

На правах рукописи

БОРИСОВ Борис Александрович

**Молекулярно-пучковая эпитаксия нитридов
металлов для светодиодов ультрафиолетового
диапазона**

Специальность 01.04.04 – физическая электроника

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург - 2008

Работа выполнена на кафедре физической электроники ГОУ ВПО Санкт-Петербургский государственный политехнический университет.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор,
Кораблев Вадим Васильевич, (СПбГПУ)

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор
Сидоров Валерий Георгиевич, (СПбГПУ)

кандидат физико-математических наук
Филаретов Алексей Гелиевич
(ОАО «Светлана», ЗАО «Светлана – Рост»)

Ведущая организация: Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе
РАН

Защита состоится 23 октября 2008 года в 18 часов на заседании диссертационного совета Д 212.229.01 при ГОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет» по адресу: 195251, г. Санкт-Петербург,
ул. Политехническая 29, корп.2, ауд.470.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ГОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет».

Автореферат разослан 12 сентября 2008г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
д-р техн. наук, профессор

Коротков А.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. III-нитриды, включающие три двойных соединения семейства AlN, GaN, InN и их сплавы, в настоящее время считаются одними из наиболее перспективных материалов для разработки новых типов оптоэлектронных устройств, работающих в широком диапазоне длин волн от видимой до дальней УФ областей спектра (вплоть до $\lambda=200$ нм), а также мощных СВЧ приборов, способных функционировать в агрессивных средах и при высоких температурах.

Несмотря на достигнутый в последние годы значительный технологический прогресс в разработке и создании эффективных светодиодов и лазерных диодов, излучающих в сине-зеленой и ближней УФ области, эффективность излучения в дальней УФ области спектра ($\lambda < 300$ нм) остается очень низкой. Однако потребность в таких светоизлучающих приборах чрезвычайно высока. К основным областям их применения можно отнести: эффективные источники белого света, устройства оптической записи информации повышенной плотности, приборы для микроанализа состава биологических сред и т. д.

Ключевой проблемой при получении высококачественных пленок III-нитридов является отсутствие подходящих подложек, имеющих соответствующие параметры кристаллической решетки и коэффициент теплового расширения. Начальная стадия роста, на которой происходит «согласование» кристаллических решеток подложки и пленки, в этом случае оказывает решающее влияние на структурные, электрические и оптические свойства получаемых полупроводниковых слоев и гетероструктур.

Другим важным аспектом при создании светоизлучающих приборов является получение слоев AlGaIn n- и p-типа проводимости с высоким уровнем легирования. Однако легирование широкозонных полупроводников обычно представляет собой довольно непростую задачу. Один из путей преодоления этой трудности лежит в использовании короткопериодных сверхрешеток (КПСР). Рост, оптические и электрические свойства КПСР, имеющих AlN в барьере, и возможность их использования в светодиодах в настоящее время остаются практически не изученными.

Повышение эффективности излучения требует использования в активной области светодиода квантово-размерных структур – квантовых ям и точек. Если свойства квантовых ям AlGaIn уже довольно хорошо изучены, то в литературе совершенно отсутствует информация о получении и свойствах квантовых точек AlGaIn.

В настоящее время эпитаксиальные слои III-нитридов получают в основном методами газофазной эпитаксии из металлорганических соединений (МОСГЭ) и молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ). Несомненно, МПЭ является одним из наиболее перспективных методов получения полупроводниковых структур с толщинами слоев, находящимися на атомном уровне. К достоинствам этого метода относятся: возможность получения монокристаллов высокой чистоты (за счет проведения ростового

процесса в сверхвысоком вакууме); возможность выращивания сверхтонких слоев с резкими изменениями состава на границах (за счет относительно низких температур роста, препятствующих взаимной диффузии компонент, и практически мгновенного прерывания молекулярных потоков, поступающих на подложку); прецизионный контроль толщин слоев на атомарном уровне (за счет высокой скорости управления потоками и относительно малых скоростей роста); высокая однородность состава и уровня легирования вдоль поверхности структуры; in-situ диагностика роста при помощи отражательной дифракции быстрых электронов (ОДБЭ) и др.

Таким образом, разработка технологии получения УФ светодиодов на основе III-нитридов методом МПЭ является весьма актуальной.

Цель работы заключается в разработке технологии получения светодиодов (СД), излучающих в ультрафиолетовой области 250-350 нм, на основе III-нитридов методом МПЭ с аммиаком. Для этого необходимо решить следующие **задачи**:

- исследовать эпитаксиальный рост GaN, AlN и AlGa_xN и получить слои высокого кристаллического качества;
- исследовать легирование слоев Al_xGa_{1-x}N магнием и кремнием в широком диапазоне составов x ;
- исследовать влияние параметров КПСР AlN/AlGa_xN и AlGa_xN/GaN на их оптические и электрические характеристики и легирование магнием и кремнием;
- найти оптимальные условия роста множественных квантовых ям (МКЯ), приводящие к возникновению квантовых точек AlGa_xN, и исследовать их оптические характеристики;
- разработать структуру СД с излучением в диапазоне 250-350 нм и исследовать оптические и электрические характеристики полученных СД.

Научная новизна работы состоит в том, что в ней впервые:

- разработан новый метод роста высокотемпературного буферного слоя AlN на кремниевых подложках на наиболее важной начальной стадии;
- определены кинетические закономерности десорбции GaN во время роста методом молекулярно-пучковой эпитаксии с аммиаком;
- получены систематические данные об оптических свойствах короткопериодных сверхрешеток AlN/AlGa_xN в области составов по AlN 0.50 – 0.85;
- получены слои Al_xGa_{1-x}N:Si n-типа с высоким уровнем легирования ($>10^{19}$ см⁻³) вплоть до состава $x \sim 0.85$, выращенные методом МПЭ с газовыми источниками аммиака и силана;
- исследовано вхождение магния и легирование слоев Al_xGa_{1-x}N:Mg ($0 \leq x \leq 0.35$) p-типа, выращенных методом МПЭ с аммиаком;
- найдены ростовые условия МКЯ, позволившие получить квантовые

точки AlGaN в матрице AlGaN, и исследованы их оптические характеристики;

- получены светодиоды, излучающие в диапазоне длин волн 250÷280 нм.

Практическая значимость работы состоит в том, что предложенная технология может быть использована в качестве основы для разработки промышленной технологии получения светодиодов в УФ области. Основные этапы этой технологии могут быть также использованы при изготовлении фотоприемников, работающих в УФ диапазоне спектра. Результаты исследований представляют интерес при разработке технологии получения других полупроводниковых приборов на основе нитридов III группы (например, мощных биполярных и полевых транзисторов).

Научные положения, выносимые на защиту:

- Образование нитрида кремния, Si₃N₄, на поверхности кремниевой подложки до начала роста не только не препятствует, а, наоборот, способствует формированию высокотемпературного буферного слоя AlN с высоким кристаллическим совершенством. Это достигается посредством прецизионного контроля толщины Si₃N₄ с помощью отражательной дифракции быстрых электронов (ОДБЭ) и попеременной подачей потоков алюминия и аммиака на начальной стадии роста.
- Основными факторами, определяющими десорбцию Ga в ростовых условиях, являются кинетические явления, происходящие на растущей поверхности GaN. Энергия активации десорбции Ga совпадает с энергией свободного испарения и составляет величину 3.2±0.1 эВ.
- Эффективная ширина запрещенной зоны КПСР AlN/Al_{0.08}Ga_{0.92}N с шириной ямы 0.50 и 0.75 нм может быть изменена заданным образом с шагом 140 мэВ в диапазоне 4.50 ÷ 5.30 эВ путем изменения периода от 1.25 до 2.25 нм.
- Энергия активации донорного уровня кремния в слоях Al_xGa_{1-x}N не зависит от состава по AlN в диапазоне 0.56<x<0.85 и составляет величину ~20 мэВ. При этом максимально достижимая концентрация электронов имеет величину 1.0÷2.5·10¹⁹ см⁻³.
- Использование КПСР в приборных структурах, выращенных методом МПЭ с аммиаком, позволяет создать светодиоды с излучением в УФ диапазоне 250÷345 нм.
- Уменьшение потока аммиака во время роста ямных слоев МКЯ ниже минимально допустимого при росте объемных слоев Al_xGa_{1-x}N (0.3<x<0.45) приводит к формированию вертикально упорядоченных квантовых точек AlGaN и увеличению интенсивности люминесценции на два порядка.

Апробация работы. Основные положения работы представлены на следующих семинарах и конференциях: 7th International Conference of Nitride Semiconductors (ICNS-7), Las Vegas, Nevada, USA (2007); SPIE Photonics West

Conference on Integrated Optoelectronic Devices, San Jose, CA, USA (2007); SPIE Photonics West Conference on Integrated Optoelectronic Devices, San Jose, California USA (2006); SPIE Optics/Photonics in Security & Defence Conference on Optically-Based Biological and Chemical Detection for Defence III, Stockholm, Sweden (2006); 4-я Всероссийская конференция «Нитриды галлия, индия и алюминия: структуры и приборы», ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург (2005); MRS Fall Meeting, Boston, Massachusetts, USA (2005); IV Международной конференции Physics of Light-Matter Coupling in Nanostructures (PLMCN4), С.-Петербург, Россия (2004); TMS Electronic Materials Conference, University of Notre Dame, Notre Dame, Indiana, USA (2004); MRS Fall Meeting, Boston, Massachusetts, USA (2003); 5th International Conference on Nitride Semiconductors ICNS-5, Nara, Japan (2003); MRS Fall Meeting, Boston, Massachusetts, USA (2002); International Workshop on Nitride Semiconductors, Aachen, Germany (2002); 4th International Symposium on Blue Lasers and Light Emitting Diodes (ISBLLED-4), Cordoba, Spain (2002); TMS Electronic Materials Conference, Santa Barbara, USA (2002); The 7th Wide Bandgap III-Nitride Workshop, Richmond, Virginia, USA (2002); MRS Fall Meeting, Boston, Massachusetts, USA (2001); 20th North American Conference on Molecular Beam Epitaxy (NA-MBE 2001), Providence, Rhode Island, USA (2001); 4th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS-4), Denver, Colorado, USA (2001); 11th EURO-MBE Workshop, Hinterzarten, Germany (2001).

Публикации. Основные материалы диссертации опубликованы в 22 научных работах. Полный список приведён в конце автореферата.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Материалы работы изложены на 157 страницах, содержат 66 рисунков и 3 таблицы. Список литературы состоит из 164 наименований.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во ВВЕДЕНИИ обосновывается актуальность темы работы, сформулированы ее цель, научная новизна и практическая ценность, представлены научные положения, выносимые на защиту, освещены структура и объем, а также кратко изложено содержание разделов диссертации.

ПЕРВАЯ ГЛАВА носит обзорный характер. В ней приведён анализ литературных данных по

- основным свойствам и применению эпитаксиальных структур нитридов металлов третьей группы и приборов на их основе;
- различным способам получения эпитаксиальных пленок нитридов галлия, алюминия и твердых растворов на их основе.

Во ВТОРОЙ ГЛАВЕ рассмотрено аппаратное оформление метода МПЭ, а также основные экспериментальные методики, применявшиеся в

рамках исследований.

В первом разделе рассмотрены конструктивные особенности установки молекулярной эпитаксии ЭПН-1, специально разработанной и изготовленной в ЗАО «Полупроводниковые приборы» для эпитаксиального роста III-нитридов с использованием аммиака в качестве источника элемента V группы. Контроль роста эпитаксиальной пленки *in situ* осуществлялся с помощью оригинально разработанного *лазерного интерферометра*. Автоматизированная система управления на базе персонального компьютера обеспечивала высокую надежность процесса и хорошую воспроизводимость экспериментальных результатов. Описаны основные этапы подготовки и проведения эпитаксиального процесса.

Во втором разделе рассмотрены конструктивные особенности промышленной установки молекулярной эпитаксии из газовых источников РИБЕР32. С целью адаптации установки к росту III-нитридов и повышения надежности были заново разработаны или внесены существенные изменения практически во все основные узлы системы: нагреватель образца, эффузионные ячейки, газовую линию, электронные блоки управления и программное обеспечение. Проведен анализ возможности контроля ростового процесса с помощью яркостного пирометра. Рассмотрены особенности использования низкотемпературной магниевой эффузионной ячейки и газового источника силана для легирования слоев нитридов.

В третьем разделе рассмотрены основные методики, применявшиеся в рамках диссертационной работы для измерения параметров эпитаксиальных слоев и гетероструктур, включая электрические, оптические и кристаллические свойства.

В **ТРЕТЬЕЙ ГЛАВЕ** приведены результаты исследования эпитаксиального роста пленок GaN, AlN и AlGaIn.

В первом разделе приведены результаты исследования начальной стадии роста эпитаксиальных слоев на кремниевых и сапфировых подложках.

Основной трудностью при получении высококачественных пленок нитридов III группы является отсутствие подходящих подложек, имеющих соответствующие параметры решетки и коэффициент теплового расширения. Начальная стадия роста, на которой происходит «согласование» кристаллических решеток подложки и пленки, в этом случае оказывает решающее влияние на структурные, электрические и оптические свойства получаемых полупроводниковых слоев и гетероструктур.

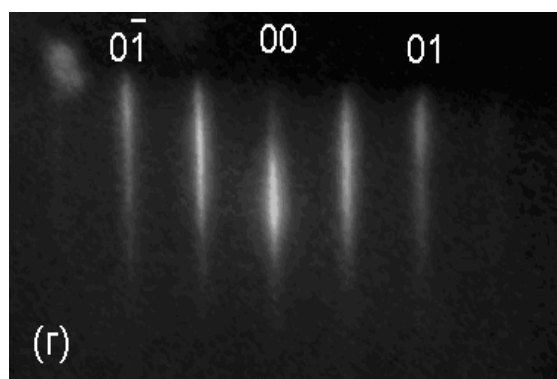
Благодаря оптимизации режимов нуклеации и роста буферного слоя (температуры и скорости роста, соотношения потоков элементов III и V группы) на кремниевых и сапфировых подложках в процессе выполнения работы были получены слои и гетероструктуры на основе GaN, AlN и AlGaIn с высоким кристаллическим совершенством.

Особенностью роста на кремниевых подложках в установках, использующих аммиак, является нитридизация поверхности кремния.

Установлено, что образование нитрида кремния при определенных контролируемых условиях не только не препятствует, но способствует формированию высокотемпературного буферного слоя AlN высокого качества. Оптимальная температура подложки для нуклеации роста составляет 860 °С. Рост начинается с попеременной подачи потоков Al и NH₃ на подложку. Благодаря такой процедуре происходит образование нитрида алюминия на нитридизированной части и постепенное покрытие всей поверхности монослоем AlN. Рассмотрена возможная конфигурация связей на границе AlN/Si.

Показано, что и в случае роста на сапфировых подложках использование высокотемпературного AlN буфера позволяет получать эпитаксиальные слои высокого качества, имеющие полярность элемента III группы. На основе исследования нуклеации и роста буферного слоя AlN найдены оптимальные параметры ростового процесса. Картина дифракции быстрых электронов (ДБЭ) на начальном этапе имеет трехмерный вид, что свидетельствует об образовании отдельных островков AlN на поверхности сапфира. При достижении средней толщины ~5-7 нм происходит срастание островков, выглаживание поверхности, и картина ДБЭ приобретает двумерный характер с поверхностной реконструкцией (2×2), которая

Рис. 1. Картина ДБЭ вдоль $[11\bar{2}0]$ в процессе роста толстого слоя AlN (~400 нм).



устойчиво наблюдается в процессе последующего роста (рис. 1). Полученные пленки характеризуются высоким структурным совершенством. Ширина (002) пика рентгеновской дифракции в режиме ω -сканирования имеет величину всего ~9", что соответствует плотности винтовых дислокаций $<2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$. В режиме (2 θ - ω)-сканирования наблюдаются четкие толщинные осцилляции. Из измерения морфологии поверхности пленки с помощью атомно-силового микроскопа сделан вывод о том, что эпитаксиальный рост пленки AlN имеет ступенчато-слоевой механизм. Среднеквадратичная шероховатость на площади $10 \times 10 \text{ мкм}^2$ составляет величину ~0.22 нм. Рассмотрена возможная конфигурация связей на границе AlN/Al₂O₃.

Второй раздел посвящен кинетике эпитаксиального роста AlN и GaN. Основными кинетическими параметрами эпитаксиального роста нитридов методом МПЭ являются отношение потоков элементов III и V группы (III/V) и температура роста T_s . Зависимость скорости роста v_g , являющейся одной из наиболее важных характеристик эпитаксиального процесса, от отношения

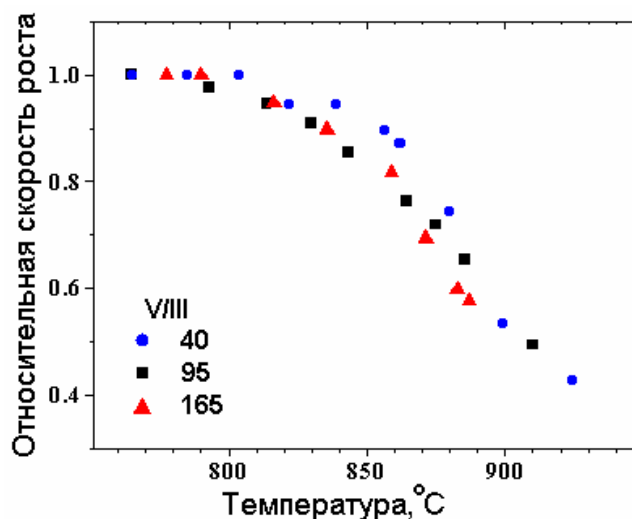
III/V и T_s позволяет оценить допустимый интервал изменения и степень влияния этих параметров на эпитаксиальный рост.

На зависимости v_g от отношения III/V можно выделить три режима роста:

- NH_3 -лимитирующий – наблюдается уменьшение v_g с уменьшением потока аммиака;
- III -лимитирующий – постоянная v_g ;
- вязкостный – уменьшение v_g в области больших потоков NH_3 из-за повышенного давления в ростовой камере.

Уменьшение v_g с увеличением ростовой температуры GaN связано с десорбцией. Скорость десорбции GaN v_d может быть записана в виде $v_d = v_g^0 - v_g$, где v_g^0 - начальная скорость роста в области низких температур при отсутствии десорбции. Наблюдаемое в эксперименте отсутствие зависимости v_d от V/III (рис. 2) свидетельствует о том, что десорбция GaN в данных экспериментальных условиях не укладывается в рамки термодинамического приближения. Предложена модель, объясняющая этот факт.

Рис. 2. Зависимости относительной скорости роста GaN от температуры подложки для различных потоков NH_3



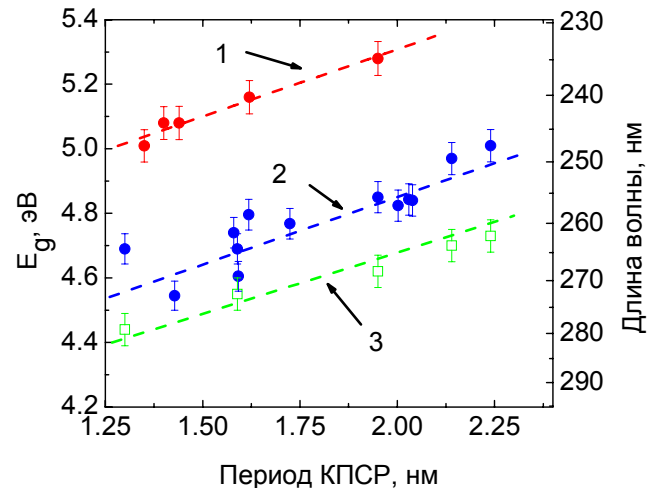
Измеренная скорость свободного испарения в вакуум хорошо совпадает с имеющимися литературными данными для GaN [1].

В третьем разделе рассмотрены оптические свойства КПСР. Использование КПСР позволяет преодолеть трудность, связанную с легированием AlGaIn с большим составом по AlN, и получать высокую концентрацию дырок вплоть до эффективного состава $x \sim 0.75$, что соответствует эффективной ширине запрещенной зоны ~ 5.5 эВ.

Высокое качество выращенных КПСР подтверждается ТЭМ изображениями и спектрами рентгеновской дифракции, имеющими спутанные пики.

Найдена зависимость эффективной ширины запрещенной зоны E_g КПСР от периода в диапазоне 1.25 – 2.25 нм (рис. 3). При постоянном периоде изменение толщины ямы d_w на 1 монослой (МС) приводит к

Рис. 3. Зависимость эффективной ширины запрещенной зоны от периода сверхрешетки: 1- $d_w=2$ МС (отражение); 2- $d_w=3$ МС (отражение); 3- $d_w=3$ МС (катодоллюминесценция).



изменению E_g на величину 400 ± 30 мэВ, а изменение толщины барьера на 100 ± 20 мэВ. Изменяя только размеры ямы или барьера, можно получить промежуточные значения сдвига E_g . Таким образом, возможна «точная» настройка ширины запрещенной зоны на заданное значение.

ЧЕТВЕРТАЯ ГЛАВА посвящена изучению электрических и оптических свойств основных слоев, составляющих светодиод (базовых слоев n-, p-типа и активной области), по отдельности и всего светодиода в целом.

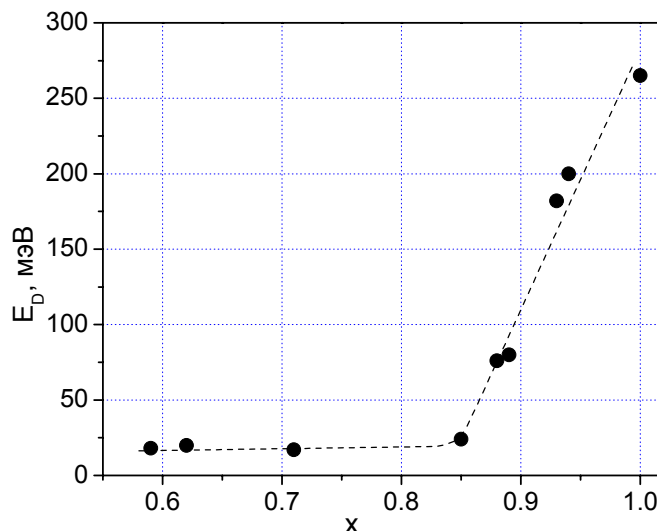
В первом разделе представлены результаты исследования легирования кремнием и магнием слоев AlGaN различного состава и КПСР. Уровень легирования базовых областей является одним из определяющих параметров мощностных характеристик светодиода.

Высокий уровень легирования слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ n-типа проводимости (концентрация электронов $> 10^{19} \text{ см}^{-3}$) был получен вплоть до состава $x \sim 0.85$. При таком уровне легирования из-за сильного вырождения концентрация электронов слабо зависит от температуры. Дальнейшее увеличение состава приводит к резкому уменьшению концентрации электронов, и для чистого AlN она составляет $\sim 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Это связано с резким возрастанием энергии активации донорного уровня кремния с 20 мэВ для $x=0.85$ до 265 мэВ для $x=1$ (рис 4). Обсуждаются возможные модели такого поведения. Наиболее близко согласуется с нашими экспериментальными данными модель, основанная на изменении диэлектрической постоянной [2].

Получение слоев p-AlGaN высокой проводимости является наиболее сложной задачей. Магний образует акцепторный уровень, имеющий энергию активации значительно большую, чем энергия активации донорного уровня кремния. В результате проведения систематических исследований легирования слоев $\text{Al}_{0.04}\text{Ga}_{0.96}\text{N}:\text{Mg}$ был установлен ряд закономерностей.

- Концентрация введенного Mg пропорциональна потоку из эффузионной ячейки вплоть до величины $1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Отмечаемое в ряде работ насыщение концентрации на уровне $\sim 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ [3] в наших экспериментальных условиях не наблюдалось.
- Оптимальным с точки зрения легирования является диапазон

Рис. 4. Зависимость энергии активации от состава x легированном кремнием AlGa_xN.



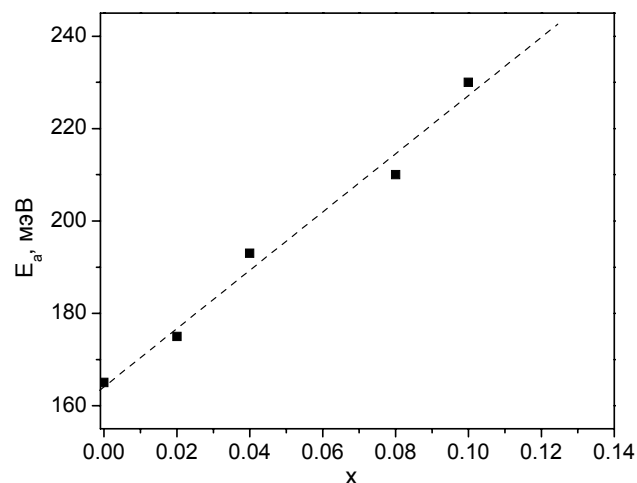
концентрации Mg $2\text{-}6\cdot 10^{19}\text{ см}^{-3}$. В области концентрации Mg больше $6\cdot 10^{19}\text{ см}^{-3}$ концентрация дырок падает из-за сильного возрастания эффекта самокомпенсации и дефектности материала.

- Наблюдается значительное увеличение вхождения Mg при переходе от стехиометрических условий роста V/III~1 к режиму обогащения аммиаком V/III>1. В соответствии с предложенной в [4] моделью в этом случае должно существенно уменьшаться покрытие растущей поверхности галлием, что ведет к возрастанию эффективности встраивания Mg.

Увеличение состава Al_xGa_{1-x}N приводит к резкому возрастанию энергии активации уровня Mg, как показано на рис. 5. Как видно из рисунка, для $x=0.1$ энергия активации составляет ~230 мэВ, при этом удельное сопротивление возрастает до 10 Ом·см. Слои с такой проводимостью существенно ухудшают мощностные характеристики СД. Таким образом, непосредственное использование слоев Al_xGa_{1-x}N p-типа с составами $x>0.1$ в СД невозможно.

В качестве возможного решения проблемы получения высокого уровня легирования слоев p-типа с эффективным составом $x>0.1$ в [5] было предложено использовать КПСР. Среди соединений A^{III}B^V нитриды имеют самые большие величины спонтанной и пьезоэлектрической поляризации, что приводит к возникновению в гетероструктурах сильных электрических

Рис. 5. Зависимость энергии активации акцепторного уровня Mg в AlGa_xN от состава.

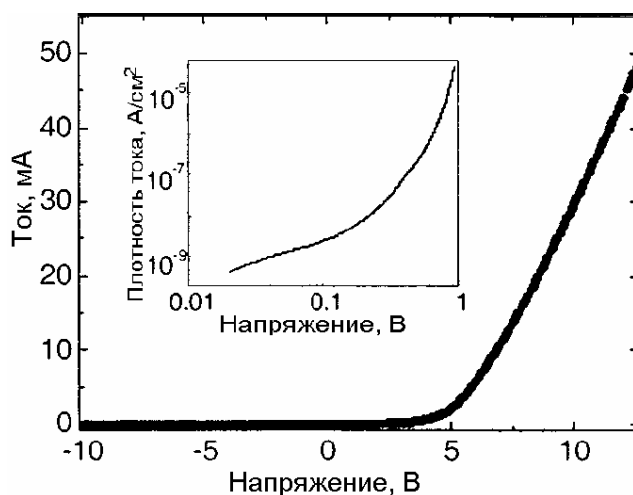


полей, значительно изменяющих зонную диаграмму полупроводника. В результате в области ям сверхрешетки образуется двумерный газ носителей тока, эффективная концентрация которого может на порядки превышать концентрацию в AlGaN такого же состава.

В данной работе было исследовано легирование магнием и кремнием КПСР двух типов - AlN/Al_{0.08}Ga_{0.92}N (I) и Al_{0.4}Ga_{0.6}N/GaN (II) для получения СД с излучением в диапазонах 250-290 нм и 320-350 нм, соответственно. Однако, для использования КПСР в качестве базовых областей СД, они должны иметь не только высокую двумерную концентрацию в плоскости сверхрешетки, но обеспечивать достаточно хорошую проводимость в поперечном направлении. На основе компьютерного моделирования с помощью программы SLED фирмы «Semiconductor Technology Research, Inc.» были определены оптимальные толщины барьеров и ям, составляющих сверхрешетку, с точки зрения получения высокой концентрации электронов и дырок, хорошей проводимости в поперечном направлении и требуемой эффективной ширины запрещенной зоны. Для КПСР I оптимальными являются $d_b=1.25$ нм и $d_w=0.5$ нм, а для КПСР II - $d_b=5$ нм и $d_w=2$ нм. Выращенные с использованием указанных размеров сверхрешетки имели концентрацию электронов $1 \cdot 10^{19}$ см⁻³ и $1 \cdot 10^{18}$ см⁻³ и концентрацию дырок $1 \cdot 10^{18}$ см⁻³ и $5 \cdot 10^{17}$ см⁻³ для типов I и II, соответственно. Из-за сильного вырождения двумерного газа все легированные КПСР как n- так и p-типа имели очень слабую температурную зависимость проводимости в интервале 100–350 К.

На основе КПСР типа I был изготовлен тестовый p-n-переход. Вольт-амперная характеристика (ВАХ), измеренная на меза-структуре диаметром 110 мкм, показана на рис. 6. Напряжение отсечки, равное 5 В, находится в хорошем согласии с эффективной шириной запрещенной зоны КПСР ~5.2 эВ. Очень маленький темновой ток обратного смещенного p-n перехода при малых напряжениях ($\sim 3 \cdot 10^{-10}$ А/см²) свидетельствует о высоком качестве перехода и о незначительном нарушении поверхностного слоя вертикальных стенок мезы в результате травления. Ток утечки оставался меньше 100 нА вплоть до обратных напряжений -20 В. Напряжение пробоя p-n перехода превышало -90 В. Таким образом, на основе КПСР возможно изготовление

Рис. 6. ВАХ тестового p-n-перехода, измеренная при комнатной температуре, для меза-структуры диаметром 110 мкм. На вставке показана ВАХ в диапазоне малых напряжений.



p-n-перехода высокого качества.

Из температурных зависимостей прямого тока можно сделать вывод, что в поперечную проводимость КПСР p-типа в нашем случае основной вклад дает механизм термической активации дырок над барьерами сверхрешетки, а не тунелирование через них. Из ВАХ p-n-перехода была также определена анизотропия удельного сопротивления КПСР p-типа, которая получилась равной $\rho_{\perp} / \rho_{\square} \sim 10$.

Во втором разделе приведены результаты исследования оптических и электрических свойств светодиодов на основе КПСР, излучающих в диапазоне 250 - 340 нм.

На основе моделирования с помощью программ SLED проведен сравнительный анализ характеристик СД без активной области (без квантовых ям) и с активной областью двух типов. Расчеты выполнены для СД имеющего в базовых областях сверхрешетки $\text{AlN}/\text{Al}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{N}$ с размерами $d_b=1.25$ нм и $d_w=0.5$ нм. Активная область состояла из нелегированной сверхрешетки, имеющей в первом случае такие же размеры, а во втором – толщина ямы была увеличена на 1 МС.

Расчеты показали, что наибольшей эффективностью ЭЛ должна обладать структура, имеющая в активной области уширенные ямы. Рассчитанная зонная диаграмма и распределение тока рекомбинации приведены на рис. 7а. Увеличение толщины ямы приводит к уменьшению E_g^{eff} сверхрешетки. Введение узкозонной активной области, зажатой между широкозонными базовыми слоями диода, образует классическую двойную гетероструктуру (ДГС) [6]. Как видно из рисунка, почти все инжектированные носители рекомбинируют в активной области.

Результаты компьютерного моделирования находятся в хорошем качественном согласии с полученными экспериментальными данными. Была выращена серия из четырех светодиодных структур с различными типами активной области и одинаковыми базовыми слоями, состоящими из КПСР $\text{AlN}/\text{Al}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{N}$ с размерами $d_b=1.25$ нм и $d_w=0.5$ нм. Активная область

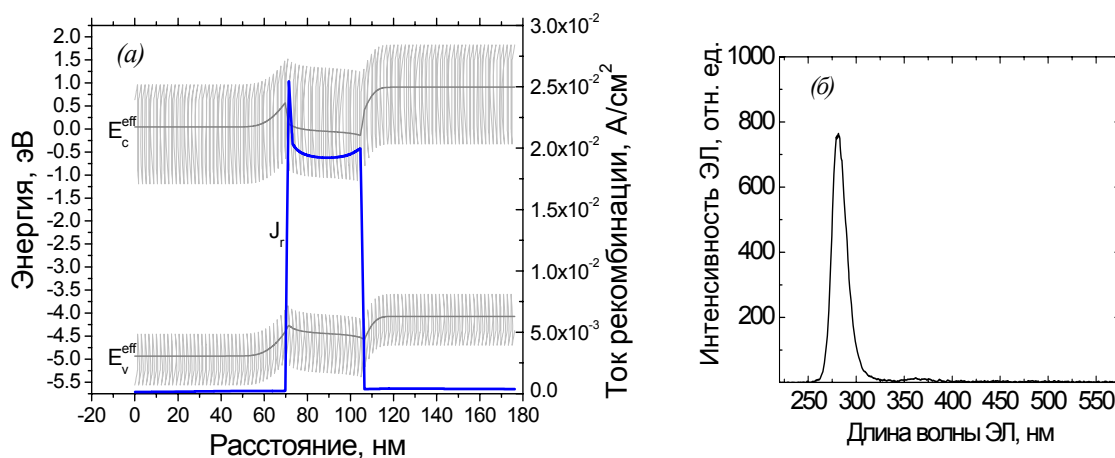


Рис. 7. Для светодиода на ДГС рассчитанные зонная диаграмма и распределение тока рекомбинации J_r (а) и экспериментальный спектр ЭЛ при прямом токе $j=250$ А/см² (б).

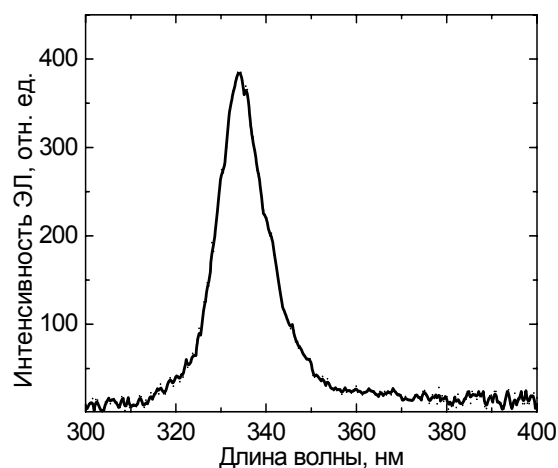
состояла из 8 периодов нелегированной сверхрешетки. Изменение только ширины ям в активной области позволило получить ЭЛ в диапазоне 250-290 нм. С помощью ионно-плазменного травления изготавливалась меза-структура диаметром 160 мкм. Введение тонкой активной области не привело к заметным изменениям ВАХ диода по сравнению с гомо-переходом (рис. 6). Напряжение отсечки менялось в пределах 5-6 В, а дифференциальное сопротивление составляло 100-120 Ом. Наибольшая мощность излучения была получена в светодиоде с длиной волны 280 нм, которая составила 160 мкВт при прямом токе 250 А/см^2 в импульсном режиме. Спектр ЭЛ показан на рис. 7б.

Таким образом, КПСР $\text{AlN}/\text{Al}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{N}$ могут быть успешно использованы для изготовления светодиодов с $\lambda < 300 \text{ нм}$. Однако для того, чтобы перекрыть длинноволновый диапазон спектра 300 – 350 нм необходимо в барьерах КПСР использовать материал, имеющий запрещенную зону уже, чем AlN. Компьютерное моделирование показало, что КПСР $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{N}/\text{GaN}$ с $d_b=5 \text{ нм}$ и $0.5 < d_w < 1.5 \text{ нм}$ позволяет получить люминесценцию в диапазоне длин волн 345 – 310 нм. Сверхрешетки такого типа имеют достаточно высокий уровень легирования n- и p-типа и могут быть использованы для изготовления светодиодов.

Серия из четырех отдельно выращенных активных областей, состоящих из 5 периодов сверхрешетки с переменной шириной ямы, подтвердила результаты компьютерных расчетов. При изменении ширины ямы 0.6-1.5 нм длина волны КЛ линейно зависит от ширины и меняется в пределах 345 – 325 нм. Наибольшую интенсивность КЛ и наименьшую ширину пика на полувысоте (всего 11 нм) имеет активная область с $d_w=0.75 \text{ нм}$.

Основываясь на результатах измерения КЛ, был изготовлен светодиод с активной областью, состоящей из 5 периодов нелегированной сверхрешетки $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{N}/\text{GaN}$ с $d_w=0.75 \text{ нм}$ и $d_b=5 \text{ нм}$. Спектр ЭЛ, измеренный при прямом токе 10 мА и напряжении 15 В приведен на рис. 8. Пик ЭЛ с максимумом интенсивности на длине волны 335 нм имеет довольно симметричную форму и ширину на полувысоте $\sim 12 \text{ нм}$. Однако, из-за того, что активная область не имела ограничений для носителей тока, интегральная мощность излучения была в несколько раз меньше, чем у

Рис. 8. Спектр ЭЛ светодиода на основе КПСР $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{N}/\text{GaN}$ с $d_b=5 \text{ нм}$ и $d_w=0.75 \text{ нм}$ при прямом токе 10 мА и напряжении 15 В.



рассмотренных выше светодиодов с ограничением в активной области.

Третий раздел посвящен исследованию зависимости интенсивности люминесценции множественных квантовых ям (МКЯ) $\text{Al}_{0.55}\text{Ga}_{0.45}\text{N}/\text{Al}_{0.45}\text{Ga}_{0.55}\text{N}$ от условий роста. Несмотря на хорошие спектральные характеристики светодиодов, не удается получить высокую интегральную мощность излучения из-за низкого внешнего квантового выхода (<1%). Причина этого, главным образом, заключается в низком внутреннем квантовом выходе, обусловленном слабой эффективностью излучательной рекомбинации электрон-дырочных пар в широкозонных квантовых ямах AlGaN. Один из путей повышения эффективности излучательной рекомбинации лежит в формировании квантовых точек (КТ) в активной области светодиодной структуры

В данной работе было получено увеличение почти на два порядка интенсивности катодолюминесценции МКЯ с длиной волны ~ 280 нм при росте ямы в режиме сильного обеднения по аммиаку, при котором не возможен рост объемного материала такого же состава. На картине дифракции быстрых электронов при этом появляется тенденция перехода к режиму трехмерного роста. Оптимальная температура роста, при которой пик КЛ имеет максимальную интенсивность и минимальную ширину на полувысоте, составляет 795°C . Этот эффект интерпретируется в терминах формирования упорядоченного ансамбля квантовых точек AlGaN. На изображении поперечного сечения области МКЯ, полученного с помощью трансмиссионного электронного микроскопа, хорошо видны темные области, указывающие на наличие сильных напряжений вокруг КТ. Характерный размер КТ в плоскости МКЯ составляет $10\div 15$ нм.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. В результате исследования нуклеации и роста буферного слоя AlN на кремниевых и сапфировых подложках установлено, что
 - образование нитрида кремния на поверхности подложки при определенных контролируемых условиях не только не препятствует, но способствует формированию высокотемпературного буферного слоя AlN высокого качества. Оптимальная температура подложки для нуклеации роста составляет 860°C ;
 - найдены оптимальные параметры ростового процесса, позволяющие получать слои AlN высокого кристаллического совершенства, имеющие плотность винтовых дислокаций $< 2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$ и среднеквадратичную шероховатость поверхности ~ 0.22 нм;
 - использование высокотемпературного буфера AlN при росте на сапфировых подложках позволяет получать однородные слои, имеющие полярность элемента III группы, а отсутствие буфера приводит к формированию доменов инверсной полярности.
2. Определен характер влияния на скорость роста GaN и AlN основных

кинетических параметров – температуры и отношения потоков элементов III и V группы:

- на зависимости скорости роста от отношения III/V можно выделить три области с различным характером поведения: NH_3 -лимитирующий, III-лимитирующий и «вязкостный»;
 - уменьшение скорости роста GaN с увеличением температуры связано с десорбцией;
 - отсутствие зависимости скорости десорбции GaN от отношения V/III свидетельствует о том, что десорбция в данных экспериментальных условиях не укладывается в рамки термодинамического приближения.
3. Исследованы оптические и электрические свойства КПСР AlN/ $\text{Al}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{N}$. Установлены следующие закономерности:
- эффективная ширина запрещенной зоны КПСР может быть плавно изменена в диапазоне 4.5-5.6 эВ с шагом 0.1 эВ при изменении периода в интервале 1.25-2.25 нм;
 - в результате легирования в КПСР может быть достигнута концентрация дырок $\sim 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и электронов $\sim 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$;
 - слабая температурная зависимость концентрации носителей тока объясняется образованием вырожденного двумерного электронного газа в ямных слоях.
4. Изготовленный на основе КПСР AlN/ $\text{Al}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{N}$ высокого качества p-n переход характеризуется следующими параметрами:
- напряжение отсечки - 5 В;
 - обратное напряжение пробоя – 90 В;
 - темновой ток обратного смещенного p-n перехода при малых напряжениях - $3 \cdot 10^{-10} \text{ А/см}^2$.
5. Исследованы оптические и электрические свойства КПСР $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{N}/\text{GaN}$. Установлены следующие закономерности:
- в результате легирования в КПСР может быть достигнута концентрация дырок $\sim 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и электронов $\sim 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$;
 - при постоянной толщине барьера $d_b=5$ нм изменение ширины ямы в интервале 0.6-1.5 нм вызывает линейное изменение длины волны КЛ в пределах 345 – 325 нм.
6. Установлены закономерности легирования слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ кремнием:
- в легированных кремнием слоях возможно получение концентрации электронов $> 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ вплоть до составов $x=0.85$;
 - значительное уменьшение концентрации электронов в интервале $x>0.85$ объясняется резким возрастанием энергии активации донорного уровня от 40 до 265 мэВ.
7. Установлены закономерности легирования слоев $\text{Al}_{0.04}\text{Ga}_{0.96}\text{N}$ магнием:
- концентрация введенного Mg пропорциональна потоку из эффузионной ячейки вплоть до величины $1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$;
 - оптимальным с точки зрения легирования является диапазон концентрации Mg $2-7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$;

- в области концентрации Mg больше $7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ концентрация дырок падает из-за сильного возрастания эффекта самокомпенсации;
 - наблюдается значительное увеличение вхождения Mg при переходе от стехиометрических условий роста $V/III \sim 1$ к режиму обогащения аммиаком $V/III > 1$.
8. С увеличением состава $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ наблюдается резкое возрастает энергия активации уровня Mg, которая для $x=0.1$ составляет ~ 230 мэВ, при этом удельное сопротивление возрастает до $\sim 10 \text{ Ом}\cdot\text{см}$.
 9. С помощью компьютерного моделирования выполнен анализ оптических и электрических характеристик светодиодов на основе КПСР. Из расчетов следует, что наибольшей эффективностью излучения должна обладать структура типа ДГС.
 10. С учетом результатов компьютерного моделирования на основе КПСР впервые получены светодиоды с излучением в УФ области спектра и изучены их основные свойства:
 - изменением только ширины ямы в активной области светодиода возможно получить излучение в диапазоне 250-290 нм для КПСР $\text{AlN}/\text{Al}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{N}$ и в диапазоне 325-345 для КПСР $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{N}/\text{GaN}$;
 - введение узкой активной области не изменяет ВАХ p-n переход;
 - наибольшая мощность излучения была получена для длины волны излучения 280 нм, равная 160 мкВт в импульсном режиме при прямом токе $250 \text{ А}/\text{см}^2$.
 11. Наблюдается увеличение почти на два порядка интенсивности катодолуминесценции МКЯ с длиной волны 280 нм при росте ямы в режиме сильного обеднения по аммиаку. Этот эффект интерпретируется в терминах формирования квантовых точек AlGaN.

Список цитированной литературы.

1. Munir Z. A., Searcy A. W. Activation energy for the Sublimation of Gallium Nitride // J. Chem. Phys. – 1965. – V. 42. – pp. 4223-4228.
2. Hwang J., Schaff W. J., Eastman L., Bradley S. T., Brillson L. J., Look D. C., Wu J., Walukiewicz W., Furis M., Cartwright A. N. Si doping of high-Al-mole fraction $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys with rf plasma-induced molecular-beam-epitaxy // Appl. Phys. Lett.–2002–V. 81. –pp. 5192-5194.
3. Guha S., Wojarczuk N. A., Cardone F. Mg in GaN: Incorporation of a volatile species at high temperatures during molecular beam epitaxy // Appl. Phys. Lett. –1997. –V. 71.–pp. 1685-1687.
4. Воробьев А. А., Кораблев В. В., Карпов С. Ю. Легирование магнием в молекулярно-пучковой эпитаксии нитрида галлия из активированного азота // ФТП.–2003.–Т. 37.–С. 866-870.
5. Schubert E. F., Grieshaber W., Goepfert I. D. Enhancement of deep acceptor activation in semiconductors by superlattice doping // Appl. Phys. Lett.–1996.–V. 69.–pp. 3737-3739.
6. Алферов Ж. И., Казаринов Р. Ф. / Авт. свид. СССР № 181737 – 1963.

Основные материалы диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Борисов Б. А., Кораблев В. В., Курятков В. В., Кудрявцев Ю., Asomosa R., Holtz M., Никишин С. А. Легирование магнием слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 \leq x \leq 0.35$), выращенных методом молекулярно-пучковой эпитаксии с аммиаком // Научно-технические ведомости СПбГПУ.– 2008.–№ 2.–С. 122-125.
2. Борисов Б. А., Никишин С. Н., Курятков В. В., Кучинский В. И., Holtz M., Temkin H. Повышенная излучательная рекомбинация квантовых ям AlGaN , выращенных методом молекулярно пучковой эпитаксии // ФТП–2006.–Т. 40.–С. 460-463.
3. Борисов Б. А., Демидов Д. М., Красовицкий Д. М., Погорельский Ю. В., Соколов И. А., Чалый В. П., Шкурко А. П., Карпов С. Ю., Ратников В. В., Ткачман М. Г., Шубина Т. В., Голубок А. О., Масалов С. А. Особенности молекулярно-пучковой эпитаксии слоев GaN и InGaN , полученных с использованием аммиака // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.–2002.–Т. 3.–С. 74-77.
4. Борисов Б. А., Курятков В. В., Никишин С. А., Holtz M., Temkin H. Короткопериодные AlN/AlGaN сверхрешетки для светодиодов, работающих в дальнем ультрафиолете // Нитриды галлия, индия и алюминия: структуры и приборы. Тез. докл. IV Всероссийской конференции 3–5 июля 2005 г.– ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург.
5. Никишин С. А., Борисов Б. А., Курятков В. В., Saxena J., Кипшидзе Г., Булашевич К. А., Жмакин И. А., Карпов С. Ю., Макаров Ю. Н., Holtz M., Temkin H. Digital alloys: short period superlattices of AlN/AlGaN for ultraviolet device applications // Physics of Light-Matter Coupling in Nanostructures (PLMCN4): Тез. Докл. IV Международной конференции 29 июня - 3 июля 2004 г.– Санкт-Петербург.
6. Borisov B., Nikishin S., Kuryatkov V., Temkin H. Enhanced Deep UV Luminescence From AlGaN Quantum Wells Grown in 3D Mode // Appl. Phys. Lett.–2005.–V. 87.–n. 191902.
7. Borisov B., Kuryatkov V., Kudryavtsev Yu., Asomoza R., Nikishin S., Holtz M., Temkin H. Si-doped $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0.56 \leq x \leq 1$) layers grown by molecular beam epitaxy with ammonia // Appl. Phys. Lett.–2005.–V. 87.–n. 132106.
8. Nikishin S., Borisov B., Kuryatkov V., Holtz M., Garrett G. A., Sarney W. L., Sampath A. V., Shen H., Wraback M., Usikov A., Dmitriev V. Deep UV light emitting diodes grown by gas source molecular beam epitaxy // J. Mater. Sci: Materials in Electronics.–2008.–V. 19.–pp. 764-769.

9. Nikishin S., Borisov B., Kuryatkov V., Song D., Holtz M., Garrett G. A., Sarney W. L., Sampath A. V., Shen H., Wraback M. Luminescence properties of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0.4 < x < 0.5$)/ $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ ($0.6 < y \leq 1$) quantum structures grown by gas source molecular beam epitaxy // *Phys. Stat. Sol. (c)*.–2008.–V. 5.–pp. 1852-1854.
10. Nikishin S. A., Borisov B. A., Kuryatkov V. V., Holtz M., Garrett G. A., Sarney W. L., Sampath A. V., Shen H., Wraback M. Correlations between the Growth Modes and Luminescence Properties of AlGa_xN Quantum Structures // *Jpn. J. Appl. Phys. – Jpn. J. Appl. Phys.*–2008.–V. 47.–pp. 1556-1558.
11. Nikishin S., Borisov B., Garrett G. A., Sarney W. L., Sampath A. V., Shen P. H., Wraback M., Holtz M. Enhanced luminescence from $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ quantum wells grown by gas source molecular beam epitaxy with ammonia // *Proc. of SPIE*–2007–V. 6473.–n. 06.
12. Nikishin S., Borisov B., Kuryatkov V., Usikov A., Dmitriev V., Holtz M. Deep UV AlGa_xN light emitting diodes grown by gas source molecular beam epitaxy on sapphire and AlGa_xN/sapphire substrates // *Proc. of SPIE*–2006–V. 6121.–n. 0T.
13. Nikishin S., Borisov B., Kuryatkov V., Holtz M., Temkin H. Short-period AlGa_xN based superlattices for deep UV light emitting diodes grown by gas source molecular beam epitaxy // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*–2006.–V. 892.–n. FF01-06.
14. Nikishin S. A., Borisov B. A., Chandolu A., Kuryatkov V. V., Temkin H., Holtz M., Mokhov E. N., Makarov Yu., Helava H. Short-period superlattices of $\text{AlN}/\text{Al}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{N}$ grown on AlN substrates // *Appl. Phys. Lett.*–2004.–V. 85.–pp. 4355–4357.
15. Holtz M., Ahmad I., Kuryatkov V. V., Borisov B. A., Kipshidze G. D., Chandolu A., Nikishin S. A., Temkin H. Optical Properties of AlN/AlGa(In)N Short Period Superlattices – Deep UV Light Emitting Diodes // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*–2004–V. 798.–n. Y1.9.1.
16. Nikishin S. A., Kuryatkov V. V., Chandolu A., Borisov B. A., Kipshidze G. D., Ahmad I., Holtz M., Temkin H. Deep Ultraviolet Light Emitting Diodes Based on Short Period Superlattices of AlN/AlGa(In)N // *Jpn. J. Appl. Phys.*–2003–V. 42.– pp. L1362–L1365.
17. Kuryatkov V., Zhu K., Borisov B., Chandolu A., Gherasoiu I., Kipshidze G., Chu S. N. G., Holtz M., Kudryavtsev Yu., Asomoza R., Nikishin S., Temkin H. Electrical properties of p–n junctions based on superlattices of AlN/AlGa(In)N // *Appl. Phys. Lett.*–2003.–V. 83.–pp. 1319 – 1321.
18. Kipshidze G., Kuryatkov V., Zhu K., Borisov B., Holtz M., Nikishin S., Temkin H. AlN/AlGaInN superlattice light-emitting diodes at 280 nm // *J. Appl. Phys.*–2003–V. 93.–pp. 1363-1366.

19. **Kipshidze G., Kuryatkov V., B. Borisov, Nikishin S., Holtz M., Chu S. N. G., Temkin H. Deep ultraviolet AlGaInN-based light-emitting diodes on Si(111) and sapphire // Phys. Stat. Sol. (a).–2002.–V. 192.–pp. 286-291.**
20. **Kipshidze G., Kuryatkov V., Borisov B., Holtz M., Nikishin S., Temkin H., AlGaInN-based ultraviolet diodes grown on Si (111) // Appl. Phys. Lett.–2002–V. 80.–pp. 3682–3684.**
21. Holtz M., Kipshidze G., Chandolu A., Yun J., Borisov B., Kuryatkov V., Zhu K., Chu S. N. G., Nikishin S. A., Temkin H. Preparation of Optoelectronic Devices Based on AlN/AlGaIn Superlattices // Mat. Res. Soc. Symp. Proc.–2002.–V. 744.–n. M10.1.
22. Alexeev A. N., Borisov B. A., Chaly V. P., Demidov D. M., Dudin A. L., Krasovitsky D. M., Pogorelsky Yu. V., Shkurko A. P., Sokolov I. A., Stepanov M. V., Ter-Martirosyan A. L. The growth rate evolution versus substrate temperature and V/III ratio during GaN MBE using ammonia // MRS Internet J. Nitride Semicond.–1999.–Res. 4.–n. 6.