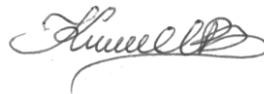


На правах рукописи



КУЗНЕЦОВА Яна Вениаминовна

**ОСОБЕННОСТИ КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ  
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ AlInGaN**

Специальность: 01.04.10 – физика полупроводников

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург - 2013

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

**Научный руководитель:**

доктор физ.-мат. наук  
заведующий лабораторией, ФТИ им. А.Ф. Иоффе

Заморянская М.В.

**Официальные оппоненты:**

доктор физ.-мат. наук, профессор  
профессор кафедры Физики полупроводников  
и наноэлектроники СПбГПУ

Воробьев Л.Е.

кандидат физ.-мат. наук  
старший научный сотрудник, ФТИ им. А.Ф. Иоффе

Лундин В.В.

**Ведущая организация:**

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Санкт-Петербургский Государственный Университет

Защита состоится "17" октября 2013 г. в 10:00 час. на заседании диссертационного совета Д002.205.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физико-техническом институте им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук по адресу 194021, Санкт-Петербург, ул. Политехническая д. 26.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФТИ им. А.Ф. Иоффе.

Отзывы об автореферате в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять по вышеуказанному адресу на имя ученого секретаря диссертационного совета.

Автореферат разослан "10" сентября 2013 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета, Д.002.205.02  
доктор физико-математических наук



Сорокин Л.М.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы

Широкозонные полупроводниковые нитриды третьей группы (III-N) с прямыми оптическими переходами являются ключевым материалом современной оптоэлектроники. Возможность регулирования ширины запрещенной зоны соединений III-N от 6.20 эВ для AlN до 3.49 эВ и 0.65 эВ для GaN и InN, соответственно, дает уникальный шанс реализации единой технологии изготовления приборов, работающих в широком спектральном диапазоне от ультрафиолетовой (210 нм) до инфракрасной (1700 нм) областей спектра [1]. Дополнительным достоинством этих материалов является их высокая химическая стойкость. На сегодняшний день уже широко применяются различные оптоэлектронные приборы на основе III-N соединений, включая светодиоды, работающие как источники белого света для бытового и уличного освещения, полноцветные дисплеи, инжекционные лазеры для хранения информации, медицинских приложений, связи и т.д. Кроме того, на основе этих материалов уже выпускаются высокоомощные и высокочастотные транзисторы, диоды и фотодетекторы с уникальными параметрами.

Однако, несмотря на беспрецедентно быстрое развитие технологий III-N и достигнутые за последние 20 лет успехи в создании различных приборов, ряд проблем в этой области остается нерешенным. Эти трудности в первую очередь связаны со значительным различием в параметрах решетки GaN-InN-AlN и отсутствием коммерчески доступных гомоэпитаксиальных подложек. Необходимость гетероэпитаксиального роста на подложках сапфира, карбида кремния и др., несогласующихся по параметру решетки и отличающихся по температурным коэффициентам расширения по сравнению с III-N, приводит к высокой плотности дислокаций в растущих слоях ( $\sim 10^8 \text{ см}^{-2}$  и выше), возникновению механических напряжений и изгибу растущего слоя, вплоть до растрескивания структуры. Различие длин связей в кристаллической решетке тройных и четверных соединений может приводить к термодинамической нестабильности твердого раствора в отношении спинодального фазового распада, образованию флуктуаций состава, атомарному упорядочению и др. Вследствие различных энергий связи в системе материалов GaN-AlN-InN рост тройных и четверных соединений на их основе часто сопровождается сегрегационными эффектами, затрудняющими формирование заданного профиля изменения состава в сложных гетероструктурах. В дополнение к вышесказанному необходимо отметить, что, как правило, соединения III-N со структурой вюрцита растут в направлениях, перпендикулярных плоскости (0001). В таком случае в ростовом направлении в нитридных соединениях проявляются эффекты спонтанной и пьезоэлектрической поляризации, причем напряженность суммарного электрического поля в слоях и гетероструктурах может достигать значительных величин (до  $\sim 10^7 \text{ В/см}$ ).

Перечисленные факторы и особенности строения материала затрудняют контролируемый рост слоев III-N соединений во всем диапазоне изменения их состава и обуславливают резкое снижение эффективности излучательной рекомбинации в

светодиодных гетероструктурах, работающих в проблемных зелено-красной и ультрафиолетовой спектральной областях (с длинами волн больше 500 нм и меньше 360 нм, соответственно). Кроме того, для всех выпускаемых светодиодов на основе III-N соединений существенными проблемами являются падение внутреннего квантового выхода при увеличении плотности тока и деградация люминесцентных свойств в процессе работы.

Для успешной разработки оптоэлектронных светодиодных и лазерных излучателей на основе III-N соединений необходимы детальные исследования процессов формирования активной области в гетероструктурах, транспорта носителей заряда в них и тщательное изучение влияния точечных и протяженных дефектов на люминесцентные свойства и деградацию приборов. Необходимо отметить, что уникальный характер большинства явлений в соединениях III-N по сравнению с традиционными соединениями III-V приводит к необходимости разработки новых экспериментальных методов, позволяющих получать корректные данные о структуре, составе и люминесцентных свойствах материала. В противном случае, использование стандартных методик может оказаться не только недостаточным и ограниченным узким диапазоном изменения параметров слоев, но и приводить к неоднозначной и ошибочной интерпретации экспериментальных данных по составу, толщинам слоев и т.п. Поэтому задача разработки новых методик для исследования нитридных соединений является актуальной. Такие методики необходимы и для более детального понимания оптических, электронных и структурных свойств гетероструктур на основе соединений III-N, оптимизации их дизайна и характеристик с целью преодоления множества ограничений и проблем, существующих в современных технологиях эпитаксиального роста.

**Целью работы** является определение влияния состава, напряжений, фазового распада на оптические свойства и стабильность люминесценции слоев и структур на основе нитридов III-N.

Были поставлены следующие **задачи**:

- Разработка методик рентгеноспектрального микроанализа определения неоднородности состава слоев III-N в ростовом направлении, состава и глубины залегания наноразмерных слоев, оценки плотности и состава квантовых точек в многослойных гетероструктурах.
- Исследование распределения индия в ростовом направлении и изучение оптических свойств слоев InGaN различной толщины.
- Исследование влияния флуктуаций состава в активной области на люминесцентные свойства светодиодных и лазерных гетероструктур.
- Оценка величины пьезополей в структурах с квантово-размерными слоями по данным катодолуминесценции.

- Определение характера изменения интенсивности люминесценции при непрерывном облучении электронным пучком слоев и гетероструктур III-N, установление основных закономерностей этого процесса.

#### **Научная новизна работы:**

- Разработана методика для изучения неоднородности состава в ростовом направлении в слоях III-N методами рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) и катодолюминесценции (КЛ) при варьировании энергии электронного пучка. Показана возможность определения с точностью не хуже 10% относительных состава и положения наноразмерных слоев, залегающих на глубине до  $\sim 500 \div 2000$  нм. Продемонстрирована возможность оценки плотности квантовых точек III-N методом РСМА.
- Обнаружен эффект увеличения концентрации индия в ростовом направлении (приповерхностное In-обогащение) в слоях  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $x \sim 0.1 \div 0.2$ ) толщиной 100 нм и более, растущих когерентно буферному слою GaN. Показано, что градиент концентрации индия в ростовом направлении приводит к формированию In-обогащенных областей, приводящих к значительным изменениям спектров КЛ.
- Предложена методика, позволяющая по характеру изменений спектров КЛ при изменении плотности тока первичного электронного пучка определять наличие фазового распада и оценивать величину электрического поля в активной области гетероструктуры.
- Изучен эффект зависимости интенсивности катодолюминесценции от времени при непрерывном облучении электронным пучком. Показано, что этот эффект наблюдается как в объемных слоях, так и в гетероструктурах. Нарастание интенсивности КЛ связано с захватом носителей заряда на состояния ловушек, формирующиеся вблизи интерфейса квантовая яма – барьерный слой или в приповерхностной области (толщиной не более 50 нм) объемного слоя. Показано, что процесс захвата носителей заряда на состояния ловушек носит обратимый характер. Предложена модель, количественно описывающая наблюдаемое явление.

**Практическая значимость** работы состоит в том, что предложены и апробированы методики определения состава тонких и наноразмерных слоев в структурах на основе III-N, оценки электрических полей в активной области структуры и определения флуктуаций состава в тонких слоях. Данные методики позволяют проводить диагностику выращиваемых структур неразрушающим методом, не требующим специальной пробоподготовки, изучать локальные неоднородности структур в латеральном и ростовом направлениях.

### **Основные положения, выносимые на защиту:**

- Состав и глубина залегания слоев и квантовых ям AlInGaN, толщиной от 3 нм до нескольких десятков нанометров, могут быть определены методом вариации энергии электронного пучка совместно с математическим моделированием результатов рентгеноспектрального микроанализа. Погрешность определения состава и глубины залегания не хуже 10% относительных, латеральное разрешение не хуже  $\sim 2$  мкм.
- Эволюция вида спектра катодоллюминесценции и изменение спектрального положения полос излучения наноразмерных слоев при изменении плотности тока первичного электронного пучка позволяет идентифицировать присутствие фазового распада в слое, а в случае его отсутствия – оценить величину электрического поля в активной области структуры.
- Вид спектра катодоллюминесценции слоев  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $x \sim 0.1 \div 0.2$ ) толщиной более 100 нм, характеризующийся значительным смещением в длинноволновую область спектрального положения максимума люминесценции (по сравнению с краем поглощения) и увеличением полуширины, указывает на возникновение градиента концентрации индия в ростовом направлении и сопровождающимся формированием In-обогащенных областей.
- Длительное нарастание интенсивности люминесценции с характерными временами  $10 \div 100$  сек при непрерывном облучении электронным пучком вызвано захватом носителей заряда на состояния ловушек, формирующихся вблизи интерфейсов в гетероструктурах или в приповерхностной области объемного слоя, толщиной не более 50 нм.
- Процесс захвата носителей заряда на уровни ловушек носит обратимый характер. Высвобождение носителей заряда происходит при нагреве образца до температуры  $130 \div 180^\circ\text{C}$  на воздухе в течение 30 мин.

**Апробация работы.** Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на российских и международных школах, конференциях и симпозиумах: VIII, XI Всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и полупроводниковой опто- и нанoeлектронике (Санкт-Петербург, 2006, 2009); 10th European Workshop on Modern Developments and Applications in Microbeam Analysis (Antwerp, Belgium, 2007); XV Российский симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел (Черноголовка, 2007); 12th, 13th International Conference in Defects-Recognition, Imaging and Physics in Semiconductors (Berlin, Germany, 2007; Wheeling, West Virginia, USA, 2009); XII, XIII Международный ежегодный симпозиум "Нанofизика и нанoeлектроника" (Нижний Новгород, 2008, 2009); XXII Российская конференция по электронной микроскопии (Черноголовка, 2008); 9th, 10th, 11th International Workshop on Beam Injection Assessment of Microstructures in Semiconductors (Toledo, Spain, 2008; Halle (Saale), Germany 2010; Annaba, Algeria, 2012); 1-й, 2-й Международный

конкурс научных работ молодых ученых в области нанотехнологий в рамках Международного форума по нанотехнологиям "Rusnanotech" (Москва, 2008, 2009); 25th International Conference on Defects in Semiconductors (ICDS-25) (St. Petersburg, 2009); Конференция (школа-семинар) по физике и астрономии для молодых ученых Санкт-Петербурга и Северо-Запада "ФизикА.СПб" (Санкт-Петербург, 2009); 9th Regional Workshop on Electron Probe Microanalysis Today: Practical Aspects (Amsterdam, the Netherlands, 2010); 2-й Симпозиум "Полупроводниковые лазеры: физика и технология" (Санкт-Петербург, 2010); 8-я, 9-я Всероссийская конференция "Нитриды галлия, индия и алюминия – структуры и приборы" (Санкт-Петербург, 2011; Москва, 2013); 11th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (St. Petersburg, 2011); 4th International Symposium on Growth of III-Nitrides (ISGN-4) (St. Petersburg, 2012); International Workshop on Nitride Semiconductors (IWN-2012) (Sapporo, Japan, 2012); Российская молодёжная конференция по физике и астрономии (Санкт-Петербург, 2012) (*приглашенный*).

**Публикации.** Основные результаты проведённых исследований опубликованы в 11-ти печатных работах в изданиях, рекомендованных ВАК.

**Структура и объём диссертации.** Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения и списка литературы из 153 наименований. Общий объём работы – 139 страниц машинописного текста, включая 85 рисунков и 12 таблиц.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** дана общая характеристика работы, обоснована актуальность темы исследования, определены цель и задачи, изложена новизна и практическая значимость работы, сформулированы основные защищаемые положения.

**В первой главе** представлен обзор современного состояния работ по изучению свойств нитридов, приведены их важнейшие свойства. Основное внимание уделено методам изучения пьезополей и напряжений в III-N, причинам и особенностям фазового распада в многослойных гетероструктурах. Представлены имеющиеся данные по изучению длительного изменения интенсивности люминесценции в III-N, отдельно рассмотрены вопросы влияния поверхностных состояний и ловушек на люминесценцию нитридов.

**Вторая глава** посвящена экспериментальным методам, используемым в работе, выявлению методологических проблем, связанных с используемым оборудованием, а также описанию разработанных методик определения состава и анализа люминесцентных данных.

Все экспериментальные результаты были получены на рентгеноспектральном микроанализаторе "Camebax" (Cameca), совмещенном с катодолуминесцентной (КЛ) системой [1].

**В первом разделе** описываются разработанные методики определения состава тонких и наноразмерных слоев. Состав эпитаксиальных слоев определялся методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Для определения состава тонких слоев толщиной 10 – 100 нм, расположенных на поверхности массивного образца, использовались расчеты глубины генерации характеристического рентгеновского излучения, полученные методом Монте-Карло [А4] или в программе CASINO [2]. Расчет глубины проникновения необходим для корректного определения состава тонких слоев. Сопоставление данных, полученных при различных энергиях электронного пучка, позволяет судить об однородности слоев толщиной ~100 нм и более.

Для определения состава тонких слоев или квантовых ям (КЯ), расположенных на некоторой глубине в многослойной структуре, была разработана методика, базирующаяся на измерениях относительной интенсивности характеристического рентгеновского излучения при различных энергиях электронного зонда [А4, А5]. Данная методика позволяет определять состав одиночных или множественных квантовых ям (КЯ), барьерных слоев, оценивать плотность квантовых точек.

**Во втором разделе второй главы** дается краткое описание модели расчета области транспорта носителей заряда по измерениям спектров катодолуминесценции [3]. В модели используются распределения неравновесных носителей заряда, полученные из распределений потерь энергии электронов по глубине, рассчитанных для различных энергий электронного пучка. Экспериментальную зависимость интенсивности КЛ от энергии электронного пучка необходимо получать при условии постоянной плотности возбуждения. В результате моделирования определяются размеры области транспорта носителей заряда в активную область.

**Последний раздел второй главы** посвящен изучению факторов, влияющих на уменьшение интенсивности КЛ при непрерывном облучении электронным пучком. Основными факторами являются нагрев образца и осаждение углеводородной пленки из остаточных газов в камере. Экспериментально показано, что величина нагрева в структурах III-N при типичных условиях проведения измерений КЛ не превышает 30 К и, следовательно, нагрев образца не играет значительной роли при стационарном облучении электронным пучком. Показано, что скорость осаждения пленки составляет ~ 0.03 нм/сек, что приводит к падению интенсивности катодолуминесценции с характерными временами порядка десятков – сотни секунд.

**В третьей главе** описан комплексный подход для исследования слоев и структур на основе нитридов AlInGaN, основанный на совместном использовании локальных методов РСМА и КЛ, позволяющий определять состав и люминесцентные свойства тонких неоднородных слоев неразрушающим способом.

Измерения РСМА использовались для определения однородности состава слоев в ростовом направлении. Было обнаружено, что в слоях  $In_xGa_{1-x}N$  толщиной 160-300 нм в приповерхностной области толщиной ~ 50 нм наблюдается увеличение концентрации индия. Поэтому в **первом разделе второй главы** приведены результаты изучения влияния толщины слоя на однородность распределения кон-

центрации индия в слоях различной толщины. Для этого были выбраны серии образцов близкого состава.

В слоях с малым содержанием индия ( $x \sim 0.1$ ) был сделан следующий вывод о влиянии толщины слоя на спектры КЛ. Чем больше толщина слоя, тем более неоднородное распределение индия наблюдается в ростовом направлении. При этом люминесценция, соответствующая переходу зона-зона в слое малой толщины (70 нм) явно выражена. При увеличении толщины (136 нм) полоса люминесценции, связанная с переходом зона-зона, появляется только при высокой удельной мощности возбуждения, а при дальнейшем увеличении толщины (230 нм) эта полоса подавлена (Рисунок 1). Неоднородное вхождение индия приводит к локализации носителей заряда в областях с повышенным содержанием индия. Это проявляется в значительном изменении КЛ свойств: в спектре наблюдается люминесценция преимущественно только от In-обогащенных областей, в связи с чем максимум интенсивности КЛ спектра сдвигается в красную область. Если доля областей с повышенной концентрацией индия (относительно окружающей матрицы) не очень высока, то при высокой удельной мощности возбуждения методом КЛ удастся "насытить" области с повышенной концентрацией In, что проявляется следующим образом: спектр уширяется, при этом на спектре появляются новые плечи в более высокоэнергетической области (Рисунок 2). Итого, значительная толщина слоев приводит к появлению и усилению неоднородного распределения In в слое, увеличению доли областей с повышенным содержанием In. Это, в свою очередь, приводит к изменению спектров КЛ: увеличению полуширины полос и изменению спектрального положения полос КЛ.

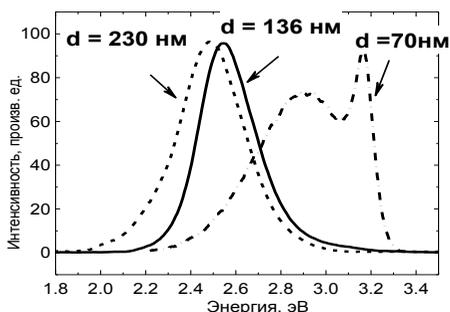


Рисунок 1. Спектры КЛ слоев  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $x \sim 0.1$ ) различной толщины. При малой толщине слоя спектр состоит из узкого пика с максимумом 3.17 эВ, соответствующего переходу зона-зона, и широкой полосы с максимумом  $\sim 2.9$  эВ (глубокие центры). При увеличении толщины слоя наблюдается смещение спектрального положения, уширение и структурированность полосы люминесценции.

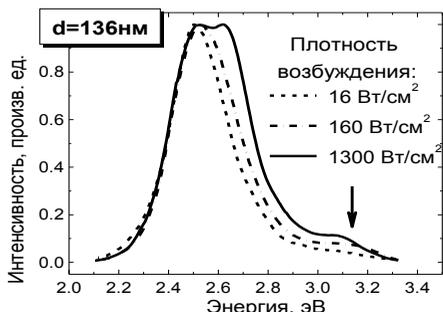


Рисунок 2. Спектры КЛ слоя  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $x \sim 0.1$ ,  $d = 70$  нм). При увеличении плотности возбуждения наблюдается уширение полосы КЛ, появление и увеличение интенсивности полосы с максимумом  $\sim 3.17$  эВ, соответствующего переходу зона-зона в слое  $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ . Широкая полоса люминесценции ( $\sim 2.6$  эВ) связана с люминесценцией из областей с повышенным содержанием индия.

Описанные особенности КЛ ярче проявились в слоях  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  с более высокой концентрацией  $\text{In}$  ( $x \sim 0.2$ ). В этом случае полоса, связанная с переходом зона-зона, наблюдалась в КЛ спектре только при низких температурах (77 К) и высокой плотности накачки ( $1300 \text{ Вт/см}^2$ ) только в слое малой толщины (60 нм). При увеличении концентрации индия и толщины слоев также наблюдается увеличение градиента концентрации индия в ростовом направлении. Спектры КЛ слоев значительно уширены и структурированы.

В толстых слоях, в которых наблюдалось приповерхностное обогащение индием по данным РСМА ( $d \sim 200\text{-}300 \text{ нм}$ ), были изучены спектры КЛ при различных энергиях электронного зонда. Это позволило изучить зависимость КЛ свойств от глубины проникновения электронного пучка, а также влияние приповерхностного  $\text{In}$ -обогащения на КЛ свойства. Было обнаружено, что при уменьшении энергии зонда до 1 кэВ, то есть в условиях, когда возбуждается лишь верхний приповерхностный слой толщиной 20 нм, наблюдается изменение КЛ спектра, сопровождающееся смещением спектрального максимума спектра в красную область. Аналогичное изменение спектров КЛ при уменьшении глубины проникновения электронного пучка наблюдалось также в слоях средней толщины ( $d \sim 130 \text{ нм}$ ), однородных по составу в пределах чувствительности метода РСМА.

Для толстых слоев были получены данные рентгеновской дифрактометрии (РД). Известно, что в слоях  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  при увеличении толщины слоя происходит переход от когерентного роста слоя к некогерентному [4]. Измерения состава методом РСМА позволили сделать вывод о степени релаксации слоев. Для этого сопоставлялись данные о среднем составе слоя по результатам РСМА и РД (Таблица 1). В случае определения концентрации  $\text{In}$  в слое по данным РД рассматривались два предположения: когерентный рост слоя ( $R = 0$ ) и полная релаксация слоя ( $R = 1$ ). Было обнаружено, что в ряде слоев наблюдается когерентный рост слоя  $\text{InGaN}$ , несмотря на значительную толщину слоя. При этом в этих слоях наблюдалось неравномерное распределение индия в ростовом направлении. Было показано, что в исследуемых слоях наличие градиента концентрации  $\text{In}$  в ростовом направлении сопровождается когерентным ростом слоев даже значительной толщины.

Таблица 1. Параметры слоев: концентрация индия в слое по данным РСМА и РД в предположении различной степени релаксации слоев, толщина слоев.

Слой	Содержание $\text{In}$ , $x$			Степень релаксации $R$	Толщина, нм
	РСМА	РДА ( $R = 0$ )	РДА ( $R = 1$ )		
c151a	0.09	0.085	0.19	$R = 0$	136
c151b	0.14	0.145	0.23	$R = 0$	
c151c	0.18	0.175	0.25	$R = 0$	
c146a	0.13	0.13	0.21	$R = 0$	230
c146b	0.23	0.18; 0.24	0.30; 0.40	$0 < R < 1$	
c146c	0.26	0.19; 0.25	0.31; 0.42	$0 < R < 1$	

Во **втором разделе третьей главы** представлены результаты изучения влияния флуктуаций состава и фазового распада активной области гетероструктуры на спектры КЛ.

В случае значительных флуктуаций состава, связанных с фазовым распадом КЯ спектры КЛ значительно уширены и структурированы. При изменении плотности возбуждения спектральный сдвиг полос КЛ отсутствует, при этом увеличивается относительная интенсивность более высокоэнергетических плеч (Рисунок 3). В случае отсутствия флуктуаций состава КЯ спектр состоит из одной узкой полосы, причем при увеличении плотности возбуждения наблюдается синий сдвиг люминесценции (Рисунок 4).

Синий сдвиг люминесценции при увеличении плотности возбуждения в структурах с КЯ, в которых нет флуктуаций состава, связан с частичным экранированием пьезополя в КЯ из-за большого количества носителей заряда в активной области. Величина сдвига составляет  $30 \div 50$  мэВ. При малых плотностях возбуждения (менее  $1 \text{ Вт/см}^2$ ) положение максимума КЛ практически неизменно. Увеличение плотности возбуждения приводит к плавному синему спектральному сдвигу положения максимума КЛ. Дальнейшее увеличение плотности возбуждения ( $100 \text{ Вт/см}^2$  и более) не приводит к изменению спектрального положения максимума КЛ, то есть достигается насыщение синего сдвига положения КЛ. Был сделан расчет величины пьезополя в квантовой яме, исходя из предположения, что при максимальной плотности возбуждения происходит полная экранировка пьезополя [A8]. Показано, что катодолуминесцентные измерения при различных плотностях возбуждения позволяют оценить величину пьезоэлектрического поля в КЯ.

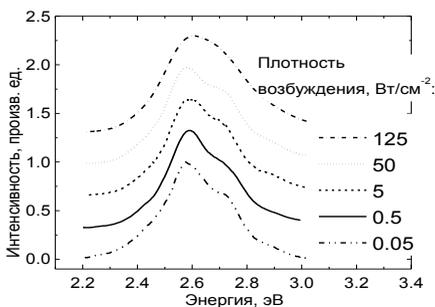


Рисунок 3. Спектры КЛ в зависимости от плотности возбуждения в структуре с флуктуациями состава в КЯ  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . При увеличении плотности возбуждения происходит увеличение относительной интенсивности высокоэнергетических плеч спектра.

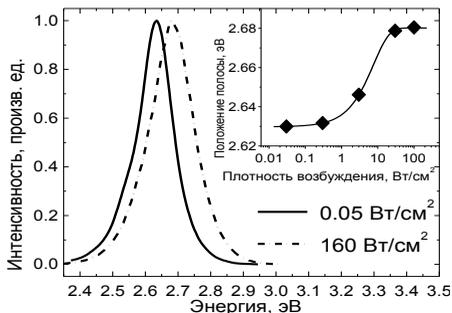


Рисунок 4. Синий сдвиг спектрального положения максимума КЛ при увеличении плотности возбуждения в структуре без флуктуаций состава в КЯ  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . На вставке: зависимость положения максимума полосы КЛ от плотности возбуждения.

В **четвертой главе** обсуждаются процессы медленного изменения люминесценции нитридов при непрерывном облучении электронным пучком (процессы с характерными временами единицы-десятки минут).

В работе исследовались образцы, выращенные различными методами (молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией азота РА МВЕ, МOC-гидридной эпитаксией МOCVD и хлоридно-гидридной газофазной эпитаксии HVPE).

**Первый раздел четвертой главы** посвящен изучению объемных слоев GaN. Во всех слоях наблюдалось изменение интенсивности КЛ как переходов, связанных с переходом зона-зона (3.4 эВ), так и с "желтой" полосой люминесценции (2.2 эВ), связанной с переходом из зоны проводимости или мелкого донора на глубокий акцептор (вакансию галлия  $V_{Ga}$  или ее комплекс с кислородом  $V_{Ga}O_N$  [5]). Типичные характерные времена изменения люминесценции составляют десятки-сотни секунд и вплоть до нескольких минут (Рисунок 5). В работе изучался процесс увеличения интенсивности КЛ ("разгорание").

Было обнаружено, что поведение интенсивности КЛ зависит от условий облучения электронным пучком. Явление разгорания наблюдалось только при малых энергиях электронного пучка ( $1 \div 5$  кэВ), когда глубина проникновения электронного пучка составляет не более  $20 \div 100$  нм. При этом наиболее ярко эффект проявлялся при энергии 1 кэВ, а при превышении энергии 5 кэВ эффект не наблюдался. Поэтому был сделан вывод, что изучаемый эффект увеличения интенсивности люминесценции связан с приповерхностной областью образца толщиной менее 50 нм.

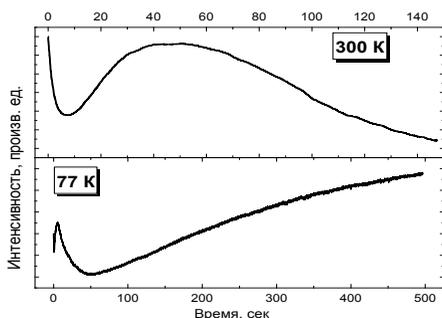


Рисунок 5. Медленное изменение интенсивности КЛ в объемных слоях GaN при температурах 300 К и 77 К.

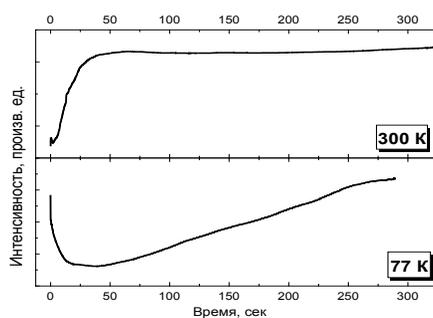


Рисунок 6. Медленное изменение интенсивности КЛ в гетероструктурах AlGaN при температурах 300 К и 77 К.

Во **втором разделе четвертой главы** приведены результаты изучения процессов медленного разгорания интенсивности в гетероструктурах (Рисунок 6). Была поставлена задача определить, наблюдается ли этот процесс в слоях, расположенных на глубине; то есть определить влияние интерфейсов на интенсивность КЛ при непрерывном облучении электронным пучком.

Была детально исследована серия структур на основе AlGaIn различного дизайна с квантовой ямой, расположенной на глубине 75 нм, а именно изучался процесс стабильности люминесценции квантовой ямы  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ .

Сначала были изучены КЛ свойства гетероструктур и построены зависимости интенсивности КЛ отдельных полос от энергии электронного пучка. Полученные результаты позволили разделить изучаемые структуры на две группы: в первой группе структур размеры области транспорта носителей заряда превышали размеры активной области. Во второй группе структур размеры области транспорта носителей заряда составляли не более 10 нм. Моделирование размеров области транспорта носителей заряда в этой группе структур дало основания предположить, что в них происходит захват носителей заряда на метастабильные состояния и центры безызлучательной рекомбинации, находящиеся вблизи интерфейсов квантовая яма – барьерный слой.

Для двух серий структур были изучены временные зависимости КЛ. В структурах первой группы интенсивность КЛ не менялась в течение длительного времени. В структурах второй группы наблюдалось значительное возрастание интенсивности КЛ. Так как влияние поверхностных состояний на квантовую яму, расположенную на глубине 75 нм, пренебрежимо мало, то было сделано предположение, что причина медленного увеличения интенсивности связана с дефектами вблизи интерфейсов квантовая яма – барьерный слой.

**В третьем разделе четвертой главы** обсуждается природа наблюдаемого явления увеличения интенсивности КЛ при непрерывном облучении электронным пучком. Были рассмотрены различные процессы, которые могут приводить к возрастанию интенсивности люминесценции: формирование дефектов под электронным пучком, диффузия центров безызлучательной рекомбинации или примесей, отжиг дефектов. Показано, что эти процессы не могут приводить к наблюдаемому эффекту.

Был сделан вывод, что наиболее вероятный механизм увеличения интенсивности КЛ при непрерывном облучении электронным пучком связан с захватом носителей заряда на уровни ловушек вблизи поверхности объемных слоев или интерфейсов гетероструктур. Если носители заряда захватываются на эти состояния, и энергия активации этих уровней достаточной высока, то носители могут быть захвачены на такие уровни на продолжительное время даже при комнатной температуре.

Было сделано предположение, что в случае, если захват заряда происходит вблизи интерфейса между квантовой ямой и барьерным слоем, то этот процесс влияет на спектральные свойства образца еще и за счет частичного экранирования пьезополей в квантовой яме. Экранирование поля приводит к увеличению интенсивности люминесценции квантовой ямы и синему спектральному сдвигу положения максимума люминесценции. Именно такой эффект наблюдался в структурах, в которых присутствовало сильное пьезоэлектрическое поле и наблюдался процесс увеличения интенсивности КЛ КЯ при непрерывном облучении.

Были сделаны опыты по изучению обратимости наблюдаемого явления и восстановлению люминесцентных свойств. После нагрева в атмосфере до температуры  $130 \div 180^\circ\text{C}$  в течение  $\sim 30$  минут происходило полное восстановление люминесцентных свойств облученной области как в объемных слоях, так и в гетероструктурах.

Была предложена модель наблюдаемого явления на базе модели, описанной в работе [6]. За счет облучения электронным пучком в образце возникают электронно-дырочные пары. Скорость наблюдаемых процессов на несколько порядков меньше скорости излучательной рекомбинации. Следовательно, на характерных временах изучаемого процесса (единицы-сотни секунд) можно рассматривать концентрацию носителей заряда в зоне проводимости как равновесную для медленных процессов захвата носителей заряда на уровни ловушек. Таким образом, можно считать, что на изменение концентрации носителей заряда в зоне проводимости оказывает влияние только процесс захвата носителей на ловушечный уровень (вероятность захвата  $P_T$ ) и термическое высвобождение носителей с ловушечного уровня обратно в зону проводимости (вероятность выброса  $R_T$ ). Вероятность захвата носителей заряда на ловушечный уровень зависит от плотности тока  $J$  и эффективности захвата  $L$  [6]. Тогда можно записать следующее уравнение для концентрации носителей заряда на ловушечном уровне  $n_T$ :

$$\frac{dn_T}{dt} = P_T(N_T - n_T) - R_T n_T$$

где  $N_T$  – концентрация ловушечных уровней. Медленное изменение интенсивности катодolumинесценции  $I$ , подчиняется следующему уравнению:

$$I \sim \frac{P_T N_T}{P_T + R_T} \left\{ \frac{R_T}{P_T} - \exp \left[ - (R_T + LJ) t \right] \right\}$$

Было получено и проверено несколько следствий из предложенной модели. Было теоретически и экспериментально показано, что время разгорания обратно пропорционально зависит от плотности тока электронного пучка  $J$ . Из температурных измерений времени разгорания была сделана оценка энергии активации ловушечного уровня, которая составила  $50 \div 25$  мэВ. Было показано, что концентрация ловушек не меняется от плотности тока или температуры.

### Основные результаты и выводы

1. Предложен и апробирован метод определения состава тонких слоев, одиночных и множественных квантовых ям по измерениям рентгеноспектрального микроанализа при вариации электронного пучка. Показана возможность определения состава и глубины залегания наноразмерных слоев толщиной от 3 нм с точностью не хуже 10% относительных. Впервые продемонстрирована возможность

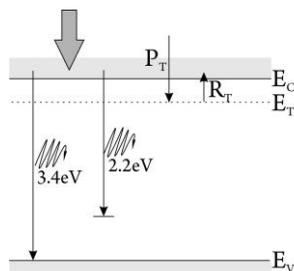


Рисунок 7. Модель разгорания люминесценции при непрерывном облучении электронным пучком.

оценивать плотность квантовых точек III-N методом рентгеноспектрального микроанализа.

2. Обнаружено, что при увеличении толщины слоя InGaN происходит образование градиента концентрации индия в ростовом направлении. Неравномерное распределение концентрации индия в ростовом направлении приводит к уменьшению сжимающих напряжений между растущими слоями и когерентному росту таких слоев. Этот процесс сопровождается формированием In-обогащенных областей в области градиента концентрации, определяющих вид катодолуминесцентных спектров.

3. Предложен метод изучения неоднородного распределения индия и степени релаксации слоев на основании данных РСМА, КЛ и РД. Данная методика позволяет определять неоднородность вхождения индия в приповерхностных слоях толщиной от 20 нм и исследовать зависимость люминесцентных свойств в ростовом направлении. Измерена величина приповерхностного обогащения индием в слоях толщиной 100÷ 200 нм.

4. Изучено влияние пьезополей на спектры катодолуминесценции в лазерных и светодиодных гетероструктурах, предложен способ оценки величины пьезополя по спектрам КЛ. Показано, что сдвиг полосы КЛ при увеличении плотности возбуждения связан с экранированием электрического поля в квантовой яме носителями заряда.

5. Изучен эффект зависимости интенсивности катодолуминесценции от времени при непрерывном облучении электронным пучком. Показано, что этот эффект наблюдается как в объемных слоях, так и в гетероструктурах. Нарастание интенсивности люминесценции связано с захватом носителей заряда на состояния ловушек, формирующиеся вблизи интерфейсов или в приповерхностной области объемного слоя, толщиной не более 50 нм.

6. Показано, что процесс захвата носителей заряда на уровни ловушек носит обратимый характер, для освобождения носителей необходимо нагреть образец до температуры ~180°C. Показано, что наличие ловушек коррелирует с уменьшением размеров области транспорта носителей заряда в активную область гетероструктуры. Изучено влияние пьезополей в гетероструктурах на процесс захвата носителей на уровни ловушек. Сделана оценка энергии активации ловушечного уровня в гетероструктурах. Дано объяснение временной динамике катодолуминесценции. Предложена и проанализирована модель, описывающая данное явление.

#### **Список публикаций по теме диссертации:**

[A1] Ya.V. Domracheva, L.A. Bakaleinikov, E.Yu. Flegontova, V.N. Jmerik, T.B. Popova, M.V. Zamoryanskaya "Investigation of In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N Layers by Local Methods" // *Mikrochimica Acta* **161** (2008) 3-4, 371-375.

[A2] В.Н. Жмерик, А.М. Мизеров, Т.В. Шубина, Д.С. Плотников, М.В. Заморянская, М.А. Яговкина, Я.В. Домрачева, А.А. Ситникова, С.В. Иванов "Особенности пространственного распределения In в эпитаксиальных слоях InGaN, выра-

щенных молекулярно-пучковой эпитаксией с плазменной активацией" // Физика и техника полупроводников **42** (2008) 5, 630-638.

[A3] Ya.V. Domracheva, V.N. Jmerik, T.B. Popova, M.V. Zamoryanskaya "Cathodoluminescent investigations of  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  Layers" // Journal of Materials Science: Materials in Electronics **19** (2008) 1, 319-323.

[A4] Л.А. Бакалейников, Я.В. Домрачева, М.В. Загорянская, Е.В. Колесникова, Т.Б. Попова, Е.Ю. Флегонтова. "Послойный рентгеноспектральный микроанализ полупроводниковых структур методом вариации энергии электронного зонда" // Физика и техника полупроводников **43** (2009) 4, 568-573.

[A5] Я.В. Домрачева, М.В. Загорянская, Т.Б. Попова, Е.Ю. Флегонтова "Исследование многослойных светодиодных гетероструктур на основе  $\text{InGaN}/\text{GaN}$  методами рентгеноспектрального анализа и катодолуминесценции" // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования **8** (2009) 1-7.

[A6] M.V. Zamoryanskaya, Ya.V. Domracheva, A.A. Shakhmin, D.B. Shustov, A.N. Trofimov, S.G. Konnikov "Local cathodoluminescence study of defects in semiconductors and multilayer structures" // Physica B **404** (2009) 5042-5044.

[A7] M.V. Zamoryanskaya, Ya.V. Kuznetsova, T.B. Popova, A.A. Shakhmin, D.A. Vinokurov, A.N. Trofimov, S.G. Konnikov "Study of semiconductor multilayer structures by local methods" // J. of Materials Science: Mat. in Electr. **39** (2010), 6, 620-624.

[A8] Ya.V. Kuznetsova, M.V. Baidakova, E.Yu. Flegontova, A.M. Kuznetsov, A.A. Sitnikova, M.V. Zamoryanskaya "Application of the electron probe microanalysis in nitride-based heterostructures investigation" // Phys. Status Solidi A **208** (2011) 4, 749-753.

[A9] K.G. Belyaev, M.V. Rakhlin, V.N. Jmerik, A.M. Mizerov, Ya.V. Kuznetsova, M.V. Zamoryanskaya, S.V. Ivanov, A.A. Toropov "Phase separation in  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0.10 < x < 0.40$ )" // Phys. Status Solidi C **10** (2013) 3, 527-531.

[A10] Ya.V. Kuznetsova, M.V. Zamoryanskaya "Unstable Luminescence of Nitrides under Electron-Beam Irradiation" // JJAP **52** (2013) 08JJ06 1-4.

[A11] D.V. Nechaev, P.A. Aseev, V.N. Jmerik, P.N. Brunkov, Ya.V. Kuznetsova, A.A. Sitnikova, V.V. Ratnikov, S.V. Ivanov "Control of threading dislocation density at the initial growth stage of  $\text{AlN}$  on c-sapphire in plasma-assisted MBE" // J. Cryst. Growth **378**, (2013) 319–322.

### Список использованной литературы:

1. M.V. Zamoryanskaya, et.al. Instrum. and Exper. Techn. **47** (2004) 4, 477.
2. D. Drouin, et.al. Scanning **29** (2007) 92.
3. A.A. Shakhmin, et.al. Superl. and Microstr. **56** (2013) 27.
4. D. Holec, et.al. J. Appl. Phys. **104** (2008) 123514.
5. M.A. Reshchikov et.al. J. Appl. Phys. **97** (2005) 061301.
- 6 M.V. Zamoryanskaya, et.al. Opt. and Spectr. **115** (2013) 1, 79.