

На правах рукописи



ЕВРОПЕЙЦЕВ ЕВГЕНИЙ АНДРЕЕВИЧ

**КИНЕТИКА ЭКСИТОННОЙ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ
В КВАНТОВЫХ ЯМАХ В СИСТЕМЕ (Al,Ga,In)N**

Специальность 1.3.11 – физика полупроводников

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург
2024

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

Научный руководитель:

Торопов Алексей Акимович, д. ф.-м. н., главный научный сотрудник — заведующий лаб. квантовой фотоники, ФТИ им. А.Ф. Иоффе

Научный консультант:

Шубина Татьяна Васильевна, д. ф.-м. н., главный научный сотрудник лаб. оптики кристаллов и гетероструктур с экстремальной двумерностью, ФТИ им. А.Ф. Иоффе

Официальные оппоненты:

Шалыгин Вадим Александрович, д. ф.-м. н., профессор Высшей инженерно-физической школы, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого"

Щакульников Андрей Федорович, д. ф.-м. н., зам. директора НТЦ Микроэлектроники РАН

Ведущая организация:

Институт физики микроструктур РАН – филиал Федерального государственного бюджетного научного учреждения "Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики им. А.В. Гапонова-Грехова Российской академии наук" (ИФМ РАН)

Защита состоится «06» июня 2024 г. в 11 часов 00 минут на заседании диссертационного совета 34.01.02 при ФТИ им. А.Ф. Иоффе по адресу: 194021, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФТИ им. А.Ф. Иоффе и на сайте www.ioffe.ru.

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

Автореферат разослан « ___ » _____ 2024 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор физико-математических наук

Сорокин Л. М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

Большие эффективные массы носителей и относительно малые диэлектрические проницаемости в широкозонных АЗ-нитридных (АЗN) соединениях приводят к большой энергии связи экситонов, что обуславливает их устойчивость при повышенных температурах [1,2]. Дополнительное увеличение энергии связи экситона в квантовых ямах (КЯ) и других квантово-размерных гетероструктурах может приводить к стабильности экситонов при температурах выше 300 К. В таких структурах экситонные эффекты становятся принципиально важными, определяя характеристики оптоэлектронных приборов.

Воздействие экситонных эффектов на функционирование светоизлучающих приборов может быть как положительным, так и отрицательным. К положительным факторам можно отнести увеличение силы осциллятора дипольно-разрешённых экситонных переходов по сравнению с межзонными переходами с участием электронных состояний [3]. Отрицательным фактором является присутствие в экситонном спектре так называемых тёмных экситонных состояний, для которых оптические переходы запрещены правилами отбора, обусловленными необходимостью сохранения импульса и углового момента [4,5]. Во многих случаях тёмные экситоны являются состояниями с наименьшей энергией, что приводит к уменьшению скорости излучательной рекомбинации [5].

Согласно теоретическим исследованиям [3], примером АЗN гетероструктур, в которых энергия связи экситона многократно превышает энергию теплового движения при комнатной температуре, являются КЯ GaN/AlN толщиной 1 – 4 монослоя (МС). Однако в АЗ-нитридных гетероструктурах, выращенных вдоль полярной оси [0001], присутствуют встроенные электрические поля, вызванные скачком вектора полной (пьезоэлектрической и спонтанной) поляризации на гетерограницах яма/барьер. Наличие встроенного электрического поля в КЯ приводит к пространственному разнесению носителей, уменьшению энергии кулоновского взаимодействия и скорости излучательной рекомбинации вследствие квантово-размерного эффекта Штарка [6]. Эти эф-

фекты усиливаются при увеличении толщины ямы, накладывая дополнительные ограничения на дизайн активной области светоизлучающих приборов [7]. Альтернативным подходом является разработка гетероструктур, выращенных в направлениях, отличных от [0001]. Отсутствие либо ослабление квантово-размерного эффекта Штарка в неполярных и полуполярных КЯ делает их перспективными для использования в приборах фотоники [8].

Целью настоящей диссертационной работы является экспериментальное исследование экситонных эффектов в наноструктурах на основе АЗ-нитридных соединений и определение их влияния на спектр и кинетику фотолюминесценции (ФЛ).

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- Исследование экситонных эффектов в КЯ GaN/AlN с номинальной толщиной от одного до четырёх монослоёв.
- Оптимизация параметров КЯ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ с целью повышения внутренней квантовой эффективности ФЛ при комнатной температуре в диапазоне длин волн от 260 до 330 нм.
- Исследование излучательных свойств микроколонок типа ядро-оболочка с КЯ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ с целью определения в спектре ФЛ вкладов от неполярных, полуполярных и полярных КЯ, сформированных на различных гранях микроколонок.

Основными методами, использованными в данной работе, являются спектроскопия микро-фотолюминесценции (микро-ФЛ) и спектроскопия время-разрешённой ФЛ, которые применялись в диапазоне температур 5 – 300 К.

Эпитаксиальный рост гетероструктур с КЯ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ и GaN/AlN, а также формирование нанокколонок постростовыми методами проводились в ФТИ им. А.Ф. Иоффе. Структуры с микроколонками типа ядро-оболочка с КЯ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ были изготовлены в Университете г. Нагоя, Япония (лаборатория Х. Аmano). Структурные свойства и морфология поверхности образцов были исследованы с помощью методов просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Актуальность выполненных исследований определяется дефицитом экспериментальных данных об экситонных свойствах и кинетике ФЛ Аз-нитридных гетероструктур, включая структуры с ультратонкими КЯ GaN/AlN, в которых реализуется экстремальное квантово-размерное ограничение, и микроколонки типа ядро-оболочка с КЯ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ различной полярности.

Научная новизна полученных результатов:

- Для КЯ GaN/AlN толщиной 1 – 3 МС, излучающих в диапазоне длин волн 235 – 285 нм, идентифицирован экситонный характер фотолуминесценции в широком диапазоне температур вплоть до комнатной. Обнаружено, что наибольший внутренний квантовый выход ФЛ при комнатной температуре – 75% – наблюдается на длине волны $\sim 235 - 240$ нм в ямах с толщиной 1 – 1.5 МС. Показано, что при уменьшении толщины ямы от 3 до 1 МС энергия обменного расщепления δ_0 между состояниями тёмных и светлых экситонов увеличивается от 12 до 36 мэВ. Определена константа короткодействующего электрон-дырочного обменного взаимодействия в исследуемых КЯ $\varepsilon_0 = 160$ мэВ.
- При исследовании нанокколонок, изготовленных из гетероструктур с атомарно-тонкими квантовыми ямами GaN/AlN, обнаружены свидетельства локализации одиночных экситонов на флуктуациях потенциального рельефа. Спектральная ширина линий излучения локализованных тёмных и светлых экситонов в КЯ толщиной один монослой составляет менее 1 мэВ при $T = 5$ К.
- Определены параметры квантовых ям $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$, оптимизированных с целью получения наибольшей эффективности фотолуминесценции в диапазоне длин волн 260 – 330 нм. Показано, что в КЯ $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{N}/\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}$ с толщиной 1.4 нм внутренний квантовый выход ФЛ достигает 80%, а кинетика ФЛ определяется компонентами с характерными временами затухания 0.3 – 0.8 нс.
- Методами спектроскопии интегральной по времени и время-разрешённой ФЛ исследованы спектры излучения микроколо-

нок (микростержней) типа ядро-оболочка с КЯ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$. Идентифицированы полосы излучения неполярных, полуполярных и полярных КЯ, сформированных на вертикальных гранях, наклонных гранях и вершине микроколонок соответственно. Показан доминирующий вклад дефектного излучения из ядра GaN в жёлто-зеленую полосу при использовании надбарьерного возбуждения.

Практическая значимость работы заключается в том, что полученные результаты могут быть применены при разработке передовых полупроводниковых приборов оптоэлектроники и фотоники, работающих в ультрафиолетовой (УФ) и видимой областях спектра.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Экстремально сильное ограничение носителей заряда в квантовых ямах GaN/AlN монослойной толщины определяет величину обменного расщепления между дипольно-запрещёнными и дипольно-разрешёнными экситонными состояниями в пределах 30-40 мэВ. Температурная активация населённости вышележащих дипольно-разрешённых экситонов способствует увеличению скорости излучательной рекомбинации более чем в 7 раз при увеличении температуры от 5 до 300 К.
2. Неоднородно уширенная полоса фотолюминесценции квантовой ямы GaN/AlN толщиной один монослой представляет собой суперпозицию линий излучения одиночных тёмных и светлых экситонов, локализованных на флуктуациях толщины квантовой ямы. Характерная спектральная ширина линий при температуре 5 К составляет менее 1 мэВ.
3. Для квантовых ям $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$, излучающих в диапазоне длин волн от 330 до 260 нм при изменении содержания алюминия в яме x от 0 до 0.5, существует набор параметров: толщина квантовой ямы 14 Å и содержание алюминия в барьерах $y = x + 0.3$, при которых реализуется энергия связи экситона более 35 мэВ и энергия термической активации экситонов из кван-

товой ямы более 200 мэВ, что позволяет реализовать внутренний квантовый выход фотолюминесценции более 75% при 300 К.

4. Кинетика и спектр излучения квантовых ям $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ в микростержнях ядро-оболочка определяются кристаллографическими гранями, на которых они сформированы. Разница на 1-2 порядка между характерными временами затухания полос фотолюминесценции квантовых ям различной полярности, обусловленная квантово-размерным эффектом Штарка, позволяет установить происхождение полос.

Апробация работы. Результаты, вошедшие в данную работу, докладывались на следующих российских и международных конференциях: 4th International school and conference "Saint-Petersburg Open 2017" (Saint-Petersburg, 2017), XIV Российская конференция по физике полупроводников (Новосибирск, 2019), 34th International conference on the physics of semiconductors (Montpellier, France, 2018), XXVI международный симпозиум «Нанопизика и наноэлектроника» (Нижний Новгород, 2022).

Высокая степень достоверности полученных результатов определяется использованием современных методик исследования и согласием с теоретическими предсказаниями.

Личный вклад. Автор проводил эксперименты по исследованию излучательных свойств изучаемых гетероструктур, разрабатывал экспериментальные методики спектроскопии УФ ФЛ с высоким пространственным и временным разрешением, выполнял анализ результатов измерений, участвовал в обсуждении результатов и их подготовке к публикации, а также в написании статей.

Публикации. По результатам исследований, представленных в диссертации, опубликовано 8 работ в реферируемых журналах, включенных в перечень ВАК. Список работ приведен в **Заключении**.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Она содержит 128 страниц текста, включая 49 рисунков. Список цитируемой литературы содержит 116 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность и приведена цель диссертационной работы, перечислены поставленные задачи и основные методы исследований, обоснована научная новизна и практическая значимость работы и сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации представляет литературный обзор физических свойств гетероструктур на основе АЗ-нитридных соединений.

В разделе 1.1 описывается кристаллическая структура и электронные зоны объёмных кристаллов AlN, GaN и InGaN.

В разделе 1.2 описывается структура экситонного спектра в объёмных кристаллах АЗN и в КЯ на их основе, учитывая энергетическое расщепление между состояниями светлых и тёмных экситонов, у которых проекция углового момента составляет $M = \pm 1$ и $M = \pm 2$ соответственно.

В разделе 1.3 рассматриваются параметры кинетики экситонной люминесценции КЯ в зависимости от температуры. На характер температурной зависимости радиационного времени жизни экситонов $\tau_{rad}(T)$ влияет тип квантово-размерного ограничения, а также энергия расщепления δ_0 между уровнями тёмных ($M = \pm 2$) и светлых ($M = \pm 1$) экситонов. В подразделе 1.3.1 рассмотрен случай пренебрежимо малого расщепления δ_0 по сравнению с энергией теплового движения $k_B T$. В этом случае величина τ_{rad} линейно увеличивается с ростом температуры для свободных экситонов в КЯ и не зависит от температуры в широком диапазоне температур для экситонов, ограниченных по всем трём направлениям. В подразделе 1.3.2 рассмотрен случай относительно больших энергий расщепления (либо малых температур), когда энергия теплового движения $k_B T$ сопоставима со значением δ_0 . В этом случае увеличение температуры может приводить к уменьшению эффективного времени излучательной рекомбинации в результате термического заполнения высокоэнергетичных светлых экситонных состояний. Рассмотрена математическая модель, описывающая кинетику населённостей уровня светлых и уровня тёмных экситонов с помощью решения системы двух скоростных уравнений. В подразделе 1.3.3 рассматрива-

ется способ экспериментального определения внутреннего квантового выхода люминесценции.

В разделе 1.4 рассматривается влияние пространственных флуктуаций локализирующего потенциала на излучательные свойства КЯ InGaN/GaN.

В разделе 1.5 описаны отличительные особенности полос ФЛ GaN, ассоциируемых с различными типами точечных дефектов.

Вторая глава диссертации посвящена описанию объектов и методов исследования. В разделе 2.1 перечислены типы исследуемых гетероструктур и приведено обоснование выбора методик исследования в сравнении с альтернативными возможностями. В подразделах 2.1.1 и 2.1.2 описаны, соответственно, методика микро-ФЛ, позволяющая получать спектры ФЛ в заданной пространственно-ограниченной области, и методика время-разрешённой ФЛ, позволяющая получать кривые затухания ФЛ на заданной длине волны. Приведены схемы экспериментальных установок, кратко описаны принципы их работы, особенности низкотемпературной реализации, особенности работы в УФ диапазоне и достижимые предельные параметры (спектральное, пространственное и временное разрешение). В подразделе 2.1.3 приведена схема установки для генерации третьей и четвёртой гармоник излучения титан-сапфирового лазера, использовавшихся для возбуждения ФЛ в широкозонных АЗН КЯ.

В разделе 2.2 приведена информация о конструкции, технологии изготовления и структурных свойствах исследуемых образцов — планарных структур с КЯ GaN/AlN и нанокколонок на их основе (подразделы 2.2.1 и 2.2.2), планарных КЯ $Al_xGa_{1-x}N/Al_yGa_{1-y}N$ (подраздел 2.2.3) и микроколонок типа ядро-оболочка с КЯ $In_xGa_{1-x}N/GaN$ (подраздел 2.2.4).

В разделе 2.3 изложены методы расчёта энергетических зон, энергий размерного квантования электронов и дырок, а также энергии связи экситонов в КЯ $Al_xGa_{1-x}N/Al_yGa_{1-y}N$.

Третья глава диссертации посвящена исследованию излучательных свойств КЯ GaN/AlN с толщиной от 1 до 4 МС. В разделе 3.1

обосновывается актуальность исследования, которая состоит в возможности изготовления источников света на основе таких КЯ, излучающих в среднем УФ диапазоне, а также в фундаментальном интересе к свойствам экстремально ограниченных экситонных состояний [3, 9].

В разделе 3.2 рассмотрены результаты расчётов пространственного распределения плотности состояний электронов и дырок в КЯ GaN/AlN, проведённых в рамках теории функционала плотности М.О. Нестоклоном. Показано, что уменьшение толщины КЯ GaN/AlN от 3 до 1 МС приводит к увеличению интеграла перекрытия волновых функций электронов и дырок, которые остаются эффективно ограниченными внутри монослоя GaN.

Раздел 3.3 посвящён исследованию кинетики ФЛ из одиночных КЯ GaN/AlN с толщиной 1 – 4 МС. Гетероструктуры были получены методом молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) в металл-обогащённых условиях, обеспечивающих планарный режим роста. Исследования образцов с помощью ПЭМ подтвердили формирование планарных слоёв GaN со средней толщиной, близкой к номинальным значениям.

При уменьшении номинальной толщины ямы от 4 до 1 МС образцы продемонстрировали спектральный сдвиг полосы ФЛ от 320 до 235 нм, сопровождаемый изменением кинетики ФЛ, что иллюстрируется на рис. 1 (а, b). Для КЯ толщиной 1 МС кривые затухания ФЛ описываются суммой двух убывающих экспонент с временами затухания $\tau_{fast} \leq 150$ пс и $\tau_{slow} = 40$ нс, причём вклад медленной компоненты составляет 95% от общего сигнала (рис. 1 (а)). При увеличении толщины КЯ вклад медленной компоненты заметно уменьшается (рис. 1 (b)).

В исследуемых КЯ были измерены температурные зависимости спектров и кривых затухания ФЛ в диапазоне 5 – 300 К. КЯ толщиной 2 – 3 МС показали уменьшение как характерных времён затухания, так и интенсивности ФЛ с ростом температуры выше 100 К (рис. 1 (d)). Такое поведение объясняется активацией безызлучательной рекомбинации, связанной с транспортом экситонов в плоскости ямы. Для КЯ толщиной 1 МС было зафиксировано уменьшение времени затухания τ_{slow} , сопровождаемое увеличением интенсивности ФЛ (I^{PL}) с ростом

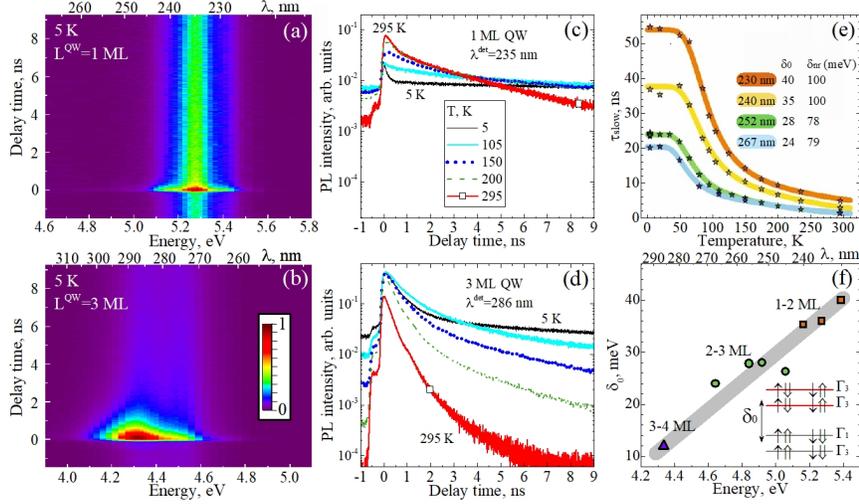


Рис. 1: (a, b) Зависимости интенсивности низкотемпературной ФЛ от длины волны детектирования и времени задержки, полученные в КЯ GaN/AlN с толщиной 1 МС (a) и 3 МС (b); (c, d) Соответствующие температурные зависимости кривых затухания; (e) Температурные зависимости характерного времени затухания T_{slow} , полученные на длинах волны 230, 240, 252, 267 нм (сплошные линии показывают результаты теоретической подгонки); (f) Зависимость расщепления δ_0 между светлыми и тёмными экситонными состояниями от энергии излучаемого фотона. На вставке показана соответствующая тонкая структура экситонных состояний.

температуры (рис. 1 (c)). Такое поведение, свидетельствующее об увеличении скорости излучательной рекомбинации с температурой, было объяснено с помощью модели, учитывающей расщепление экситонных состояний на уровни тёмных и светлых экситонов.

Согласно предложенной модели, при низких температурах преимущественно заселены состояния тёмных экситонов, ответственные за медленно затухающую компоненту ФЛ, тогда как вклад быстрой компоненты определяется неравновесным излучением светлых экситонов, расположенных выше по энергии; с ростом температуры происходит увеличение средней скорости излучательной рекомбинации вследствие активации населённости состояний светлых экситонов. При уменьшении толщины ямы энергия δ_0 между тёмными и светлыми состояниями уве-

личивается из-за усиления короткодействующего электрон-дырочного обменного взаимодействия, что приводит к превалированию медленно затухающей компоненты ФЛ в КЯ толщиной 1 МС. В результате аппроксимации кривых затухания были получены температурные зависимости характерного времени τ_{slow} для различных длин волн излучения (рис. 1 (e)). Для количественного описания зависимостей $\tau_{slow}(T)$ была учтена населённость 4 уровней тёмных и 4 уровней светлых экситонов в соответствии с результатами анализа экситонного спектра КЯ GaN/AlN, проведённого в рамках теории неприводимых представлений Д.С. Смирновым. В результате моделирования экспериментальных данных была построена зависимость энергии обменного взаимодействия δ_0 от толщины КЯ GaN/AlN (рис. 1 (f)).

В разделе 3.4 приведён анализ кинетики излучения ФЛ множественных КЯ на длине волны детектирования около 235 нм, которая соответствует номинальной толщине КЯ, равной одному монослою. Анализ проведён в рамках модели, рассмотренной в разделе 1.3.2, включающей один уровень тёмных и один уровень светлых экситонов. Определена энергия расщепления между тёмными и светлыми экситонами, а также отношение $\Gamma_{rad}(T)/\Gamma_0(T)$, где Γ_{rad} – скорость излучательной рекомбинации светлых экситонов, Γ_0 – скорость релаксации между светлыми и тёмными состояниями. Подгонка экспериментальных данных показала неизменность радиационного времени жизни светлых экситонов при увеличении температуры до 60 К, что свидетельствует о латеральной локализации экситонов в атомарно-тонких КЯ GaN/AlN в данном диапазоне температур.

В разделе 3.5 приведены результаты исследования излучательных свойств одиночных нанокколонок, полученных с помощью фотолитографии и травления планарных структур, содержащих одиночную КЯ GaN/AlN с номинальной толщиной 1.1, 1.5 и 1.8 МС. По мере уменьшения диаметра нанокolonки широкая полоса низкотемпературной ФЛ разделяется на узкие линии (рис. 2) с шириной на полувысоте, сопоставимой при температуре 10 К с величиной спектрального разрешения установки (≈ 0.5 мэВ). Поверхностная плотность обнаруженных линий

составляет около 10^{11} см^{-2} (~ 8 линий при диаметре колонки 100 нм).

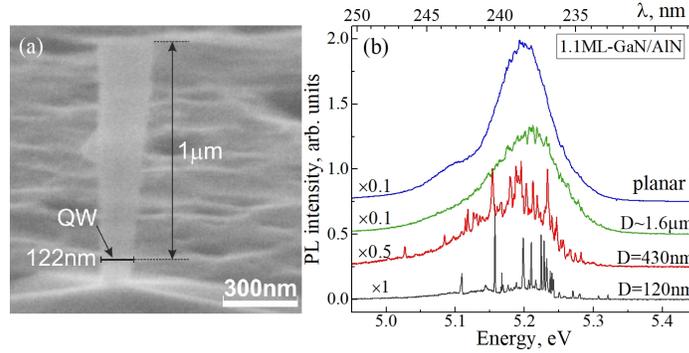


Рис. 2: (a) СЭМ изображение нанокolonки с КЯ GaN/AlN; (b) Спектры ФЛ, полученные при температуре 5 К в планарной КЯ и нанокolonках с различными диаметрами (D), определёнными на высоте ямы.

Измерения температурных зависимостей спектров ФЛ в одиночных нанокolonках позволили выявить два типа линий излучения: 1) линии, обладающие относительно большой интенсивностью при температурах 5 – 40 К, которая уменьшается при дальнейшем увеличении температуры; 2) линии, интенсивность которых крайне мала при низких температурах и возрастает с ростом температуры. Линии второго типа в среднем расположены выше по энергии относительно линий первого типа. На рис. 3 (а) приведены фрагменты спектров ФЛ, полученные в одиночной нанокolonке, которые демонстрируют перераспределение интенсивности между линиями первого и второго типа с ростом температуры от 10 до 120 К. Энергетический зазор между этими линиями составляет 37 мэВ, что близко к полученным в разделе 3.4 значениям расщепления δ_0 между тёмными ($M = \pm 2$) и светлыми ($M = \pm 1$) экситонами в КЯ GaN/AlN с толщиной 1 МС.

Исследования методом время-разрешённой ФЛ показали, что при низких температурах в линиях первого типа преобладает медленно затухающая компонента ФЛ ($\tau_2 = 39$ нс), что позволяет отнести эти линии к излучению латерально локализованных тёмных экситонов. В линиях

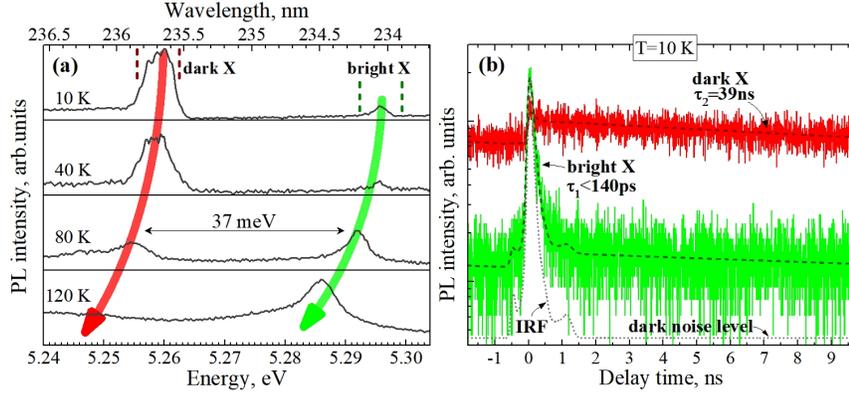


Рис. 3: (a) Температурная зависимость спектров ФЛ, измеренных в нанокolonке с КЯ GaN/AlN ($D=210$ нм), демонстрирующая линии, ассоциированные с излучением латерально локализованных тёмного (dark) и светлого (bright) экситона. Спектральное разрешение составляет 4.7 мэВ. Вертикальные пунктирные линии показывают диапазоны длин волн, в которых были измерены кривые затухания при температуре 10 K; (b) Кривые затухания ФЛ тёмного и светлого экситонов, полученные при 10 K. Штриховые линии показывают результаты подгонки, пунктирная линия показывает аппаратную функцию установки (IRF) и уровень темнового шума.

второго типа преобладает быстрая компонента с постоянной затухания $\tau_1 < 140$ пс (рис. 3 (b)), что согласуется с отнесением этих линий к излучению светлых экситонов.

Четвёртая глава посвящена оптимизации параметров КЯ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ с целью получения наибольшего внутреннего квантового выхода люминесценции при комнатной температуре в диапазоне длин волн 260 – 330 нм. В разделе 4.1 обосновывается актуальность и перечисляются основные сложности разработки светоизлучающих диодов на основе КЯ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$. Поскольку эффективность легирования донорными и акцепторными примесями снижается при увеличении содержания алюминия в $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$, одним из требований к параметрам КЯ является использование слоёв с содержанием алюминия не более 80 ат.%.

В разделе 4.2 приведены результаты расчётов уровней размерного квантования электронов и дырок в КЯ, а также энергии связи экс-

тонов в зависимости от толщины ямы и содержания алюминия в яме (x) и барьерах (y). Расчёты показали, что увеличение толщины КЯ $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{N}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ ($y = 0.5-1$) приводит к увеличению энергии активации носителей, однако эта зависимость насыщается при толщинах более 0.8 нм для дырок и 1.5 нм для электронов. Это делает невыгодным использование толщин ямы более 1.5 нм, принимая во внимание усиление нежелательного квантово-размерного эффекта Штарка при увеличении толщины ямы.

При толщине КЯ около 1.4 нм длина волны экситонного резонанса определяется в первую очередь содержанием алюминия x в слое ямы (рис. 4 (b)), тогда как энергия активации экситона из ямы в барьер приблизительно пропорциональна разности ($y - x$) (рис. 4 (a)). Выбор параметров КЯ в соответствии с диаграммами на рис. 4 позволяет варьировать длину волны люминесценции от 260 до 330 нм, поддерживая достаточно высокие значения энергии связи и энергии активации экситона (более 40 мэВ и 300 мэВ соответственно), при которых реализуется эффективная локализация экситонов в КЯ при комнатной температуре.

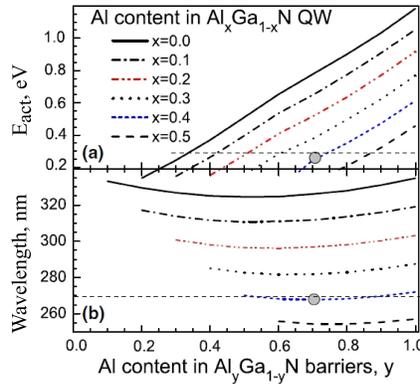


Рис. 4: (a) Энергия активации электрон-дырочных пар, рассчитанная для 1.4 нм КЯ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ для указанных значений x и y ; (b) Соответствующая длина волны экситонного резонанса. Горизонтальные пунктирные линии соответствуют энергии активации, равной 0.3 эВ, и длине волны 270 нм. Серые круги соответствуют параметрам изготовленной КЯ.

В разделе 4.3 приведены результаты исследования излучательных свойств оптимизированной КЯ 1.4 нм- $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{N}/\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}$. Гетероструктура была изготовлена методом МПЭ в режиме роста, способствующем формированию латеральных неоднородностей состава и толщи-

ны ямы, приводящих к подавлению латерального транспорта носителей [10]. Исследования методом ПЭМ подтвердили наличие латеральных неоднородностей в исследуемой КЯ (рис. 5 (a)). Исследования методом время-разрешённой ФЛ показали, что в диапазоне температур 8 – 300 К затухание ФЛ описывается суммой нескольких убывающих экспонент, среди которых преобладают компоненты с временами затухания 0.3 – 0.8 нс (рис. 5 (b)). Интегральная интенсивность ФЛ при комнатной температуре составляет 80% от низкотемпературного значения. Температурная стабильность кривых затухания указывает на незначительную роль безызлучательной рекомбинации. Мультиэкспоненциальный характер затухания свидетельствует о строго неоднородной природе полосы ФЛ.

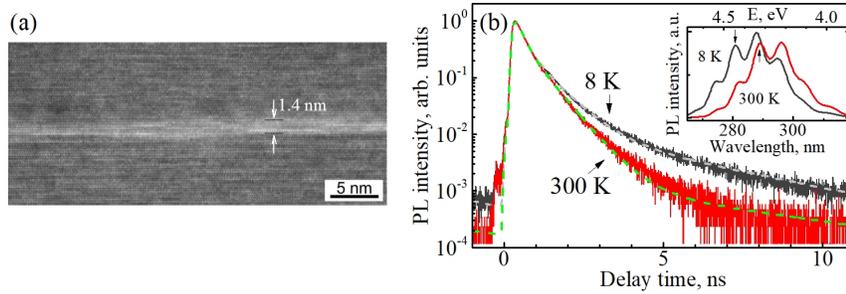


Рис. 5: (a) Изображение ПЭМ поперечного сечения КЯ 1.4 нм- $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{N}/\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}$; (b) Нормированные кривые затухания ФЛ исследуемой КЯ, измеренные при 8 К и 300 К. Пунктирные кривые показывают результат подгонки экспериментальных данных. На вставке приведены соответствующие спектры ФЛ, стрелками указана длина волны детектирования кривых затухания.

Пятая глава посвящена исследованию излучательных свойств микроколонок типа ядро-оболочка, содержащих КЯ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ различной полярности. Образцы были получены методом селективного по площади осаждения металл-органических соединений из газовой фазы (МОСГФ). В разделе 5.1 обосновывается актуальность исследования, состоящая в потенциальной возможности изготовления монолитных белых светодиодов и цветных дисплеев на основе микроколонок, в которых КЯ различной полярности дают излучение в различных спек-

тральных диапазонах, обеспечивая охват всей видимой части спектра. Взаимное расположение полос излучения из подобных микроколонок в существенной степени определяется квантово-размерным эффектом Штарка, приводящим к уменьшению энергии межзонного перехода в полуполярных и полярных КЯ. Кроме того, КЯ различной полярности могут отличаться по толщине и содержанию In из-за различной кинетики роста на разных гранях. В зависимости от условий роста этот фактор может приводить к сдвигу различных полос излучения как вниз, так и вверх по энергии [11, 12]. Поэтому одной из первоочередных задач при исследовании излучательных свойств микроколонок является интерпретация спектра ФЛ.

Раздел 5.2 посвящён исследованию образца первой серии, содержащего микроколонок с пятью КЯ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$. Исследования методом СЭМ показали, что диаметр и высота микроколонок составляют 0.8 и 1.5 – 2 мкм соответственно (рис. 6 (а)). Исследования методом ПЭМ показали наличие пяти неполярных и полуполярных КЯ толщиной 3 – 5 нм, расположенных в плоскостях $(10\bar{1}0)$ и $(10\bar{1}1)$ соответственно, а также одной-двух полярных КЯ толщиной 30 нм и диаметром порядка 50 – 100 нм, расположенных в области вершины (рис. 7 (а)). В ряде микроколонок полярные КЯ отсутствовали.

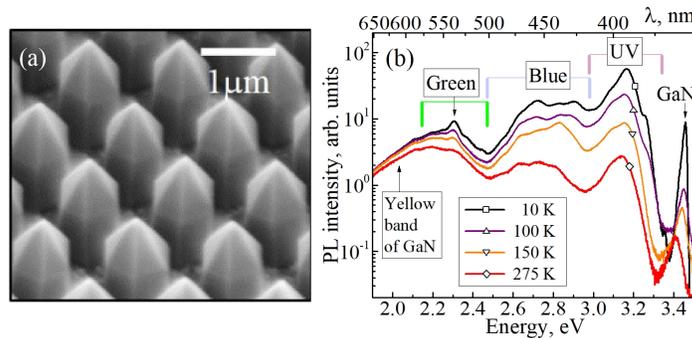


Рис. 6: (а) Изображение СЭМ массива микроколонок типа ядро-оболочка с КЯ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ (образец первой серии); (б) Спектры ФЛ, полученные при различных температурах в массиве микроколонок. Мощность, длина волны возбуждения и диаметр пятна возбуждения составляли 0.1 мВт, 325 нм и 5 мкм соответственно.

На рис. 6 (b) приведена температурная зависимость спектра ФЛ массива микроколонок (подраздел 5.2.1). Спектры содержат полосу излучения экситонов, связанных на мелких примесях в GaN ($\lambda^{max} = 358.4$ нм), жёлтую полосу GaN (550 нм), относимую к точечным дефектам, а также полосы ФЛ в ближнем УФ (390 – 400 нм), синем (430 – 470 нм) и зелёном (500 – 560 нм) диапазонах, ассоциируемые с излучением из КЯ различной полярности.

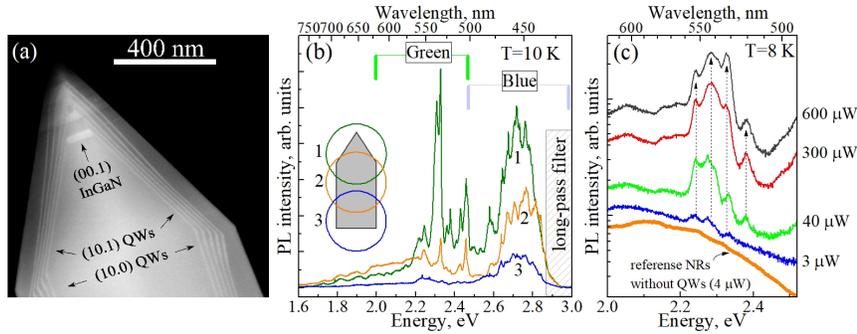


Рис. 7: (a) Изображение ПЭМ верхней части микроколонок; (b) Спектры низкотемпературной ФЛ, полученные при подбарьерном возбуждении ($\lambda_{exc} = 404$ нм) в основании, середине и вершине микроколонок, отсоединённой от массива; (c) Зависимость спектра низкотемпературной ФЛ микроколонок от мощности возбуждения, а также спектр ФЛ референсной микроколонок без КЯ.

Для определения пространственного происхождения УФ, синей и зелёной полос излучения часть микроколонок была отделена от массива и перенесена на держатель с углеродной сеткой. Исследования одиночных микроколонок методом микро-ФЛ показали, что синяя и зелёная полосы преобладают в вершине микроколонок (рис. 7 (b)), тогда как УФ полоса преобладает в основании. Зелёная полоса ФЛ отсутствовала в микроколонках, не содержащих полярные КЯ. Таким образом, было установлено, что УФ, синяя и зелёная полосы ФЛ относятся к излучению неполярных, полуполярных и полярных КЯ соответственно.

В подразделе 5.2.3 изложены результаты исследования кинетики ФЛ в массиве микроколонок. В УФ полосе обнаружено две компоненты излучения с характерными временами затухания $\tau_1 = 0.5$ нс и $\tau_2 \approx 50$ нс.

Измерение интенсивности этих компонент в зависимости от длины волны позволило отнести их к излучению неполярных КЯ и донорно-акцепторных пар в GaN соответственно. В синей полосе ФЛ было обнаружено несколько вкладов с временами затухания от 0.55 до 20 нс, которые были отнесены к излучению полуполярных КЯ.

В подразделе 5.2.4 рассматриваются различные проявления локализации носителей заряда на флуктуациях потенциала КЯ. Исследования одиночных микроколонок методом микро-ФЛ показали, что в большинстве случаев зелёные и синие полосы являются составными и содержат спектрально более узкие линии с шириной на полувысоте порядка 10 мэВ (рис. 7 (b, c)). Сопоставление спектров ФЛ одиночных микроколонок и результатов исследования ПЭМ показало, что одной из причин возникновения узких линий в синем диапазоне является локализация экситонов в области пересечения полуполярных КЯ с базальными дефектами упаковки.

При увеличении мощности возбуждения наблюдалось перераспределение интенсивности между узкими линиями, составляющими зелёную полосу ФЛ, приводящее к сдвигу этой полосы вверх по энергии без существенного смещения отдельных линий (рис. 7 (c)). Это поведение было объяснено насыщением населённости нижних по энергии экситонных состояний, локализованных на флуктуациях концентрации индия в полярных КЯ и последующим заполнением состояний с более высокой энергией.

Раздел 5.3 посвящён интерпретации спектров ФЛ микроколонок образцов путём исследования кинетики ФЛ и зависимостей спектра ФЛ от мощности возбуждения. Исследования проводились на образцах второй серии с различным номинальным содержанием индия в КЯ, равным 12, 19 и 26 ат.%. К излучению из КЯ было отнесено две полосы ФЛ, обозначаемые далее как полоса №1 и №2 (reak1 и reak2), положение которых сдвигается в длинноволновую область по мере увеличения содержания индия в КЯ. Широкая полоса излучения с максимумом на длине волны 550 нм была отнесена к точечным дефектам в GaN. Спектральное положение полос ФЛ было определено путём аппроксимации

спектров функциями Гаусса. Полученные зависимости энергий максимума от мощности возбуждения приведены на рис. 8.

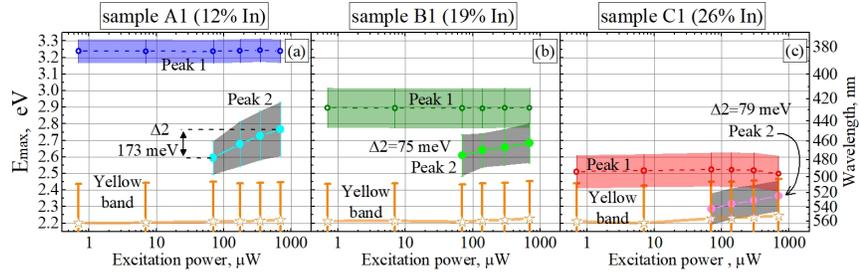


Рис. 8: Зависимости спектрального положения пика 1, пика 2 и жёлтой полосы GaN ФЛ микроколонок A1 (a), B1 (b) и C1 (c) от мощности накачки, полученные при комнатной температуре и длине волны возбуждения 325 нм. Планки погрешностей отображают ширину полос ФЛ на полувысоте. Для полосы 2 указана разница энергий максимума Δ_2 при максимальной и минимальной мощностях возбуждения.

С увеличением мощности оптической накачки полоса №1 из неполярных ям практически не меняется, что говорит не только об отсутствии поляризованных полей, но и о малой величине встроенного поля в р-і-n структуре. Полоса №2 демонстрирует сдвиг вверх по энергии, который может объясняться как экранировкой встроенного электрического поля, так и насыщением населённости локализованных экситонных состояний. Исследования методом время-разрешённой ФЛ показали, что время затухания полосы №1 при низких температурах составляет 0.3 нс, что позволяет отнести эту полосу к излучению неполярных КЯ, для которых характерные радиационные времена жизни экситонов составляют сотни пикосекунд. Измерения кинетики ФЛ в полосе №2 показали мультиэкспоненциальный характер затухания, который описывается суммой нескольких убывающих экспонент с временными постоянными от единиц до десятков наносекунд. Аналогичные особенности кинетики ФЛ наблюдались для полуполярных КЯ в образце первой серии (подраздел 5.2.3). Таким образом, высокоэнергетичный сдвиг с увеличением мощности возбуждения и мультиэкспоненциальный характер затухания позволяют отнести полосу №2 к излучению полуполярных КЯ.

В **Заключении** обобщены основные результаты работы:

- Для квантовых ям GaN/AlN толщиной 1 – 3 МС, излучающих в спектральном диапазоне 235 – 285 нм, экспериментально определена величина расщепления тёмных и светлых экситонов, определяемая электрон-дырочным обменным взаимодействием.
- Обнаружены свидетельства нульмерной локализации экситонов в атомарно-тонких квантовых ямах GaN/AlN.
- Определены параметры квантовых ям $Al_xGa_{1-x}N/Al_yGa_{1-y}N$, оптимизированных для получения наибольшей эффективности фотолюминесценции в диапазоне длин волн 260 – 330 нм. Для оптимизированной квантовой ямы 1.4 нм- $Al_{0.4}Ga_{0.6}N/Al_{0.7}Ga_{0.3}N$ показан экситонный характер фотолюминесценции в диапазоне температур вплоть до 300 К.
- Идентифицированы полосы излучения неполярных, полуполярных и полярных квантовых ям $In_xGa_{1-x}N/GaN$, сформированных на гранях микроколонок типа ядро-оболочка. Обнаружены признаки локализации носителей заряда на структурных дефектах и неоднородностях в полярных и полуполярных КЯ, проявляющиеся в составном характере спектра ФЛ. Показано, что дефекты в GaN ядре вносят существенный вклад в излучение микроколонок в диапазоне длин волн 500 – 650 нм.
- Показано, что кинетика низкотемпературной ФЛ неполярных КЯ определяется характерным радиационным временем жизни экситонов, равным несколько сотен пикосекунд, тогда как кинетика излучения из полуполярных КЯ характеризуется мультиэкспоненциальным затуханием на шкале единиц и десятков наносекунд. При увеличении мощности оптического возбуждения в диапазоне 0.1 – 10 кВт/см² положение полосы ФЛ неполярных КЯ остаётся неизменным, тогда как полоса излучения полуполярных КЯ демонстрирует высокоэнергетичный сдвиг на величину до 170 мэВ.

Результаты диссертационной работы изложены в публикациях:

- [A1] A.A. Toropov, E.A. Shevchenko, T.V. Shubina, V.N. Jmerik, D.V. Nechaev, E.A. Evropeytsev, V. Kh. Kaibyshev, G. Pozina, S.

Rouvimov, S.V. Ivanov. AlGaN nanostructures with extremely high room-temperature internal quantum efficiency of emission below 300 nm. *Journal of Electronic Materials*, **46**, 7, 3888–3893 (2016).

- [A2] Y. Robin, S. Y. Bae, T. V. Shubina, M. Pristovsek, E. A. Evropeitsev, D. A. Kirilenko, V. Yu. Davydov, A. N. Smirnov, A. A. Toropov, V. N. Jmerik, M. Kushimoto, S. Nitta, S. V. Ivanov, H. Amano. Insight into the performance of multi-color InGaN/GaN nanorod light emitting diodes // *Sci. Rep.* **8**, 7311 (2018).
- [A3] E.A. Evropeitsev, Y. Robin, T.V. Shubina, S.-Y. Bae, S. Nitta, D.A. Kirilenko, V.Y. Davydov, A.N. Smirnov, A.A. Toropov, M. Kushimoto, S.V. Ivanov, H. Amano. Narrow excitonic lines in core-shell nanorods with InGaN/GaN quantum wells intersected by basal stacking faults // *Phys. Status Solidi B* **256**, 1800648 (2019).
- [A4] Y. Robin, E.A. Evropeitsev, T.V. Shubina, D.A. Kirilenko, V.Yu. Davydov, A.N. Smirnov, A.A. Toropov, I.A. Eliseyev, S.Y. Bae, M. Kushimoto, S. Nitta, S.V. Ivanov, H. Amano. Localization and transient emission properties in InGaN/GaN quantum wells of different polarities within core-shell nanorods // *Nanoscale* **1**, 193 (2019).
- [A5] A.A. Toropov, E.A. Evropeitsev, M.O. Nestoklon, D.S. Smirnov, T.V. Shubina, V.Kh. Kaibyshev, G.V. Budkin, V.N. Jmerik, D.V. Nechaev, S. Rouvimov, S.V. Ivanov, B. Gil. Strongly confined excitons in GaN/AlN nanostructures with atomically thin GaN layers for efficient light emission in deep-ultraviolet // *Nano Lett.* **20**, 158 (2019).
- [A6] E.A. Evropeitsev, D.R. Kazanov, Y. Robin, A.N. Smirnov, I.A. Eliseyev, V.Yu. Davydov, A.A. Toropov, S. Nitta, T.V. Shubina, H. Amano. State-of-the-art and prospects for intense red radiation from core-shell InGaN/GaN nanorods // *Sci. Rep.*, **10**, 19048 (2020).
- [A7] E.A. Европейцев, Ю.М. Серов, Д.В. Нечаев, В.Н. Жмерик, Т.В. Шубина, А.А. Торопов. 2D экситоны в множественных одномонослойных квантовых ямах GaN/AlN // *Письма в ЖЭТФ* **113**, 8, 507-513 (2021).

- [A8] E. Evropeitsev, D. Nechaev, V. Jmerik, Y. Zadiranov, M. Kulagina, S. Troshkov, Y. Guseva, D. Berezina, T. Shubina, A. Toropov. Single-exciton photoluminescence in a GaN monolayer inside an AlN nanocolumn // *Nanomaterials* **13**, 2053 (2023).

Список литературы

- [1] Exciton binding energies and band gaps in GaN bulk crystals / K. Reimann, M. Steube, D. Fröhlich, S. Clarke // *Journal of Crystal Growth*. — 1998. — Vol. 189-190. — Pp. 652–655.
- [2] Free and bound exciton fine structures in AlN epilayers grown by low-pressure metalorganic vapor phase epitaxy / T. Onuma, T. Shibata, K. Kosaka et al. // *Journal of Applied Physics*. — 2009. — Vol. 105, no. 2. — P. 023529.
- [3] Bayerl D., Kioupakis E. Room-temperature stability of excitons and transverse-electric polarized deep-ultraviolet luminescence in atomically thin GaN quantum wells // *Applied Physics Letters*. — 2019. — Vol. 115, no. 13. — P. 131101.
- [4] Andreani L. C., Tassone F., Bassani F. Radiative lifetime of free excitons in quantum wells // *Solid State Communications*. — 1991. — Vol. 77, no. 9. — Pp. 641–645.
- [5] Labeau O., Tamarat P., Lounis B. Temperature dependence of the luminescence lifetime of single CdSe/ZnS quantum dots // *Physical Review Letters*. — 2003. — Vol. 90, no. 25.
- [6] Gil B. *Physics of Wurtzite Nitrides and Oxides*. — Springer International Publishing, 2014.
- [7] Pristovsek M. Wavelength limits for InGaN quantum wells on GaN // *Applied Physics Letters*. — 2013. — Vol. 102, no. 24.
- [8] Speck J. S., Chichibu S. F. Nonpolar and semipolar group III nitride-based materials // *MRS Bulletin*. — 2009. — Vol. 34, no. 5. — Pp. 304–312.

- [9] Structural design of AlN/GaN superlattices for deep-ultraviolet light-emitting diodes with high emission efficiency / K. Kamiya, Y. Ebihara, K. Shiraishi, M. Kasu // *Applied Physics Letters*. — 2011. — Vol. 99, no. 15.
- [10] AlGaIn-based quantum-well heterostructures for deep ultraviolet light-emitting diodes grown by submonolayer discrete plasma-assisted molecular-beam epitaxy / V. N. Jmerik, A. M. Mizerov, T. V. Shubina et al. // *Semiconductors*. — 2008. — Vol. 42, no. 12. — Pp. 1420–1426.
- [11] Visible-color-tunable light-emitting diodes / Y. J. Hong, C.-H. Lee, A. Yoon et al. // *Advanced Materials*. — 2011. — Vol. 23, no. 29. — Pp. 3284–3288.
- [12] Spatially dependent carrier dynamics in single InGaIn/GaN core-shell microrod by time-resolved cathodoluminescence / W. Liu, C. Mounir, G. Rossbach et al. // *Applied Physics Letters*. — 2018. — Vol. 112, no. 5. — P. 052106.