yang // *Appl. Phys. Lett.* 2002. Vol. 81. P. 4392–4394.
23. Reduction of threading dislocations in AlGaIn layers grown on AlN/sapphire templates using high-temperature GaN interlayer / H. Jiang, T. Egawa, M. Hao, Y. Liu // *Appl. Phys. Lett.* 2005. Vol. 87. P. 241911.
24. Plasma-assisted molecular beam epitaxy of AlGaIn heterostructures for deep-ultraviolet optically pumped lasers / V. N. Jmerik, E. V. Lutsenko, S. V. Ivanov. // *Phys. Status Solidi A.* 2013. Vol. 210. № 3. P. 439–450.
25. 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 // *ПЖТФ.* 2016. Т. 42, № 8. С. 61–69.

26. Romanov A. E., Speck J. S. Stress relaxation in mismatched layers due to threading dislocation inclination // *Appl. Phys. Lett.* 2003. Vol. 83, № 13. P. 2569–2571.
27. Correlation between optical and electrical properties of Mg-doped AlN epilayers / M. L. Nakarmi, N. Nepal, C. Ugolini, T. M. Altahtamouni, J. Y. Lin, H. X. Jiang // *Appl. Phys. Lett.* 2006. Vol. 89. P. 152120.
28. Growth and characterization of Mg-doped AlGaIn short-period superlattices for deep-UV optoelectronic devices / A. A. Allerman, M. H. Crawford, M. A. Miller, S. R. Lee // *J. Crystal Growth.* 2010. Vol. 312. P. 756–761.
29. 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. 60–64.
30. Khokhlev O. V., Bulashevich K. A., Karpov S. Yu. Polarization doping for III-nitride optoelectronics // *Phys. Status Solidi A.* 2013. Vol. 210, № 7. P. 1369–1376.
31. Unique optical properties of AlGaIn alloys and related ultraviolet emitters / K. B. Nam, J. Li, M. L. Nakarmi, J. Y. Lin, H. X. Jiang // *Appl. Phys. Lett.* 2004. Vol. 84. P. 5264–5266.
32. Effect of strain and barrier composition on the polarization of light emission from AlGaIn/AlN 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.
33. Vurgaftman I., Meyer J. R. Band parameters for nitrogen-containing semiconductor // *J. Appl. Phys.* 2003. Vol. 94. P. 3675–3696.
34. Bir G. I., Pikus G. E. Symmetry and strain-induced effects in semiconductors. New York: Wiley, 1974.
35. Suppression of the quantum-confined Stark effect in  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$  corrugated quantum wells / A. A. Toropov, E. A. Shevchenko, T. V. Shubina, V. N. Jmerik, D. V. Nechaev, M. A. Yagovkina, A. A. Sitnikova, S. V. Ivanov, G. Pozina, J. P. Bergman, B. Monemar // *J. Appl. Phys.* 2013. Vol. 114. P. 124306.
36. AlGaIn-наноструктуры с экстремально высоким внутренним квантовым выходом при 300 К / A. A. Toropov, E. A. Шевченко, Т. В. Шубина, В. Н. Жмерик, Д. В. Нечаев, Г. Позина, С. В. Иванов // *Тр. XX Межд. симп. «Нанофизика и наноэлектроника», Нижний Новгород, 14–18 марта 2016.* С. 752–753.
37. Квантово-размерные гетероструктуры на основе AlGaIn для светодиодов глубокого ультрафиолетового диапазона, полученные методом субмонослойной дискретной молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией азота / В. Н. Жмерик, А. М. Мизеров, Т. В. Шубина, А. В. Сахаров, А. А. Ситникова, П. С. Копьев, С. В. Иванов, Е. В. Луценко, А. В. Данильчик, Н. В. Ржеуцкий, Г. П. Яблонский // *Физика и техника полупроводников.* 2008. Т. 42, № 12. С. 1452–1458.
38. AlGaIn quantum well structures for deep-UV LEDs grown by plasma-assisted MBE using sub-monolayer digital-alloying technique / V. N. Jmerik, T. V. Shubina, A. M. Mizerov, K. G. Belyaev, A. V. Sakharov, M. V. Zamoryanskaya, A. A. Sitnikova, V. Yu. Davydov, P. S. Kop'ev, E. V. Lutsenko, N. V. Rzhetskii, A. V. Danilchik, G. P. Yablonskii, S. V. Ivanov // *J. Crystal Growth.* 2009. Vol. 311. P. 2080–2083.
39. Structural and optical properties of PA MBE AlGaIn quantum well heterostructures grown on  $\text{c-Al}_2\text{O}_3$  by using flux- and temperature-modulated techniques / V. N. Jmerik, D. V. Nechaev, S. Rouvimov, V. V. Ratnikov, P. S. Kop'ev, M. V. Rzhetskii, E. V. Lutsenko, G. P. Yablonskii, M. Aljohenii, A. Aljerwii, A. Alyamani, S. V. Ivanov // *J. Mater. Res.* 2015. Vol. 30. № 19. P. 2871–2880.
40. Origin of defect-insensitive emission probability in In-containing (Al, In, Ga)N alloy semiconductors / S. F. Chichibu, A. Uedono, T. Onuma, B. A. Haskell, A. Chakraborty, T. Koyama, P. T. Fini, S. Keller, S. P. Denbaars, J. S. Speck, U. K. Mishra, S. Nakamura, S. Yamaguchi, S. Kamiyama, H. Amano, I. Akasaki, J. Han, T. Sota // *Nature materials.* 2006. Vol. 5. P. 810–816.
41. Разработка фотокатодов солнечно-слепого диапазона на основе ГЭС нитрида галлия алюминия, изготовленных методом молекулярно-пучковой эпитаксии / Ю. К. Грузевич, Ю. Н. Гордиенко, Л. М. Баянский, О. В. Чистов, П. С. Альков, Д. А. Широков, В. Н. Жмерик, Д. В. Нечаев, С. В. Иванов // *Прикладная физика.* 2015. № 4. С. 75–80.
42. Солнечно-слепые  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $x > 0.45$ )  $p$ - $i$ - $n$  фотодиоды с поляризационно-легированным  $p$ -эмиттером / Н. В. Кузнецова, Д. В. Нечаев, Н. М. Шмидт, С. Ю. Карпов, Н. В. Ржеуцкий, В. Е. Земляков, В. Х. Кайбышев, Д. Ю. Казанцев, С. И. Трошков, В. И. Егоркин, Б. Я. Бер, Е. В. Луценко, С. В. Иванов, В. Н. Жмерик // *ПЖТФ.* 2016. В. 12. С. 57–66.
43. E-beam pumped mid-UV sources based on MBE-grown AlGaIn MQW / S. V. Ivanov, V. N. Jmerik, D. V. Nechaev, V. I. Kozlovsky, M. D. Tiberi // *Phys. Stat. Sol. (a).* 2015. Vol. 212, № 5. P. 1011–1016.
44. E-beam pumped UV emission from GaN submonolayer quantum wells in AlGaIn matrix grown by molecular beam epitaxy / X. Rong, S. V. Ivanov, V. N. Jmerik, V. V. Ratnikov, V. I. Kozlovsky, G. Chen, F. J. Xu, B. Shen, X. Q. Wang // *Proc. 6th Int. Symp. on Growth of III-nitrides, Nov. 8–13, 2015. Hamamatsu, Japan.* P. 436–438.
45. 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, M. Kneissl // *Appl. Phys. Lett.* 2014. Vol. 105. P. 141106.
46. Low-threshold 303 nm lasing in AlGaIn-based multiple-quantum well structures with an asymmetric waveguide grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy on  $\text{c-sapphire}$  / V. N. Jmerik, A. M. Mizerov, A. A. Sitnikova, P. S. Kop'ev, S. V. Ivanov, E. V. Lutsenko, N. P. Tarasuk, N. V. Rzhetskii, G. P. Yablonskii // *Appl. Phys. Lett.* 2010. Vol. 96. P. 141112.
47. Plasma-assisted molecular beam epitaxy of Al(Ga)N layers and quantum well structures for optically pumped mid-UV lasers on  $\text{c-Al}_2\text{O}_3$  / S. V. Ivanov, D. V. Nechaev, A. A. Sitnikova, V. V. Ratnikov, M. A. Yagovkina, N. V. Rzhetskii, E. V. Lutsenko, V. N. Jmerik // *Semicond. Sci. Technol.* 2014. Vol. 29. P. 084008.

V. N. Jmerik, A. A. Toropov, S. V. Ivanov  
*IOFFE Institute (Saint Petersburg)*

## WIDE-GAP ALGAN-BASED HETEROSTRUCTURES FOR PHOTO-AND OPTOELECTRONIC DEVICES OPERATING IN MIDDLE ULTRAVIOLET SPECTRAL REGION

*The paper is devoted to a new segment of the semiconductor photo- and optoelectronic devices operating in the middle ultraviolet (UV) range ( $< 300$  nm), based on the wide-gap (Al, Ga)N compounds. The approaches to solution of key problems of epitaxial growth of AlGaN heterostructures on  $c\text{-Al}_2\text{O}_3$  substrates by using plasma-assisted molecular beam epitaxy have been considered and the main results on elaboration of device heterostructures for UV-photocathodes with negative electron affinity, UV-p-i-n photodiodes, UV-LEDs, electron-beam-pumped high-power sources of spontaneous UV-emission as well as optically-pumped UV lasers have been presented.*

**Wide-bandgap group-III nitride compounds III-N, AlGaN heterostructures, plasma-assisted molecular-beam epitaxy, ultraviolet (UV) photo- and optoelectronics**

---