

Плазменно-активированная молекулярно-пучковая эпитаксия Al-обогащенных слоев AlGaN:Si и монослойных сверхрешеток (цифровых твердых растворов) (GaN/AlN):Si

© А.Н. Семенов, Д.В. Нечаев, С.И. Трошков,
П.А. Алексеев, Н.М. Шмидт, В.С. Калиновский, В.Н. Жмерик

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: semenov@beam.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 2 февраля 2026 г.

В окончательной редакции 15 мая 2026 г.

Принята к публикации 15 мая 2026 г.

Описаны особенности роста методом плазменно-активированной молекулярно-пучковой эпитаксии *n*-легированных ультракороткопериодных монослойных сверхрешеток GaN/AlN:Si — цифровых твердых растворов с высоким средним содержанием AlN (*x*) до 85 %, которые могут заменить обычные Al_{*x*}Ga_{1-*x*}N:Si-слои с аналогичным *x*. Показано, что оригинальная технология импульсной плазменно-активированной молекулярно-пучковой эпитаксии в металл-обогащенных условиях позволяет выращивать цифровые твердые растворы GaN_{*m*}/AlN_{*n*} с толщинами слоев в монослоях (1 МС = 0.25 нм) $0.5 < m < 2$ МС, $2 < n < 6$ МС и общей толщиной ~ 500 нм. Цифровые твердые растворы демонстрируют планарную атомно-гладкую морфологию поверхности со среднеквадратичной шероховатостью < 0.39 нм на всех площадях сканирования до (10 × 10) мкм². В отличие от этого слои AlGaN обнаруживают зернистую морфологию поверхности со средним диаметром зерен ~ 300 нм, что приводит к повышению среднеквадратичной шероховатости поверхности > 2 нм на площадях сканирования ≥ (3 × 3) мкм². Это различие связывается с различными механизмами роста цифровых твердых растворов и слоев: если рост первых протекает в соответствии с двумерным нуклеационным механизмом, то рост вторых происходит по спиральному механизму роста. Рентгенодифракционные измерения обнаружили субмонослойную (~ 0.3 монослоя) точность контроля толщин GaN- и AlN-слоев в цифровых твердых растворах, что обеспечило задание *x* с точностью 3–7 %. Сравнительные исследования *n*-легирования кремнием цифровых твердых растворов GaN/AlN продемонстрировали максимальную концентрацию электронов до ~ 10¹⁹ см⁻³ для цифровых твердых растворов с *x* = 0.7 и возможность получения проводящих слоев цифровых твердых растворов вплоть до *x* = 0.85, в то время как в слоях Al_{*x*}Ga_{1-*x*}N:Si с тем же *x* концентрации электронов были на порядок ниже и при *x* > 0.8 наблюдался полуизолирующий характер проводимости. Эти результаты свидетельствуют о возможности применения *n*-легированных цифровых твердых растворов (GaN/AlN):Si с высоким *x* (до 85 %) в приборных гетероструктурах.

Ключевые слова: молекулярно-пучковая эпитаксия с плазменной активацией азота, цифровые твердые растворы, широкозонные полупроводники, монослойные сверхрешетки, морфология поверхности, легирование, AlGaN.

DOI: 10.61011/FTP.2026.02.63460.9190

1. Введение

Последние два десятилетия во всем мире активно развиваются физика и технологии полупроводниковых оптоэлектронных приборов ультрафиолетового (УФ) диапазона, которые должны заменить широко используемые в настоящее время ламповые ртутьсодержащие приборы. Если полупроводниковые светоизлучающие и фотоприемные приборы, работающие в УФ-А поддиапазоне длин волн $\lambda = 360\text{--}400$ нм, уже коммерчески выпускаются и их характеристики близки к рекордным характеристикам аналогичных приборов видимого диапазона, то для приборов других УФ-поддиапазонов (УФ-В: $\lambda = 280\text{--}315$ нм и УФ-С: $\lambda = 200\text{--}280$ нм) такого утверждать нельзя [1]. Приборы, работающие в этих поддиапазонах, характеризуются меньшими сроками служ-

бы приборов и существенной (на порядки) ускоренной деградацией характеристик, нелинейно усиливающейся по мере укорочения длины волны.

Для развития полупроводниковой УФ оптоэлектроники в диапазоне длин волн от 200 до 355 нм в качестве наиболее перспективной материальной базы рассматриваются широкозонные соединения III группы Al_{*x*}Ga_{1-*x*}N, образующие непрерывный ряд термодинамически стабильных твердых растворов во всем диапазоне составов *x* = 0–1 с шириной запрещенной зоны от 3.4 до 6.1 эВ соответственно. Первые УФС светодиоды были реализованы в начале 2000-х годов [2] и в настоящее время актуальной задачей для этих приборов с рабочей $\lambda \geq 265$ нм является достижение в 2027 году квантовой эффективности ~ 30 %, что соответствует эффективности ламповых излучателей ($\lambda = 253.7$ нм). Кроме того,

в настоящее время крайне востребованы УФС фото- и светодиоды, работающие в так называемом „дальнем УФС“ поддиапазоне $\lambda < 240$ нм. Однако развитие таких УФС коротковолновых приборов на основе AlGaN-гетероструктур с высоким содержанием AlN ($> 70\%$) соединений столкнулось с серьезными проблемами получения высокопроводящих слоев как с p -, так и n -типом проводимости, а также со сложностями получения низкоомных контактов к ним [3,4].

Для решения обозначенных проблем одним из наиболее перспективных подходов является замена в приборных конструкциях слоев твердых растворов AlGaN на ультра-короткопериодные сверхрешетки $N \times (\text{GaN}_m/\text{AlN}_n)$, где N — число периодов, m и n — толщины слоев GaN и AlN, выраженные в монослоях (толщины $1 \text{ МС} \approx 0.25 \text{ нм}$), которые обычно называются цифровыми твердыми растворами (ЦТР), Digital alloys [5]. Типичные значения N составляют несколько сотен, а значения m и n варьируются от субмонослойного уровня до нескольких МС. Такие ЦТР уже растились с помощью аммиачной молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) в начале 2000-х годов группой Темкина–Никишина (Temkin–Nikishin) для изготовления первых УФС светодиодов и фотодиодов [6,7]. Недавно группа из университета Нанкина (Nanjing Univ.) с участием группы Х. Хираямы (H. Hirayama) [8] использовали плазменно-активированную МПЭ (ПА МПЭ) для роста ЦТР GaN/AlN с рекордными значениями концентрации электронов $4.35 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и удельного сопротивления $0.036 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ для ЦТР со средним содержанием AlN 83%.

В данной работе сравниваются механизмы эпитаксиального роста объемных слоев тройных твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}:\text{Si}$ и ЦТР $N \times (\text{GaN}_m/\text{AlN}_n):\text{Si}$ с высоким средним содержанием AlN $x = 0.45–0.85$ на AlN/c-Al₂O₃ темплейтах с использованием импульсных методов плазменно-активированной МПЭ (ПА МПЭ) в металл-обогащенных условиях. Демонстрируется, что благодаря различным механизмам роста слои ЦТР имеют существенно более планарную атомарно-гладкую топографию поверхности по сравнению со слоями AlGaN близкого состава, поверхность которых состоит из индивидуальных зерен с отчетливыми межзеренными границами, что приводит к повышению RMS шероховатости слоев. Кроме того, обсуждаются наиболее оптимальные параметры ЦТР со средним содержанием AlN $> 70\%$, которые обеспечивают их наиболее эффективное донорное легирование кремнием.

2. Эксперимент

Все образцы слоев AlGaN и ЦТР были получены с помощью ПА МПЭ на предварительно отожженных и нитризованных подложках $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ с AlN-буферными слоями, рост которых описан нами в работе [9]. Вначале выращивался зародышевый слой AlN

толщиной 65 нм. Для его роста использовалась эпитаксия с повышенной миграцией атомов при температуре подложки $T_S = 780^\circ\text{C}$. Дальнейший рост буферного слоя с толщиной до ~ 1.5 мкм проводился с помощью металл-модулированной эпитаксии (ММЭ) при переменном отношении потоков Al и активированного азота $F_{\text{Al}}/F_{\text{N}_2} > 1.1$, которое варьировалось в соответствии с изменением T_S от 780 до 850°C . Параметры ММЭ исключали образование металлических (Al) капель и обеспечивали снижение общей концентрации прорастающих дислокаций в слоях до уровня $< 5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$.

Объемные слои $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}:\text{Si}$ ($0.45 \leq x \leq 0.85$) толщиной ~ 500 нм были выращены при различных значениях $T_S = 680–710^\circ\text{C}$ (с точностью задания $\pm 5^\circ\text{C}$) в сильно металл-обогащенных условиях с соотношением суммарного потока атомов III группы $F_{\text{III}} = F_{\text{Al}} + F_{\text{Ga}}$ и активированного азота $F_{\text{III}}/F_{\text{N}_2} \sim 2$. Эти условия обеспечивали контроль содержания Al с помощью простого соотношения $x = F_{\text{Al}}/F_{\text{N}_2}$. Для исключения образования капель Ga использовалась технология импульсной МПЭ (ИМПЭ) с кратковременными остановками роста, длительность которых обеспечивала полную десорбцию избыточного Ga со скоростью десорбции $F_{\text{Ga}}^D = 0.15–0.42 \text{ МС} \cdot \text{с}^{-1}$ в соответствующем температурном диапазоне $680–710^\circ\text{C}$ [10]. Десорбция Al в этом диапазоне температур практически отсутствует. Временные диаграммы работы каждой из заслонок молекулярных пучков во время ИМПЭ двух периодов $\text{Al}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{N}$ -слоев приведены на рис. 1, а.

На рис. 1, б показана работа заслонок установки во время роста двух периодов ЦТР с $x = 0.8$ в виде ультракороткопериодной сверхрешетки $L \times \{K \times (\text{GaN}_m/\text{AlN}_n)\}$ при $m = 1$, $n = 4$, $K = 6$, где K — число периодов ЦТР во время каждой из стадий роста с длительностью t_g и перерывами между ними длительностью t_i , L — число стадий роста в слое ЦТР. Для варьирования x в пределах от 0.7 до 0.85 параметры ЦТР изменялись в пределах $0.5 \leq m \leq 2 \text{ МС}$, $2 \leq n \leq 6 \text{ МС}$ и средний состав контролировался по формуле $x = n/(m+n)$. Все слои ЦТР имели примерно одинаковую толщину 500 нм, что достигалось за счет соответствующего изменения общего числа периодов, задававшегося по формуле $N = K \cdot L$, $K = 6.20$, $L = 32–48$. Рост ЦТР происходил лишь во время отмеченной на рисунке стадии роста при постоянно открытых заслонках потоков азота и галлия. Положение заслонки Al-источника периодически изменялось, и в открытом положении происходил рост AlN-слоев с одновременным накоплением избыточного Ga, а при ее закрытии выращивались слои GaN. Рост сверхрешеток GaN/AlN с одновременным присутствием на поверхности атомов Ga и Al основан на встраивании исключительно атомов Al в решетку при полном подавлении встраивания атомов Ga вследствие большей энергии связи в AlN (2.88 эВ) по сравнению с GaN (2.24 эВ) [11]. Для исключения роста слоя AlGaN вместо заданного

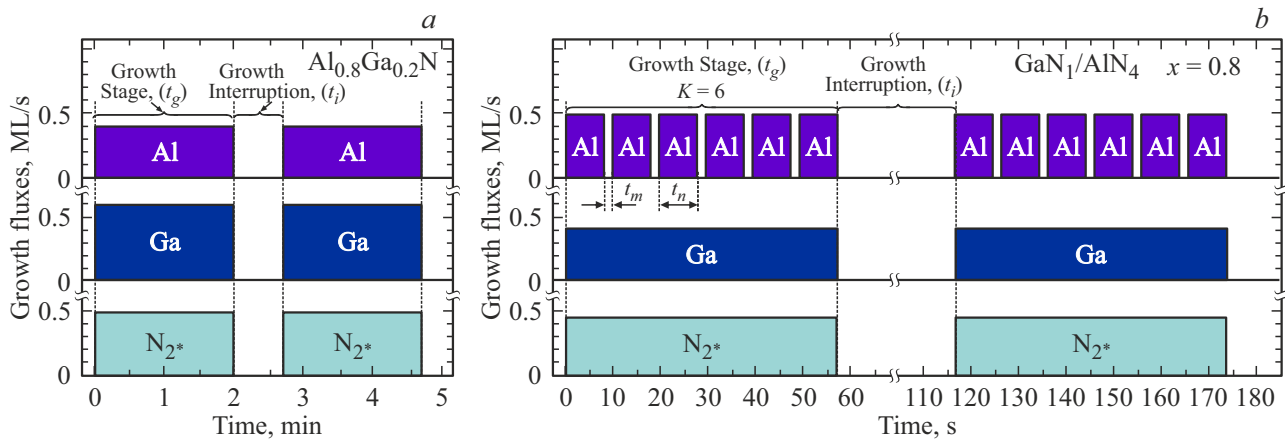


Рис. 1. Временные диаграммы работы заслонок ростовых источников в ПА МПЭ установке при росте слоя $\text{Al}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{N}$ методом ИМПЭ (а) и ЦТР $L \times \{6 \times (\text{GaN}_1/\text{AlN}_4)\}$ с одинаковым $x = 0.8$ (b).

слоя AlN и точного контроля толщин GaN-вставок необходимо точно поддерживать отношение $F_{\text{Al}}/F_{\text{N}_2} \geq 1$. Поскольку рост обоих слоев в ЦТР происходил в металл-обогащенных условиях, их толщины определялись простым соотношением $m(n) = F_{\text{N}_2} \times t_{m(n)}$, где $t_{m(n)}$ — длительность закрытия (открытия) заслонки Al-источника, $F_{\text{N}_2} = 0.45\text{--}0.5 \text{ MC/c}$ с точностью поддержания в одном процессе $0.02 \text{ MC} \cdot \text{c}^{-1}$. Во время остановки роста ЦТР на время t_i происходила полная десорбция избыточного Ga, накопленного во время стадии роста. Все слои и ЦТР непрерывно легировались кремнием с помощью стандартного твердотельного источника.

Рост образцов непрерывно контролировался *in situ* с помощью дифракции отраженных быстрых электронов (ДОБЭ) и лазерной рефлектометрии. Морфология выращенных слоев и ЦТР изучались с помощью растрового электронного и атомно-силового микроскопов (РЭМ и АСМ соответственно). Средний состав слоев и толщины слоев в ЦТР оценивались с помощью рентгенодифракционных измерений, проводившихся на установке АО ИЦ „Буревестник“ ДРОН 8Т. Концентрации носителей заряда (электронов) в слоях определялись с помощью $C\text{--}V$ -метода с ртутным зондом. Кроме того, измерялось сопротивление растекания (R_{sp}) между двумя каплями In со значениями диаметров и расстояния между ними 2 и 5 мм соответственно.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Механизмы роста слоев AlGaN и цифровых твердых растворов GaN/AlN

Сложности эпитаксиального роста слоев Al-содержащих нитридных соединений III группы обусловлены несколькими проблемами. Прежде всего они связаны с низкой поверхностной подвижностью адатомов Al, что приводит к необходимости повышения ростовых

температур Al-содержащих соединений. Однако в высоковакуумных условиях ПА МПЭ ($< 5 \cdot 10^{-5}$ Торр) возможности повышения ростовых температур ограничены предельными значениями ростовых потоков, ограниченными нарушением молекулярного режима их течения в ростовой камере. Поэтому в настоящей работе для решения этой проблемы использовались альтернативные методы роста слоев и ЦТР в металл(Ga)-обогащенных условиях, при которых на поверхности растущих слоев формируется бислоиный Ga-адслой, обеспечивающий повышение поверхностной подвижности адатомов [12]. Кроме того, получение структурно совершенных слоев тройного соединения AlGaN затруднено значительной разницей энергетических барьеров поверхностной диффузии адатомов Al (1.17 эВ) и Ga (0.99 эВ) [13], которая приводит к нарушениям послынного роста с однородным пространственным распределением катионных атомов. И наконец, отметим спонтанное образование сверхрешеточных структур в AlGaN-слоях, что объясняется особенностями роста этих соединений с гексагональной структурой решетки [14].

На рис. 2 показаны РЭМ- и АСМ-изображения поверхности слоя $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}$, выращенного с помощью ИМПЭ, который характеризуется формированием зерен с типичным диаметром $\sim 300 \text{ нм}$ и глубокими межзеренными границами глубиной до 10 нм. В результате эти слои демонстрируют относительно большие средне-квадратичные (RMS) шероховатости поверхности, достигавшие одинакового значения $\sim 2.1 \text{ нм}$ при площадях сканирования 3×3 и $10 \times 10 \text{ мкм}^2$. При АСМ-сканировании в пределах зерна на площади $500 \times 500 \text{ нм}^2$ значения RMS шероховатости составили 1.8 нм. На рис. 2, c и d показано, что зерна имеют ступенчатую топографию с плоскими террасами шириной $\sim 30\text{--}40 \text{ нм}$ и высотой ступеней $\sim 2 \text{ MC}$. Атомарно-гладкая топография террас подтверждалась линейчатой картиной ДОБЭ, непрерывно наблюдавшейся во время роста слоев и показанной на вставке к рис. 2, a.

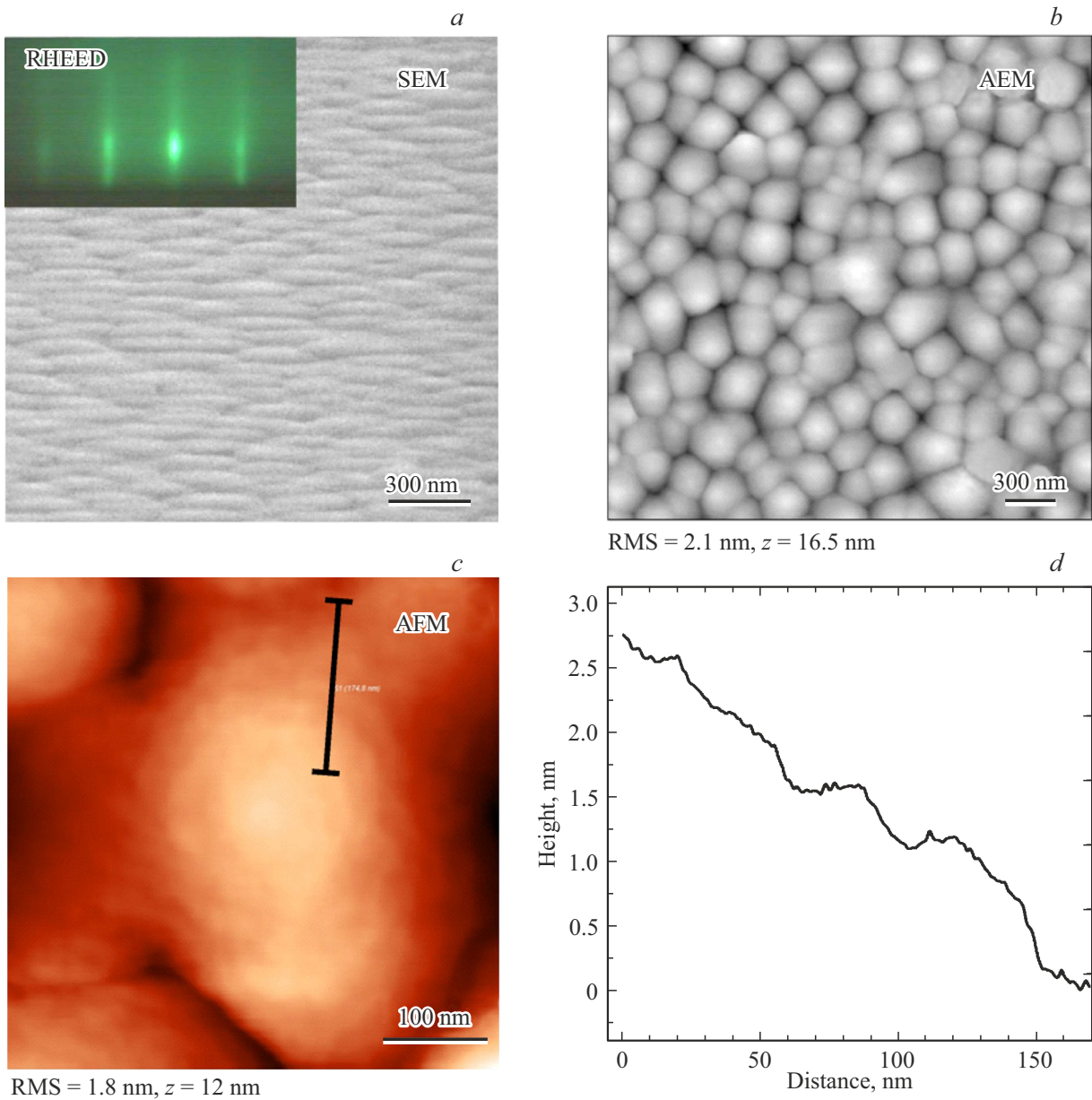


Рис. 2. АСМ- и РЭМ-изображения поверхности слоя твердого раствора $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}:\text{Si}$ толщиной 500 нм, выращенного на $\text{AlN}/c\text{-Al}_2\text{O}_3$ темплейте с использованием ИМПЭ.

Результаты этих исследований свидетельствуют о росте AlGaInN -слоев в соответствии с классическим спиральным (ступенчато-слоевым) механизмом роста Бартона–Кабреры–Франка (Burton–Cabrera–Frank) [15], который обычно реализуется в металл-обогащенных условиях роста слоев III-N с отношением потоков $(F_{\text{III}} - F_{\text{III}}^{\text{D}})/F_{\text{N}} > 1$ и с высокой концентрацией прорастающих дислокаций с винтовой компонентой [16].

Результаты наших прошлых исследований [9] роста с помощью ММЭ бинарных слоев GaN и AlN также показывают спиральный механизм роста, но типичный диаметр зерен в них по сравнению с AlGaInN больше и достигает ~ 1 мкм. По-видимому, эта разница морфоло-

гий поверхности приводит к существенно более высоким значениям шероховатости поверхности ($\text{RMS} > 1.8$ нм) в слоях AlGaInN по сравнению с аналогичными характеристиками бинарных слоев, для которых типичные $\text{RMS} < 1$ нм [9].

Различие между морфологиями слоев AlN и AlGaInN , на наш взгляд, в первую очередь связано с разницей температур их роста, составлявшей ~ 150 °C. Поскольку эта температура через уравнение Аррениуса определяет равновесное давление для растущего слоя (P_{eq}), можно ожидать существенно более низких значений (на несколько порядков) этой величины для низкотемпературных слоев AlGaInN . Величина критического

(максимально достижимого) радиуса зерен (ρ_c) во время спирального роста обратно пропорциональна логарифму пресыщения ростовых потоков $\rho_c \sim 1/\ln(\xi + 1)$, где $\xi = (P/P_{eq}) - 1$ — пресыщение ростового потока [17]. Следовательно, снижение P_{eq} для AlGaIn-слоев должно приводить к уменьшению ρ_c , что и наблюдается экспериментально (рис. 2, *b* и рис. 6, *d* в работе [9]). Для выращенных при одинаковой температуре ($\sim 700^\circ\text{C}$) слоев GaN и AlGaIn больший диаметр зерен в первых объясняется большим равновесным давлением этого бинарного соединения по сравнению с равновесным давлением тройного соединения [10]. Варьирование температуры роста слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x > 0.7$) в пределах от 660 до 720°C при сохранении металл-обогащенных условий не изменяло характер топографии слоев, а приводило лишь к небольшому возрастанию радиуса зерен и ширины межзеренных границ.

В отличие от слоев AlGaIn с зернистой морфологией поверхности все ЦТР GaN/AlN демонстрировали на РЭМ- и АСМ-изображениях планарную и свободную от зерен морфологию поверхности, как показано на рис. 3.

Среди возможных микродефектов, наблюдавшихся в ЦТР, отметим присутствие на поверхности некоторых образцов следов микрокапельной металлической фазы, показанной на рис. 3, *a*. Эти микродефекты образовывались при росте в металл-обогащенных условиях в случае несоблюдения баланса между количеством накопленного на поверхности Ga во время стадии роста $Q_{\text{Ga}}^{\text{exc}} = (F_{\text{Ga}} - F_{\text{Ga}}^{\text{D}}) \cdot t_g - K \cdot F_{\text{N}_2} \cdot t_m$ и количеством Ga, десорбирующегося во время прерывания роста $Q_{\text{Ga}}^{\text{D}} = F_{\text{Ga}}^{\text{D}} \cdot t_i$. Показанная на рис. 3, *a* морфология поверхности наблюдалась для ЦТР $32 \times \{20 \times (\text{GaN}_{0.98}/\text{AlN}_{2.25})\}:\text{Si}$ и расчеты по этим формулам показывают, что при этом росте выполнялось неравенство $Q_{\text{Ga}}^{\text{exc}} > Q_{\text{Ga}}^{\text{D}}$. Однако для ЦТР $45 \times \{20 \times (\text{GaN}_{0.50}/\text{AlN}_{2.0})\}$, который обнаруживает показанную на рис. 3, *c, d* планарную атомарно-гладкую морфологию, расчеты показывают выполнение неравенства $Q_{\text{Ga}}^{\text{exc}} < Q_{\text{Ga}}^{\text{D}}$, что свидетельствует о полной десорбции избыточного Ga во время остановок роста. Отметим также низкие RMS шероховатости поверхности ЦТР, составлявшие 0.32 и 0.39 нм для площадей сканирования 3×3 и 10×10 мкм² соответственно, что существенно меньше аналогичных характеристик слоев $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}$.

Существенное различие в морфологиях слоев AlGaIn и ЦТР GaN/AlN с примерно одинаковыми толщинами (~ 500 нм) и средним содержанием AlN ($x \sim 0.7$) свидетельствует о принципиальной разнице в механизмах роста этих слоев, несмотря на использование во время их роста примерно одинаковых металл(Ga)-обогащенных условий со значениями $F_{\text{III}}/F_{\text{N}_2} \sim 2$ и $T_s \sim 690\text{--}700^\circ\text{C}$. Если в первом случае слои показывают все основные признаки спирального роста, то поверхность слоев ЦТР демонстрирует полное отсутствие каких-либо признаков этого механизма роста и топография этих объектов соответствует 2D-нуклеационному механизму роста.

Возможный переход из ступенчато-слоевого спирального механизма роста эпитаксиальных слоев в 2D-нуклеационный механизм роста теоретически был описан в работе [18]. В этой работе данный переход связывался с введением упругих напряжений в растущих гетероструктурах, которые изменяют термодинамику/кинетику формирования ступеней и нуклеационных процессов 2D-островков на террасах во время ступенчато-слоевого роста. Поэтому можно предположить связь наблюдаемых различий в механизмах роста в слоях AlGaIn и ЦТР GaN/AlN с различным характером генерации и эволюции упругих напряжений в этих объектах.

Кроме того, необходимо учитывать возможную разницу между термодинамическими и кинетическими особенностями формирования этих объектов. При росте AlGaIn-слоев происходит одновременное встраивание атомов Al, Ga в решетку AlGaIn-слоя, что приводит к формированию пространственных неоднородностей состава, вызывающих снижение поверхностной подвижности адатомов. Тем не менее благодаря Ga-обогащенным условиям рост слоев тройного соединения протекает согласно спиральному механизму. Во время роста ЦТР происходит попеременный рост бинарных монослойных AlN и GaN в условиях сильного пресыщения атомами III группы (Ga) и непрерывной генерации знакопеременных напряжений вследствие кристаллографического рассогласования между этими слоями. Все это, по-видимому, и обуславливает 2D-нуклеационный механизм роста ЦТР, но для более точного и глубокого описания этого явления необходимы дальнейшие экспериментальные и теоретические исследования.

3.2. Рентгенодифракционные исследования

Соответствие между заданными и измеренными значениями параметров слоев AlGaIn и ЦТР GaN/AlN (разность этих значений далее называется точностью) в области средних составов $x = 0.6\text{--}0.8$ проверялось с помощью рентгенодифракционных измерений кривых $2\theta\text{-}\omega$. На рис. 4, *a* показаны $2\theta\text{-}\omega$ кривые слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, измерявшихся с использованием двухкристалльной геометрии, из которых видно, что по мере увеличения содержания алюминия дифракционные пики от слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ приближаются к пику AlN, но после достижения $x = 0.8$ дальнейшее определение состава затруднено. Поэтому в этой области составов необходимо использовать трехкристалльную геометрию измерений с большим угловым разрешением, которая приводится на нижней панели рис. 4, *a*. Средние составы слоев, определенные таким образом в предположении их когерентного роста, приведены в таблице. Эти значения обнаруживают хорошее ($\leq 1\%$) совпадение с заданными значениями $x = F_{\text{Al}}/F_{\text{N}_2}$.

Показанные на рис. 4, *b* кривые $2\theta\text{-}\omega$ для нескольких ЦТР $\text{GaN}_m/\text{AlN}_n$ обнаруживают несколько худшую точность определения параметров сверхрешеток, которые

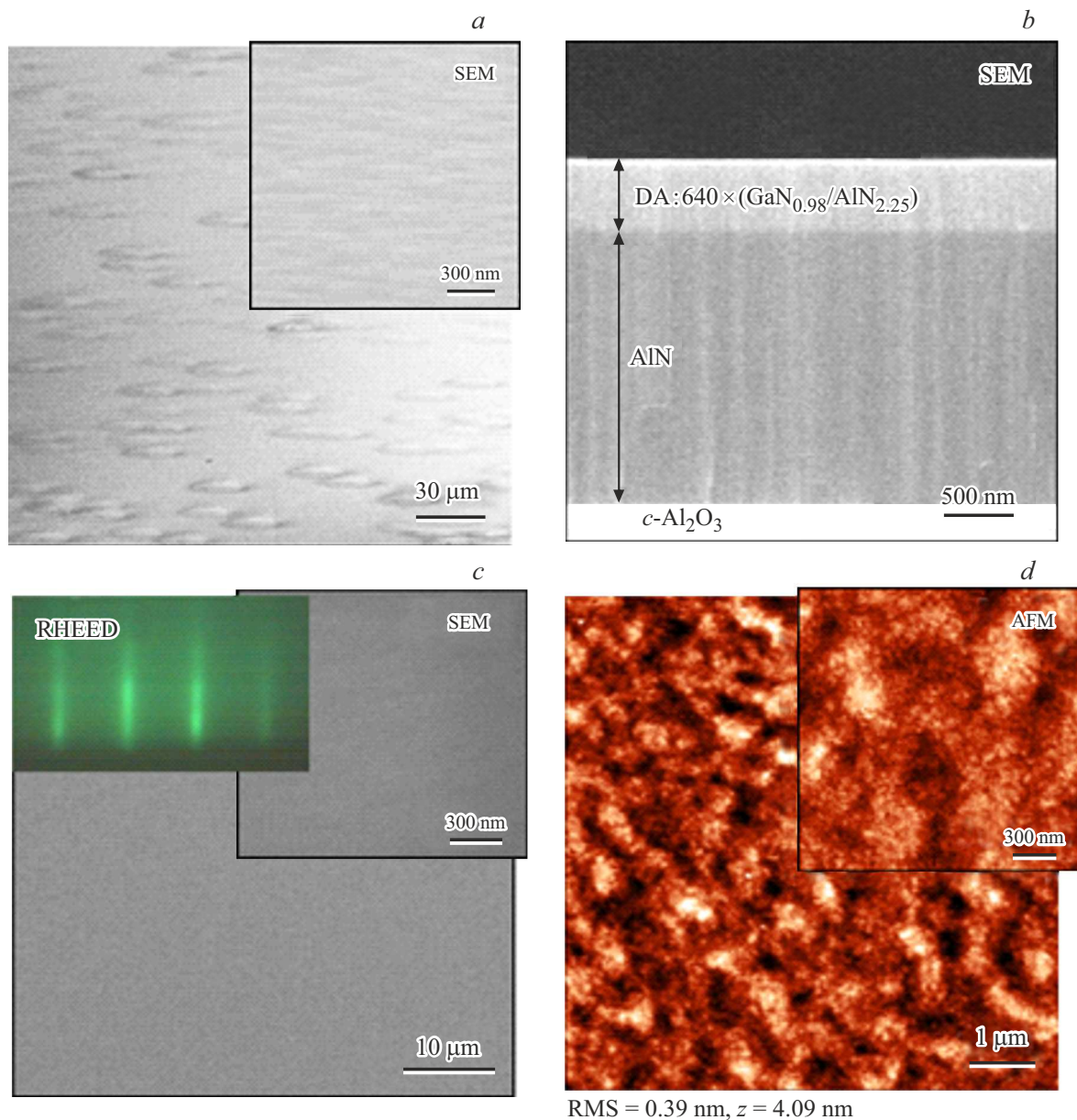


Рис. 3. Полученные с помощью АСМ- и РЭМ-изображения поверхности слоев ЦТР с толщиной ~ 500 нм и $x = 0.7$, выращенных при различных условиях: $32 \times \{20 \times (\text{GaN}_{0.98}/\text{AlN}_{2.25})\}$ при $Q_{\text{Ga}}^{\text{exc}} > Q_{\text{Ga}}^{\text{D}}$ (a, b) и $45 \times \{20 \times (\text{GaN}_{0.50}/\text{AlN}_{2.0})\}$ при $Q_{\text{Ga}}^{\text{exc}} < Q_{\text{Ga}}^{\text{D}}$ (c, d).

приводятся в таблице. Результаты моделирования одной из кривых качания, использовавшиеся для определения параметров решетки ЦТР, приведены на нижней панели рис. 4, b. Для ЦТР точность определения их средних составов составила 3–7%, что было обусловлено средней точностью ~ 0.3 МС (~ 0.0762 нм) в определении толщин слоев GaN и AlN в ЦТР. Эти ошибки, на наш взгляд, возникают вследствие нескольких причин, включая возможные неточности в калировке ростовых потоков, используемых для задания параметров решетки, а также систематические ошибки рентгенодифракционных измерений ультратонких слоев ЦТР с субмонослойной точностью, что было описано нами в работе [19].

Важно отметить, что на экспериментальной 2θ - ω кривой для ЦТР $77 \times \{6 \times (\text{GaN}_{1.2}/\text{AlN}_{2.7})\}$ ($x = 0.68$), показанной на нижней панели рис. 4, b, наблюдаются дополнительные пики, соответствующие образованию периодической структуры с заметно большим периодом, равным толщине шести периодов заданной ЦТР. Появление этих особенностей можно объяснить паразитным ростом сверхтонких вставок GaN во время периодических остановок роста после роста каждого 6 периодов ЦТР. Этот рост обусловлен паразитным потоком плазменно-активированного азота из-под номинально закрытой заслонки плазменного источника. Отсутствие признаков образования дополнительной периодической структуры

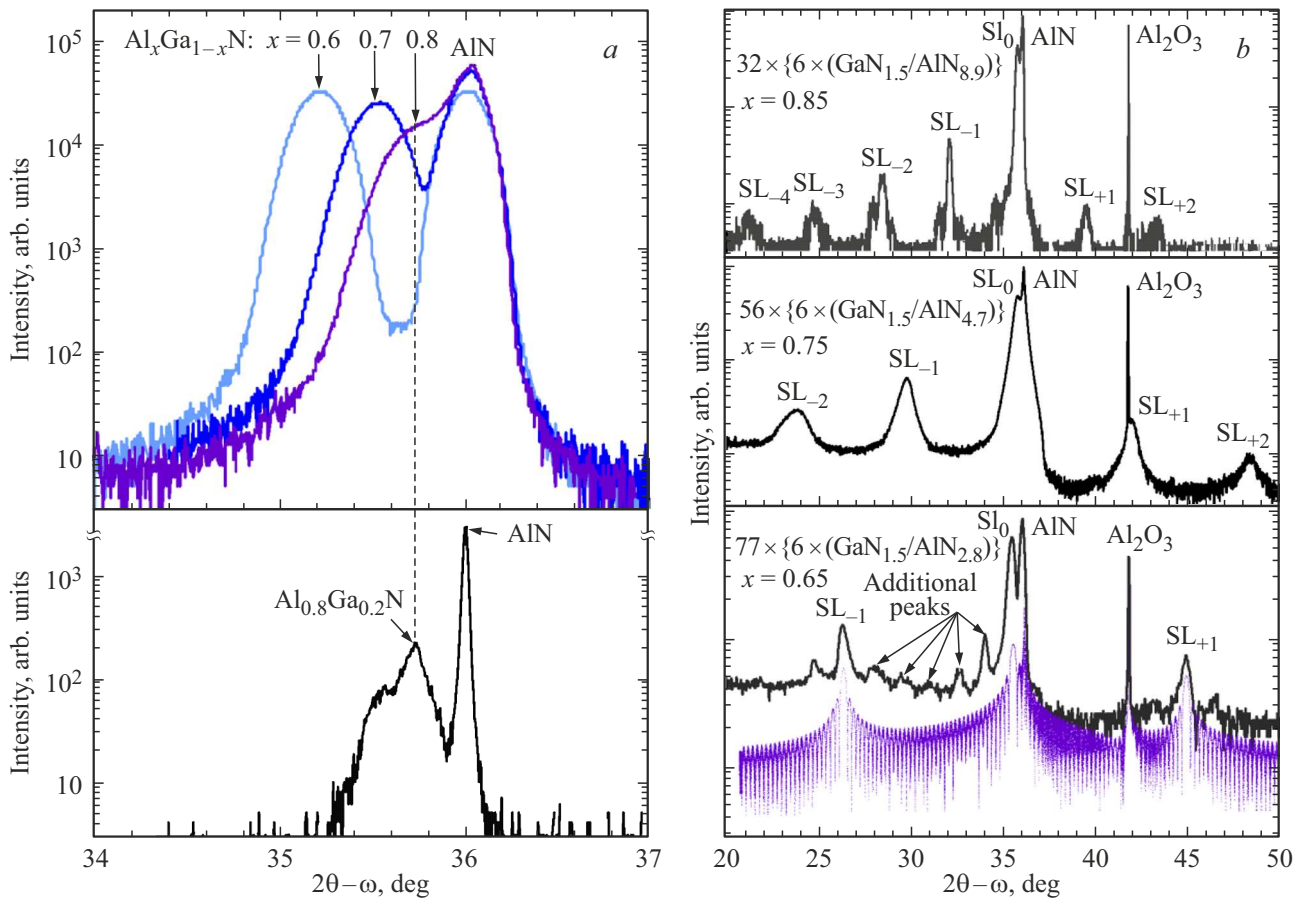


Рис. 4. Рентгенодифракционные кривые, полученные в режиме $2\theta-\omega$ сканирования, для слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (a) и ЦТР $K \times \{L \times (\text{GaN}_m/\text{AlN}_n)\}$ (b) с различным составом в диапазоне $x = 0.6-0.85$.

Номинальные и экспериментально измеренные значения параметров слоев AlGaN и ЦТР GaN/AlN

	Толщина GaN, МС		Толщина AlN, МС		Период ЦТР, МС		Содержание Al (x)	
	Номинал	Эксперимент	Номинал	Эксперимент	Номинал	Эксперимент	Номинал	Эксперимент
$\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$	—	—	—	—	—	—	0.60	0.61
$\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}$	—	—	—	—	—	—	0.70	0.70
$\text{Al}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{N}$	—	—	—	—	—	—	0.80	0.81
ЦТР-65%	1.5	1.2	2.8	2.7	4.3	3.9	0.65	0.68
ЦТР-75%	1.5	1.1	4.7	2.7	6.2	6.1	0.75	0.82
ЦТР-85%	1.5	1.3	8.9	9.2	10.3	10.5	0.85	0.88

на других двух структурах, по-видимому, связано с меньшим числом периодов в них. В любом случае эти результаты свидетельствуют о необходимости дальнейшей оптимизации процессов роста ЦТР в Ga-обогащенных условиях.

3.3. Измерения электрофизических характеристик

Измеренные электрофизические характеристики слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}:\text{Si}$ подтвердили хорошо известную сложность донорного легирования в слоях с высоким x .

На рис. 5, a показано резкое снижение концентрации электронов в слоях при $x > 0.55$ вплоть до полупроводящего поведения при $x > 0.8$, что согласуется с данными обзорных статей [3,4]. Отметим хорошее соответствие между измеренными $C-V$ -методом концентрациями электронов и значениями сопротивления растекания (R_s), определенными из измерений вольт-амперных характеристик проводимости между In-контактами на поверхности. Показанные на рис. 5, c зависимости R_s от температуры кремниевого эффузионного источника (потока кремния) демонстрируют возможность контроля проводимости слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}:\text{Si}$ вплоть до макси-

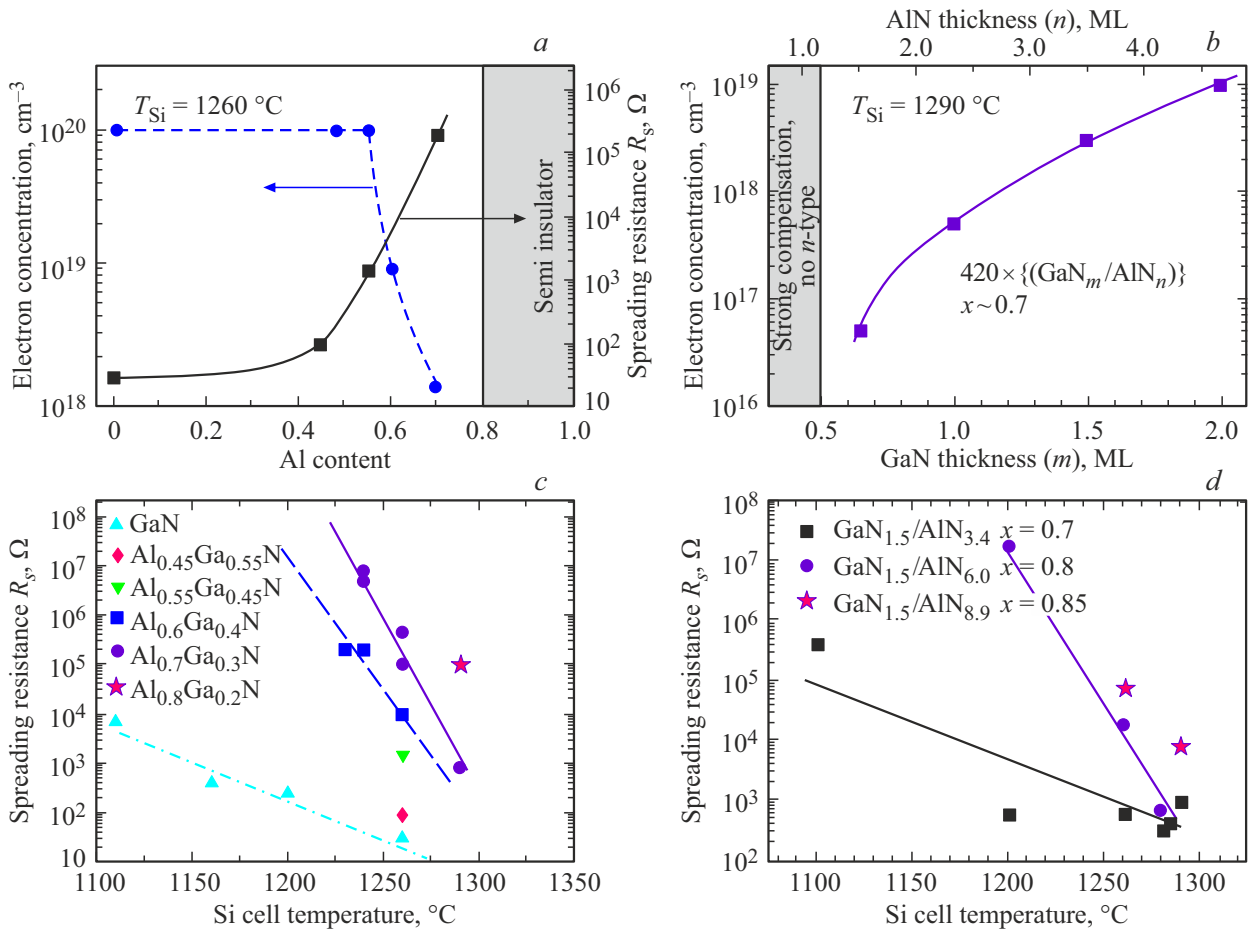


Рис. 5. *a* — зависимости концентрации электронов и сопротивления растекания в слоях Al_xGa_{1-x}N:Si от содержания алюминия ($x = 0-0.7$). *b* — зависимость концентрации электронов в ЦТР GaN_m/AlN_n:Si с постоянным $x = 0.7$ и толщиной ~ 500 нм от толщины GaN и ЦТР (m). Зависимости сопротивлений растекания для слоев Al_xGa_{1-x}N:Si (*c*) и ЦТР GaN_m/AlN_n:Si (*d*) с различным $x = 0.45-0.85$ от температуры эффузионного источника кремния (потока Si).

мального значения $x = 0.7$. Измерения сопротивления растекания для Al_{0.8}Ga_{0.2}N:Si-слоя были единичными, поскольку при меньших потоках Si проводимость слоев отсутствовала.

Согласно литературным данным, эти результаты соответствуют не только наблюдающемуся при $x > 0.8$ возрастанию энергии ионизации примеси, но они обусловлены и нелинейным увеличением концентраций различных дефектов, снижающих концентрацию электронов. Скорость генерации этих дефектов резко возрастает уже при достижении критической концентрации $x \sim 0.6$. В число этих дефектов в слоях AlGaInN:Si входят глубокие DX-центры, компенсирующие дефекты в виде катионных вакансионных комплексов V_{III}-Si, а также примесные углеродные атомы.

Оптимизация условий роста слоев AlGaInN с высоким Al с целью минимизации концентраций дефектов является сложной задачей, поскольку эти дефекты обнаруживают сложные и зачастую противоположные зависимости энергии их образования от параметров роста. Кроме того, необходимо учитывать ограничения в выборе режи-

мов роста ПА МПЭ, среди которых отметим, например, невозможность использования азот-обогащенных условий роста во время роста слоев в активной и подконтактной областях приборных гетероструктур, поскольку это приводит к нарушению планарности поверхностной морфологии этих слоев. С другой стороны, использование слишком сильно металл-обогащенных условий может приводить к существенному возрастанию токов утечек в приборных гетероструктурах.

На рис. 5, *b* показана зависимость концентрации электронов в серии ЦТР с одинаковым $x = 0.7$, но различными значениями толщин слоев $m = 0.7-2$ МС и $n = 1.5-4.7$ МС. Из него следует вывод о более эффективном легировании ЦТР с бислойной и дробными толщинами GaN:Si-слоев по сравнению с ЦТР с моно- и субмонослойными толщинами этих слоев. Максимальное значение концентрации электронов $1 \cdot 10^{19}$ см⁻³ наблюдается в $21 \times \{20 \times (\text{GaN}_2/\text{AlN}_{4.5})\}$:Si с $x = 0.7$, в то время как в слое Al_{0.7}Ga_{0.3}N:Si концентрация электронов на порядок меньше ($\sim 1.2 \cdot 10^{18}$ см⁻³).

Относительно низкие значения R_s на рис. 5, d , измеренные для различных ЦТР с максимальным значением $x = 0.85$ в $\text{GaN}_{1.5}/\text{AlN}_{8.9}$ (согласно таблице с данными рентгенодифракционных измерений, значение x в этой ЦТР составило 0.88), свидетельствуют о достаточно эффективном транспорте носителей через туннельно-прозрачные диэлектрические слои AlN с толщинами до ~ 9 нм, что приводит к относительно высокой проводимости ЦТР. Отметим, что с ростом потока Si в исследованном нами диапазоне, ограниченном максимальной температурой использовавшегося эффузионного источника, наблюдалось лишь улучшение характеристик легирования, что позволяет предположить незначительные концентрации DX-дефектов в ЦТР.

4. Заключение

В работе продемонстрирована перспективность использования n -легированных ЦТР на основе ультратонкопериодных сверхрешеток $N \times (\text{GaN}_m/\text{AlN}_n)_{\text{Si}}$ с общей толщиной несколько сотен нм и контролируемым средним содержанием AlN 40–85% в качестве альтернативы стандартным слоям тройного твердого раствора $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}:\text{Si}$ аналогичного состава. Установлено принципиальное различие механизмов эпитаксиального роста слоев AlGaN и ЦТР GaN/AlN с использованием импульсных методов ПА МПЭ в металл-обогащенных условиях. Показано, что рост всех ЦТР происходит в соответствии с 2D-нуклеационным механизмом, в то время как рост слоев AlGaN протекает в соответствии со ступенчато-слоевым (спиральным) механизмом. Это различие приводит к существенной разнице характеристик поверхности ЦТР и слоев. Если первые обнаруживают планарную атомарно-гладкую морфологию поверхностей с RMS шероховатости < 0.4 нм на всех площадях АСМ-сканирования $< 10 \times 10$ мкм², то слои AlGaN аналогичного состава демонстрируют типичные $\text{RMS} > 2$ нм. Донорное легирование слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}:\text{Si}$ обнаружило в слоях с $x > 0.55$ резкое снижение концентрации электронов с $\sim 10^{20}$ до $\sim 1 \cdot 10^{18}$ см⁻³ при $x = 0.7$, в то время как ЦТР с аналогичным содержанием AlN имели концентрацию электронов до $\sim 1 \cdot 10^{19}$ см⁻³. Более того, продемонстрированы полужолирующий характер проводимости слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ с $x > 0.8$ и n -проводимость в ЦТР с максимальным значением $x = 0.85$.

Финансирование работы

А.Н. Семенов и Д.В. Нечаев благодарят Российский научный фонд за поддержку исследований, грант № 25-22-00898.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] H. Amano, R. Collazo, C.D. Santi, S. Einfeldt, M. Funato. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **53**, 503001 (2020). DOI: 10.1088/1361-6463/aba64c
- [2] V. Adivarahan, J. Zhang, A. Chitnis, W. Shuai, J. Sun, R. Pachipulusu, M. Shatalov, M.A. Khan. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, L 435 (2002). DOI 10.1143/JJAP.41.L 435
- [3] Y.-H. Liang, E. Towe. *Appl. Phys. Rev.*, **5**, 011107 (2018). DOI: 10.1063/1.5009349
- [4] J. Wang, F. Xu, L. Zhang, J. Lang, X. Fang, Z. Zhang, X. Guo, C. Ji, C. Ji, F. Tan, X. Yang, X. Kang, Z. Qin, N. Tang, X. Wang, W. Ge, B. Shen. *J. Semiconductors*, **45**, 021501 (2024). DOI: 10.1088/1674-4926/45/2/021501
- [5] M. Asif Khan, J.N. Kuznia, D.T. Olson, T. George, W.T. Pike. *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 3470 (1993). DOI: 10.1063/1.110123
- [6] G. Kipshidze, V. Kuryatkov, B. Borisov, M. Holtz, S. Nikishin, H. Temkin. *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 3682 (2002). DOI: 10.1063/1.1480886
- [7] S.A. Nikishin. *Appl. Sci.*, **8**, 2362 (2018). DOI: 10.3390/app8122362
- [8] S. Li, X. Liang, P. Shao, S. Chen, Z. Li, X. Su, T. Tao, Z. Xie, M.A. Khan, L. Wang, T.T. Lin, H. Hirayama, B. Liu, D. Chen, K. Wang, R. Zhang. *Appl. Phys. Lett.*, **125**, 112102 (2024). DOI: 10.1063/5.0215886
- [9] D.V. Nechaev, O.A. Koshelev, V.V. Ratnikov, P.N. Brunkov, A.V. Myasoedov, A.A. Sitnikova, S.V. Ivanov, V.N. Jmerik. *Superlat. Microstr.*, **138**, 106368 (2020). DOI: 10.1063/5.0215886
- [10] V.N. Jmerik, D.V. Nechaev, S.V. Ivanov. *Molecular Beam Epitaxy: from Research to Mass Production*. 2nd edn, ed. by M. Henini (Amsterdam–Netherlands–Oxford, UK, Cambridge, USA, Elsevier Inc., 2018) p. 135. ISBN: 9780128121368. DOI: 10.1016/B978-0-12-812136-8.00008-6
- [11] W.A. Harrison. *Electronic Structure and the Properties of Solids* (Dover, N.Y., 1989) p. 176.
- [12] J.E. Northrup, J. Neugebauer, R.M. Feenstra, A.R. Smith. *Phys. Rev. B*, **61**, 9932 (2000). DOI: 10.1103/PhysRevB.61.9932
- [13] V. Jindal, F. Shahedipour-Sandvik. *J. Appl. Phys.*, **105**, 084902 (2009). DOI: 10.1063/1.3106164
- [14] M. Gao, S.T. Bradley, Y. Cao, D. Jena, Y. Lin, S.A. Ringel, J. Hwang, W.J. Schaff, L.J. Brillson. *J. Appl. Phys.*, **100**, 103512 (2006). DOI: 10.1063/1.2382622
- [15] W.K. Burton, N. Cabrera, F.C. Frank. *Phil. Trans. R. Soc. London, Ser. A*, **243**, 299 (1951). DOI: 10.1098/rsta.1951.0006
- [16] B. Heying, E.J. Tarsa, C.R. Elsass, P. Fini, S.P. DenBaars, J.S. Speck. *J. Appl. Phys.*, **85**, 6470 (1999). DOI: 10.1063/1.370150
- [17] Y. Cui, L. Li. *Phys. Rev. B*, **66**, 155330 (2002). DOI: 10.1103/PhysRevB.66.155330
- [18] C. Ratsch, M.D. Nelson, A. Zangwill. *Phys. Rev. B*, **50**, 14489 (1994). DOI: 10.1103/PhysRevB.50.14489
- [19] V. Jmerik, D. Nechaev, K. Orekhova, N. Prasolov, V. Kozlovsky, D. Sviridov, M. Zverev, N. Gamov, L. Grieger, Y. Wang, T. Wang, X. Wang, S. Ivanov. *Nanomaterials*, **11**, 2553 (2021). DOI: 10.3390/nano11102553

Редактор Г.А. Оганесян

Al-rich AlGaN:Si layers and monolayer superlattices (digital alloys) (GaN/AlN):Si grown by plasma-activated molecular beam epitaxy

*A.N. Semenov, D.V. Nechaev, S.I. Troshkov,
P.A. Alekseev, N.M. Shmidt,
V.S. Kalinovskiy, V.N. Jmerik*

loffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract The growth features of *n*-doped ultrashort-period monolayer superlattices GaN/AlN:Si superlattices — digital alloy with a minimum AlN(*x*) content of up to 85%, which can replace conventional Al_{*x*}Ga_{1-*x*}N:Si compounds with a similar *x*, using plasma-activated molecular beam epitaxy are described. It is shown that the original technology of pulsed plasma-activated molecular beam epitaxy in metal-rich conditions allows growing GaN_{*m*}/AlN_{*n*} digital alloys with layer thicknesses in monolayers (1 ML = 0.25 nm) $0.5 < m < 2$ ML, $2 < n < 6$ ML and a total thickness of ~ 500 nm. Digital alloys exhibit a planar, atomically smooth surface morphology with a root-mean-square roughness of < 0.39 nm over all scan areas up to $(10 \times 10) \mu\text{m}^2$. In contrast, AlGaN layers exhibit a grainy surface morphology with an average grain diameter of ~ 300 nm, resulting in an increase in root-mean-square surface roughness of > 2 nm over scan areas $\geq (3 \times 3) \mu\text{m}^2$. This difference is attributed to the different growth mechanisms of digital alloys and layers: while the former grows according to a two-dimensional nucleation mechanism, the latter follows a spiral growth mechanism. X-ray diffraction measurements revealed submonolayer (~ 0.3 monolayer) control accuracy for the thickness of GaN and AlN layers in digital solid solutions, ensuring *x* was specified with an accuracy of 3–7%. Comparative studies of *n*-doping of GaN/AlN digital alloys with silicon demonstrated a maximum electron concentration of up to $\sim 10^{19} \text{cm}^{-3}$ for digital solid solutions with *x* = 0.7 and the possibility of obtaining conductive layers of digital solid solutions up to *x* = 0.85, while in Al_{*x*}Ga_{1-*x*}N:Si layers with the same *x*, the electron concentrations were an order of magnitude lower and at *x* > 0.8, a semi-insulating nature of conductivity was observed. These results indicate the possibility of using *n*-doped digital alloys (GaN/AlN):Si with high *x* (up to 85%) in device heterostructures.