

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ им. А.Ф. ИОФФЕ  
Российской академии наук

---

*на правах рукописи*

**Европейцев Евгений Андреевич**

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

**Специальность:**

1.3.11 - физика полупроводников

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

научный руководитель:

доктор физико-математических наук  
А.А. Торопов

научный консультант:

доктор физико-математических наук  
Т.В. Шубина

Санкт-Петербург

2024 г.

# Оглавление

<b>Введение</b>	<b>5</b>
<b>1 Излучательные свойства квантово-размерных гетероструктур на основе A<sub>3</sub>N соединений (Обзор)</b>	<b>13</b>
1.1 Электронные зоны объёмных кристаллов A <sub>3</sub> N . . . . .	13
1.2 Экситонный спектр состояний в соединениях A <sub>3</sub> N и в гетероструктурах на их основе . . . . .	17
1.3 Температурная зависимость скорости излучательной и безызлучательной рекомбинации экситонов в квантовых ямах . . . . .	19
1.3.1 Влияние экситонных состояний за пределом светового конуса	20
1.3.2 Влияние расщепления между уровнями тёмных (M=±2) и светлых (M=±1) экситонов . . . . .	23
1.3.3 Определение внутреннего квантового выхода с помощью измерения температурной зависимости время-разрешённой фотолюминесценции . . . . .	27
1.4 Латеральная локализация носителей заряда в квантовых ямах InGaN/GaN . . . . .	28
1.5 ФЛ точечных дефектов в GaN . . . . .	31
<b>2 Методическая часть</b>	<b>33</b>

2.1	Экспериментальные методики . . . . .	33
2.1.1	Спектроскопия микро-фотолюминесценции . . . . .	35
2.1.2	Спектроскопия фотолюминесценции с временным разрешением	39
2.1.3	Генерация оптических гармоник излучения титан-сапфирового лазера . . . . .	41
2.2	Экспериментальные образцы . . . . .	42
2.2.1	Квантовые ямы GaN/AlN . . . . .	42
2.2.2	Нанокolonки с квантовой ямой GaN/AlN . . . . .	45
2.2.3	Квантовые ямы $Al_xGa_{1-x}N/Al_yGa_{1-y}N$ . . . . .	46
2.2.4	Микрoколoнки типа ядро-оболочка с квантовыми ямами $In_xGa_{1-x}N/GaN$ . . . . .	47
2.3	Вариациoнный расчёт экситонных параметров . . . . .	52
<b>3</b>	<b>Экситонная фотолюминесценция в квантовых ямах GaN/AlN с толщиной 1 – 4 монослоя</b>	<b>53</b>
3.1	Введение . . . . .	53
3.2	Результаты расчёта пространственного распределения плотности со- стояний электронов и дырок . . . . .	56
3.3	Исследование кинетики ФЛ в квантовых ямах GaN/AlN с толщиной 1–4 монослоя . . . . .	57
3.4	Описание кинетики фотолюминесценции множественных квантовых ям GaN/AlN на длине волны около 235 нм в рамках трёхуровневой модели . . . . .	68
3.5	Излучательные свойства AlN нанокolonок с монослойной вставкой GaN . . . . .	75
3.6	Краткие итоги . . . . .	82

<b>4</b>	<b>Кинетика фотолюминесценции в квантовых ямах <math>\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}</math>, оптимизированных для излучения на длине волны 260 – 330 нм</b>	<b>83</b>
4.1	Введение . . . . .	83
4.2	Теоретическая оптимизация параметров квантовой ямы для получения наибольшей эффективности излучения в диапазоне длин волн 260 – 330 нм . . . . .	85
4.3	Излучательные свойства оптимизированной квантовой ямы $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ . . . . .	89
4.4	Краткие итоги . . . . .	90
<b>5</b>	<b>Кинетика фотолюминесценции в микроколонок типа ядро-оболочка с квантовыми ямами <math>\text{InGaN}/\text{GaN}</math></b>	<b>91</b>
5.1	Введение . . . . .	91
5.2	Сопоставление структурных свойств микроколонок с их излучательными характеристиками . . . . .	92
5.2.1	Температурная зависимость спектра фотолюминесценции . . . . .	93
5.2.2	Сравнение спектров фотолюминесценции из основания и вершины отделённых микроколонок . . . . .	95
5.2.3	Время-разрешённая фотолюминесценция . . . . .	96
5.2.4	Локализация экситонов на флуктуациях потенциала квантовых ям $\text{InGaN}/\text{GaN}$ различной полярности . . . . .	98
5.3	Интерпретация спектров излучения микроколонок на основе анализа кривых затухания и мощностных зависимостей спектра фотолюминесценции . . . . .	103
5.4	Краткие итоги . . . . .	109

Заключение	110
Список литературы	114

# Введение

Большие эффективные массы носителей и относительно малые диэлектрические проницаемости в широкозонных АЗ-нитридных (АЗN) соединениях приводят к большой энергии связи экситонов, что обуславливает устойчивость последних при повышенных температурах [1, 2]. В сочетании с дополнительным увеличением энергии связи экситона в квантовых ямах (КЯ) и других квантово-размерных гетероструктурах этот фактор 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. Положительным фактором является увеличение силы осциллятора дипольно-разрешённых экситонных переходов по сравнению с межзонными переходами с участием электронных состояний [3]. К отрицательным факторам можно отнести 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 общем случае энергия связи экситона в АЗN КЯ может

принимать как бóльшие, так и меньшие значения по сравнению с энергией связи экситона в объёмном материале [6]. Это связано с тем, что 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 на основе АЗN соединений приводит к уменьшению скорости излучательной рекомбинации вследствие квантово-размерного эффекта Штарка, а также к уменьшению энергии связи экситона [6]. Эти эффекты усиливаются при увеличении толщины ямы, накладывая дополнительные ограничения на дизайн активной области светоизлучающих приборов [7]. Альтернативным подходом является разработка гетероструктур с неполярными либо полуполярными КЯ, выращенными в направлениях, отличных от [0001]. Отсутствие либо ослабление квантово-размерного эффекта Штарка в таких 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 фотолуминесценции (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  $Al_xGa_{1-x}N/Al_yGa_{1-y}N$  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  $In_xGa_{1-x}N/GaN$  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 спек-

троскопия 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  $\text{GaN}/\text{AlN}$ , 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) с использованием возможностей Центра коллективного пользования «Материаловедение и диагностика в передовых технологиях» института им. А.Ф. Иоффе. Часть исследований методом ПЭМ проводилась Сергеем Сергеевичем Рувимовым в университете Нотр-Дам, США.

Актуальность выполненных исследований определяется дефицитом экспериментальных данных об экситонных свойствах и кинетике ФЛ АЗ-нитридных гетероструктур, включая структуры с ультратонкими КЯ  $\text{GaN}/\text{AlN}$ , 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  $\text{GaN}/\text{AlN}$  толщиной 1 – 3 МС, излучающих в диапазоне длин волн 235 – 285 нм, идентифицирован экситонный характер фотолюминесценции 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  $\delta_0$  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  $Al_xGa_{1-x}N/Al_yGa_{1-y}N$ , оптимизированных с целью получения наибольшей эффективности фотолюминесценции в диапазоне длин волн 260 – 330 нм. Показано, что в КЯ  $Al_{0.4}Ga_{0.6}N/Al_{0.7}Ga_{0.3}N$  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 микроколонок (микростержней) типа ядро-оболочка с КЯ  $In_xGa_{1-x}N/GaN$ . 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 населённо-

сти 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 квантовой 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.

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

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

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 «Нанозифика и нанозлектроника» (Нижний Новгород, 2022).

Структура и объём 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.

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

В Первой главе приведён краткий литературный обзор излучательных свойств гетероструктур на основе АЗ-нитридных соединений. После описания кристаллической структуры и электронных зон в АЗN соединениях рассматривается структура экситонного спектра с учётом короткодействующего электрон-дырочного обменного взаимодействия, которое частично снимает вырождение экситонных уровней. Далее обсуждаются температурные зависимости радиационного времени жизни экситонов ( $\tau_{rad}$ ) в КЯ и квантовых точках (КТ), в том числе в случае экстремального размерного ограничения, когда энергетическое расщепление между уровнями тёмных (проекция углового момента  $M = \pm 2$ ) и светлых ( $M = \pm 1$ ) экситонов становится важным параметром, определяющим характер зависимости  $\tau_{rad}(T)$ . Кроме того, рассмотрено влияние пространственных флуктуаций локализуемого потенциала на спектр ФЛ КЯ  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  и описаны отличительные особенности полос ФЛ некоторых типов точечных дефектов GaN.

Вторая глава представляет методическую часть работы. В ней приведены схемы экспериментальных установок микро-ФЛ и время-разрешённой ФЛ, описаны

структуры и методы изготовления образцов, приведены результаты исследования образцов методами СЭМ и ПЭМ, а также кратко описаны методы расчёта уровней размерного квантования и энергии связи экситонов в КЯ  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ .

В Третьей главе приведены результаты исследований излучательных свойств ультратонких КЯ GaN/AlN. Измерения температурных зависимостей спектров и кривых затухания ФЛ в КЯ с толщиной от 1 до  $\sim 3$  МС, излучающих на длине волны от 235 до 285 нм, позволили выявить увеличение скорости излучательной рекомбинации с ростом температуры для наиболее тонких ям. В результате анализа кинетики ФЛ определена величина энергетического расщепления между тёмными ( $M = \pm 2$ ) и светлыми ( $M = \pm 1$ ) экситонами в зависимости от длины волны излучения. Кроме того, в результате анализа кинетики ФЛ с длиной волны излучения  $\lambda \approx 235$  нм в рамках трёхуровневой модели определено отношение  $\Gamma_A/\Gamma_{AF}$ , где  $\Gamma_A$  – скорость излучательной рекомбинации светлых экситонов,  $\Gamma_{AF}$  – скорость релаксации между светлыми и тёмными состояниями. Также показано, что при температурах менее 60 К экситоны в КЯ являются ограниченными по всем трём направлениям. Для определения характера локализации экситонов в КЯ были проведены исследования излучательных свойств одиночных нанокколонок, полученных путём травления планарных структур с одиночной КЯ GaN/AlN толщиной 1 – 2 МС. Показано, что полоса ФЛ представляет собой суперпозицию узких линий с шириной на полувысоте около 0.5 мэВ при  $T = 5$  К, поверхностная плотность которых приблизительно равна  $10^{11}$  см $^{-2}$ . Измерения время-разрешённой и интегральной по времени ФЛ позволили идентифицировать линии излучения тёмных и светлых экситонов при различных температурах.

Четвёртая глава посвящена определению параметров КЯ  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ , при которых достигается максимальный внутренний квантовый выход ФЛ с длиной волны менее 300 нм при комнатной температуре. Поиск оптимальных параметров КЯ осуществлялся на основании расчётов энергий размерного квантования электронов и дырок, а также энергии связи экситонов в зависимо-

сти от толщины ямы, содержания алюминия в яме ( $x$ ) и содержания алюминия в барьерах ( $y$ ). Расчёты показали, что толщина 1.4 нм является наиболее предпочтительной с точки зрения возможности независимого управления длиной волны экситонного резонанса и энергией активации экситона из ямы в барьер. Для КЯ с выбранной толщиной определены концентрации Al в яме и барьерах, при которых длина волны излучения может варьироваться в диапазоне 260–330 нм при поддержании высокого значения энергии активации экситона ( $\approx 300$  мэВ). Исследования излучательных свойств выращенной методом МПЭ гетероструктуры с оптимизированной КЯ 1.4 нм- $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{N}/\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}$  показали, что с ростом температуры в диапазоне 8 – 300 К интенсивность ФЛ уменьшается лишь на 20%. Столь небольшое уменьшение подтверждает высокую энергию активации экситонов, а также указывает на их эффективную латеральную локализацию.

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. В результате сопоставления излучательных и структурных свойств микроколонок были идентифицированы полосы ФЛ неполярных, полуполярных и полярных КЯ, а также точечных дефектов GaN. Выявлены различия в излучательных свойствах КЯ с разной полярностью. В частности, при увеличении мощности возбуждения обнаружен коротковолновый сдвиг полос ФЛ полуполярных и полярных КЯ, не наблюдающийся для неполярных КЯ. Показано, что полосы излучения из полуполярных и неполярных КЯ могут быть идентифицированы путём исследования кинетики затухания и мощностных зависимостей спектра ФЛ.

В Заключении обобщены основные результаты работы.

# Глава 1

## Излучательные свойства квантово-размерных гетероструктур на основе АЗN соединений (Обзор)

### 1.1 Электронные зоны объёмных кристаллов АЗN

Физические свойства кристаллов в значительной мере определяются симметрией их кристаллической решётки. Бинарные полупроводники AlN, GaN, InN, а также твёрдые растворы на их основе, как правило, кристаллизуются в решётку типа вюрцита (Рисунок 1.1). Пространственная группа симметрии вюрцита обозначается как  $C_{6v}^4$  (система обозначений Шенфлиса) или  $R\bar{6}_3mc$  (международная система обозначений). Помимо бесконечной подгруппы тривиальных трансляций, группа  $C_{6v}^4$  включает в себя 12 элементов симметрии, которые делятся на 6 классов, перечисленных в Таблице 1.1. Поскольку ось шестого порядка является полярной, кристаллы со структурой вюрцита обладают пьезоэлектрическими свойствами.

$(e 0)$	$(C_6 \tau), (C_6^5 \tau)$	$(C_6^2 0), (C_6^4 0)$
$(C_6^3 \tau)$	$(\sigma_1 \tau), (C_6^2\sigma_1 \tau), (C_6^4\sigma_1 \tau)$	$(C_6\sigma_1 0), (C_6^3\sigma_1 0), (C_6^5\sigma_1 0)$

Таблица 1.1: Элементы симметрии пространственной группы  $C_{6v}^4$ , разделённые на классы.  $e$  — единичный элемент,  $(C_6^k|\tau)$  - поворот на угол  $k \cdot 60^\circ$  вокруг оси 6-го порядка с последующей нетривиальной трансляцией  $\tau$  вдоль этой оси,  $(\sigma_1|0)$  — плоскости отражения,  $(\sigma_1|\tau)$  — плоскости скользящего отражения.

Первая зона Бриллюэна обладает симметрией точечной группы  $C_{6v}$ . Её центр

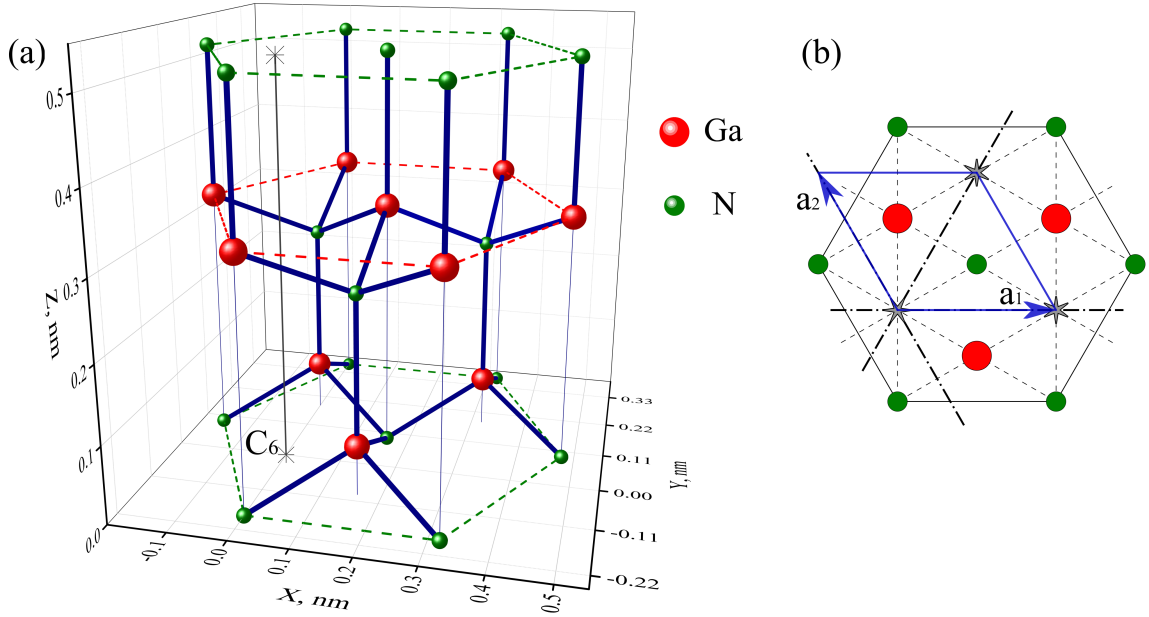


Рис. 1.1: Кристаллическая решётка типа вюрцита на примере GaN (a) и её проекция на плоскость (0001) (b). На рисунке (b) атомы первого и второго слоя показаны зелёными и красными кружками, оси 6-го порядка показаны звёздочками, плоскости простого и скользящего отражения показаны штриховыми и штрихпунктирными линиями соответственно.

описывается неприводимыми представлениями  $\Gamma_1 - \Gamma_6$ , из которых  $\Gamma_1 - \Gamma_4$  являются одномерными,  $\Gamma_5$  и  $\Gamma_6$  — двумерными. Зона проводимости сформирована из состояний с волновыми функциями  $s$ -типа, которым соответствует представление  $\Gamma_1$ , преобразующееся при учёте спин-орбитального взаимодействия в спинорное представление  $\Gamma_7$ . Валентная зона вюрцитных кристаллов включает в себя три подзоны  $A$ ,  $B$  и  $C$ , называемые также подзонами тяжёлых (HH), лёгких (LH) и отщеплённых кристаллическим полем (CH) дырок соответственно. Без учёта спин-орбитального взаимодействия валентным подзонам  $A$ ,  $B$  и  $C$  соответствуют неприводимые представления  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_6$  и  $\Gamma_6$ , при этом подзоны  $A$  и  $B$  — вырождены, а подзона  $C$  отстоит выше по энергии на величину расщепления кристаллическим полем  $\Delta_{cryst}$  (Рисунок 1.2). Вырожденные подзоны ( $A$  и  $B$ ) сформированы волновыми функциями  $p_x$ - и  $p_y$ -типа, а подзона  $C$  — волновыми функциями  $p_z$ -типа. Спин-орбитальное взаимодействие приводит к энергетическому расщеплению подзон  $A$  и  $B$ , подмешиванию  $|Z\rangle$ -компоненты к волновой функции дырки в подзоне

$B$ , а также к подмешиванию  $|X\rangle$ - и  $|Y\rangle$ -компонент к волновой функции дырки в подзоне  $C$ . При этом валентным подзонам  $A$ ,  $B$  и  $C$  соответствуют спиновые представления  $\Gamma_9$ ,  $\Gamma_7$  и  $\Gamma_7$ .

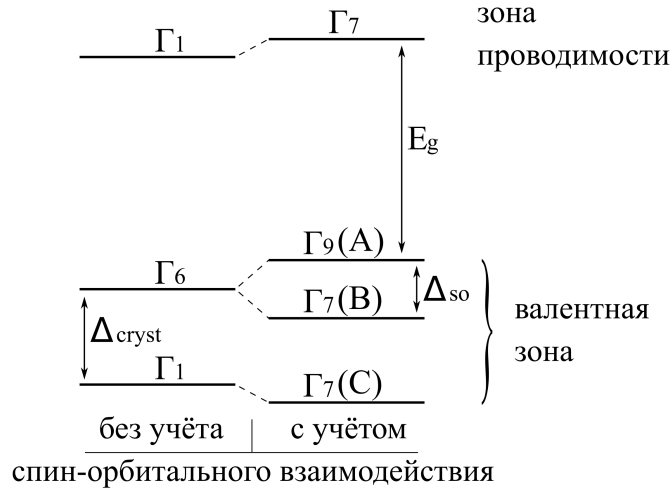


Рис. 1.2: Зонная структура кристалла вюрцита с учётом и без учёта спин-орбитального взаимодействия.

Правила отбора для оптических переходов между зоной проводимости и валентными подзонами выводятся из симметрии волновых функций в центре зоны Бриллюэна. Из-за отсутствия  $|Z\rangle$ -компоненты у волновой функции дырки в подзоне  $A$  оптические переходы между этой подзоной и зоной проводимости возможны только с испусканием и поглощением ТЕ-поляризованного света (transverse electric), т.е. света, поляризованного перпендикулярно оси  $z$  ( $\vec{E} \perp z$ ). Волновые функции дырки в подзонах  $B$  и  $C$  состоят из трёх компонент  $|X\rangle$ ,  $|Y\rangle$  и  $|Z\rangle$ . У волновой функции дырки в подзоне  $B$  преобладают компоненты  $|X\rangle$  и  $|Y\rangle$ , что соответствует испусканию или поглощению света с преимущественной ТЕ-поляризацией. У волновой функции в отщеплённой кристаллическим полем подзоне  $C$  преобладает компонента  $|Z\rangle$ , поэтому соответствующие межзонные переходы происходят испусканием или поглощением ТМ-поляризованного света (transverse magnetic), т.е. света, поляризованного параллельно оси  $z$  ( $\vec{H} \perp z$ ).

ТЕ-поляризованное излучение может быть выведено с верхней поверхности ге-



тероструктуры, что совместимо с планарной технологией и является более предпочтительным для использования в светоизлучающих диодах по сравнению со случаем, когда превалирует ТМ-поляризованное излучение, для которого осуществляется геометрия вывода из торца структуры. В люминесцентном излучении тройного твёрдого раствора  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  при любом содержании In превалирует ТЕ-поляризованная составляющая, поскольку в кристаллах GaN и InN основное дырочное состояние принадлежит подзоне A (Рисунок 1.3(a)). В AlN, напротив, основное состояние дырок принадлежит валентной подзоне C (Рисунок 1.3(b)), приводя к превалированию ТМ-поляризованной составляющей. При увеличении содержания алюминия в  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  выше определённого значения  $x_0$  происходит смена поляризации люминесцентного излучения с ТЕ на ТМ [9]. Следует отметить, что в работе [10] была обнаружена разница между содержанием алюминия  $x_0$ , при котором происходит переключение поляризации, и значением  $x_S$ , при котором происходит изменение порядка валентных подзон, что было объяснено различием в скоростях излучательной рекомбинации для оптических переходов с участием различных валентных подзон.

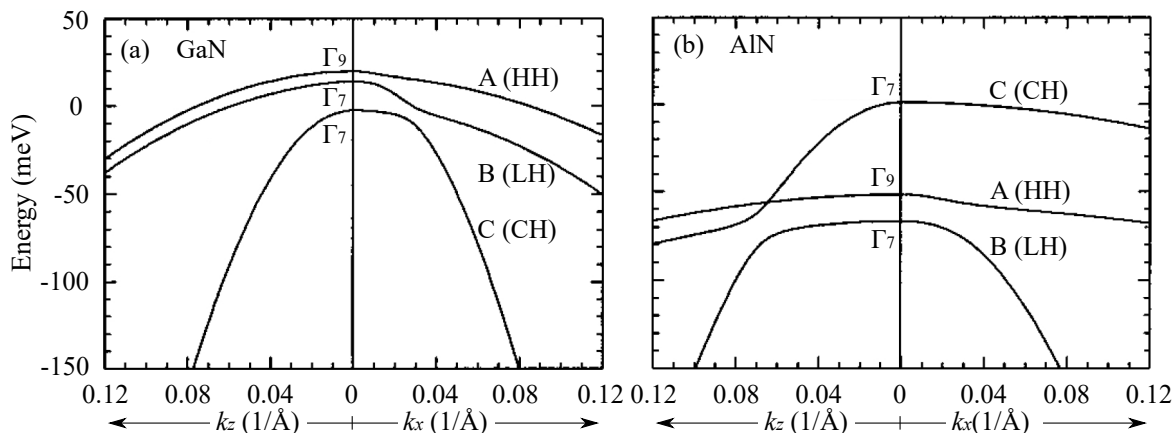


Рис. 1.3: Структура валентной зоны кристалла GaN (a) и AlN (b). Дисперсии валентных подзон A, B и C в зависимости от волнового вектора, направленного по оси [0001] и перпендикулярно ей [11].

На расположение валентных подзон влияют упругие напряжения, приводя к варьированию величины  $x_0$  у образцов  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , выращенных на различных

подложках [12]. Растягивающие напряжения в слое  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , возникающие в случае роста на GaN, приводят к уменьшению  $x_0$  до относительно небольших значений 6–11 ат. % [13]. Напротив, в случае когерентного роста на AlN или 6H-SiC в слое  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  возникают напряжения сжатия, способствующие увеличению  $x_0$ . В работе [12] было показано, что для слоя  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , выращенного на подложке AlN, интенсивность ТМ-поляризованного излучения начинает преобладать при длине волны менее 245 нм, что соответствует  $x_0 \approx 0.6$ ; в работе [9] было получено значение  $x_0 \approx 0.25$ . Аналогичное влияние упругих напряжений наблюдалось также для КЯ  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ . Было показано, что использование подложек AlN способствует преобладанию ТЕ-поляризации излучения из КЯ благодаря возникновению напряжений сжатия в слоях барьеров и ямы [14]. Для КЯ 5 нм- $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$  в работах [10, 15, 16] были получены значения  $x_0 = 0.36\text{--}0.41$ . Таким образом, использование буферных слоёв AlN является предпочтительным для получения ТЕ-поляризованного излучения среднего УФ диапазона из гетероструктур на основе  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ .

## 1.2 Экситонный спектр состояний в соединениях АЗН и в гетероструктурах на их основе

Люминесценция в объёмных кристаллах GaN и AlN в существенной степени определяется излучательной рекомбинацией экситонов, энергия связи ( $E_b$ ) которых сопоставима с энергией теплового движения при комнатной температуре и составляет, соответственно, 28 и 51 мэВ [1, 2].

Экситонный спектр в кристалле типа вюрцита содержит состояния  $A$ ,  $B$  и  $C$ -экситонов, сформированных из электрона в зоне проводимости и дырки в соответствующей валентной подзоне. Без учёта обменного взаимодействия между электроном и дыркой, состояние экситона каждого типа является четырёхкратно вырожденным и описывается представлением  $\Gamma_7 \times \Gamma_9$ ,  $\Gamma_7 \times \Gamma_7$  и  $\Gamma_7 \times \Gamma_7$  для  $A$ ,  $B$  и  $C$  экситонов соответственно. Короткодействующее обменное взаимодействие при-

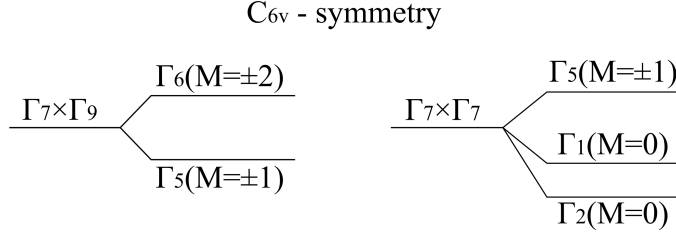


Рис. 1.4: Обменное расщепление  $\Gamma_7 \times \Gamma_9$  (A) и  $\Gamma_7 \times \Gamma_7$  (B и C) экситонов в кристаллах с решёткой типа вюрцита. В скобках показана проекция углового момента экситона на ось z [17].

водит к частичному снятию вырождения (см. Рисунок 1.4): состояние A-экситона расщепляется на два уровня -  $\Gamma_6$  и  $\Gamma_5$ , состояния B- и C-экситонов расщепляются на три уровня -  $\Gamma_5$ ,  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_2$  [17]. В состоянии  $\Gamma_6$  находятся так называемые "тёмные" экситоны, обладающие проекцией углового момента на ось анизотропии  $M = \pm 2$ . Излучательная рекомбинация таких экситонов запрещена правилами отбора, согласно которым при оптических переходах изменение проекции момента импульса экситона составляет  $\Delta M = 0, \pm 1$ . Аналогично, экситоны с угловым моментом  $M = 0$  либо  $M = \pm 1$ , находящиеся в состоянии  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_2$  или  $\Gamma_5$ , являются оптически активными "светлыми" экситонами. Тёмные экситоны, как правило, расположены ниже по энергии относительно светлых; величина энергетического расщепления  $\delta_0$  между ними, называемая также синглет-триплетным расщеплением, среди различных объёмных полупроводников варьируется от сотых долей до единиц мэВ [18]. Величина  $\delta_0$  пропорциональна вероятности нахождения электрона и дырки в одной элементарной ячейке  $I_{e-h}$  [19, 20]. В случае гексагональных кристаллов величина  $\delta_0$  может быть найдена по формуле:

$$\delta_0^{3D} = \frac{2}{\pi} \left( \frac{a_0}{a_B^{3D}} \right)^3 \varepsilon_0, \quad (1.1)$$

где  $a_0$  — постоянная решётки,  $a_B^{3D}$  — боровский радиус экситона,  $\varepsilon_0$  — постоянная обменного взаимодействия [21, 22]. В объёмном GaN величина  $\delta_0$  по различным оценкам составляет 0.12 – 0.94 мэВ [18, 23–26].

В низкоразмерных структурах ограничение движения носителей заряда в одном, двух или трёх направлениях приводит к увеличению энергии связи экс-

тона по сравнению с аналогичной величиной в объёмном полупроводнике. Однако в случае АЗН гетероструктур, выращенных вдоль полярного направления [0001], присутствие встроенных электрических полей, обусловленных пироэлектрической природой АЗН соединений, приводит к уменьшению энергии связи экситона [6]. Таким образом, в КЯ на основе АЗН соединений энергия связи экситона может быть как больше, так и меньше аналогичного значения для объёмного материала. Согласно теоретическим оценкам [27], при уменьшении ширины КЯ  $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}/\text{GaN}$  от 5 до 1 нм энергия связи экситона увеличивается от 10 до 26 мэВ. Для КЯ  $\text{GaN}/\text{AlN}$  было показано [3], что при уменьшении ширины ямы от 4 МС ( $\approx 1$  нм) до 1 МС ( $\approx 0.25$  нм) энергия связи экситона увеличивается от 143 до 215 мэВ, многократно превышая величину тепловой энергии при комнатной температуре ( $\approx 26$  мэВ).

Квантово-размерное ограничение также может приводить к усилению обменного взаимодействия в результате увеличения вероятности нахождения электрона и дырки в одной элементарной ячейке [19]. Это проявляется в увеличении расщепления  $\delta_0$  между тёмными ( $M=\pm 2$ ) и светлыми ( $M=\pm 1$ ) экситонами с уменьшением ширины квантовой ямы [19,28] или размера квантовой точки [22]. В работе [3] приведены результаты расчётов величины  $\delta_0$  для КЯ  $\text{GaN}/\text{AlN}$ , проведённых в рамках теории функционала плотности и многочастичной теории возмущений, согласно которым при изменении толщины ямы от 4 до 1 МС расщепление  $\delta_0$  увеличивается от 4 до 21 мэВ.

### **1.3 Температурная зависимость скорости излучательной и безызлучательной рекомбинации экситонов в квантовых ямах**

Внутренний квантовый выход фотолюминесценции ( $\eta$ ) равен отношению количества испускаемых фотонов к количеству возбуждаемых электрон-дырочных пар в единицу времени. Его величина зависит от температуры и связана со скоростями

излучательной ( $\Gamma_{rad}$ ) и безызлучательной ( $\Gamma_{nr}$ ) рекомбинации согласно выражению:

$$\eta(T) = \frac{\Gamma_{rad}(T)}{\Gamma_{rad}(T) + \Gamma_{nr}(T)}. \quad (1.2)$$

На характер температурной зависимости  $\Gamma_{rad}$  влияют различные факторы, в том числе размерность системы и тонкая структура экситонного спектра. Для свободных экситонов в КЯ температурная зависимость  $\Gamma_{rad}$  теоретически описана в работах [4, 29], тогда как влияние латеральной локализации исследовано в работах [30, 31]. В случае свободных экситонов в КЯ на температурную зависимость  $\Gamma_{rad}$  влияет наличие экситонных состояний за пределом светового конуса, попадая в которые экситоны становятся оптически пассивными из-за необходимости выполнения закона сохранения импульса. В случае усиления короткодействующего электрон-дырочного обменного взаимодействия важным фактором становится величина энергетического расщепления  $\delta_0$  между уровнями спин-запрещённых тёмных ( $M=\pm 2$ ) и спин-разрешённых светлых ( $M=\pm 1$ ) экситонов [5]. В двух следующих подразделах рассматривается влияние вышеперечисленных факторов на температурную зависимость  $\Gamma_{rad}$ .

### 1.3.1 Влияние экситонных состояний за пределом светового конуса

На Рисунке 1.5 (а) схематически изображена дисперсия свободного экситона в КЯ  $E_{ex}(k) = E_{ex}(0) + \frac{(\hbar k)^2}{2M}$  вблизи  $k = 0$ , а также дисперсия света в образце  $E = \frac{\hbar|k|c}{\sqrt{\varepsilon}}$ , где  $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость,  $c$  — скорость света в вакууме,  $M = m_e + m_h$  — масса экситона,  $E_{ex}(0)$  — энергия экситонного перехода при  $k=0$ . Согласно закону сохранения импульса, излучательная рекомбинация возможна только для экситонов с волновым вектором  $k$ , не превышающим волновой вектор  $k_0$  излучаемого света:

$$|k| \leq k_0 = \frac{E_{ex}(0)\sqrt{\varepsilon}}{\hbar c}. \quad (1.3)$$

Экситонные состояния за пределом светового конуса, для которых выполняется

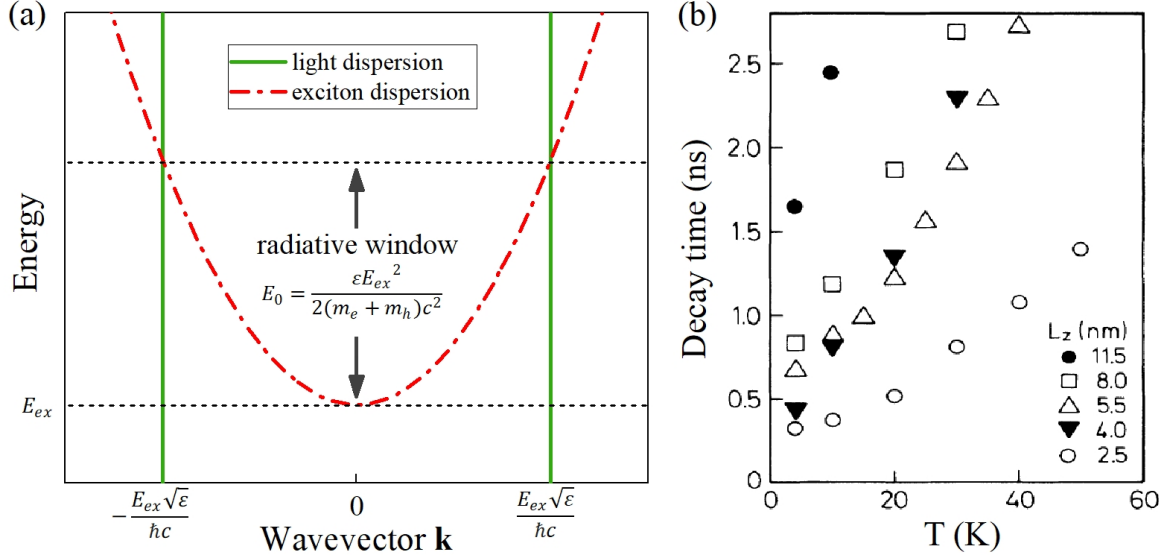


Рис. 1.5: (а) Схематическое изображение дисперсионной зависимости фотонных и экситонных состояний в КЯ; (б) Температурная зависимость времени затухания экситонной ФЛ в множественных квантовых ямах GaAs/AlGaAs с различной толщиной  $L_z$  [29].

ся неравенство  $|k| > k_0$ , являются оптически пассивными. Ширина ”радиационного окна”, т.е. диапазон энергий экситонного резонанса, в котором возможен процесс излучательной рекомбинации экситона с сохранением волнового вектора, может быть найдена по формуле  $E_0 = \frac{(\hbar k_0)^2}{2M} = \frac{\epsilon E_{ex}(0)^2}{2Mc^2}$ . Типичные значения  $E_0$  в различных КЯ по порядку величины составляют 100 мкэВ, поэтому уже при температурах порядка 1 К значительная часть экситонов, как правило, занимает состояния за пределом светового конуса, что приводит к увеличению эффективного времени излучательной рекомбинации  $\tau_{rad}^{eff}$ . Измерения время-разрешённой ФЛ в КЯ неоднократно подтверждали увеличение  $\tau_{rad}^{eff}$  с ростом температуры, что проявлялось либо в увеличении времени затухания ФЛ, либо в уменьшении интенсивности ФЛ с ростом температуры. На Рисунке 1.5(b) приведён пример температурных зависимостей времени затухания ФЛ, измеренных в образце с множественными КЯ GaAs/AlGaAs [29].

Величина  $\tau_{rad}^{eff}$  может быть рассчитана путём усреднения скорости излучательной рекомбинации  $\Gamma(k)$  по всем состояниям, населённость которых задаётся распределением Больцмана. Согласно работе [4], заполнение состояний вне светового

конуса приводит к линейному увеличению эффективного времени излучательной рекомбинации экситона в КЯ с ростом температуры:

$$\tau_{rad}^{eff} = \frac{3}{2} \frac{k_B T}{E_0} \tau_{rad}^0, \quad (1.4)$$

где  $\tau_{rad}^0 = \frac{1}{2\Gamma_0}$  — время излучательной рекомбинации экситона с  $k=0$ ,  $\Gamma_0$  — соответствующая скорость излучательной рекомбинации. Излучательное время жизни при  $k=0$  может быть оценено по формуле

$$\tau_{rad}^0 = (8a_B k_0 \omega_{LT})^{-1}, \quad (1.5)$$

где  $\omega_{LT}$  и  $a_B$  — продольно-поперечное расщепление и боровский радиус экситона в объёмном материале соответственно. Поскольку продольно-поперечное расщепление  $\omega_{LT}$  пропорционально  $(a_B^{-3})$  [21], то величина  $\tau_{rad}^0 \sim a_B^2$ .

Выражение 1.4 применимо для случая свободных экситонов в КЯ при условии, что их термализация происходит значительно быстрее излучательной рекомбинации. При этом предполагается, что тепловая энергия  $k_B T$  значительно превышает однородное уширение  $\Delta$  экситонной линии, поскольку в противном случае ( $k_B T \lesssim \Delta$ ) величина  $\tau_{rad}(T \rightarrow 0)$  определяется процессами рассеяния экситонов и пропорциональна  $\Delta/E_b$  [29]. В выражении 1.4 также подразумевается, что  $k_B T$  значительно превышает энергетическое расщепление  $\delta_0$  между состояниями светлого ( $M=\pm 1$ ) и тёмного ( $M=\pm 2$ ) экситонов в КЯ. Обратный случай ( $k_B T \lesssim \delta_0$ ) рассмотрен в подразделе 1.3.2.

Локальные вариации толщины и состава слоёв КЯ при низких температурах могут выступать в роли центров латеральной локализации экситонов. Это влияет на зависимость  $\Gamma_{rad}(T)$ , поскольку радиационное время жизни экситонов, ограниченных в трёх направлениях, как правило, не зависит от температуры, а также принимает большие значения по сравнению со случаем свободного экситона в КЯ, что обусловлено подмешиванием состояний с большими волновыми векторами [30, 31].

### 1.3.2 Влияние расщепления между уровнями тёмных ( $M=\pm 2$ ) и светлых ( $M=\pm 1$ ) экситонов

Электрон-дырочное обменное взаимодействие может приводить к увеличению синглет-триплетного расщепления  $\delta_0$  до значений, сопоставимых с тепловой энергией при комнатной температуре. В этом случае для описания кинетики ФЛ может быть использована трёхуровневая модель, схематично изображённая на Рисунке 1.6 (а), где  $|F\rangle$  — состояние тёмного экситона,  $|A\rangle$  — состояние светлого экситона, расположенное выше по энергии на величину  $\delta_0$ ,  $|G\rangle$  — невозбуждённое состояние,  $\Gamma_A^{rad}$  и  $\Gamma_F^{rad}$  — скорости излучательной рекомбинации светлых и тёмных экситонов соответственно ( $\Gamma_A^{rad} \gg \Gamma_F^{rad}$ ),  $\Gamma_{AF}$  — вероятность релаксации светлого экситона в тёмное состояние  $|F\rangle$ ,  $\Gamma_{FA}$  — вероятность термически стимулированного заброса тёмного экситона в светлое состояние  $|A\rangle$  [5].

Переходы вниз и вверх по энергии между уровнями тёмных и светлых экситонов,  $|A\rangle \rightarrow |F\rangle$  и  $|F\rangle \rightarrow |A\rangle$ , сопровождаемые, соответственно, испусканием и поглощением фононов, а также изменением проекции углового момента дырки или электрона на единицу, приводят к термализации тёмных и светлых экситонов. Согласно работе [5], увеличение соответствующих скоростей релаксации с ростом температуры описывается следующими выражениями:

$$\begin{aligned}\Gamma_{AF} &= \gamma_0 \cdot (N_B + 1), \\ \Gamma_{FA} &= \gamma_0 \cdot N_B,\end{aligned}\tag{1.6}$$

где  $N_B = 1/[\exp(\delta_0/k_B T) - 1]$  — распределение Бозе-Эйнштейна, отражающее среднее число фононов с энергией, равной энергии расщепления  $\delta_0$ . При низкой температуре выполняются соотношения  $\Gamma_{AF} \approx \gamma_0$  и  $\Gamma_{FA} \approx 0$ , что соответствует преимущественной заселенности состояний тёмных экситонов ( $M=\pm 2$ ). Увеличение  $\Gamma_{FA}$  при повышении температуры соответствует заселению вышележащих состояний светлых экситонов ( $M=\pm 1$ ).

Температурная активация населённости светлых состояний наблюдалась методом спектроскопии ФЛ с временным разрешением для монослоёв дихалькогени-



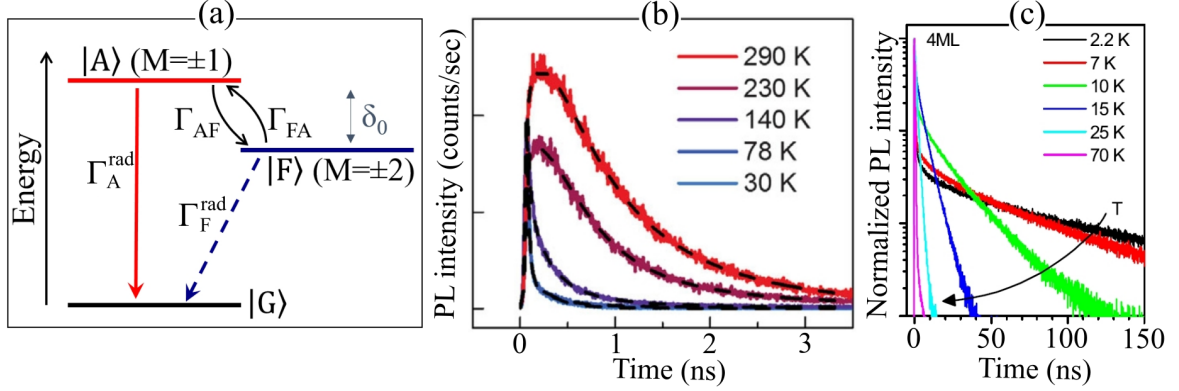


Рис. 1.6: (a) Схема экситонных уровней, используемая при моделировании кинетики излучения; (b, c) Разрешённая по времени ФЛ, измеренная при различных температурах в образце  $WSe_2$  толщиной один монослой [32] (b) и в наноплателетках  $CdSe$  толщиной 4 МС [37] (c).

дов переходных металлов, в частности, для  $WSe_2$  [32] и  $MoS_2$  [33], а также для коллоидных КТ [5, 34–36] и наноплателетт [37] на основе полупроводников А2В6. В случае  $WSe_2$  при температурах ниже 80 К интенсивность ФЛ была существенно подавлена и представляла собой неравновесное излучение вышележащих светлых экситонов с характерным временем затухания менее 10 пс (см. Рисунок 1.6 (b)); при повышении температуры наблюдалось появление медленно затухающих компонент, сопровождаемое многократным ростом интенсивности ФЛ, что объяснялось активацией переходов из резервуара долго живущих тёмных экситонов в светлые состояния [32]. В случае коллоидных КТ и наноплателетт на основе полупроводников А2В6 помимо быстро затухающей компоненты ФЛ при низких температурах наблюдалась также медленно затухающая компонента (см. Рисунок 1.6 (c)), относимая к излучению тёмных экситонов [5, 36, 37].

В рамках трёхуровневой модели населённости экситонных уровней  $|A\rangle$  и  $|F\rangle$  в зависимости от времени могут быть рассчитаны путём решения системы балансных дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{dN_A}{dt} &= a_{11} \cdot N_A + a_{12} \cdot N_F = -(\Gamma_A + \Gamma_{AF}) \cdot N_A + \Gamma_{FA} \cdot N_F, \\ \frac{dN_F}{dt} &= a_{21} \cdot N_A + a_{22} \cdot N_F = \Gamma_{AF} \cdot N_A - (\Gamma_F + \Gamma_{FA}) \cdot N_F, \end{aligned} \quad (1.7)$$

где  $\Gamma_A$  и  $\Gamma_F$  — скорости рекомбинации светлых и тёмных экситонов,  $\Gamma_{AF}$  и  $\Gamma_{FA}$  — скорости переходов между уровнями  $|A\rangle \rightarrow |F\rangle$  и  $|F\rangle \rightarrow |A\rangle$  соответственно. Скорости рекомбинации  $\Gamma_A$  и  $\Gamma_F$  представляют собой сумму скоростей излучательной и безызлучательной рекомбинации  $\Gamma_i^{rad} + \Gamma_i^{nr}$  ( $i=A, F$ ). Решение системы дифференциальных уравнений 1.7 может быть представлено в виде суммы быстро затухающей и медленно затухающей экспонент:

$$\begin{aligned} N_A(t) &= C_1 \cdot \exp(-t/\tau_{fast}) + C_2 \cdot \exp(-t/\tau_{slow}), \\ N_F(t) &= C_3 \cdot \exp(-t/\tau_{fast}) + C_4 \cdot \exp(-t/\tau_{slow}), \end{aligned} \quad (1.8)$$

Времена затухания быстрой ( $\tau_{fast}$ ) и медленной ( $\tau_{slow}$ ) составляющих выражаются через скорости рекомбинации и межуровневой релаксации:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau_{fast}} &\equiv \Gamma_{fast} = -0.5 \cdot (a_{11} + a_{22} - s) = 0.5 \cdot (p + s), \\ \frac{1}{\tau_{slow}} &\equiv \Gamma_{slow} = -0.5 \cdot (a_{11} + a_{22} + s) = 0.5 \cdot (p - s), \end{aligned} \quad (1.9)$$

где

$$\begin{aligned} s &= \sqrt{(a_{11} - a_{22})^2 + 4 \cdot a_{12} \cdot a_{21}} = \sqrt{p^2 - 4q}, \\ p &= \Gamma_A + \Gamma_F + \Gamma_{AF} + \Gamma_{FA}, \\ q &= \Gamma_A \Gamma_F + \Gamma_{AF} \Gamma_F + \Gamma_{FA} \Gamma_A. \end{aligned} \quad (1.10)$$

Предэкспоненциальные коэффициенты  $C_1$ – $C_4$  зависят от кинетических параметров и заданных начальных условий. При начальных условиях  $N_A(t=0) = V$  и  $N_F(t=0) = W$  коэффициенты могут быть записаны в следующем виде:

$$\begin{aligned} C_1 &= 0.5 \cdot V - \frac{V \cdot (a_{11} - a_{22}) + 2 \cdot W \cdot a_{12}}{2s}, \\ C_2 &= 0.5 \cdot V + \frac{V \cdot (a_{11} - a_{22}) + 2 \cdot W \cdot a_{12}}{2s}, \\ C_3 &= 0.5 \cdot W - \frac{W \cdot (a_{22} - a_{11}) + 2 \cdot V \cdot a_{21}}{2s}, \\ C_4 &= 0.5 \cdot W + \frac{W \cdot (a_{22} - a_{11}) + 2 \cdot V \cdot a_{21}}{2s}. \end{aligned} \quad (1.11)$$

При аппроксимации экспериментальных кривых затухания ФЛ с помощью зависимостей 1.8 необходимо учитывать поправку на скорость излучательной рекомбинации тёмных ( $\Gamma_F^{rad}$ ) и светлых ( $\Gamma_A^{rad}$ ) экситонных состояний:

$$I^{PL}(t) \sim \Gamma_F^{rad} N_F(t) + \Gamma_A^{rad} N_A(t). \quad (1.12)$$

Учитывая, что интеграл под кривой затухания  $A \cdot \exp(-t/\tau)$  равен произведению предэкспоненциального множителя  $A$  на время затухания  $\tau$ , отношение интегральных интенсивностей быстрой и медленной компонент ФЛ может быть выражено через основные кинетические параметры и начальные концентрации экситонов:

$$\frac{A_{fast} \cdot \tau_{fast}}{A_{slow} \cdot \tau_{slow}} = \frac{(C_1 \Gamma_A^{rad} + C_3 \Gamma_F^{rad}) \cdot \tau_{fast}}{(C_2 \Gamma_A^{rad} + C_4 \Gamma_F^{rad}) \cdot \tau_{slow}}. \quad (1.13)$$

При условии пренебрежимо малых безызлучательных потерь ( $\Gamma_i^{nr} = 0, i = A, F$ ), это выражение может быть представлено в виде

$$\frac{A_{fast} \cdot \tau_{fast}}{A_{slow} \cdot \tau_{slow}} \approx - \frac{V \cdot (\Gamma_A \Gamma_{fast} - q) + W \cdot (\Gamma_F \Gamma_{fast} - q)}{V \cdot (\Gamma_A \Gamma_{slow} - q) + W \cdot (\Gamma_F \Gamma_{slow} - q)} \cdot \frac{\tau_{fast}}{\tau_{slow}}. \quad (1.14)$$

При достаточно низких температурах ( $k_B T \ll \delta_0$ ) согласно выражениям 1.6 выполняется неравенство  $\Gamma_{FA} \ll \Gamma_{AF}$ . Если дополнительно соблюдается условие  $\Gamma_F^{rad} \ll \Gamma_A^{rad} \ll \Gamma_{AF}$ , то отношение интенсивностей быстрой и медленной компонент 1.14 упрощается до следующего вида:

$$\frac{A_{fast} \cdot \tau_{fast}}{A_{slow} \cdot \tau_{slow}} \approx \frac{\Gamma_A}{\Gamma_{AF}} \cdot \frac{V \cdot (\Gamma_A + \Gamma_{AF})}{V \cdot \Gamma_{AF} + W \cdot (\Gamma_A + \Gamma_{AF})} \approx \frac{\Gamma_A}{\Gamma_{AF}} \cdot \frac{V}{V + W}. \quad (1.15)$$

Таким образом, в случае пренебрежимо малой скорости безызлучательной рекомбинации и соблюдения неравенства  $\Gamma_F \ll \Gamma_A \ll \Gamma_{AF}$  измерение отношения интегральных интенсивностей быстрой и медленной компонент ФЛ при низких температурах позволяет определить отношение  $\Gamma_A/\Gamma_{AF}$  с точностью до коэффициента, определяемого начальными условиями. Если предположить, что в начальный момент времени импульс накачки приводит к равновероятному распределению экситонов по тёмным и светлым состояниям ( $V=W$ ), то  $\Gamma_A/\Gamma_{AF} \approx 2 \cdot A_{fast} \tau_{fast} / (A_{slow} \tau_{slow})$ .

Температурная активация переходов в состояния светлых экситонов ( $|F\rangle \rightarrow |A\rangle$ ) приводит к возрастанию эффективной скорости излучательной рекомбинации  $\Gamma_{rad}^{eff}$ , усреднённой по состояниям  $|A\rangle$  и  $|F\rangle$ . При низких температурах величина  $\Gamma_{rad}^{eff}$  приблизительно равна  $\Gamma_F$ , тогда как при увеличении температуры  $\Gamma_{rad}^{eff}$  стремится к  $(\Gamma_A + \Gamma_F)/2$  (при начальных условиях  $W=V$ ). Увеличение  $\Gamma_{rad}^{eff}$  с

температурой может приводить к росту внутреннего квантового выхода ФЛ, что наблюдалось для монослоёв WSe<sub>2</sub> (см. Рисунок 1.6(b)).

В случае, когда необходимо учитывать несколько тёмных и светлых состояний, эффективная скорость излучательной рекомбинации может быть вычислена путём усреднения по различным экситонным уровням согласно выражению:

$$\langle \Gamma_{rad}^{eff} \rangle = \frac{\sum_{i=1}^n \langle \Gamma_i \rangle \exp(-E_i/k_B T)}{\sum_i \exp(-E_i/k_B T)}, \quad (1.16)$$

где  $n$  — количество состояний,  $\langle \Gamma_i \rangle$  — усреднённые по волновым векторам скорости излучательной рекомбинации экситонов в состоянии  $i$  при температуре  $T$ ,  $E_i$  — энергия экситона в состоянии  $i$  при  $k_{\parallel}=0$  [38, 39].

### 1.3.3 Определение внутреннего квантового выхода с помощью измерения температурной зависимости время-разрешённой фотолюминесценции

Скорость безызлучательной рекомбинации ( $\Gamma_{nr}$ ) в КЯ, как правило, увеличивается с ростом температуры согласно активационному закону, что в существенной степени связано с активацией транспорта экситонов в плоскости ямы. При низких температурах (LT) безызлучательными потерями зачастую пренебрегают, предполагая, что латеральный транспорт экситонов подавлен в результате их локализации на флуктуациях потенциала. В этом приближении температурные зависимости внутреннего квантового выхода  $\eta(T)$ , а также времён излучательной  $\tau_{rad}(T)$  и безызлучательной  $\tau_{nr}(T)$  рекомбинации могут быть рассчитаны с помощью выражений [40]:

$$\begin{aligned} \eta(T) &= \frac{I(T)}{I(LT)}, \\ \tau_{rad}(T) &= \frac{\tau(T)}{\eta(T)}, \\ \tau_{nr}(T)^{-1} &= \tau(T)^{-1} - \tau_{rad}(T)^{-1}, \end{aligned} \quad (1.17)$$

где  $I(T)$  — интегральная по времени интенсивность ФЛ,  $\tau(T)$  — константа затухания ФЛ.

Следует отметить, что в рассмотренном ранее случае увеличенного расщепления  $\delta_0$  между тёмными и светлыми экситонами может наблюдаться рост интенсивности ФЛ с температурой. В этом случае выражения 1.17 не могут быть использованы для оценки внутреннего квантового выхода, поскольку такое поведение предполагает, что при низких температурах значительная часть экситонов рекомбинирует безызлучательно. В этом случае зависимость  $\eta(T)$  может быть определена в результате анализа температурных зависимостей кривых затухания ФЛ с помощью описанной выше трёхуровневой модели.

## 1.4 Латеральная локализация носителей заряда в квантовых ямах InGaN/GaN

Люминесцентное излучение КЯ InGaN/GaN в существенной степени определяется рекомбинацией экситонов либо электрон-дырочных пар, локализованных в минимумах пространственно неоднородного потенциала КЯ. О наличии подобных центров локализации, затрудняющих диффузию носителей в плоскости ямы и являющихся центрами излучательной рекомбинации, свидетельствуют высокие значения внутреннего квантового выхода, достигаемые в светодиодах на основе КЯ InGaN/GaN несмотря на относительно большие плотности прорастающих дислокаций ( $10^9$ – $10^{10}$  см<sup>-2</sup>) [41]. К другим свидетельствам латеральной локализации носителей можно отнести *S*-образные температурные зависимости спектрального положения пика ФЛ [42, 43], а также некоторые особенности кинетики затухания ФЛ при импульсной накачке, включая мультиэкспоненциальный характер затухания ФЛ, а также более быстрое затухание в коротковолновом плече полосы ФЛ по сравнению с длинноволновым [44, 45].

В ряде работ были предложены механизмы, объясняющие природу локализации носителей в объёмных слоях InGaN и в КЯ на их основе [41, 45, 46]. Для случая объёмного InGaN обсуждалась возможность локализации носителей в нанокластерах InN (либо InGaN с повышенным содержанием In), возникающих в результате

фазового распада [46]. Похожие на нанокластеры неоднородности были обнаружены в КЯ InGaN/GaN с помощью ПЭМ поперечного сечения [47], однако дальнейшие исследования показали, что при измерениях ПЭМ возможно ложное обнаружение подобных кластеров, связанное с возникновением деформаций в InGaN под воздействием электронного пучка [48, 49]. В качестве другого механизма рассматривалась возможность локализации носителей на случайных флуктуациях содержания In в тройном твёрдом растворе [50]. В частности, в работе [41] была показана возможность локализации дырок в состояниях, связанных с цепочками атомов In-N в твёрдом растворе InGaN.

Для случая КЯ InGaN/GaN к двум вышеперечисленным возможным механизмам добавляется возможность локализации носителей на флуктуациях толщины ямы. В работах [45, 51, 52] было показано, что в КЯ InGaN/GaN возможными центрами локализации носителей являются пространственные флуктуации локализующего потенциала, вызванные случайным распределением атомов In в плоскости ямы и относительно небольшими (1-2 МС) флуктуациями толщины ямы. Следует также отметить, что квантовые точки InGaN/GaN и GaN/AlN, как правило, демонстрируют существенные большие значения внутреннего квантового выхода при комнатной температуре по сравнению с аналогичными КЯ [53].

Прямым подтверждением наличия центров локализации в КЯ InGaN/GaN является разделение широкой полосы излучения на спектрально более узкие составляющие, наблюдаемое при уменьшении области детектирования до значений порядка 100 нм. Для достижения столь высокого пространственного разрешения в различных работах использовались методы катодоллюминесценции [54], ближнепольной ФЛ [55], а также спектроскопии микро-ФЛ с использованием металлических апертур, нанесённых на поверхность образца [56–60]. В случае преднамеренно сформированных КТ InGaN/GaN ширина линий излучения составляла порядка или менее 1 мэВ и зависела от метода формирования КТ [56–58]. Аналогичные исследования квантовых ям InGaN/GaN показали разнообразные спектры

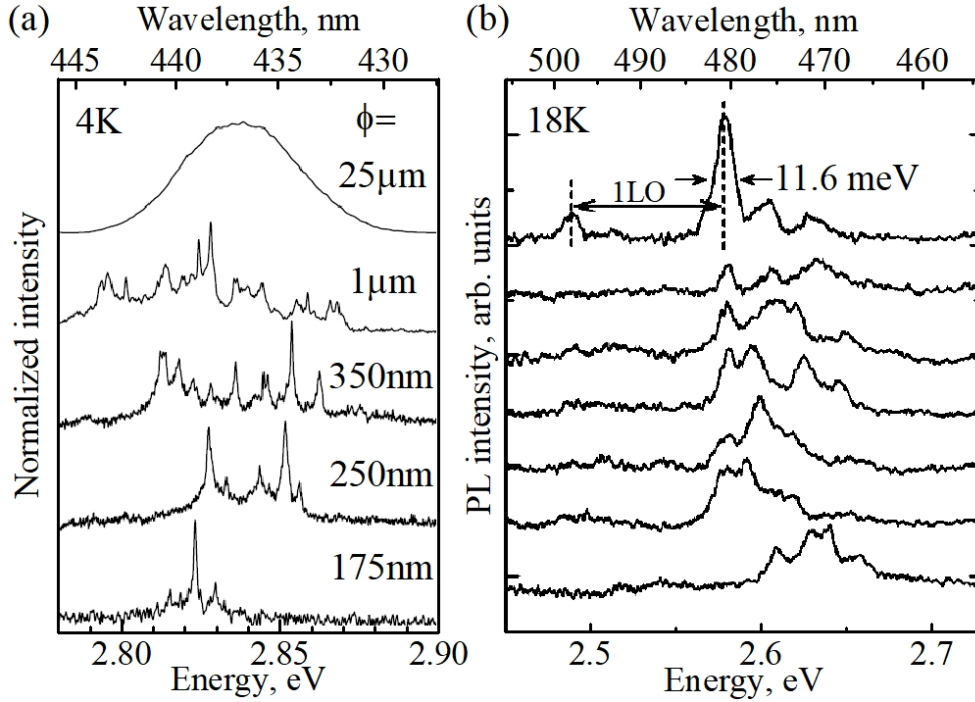


Рис. 1.7: (а) Спектры ФЛ КЯ 3 нм- $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  ( $x=0.15$ ), полученные при температуре 4 К с использованием металлических апертур различного диаметра, ограничивающих область детектирования на поверхности образца [59]; (б) Спектры ФЛ КЯ 3 нм- $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  ( $x\approx 0.2$ ), полученные в ближнепольном режиме при различных положениях собирающего излучения оптоволоконна с апертурой 30 нм при температуре 18 К [55].

излучения, свидетельствующие о различном характере латеральной локализации носителей. Так, в работе [59] по мере уменьшения области детектирования наблюдалось разделение спектра ФЛ КЯ  $\text{InGaN}/\text{GaN}$  на линии с шириной около 0.8 мэВ (см. Рисунок 1.7(а)). В работе [56] аналогичное разделение спектра ФЛ наблюдалось лишь для КТ и отсутствовало для референсной структуры с КЯ, что было объяснено слишком высокой плотностью предполагаемых минимумов флуктуирующего потенциала. В работах [54, 55, 60] различными методами было обнаружено разделение полосы люминесценции на составляющие с шириной на полувысоте не менее  $\sim 10$  мэВ, которые были отнесены к излучению квантовых дисков (см. Рисунок 1.7(б)).

Узкие линии излучения наблюдались также в спектрах люминесценции АЗ-нитридных мезаструктур с КЯ  $\text{InGaN}/\text{GaN}$  [61–63]. В работе [61] исследования

квантовых дисков InGaN/GaN, выращенных методом МПЭ на вершинах наноклонок GaN, показали наличие линий со спектральной шириной 0.5 мэВ на фоне широкой полосы ФЛ, которые были отнесены к излучению спонтанно сформировавшихся КТ. В работах [62, 63] узкие линии ФЛ были обнаружены при исследовании мезаструктур, полученных с помощью литографии и травления планарной гетероструктуры с КЯ InGaN/GaN, однако измерения спектров микро-ФЛ с высоким пространственным разрешением (1 мкм) для исходных образцов не показали признаков узких линий, поэтому наблюдавшиеся для данных мезаструктур узкие линии излучения были отнесены к приповерхностным локализирующим состояниям, сформировавшимся в результате травления.

## 1.5 ФЛ точечных дефектов в GaN

В спектре люминесценции GaN помимо пика вблизи края оптического поглощения могут также присутствовать полосы излучения, относимые к точечным дефектам. Природа дефектов, отвечающих за возникновение той или иной полосы излучения, по-прежнему является предметом обсуждений, тем не менее их излучательные свойства подробно описаны в литературе [64]. В частности, для люминесценции GaN характерно наличие полосы с максимумом около 550 нм (2.2 – 2.3 эВ) и шириной на полувысоте порядка 400 мэВ. Эту полосу, обозначаемую далее как "жёлтая полоса GaN" или "yellow band" ("YB"), относят к оптическим переходам между уровнями мелких доноров (или зоной проводимости) и уровнями глубоких акцепторов с энергией активации 0.8 – 0.9 эВ. Интенсивность жёлтой полосы GaN слабо изменяется при повышении температуры вплоть до 450 К, при этом её спектральное положение практически не изменяется несмотря на уменьшение ширины запрещённой зоны GaN. В синем диапазоне для ФЛ GaN характерна полоса излучения, приписываемая аналогичным переходам, но с участием менее глубоких акцепторов с энергией активации 0.34–0.4 эВ. В УФ диапазоне люминесцентное излучение GaN может содержать полосу с максимумом на длине волны



380 – 390 нм ( $E \approx 3.25$  эВ), ассоциированную с оптическими переходами между уровнями мелких доноров и мелких акцепторов, которая далее обозначается как "полоса DAP-центров" (DAP — donor-acceptor pairs). Данная полоса также включает в себя ряд фононных реплик, отстоящих от основного максимума вниз по энергии на величину, кратную энергии продольного оптического фонона (91 мэВ).

# Глава 2

## Методическая часть

### 2.1 Экспериментальные методики

В работе приведены результаты исследования излучательных свойств следующих образцов:

- планарные структуры, содержащие КЯ GaN/AlN с номинальной толщиной от 1 до 4 МС;
- нанокolonки, содержащие КЯ GaN/AlN с номинальной толщиной 1-2 МС;
- планарные структуры с КЯ  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ ;
- микроколонки типа ядро-оболочка, содержащие КЯ  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  различной полярности.

Исследование образцов с КЯ GaN/AlN и  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$  проводилось с целью определения внутреннего квантового выхода ФЛ и обнаружения экситонных эффектов. Стандартным способом экспериментального подтверждения экситонной природы ФЛ в КЯ является обнаружение экситонного пика поглощения с помощью методов спектроскопии возбуждения фотолюминесценции либо спектроскопии поглощения. Однако в случае КЯ на основе АЗ-нитридных соединений наблюдение строгих экситонных пиков поглощения может быть затруднено в связи с большим неоднородным уширением спектра, что, предположительно, объясняет нехватку в литературе экспериментальных свидетельств экситонной природы люминесценции в подобных КЯ. В данной работе для исследования экситон-

ных эффектов были выбраны методики спектроскопии интегральной по времени и время-разрешённой ФЛ. В результате анализа спектров и кривых затухания ФЛ определялись основные характеристики излучения, такие как интегральная интенсивность и характерные времена затухания ФЛ. Температурные зависимости этих величин были использованы для определения времён излучательной и безызлучательной рекомбинации в рамках выбранной физической модели.

При исследовании излучательных свойств микроколонок  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  типа ядро-оболочка основной задачей являлась идентификация в спектре ФЛ вкладов от КЯ различной полярности, а также от дефектов различного типа. Стандартным методом для решения этой задачи является катодоллюминесценция с высоким пространственным разрешением. В данной работе для этой цели использовалась спектроскопия время-разрешённой ФЛ и микро-ФЛ в сочетании с исследованием структуры отдельных микроколонок методом ПЭМ. Недостатком методики микро-ФЛ в данном случае является недостаточно высокое пространственное разрешение, не позволяющее напрямую определять пространственное происхождение полос ФЛ в микроколонках. Достоинствами выбранных методик являются: 1) возможность отличать полосы ФЛ квантовых ям от полос ФЛ точечных дефектов GaN даже в случае их спектрального перекрытия, основываясь на различиях в кинетике затухания ФЛ; 2) возможность разделять вклады от дефектов и КЯ путём сравнения спектров ФЛ, полученных при надбарьерном и подбарьерном возбуждении.

В Таблице 2.1 сведены использовавшиеся длины волн для надбарьерного и подбарьерного возбуждения ФЛ в исследуемых КЯ. Лазерное излучение с длиной волны около 210 и 255 нм было получено путём генерации четвёртой и третьей оптических гармоник титан-сапфирового лазера Mira Optima 900 (Coherent) соответственно (см. подраздел 2.1.3). Для возбуждения ФЛ также использовался гелий-кадмиевый лазер ( $\lambda = 325$  нм), полупроводниковые лазеры с длинами волны 404 и 377 нм (Cube404 и Cube377, Coherent), а также импульсный полупроводни-

ковый лазер с длиной волны 405 нм (Pilas405nm, Advanced Laser Systems).

	1–4 МС- GaN/AlN	1.4 нм-Al <sub>0.4</sub> Ga <sub>0.6</sub> N/ Al <sub>0.7</sub> Ga <sub>0.3</sub> N	In <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> N/GaN
надбарьерное возбуждение	–	210 нм (fs)	210 нм (fs) 325 нм (cw)
подбарьерное возбуждение	210–216 нм (fs)	255 нм (fs)	377 нм (cw) 404 нм (cw) 405 нм (ps)

Таблица 2.1: Длины волны возбуждения ФЛ в исследуемых образцах. В скобках указан режим работы лазера: fs — импульсы с длительностью 150 фс, ps — импульсы с длительностью около 40 пс, cw — непрерывное излучение.

### 2.1.1 Спектроскопия микро-фотолюминесценции

Экспериментальная установка для измерения спектров ФЛ с высоким пространственным разрешением схематически изображена на Рисунке 2.1. В оптической схеме установки используется принцип конфокальной микроскопии: ФЛ возбуждается лазерным излучением, сфокусированным на образце с помощью микрообъектива; при помощи того же микрообъектива и длиннофокусной линзы формируется увеличенное изображение образца; в плоскости увеличенного изображения при помощи зеркала с калиброванной апертурой (pinhole) осуществляется пространственная фильтрация излучения ФЛ; прошедшее через апертуру излучение детектируется с помощью спектрометра с ПЗС матрицей.

Увеличение изображения (M) определяется отношением фокусных расстояний линзы (f<sub>2</sub>) и микрообъектива (f<sub>1</sub>):  $M=f_2/f_1$ . Теоретически допустимый минимальный размер сфокусированного лазерного пятна на образце определяется дифракционным пределом Аббе:  $\Delta r_{\parallel}^{Min}=0.6098 \cdot \lambda/NA$ , где  $\Delta r_{\parallel}^{Min}$  — радиус диска Эйри,  $\lambda$  — длина волны фокусируемого излучения, NA — числовая апертура объектива. Глубина фокуса может быть оценена по формуле  $\Delta r_{\perp}^{Min}=2\lambda/NA^2$ .

Образцы фиксировались в проточном гелиевом микрокриостате (Janis ST500), позволяющем поддерживать заданную температуру в диапазоне от 4.2 до 300 К. Для поддержания вакуума в объёме криостата (порядка  $10^{-6}$  Торр) использовал-

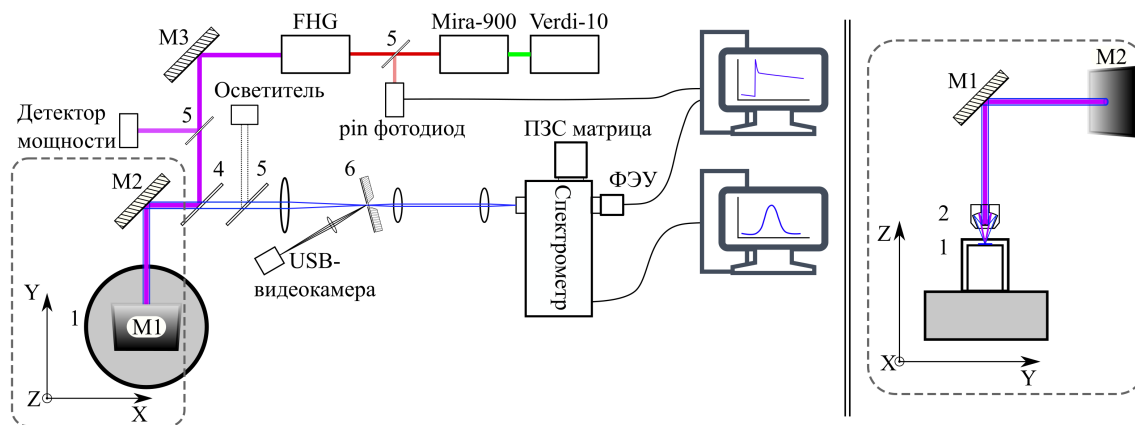


Рис. 2.1: Схематическое изображение установки для измерения спектров микро-ФЛ и кривых затухания ФЛ. 1 — оптический микрокриостат с образцом, 2 — микрообъектив, M1, M2, M3 — металлические зеркала, 4 — дихроичное зеркало, 5 — флюоритовая пластина, 6 — зеркальный пинхол; Система накачки: Verdi 10 - твердотельный лазер с длиной волны излучения 532 нм и мощностью 10 Вт, Mira 900 - импульсный титан-сапфировый лазер с перестраиваемой длиной волны излучения, FHG - генератор четвёртой гармоники (Coherent). На вставке справа изображена система заведения излучения в криостат (вид сбоку).

ся турбомолекулярный насос. Для прокачки гелия из сосуда Дьюара через теплообменник криостата использовался форвакуумный насос. Температура образца задавалась и поддерживалась с помощью электронного контроллера.

Объектив был установлен на трёхкоординатной трансляционной подвижке (MT3A, Thorlabs) с пьезоэлектрическими актюаторами (Newport), позволяющими позиционировать объектив с минимальным шагом около 30 нм в диапазоне 12.7 мм. Для того чтобы луч лазера параллельно смещался вместе с объективом при его позиционировании над образцом, завод луча осуществлялся с помощью зеркал M1 и M2, механически соединённых с Y- и X- трансляторами таким образом, что X-транслятор перемещал объектив одновременно с зеркалами M1 и M2, Y-транслятор перемещал объектив и зеркало M1, а вертикальный транслятор перемещал только объектив.

Позиционирование объектива осуществлялось при включённом осветителе, позволяющем наблюдать на экране компьютера увеличенное изображение образца, которое формировалось в плоскости зеркала с апертурой и переносилось ко-

роткофокусной линзой на USB-видеокамеру. Апертура, определяющая область детектирования ФЛ на образце, наблюдалась на видеоизображении в виде чёрного круга.

Для исследования излучательных свойств в среднем УФ диапазоне использовался зеркальный микрообъектив LMM-40X-UVV (Thorlabs) с фокусным расстоянием 5 мм и числовой апертурой  $NA=0.5$  в паре с ахроматической линзой с фокусным расстоянием  $f_2=18$  см, что соответствует увеличению в 36 раз. При возбуждении ФЛ с помощью четвёртой гармоники титан-сапфирового лазера, часть лазерного излучения отводилась на измеритель мощности (11PD100-SiUv, Standa), что позволяло нормировать спектры и кривые затухания на мощность накачки. Для разделения возбуждающего и детектируемого излучения в качестве дихроичного зеркала использовался интерференционный фильтр, отражающий свет с длиной волны менее 224 нм и пропускающий более длинноволновое излучение.

При измерении микроколонок  $In_xGa_{1-x}N/GaN$  в видимом и ближнем УФ диапазоне также использовался зеркальный объектив, однако часть измерений ФЛ с разрешением вдоль оси отщеплённых микроколонок была выполнена с использованием объектива с фокусным расстоянием  $f_1=4$  мм и  $NA=0.42$  (Mitutoyo), что соответствует 50-кратному увеличению при  $f_2=20$  см. Для заведения в объектив лазерного излучения с длиной волны 325, 377 и 405 нм при исследовании микроколонок  $In_xGa_{1-x}N/GaN$  вместо дихроичного зеркала использовалась флюоритовая пластина; в этом случае перед апертурой устанавливался соответствующий интерференционный фильтр, блокирующий лазерное излучение.

Пространственное разрешение используемой оптической схемы зависит как от размера лазерного пятна на образце, так и от размера апертуры в плоскости изображения. При числовой апертуре объектива  $NA=0.42$  и длинах волн возбуждения 405 и 210 нм диаметр круга Эйри  $2\Delta r_{\parallel}^{Min}$  составляет около 1 и 0.5 мкм соответственно. Реализуемые на практике размеры пятна возбуждения значительно превышают дифракционный предел, что объясняется в первую очередь аберрациями,

вносимыми окошком микрокриостата [65], а также многомодовым составом лазерного излучения. Для длин волн 377, 404 или 405 нм размер пятна возбуждения составлял около 3 мкм, т.е. приблизительно в три раза превышал теоретическое значения  $2\Delta r_{\parallel}^{Min} \approx 1$  мкм. При уменьшении длины волны излучения показатель преломления окошка криостата увеличивается, что приводит к усилению aberrаций и увеличению размера пятна возбуждения. При возбуждении ФЛ четвёртой гармоникой (210 нм) минимальные размеры пятна возбуждения составляли около  $5 \times 10$  мкм.

При исследовании излучения микроколонок  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ , часть измерений была выполнена на горизонтально расположенных отделинных от массива микроколонок. В этом случае, для достижения наибольшего пространственного разрешения использовалась апертура с наименьшим диаметром 50 мкм, что соответствует размеру области детектирования 1 мкм (при увеличении  $M=50$ ) и позволяет сравнивать спектры ФЛ из основания и вершины микроколонок, высота которых составляет около 2 мкм. При исследовании планарных образцов  $\text{AlN}/\text{GaN}$  использовалась апертура с наибольшим диаметром (600 мкм), через которую могла проходить большая часть излучения. При исследовании одиночных вертикально стоящих нанокколонок со вставкой  $\text{GaN}/\text{AlN}$  использовалась апертура с диаметром 200 мкм, также позволяющая детектировать большую часть излучения из объектов с субмикронными размерами.

Для детектирования ФЛ в большинстве случаев использовался спектрометр Acton SP2500 с охлаждаемой ПЗС матрицей (Pixis256) и дифракционными решётками 1800 либо 300 штрихов/мм, что при используемой ширине щели 150 мкм соответствует спектральному разрешению около 0.15 и 1 нм соответственно. Полученные спектры были нормированы на спектр чувствительности схемы детектирования, измеренный с помощью калибровочной лампы (Avantes). При измерениях спектров ФЛ одиночных колонок со вставкой  $\text{GaN}/\text{AlN}$  использовалась более чувствительная ПЗС матрица PylonUV, охлаждаемая жидким азотом, и

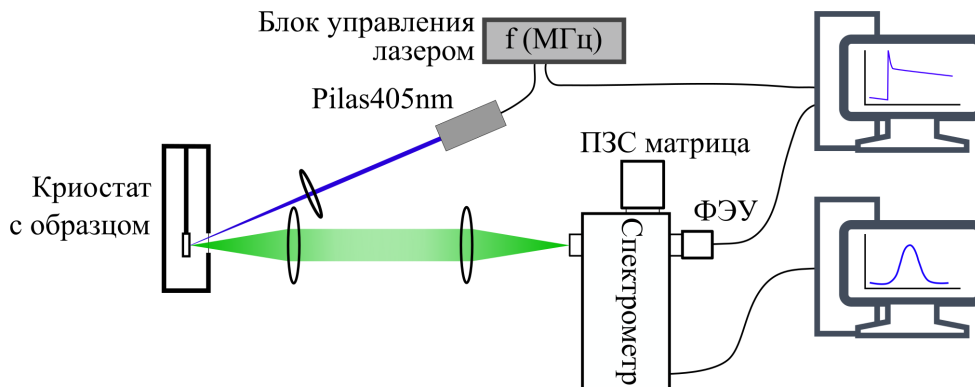


Рис. 2.2: Схематическое изображение установки для измерения спектров и кривых затухания ФЛ без высокого пространственного разрешения. Pilas405nm — пикосекундный импульсный лазер с длиной волны излучения 405 нм.

дифракционная решётка с максимумом эффективности в диапазоне длин волн 220–300 нм, имеющая 1800 штрихов/мм. Для увеличения спектрального разрешения при измерении спектров ФЛ нанокколонок GaN/AlN использовался второй порядок дифракции решётки (1800 штрихов/мм, 500 нм), что позволяло увеличить разрешение до 0.025 нм (при ширине входной щели спектрометра, равной 50 мкм).

### 2.1.2 Спектроскопия фотолюминесценции с временным разрешением

Измерения ФЛ с временным разрешением проводились с помощью методики коррелированного по времени счёта одиночных фотонов (TCSPC — Time-Correlated Single Photon Counting). В данной методике детектирование исследуемого излучения осуществляется на уровне одиночных фотонов с помощью быстрого фотодетектора с большим коэффициентом усиления — как правило, фотоэлектронного умножителя либо лавинного фотодиода. В основе методики TCSPC лежит измерение разницы между временем детектирования фотона, выпущенного образцом, и временем прихода референсного импульса по второму каналу детектирования. В результате накопления статистики по большому количеству измерений строится зависимость количества зарегистрированных фотонов от времени задержки.



При измерении время-разрешённой ФЛ с помощью данной методики для возбуждения ФЛ используется импульсный лазер, который также служит источником референсного синхронизирующего сигнала. Как правило, для измерения времени детектирования фотонов используется т.н. инверсная старт-стоп схема, в которой отсчёт времени запускается при детектировании фотона и прерывается синхронизирующим импульсом от лазера. Такая схема детектирования используется в случаях, когда частота следования лазерных импульсов значительно превышает среднюю частоту детектирования фотонов. Следует отметить, что при использовании старт-стоп схемы для корректного накопления статистики требуется, чтобы вероятность прихода двух или более фотонов на детектор в течение одного периода излучения лазера была крайне мала. Для этого среднее количество детектируемых фотонов в секунду не должно превышать 3% от частоты следования импульсов.

Излучение ФЛ собиралось объективом либо линзой и направлялось в спектрометр, где разложенный в спектр световой поток направлялся либо на ПЗС матрицу для измерения спектра ФЛ, либо на фотоэлектронный умножитель (РМС-100-4) для измерения ФЛ с временным разрешением (кривых затухания). Длина волны детектирования время-разрешённой ФЛ задавалась программно путём поворота дифракционной решётки, спектральное разрешение определялось шириной щелей спектрометра.

В случае использования третьей или четвёртой гармоники титан-сапфирового лазера, для генерации референсного сигнала использовался р-і-п фотодиод (РНД-400), на который отводилась доля лазерного излучения, как показано на Рисунке 2.1. В случае возбуждения ФЛ излучением пикосекундного полупроводникового лазера P14s405nm использовался электрический референсный сигнал, генерируемый в блоке управления лазером, как показано на Рисунке 2.2. Период следования импульсов титан-сапфирового лазера составляет около 13 нс. Блок управления лазера P14s405nm позволяет выбирать период следования импульсов в диапазоне от

10 нс до  $\sim 1$  мкс; при измерении микроколонок InGaN/GaN период составлял 33 нс. Для измерения кривых затухания ФЛ использовался компьютер с установленной счётной платой SPC-130 и программой SPCM 9.73 (Becker&Hickl). Временное разрешение детектирующей системы составляло приблизительно 145 пс и определялось аппаратной функцией фотоэлектронного умножителя.

### 2.1.3 Генерация оптических гармоник излучения титан-сапфирового лазера

Излучение с длиной волны 210 – 230 нм (235 – 300 нм) было получено путём генерации четвёртой (третьей) оптической гармоники излучения перестраиваемого титан-сапфирового лазера Mira Optima 900-D (Coherent), работающего в фемтосекундном импульсном режиме. Длина волны излучения титан-сапфирового лазера может задаваться в пределах 700 – 1000 нм, длительность импульса и частота составляют 130 фс и 76 МГц соответственно. Средняя мощность импульсного излучения, зависящая от длины волны  $\lambda$ , составляла около 1.2 Вт ( $\lambda=840$  нм) при накачке излучением лазера Verdi10 с длиной волны 532 нм и мощностью 10 Вт.

Оптическая схема для генерации четвёртой и третьей гармоник изображена на Рисунке 2.3. В используемой схеме импульсное излучение титан-сапфирового лазера фокусируется линзой L1 на нелинейном кристалле SGH для получения второй гармоники; излучение второй гармоники (вместе с остаточным излучением первой гармоники), отражаясь от коллимирующего зеркала M1, проходит через компенсатор задержки DC и фазовую пластину WP, после которых фокусируется зеркалом M2 на нелинейном кристалле X<sub>4</sub> (либо X<sub>3</sub>) для получения четвёртой (либо третьей) гармоники, коллимация которой осуществляется с помощью линзы L2. Для отделения излучения четвёртой или третьей гармоники от остаточного излучения второй и первой гармоник использовалась флюоритовая призма и апертура, а также соответствующие интерференционные фильтры.

Для генерации гармоник необходимо выполнение условия фазового синхронизма ( $\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{k}_3$ ), которое достигается при определённом угле  $\theta(\lambda)$  между па-

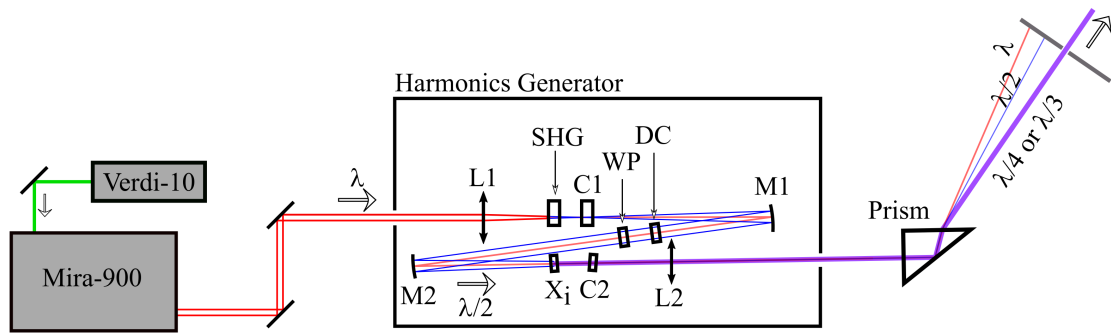


Рис. 2.3: Схематическое изображение системы для получения лазерного излучения в диапазоне длин волн 210–230 нм и 230–260 нм с помощью генератора гармоник. На схеме L1,2 — линзы, M1 и M2 — коллимирующее и фокусирующее зеркала, DC и WP — компенсатор задержки по фазе и волновая пластина, C1 и C2 — компенсаторы для коррекции хода луча, SHG — кристалл для получения второй гармоники,  $X_i$  — кристалл для получения третьей или четвертой гармоники.

дающей световой волной и оптической осью нелинейного двулучепреломляющего кристалла. Мощность результирующего излучения зависит от формы импульсов излучения накачки и от точности фокусировки этого излучения на нелинейных кристаллах. В случае сложения первой и второй гармоник, наибольшая эффективность достигается настройкой компенсатора задержки DC, необходимого для совмещения по фазе импульсов первой и второй гармоник, и подбором угла наклона волновой пластины WP, с помощью которой осуществляется поворот поляризации луча первой гармоники из горизонтальной плоскости в вертикальную с сохранением вертикальной поляризации второй гармоники. Средняя мощность излучения четвертой и третьей гармоник достигала 10 и 100 мВт соответственно.

## 2.2 Экспериментальные образцы

### 2.2.1 Квантовые ямы GaN/AlN

Образцы с одиночными КЯ AlN/GaN/AlN были выращены на двухдюймовых подложках с-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> методом плазменно-активированной молекулярно-пучковой эпитаксии (ПА МПЭ) на установке Compact21T (Riber). Рост проводился в металл-обогащённых условиях как для барьерных слоёв, так и для слоя КЯ, что обеспечи-

вало двумерный механизм роста. Буферный слой AlN с толщиной 1.5 мкм, предназначенный для сглаживания поверхности и уменьшения плотности прорастающих дислокаций, выращивался при температуре подложки  $T_{gr}=780^{\circ}\text{C}$  и соотношении потоков алюминия и азота  $F(\text{Al})/F(\text{N})=1.05$ . Далее был выращен слой ямы GaN толщиной от 1 до 4 МС и верхний барьерный слой AlN толщиной 40 нм. Рост ямы происходил при температуре  $T_{gr}=700^{\circ}\text{C}$  и соотношении потоков  $F(\text{Ga})/F(\text{N})=2$ , рост верхнего слоя AlN — при  $F(\text{Al})/F(\text{N})=1.05$  и  $T_{gr} = 770 - 780^{\circ}\text{C}$ .

Было получено три типа образцов с КЯ GaN/AlN.

Во-первых, была выращена серия из трёх образцов с одиночной КЯ, номинальная толщина которой составляла 1, 2 и 4 МС. Ростовой процесс происходил при постоянном вращении подложки с частотой 2 об./сек, что способствовало повышению латеральной однородности образца.

Во-вторых, был получен латерально неоднородный ("градиентный") образец с одиночной КЯ, для которого реализовалось плавное изменение спектрального положения пика ФЛ от 225 до 285 нм при смещении точки детектирования от базового среза до противоположного края подложки, что соответствует изменению средней толщины КЯ от значения менее 1 до 3 МС. Формирование латерального градиента было достигнуто путём остановки вращения подложки во время роста вставки GaN.

В-третьих, была выращена структура с множественными КЯ  $100 \times \{\text{GaN}/\text{AlN}\}$ . Преимуществом данной структуры является увеличенная интенсивность ФЛ, позволяющая проводить более детальные исследования излучательных свойств. Номинальная толщина ям и барьеров составляла 1.5 МС и 20 МС соответственно. Структура была выращена на относительно тонком ( $\sim 260$  нм) буферном слое AlN/*c*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температуре подложки 700° с использованием металл-обогащенных условий (соотношение потоков  $F(\text{Ga})/F(\text{N})=2$ ,  $F(\text{Al})/F(\text{N})=1.05$ ). Во время роста барьерных слоев и перед ростом КЯ использовалась экспозиция поверхности под потоком плазменно-активированного азота для исключения избы-

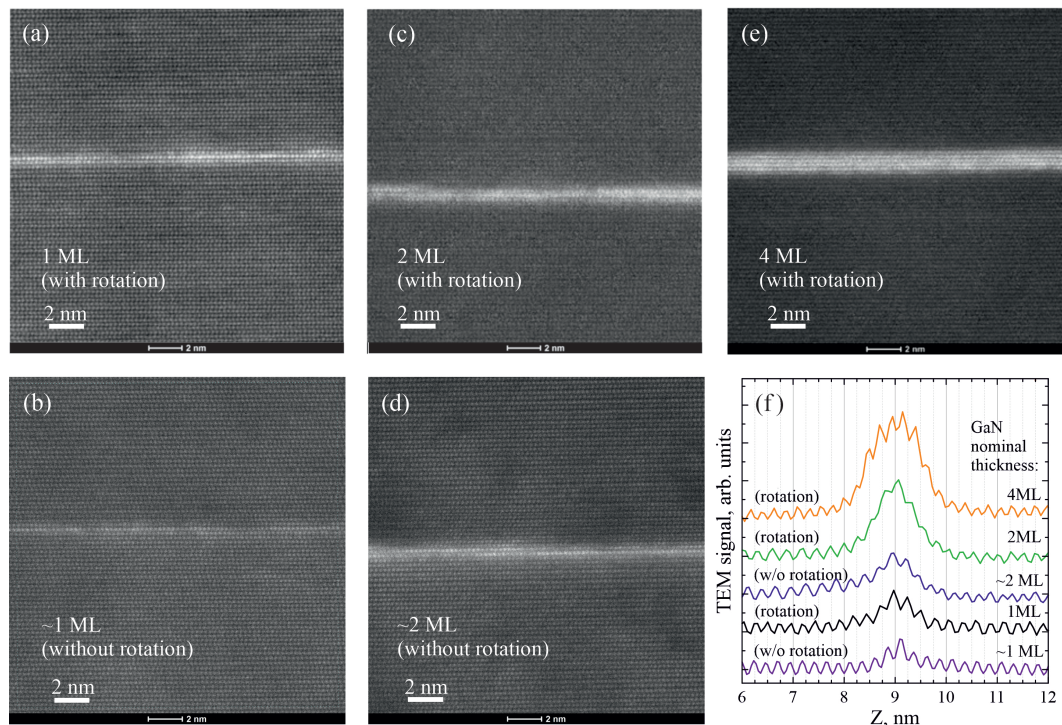


Рис. 2.4: (а-е) ПЭМ изображения поперечного сечения образцов в области GaN вставки с номинальной толщиной 1 МС (а, б), 2 МС (с, д), и 4 МС (е). Образцы были выращены либо с вращением (а, с, е), либо без вращения подложки (б, д). (ф) Профили, полученные путём усреднения ПЭМ изображений в направлении, перпендикулярном оси z (0001).

точных адатомов Al.

Структурные свойства одиночных КЯ были исследованы методом ПЭМ. На Рисунке 2.4 (а, с, е) показаны изображения ПЭМ поперечного сечения образцов с номинальной толщиной КЯ 1, 2 и 4 МС. На Рисунке 2.4 (ф) приведён результат усреднения полученных изображений вдоль плоскости КЯ. Значение усреднённой толщины КЯ превышает номинальное значение на 1-2 МС, что объясняется неоднородностью толщины ямы в сочетании с наличием ступеней на поверхности нижнего барьерного слоя.

Для сопоставления структурных и излучательных свойств градиентного образца из него были выколоты две смежные полосы, параллельные направлению градиента. Одна из полос исследовалась методом ПЭМ, другая — методами спектроскопии ФЛ с высоким пространственным и временным разрешением. Изоб-

ражения ПЭМ, измеренные в двух различных областях градиентного образца, излучающих на длине волны 233 и 265 нм, приведены на Рисунке 2.4 (b) и (d) соответственно. Толщина слоя GaN в этих участках оценивается равной 1 и 2 МС соответственно.

## 2.2.2 Нанокolonки с квантовой ямой GaN/AlN

Нанокolonки были изготовлены с помощью фотолитографии и травления структуры с одиночной КЯ GaN/AlN, выращенной методом ПА МПЭ на подложке  $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Сначала был выращен буферный слой AlN толщиной 1.6 мкм ( $T_{gr} = 780^\circ\text{C}$ ), затем — слой GaN с номинальной толщиной 1.1 либо 1.5 МС ( $T_{gr} = 690^\circ\text{C}$ ) и верхний барьерный слой AlN толщиной 1 мкм ( $T_{gr} = 780^\circ\text{C}$ ). Все слои выращивались в металл-обогащенных условиях при соотношении потоков Al/N=1.1 и Ga/N=2, что обеспечило двумерный механизм роста. Также был выращен образец с номинальной толщиной КЯ, равной 1.8 МС, для которого отличались условия роста нижнего буферного слоя AlN: вместо поддержания температуры  $T_{gr} = 780^\circ\text{C}$  на протяжении всего роста AlN, верхние 120 нм были выращены при пониженной температуре  $T_{gr} = 690^\circ\text{C}$ .

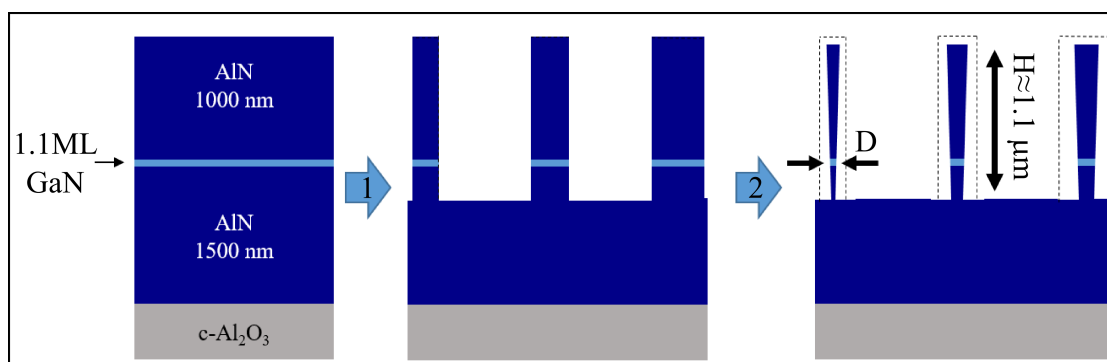


Рис. 2.5: Упрощённая последовательность изготовления нанокolonок из планарной структуры с КЯ GaN/AlN, стрелка 1 показывает процедуру фотолитографии с плазмохимическим травлением, стрелка 2 — процедуру жидкостного травления.

Процедура изготовления нанокolonок схематически изображена на Рисунке 2.5. На первом этапе с помощью фотолитографии и плазмохимического трав-

ления планарной структуры были изготовлены колонки с диаметрами порядка 1 – 2 мкм. На втором этапе латеральный размер колонок был уменьшен с помощью жидкостного травления в 10% растворе КОН при температуре 60 – 90°C. Минимальные диаметры колонок составляли около 60 – 100 нм на высоте КЯ.

### 2.2.3 Квантовые ямы $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$

Образец с одиночной КЯ 1.4 нм- $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{N}/\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}$  был выращен методом ПА МПЭ на сапфировой подложке. Сначала был выращен буферный слой AlN толщиной 2 мкм с несколькими вставками GaN (3.5 нм), предназначенными для уменьшения плотности прорастающих дислокаций в вышележащих слоях. Активная область, выращенная псевдоморфно в металл-обогащённых условиях, включает в себя барьерный слой  $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}$  (32 нм), слой ямы  $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{N}$  (1.4 нм) и слой верхнего барьера  $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$  (65 нм), в котором содержание Al изменялось от 0.7 до 1, а также покровный слой AlN (10 нм).

КЯ была сформирована методом субмонослойной дискретной эпитаксии в виде сверхрешётки  $10 \times \text{GaN}/\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}$ , при этом скорость вращения подложки была понижена с 0.33 до 0.14 об./сек. Толщины слоёв GaN и  $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}$ , составляющих сверхрешётку, были подобраны исходя из целевых параметров КЯ. Описанный способ формирования КЯ был выбран с целью подавления латерального транспорта фотовозбуждённых носителей.

Отсутствие заметной релаксации напряжений в барьерах было подтверждено с помощью многолучевого оптического измерителя кривизны, позволяющего определять во время роста гетероструктуры изменение механического напряжения подложки.

Морфология КЯ исследовалась методом темнопольной высокоугловой кольцевой сканирующей ПЭМ. На Рисунке 2.6 приведено изображение, полученное с помощью ПЭМ поперечного сечения структуры в области КЯ, показывающее контраст химического состава твёрдых растворов  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  с разрешением на уровне атомных слоёв. Как можно увидеть на изображении, КЯ представляет собой слой

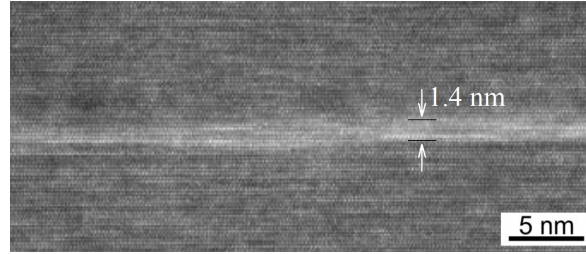


Рис. 2.6: Изображение поперечного сечения образца вблизи КЯ 1.4 нм- $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{N}/\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}$ , полученное методом темнопольной высокоугловой кольцевой сканирующей ПЭМ. Более светлый тон соответствует большому содержанию Ga в твёрдом растворе AlGaN.

с повышенным содержанием Ga, средняя толщина которого составляет около 15 Å. Обнаруженные флуктуации толщины и состава могут приводить к сильным флуктуациям потенциала, предотвращающим транспорт локализованных экситонов в плоскости КЯ.

#### 2.2.4 Микроколонки типа ядро-оболочка с квантовыми ямами $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$

Микроколонки типа ядро-оболочка с КЯ  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  были выращены методом селективного по площади осаждения металлоорганических соединений из газовой фазы (МОС-гидридная эпитаксия). Первая серия образцов выращивалась на коммерчески доступных квазиподложках (template) c-GaN/Si(111). Процесс получения микроколонок схематично показан на Рисунке 2.7 (а). Сначала методом реактивного распыления на поверхность GaN был нанесён слой оксида кремния  $\text{SiO}_2$  толщиной 30 нм. Затем с помощью сочетания методов нанопринт литографии и плазменного травления в слое  $\text{SiO}_2$  были протравлены отверстия шириной 460 нм. Далее с помощью селективной по площади эпитаксии была выращена внутренняя часть ("ядро") колонок GaN:Si (n-типа), пять номинально одинаковых по толщине и составу КЯ  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  и внешний слой GaN:Mg (p-типа). Во время роста ядра и внешней оболочки GaN в качестве газоносителя использовался водород, при этом в качестве прекурсоров использовались аммиак, триметил галлия (TMGa) и триметилсилан (TMSi). Во время роста КЯ



$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  в качестве газа-носителя использовался азот, при этом в качестве прекурсоров использовались аммиак, триэтил галлия (TEGa), триметил индия (TMIn) и бис(циклопентадиенил)магний ( $\text{EtCp}_2\text{Mg}$ ). Во время роста ядра GaN, КЯ  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  и внешней оболочки GaN температура подложки составляла  $1000^\circ\text{C}$ ,  $770^\circ\text{C}$  и  $900^\circ\text{C}$  соответственно.

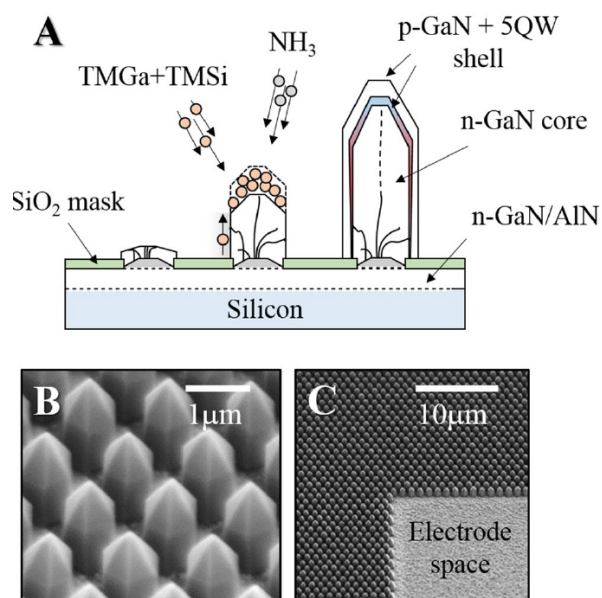


Рис. 2.7: Схематичное изображение процесса роста методом селективного по площади осаждения металлорганических соединений из газовой фазы (А), СЭМ изображения массивов колонок (В и С).

Изображения СЭМ типичного массива микроколонок показаны на Рисунке 2.7 (b, c). Структурные свойства образцов были исследованы с помощью просвечивающего электронного микроскопа Jeol JEM-2100F (ускоряющее напряжение 200 кВ, разрешение 0.19 нм). Для этого использовались различные режимы работы микроскопа: светлопольный режим, режиме высокоуглового темнопольного сканирования (HAADF STEM), а также режимы измерения в пучке дифракции с индексом 111 либо 0001, позволяющий обнаруживать вставки фазы с кристаллической решёткой цинковой обманки. Исследования проводились на микроколонках, отделённых от исходного массива и расположенных на специальном медном держателе с натянутой тонкой углеродной сеткой.

На Рисунке 2.8 (а) приведено изображение верхней части микроколонки, полученное методом ПЭМ с высокоугловым темнопольным сканированием (HAADF STEM). Боковые стенки и верхние грани колонки лежат в плоскостях  $(10\bar{1}0)$  и  $(10\bar{1}1)$  соответственно. Пять слоёв InGaN на Рисунке 2.8 (а) отображаются более светлым тоном. По мере приближения к вершине толщина полуполярных  $(10\bar{1}1)$  и неполярных  $(10\bar{1}0)$  КЯ плавно увеличивается от 3 до 5 нм. В вершине микроколонки в плоскостях  $(0001)$  расположены два полярных слоя InGaN, толщина которых составляет около 30 нм, а латеральный размер сопоставим с толщиной и составляет около 100 и 50 нм для первого и второго слоя соответственно.

На Рисунках 2.8 (b) и (c) приведены темнопольные изображения верхней части той же колонки, измеренные в пучке дифракции с индексом 111 (b) и 0001 (c), на которых бóльшая яркость соответствует фазе цинковой обманки и вюрцитной фазе соответственно. Как можно увидеть на Рисунках 2.8 (b) и (c), в верхней части микроколонки присутствуют базальные дефекты упаковки (БДУ), представляющие собой тонкие вставки фазы цинковой обманки внутри вюрцитной матрицы. Светлопольное изображение на Рисунке 2.8 (d) позволяет наблюдать пересечение слоёв InGaN и БДУ. В большинстве микроколонок, исследованных методом ПЭМ, в верхней части были обнаружены БДУ либо более толстое включение фазы цинковой обманки. На Рисунке 2.9 приведены примеры изображений ПЭМ двух микроколонок, в которых полуполярные КЯ либо соединяются в вершине без пе-

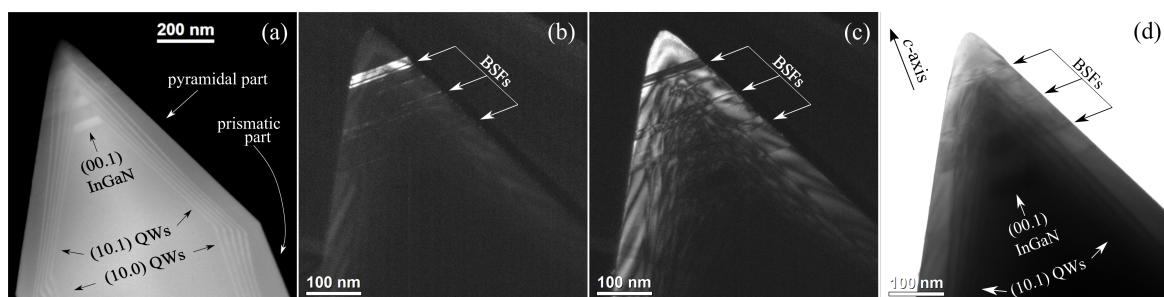


Рис. 2.8: Изображения ПЭМ микроколонки с тремя типами КЯ, полученные в различных режимах детектирования: (а) в режиме высокоуглового темнопольного сканирования; (b) в режиме тёмного поля в дифрагированном пучке (111) (b); (c) в режиме тёмного поля в дифрагированном пучке (0001); (d) в режиме светлого поля.

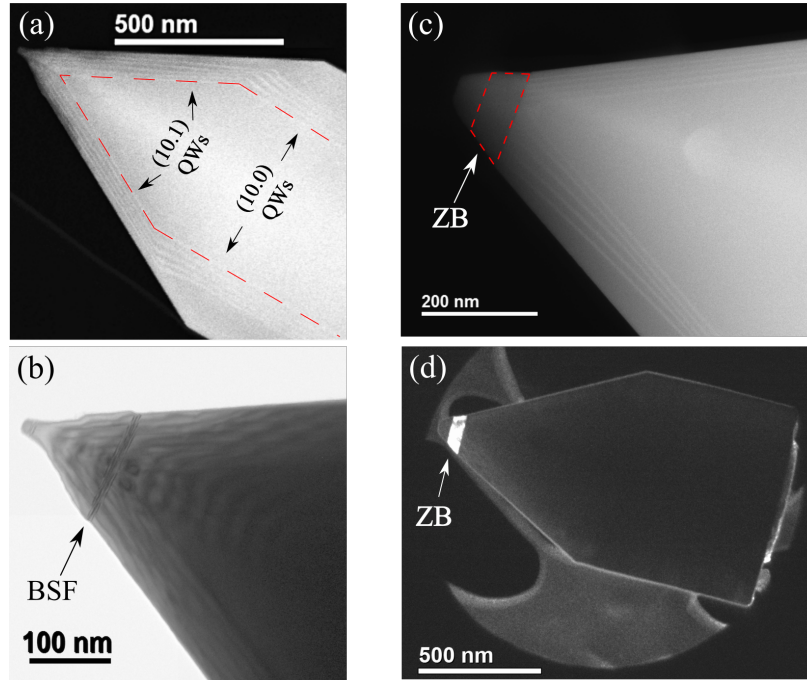


Рис. 2.9: (а, б) Изображения ПЭМ микроколонки, в которой полуполярные КЯ соединяются в вершине без формирования полярной КЯ, полученные в режиме высокоуглового темнопольного сканирования (а) и в режиме светлого поля (б); (с, d) Изображения ПЭМ микроколонки, в которой полуполярные КЯ оканчиваются на объёмной вставке фазы цинковой обманки, полученные в режиме с высокоугловым темнопольным сканированием (с) и в режиме тёмного поля с дифракционным контрастом, показывающим фазу цинковой обманки (d).

рехода в плоскость (0001) (Рисунок 2.9 (а, б)), либо обрываются на включении фазы цинковой обманки (Рисунок 2.9 (с, d)).

Вторая серия образцов (А1, В1 и С1) с массивами микроколонок, свойства которых рассматриваются в разделе 5.3, была выращена на сапфировой подложке методом МОС-гидридной эпитаксии. Сначала на сапфировой подложке были выращены буферные слои *i*-GaN (750 нм) и *n*-GaN (750 нм), затем нанесена маска SiO<sub>2</sub>, в которой были протравлены апертуры диаметром 460 нм. Различия условий роста образцов первой и второй серии схематично приведены на Рисунке 2.10. Рост микроколонок А1, В1 и С1 осуществлялся в одинаковых условиях за исключением температуры роста КЯ, которая составляла 800°С, 760°С и 720°С, что соответствовало номинальному содержанию индия 12, 19 и 26% в КЯ различ-

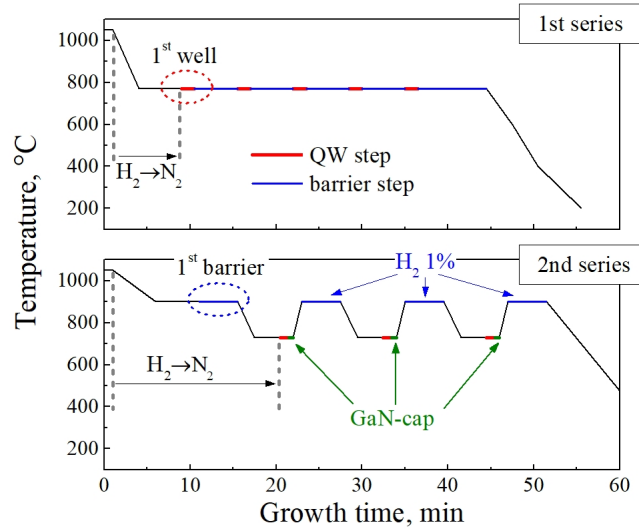


Рис. 2.10: Последовательность изменения температуры подложки во время роста активной области микроколонок первой (сверху) и второй серии (снизу).

ных образцов. Сначала было выращено ядро n-GaN, затем три КЯ InGaN/GaN с номинальной толщиной 3–3.5 нм, разделённые барьерами GaN с номинальной толщиной 16 нм, и внешняя оболочка p-GaN (16 нм). Использование водорода после роста КЯ предназначалось для создания более резких интерфейсов. На Рисунке 2.11 приведено СЭМ изображение микроколонок образца В1. Референсные структуры представляли собой планарные КЯ, выращенные в тех же условиях, и микроколодки, содержащие только ядро GaN.

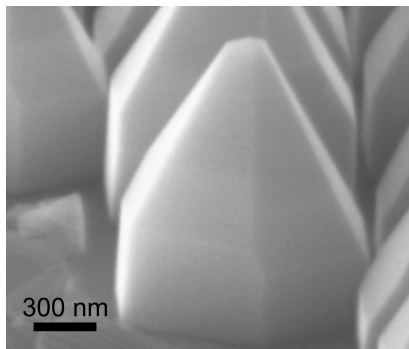


Рис. 2.11: Изображение СЭМ микроколонок образца В1.

## 2.3 Вариационный расчет экситонных параметров

Расчёты уровней размерного квантования и энергий связи экситона, были выполнены по методике, описанной в работе [A1]. Расположение энергетических зон КЯ  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$  и значения эффективных масс носителей заряда были определены в рамках шестизонной  $k$ - $p$ -модели [66] в которой учитывались упругие напряжения, возникающие при псевдоморфном росте на буферном слое AlN. Значения параметров при низких температурах были взяты из работы [67] за исключением деформационных потенциалов для GaN и AlN, взятых из работ [68] и [69]. Потенциал КЯ был рассчитан в модели однородного электрического поля с учётом пьезоэлектрической и спонтанной поляризации. Одночастичные волновые функции и собственные значения энергии были найдены с помощью метода матриц переноса, тогда как параметры экситона в КЯ были рассчитаны с помощью вариационного метода с двух-параметрической пробной функцией [70, 71]. В расчётах использовались огибающие функции основного состояния экситона в КЯ без учёта смешивания состояний из разных валентных подзон. Последнее приближение оправдано тем, что в рассматриваемых КЯ с TE-поляризацией излучения, основным является состояние A экситона, включающего в себя тяжёлые дырки, состояния которых не смешиваются при  $k_B T = 0$  с состояниями лёгких или отщеплённых кристаллическим полем дырок [72, 73].

## Глава 3

# Экситонная фотолюминесценция в квантовых ямах GaN/AlN с толщиной 1 – 4 монослоя

### 3.1 Введение

Интерес к излучательным свойствам квантово-размерных гетероструктур на основе широкозонных АЗ-нитридных соединений во многом обусловлен возможностью их использования в приборах нанопотоники и оптоэлектроники, излучающих и детектирующих свет в среднем (200–300 нм) и ближнем (300–400 нм) УФ диапазонах [74]. В частности, компактные источники света с длиной волны от 220 до 280 нм являются востребованными для оптической коммуникации [75], дезинфекции [76, 77], спектрофотометрического анализа воды и воздуха [78, 79], определения концентрации различных биомолекул [80], а также в хроматографии [81].

В настоящее время светодиоды на основе КЯ  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ , излучающие в среднем УФ диапазоне, значительно уступают по внешней квантовой эффективности широко используемым синим светодиодам с КЯ  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  [74]. По мере уменьшения длины волны излучения от 275 до 220 нм достигнутые значения внешней квантовой эффективности уменьшаются приблизительно от 20 до 0.002%; наиболее резкое снижение эффективности приходится на спектральный диапазон 250 – 220 нм [82]. Как правило, в качестве активной области светодиодов средне-

го УФ диапазона используются КЯ  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$  относительно большой толщины (1 – 3 нм) и с относительно высокими концентрациями алюминия как в барьерах ( $y$ ), так и в слое ямы ( $x$ ) [83, 84]. Одним из наиболее важных факторов, ограничивающих внешнюю квантовую эффективность таких светодиодов, является низкая эффективность легирования широкозонных барьеров  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , использование которых необходимо для получения высокой энергии оптических переходов в КЯ. К важным ограничивающим факторам можно отнести также использование высокой концентрации Al в КЯ, которое может приводить к переключению поляризации излучения с ТЕ на ТМ, а также использование относительно больших толщин КЯ, приводящее к усилению квантово-размерного эффекта Штарка.

В работе *Kamiya et al.* 2011 года [85] с помощью расчётов в рамках теории функционала плотности была предсказана высокая эффективность ТЕ-моды излучения из КЯ GaN/AlN толщиной 1 – 2 нм. Согласно расчётам, размерное квантование в таких структурах приводит к увеличению энергии оптических переходов до значений, соответствующих длине волны менее 250 нм. При этом как электроны, так и дырки в валентных подзонах А и В остаются эффективно локализованными в атомарно-тонком слое GaN. Важным преимуществом ультратонких КЯ GaN/AlN, помимо экспериментально подтверждённого превалирования ТЕ-моды излучения [86], является подавление квантово-размерного эффекта Штарка, приводящего в более толстых КЯ к уменьшению скорости излучательной рекомбинации [87]. Дальнейшие теоретические исследования с учётом многочастичных эффектов показали, что энергия связи экситона в монослойной КЯ GaN/AlN составляет более 200 мэВ, обуславливая стабильность экситонов при температурах выше комнатной [3, 88]. При этом энергетическое расщепление между уровнями дипольно-разрешённых и дипольно-запрещённых экситонов, вызванное короткодействующим обменным взаимодействием, согласно работе [3], составляет 21 мэВ.

Следует отметить, что использование ультратонких КЯ GaN/AlN в качестве

активной области светодиодов крайне затруднено из-за проблемы легирования барьеров AlN акцепторными примесями. Однако эта проблема может быть элиминирована путём изготовления структур с множественными КЯ GaN/AlN и использования электронно-лучевой накачки. Как было показано в работах [89,90], такой подход позволяет получать излучение с длиной волны менее 250 нм и мощностью в импульсе порядка 1 Вт [89,90], что превышает аналогичные значения мощности излучения светодиодов, достигнутые для этого спектрального диапазона. Другим подходом к решению этой проблемы является разработка туннельного светодиода с использованием поляризационного легирования барьеров [91].

Несмотря на определённые успехи в исследовании технологических режимов роста [88, 92–94] и в разработке светоизлучающих устройств на основе атомарно-тонких КЯ GaN/AlN [89, 91, 95], крайне мало внимания было уделено экспериментальной проверке результатов теоретических исследований таких ям. Лишь в нескольких работах вывод об экситонной природе ФЛ ультратонких КЯ или квантовых дисков GaN/AlN был сделан на основе сопоставления энергии пика ФЛ с результатами теоретических расчётов [3], а также в результате анализа мощностных зависимостей интегральной по времени и время-разрешённой ФЛ при комнатной температуре [96, 97].

В данной главе изложены результаты исследований излучательных свойств ультратонких КЯ GaN/AlN, проведённых в широком диапазоне температур с помощью методов спектроскопии интегральной по времени и время-разрешённой ФЛ. В результате анализа экспериментальных данных подтверждена экситонная природа ФЛ в монослойных КЯ GaN/AlN и определена величина энергии расщепления между дипольно-запрещёнными и дипольно-разрешёнными экситонными состояниями.



## 3.2 Результаты расчёта пространственного распределения плотности состояний электронов и дырок

На Рисунке 3.1 приведены результаты расчётов пространственного распределения электронной плотности вдоль оси  $z$   $||[0001]$  для первого уровня дырок (слева) и электронов (справа) в КЯ GaN/AlN с толщиной 1, 2 и 3 МС. Расчёты были выполнены М.О. Нестоклоном в рамках теории функционала плотности. При толщине 1 МС волновые функции дырок преимущественно локализованы возле атомов азота. Волновые функции электронов сконцентрированы вокруг тех же атомов, но сильнее проникают в барьеры AlN. При увеличении толщины КЯ до 3 МС состояния дырок остаются преимущественно привязанными к атомам азота на Ga-полярной стороне КЯ, тогда как электронные состояния более равномерно распределяются по всей толщине ямы, что приводит к уменьшению интеграла перекрытия волновых функций. Для оценки вероятности  $I^{eh}$  нахождения электрона и дырки в одном и том же монослое, расчётная сверхячейка была разбита в направлении  $[0001]$  на элементарные ячейки. Величина  $I^{eh}$  была рассчитана по формуле

$$I^{eh} = \sum_n P_n^e P_n^h, \quad (3.1)$$

где  $n$  - номер элементарной ячейки и  $P_n^{e,h}$  - вероятность найти электрон (e) или дырку (h) в ячейке, которая была рассчитана путём интегрирования квадрата модуля волновой функции  $\psi_{e,h}(\mathbf{r})$  по пространству элементарной ячейки  $\Omega_n$ :

$$P_n^{e,h} = \int_{\Omega_n} |\psi_{e,h}(\mathbf{r})|^2 dx dy dz. \quad (3.2)$$

Величина  $I^{eh}$  составила 0.37, 0.27 и 0.18 для КЯ с толщиной 1, 2 и 3 МС соответственно. Таким образом, можно ожидать увеличение силы осциллятора и скорости излучательной рекомбинации  $\Gamma^{rad}$  при уменьшении толщины КЯ GaN/AlN до 1 МС.

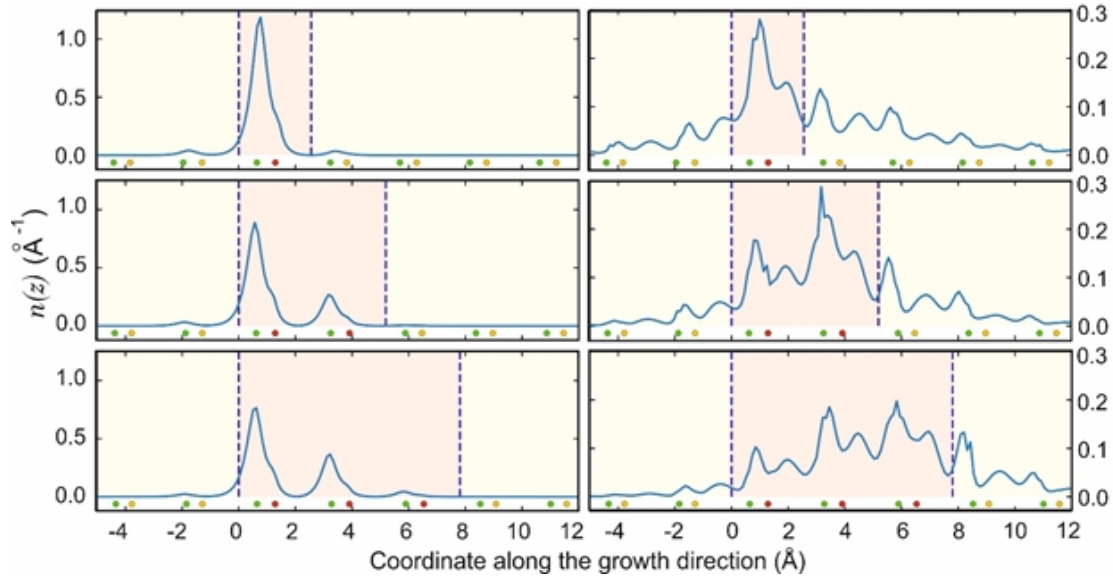


Рис. 3.1: Электронная плотность, интегрированная в латеральной плоскости в структуре AlN/GaN/AlN с толщиной GaN вставки, равной 1 (верхний ряд), 2 (средний ряд) и 3 монослоя (нижний ряд). Левые панели показывают результаты расчётов для первого уровня дырок, правые панели - для первого уровня электронов. Цветные точки показывают проекции атомов на ось роста [0001]. Зелёные точки отображают атомы азота, красные - атомы Ga, и желтые точки - атомы Al.

### 3.3 Исследование кинетики ФЛ в квантовых ямах GaN/AlN с толщиной 1–4 монослоя

Одиночные КЯ GaN/AlN были исследованы с помощью спектроскопии интегральной по времени и время-разрешённой ФЛ. Описание дизайна образцов, условий роста и структурных свойств приведены в подразделе 2.2.1. Спектры ФЛ латерально однородных образцов с номинальной толщиной КЯ 1, 2 и 4 МС, измеренные при температуре 77 К, приведены на Рисунке 3.2 (а). Спектры, измеренные при тех же условиях в двух точках градиентного образца, приведены на Рисунке 3.2 (б). Для КЯ с номинальной толщиной 4, 2 и 1 МС полоса ФЛ приходится на 320, 270 и 235 нм соответственно. Модуляция интенсивности на спектрах связана с интерференцией испускаемого света, переотражающегося между поверхностью образца и границей AlN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Высокоэнергетичный сдвиг полосы ФЛ при уменьшении номинальной толщины слоя GaN позволяет однозначно отнести эту полосу

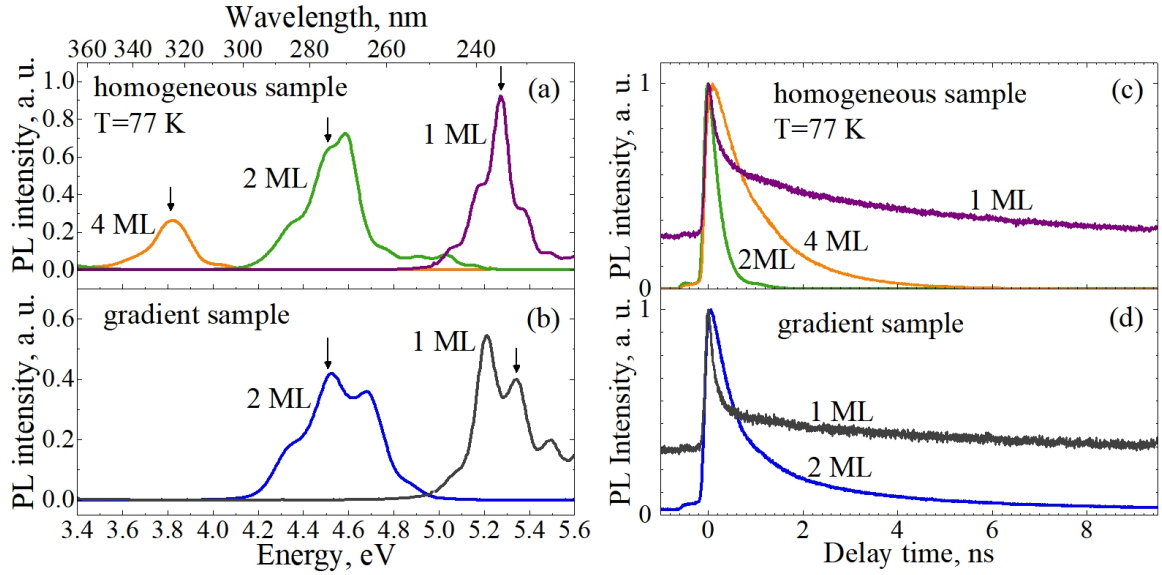


Рис. 3.2: (a, b) Спектры ФЛ, полученные при температуре 77 К в однородных образцах с КЯ GaN/AlN номинальной толщины 1, 2 и 4 МС (а), а также в двух различных точках образца с латеральным градиентом номинальной толщины КЯ (b); (c, d) Соответствующие кривые затухания ФЛ, измеренные в однородных образцах (c) и в двух точках градиентного образца (d). Длины волны детектирования кривых затухания указаны стрелками на спектрах.

к излучению из КЯ.

Образцы продемонстрировали повышение температурной стабильности интенсивности ФЛ при уменьшении толщины КЯ от 4 до 1 МС при используемом режиме подбарьерной накачки. При 300 К интегральная интенсивность ФЛ в КЯ толщиной 4 и 2 МС составила, соответственно, 3.5% и 15-40% от низкотемпературного значения (см. Рисунок 3.2 (a, b)), тогда как КЯ толщиной 1 МС соотношение  $I(300\text{ K})/I(77\text{ K})$  в некоторых точках градиентного образца превышало единицу, что не позволяет использовать выражения 1.17 для оценки внутреннего квантового выхода.

На Рисунок 3.2 (c, d) приведены кривые затухания ФЛ, полученные для латерально однородных образцов и градиентного образца при температуре 77 К. Для КЯ толщиной 1 МС кинетика затухания ФЛ на длине волны  $\lambda^{det} \approx 235\text{ nm}$  описывается суммой медленно затухающей и быстро затухающей экспонент с характерными временами  $\tau_{slow} > 10\text{ ns}$  и  $\tau_{fast} < 150\text{ ps}$  соответственно. Основной вклад

в ФЛ даёт медленная компонента, тогда как быстрая компонента составляет около 3% от общего сигнала. Обе компоненты ФЛ, существенно различающиеся по временам затухания, наблюдаются как для латерально однородного, так и для градиентного образца. Увеличение толщины КЯ от 1 до 2 МС приводит к уменьшению времени затухания ФЛ. Превалирование медленно затухающей компоненты ФЛ в монослойной КЯ GaN/AlN не согласуется с теоретическими оценками интеграла перекрытия электрона и дырки, предсказывающими наибольшую скорость излучательной рекомбинации в КЯ толщиной 1 МС по сравнению с КЯ бóльших толщин. Как можно увидеть на Рисунке 3.2 (с), дальнейшее увеличение толщины ямы до 4 МС вновь приводит к более медленному затуханию ФЛ, что объясняется квантово-размерным эффектом Штарка.

На Рисунке 3.3 (а, b, с) представлены зависимости интенсивности ФЛ от длины волны детектирования и времени задержки, полученные в трёх точках градиентного образца со средней длиной волны ФЛ 234, 252 и 280 нм. По мере уменьшения энергии излучения наблюдается уменьшение вклада медленно затухающей компоненты. Тем не менее, при достаточно длительном накоплении сигнала эта компонента остаётся хорошо различимой в полулогарифмическом масштабе, что позволяет надёжно определять соответствующую константу затухания  $\tau_{slow}$  для КЯ толщиной 2 – 3 МС. Измерения время-разрешённой ФЛ КЯ GaN/AlN различной толщины при  $T = 5$  К показали, что значение  $\tau_{slow}$  увеличивается от  $\sim 10$  до 55 нс при уменьшении длины волны излучения от 290 до 230 нм.

Интересной особенностью кинетики ФЛ в исследуемых образцах является отсутствие либо значительное подавление спектральной диффузии, т.е. сдвига полосы ФЛ в сторону более низких энергий с увеличением времени задержки. Напротив, для КЯ толщиной 2 – 3 МС в пределах полосы ФЛ наблюдается увеличение средней энергии излучения со временем (Рисунок 3.3 (e, f)). Данный эффект, по видимому, связан с пространственной неоднородностью локализирующего потенциала КЯ на микроскопическом масштабе в сочетании с обнаруженным увеличением

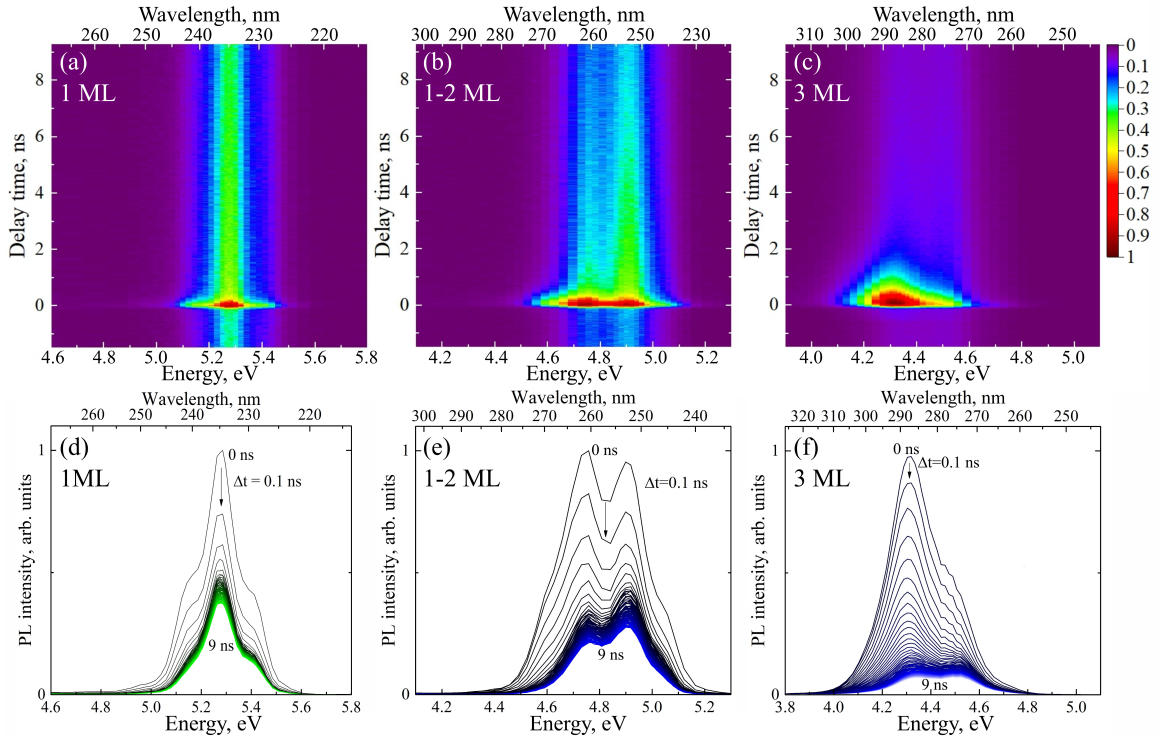


Рис. 3.3: (а, б, в) Зависимости интенсивности ФЛ от длины волны детектирования и времени задержки, полученные при  $T=5$  К в КЯ GaN/AlN толщиной 1 МС (а), 2-3 МС (б) и 3 МС (в) (интенсивность отображена цветом); (г, д, е) Соответствующие зависимости спектра ФЛ от времени задержки.

времени затухания ФЛ при уменьшении толщины КЯ. Эти результаты показывают, что ФЛ в исследуемых КЯ определяется латерально локализованными экситонами (либо электрон-дырочными парами), транспорт которых между центрами локализации является не эффективным.

Для выяснения природы излучения были проведены исследования кинетики ФЛ в различных точках градиентного образца в зависимости от температуры. На Рисунке 3.4 представлены температурные зависимости спектров и кривых затухания ФЛ с положением пика на 234, 252 и 280 нм. Исследуемые КЯ демонстрируют стабильность интенсивности ФЛ при изменении температуры от 5 до 100 К. Для КЯ с толщиной более 1 МС наблюдалось уменьшение интегральной интенсивности ФЛ с ростом температуры выше 100 К, что объясняется активацией каналов безызлучательной рекомбинации и уменьшением скорости излучательной реком-

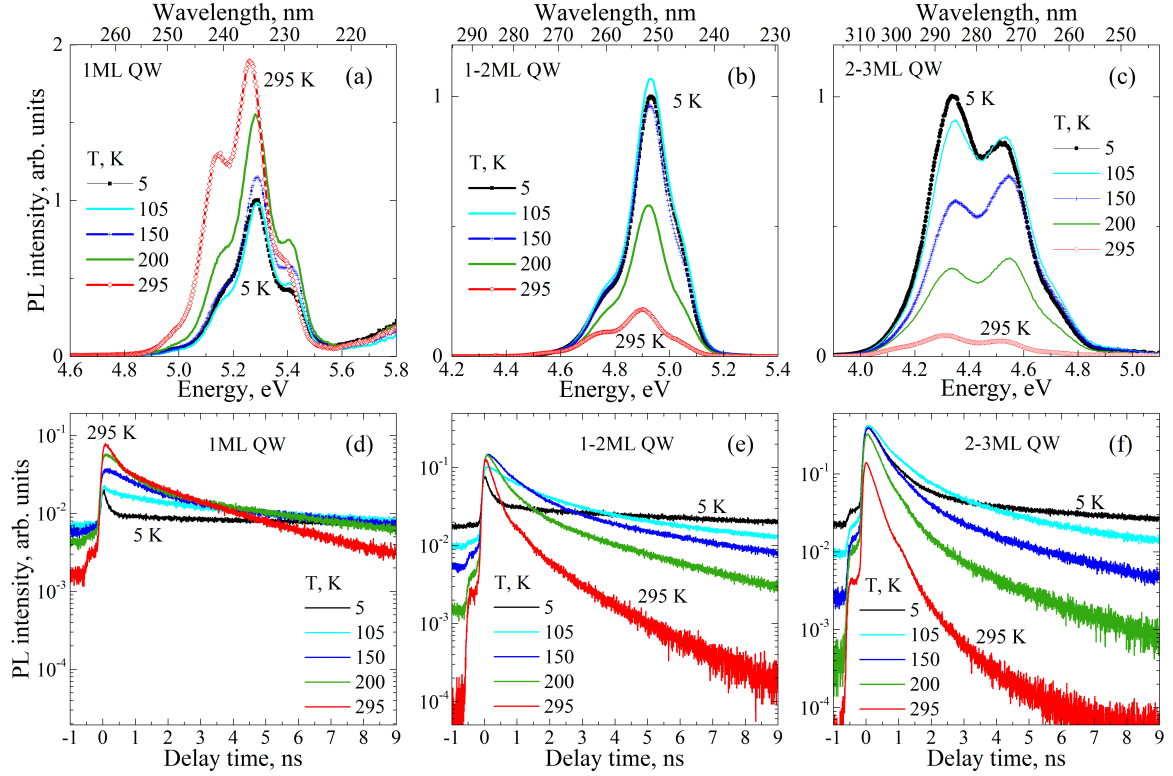


Рис. 3.4: Температурные зависимости спектров (а-с) и кривых затухания ФЛ (d-f), измеренные в трёх характерных точках градиентного образца, соответствующих различным толщинам одиночной КЯ GaN/AlN: 1 МС (а, d), 2 МС (b, e), 3 МС (c, f).

бинации. Существенно, что КЯ с шириной около 1 МС демонстрируют увеличение интенсивности с ростом температуры (см. выражение 1.4). Интегральная интенсивность ФЛ с пиком на длине волны 234 нм составляет 100–200% от низкотемпературного значения. Возгорание ФЛ с ростом температуры может объясняться наличием медленно излучающих тёмных и быстро излучающих светлых экситонных состояний, расположенных, соответственно, ниже и выше по энергии (см. подраздел 1.3.2).

Кинетика ФЛ в КЯ с толщиной 1 МС практически не изменяется от 5 до 50 К и описывается суммой двух экспонент

$$I^{PL}(t) = A_{fast} \cdot \exp(-t/\tau_{fast}) + A_{slow} \cdot \exp(-t/\tau_{slow}), \quad (3.3)$$

где  $\tau_{fast}$  и  $\tau_{slow}$  – постоянные затухания быстрой и медленной составляющих ФЛ,  $A_{fast}$  и  $A_{slow}$  – соответствующие амплитуды. Следует отметить, что интегриро-

ванная по времени интенсивность ФЛ, детектируемая фотоэлектронным умножителем в некоторой полосе длин волн ( $\Delta\lambda \approx 1$  нм), может быть определена как площадь под кривой затухания, которая в случае экспоненциального затухания  $I^{PL}(t) = A \cdot \exp(-t/\tau)$  выражается как

$$I^{integr} = \int_0^{\infty} I^{PL}(t) dt \approx A \cdot \tau = \frac{A}{\Gamma^{rad} + \Gamma^{nr}}, \quad (3.4)$$

где  $\Gamma^{rad}$  и  $\Gamma^{nr}$  — скорости излучательной и безызлучательной рекомбинации соответственно. С другой стороны, интегральная интенсивность ФЛ может быть выражена как произведение начальной концентрации экситонов ( $N_0$ ), образовавшихся при возбуждении лазерным импульсом, на внутренний квантовый выход ( $\eta$ ) и эффективность вывода излучения ( $\alpha_{extr}$ ):

$$I^{integr} \sim N_0 \cdot \eta \cdot \alpha_{extr} = N_0 \cdot \frac{\Gamma^{rad}}{\Gamma^{rad} + \Gamma^{nr}} \cdot \alpha_{extr}. \quad (3.5)$$

Из сравнения выражений 3.4 и 3.5 следует, что амплитуда  $A$ , извлекаемая из подгонки кривых затухания, пропорциональна скорости излучательной рекомбинации:

$$A \sim N_0 \cdot \Gamma^{rad} \cdot \alpha_{extr}. \quad (3.6)$$

Результаты подгонки кривых затухания, измеренных на длине волны  $\sim 234$  нм, приведены на Рисунке 3.5. На Рисунке 3.5 (с) приведены температурные зависимости интегральной интенсивности медленной ( $A_{slow} \cdot \tau_{slow}$ ) и быстрой ( $A_{fast} \cdot \tau_{fast}$ ) компонент; как видно из сравнения, медленная составляющая даёт основной вклад в общий сигнал ФЛ во всём температурном диапазоне. Временная константа  $\tau_{slow}$  при увеличении температуры до 50 К составляет около 45 нс; при повышении температуры до 300 К величина  $\tau_{slow}$  уменьшается до 5 нс (Рисунок 3.5 (b)). Существенным является тот факт, что одновременно с уменьшением  $\tau_{slow}$  увеличивается амплитуда  $A_{slow}$  таким образом, что результирующая интегральная интенсивность медленной компоненты ФЛ ( $A_{slow} \cdot \tau_{slow}$ ) не уменьшается с ростом температуры (Рисунок 3.5 (с)). Постоянная затухания  $\tau_{fast}$  быстрой компоненты при низких температурах не превышает временное разрешение установки (150 пс).

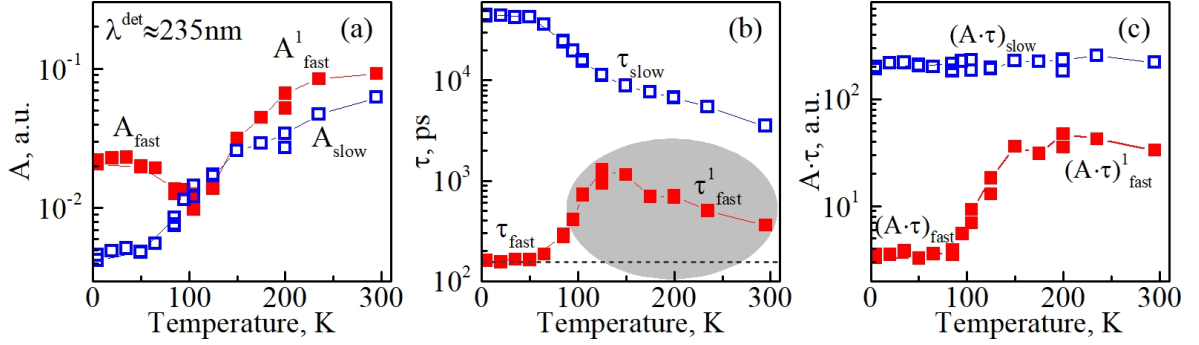


Рис. 3.5: Температурная зависимость амплитуды (a), постоянной затухания (b) и их произведения (c), полученные в результате подгонки кривых затухания ФЛ в 1 МС КЯ на длине волны 235 нм с помощью функции 3.3.

В отличие от медленной составляющей, быстро затухающая компонента демонстрирует уменьшение амплитуды  $A_{fast}$  с ростом температуры и становится практически неразличимой при 100–120 К, и затухание ФЛ становится фактически моноэкспоненциальным. При температурах более 150 К кинетика ФЛ становится более сложной, но может быть описана суммой медленно затухающей и быстро затухающей составляющих с характерными временами  $\tau_{slow}$  и  $\tau_{fast}^1$  соответственно (Рисунок 3.5 (b)), что, вероятно, определяется увеличивающимся вкладом безызлучательной рекомбинации.

Согласно выражению 3.6, увеличение амплитуд  $A_{slow}$  и  $A_{fast}^1$  с ростом температуры может быть интерпретировано как увеличение скорости излучательной рекомбинации, что подтверждает предположение о том, что при низких температурах кинетика ФЛ в монослойной КЯ GaN/AlN определяется состояниями тёмных экситонов. В этом случае увеличение эффективной скорости излучательной рекомбинации  $\Gamma_{eff}^{rad}$  с ростом температуры происходит из-за увеличения вероятности перехода тёмных экситонов в быстро излучающее "светлое" состояние. При низких температурах быстро затухающая компонента ФЛ в 1 МС КЯ может быть отнесена к неравновесной эмиссии, возникающей сразу после импульса оптического возбуждения. Интенсивность этой компоненты определяется конкуренцией между процессом рекомбинации светлого экситона и процессами релаксации между состояниями светлых и тёмных экситонов. Медленную компоненту ФЛ в этом



случае можно интерпретировать как излучение экситонов, пришедших в тепловое равновесие.

КЯ толщиной около 3 МС, излучающая на длине волны 280 нм, с ростом температуры демонстрирует уменьшение интегральной интенсивности, а также уменьшение амплитуд быстрой и медленной компонент ФЛ (см. Рисунок 3.4 (с, f)), что объясняется безызлучательными потерями. КЯ промежуточной толщины (1–2 МС) демонстрирует сочетание двух типов температурной зависимости ФЛ, а именно уменьшение интегральной интенсивности и некоторое увеличение амплитуды  $A$  (см. Рисунок 3.4 (b, e)), что указывает на конкуренцию между процессом термического заселения светлых состояний и процессами безызлучательной рекомбинации.

Наличие низкоэнергетичных "тёмных" состояний подтверждается теоретическим анализом тонкой структуры экситонных уровней в КЯ GaN/AlN (анализ был проведён Д. С. Смирновым). На Рисунке 3.6 (a) схематично изображена зонная структура объёмного GaN. Как было отмечено в разделе 1.1, кристаллическая решётка объёмного GaN описывается пространственной группой  $C_{6v}^4$ , зона проводимости GaN описывается представлением  $\Gamma_7$ , а валентная зона расщеплена на три подзоны —  $A$ ,  $B$  и  $C$ , которые описываются представлениями  $\Gamma_9$ ,  $\Gamma_7$  и  $\Gamma_7$  соответственно. Состояния валентной зоны в  $\Gamma$  точке сформированы главным образом  $p$ -орбиталями, которые обозначаются далее как  $X$ ,  $Y$  и  $Z$  [98]. Состояния зоны проводимости сформированы орбиталями  $s$ -типа. Квантовая яма GaN/AlN описывается точечной группой  $C_{3v}$ . Представления экситонных состояний  $e_1h_1$  были найдены с помощью таблиц совместимости и умножения для группы  $C_{3v}$  [99]. В данном анализе не были учтены уровни, сформированные  $Z$ -орбиталями, поскольку они оказываются сдвинутыми на несколько сотен мэВ вверх по энергии относительно остальных уровней валентной зоны в результате эффекта размерного квантования.

Восемь основных экситонных состояний КЯ GaN/AlN изображены на Рисун-

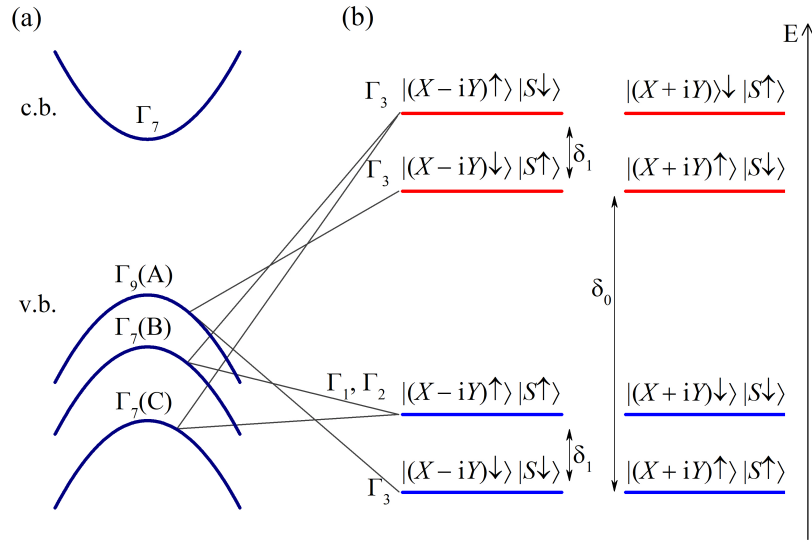


Рис. 3.6: (а) Схематичное изображение зонной структуры объёмного  $w$ -GaN и представления состояний в точечной группе  $C_{6v}$ ; (б) Тонкая структура экситонных состояний  $h_1e_1$  и представления состояний для точечной группы  $C_{3v}$ . Состояния дырки и электрона указаны в первом и втором кет-векторах соответственно. Тонкие линии показывают происхождение состояний дырок, включённых в экситоны.

ке 3.6 (б). Для их описания использовано смешанное электрон-дырочное представление: первый кет-вектор описывает орбитальную функцию и спин дырки, второй кет-вектор описывает спин электрона. Три пары состояний обладают симметрией  $\Gamma_3$ . Два состояния обладают симметрией  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_2$  и расщеплены в результате спин-орбитального взаимодействия с удалёнными зонами; при дальнейшем рассмотрении это расщепление считается пренебрежимо малым.

На тонкую структуру экситонных уровней в тонких КЯ GaN/AlN существенно влияет короткодействующее обменное взаимодействие электрона и дырки [21], которое, согласно расчётам в приближении эффективных масс приводит к расщеплению состояний в КЯ на две группы: в нижних состояниях спины электрона и дырки сонаправлены, в верхних состояниях – противоположно направлены (см. Рисунок 3.6 (б)). Оптические переходы из группы нижних (верхних) экситонных состояний в невозбуждённое состояние  $|G\rangle$  запрещены (разрешены) законом

сохранения момента импульса. Таким образом, экситонный спектр КЯ GaN/AlN включает в себя группу состояний тёмных экситонов и расположенную выше по энергии группу состояний светлых экситонов. Каждая группа включает в себя два нижних состояния, которые происходят из валентной подзоны  $A$ , и два верхних состояния, которые происходят из смешанных валентных подзон  $B$  и  $C$ . Согласно оценке в рамках  $k$ -р-модели, расщепление  $\delta_1$  между верхними и нижними уровнями внутри группы по порядку величины сопоставимо с энергетическим зазором 7.8 мэВ между состояниями  $A$  и  $B$  экситонов. Величина расщепления  $\delta_0$  между группами тёмных и светлых состояний определяется выражением

$$\delta_0 = \frac{4a_0^2}{\pi a_{2D}^2} I^{eh} \varepsilon_0, \quad (3.7)$$

где  $a_{2D}$  - борковский радиус экситона,  $a_0$  - постоянная решётки,  $\varepsilon_0$  - константа обменного взаимодействия,  $I^{eh}$  - вероятность найти электрон и дырку в одном и том же монослое (которая была рассчитана по формуле 3.1).

Знание тонкой структуры экситонных уровней позволяет количественно описать температурную зависимость медленной компоненты ФЛ. Для этого была проведена подгонка температурных зависимостей  $\tau_{slow}(T)$  с помощью модели, включающей эффективное время излучательной рекомбинации  $\tau_{rad}^{eff}(T)$  и время безызлучательной рекомбинации  $\tau_{nr}(T)$ :

$$\frac{1}{\tau_{slow}(T)} = \frac{1}{\langle \tau_{rad}^{eff}(T) \rangle} + \frac{1}{\tau_{nr}(T)}. \quad (3.8)$$

Эффективное время излучательной рекомбинации  $\tau_{rad}^{eff}(T)$  вычислялось путём статистического усреднения скоростей рекомбинации экситонов на различных экситонных уровнях:

$$\langle \tau_{rad}^{eff} \rangle^{-1} = \frac{\sum_{i=1}^8 \langle \tau_i \rangle^{-1} \exp(-E_i/k_B T)}{\sum_i^8 \exp(-E_i/k_B T)}, \quad (3.9)$$

где  $\langle \tau_i \rangle$  – усреднённые по волновым векторам времена излучательной рекомбинации экситонов в состоянии  $i$  при температуре  $T$ ,  $E_i$  – энергия экситона в состоянии  $i$  при  $k_{\parallel}=0$ . Для светлых экситонов использовалась линейная зависимость времени

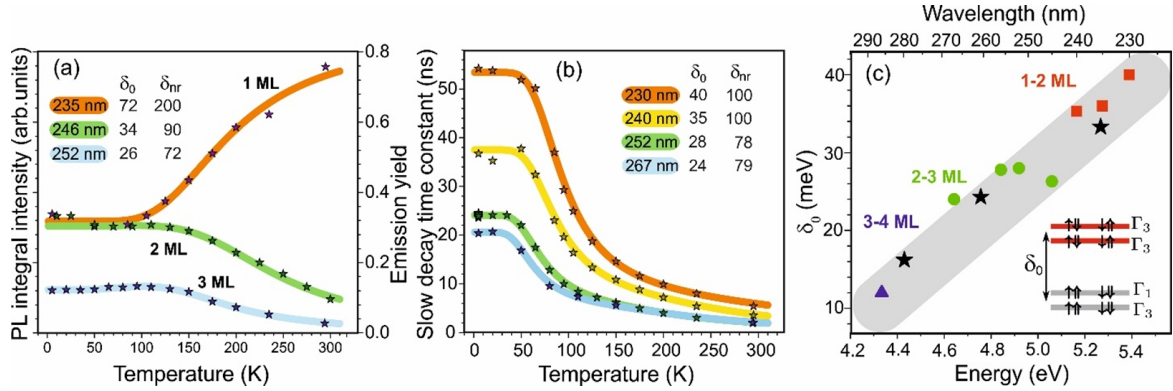


Рис. 3.7: (а) Температурные зависимости интегральной интенсивности ФЛ, измеренные в КЯ GaN/AlN различной толщины. Средневзвешенные значения длины волны ФЛ даны в легенде. Звёздочки показывают экспериментальные значения (левая ось), сплошные линии отображают результаты подгонки внутреннего квантового выхода (правая ось) с параметрами подгонки  $\delta_0$  и  $\delta_{nr}$ , приведёнными в легенде. (б) Типичные зависимости временной константы  $\tau_{slow}$  от температуры, полученные на длине волны около 230 и 240 нм (252 и 267 нм) для КЯ с шириной 1-2 МС (2-3 МС). Сплошные линии показывают результаты теоретической подгонки. (с) Зависимость величины расщепления  $\delta_0$  между "светлыми" и "тёмными" состояниями от энергии излучения. Квадраты, круги и треугольники отображают экспериментальные данные для образцов с шириной ямы 1-2, 2-3, и 3-4 МС. Звёздочки показывают результат подгонки, полученный на основе вычислений в рамках теории функционала плотности, при значении константы короткодействующего обменного взаимодействия  $\varepsilon_0=160$  мэВ. На вставке показана соответствующая тонкая структура экситонных состояний.

излучательной рекомбинации  $\langle\tau_i\rangle$  от температуры (см. выражение 1.4). Для учёта безызлучательной рекомбинации был феноменологически добавлен уровень, сдвинутый вверх по энергии на величину  $\delta_{nr}$  относительно уровней тёмных экситонов.

На Рисунке 3.7 (а) представлены примеры температурных зависимостей интегральной интенсивности ФЛ в КЯ GaN/AlN, излучающих на различных длинах волны. Интенсивности были приведены к общей шкале путём измерения ФЛ градиентной КЯ в различных точках образца при температуре 77 К. На Рисунке 3.7 (б) приведены температурные зависимости временной постоянной  $\tau_{slow}$ , соответствующей наиболее медленной стадии затухания ФЛ для различных длин волн детектирования, полученные путём подгонки кривых затухания. Сплошные кривые на Рисунке 3.7 (б) являются результатом подгонки экспериментальных данных зависимостью  $\tau_{slow}(T)$  (см. выражения 3.8, 3.9) при параметрах подгонки

$\delta_0$  и  $\delta_{nr}$ , указанных в легенде. В 1 МС КЯ расщепление  $\delta_0$  между группой тёмных и светлых экситонов оказалось сопоставимо с величиной  $k_B T$  при  $T=300$  К, тогда как величина  $\delta_{nr}$  составляет 100 мэВ, что соответствует приблизительно одинаковой скорости безызлучательной рекомбинации в температурном диапазоне от 5 до 300 К. В КЯ с толщиной 2-3 МС постоянная затухания  $\tau_{slow}$  при температурах близких к комнатной определяется процессами безызлучательной рекомбинации, что предполагает меньшую энергию активации латерального транспорта носителей заряда в плоскости КЯ. На Рисунке 3.7 (с) приведена зависимость энергии расщепления  $\delta_0$  от энергии излучения, полученная в результате подгонки температурной зависимости  $\tau_{slow}(T)$  и интенсивности ФЛ, измеренной в различных точках градиентного образца. Значение  $\delta_0$  монотонно увеличивается от 10 до 42 мэВ при уменьшении ширины КЯ от  $\sim 4$  до 1 МС, что объясняется усилением короткодействующего обменного взаимодействия в результате квантово-размерного ограничения носителей в ультратонких КЯ с высокими потенциальными барьерами. Анализ зависимости  $\delta_0$  от ширины КЯ позволяет оценить величину константы короткодействующего обменного взаимодействия  $\varepsilon_0$ . Для оценки использовалось выражение 3.7, а также рассчитанные значения  $I^{eh}$ , равные 0.37, 0.27 и 0.18 для КЯ с толщиной 1, 2 и 3 МС соответственно, и рассчитанный боровский радиус 2D экситона  $a_{2D}=0.44$  нм. Наилучшая подгонка была достигнута при  $\varepsilon_0=160$  мэВ.

### 3.4 Описание кинетики фотолюминесценции множественных квантовых ям GaN/AlN на длине волны около 235 нм в рамках трёхуровневой модели

Согласно приведённому выше анализу кинетики ФЛ энергетическое расщепление  $\delta_0$  между группой уровней тёмных и группой уровней светлых экситонов в КЯ GaN/AlN толщиной 1 МС составляет 30 – 40 мэВ, в несколько раз превышая предполагаемую величину расщепления  $\delta_1$  между уровнями внутри каждой груп-

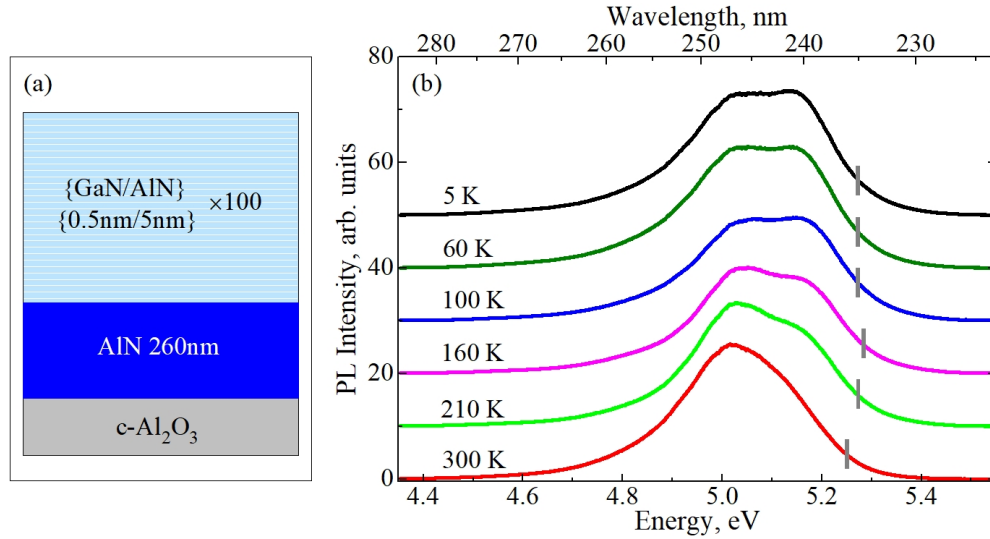


Рис. 3.8: (а) Схематичное изображение структуры с множественными КЯ GaN/AlN; (б) Температурная зависимость спектра ФЛ множественных КЯ  $100 \times (2\text{MC-GaN}/5\text{ nm-AlN})$ . Для наглядности спектры сдвинуты по вертикали, вертикальными отрезками обозначена длина волны детектирования кривых затухания ФЛ. Длина волны накачки составляла 216 нм.

пы ( $\approx 8$  мэВ), определяемую спин-орбитальным взаимодействием. Такое расположение экситонных уровней делает возможным анализ кинетики ФЛ с помощью эквивалентной трёхуровневой модели, обсуждавшейся в обзорной части работы (раздел (1.3.2)), включающей в рассмотрение уровень светлого и уровень тёмного экситона, а также невозбуждённое состояние. В настоящем разделе представлен анализ температурных зависимостей кривых затухания, проведённый с помощью трёхуровневой модели, в рамках которой моделировалась как медленно затухающая, так и быстро затухающая компоненты ФЛ, что позволило оценить характерные времена излучательной рекомбинации и межуровневой релаксации экситонов.

Структура исследуемого образца схематично изображена на Рисунке 3.8 (а), условия роста описаны в пункте 2.2.1. Образец содержит 100 КЯ GaN/AlN с номинальной толщиной слоёв GaN и AlN, равной 1.5 МС ( $\approx 0.38$  нм) и 20 МС ( $\approx 5$  нм) соответственно. Преимуществом использования множественных КЯ (МКЯ) является многократное увеличение интенсивности ФЛ, что позволяет более подробно исследовать излучательные свойства благодаря большему соотношению сиг-

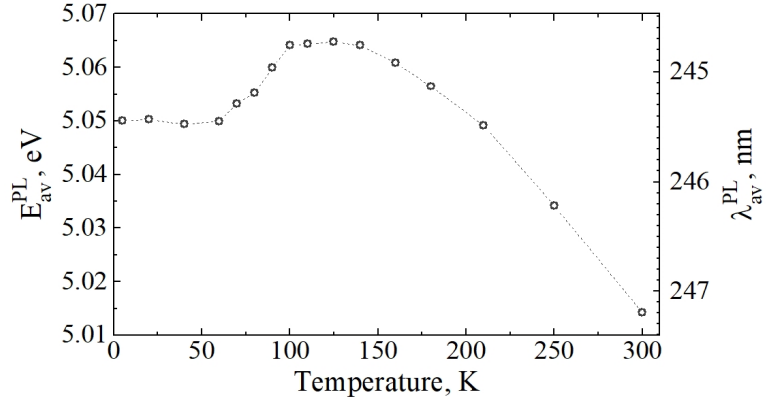


Рис. 3.9: Температурная зависимость среднего спектрального положения ФЛ МКЯ  $100 \times (1.5 \text{ МС-GaN}/5 \text{ нм-AlN})$ .

нал/шум по сравнению с одиночной КЯ. ФЛ возбуждалась четвёртой гармоникой титан-сапфирового лазера, работающего в импульсном режиме, с результирующей длиной волны 216 нм.

На Рисунке 3.8 (b) приведены спектры ФЛ, полученные при температурах от 5 до 300 К. При температуре 300 К интегральная интенсивность ФЛ составляет 90% от низкотемпературного значения, что указывает на незначительные потери, связанные с термической активацией каналов безызлучательной рекомбинации. На Рисунке 3.9 приведена температурная зависимость средневзвешенного спектрального положения полосы ФЛ. Зависимость имеет немонотонный характер — средняя энергия излучения практически не изменяется с ростом температуры от 5 до 60 К, затем увеличивается в диапазоне 60 — 100 К, и, наконец, уменьшается в диапазоне 140 — 300 К, подчиняясь температурной зависимости ширины запрещённой зоны GaN.

Кривые затухания ФЛ были получены в полосе длин волн с шириной около 0.35 нм, положение которой варьировалось между 234.5 и 236 нм в зависимости от температуры, как показано вертикальными метками на Рисунке 3.8 (b).

Измерения кривых затухания ФЛ в диапазоне температур 5 — 300 К показали, что при выбранной длине волны детектирования кинетика ФЛ МКЯ приблизительно повторяет кинетику ФЛ одиночной КЯ с номинальной толщиной 1 МС

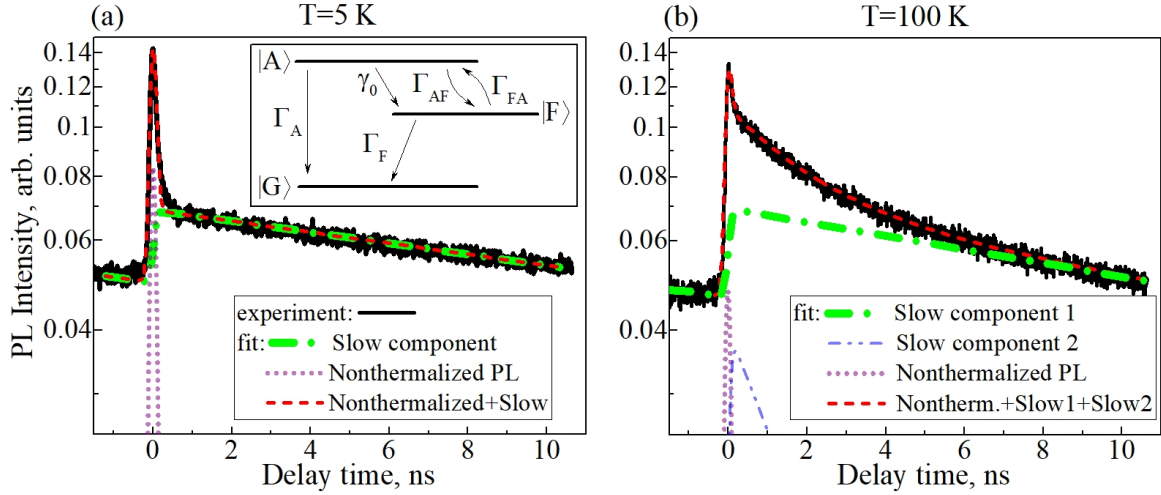


Рис. 3.10: Кривые затухания ФЛ, измеренные на длине волны 235 нм при 5 К (а) и 100 К (б). Штриховой линией показан результат подгонки суммой трёх экспонент; пунктирными линиями показана подгоночная кривая для наиболее быстро затухающей компоненты, связанной с нетермализованными экситонами; одной (а) и двумя (б) штрихпунктирными линиями показаны медленно затухающие компоненты, соответствующие термализованной ФЛ. На вставке приведена упрощённая схема экситонных уровней, которая была использована при моделировании кинетики излучения.

(см. Рисунок 3.4 (d)). В диапазоне температур от 5 до 60 К кривые затухания ФЛ практически не меняются и описываются суммой двух убывающих экспонент с временными постоянными  $\tau_{fast} < 0.15$  нс и  $\tau_{slow} \approx 40\text{--}50$  нс, которые в рамках трёхуровневой модели соответствуют излучению нетермализовавшихся (светлых) и термализовавшихся (тёмных и светлых) экситонов. При температурах выше 60 К для аппроксимации кривых затухания требуется по меньшей мере три экспоненты, среди которых наиболее быстро затухающая и наиболее медленно затухающая были интерпретированы как неравновесная и равновесная компоненты соответственно. Третья компонента с промежуточными значениями константы затухания не может быть описана в рамках используемой модели, однако её вклад не превышает 10–12% от суммарной интенсивности. Таким образом, при температурах выше 60 К трёхуровневая модель позволяет описать быстро и медленно затухающую компоненты ФЛ, составляющие не менее 88% от общей интенсивности ФЛ.

На Рисунке 3.10 (а) и (б) приведены кривые затухания ФЛ, полученные при 5



и 100 К, а также результаты подгонки суммой двух и трёх убывающих экспонент соответственно. Пунктирной и штрих-пунктирной линиями на Рисунке 3.10 показаны подгоночные функции, описывающие неравновесную и равновесную компоненты. При температуре 5 К неравновесная компонента на кривой затухания ФЛ проявляется в виде интенсивного пика, форма которого практически совпадает с аппаратной функцией установки. Интегральная интенсивность этой компоненты приблизительно в 44 раза меньше, чем у равновесной составляющей, которая описывается убывающей экспонентой с характерным временем  $\tau_{slow} \approx 40$  нс. При увеличении температуры до 100 К интегральная интенсивность неравновесной компоненты уменьшается приблизительно в 2 раза, при этом вклад медленно затухающей компоненты ( $\tau_{slow1} \approx 27$  нс), показанной штрих-пунктирной линией, значительно превосходит вклад от третьей компоненты ( $\tau_{slow2} \approx 0.6$  нс), показанной штрих-пунктирной линией с двумя точками.

На Рисунке 3.11 (a-d) приведены температурные зависимости интегральной интенсивности неравновесной  $A_{fast}\tau_{fast}$  (a) и равновесной  $A_{slow}\tau_{slow}$  (b) компонент ФЛ, их отношения  $A_{fast}\tau_{fast}/(A_{slow}\tau_{slow})$  (c), а также характерного времени затухания равновесной компоненты  $\tau_{slow}$  (d), полученные в результате подгонки кривых затухания. Для количественного анализа полученных зависимостей использовалась трёхуровневая система, схематически изображённая на вставке к Рисунку 3.10, включающая состояние светлого экситона  $|A\rangle$ , расположенное ниже по энергии состояние тёмного экситона  $|F\rangle$ , а также невозбуждённое состояние  $|G\rangle$ . Зависимость интенсивности ФЛ от времени моделировалась с помощью выражения  $I^{PL}(t) = \eta \cdot (\Gamma_F^{rad} N_F(t) + \Gamma_A^{rad} N_A(t))$ , где  $\eta$  – квантовый выход излучения,  $N_A(t)$  и  $N_F(t)$  – населённости соответствующих экситонных состояний, определяемые выражениями 1.8, полученными в результате аналитического решения системы дифференциальных уравнений 1.7. В качестве начальных условий предполагалась равномерная заселённость уровней  $|A\rangle$  и  $|F\rangle$  в начальный момент времени. В качестве подгоночных параметров выступали скорости излучательной реком-

бинации светлых и тёмных экситонов ( $\Gamma_A^{rad}$  и  $\Gamma_F^{rad}$ ), энергия расщепления  $\delta_0$ , а также скорость релаксации  $\gamma_0$  с верхнего уровня на нижний ( $|A\rangle \rightarrow |F\rangle$ ) при  $T=0$ . Времена затухания и предэкспоненциальные коэффициенты быстрой и медленной компоненты ФЛ были найдены с помощью выражений 1.9–1.11, в которых также учитывалась температурная зависимость скоростей межуровневой релаксации вниз и вверх по энергии ( $\Gamma_{AF}$  и  $\Gamma_{FA}$ ), определяемая выражениями 1.6.

Подгонка кривой затухания при температуре 5 К позволяет оценить отношение скорости излучательной рекомбинации светлого экситона  $\Gamma_A^{rad}$  к скорости релаксации экситона  $\Gamma_{AF}$  из "светлого" в "тёмное" состояние ( $\Gamma_{AF} \approx \gamma_0$  при  $T=5$  К). Согласно приближению 1.15, это отношение определяется непосредственно из отношения интегральных интенсивностей неравновесной и равновесной компонент ФЛ при низкой температуре:  $\Gamma_A^{rad}/\Gamma_{AF} \approx 2A_{fast}\tau_{fast}/(A_{slow}\tau_{slow})$ . Условия, при которых может быть использовано выражение 1.15, описаны в пункте 1.3.2. В данном случае применение этого приближения оправдано достаточно низкой температурой измерения ( $T \ll \delta_0/k_B$ ), пренебрежимо малым влиянием безызлучательной рекомбинации и выполнением соотношения  $\Gamma_F \ll \Gamma_A \ll \Gamma_{AF}$ . Таким образом, поскольку экспериментально определённое отношение вкладов быстрой и медленной компонент при температуре 5 К составляет около 1/44, то  $\Gamma_A/\Gamma_{AF} \approx 1/22$ .

Как видно на Рисунке 3.11(с), отношение интенсивностей неравновесной и равновесной компонент  $A_{fast}\tau_{fast}/(A_{slow}\tau_{slow})$  практически не изменяется с увеличением температуры от 5 до 60 К, что указывает на постоянство величины  $\Gamma_A/\Gamma_{AF}$  в этом диапазоне температур. С учётом слабости температурной зависимости  $\Gamma_{AF}$ , определяемой выражением 1.6, можно предположить, что постоянство величины  $\Gamma_A/\Gamma_{AF}$  указывает на независящее от температуры значение  $\Gamma_A$  в диапазоне от 5 до 60 К. С повышением температуры выше 60 К, напротив, наблюдается уменьшение величины  $A_{fast}\tau_{fast}/(A_{slow}\tau_{slow})$ , что может объясняться уменьшением скорости излучательной рекомбинации светлых экситонов  $\Gamma_A$ .

Как было описано в разделе 1.3 обзорной части работы, время излучательной

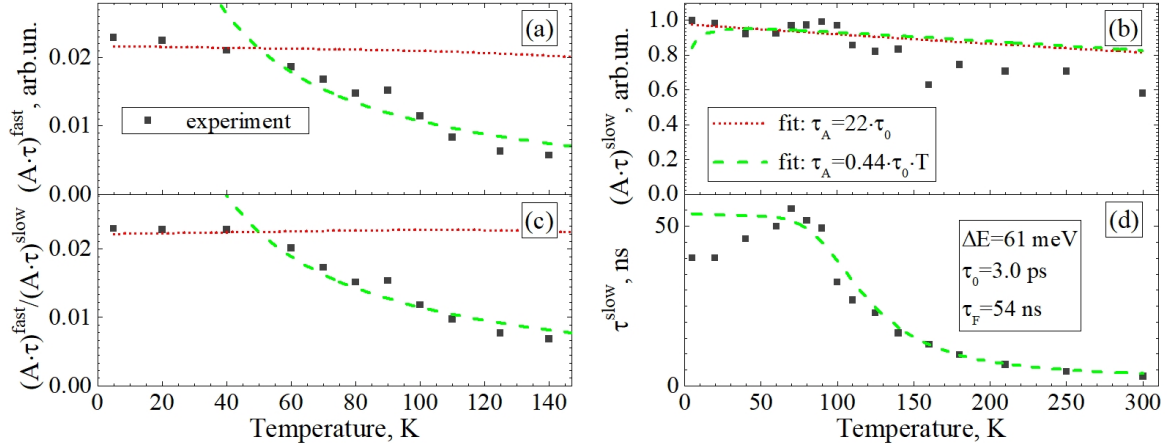


Рис. 3.11: Температурные зависимости величин  $A_{fast} \cdot \tau_{fast}$  (a),  $A_{slow} \cdot \tau_{slow}$  (b), отношения  $(A_{fast} \cdot \tau_{fast}) / (A_{slow} \cdot \tau_{slow})$  (c) и времени затухания наиболее медленной компоненты  $\tau_{slow}$  (d), полученные из подгонки кривых затухания ФЛ, детектированных на длине волны около 235 нм. Штриховая линия представляет подгонку экспериментальных данных в модели, предполагающей линейную температурную зависимость отношения времен  $\tau_A = 0.44 \cdot T \cdot \tau_0$ . Пунктирная линия соответствует модели, предполагающей  $\tau_A = 22 \cdot \tau_0$ . Используемые значения подгоночных параметров:  $\delta E = 0.061$  эВ,  $\tau_0 = 3$  пс и  $\tau_F = 54$  нс.

рекомбинации может практически не зависеть от температуры в случае квантово-размерного ограничения экситонов по всем трём направлениям, тогда как для случая двумерных экситонов характерно линейное увеличение времени излучательной рекомбинации  $\tau_{rad}^{eff}$  с ростом температуры согласно выражению 1.4. Первый случай характерен для экситонов, локализованных в квантовых точках либо на флуктуациях потенциала КЯ, второй – для свободных экситонов в КЯ.

На Рисунке 3.11 пунктирными и штриховыми линиями показаны результаты моделирования экспериментальных данных в рамках трёхуровневой модели. Пунктирные линии соответствуют постоянной величине радиационного времени жизни светлых экситонов  $\tau_A^{rad}$ , тогда как штриховые линии соответствуют модели линейного увеличения  $\tau_A^{rad}$  с ростом температуры. Как можно увидеть на Рисунке 3.11 (c, d), при температурах ниже 60 К наилучшее соответствие между моделью и экспериментальными зависимостями достигается при постоянном значении времени излучательной рекомбинации  $\tau_A^{rad}$ , тогда как при температурах выше 60 К – при линейном увеличении  $\tau_A^{rad}$  с ростом температуры. В обоих случа-

ях наилучшее соответствие было достигнуто при следующем наборе параметров:  $\delta_0=61$  мэВ – энергия расщепления между уровнями тёмного и светлого экситона,  $\Gamma_F^{-1}=54$  нс – время излучательной рекомбинации тёмного экситона,  $\gamma_0^{-1}=3$  пс – время релаксации светлого экситона в тёмное состояние при  $T \rightarrow 0$  и  $\eta=0.99$  – независимый от температуры внутренний квантовый выход. В первом случае наилучшая подгонка достигалась при  $\tau_A^{rad} = 22\gamma_0^{-1}=66$  пс, во втором случае – при  $\tau_A^{rad} = 0.44\gamma_0^{-1} \cdot T$ .

Независящее от температуры значение радиационного времени жизни  $\tau_A$ , равное 66 пс, при низких температурах свидетельствует о латеральной локализации экситонов в КЯ GaN/AlN толщиной около 1 МС, что предполагает дискретную природу экситонного спектра, тогда как увеличение  $\tau_A$  с ростом температуры при  $T>60$  К свидетельствует о делокализации экситонов. Наблюдение S-образной температурной зависимости спектрального положения полосы ФЛ (см. Рисунок 3.9) согласуется с предположением о делокализации экситонов, однако, как будет показано в следующем параграфе, при увеличении температуры от 60 до 100 К появляется дополнительный механизм, связанный с перераспределением населённости между  $|F\rangle$  и  $|A\rangle$  состояниями, которое приводит к возгоранию линий светлых экситонов.

### 3.5 Излучательные свойства AlN нанокколонок с монослойной вставкой GaN

Обнаруженная температурная стабильность радиационного времени жизни светлых экситонов в КЯ GaN/AlN при температурах ниже 60 К подразумевает ограничение экситонов по всем трём направлениям и дискретный характер экситонного спектра. В некоторых случаях уменьшение области детектирования люминесценции до размеров порядка 100 нм позволяет наблюдать излучение одиночных экситонов, латерально локализованных на флуктуациях потенциала КЯ (см. раздел 5.2.4). Однако наилучшее пространственное разрешение используемой уста-

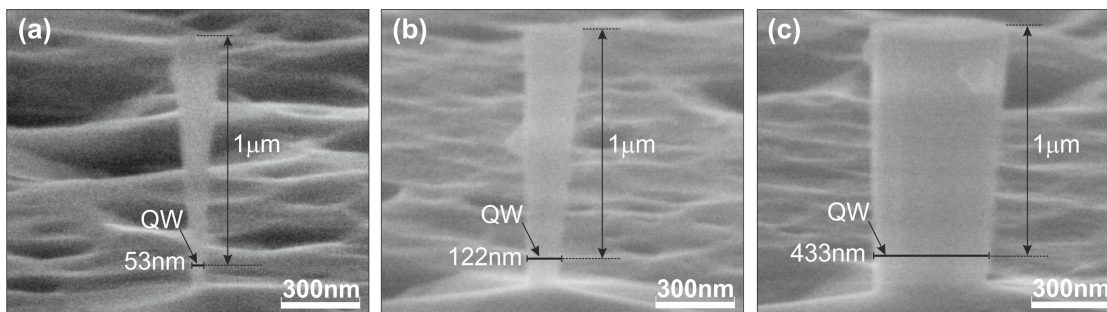


Рис. 3.12: Изображения СЭМ колонок с диаметром на высоте вставки AlN/GaN/AlN, равным  $\sim 55$  (a), 120 (b) и 430 нм (c), полученные под углом  $30^\circ$  к плоскости образца.

новки микро-ФЛ составляет приблизительно 1 мкм, поэтому для исследования излучения КЯ GaN/AlN из областей субмикронного размера на основе планарных образцов с одиночной КЯ путём травления были изготовлены нанокolonки с различными диаметрами вплоть до 50–70 нм.

Условия роста исходных планарных структур и метод изготовления нанокolonок описаны в пункте 2.2.2. Структура образцов включает в себя нижний буферный слой AlN с толщиной 1.6 мкм, одиночную вставку GaN с номинальной толщиной, равной 1.1 МС, 1.5 МС либо 1.8 МС, и верхний слой AlN с толщиной 1 мкм. На Рисунке 3.12 приведены примеры изображений СЭМ полученных нанокolonок. Относительно большая толщина верхнего слоя AlN (1 мкм) была выбрана для получения более узкой диаграммы направленности излучения из нанокolonки за счёт волноводного эффекта, а также для достижения наименьшей площади вставки GaN, учитывая, что полученные колонки сужаются к основанию. Далее под диаметром нанокolonки будет подразумеваться её диаметр на высоте КЯ.

Полученные нанокolonки были исследованы с помощью методов интегрированной по времени и время-разрешённой микро-ФЛ. На Рисунке 3.13 (a) приведены спектры низкотемпературной ФЛ, полученные в одиночных колонках различного диаметра, а также в исходной планарной структуре, содержащей вставку GaN с номинальной толщиной 1.1 МС. Спектр ФЛ планарной структуры представляет собой неоднородно уширенную полосу с шириной на полувысоте около 90 мэВ. Данный спектр, полученный при спектральном разрешении 1.2 мэВ и

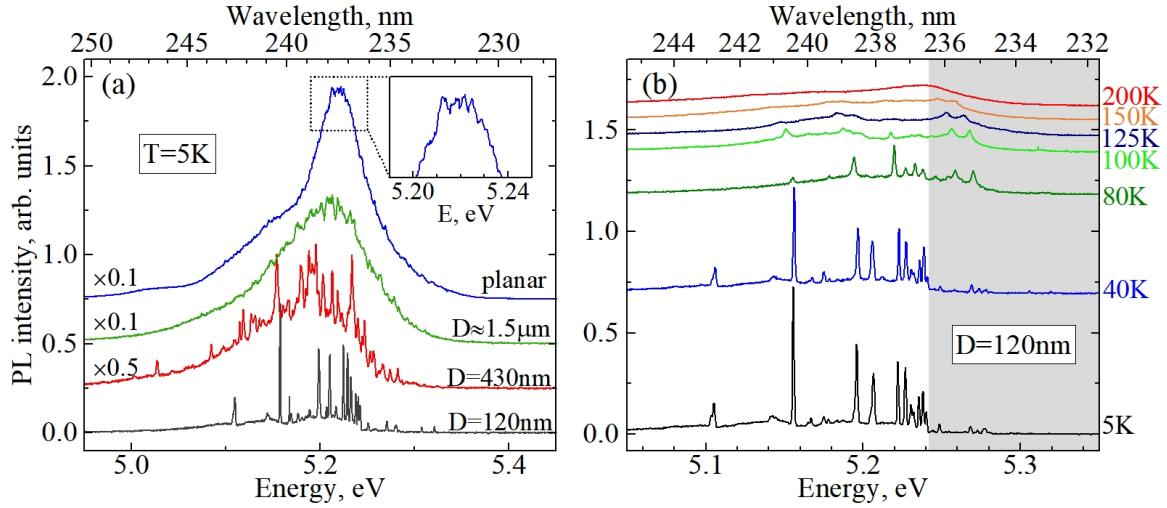


Рис. 3.13: (а) Спектры низкотемпературной микро-ФЛ, полученные в одиночных колонках различного диаметра, а также в исходной планарной структуре с КЯ 1.1МС-GaN/AlN. На вставке изображена увеличенная часть спектра планарной структуры. (б) Температурная зависимость спектра микро-ФЛ колонки с диаметром 120 нм. Длина волны возбуждения составляла 215 нм.

пространственном разрешении 3–5 мкм, содержит признаки наличия более узких составляющих, которые можно увидеть при ближайшем рассмотрении спектра (см. вставку к Рисунку 3.13 (а)).

Спектр микро-ФЛ, полученный в колонке с диаметром  $D=1.5$  мкм, имеет более симметричную форму по сравнению со спектром планарной структуры, что связано с подавлением интерференции испускаемого света в колонке. Уменьшение диаметра от 1.5 мкм до 120 нм приводит к разделению широкой полосы ФЛ на отдельные узкие линии излучения, спектральная ширина которых фактически определяется разрешением спектрометра и составляет не более 0.6 мэВ при температуре 5 К. Поверхностная плотность линий излучения, равная отношению количества линий на спектре ФЛ одиночной наноконки к площади вставки GaN, принимает значения в диапазоне от  $0.5 \cdot 10^{11}$  до  $\sim 1.2 \cdot 10^{11}$  см<sup>-2</sup> без явной корреляции с номинальной толщиной КЯ, которая составляла 1.1, 1.5 либо 1.8 МС.

Измерения температурных зависимостей спектров ФЛ в одиночных наноконках позволили выявить два типа линий излучения: 1) линии, обладающие отно-

сительно 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 Рисунке 3.13 (b) приведена температурная зависимость спектра ФЛ нанокolonки с диаметром 120 нм, содержащей КЯ GaN/AlN с номинальной толщиной 1.1 МС. При увеличении температуры от 5 до 40 К форма спектра практически не изменяется. При дальнейшем увеличении температуры возрастание интенсивности линий второго типа наиболее заметно в высокоэнергетичной части спектра, выделенной серым цветом на Рисунке 3.13 (b), в которой при низкой температуре отсутствуют линии первого типа. При увеличении температуры от 5 до 125 К средневзвешенная энергия рассматриваемого спектра увеличивается приблизительно на 30 мэВ, что может быть объяснено в первую очередь перераспределением интенсивности между линиями первого и второго типа.

Измерения время-разрешённой ФЛ в нанокolonках в диапазоне длин волн 230 – 240 нм показали, что при низких температурах в линиях первого типа преобладает медленно затухающая компонента, тогда как быстро затухающая компонента отсутствует либо сильно подавлена по сравнению с аналогичными кривыми затухания, полученными для планарной структуры. Таким образом, в рамках моделей, рассмотренных в разделах 3.3 и 3.4, линии первого типа можно с уверенностью отнести к излучению тёмных экситонов.

Дополнительная информация была получена при исследовании излучательных свойств нанокolonок, содержащих одиночную КЯ 1.8 МС-GaN/AlN, выращенную на низкотемпературном буферном слое AlN. Использование низкой температуры роста буферного слоя не повлияло на поверхностную плотность линий излучения ( $\sim 10^{11}$  см<sup>-2</sup>), однако привело к реализации более широкого спектра ФЛ ( $\sim 200$  мэВ), что соответствует меньшей плотности линий в расчёте на единицу энергии. В некоторых областях широкого спектра ФЛ, полученного в нанокolonке

с диаметром 210 нм, можно было непосредственно наблюдать пары линий, интенсивность которых демонстрировала противоположные температурные зависимости. На Рисунке 3.14 (а) приведён пример такой пары с длиной волны излучения около 235 нм, что соответствует излучению КЯ GaN/AlN с номинальной толщиной 1 МС. Энергетическое расстояние между линиями составляет 37 мэВ, что практически совпадает со значением энергии обменного расщепления  $\delta_0$ , установленным ранее для монослойной КЯ GaN/AlN (см. раздел 3.3). На Рисунке 3.14 (b) приведены кривые затухания ФЛ в этих линиях, измеренные при  $T=10$  К. Кинетика затухания низкоэнергетичной линии описывается убывающей экспонентой с временной постоянной  $\tau \approx 39$  нс, что соответствует излучению тёмных экситонов. Время затухания высокоэнергетичной линии не превышает 100 пс, что согласуется с отнесением этой линии к неравновесному излучению светлых экситонов. Интенсивность низкоэнергетичной линии, отнесённой к запрещённому по спину тёмному экситону, уменьшается с ростом температуры, что естественно объяснить перераспределением заселённости между уровнями тёмных и светлых экситонов в пользу последних. Вышележащая линия пренебрежимо слаба при низких температурах, что объясняется экспоненциально малой заселённостью состояний светлых экситонов при тепловом равновесии; отличная от нуля интенсивность излучения этой линии при низких температурах связана с рекомбинацией неравновесных светлых экситонов непосредственно после импульсного возбуждения. Повышение температуры приводит к термическому заполнению состояний светлых экситонов, вызывая рост интенсивности данной линии. При температуре около 60 К интенсивности излучения тёмного и светлого экситонов выравниваются, а при более высоких температурах в спектре преобладает излучение светлых экситонов.

Помимо узких линий, спектры нанокколонок содержат также спектрально широкие составляющие, которые могут быть отнесены к рекомбинации экситонов с участием акустических фононов [100]. При низких температурах эти составляющие представляют собой полосы с шириной до 40 мэВ, расположенные снизу по



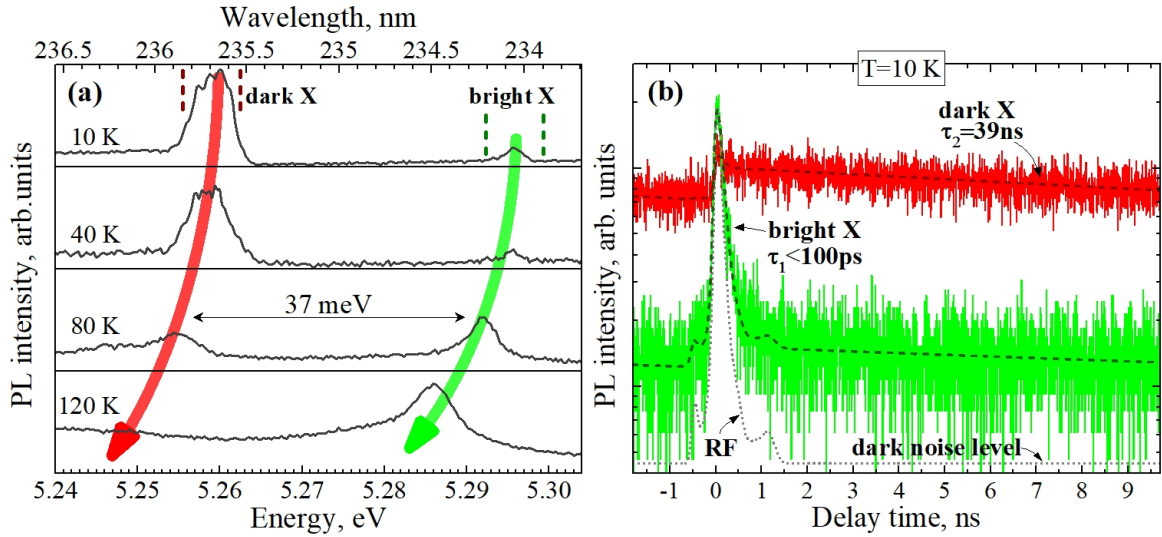


Рис. 3.14: Температурная зависимость спектра ФЛ, полученная в одиночной колонке с КЯ 1.8 МС-GaN/AlN с диаметром 210 нм.

энергии от узких линий и непосредственно примыкающие к ним. При увеличении температуры наблюдается существенное уширение линий, приводящее к их спектральному перекрытию при температурах выше 100–120 К.

Спектры на Рисунке 3.14 (а) были получены в режиме относительно низкого спектрального разрешения ( $\sim 4.7$  мэВ), который использовался для измерения кривых затухания ФЛ, интегрированных по всей ширине линии тёмного либо светлого экситона. Из-за относительно небольшой мощности возбуждения ( $\sim 1$  Вт/см<sup>2</sup>) уровень детектируемого сигнала составлял порядка 100 и 10 фотонов в секунду для линии тёмного и светлого экситона соответственно. На Рисунке 3.15 приведён спектр ФЛ, полученный с разрешением  $\sim 1$  мэВ, демонстрирующий тонкую структуру экситонного спектра. На спектре присутствуют три линии излучения тёмных экситонов, нижняя из которых имеет низкоэнергетичное плечо, предположительно относящееся к четвёртому экситонному состоянию. Наблюдаемая тонкая структура в некоторых аспектах согласуется с теоретическим описанием экситонного спектра для идеальной монослойной КЯ GaN/AlN. Как показано на Рисунке 3.6 в разделе 3.3, спектр экситонных состояний монослойной КЯ содержит четыре состояния тёмных экситонов, которые разделены на два дублета, ин-

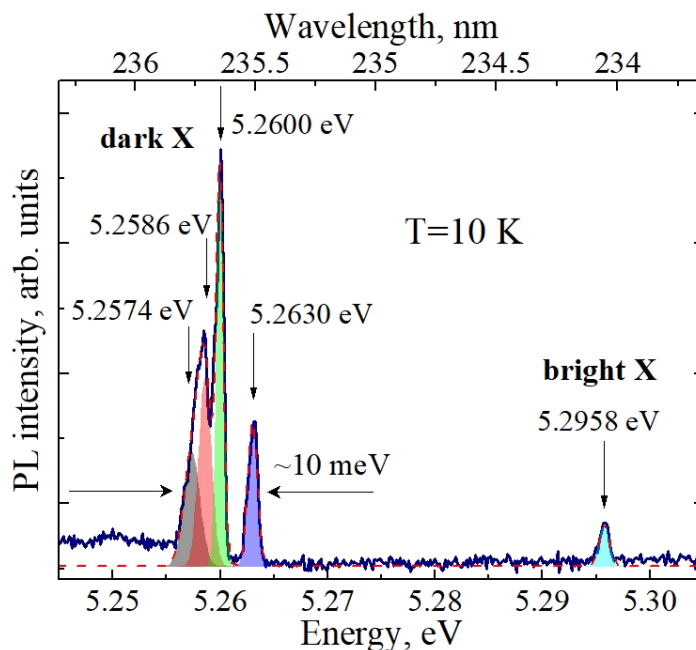


Рис. 3.15: Спектры ФЛ, полученные в одиночной колонке с КЯ 1.8 МС-GaN/AlN с диаметром 210 нм при температуре 10 К в режиме повышенного спектрального разрешения.

тервал энергий между которыми определяется величиной спин-орбитального расщепления 7.8 мэВ. На Рисунке 3.15 энергетическое расстояние между нижнеэнергетическим плечом и верхней линией тёмных экситонов составляет около 5.6 мэВ, что сопоставимо с оценками для идеальной монослойной КЯ. Последний факт предположительно свидетельствует о том, что для исследуемого центра локализации положение уровней размерного квантования определяется в первую очередь ограничением экситона вдоль оси роста и в меньшей степени – ограничением в латеральных направлениях.

Для более подробного изучения тонкой структуры экситонного спектра, температурной зависимости кинетики затухания ФЛ одиночных тёмных и светлых экситонов, а также изучения влияния экситон-фононного взаимодействия на форму спектра и кинетику затухания ФЛ необходимы дополнительные экспериментальные и теоретические исследования, выходящие за рамки настоящей диссертационной работы.

## 3.6 Краткие итоги

- Исследованы структурные и излучательные свойства атомарно тонких вставок GaN в матрице AlN, выращенных методом молекулярно-пучковой эпитаксии. Изменение номинальной толщины вставки от 1 до 4 МС приводит к сдвигу спектра от 235 до 320 нм. Во вставках монослойной толщины исследования температурных зависимостей кинетики ФЛ показали наличие гигантского расщепления между уровнями тёмных и светлых экситонов, превышающее тепловую энергию при комнатной температуре.
- Кинетика ФЛ во множественных КЯ на длине волны детектирования около 235 нм исследована экспериментально и описана с помощью трёхуровневой модели, включающей невозбуждённое состояние, уровень тёмного экситона и уровень светлого экситона. Подгонка кривых затухания в рамках модели показала, что время излучательной рекомбинации светлых экситонов не зависит от температуры при температурах ниже 50 К, что указывает на латеральную локализацию экситонов.
- Исследованы излучательные свойства нанокколонок, полученных с помощью фотолитографии и травления планарных структур, содержащих одиночную КЯ GaN/AlN с номинальной толщиной 1.1 – 1.8 МС. Наличие линий излучения с шириной на полувысоте около 0.5 мэВ (при  $T = 5 - 10$  К) указывает на нульмерный характер локализации экситонов в слое GaN.

## Глава 4

# Кинетика фотолюминесценции в квантовых ямах $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ , оптимизированных для излучения на длине волны 260 – 330 нм

### 4.1 Введение

Одним из активно развивающихся направлений фотоники является разработка светоизлучающих диодов на основе КЯ  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ , работающих в среднем и ближнем УФ диапазонах [74]. Светодиоды с длиной волны излучения 260 – 270 нм наиболее востребованы в устройствах для обеззараживания воды и воздуха [101], тогда как светодиоды с длиной волны около 310 нм могут применяться в фототерапии для лечения некоторых кожных заболеваний. Другими потенциальными областями применения УФ светодиодов являются фотолитография, экология (детектирование токсичных газов), а также промышленность (УФ-отверждение и полимеризация материалов) [74]. В настоящее время для решения подобных задач в качестве источников УФ излучения часто используются ртутные лампы, недостатками которых являются низкая эффективность, громоздкость, хрупкость и токсичность.

Разработка УФ светодиодов на основе КЯ  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$  сопряжена со

следующими сложностями: 1) высокая плотность прорастающих дислокаций при использовании коммерчески доступных сапфировых подложек; 2) переключение моды излучения с ТЕ на ТМ при увеличении содержания алюминия в  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ; 3) наличие встроенного электрического поля в КЯ; 4) уменьшение эффективности легирования  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  донорными и акцепторными примесями при увеличении содержания Al.

Из-за большой плотности дислокаций, являющихся центрами безызлучательной рекомбинации, достижение высокой эффективности излучения при комнатной температуре возможно лишь в случае реализации потенциального рельефа, при котором подавляется как активация носителей из КЯ в барьер, так и их латеральный транспорт в плоскости ямы [41, 102, 103]. Увеличение энергии термической активации может быть достигнуто путём подбора толщины КЯ и содержания алюминия в яме (x) и барьерах (y). Транспорт носителей в плоскости КЯ зависит от неоднородности интерфейсов яма/барьер и степени разупорядоченности твёрдых растворов; латеральная локализация увеличивается при использовании более тонких КЯ и при применении специальных технологических режимов, способствующих возникновению дополнительной модуляции локализующего потенциала КЯ [104–106].

Данная глава посвящена определению оптимальных параметров КЯ для получения ТЕ-поляризованной люминесценции диапазоне 260 – 330 с наибольшим внутренним квантовым выходом при комнатной температуре. Для экспериментальной проверки была изготовлена гетероструктура с оптимизированными параметрами. Исследования излучательных свойств полученной КЯ методом спектроскопии время-разрешённой ФЛ показали, что внутренний квантовый выход ФЛ в условиях квазирезонансной накачки относительно слабо зависит от температуры и время жизни экситонов определяется временем излучательной рекомбинации во всём температурном диапазоне от 5 до 300 К.

## 4.2 Теоретическая оптимизация параметров квантовой ямы для получения наибольшей эффективности излучения в диапазоне длин волн 260 – 330 нм

Для того чтобы излучение из КЯ  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$  обладало преимущественной ТЕ-поляризацией, содержание алюминия в слое ямы должно быть меньше критического значения  $x_0 \approx 0.6$ , превышение которого приводит к изменению последовательности валентных подзон. Другим важным параметром, влияющим на внутренний квантовый выход, является энергия активации, определяющая вероятность термического выброса носителя из КЯ в барьеры. Далее будет показано, что для достижения достаточно больших энергий активации носителей в КЯ  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$  ( $y > x$ ), излучающих в диапазоне длин волн 240–300 нм, содержание Al в барьерах ( $y$ ) должно составлять не менее 55–60%. В этом случае содержание алюминия в яме и барьерах оказывается, соответственно, меньше и больше критического значения ( $x < x_0$  и  $y > x_0$ ), поэтому энергия активации дырок определяется энергетической разницей между потолком валентной подзоны  $C$  в меньшем по высоте барьере асимметричной КЯ и основным состоянием дырки в КЯ, как изображено на Рисунке 4.1 (с). Энергия активации электрона определяется разницей между энергией дна зоны проводимости в меньшем по высоте (противоположном) барьере и энергией основного состояния электрона в КЯ.

На Рисунке 4.1 (а) и (б) изображены, соответственно, энергии активации электронов и тяжёлых дырок в зависимости от толщины КЯ для нескольких сочетаний составов ямы и барьера:  $x = 0.4$ ,  $y = 0.6, 0.8$  и  $1.0$ . Энергия активации увеличивается при увеличении толщины КЯ, однако зависимость насыщается при толщинах 7–9 Å для дырок и 12–15 Å для электронов. Эти значения соответствуют попаданию уровней размерного квантования в треугольную часть потенциала КЯ, при этом зависимость начинает определяться в основном величиной встроенного электрического поля. Увеличение толщины КЯ выше этих значений не целесообразно,

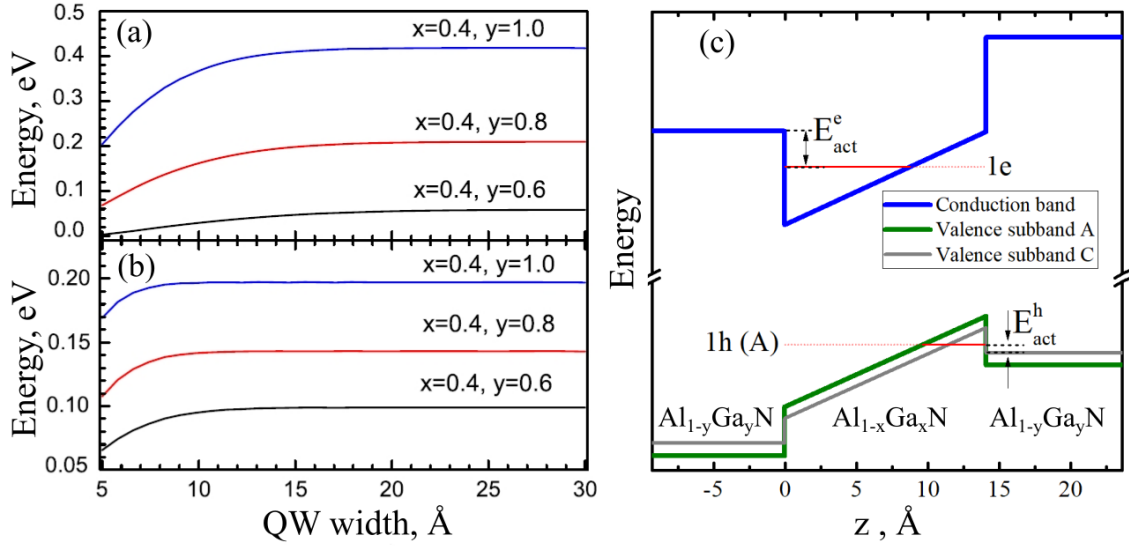


Рис. 4.1: Энергия активации электронов (а) и дырок (б) в КЯ  $Al_xGa_{1-x}N/Al_yGa_{1-y}N$  в зависимости от толщины ямы, рассчитанная для различных комбинаций  $x$  и  $y$ ; (с) энергетическая диаграмма, показывающая потолок валентных подзон А и С и дно зоны проводимости в КЯ  $Al_xGa_{1-x}N/Al_yGa_{1-y}N$  ( $x < 0.6, y > 0.6$ ), а также энергии активации электронов ( $E_{act}^e$ ) и тяжёлых дырок ( $E_{act}^h$ ).

поскольку, с одной стороны, это не даёт значительного увеличения энергии активации, а с другой стороны, приводит к уменьшению энергии связи экситона и скорости излучательной рекомбинации.

На Рисунке 4.2 (а) изображены рассчитанные значения длины волны экситонного резонанса в КЯ  $Al_{0.4}Ga_{0.6}N/Al_yGa_{1-y}N$  в зависимости от толщины ямы и содержания Al в барьерах. С одной стороны, увеличение содержания Al в барьерах ( $y$ ) приводит к увеличению энергии размерного квантования и, следовательно, к увеличению энергии межзонного перехода. С другой стороны, увеличение разности концентраций Al ( $y - 0.4$ ) приводит к увеличению напряжённости встроенного электрического поля в КЯ из-за увеличения скачка электрической поляризации на границах яма/барьер. Этот фактор способствует уменьшению энергии оптического перехода в результате усиления квантово-размерного эффекта Штарка. Расчёты показали, что при толщине 12–15 Å два этих вклада компенсируют друг друга, в результате чего длина волны излучения при данной толщине практически

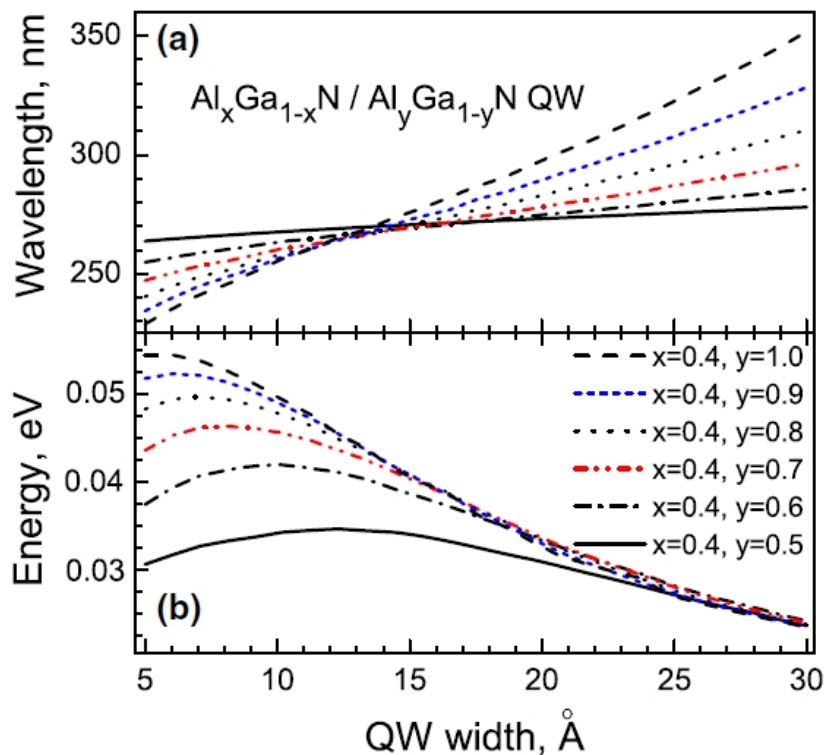


Рис. 4.2: Длина волны экситонного резонанса (а) и энергия связи экситона (б) в КЯ  $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{N}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$  в зависимости от толщины ямы, рассчитанная для различных значений  $y$ .

не зависит от состава барьера ( $y$ ), будучи определяемой только содержанием Al в КЯ, как можно увидеть на Рисунке 4.2 (а). На Рисунке 4.2 (б) приведены соответствующие зависимости энергии связи экситона. При толщинах около 12–15 Å энергия связи составляет более 40 мэВ при условии, что содержание Al в барьерах достаточно велико ( $y > 0.6$ ).

Кулоновское притяжение между электроном и дыркой способствует тому, что увеличение температуры приводит к термической активации экситона как целого вместо активации электронов и дырок из ямы в барьер независимо друг от друга. Энергия активации экситона может быть оценена как сумма энергий активации электрона и дырки, как было показано в работе [107] для КЯ  $\text{GaN}/\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$  толщиной 2 нм. На Рисунке 4.3 приведена зависимость энергии активации экситона (а) и длины волны экситонного резонанса (б) для выбранной толщины КЯ (14 Å) и



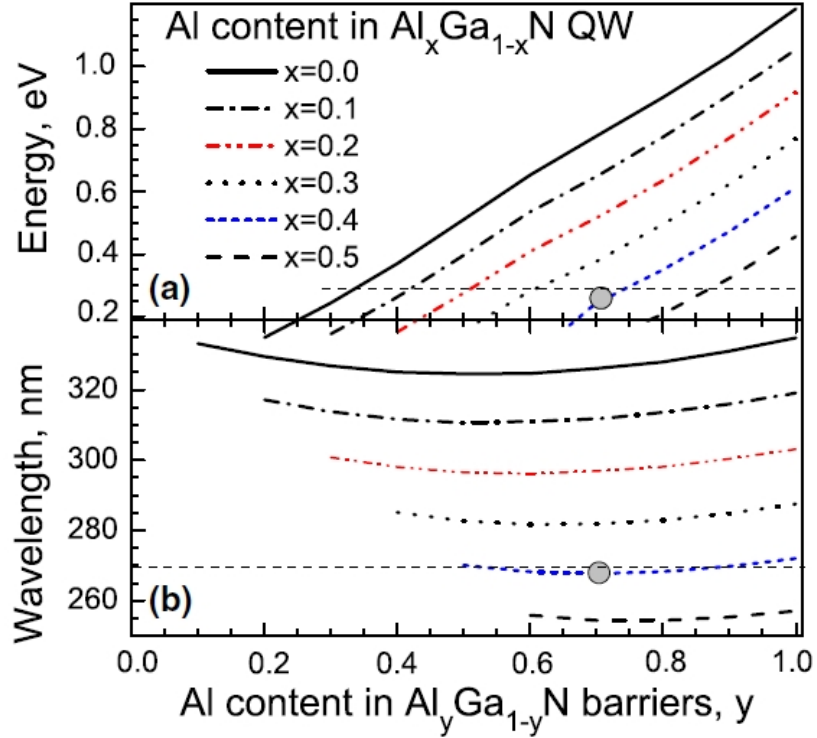


Рис. 4.3: Энергия активации электрон-дырочных пар (a) и длина волны экситонного резонанса (b), рассчитанные для 1.4 нм КЯ  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$  для выбранных значений  $x$  и  $y$ . Горизонтальные пунктирные линии соответствуют энергии активации, равной 0.3 эВ, и длине волны 270 нм. Серые круги соответствуют параметрам изготовленной КЯ.

различных значений содержания Al в КЯ и барьерах. Горизонтальные пунктирные линии показывают целевые значения энергии активации экситона (Рис. 4.3 (a)), а также длины волны экситонного резонанса (Рис. 4.3 (b)). Для энергии активации экситона и длины волны экситонного резонанса были выбраны целевые значения 0.3 эВ и 270 нм соответственно. Значению энергии активации 0.3 эВ соответствует внутренний квантовый выход более 80% при комнатной температуре, что следует из выражения для температурной зависимости интенсивности ФЛ  $I(T)$ :

$$I^{PL}(T) = \frac{I_0^{PL}}{1 + A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)}, \quad (4.1)$$

где  $E_a$  – энергия активации безызлучательного процесса,  $A$  – предэкспоненциальный фактор, значение которого ( $A \approx 11400$ ) определено из экспериментальных данных в работе [107]. В качестве целевой длины волны экситонного резонанса при

низкой температуре было выбрано значение 270 нм. Как видно из Рисунка. 4.3, для выбранной толщины КЯ целевые значения могут быть достигнуты при  $x \approx 0.4$  и  $y \geq 0.7$ .

### 4.3 Излучательные свойства оптимизированной квантовой ямы $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N} / \text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$

Для изготовления светоизлучающих устройств с электрической накачкой наибольший интерес представляют КЯ с наименьшим содержанием Al в барьерах, поэтому для экспериментальной реализации были выбраны следующие параметры КЯ:  $x=0.4$ ,  $y=0.7$  и толщина 14 Å. Дизайн образца, условия роста и результаты исследования структурных свойств приведены в подразделе 2.2.3.

Измерения спектра ФЛ при надбарьерном возбуждении ( $\lambda^{exc} = 210$  нм) показали, что излучение из барьеров и КЯ в полученном образце приходится на длины волн 241 и 286 нм соответственно (см. Рисунок 4.4 (а)). Периодичная модуляция на спектре возникает в результате интерференции света в толстом буферном слое AlN [108]. Рост температуры приводит к сдвигу полосы ФЛ вниз по энергии, при комнатной температуре средняя длина волны ФЛ КЯ равна  $\sim 290$  нм.

На Рисунке 4.4 (b) приведены нормированные кривые затухания ФЛ КЯ, измеренные при 8 и 300 К при подбарьерном возбуждении с длиной волны 255 нм. На вставке к Рисунку 4.4 (b) изображены соответствующие спектры ФЛ. Существенно, что с увеличением температуры от 8 до 300 К интегральная интенсивность ФЛ уменьшается менее чем на 20% в соответствии с оптимизированной конструкцией КЯ и процедурой роста. При 300 К кривая затухания может быть описана суммой двух убывающих экспонент с характерными временами  $\tau_1=210$  и  $\tau_2=650$  пс. Уменьшение температуры до 8 К не приводит к заметному изменению времён затухания, при этом возникает дополнительная компонента с постоянной затухания 5–6 нс, вклад которой в ФЛ незначителен по сравнению с быстро затухающими компонентами. Отличие характера затухания от экспоненциального сви-

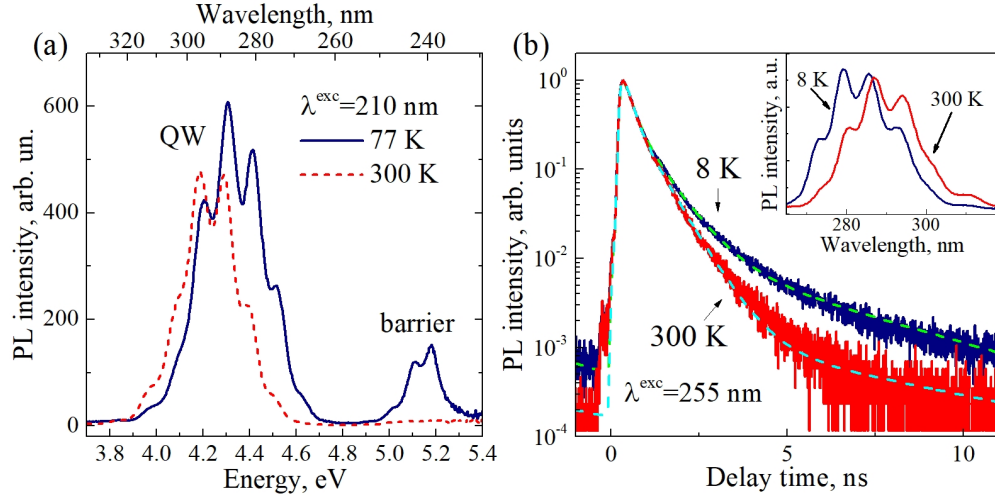


Рис. 4.4: (a) Спектры ФЛ КЯ  $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{N}/\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}$ , полученные при надбарьерном возбуждении ( $\lambda^{exc} = 210$  нм) при температурах 77 и 300 К; (b) Нормированные кривые затухания ФЛ КЯ, полученные при подбарьерном возбуждении ( $\lambda^{exc} = 255$  нм) и детектированные на длине волны 280 и 288 нм при температурах 8 К и 300 К соответственно. Пунктирные линии показывают результаты подгонки. На вставке приведены соответствующие спектры ФЛ.

детельствует о строго неоднородной природе полосы ФЛ, включающей излучение экситонов, локализованных на различных расстояниях от прорастающих дислокаций и точечных дефектов. Обнаруженная температурная стабильность констант затухания указывает на незначительную роль безызлучательной рекомбинации во всём диапазоне температур вплоть до 300 К.

## 4.4 Краткие итоги

- Рассчитаны диапазоны параметров КЯ  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ , при которых энергия активации и энергия связи экситона составляет более 300 мэВ и 30 мэВ соответственно, а длина волны оптического перехода может принимать значения от 260 до 330 нм.
- Исследования излучательных свойств экспериментально реализованной КЯ с рассчитанными параметрами показали высокое значение внутреннего квантового выхода ФЛ ( $\sim 80\%$ ) на длине волны 293 нм при температуре 300 К.

## Глава 5

# Кинетика фотолюминесценции в микроколонках типа ядро-оболочка с квантовыми ямами InGaN/GaN

### 5.1 Введение

Разработка светоизлучающих устройств на основе нано- и микроколонок типа ядро-оболочка с КЯ InGaN/GaN является перспективным направлением развития фотоники [109]. В настоящее время широко используются светодиоды на основе планарных структур с полярными КЯ InGaN/GaN. В частности, такие светодиоды широко используются в качестве источников общего освещения, в которых часть излучения из КЯ преобразуется люминофорным покрытием для получения белого света [110].

Микроколонки типа ядро-оболочка обладают рядом преимуществ по сравнению с планарными структурами InGaN/GaN, среди которых можно отметить малую плотность дислокаций и возможность роста неполярных КЯ, в которых отсутствует квантово-размерный эффект Штарка [111]. В процессе роста микроколонок возможно одновременное формирование неполярных КЯ, расположенных на вертикальных стенках (плоскости  $(10\bar{1}0)$ ), а также полуполярных КЯ на наклонных гранях колонки (плоскости  $(10\bar{1}1)$ ,  $(20\bar{2}1)$ ,  $(10\bar{1}2)$  и т.д.) и полярных КЯ в вершине колонки (плоскость  $(0001)$ ). Наличие ям различной полярности, как правило, при-

водит к возникновению нескольких полос люминесценции, а также к зависимости формы спектра электролюминесценции от тока накачки [112], что является нежелательным для применения в светодиодах [113]. Излучение всех трёх типов КЯ (неполярных, полуполярных и полярных) потенциально может быть использовано в цветных дисплеях [112, 114].

В работах, посвящённых кинетике люминесценции в микроколонок типа ядро-оболочка с КЯ InGaN/GaN, основное внимание уделяется свойствам неполярных КЯ [115, 116], зачастую обладающих наибольшей площадью, тогда как излучение полуполярных и полярных КЯ практически не рассматривается. В настоящей Главе приведены результаты исследования микроколонок с сопоставимыми по площади неполярными и полуполярными КЯ InGaN/GaN с помощью методов микро-ФЛ, время-разрешённой ФЛ, а также просвечивающей электронной микроскопии. В разделах 5.2 и 5.3 исследуются образцы из двух серий, полученных при различающихся условиях роста. Процедура изготовления образцов и результаты исследования структурных свойств микроколонок приведены в подразделе 2.2.4. Раздел 5.2 посвящён сопоставлению структурных и излучательных свойств микроколонок первой серии с целью определения основных вкладов в спектр ФЛ от неполярных, полуполярных и полярных КЯ. Раздел 5.3 посвящён идентификации различных полос излучения микроколонок второй серии путём измерения спектров ФЛ с временным разрешением и в зависимости от мощности накачки.

## **5.2 Сопоставление структурных свойств микроколонок с их излучательными характеристиками**

Микроколонок из первой серии образцов содержат пять неполярных и пять полуполярных КЯ толщиной 3–5 нм, располагающихся вдоль вертикальных и наклонных граней колонки соответственно. Высота и диаметр микроколонок составляют около 1.5 и 0.8 мкм соответственно. Суммарная площадь неполярных и полуполярных КЯ в микроколонке, определённая по изображениям ПЭМ, составляет около

7.5 и 2.2 мкм<sup>2</sup> соответственно. Многие колонки также содержат расположенные в верхней части полярные слои InGaN с толщиной около 30 нм и диаметром порядка 100 нм, что соответствует суммарной площади около 0.01–0.02 мкм<sup>2</sup>. Диспропорция в размерах априори предполагает разницу в интенсивности излучения соответствующих КЯ.

### 5.2.1 Температурная зависимость спектра фотолюминесценции

Анализ спектра ФЛ микроколонок с КЯ InGaN/GaN осложняется из-за возможного наличия полос излучения точечных дефектов GaN, описанных в подразделе 1.5. На Рисунке 5.1 (а) приведены спектры ФЛ, полученные в массиве из ~15 микроколонок при различных температурах от 10 до 275 К. Спектр ФЛ исследуемых микроколонок при T=10 К содержит полосу экситонного излучения из ядра микроколонки GaN:Si ( $\lambda^{max} = 358.4$  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. Сплошными линиями на Рисунке 5.1 (а) показаны спектры, из которых была вычтена функция Гаусса с максимумом около 2.25 эВ ( $\lambda^{max} \approx 550$  нм) и шириной на полувысоте около 450 мэВ, моделирующая жёлтую полосу GaN; пунктирными линиями показаны исходные спектры, полученные при температурах 10 и 275 К. Параметры функции Гаусса были подобраны при каждой температуре путём аппроксимации спектра в диапазоне длин волн 570 – 670 нм.

На Рисунке 5.1 (b) приведены температурные зависимости интегральной интенсивности полос ФЛ. Интенсивность жёлтой полосы была определена в результате аппроксимации как площадь под модельной функцией Гаусса; интенсивности УФ, синей и зелёной полос получены путём интегрирования спектра в диапазонах, обозначенных прямоугольниками на Рисунке 5.1 (а). При увеличении температуры от 10 до 275 К интенсивность линии ФЛ объёмного GaN ( $\lambda \approx 358$  нм) уменьшается приблизительно в 17 раз, тогда как жёлтая полоса ослабевает всего в 1.3 раза, что

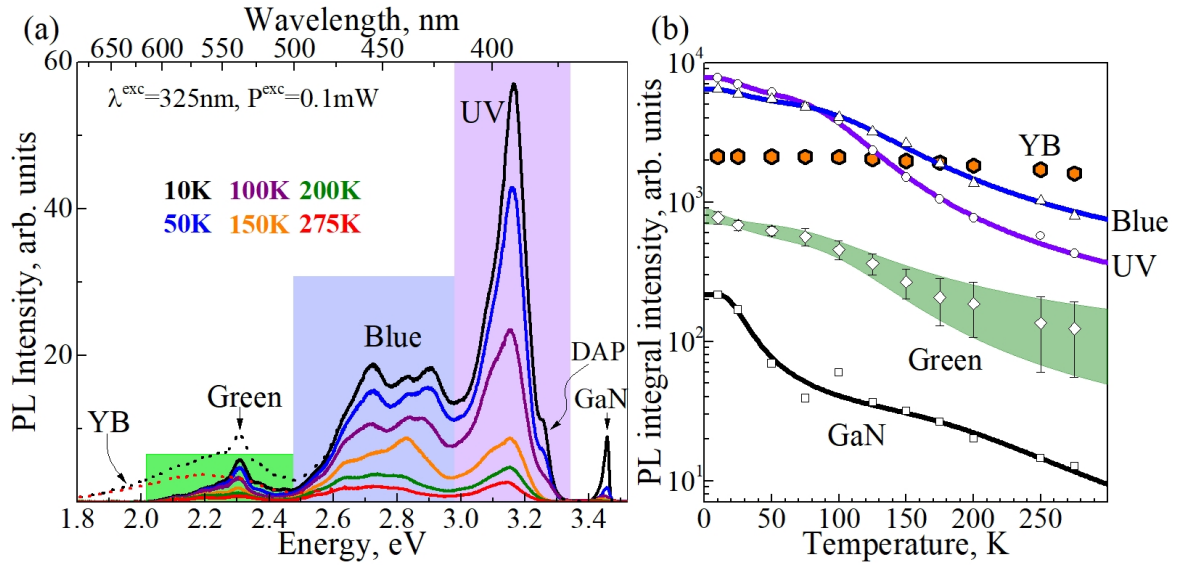


Рис. 5.1: (а) Температурная зависимость спектра ФЛ массива микроколонок типа ядро-оболочка с КЯ InGaN/GaN. Мощность, длина волны возбуждения и диаметр пятна возбуждения составляли 0.1 мВт, 325 нм и 5 мкм соответственно. Пунктирными линиями показаны исходные спектры, полученные при 10 и 275 К; сплошными линиями показаны спектры, из которых была вычтена функция Гаусса, аппроксимирующая жёлтую полосу GaN; (б) Температурные зависимости интенсивности полос ФЛ, полученные путём интегрирования спектров после вычитания из них функции, моделирующей жёлтую полосу GaN; точки соответствуют экспериментальным данным, сплошные линии проведены для наглядности.

согласуется с её отнесением к рекомбинации электрон-дырочных пар, захваченных на глубокие уровни точечных дефектов в GaN. Интенсивности УФ, синей и зелёной полос уменьшаются в 18, 9 и 5–10 раз соответственно. Большая погрешность в определении интенсивности зелёной полосы ФЛ при повышенных температурах связана с её уширением, затрудняющим однозначную деконволюцию спектра.

Как будет показано в пункте 5.2.3, УФ полоса излучения исследуемых микроколонок включает в себя спектрально перекрывающиеся вклады от КЯ и полосы ДАР-центров GaN. Эти полосы надёжно разделяются с помощью метода время-разрешённой ФЛ.

## 5.2.2 Сравнение спектров фотолюминесценции из основания и вершины отделённых микроколонок

Для отнесения различных полос спектра ФЛ к излучению КЯ различной полярности были проведены измерения микро-ФЛ из основания, середины и вершины микроколонок при геометрии детектирования  $\vec{k} \perp [0001]$  (ось детектирования перпендикулярна оси колонки). Для этого часть микроколонок была отсоединена из двух различных областей на образце и перенесена на две углеродные сетки, используемые в качестве держателей образцов в исследованиях ПЭМ.

На Рисунке 5.2 (а) приведён пример спектров микро-ФЛ, полученных при подбарьерном возбуждении в основании, центре и вершине микроколонки из первой области образца; спектры содержат синие и зелёные линии, интенсивность которых достигает максимума при детектировании ФЛ из вершины колонки. Следует отметить, что исследования методом ПЭМ нескольких случайно выбранных микроколонок из первой области показали наличие в них всех трёх типов КЯ (см. Рисунок 2.8 (а)).

На Рисунке 5.2 (b) приведены аналогичные спектры ФЛ, полученные в микроколонке из второй области образца при использовании как подбарьерного, так и надбарьерного возбуждения. Исследования структурных свойств методом ПЭМ показали отсутствие полярных слоёв InGaN в этой микроколонке (см. Рисунок 2.9 (а, b)). Отличительной особенностью спектров ФЛ данной микроколонки является отсутствие зелёной полосы излучения, что позволяет отнести эту полосу к излучению из полярных КЯ с концентрацией In 10–15%.

Сравнение спектров ФЛ на Рисунке 5.2 (а), полученных в вершине и основании микроколонки, позволяет отнести синюю полосу к излучению из полуполярных КЯ, поскольку её интенсивность (вместе с интенсивностью зелёной полосы) достигает максимума при детектировании из вершины колонки. Сравнение спектров на Рисунке 5.2 (b), полученных при надбарьерном возбуждении, позволяет отнести УФ полосу к излучению из неполярных КЯ, поскольку её относительный



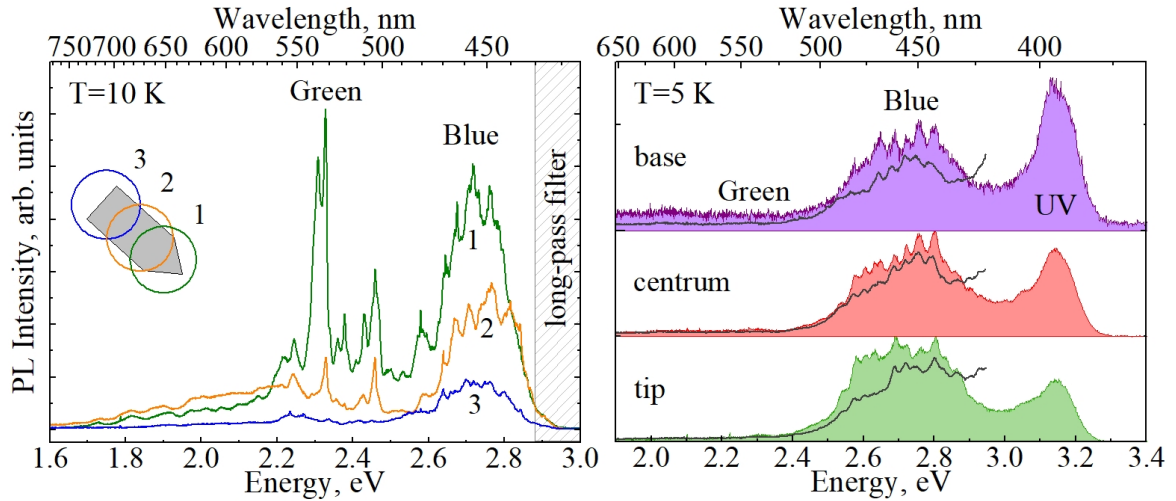


Рис. 5.2: (а) Спектры низкотемпературной ФЛ, полученные при подбарьерном возбуждении ( $\lambda_{exc} = 404$  нм) в основании, середине и вершине микроколонки, отсоединённой из массива колонок, преимущественно содержащих все три типа КЯ; (б) Нормированные спектры ФЛ, полученные в основании, середине и вершине микроколонки, не содержащей полярные слои InGaN. Закрашенные площади и линии соответствуют надбарьерному ( $\lambda_{exc} = 325$  нм) и подбарьерному ( $\lambda_{exc} = 377$  нм) возбуждению.

вклад увеличивается при перемещении точки детектирования от вершины ("tip") к основанию ("base") микроколонки.

Подводя краткий итог, сопоставление структурных и излучательных свойств микроколонок показало, что УФ, синяя и зелёная полосы ФЛ происходят из неполярных, полуполярных и полярных КЯ соответственно. Разница в спектральном положении синей и УФ полос излучения объясняется квантово-размерным эффектом Штарка, учитывая одинаковую толщину полуполярных и неполярных КЯ.

### 5.2.3 Время-разрешённая фотолюминесценция

Спектральное положение полосы ФЛ неполярных КЯ в микроколках первой серии приходится на тот же диапазон длин волн, что и излучение DAP-центров в ядре GaN. Для разделения этих спектрально перекрывающихся полос ФЛ была использована методика спектроскопии ФЛ с временным разрешением. Кривые затухания ФЛ были получены в массиве микроколонок при температуре 6 К в зависимости от длины волны детектирования. Длина волны возбуждения и период

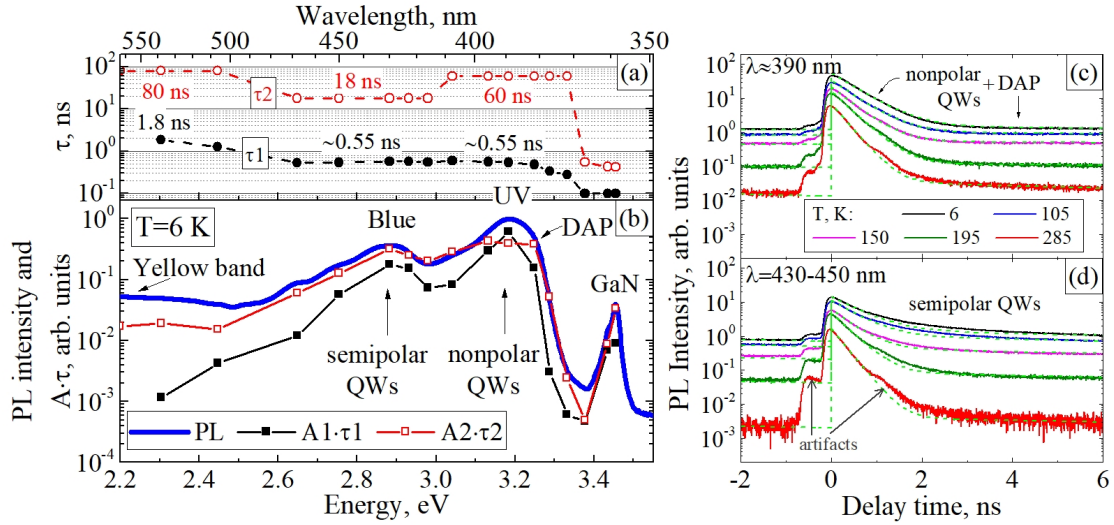


Рис. 5.3: (а) Времена затухания низкотемпературной ФЛ в зависимости от длины волны детектирования; (б) Спектр ФЛ из массива микроколонок, а также вклады быстро и медленно затухающих компонент ФЛ ( $A_1 \cdot \tau_1$  и  $A_2 \cdot \tau_2$ ) в зависимости от длины волны детектирования; (с) кривые затухания, полученные в УФ при температурах от 6 до 285 К; (д) аналогичные кривые затухания, полученные в синей полосе ФЛ. Длина волны возбуждения составляла 210 нм.

следования импульсов составляли, соответственно, 210 нм и 13.1 нс. В результате аппроксимации суммой двух убывающих экспонент ( $A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2)$ ) были получены спектральные зависимости времён затухания быстро и медленно затухающих компонент ( $\tau_1$  и  $\tau_2$ ), приведённые на Рисунке 5.3 (а), а также спектральные зависимости величин  $A_1 \cdot \tau_1$  и  $A_2 \cdot \tau_2$ , отображающих интегральные по времени вклады этих компонент, приведённые на Рисунке 5.3 (б).

В УФ полосе медленно затухающая компонента ( $\tau_2 \sim 60$  нс) относится к излучению DAP-центров в GaN, поскольку спектральная зависимость величины  $A_2 \cdot \tau_2$  в рассматриваемом диапазоне длин волн (370 – 420 нм) фактически повторяет форму спектра DAP-центров. Быстрая компонента с постоянной затухания  $\tau_1 \approx 0.55$  нс отнесена к излучению экситонов в неполярных КЯ. В синей полосе аппроксимация кривых затухания даёт значения  $\tau_1 \approx 0.55$  нс и  $\tau_2 \approx 18$  нс, причём вклады обеих компонент приблизительно повторяют спектр синей полосы (см. Рисунок 5.3 (б)), что позволяет отнести обе компоненты к излучению полуполярных КЯ. В желто-зелёной области спектра преобладает жёлтая полоса GaN

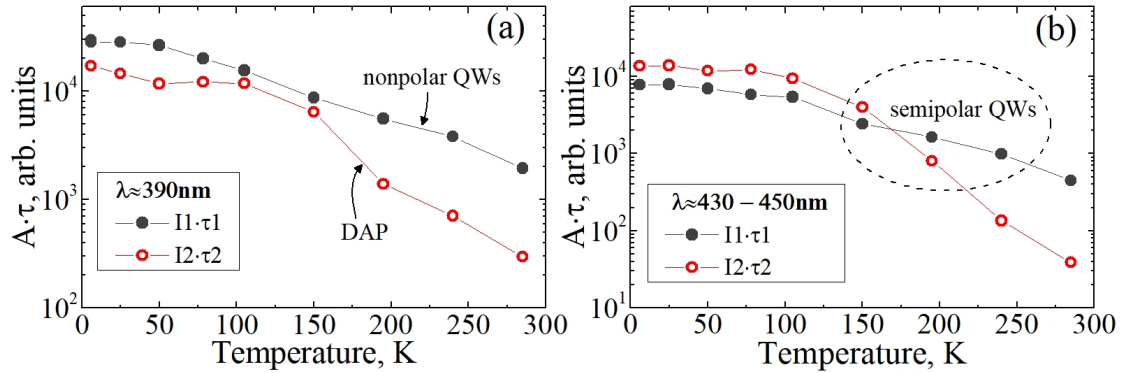


Рис. 5.4: Температурные зависимости вкладов быстрой и медленной компонент  $A_1 \cdot \tau_1$  и  $A_2 \cdot \tau_2$ , полученные в УФ (а) и синей (б) полосах ФЛ.

с характерным временем затухания  $\tau_2 \gtrsim 80$  нс.

На Рисунках 5.3 (с) и (d) приведены кривые затухания ФЛ, полученные при различных температурах в центре УФ и синей полосы; соответствующие температурные зависимости интегральных вкладов  $A_i \cdot \tau_i$  приведены на Рисунке 5.4 (а) и (б) соответственно. На длине волны около 390 нм величина  $A_1 \cdot \tau_1$ , отражающая вклад неполярных КЯ в интенсивность УФ полосы, остаётся приблизительно постоянной при увеличении температуры от 6 до 50 К и уменьшается в 15 раз при дальнейшем увеличении температуры до 285 К (см. Рисунок 5.4 (а)). Для синей полосы вклады  $A_1 \cdot \tau_1$  и  $A_2 \cdot \tau_2$  уменьшаются с температурой, соответственно, в 17 и 35 раз. Наиболее эффективное температурное гашение синей полосы ФЛ начинается при 100 К, что косвенно указывает на более глубокую локализацию экситонов в полуполярных КЯ по сравнению с неполярными.

#### 5.2.4 Локализация экситонов на флуктуациях потенциала квантовых ям InGaN/GaN различной полярности

Излучательные свойства КЯ InGaN/GaN в существенной степени определяются локализацией электронов и дырок на неоднородностях толщины и состава слоя InGaN. В частности, для планарных КЯ наличие латерально локализованных состояний может проявляться в разделении широкой полосы люминесценции на спектрально более узкие составляющие при уменьшении области детектирования

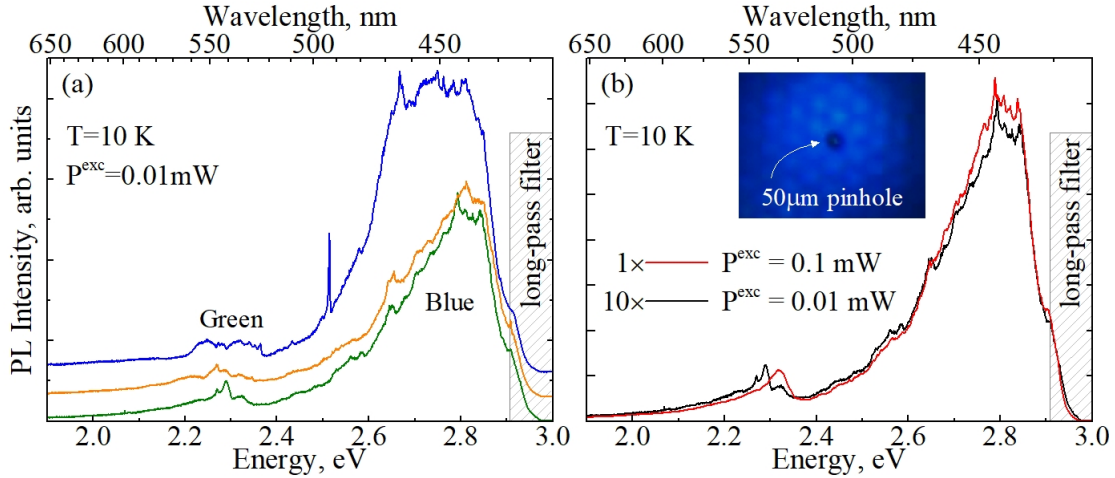


Рис. 5.5: (a) Спектры низкотемпературной микро-ФЛ, полученные в трёх микроколонок при подбарьерном возбуждении ( $\lambda_{exc} = 404$  нм) с мощностью 0.01 мВт (спектры сдвинуты по вертикали для наглядности); (b) Аналогичные спектры, полученные в одной из микроколонок при мощностях возбуждения 0.01 и 0.1 мВт. На вставке приведена фотография люминесцирующего массива.

до субмикронных размеров (см. подраздел 1.4 обзорной части работы). В исследуемых микроколонок первой серии малая площадь полярных и полуполярных КЯ обуславливает возможность наблюдения линий излучения из различных локализованных состояний.

Составной характер спектра ФЛ наблюдался как для отсоединённых микроколонок (геометрия  $\vec{k} \perp [0001]$ ), примеры спектров которых приведены на Рисунке 5.2, так и для микроколонок, стоящих в исходном массиве (геометрия  $\vec{k} \parallel [0001]$ ). Спектры ФЛ микроколонок, полученные в геометрии  $\vec{k} \parallel [0001]$  при одинаковой мощности возбуждения приведены на Рисунке 5.5 (a). На Рисунке 5.5 (b) приведено сравнение спектров ФЛ одной из микроколонок, полученных при двух мощностях возбуждения. При ближайшем рассмотрении спектров можно увидеть, что синяя и зелёная полосы составлены из более узких линий, причём форма спектра зелёной полосы существенно зависит от мощности накачки и варьируется при переходе от колонки к колонке. В спектрах ФЛ некоторых микроколонок наблюдались одна или две узкие линии с шириной на полувысоте 1–2 мэВ (см. Рисунок 5.5 (a)), которые могут быть отнесены к излучению экситонов или экситонных

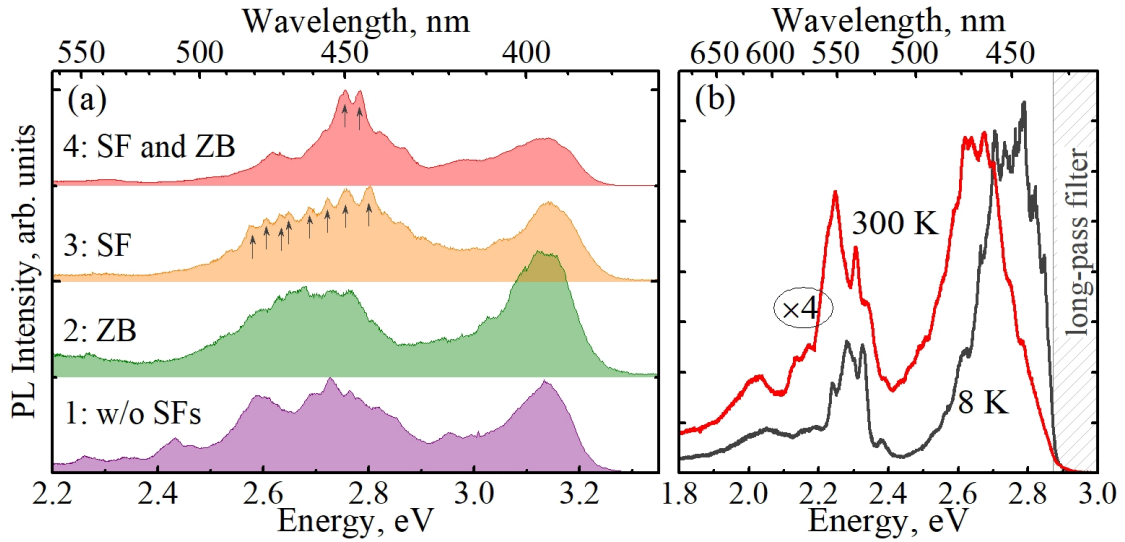


Рис. 5.6: (а) Спектры ФЛ, полученные в микроколонках с различными типами дефектов в вершине: без дефектов (спектр 1); со вставкой фазы цинковой обманки толщиной 50 нм в вершине колонки (спектр 2); с БДУ (спектр 3); с несколькими БДУ и вставкой фазы цинковой обманки толщиной 50 нм (спектр 4). Спектры микро-ФЛ были получены при надбарьерном возбуждении (325 нм) с мощностью около 100 мкВт. (б) Спектры ФЛ, полученные в микроколонке при температурах 8 и 300 К ( $\lambda_{exc} = 377$  нм). Оси микроколонки располагались перпендикулярно направлению детектирования.

комплексов, локализованных в спонтанно сформировавшихся квантовых точках. Однако большинство обнаруженных линий имеет другую природу, поскольку их спектральная ширина составляет не менее 10 мэВ.

В полуполярных КЯ, отвечающих за возникновение синей полосы ФЛ, центрами локализации носителей могут быть как флуктуации толщины и состава слоёв InGaN, так и пересечения ям базальными дефектами упаковки (БДУ). В пользу последнего предположения свидетельствуют спектры ФЛ, приведённые на Рисунке 5.6 (а), которые были получены в микроколонках с различными структурными дефектами, обнаруженными в верхней части колонки методом ПЭМ. На спектрах 3 и 4, полученных в микроколонках с БДУ, видны отчётливые линии с шириной на полувысоте около 30–40 мэВ, тогда как в двух микроколонках, не содержащих БДУ, подобные линии отсутствуют либо менее ярко выражены (спектры 1 и 2). На Рисунке 5.6 (б) приведены спектры ФЛ, полученные в отсоединённой микроколонке при температурах 8 и 300 К; при комнатной температуре составной характер

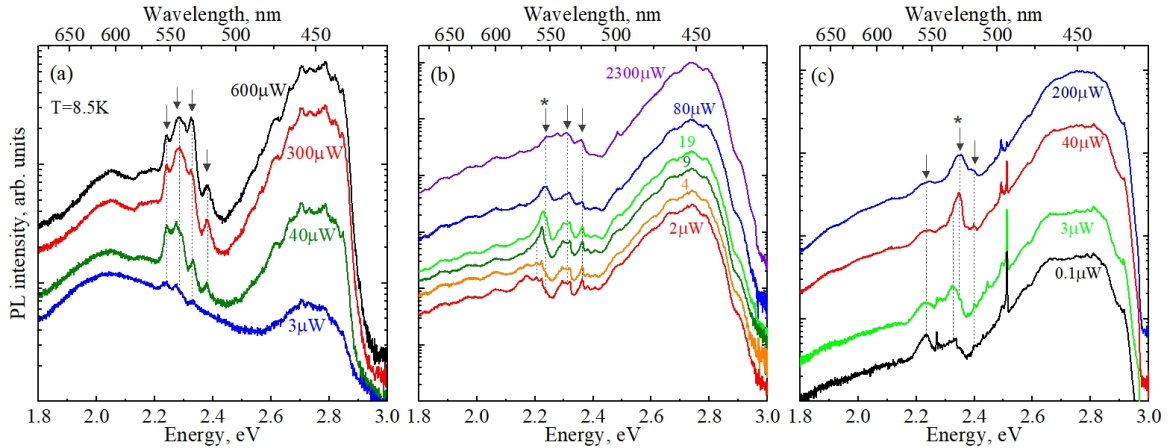


Рис. 5.7: (а) Спектры ФЛ, полученные горизонтально расположенной микроколонке в зависимости от мощности возбуждения; (б) аналогичная зависимость, полученная в другой горизонтально расположенной микроколонке; (с) аналогичная зависимость, полученная в вертикально расположенной микроколонки в массиве. Длина волны возбуждения составляет 377 нм, размер пятна возбуждения — порядка 3 мкм.

спектра сохраняется, что указывает на достаточно большую энергию активации носителей, составляющую более 26 мэВ. Составной характер спектра не наблюдается для УФ полосы, что может быть связано как с большей однородностью локализирующего потенциала неполярных КЯ, так и с их относительно большой суммарной площадью ям ( $\sim 7.5 \text{ мкм}^2$ ), приводящей к усреднению спектра по множеству центров локализации.

На Рисунке 5.7 (а – с) приведены примеры мощностных зависимостей спектров низкотемпературной ФЛ, полученные в одиночных микроколонках. Спектральное положение большинства линий, отмеченных стрелками, практически не изменяется при увеличении мощности возбуждения  $P_{exc}$ , однако их средневзвешенная энергия увеличивается за счёт перераспределения интенсивностей; дальнейшее увеличение  $P_{exc}$  в некоторых случаях приводит к объединению линий в одну полосу (Рисунок 5.7 (б)). Наблюдаемое увеличение относительного вклада высокоэнергетических линий ФЛ объясняется насыщением населённости низкоэнергетических состояний и последовательным заполнением носителями высокоэнергетических состояний при увеличении мощности возбуждения. Неизменность положения боль-

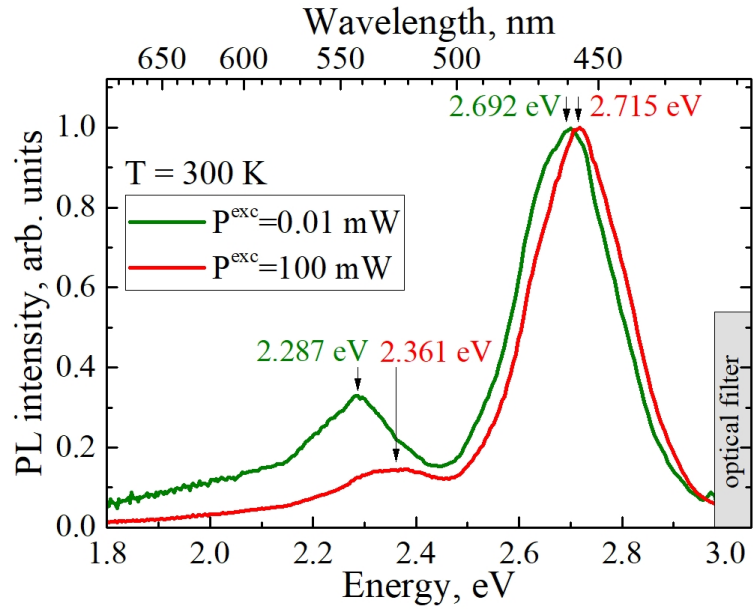


Рис. 5.8: Спектры ФЛ, полученные в массиве микроколонок при комнатной температуре и мощности возбуждения 0.01 и 100 мВт. Длина волны возбуждения составляла 404 нм. Спектры нормированы на максимум.

шинства линий свидетельствует о том, что экранировка встроенного электрического поля не является основной причиной высокоэнергетичного сдвига полосы ФЛ при повышении мощности возбуждения. Тем не менее, эффект экранировки встроенного электрического поля не может быть исключён полностью, поскольку небольшой высокоэнергетичный сдвиг при увеличении мощности накачки наблюдался для некоторых линий, отмеченных звёздочкой на Рисунках 5.7 (b) и (c).

Измерения мощностной зависимости спектров ФЛ в массиве микроколонок при комнатной температуре показали, что при увеличении мощности накачки на 4 порядка средневзвешенная энергия синей и зелёной полос ФЛ увеличивается на 23 и 74 мэВ соответственно. Наблюдаемое насыщение интенсивности и высокоэнергетичный сдвиг зелёной полосы при увеличении мощности накачки объясняются насыщением населённости наиболее глубоко локализованных состояний в полярных слоях InGaN.

### 5.3 Интерпретация спектров излучения микроколонок на основе анализа кривых затухания и мощностных зависимостей спектра фотолюминесценции

Различия в кинетике ФЛ неполярных, полуполярных и полярных КЯ могут быть использованы для интерпретации спектров излучения микроколонок с КЯ InGaN/GaN типа ядро-оболочка. С этой целью были проведены измерения кривых затухания и мощностных зависимостей ФЛ в трёх образцах второй серии – А1, В1 и С1, включающих КЯ InGaN/GaN с различным номинальным содержанием индия 12, 19 и 26% соответственно.

Микроколонок содержат 3 КЯ InGaN/GaN номинальной толщиной 3-3.5 нм, разделённые барьерами GaN толщиной 16 нм. Номинальная толщина внешнего слоя GaN в микроколонках также составляет 16 нм, поэтому площадь КЯ может быть оценена по площади граней микроколонок. Приведённое на Рисунке 2.11 изображение СЭМ типичной микроколонок позволяет предположить, что неполярные и полуполярные КЯ в исследуемых микроколонках являются сопоставимыми по площади (5–6 мкм<sup>2</sup>), тогда как площадь полярных КЯ пренебрежимо мала.

На Рисунке 5.9 приведены мощностные зависимости спектров микро-ФЛ, полученные при комнатной температуре в одиночных микроколонках образцов А1, В1 и С1 при надбарьерном возбуждении. При наименьшей мощности накачки (0.7 мкВт) спектры содержат полосу ФЛ, относимую к межзонным переходам в GaN, полосу №1 ("peak1") и жёлтую полосу GaN. Максимум полосы №1 для микроколонок А1, В1 и С1 приходится на длину волны 390, 425 и 490 нм соответственно. Увеличение мощности накачки приводит к возникновению полосы №2 ("peak2") на длине волны 470 (А1), 485 (В1) и 540 нм (С1). Длинноволновый сдвиг полос №1 и №2, происходящий по мере увеличения содержания индия в КЯ образцов А1 – С1, позволяет однозначно отнести эти полосы к излучению КЯ. Спектры полос №1



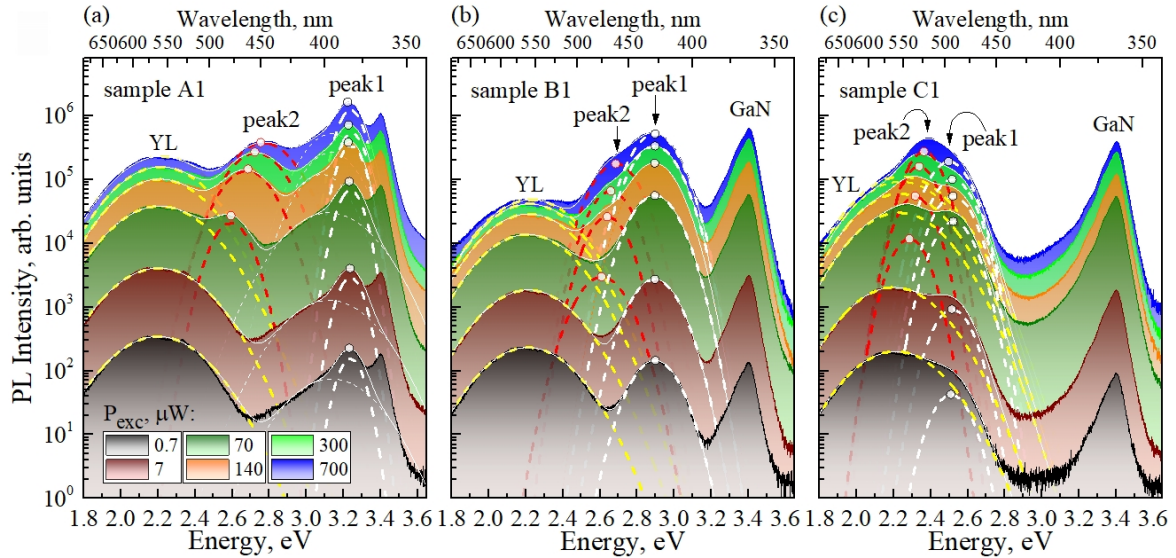


Рис. 5.9: Зависимости спектра микро-ФЛ микроколонок А1 (а), В1 (b) и С1 (c) от мощности оптической накачки с длиной волны 325 нм, полученные при комнатной температуре.

и №2, а также жёлтой полосы GaN были аппроксимированы функциями Гаусса. Результаты аппроксимации показаны на Рисунке 5.9 штриховыми линиями.

На Рисунке 5.10 приведены полученные в результате аппроксимации интегральные интенсивности (а–с) и энергии максимума (d–f) полос ФЛ в зависимости от мощности возбуждения для образцов А1–С1 соответственно. При увеличении мощности  $P_{exc}$  от 70 до 700 мкВт полоса №2 демонстрирует сдвиг вверх по энергии на 173, 75 и 79 мэВ для образцов А1, В1 и С1 соответственно (см. Рисунок 5.10 (d, e, f)). Подобный высокоэнергетичный сдвиг полосы ФЛ характерен для полярных и полуполярных КЯ и объясняется насыщением населённости экситонных состояний, локализованных на флуктуациях состава/толщины КЯ, а также экранировкой встроенного электрического поля в КЯ, что также наблюдалось для случая микроколонок первой серии (см. подраздел 5.2.4). Спектральное положение полосы №1 практически не зависит от мощности накачки  $P_{exc}$ , что указывает на отсутствие вышеописанных эффектов для КЯ, отвечающих за возникновение этой полосы. Учитывая, что полярные КЯ в данных микроколонках обладают малой площадью и не дают существенный вклад в ФЛ, зависимость спектрально-

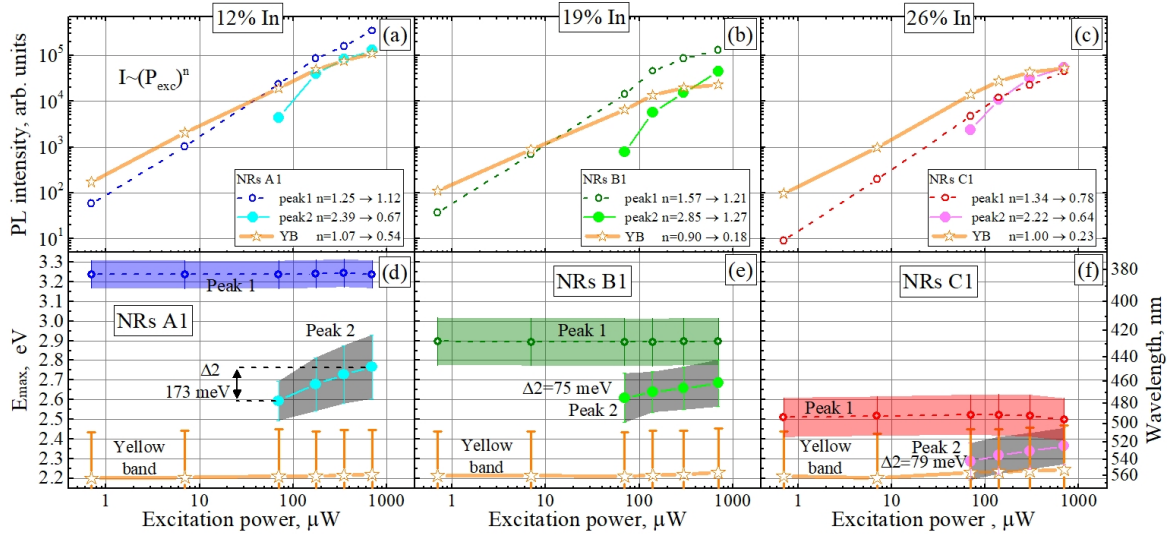


Рис. 5.10: Зависимости интегральной интенсивности (а, б, с) и спектрального положения (д, е, ф) пика 1, пика 2 и жёлтой полосы GaN ФЛ микроколонок А1 (а, д), В1 (б, е) и С1 (с, ф) от мощности накачки, полученные при комнатной температуре и длине волны возбуждения 325 нм. Планки погрешностей отображают ширину полос ФЛ на полувысоте.

го положения от мощности накачки позволяет отнести полосу №1 и полосу №2 к излучению неполярных и полуполярных КЯ соответственно. Постоянство энергетического положения полосы неполярных ям свидетельствует о слабом влиянии встроенного электрического поля в р-і-п структурах. В противном случае его экранировка носителями заряда при увеличении мощности накачки приводила бы к сдвигу этой полосы.

На Рисунке 5.11 (а) и (б) показаны спектры ФЛ, полученные при температурах 10, 115 и 295 К в массивах микроколонок В1 и С1 соответственно. При надбарьерной накачке (сплошные линии) заметный вклад в излучение вносит полоса DAP-центров и жёлтая полоса GaN. При подбарьерной накачке (штриховые линии) вклад жёлтой полосы GaN практически исчезает, при этом в спектре ФЛ микроколонок В1 преобладает полоса №2 ( $\lambda^{max} = 475$  нм), а в спектре микроколонок С1 — полоса №1 ( $\lambda^{max} = 500$  нм).

На Рисунках 5.11 (с) и (д) приведены кривые затухания ФЛ на длине волны максимума полосы №2 (образца В1) и полосы №1 (образца С1) соответственно,

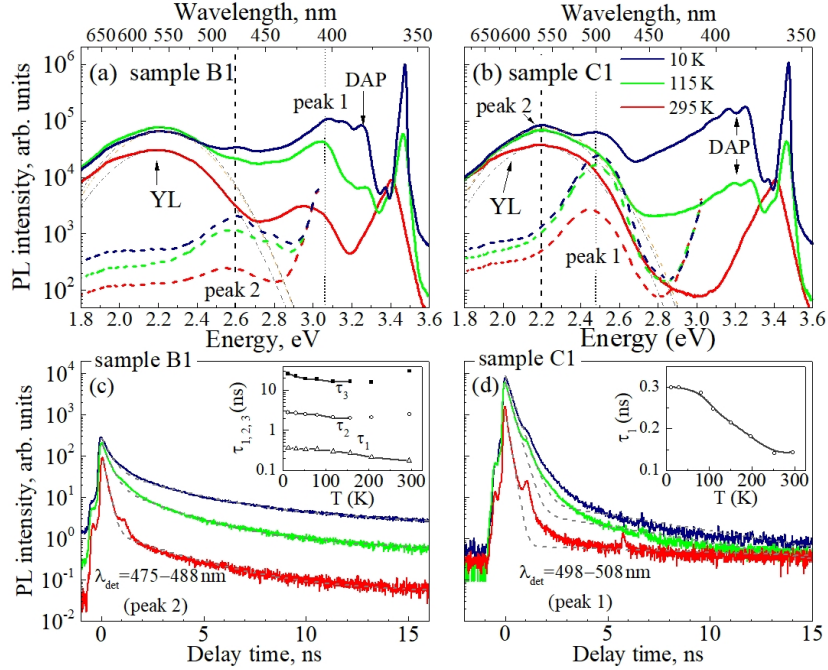


Рис. 5.11: (a, b) Спектры ФЛ, полученные в массивах микроколонок В1 и С1 при температурах 10, 115 и 295 К. Сплошными и штриховыми линиями показаны спектры, полученные при надбарьерном ( $\lambda_{exc}=325$  нм,  $P_{exc}=5$  мВт) и подбарьерном ( $\lambda_{exc}=405$  нм,  $P_{exc}=0.4$  мВт) возбуждении соответственно. Штрих-пунктирными линиями показаны функции Гаусса, моделирующие жёлтую дефектную полосу. (c, d) Кривые затухания ФЛ, полученные в максимуме полос №2 и №1 в образцах В1 и С1 соответственно. Длина волны возбуждения и частота следования импульсов составляли 405 нм и 30 МГц соответственно. Штриховые линии на кривых затухания (c, d) являются подгоночным функциями. На вставках к (c) и (d) приведены температурные зависимости констант затухания.

полученные при использовании подбарьерной накачки. Зависимость констант затухания от температуры показана на вставках к Рисункам 5.11 (c) и (d). При низких температурах затухание интенсивности ФЛ в полосе №2 описывается суммой трёх компонент с константами затухания  $\tau_1=0.36$ ,  $\tau_2=3$  и  $\tau_3=25$  нс, затухание полосы №1 – суммой компонент с константами затухания  $\tau_1=0.3$  и  $\tau_2=25$  нс.

Измерение низкотемпературной время-разрешённой ФЛ в зависимости от длины волны детектирования позволяет разделить вклады жёлтой полосы GaN и КЯ различной полярности. Спектральные зависимости кривых затухания, полученные в образцах В1 и С1, приведены в верхней части Рисунка 5.12. Кривые затухания были аппроксимированы суммой двух либо трёх затухающих экспо-

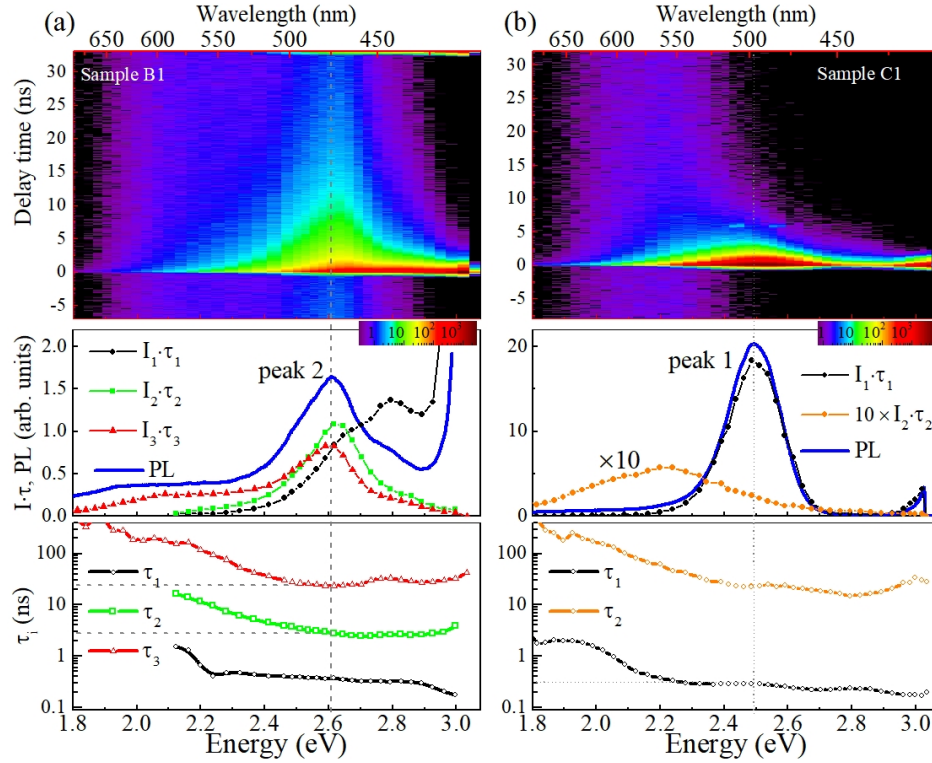


Рис. 5.12: В верхней части показаны зависимости интенсивности ФЛ от энергии детектирования и времени задержки (интенсивность в логарифмическом масштабе показана цветом), измеренные в массивах микроколонок В1 (а) и С1 (б) при  $T=15$  К. В нижней части показаны спектральные зависимости постоянных затухания ФЛ  $\tau_i$ , полученные путём подгонки кривых затухания ФЛ. Соответствующие спектры ФЛ и спектральные зависимости величины  $A_i \cdot \tau_i$  показаны в средней части.

нент  $A_i \cdot \exp(-t/\tau_i)$ . Спектры величин  $A_i \cdot \tau_i$  и констант затухания  $\tau_i$  приведены в средней и нижней части Рисунка 5.12 соответственно. Из сравнения спектров величин  $A_i \cdot \tau_i$  со спектром ФЛ образца В1 (средняя часть Рисунка 5.12 (а)) следует, что полоса №2 преимущественно образована вкладами компонент  $A_2 \cdot \tau_2$  и  $A_3 \cdot \tau_3$  с временами затухания 3 и 25 нс соответственно, тогда как быстрая компонента  $A_1 \cdot \tau_1$  предположительно относится к низкоэнергетичной части полосы №1. Как было показано в подразделе 5.2.1, кинетика затухания ФЛ, описываемая суммой нескольких компонент с временами затухания от 0.5 до  $\sim 20$  нс, является характерной для полуполярных КЯ. Аналогичные спектры  $A_i \cdot \tau_i$ , полученные в образце С1 (см. Рисунок 5.12 (б)), позволяют заключить, что полоса №1 образована компонентой  $A_1 \cdot \tau_1$  ( $\tau_1 \approx 0.3$  нс), тогда как медленно затухающая компонента  $A_2 \cdot \tau_2$

относится к жёлтой полосе GaN. Таким образом, измерения время-разрешённой низкотемпературной ФЛ позволяют отнести полосы №1 и №2 к излучению неполярных и полуполярных КЯ соответственно, что подкрепляет выводы, сделанные на основе результатов измерения мощностных зависимостей спектров ФЛ при комнатной температуре.

## 5.4 Краткие итоги

- Исследованы излучательные свойства микроколонок типа ядро-оболочка с КЯ InGaN/GaN, определены вклады неполярных, полуполярных и полярных КЯ в спектр ФЛ.
- Обнаружены линии ФЛ с шириной на полувысоте 10–40 мэВ, свидетельствующие о локализации носителей заряда на флуктуациях потенциала полуполярных КЯ, а также о квази-нульмерном характере локализации в полярных слоях InGaN в вершине микроколонок. Высокоэнергетичный сдвиг полосы ФЛ полярных слоёв InGaN, обнаруженный при увеличении мощности возбуждения, определяется в первую очередь процессом насыщения локализованных состояний.
- Показана возможность интерпретации спектра ФЛ микроколонок типа ядро-оболочка с КЯ InGaN/GaN путём анализа кривых затухания и мощностных зависимостей спектров ФЛ. Для неполярных КЯ кривые затухания ФЛ описываются одной убывающей экспонентой с временем затухания порядка 0.5 нс, для полуполярных КЯ — суммой нескольких убывающих экспонент с характерными временами от единиц до десятков наносекунд. Спектр ФЛ полуполярных и полярных КЯ демонстрирует высокоэнергетичный сдвиг при увеличении мощности возбуждения, который отсутствует для излучения неполярных КЯ.

# Заключение

В ходе диссертационной работы были получены следующие результаты:

- Для квантовых ям GaN/AlN толщиной 1 – 3 нм, 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  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ , оптимизированных для получения наибольшей эффективности фотолюминесценции в диапазоне длин волн 260 – 330 нм. Для оптимизированной квантовой ямы 1.4 нм- $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{N}/\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}$  показан экситонный характер фотолюминесценции в диапазоне температур вплоть до 300 К.
- Идентифицированы полосы излучения неполярных, полуполярных и полярных квантовых ям  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ , 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  $0.1 - 10 \text{ кВт/см}^2$  положение полосы ФЛ неполярных КЯ остаётся неизменным, тогда как полоса излучения полуполярных КЯ демонстрирует высокоэнергетичный сдвиг на величину до 170 мэВ.



Основные результаты диссертационной работы изложены в публикациях:

- [A1] A.A. Toropov, E.A. Shevchenko, T.V. Shubina, V.N. Jmerik, D.V. Nechaev, E.A. Evropeitsev, V. Kh. Kaibyshev, G. Pozina, S. Rouvimov, S.V. Ivanov. AlGa<sub>N</sub> 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 InGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> 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 InGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> 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 InGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> 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 Ga<sub>N</sub>/Al<sub>N</sub> nanostructures with atomically thin Ga<sub>N</sub> 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] Е.А. Европейцев, Ю.М. Серов, Д.В. Нечаев, В.Н. Жмерик, Т.В. Шубина, А.А. Торопов. 2D экситоны в множественных однонослойных 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).

Автор выражает благодарность своему научному руководителю А.А. Торопову и научному консультанту Т.В. Шубиной за актуальные поставленные задачи, предоставленные широкие возможности для их выполнения, ценные советы, способствовавшие лучшему проведению экспериментов, плодотворные научные обсуждения и всестороннюю поддержку в ходе работы над диссертацией. Также автор признателен В.Х. Кайбышеву за помощь с настройкой лазерной системы и Ю.М. Серову за улучшения в установке микро-ФЛ.

Отдельная благодарность выражается В.Н. Жмерику и Д.В. Нечаеву за эпитаксиальный рост большей части исследуемых структур, В.Ю. Давыдову и А.Н. Смирнову – за параллельные измерения части образцов методом спектроскопии микро-ФЛ. Также хотелось бы выразить признательность М.М. Кулагиной, Д.С. Березиной, Ю.А. Гусевой, Ю.М. Задиранову и С.И. Трошкову за постростовую обработку структур и исследование полученных нанокколонок с использованием метода сканирующей электронной микроскопии.

# Литература

- [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] Unique optical properties of AlGa<sub>N</sub> alloys and related ultraviolet emitters / K. B. Nam, J. Li, M. L. Nakarmi et al. // *Applied Physics Letters*. — 2004. — Vol. 84, no. 25. — Pp. 5264–5266.
- [10] Experimental energy difference between heavy- or light-hole valence band and crystal-field split-off-hole valence band in Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N / H. Kawanishi, E. Niikura, M. Yamamoto, S. Takeda // *Applied Physics Letters*. — 2006. — Vol. 89, no. 25. — P. 251107.
- [11] *Chuang S. L.* Physics of photonic devices / edited by G. Boreman. Wiley Series in Pure and Applied Optics. — 2nd edition. — Hoboken, NJ: Wiley-Blackwell, 2008.
- [12] Strain dependence on polarization properties of AlGa<sub>N</sub> and AlGa<sub>N</sub>-based ultraviolet lasers grown on AlN substrates / Z. Bryan, I. Bryan, S. Mita et al. // *Applied Physics Letters*. — 2015. — Vol. 106, no. 23. — P. 232101.
- [13] *Netzel C., Knauer A., Weyers M.* Impact of light polarization on photoluminescence intensity and quantum efficiency in AlGa<sub>N</sub> and AlInGa<sub>N</sub> layers // *Applied Physics Letters*. — 2012. — Vol. 101, no. 24.
- [14] Effect of strain and barrier composition on the polarization of light emission from AlGa<sub>N</sub>/AlN quantum wells / J. E. Northrup, C. L. Chua, Z. Yang et al. // *Applied Physics Letters*. — 2012. — Vol. 100, no. 2. — P. 021101.
- [15] *Kawanishi H., Senuma M., Nukui T.* Anisotropic polarization characteristics of lasing and spontaneous surface and edge emissions from deep-ultraviolet ( $\lambda \approx 240\text{nm}$ ) AlGa<sub>N</sub> multiple-quantum-well lasers // *Applied Physics Letters*. — 2006. — Vol. 89, no. 4. — P. 041126.
- [16] Extremely weak surface emission from (0001) c-plane AlGa<sub>N</sub> multiple quantum well structure in deep-ultraviolet spectral region / H. Kawanishi, M. Senuma, M. Yamamoto et al. // *Applied Physics Letters*. — 2006. — Vol. 89, no. 8. — P. 081121.

- [17] *Ivchenko E. L., Pikus G.* Superlattices and other heterostructures. Springer Series in Solid-State Sciences. — 2nd edition. — Berlin, Germany: Springer, 1997.
- [18] Determination of the spin-exchange interaction constant in wurtzite GaN / M. Julier, J. Campo, B. Gil et al. // *Physical Review B*. — 1998. — Vol. 57, no. 12. — Pp. R6791–R6794.
- [19] Exchange effects on excitons in quantum wells / Y. Chen, B. Gil, P. Lefebvre, H. Mathieu // *Physical Review B*. — 1988. — Vol. 37, no. 11. — Pp. 6429–6432.
- [20] *Snoke D. W.* Solid State Physics. — Cambridge University Press, 2020.
- [21] *Ivchenko E. L.* Optical spectroscopy of semiconductor nanostructures. — Oxford, England: Alpha Science International, 2005. — P. 427.
- [22] Band-edge exciton in quantum dots of semiconductors with a degenerate valence band: Dark and bright exciton states / A. L. Efros, M. Rosen, M. Kuno et al. // *Physical Review B*. — 1996. — Vol. 54, no. 7. — Pp. 4843–4856.
- [23] *Hoffmann A., Eckey L.* Excitonic fine structure and high density effects in GaN // *Materials Science Forum*. — 1998. — Vol. 264. — Pp. 1259–1264.
- [24] Free excitons in wurtzite GaN / A. V. Rodina, M. Dietrich, A. Göldner et al. // *Physical Review B*. — 2001. — Vol. 64, no. 11.
- [25] Spin-exchange splitting of excitons in GaN / P. P. Paskov, T. Paskova, P. O. Holtz, B. Monemar // *Physical Review B*. — 2001. — Vol. 64, no. 11.
- [26] Symmetry of excitons in GaN / R. Stepniewski, M. Potemski, A. Wysmołek et al. // *Physical Review B*. — 1999. — Vol. 60, no. 7. — Pp. 4438–4441.
- [27] *Park S.-H., Kim J.-J., Kim H.-M.* Exciton binding energy in wurtzite InGaN/GaN quantum wells // *J. Korean Phys. Soc.* — 2004. — Vol. 45, no. 2. — Pp. 582–585.

- [28] Exchange interaction of excitons in GaAs heterostructures / E. Blackwood, M. J. Snelling, R. T. Harley et al. // *Physical Review B*. — 1994. — Vol. 50, no. 19. — Pp. 14246–14254.
- [29] Linewidth dependence of radiative exciton lifetimes in quantum wells / J. Feldmann, G. Peter, E. O. Göbel et al. // *Physical Review Letters*. — 1987. — Vol. 59, no. 20. — Pp. 2337–2340.
- [30] *Citrin D. S.* Radiative lifetimes of excitons in quantum wells: Localization and phase-coherence effects // *Physical Review B*. — 1993. — Vol. 47, no. 7. — Pp. 3832–3841.
- [31] *Gotoh H., Ando H., Takagahara T.* Radiative recombination lifetime of excitons in thin quantum boxes // *Journal of Applied Physics*. — 1997. — Vol. 81, no. 4. — Pp. 1785–1789.
- [32] Experimental evidence for dark excitons in monolayer WSe<sub>2</sub> / X.-X. Zhang, Y. You, S. Y. F. Zhao, T. F. Heinz // *Physical Review Letters*. — 2015. — Vol. 115, no. 25.
- [33] Low-temperature photocarrier dynamics in monolayer MoS<sub>2</sub> / T. Korn, S. Heydrich, M. Hirmer et al. // *Applied Physics Letters*. — 2011. — Vol. 99, no. 10. — P. 102109.
- [34] Multiple temperature regimes of radiative decay in CdSe nanocrystal quantum dots: Intrinsic limits to the dark-exciton lifetime / S. A. Crooker, T. Barrick, J. A. Hollingsworth, V. I. Klimov // *Applied Physics Letters*. — 2003. — Vol. 82, no. 17. — Pp. 2793–2795.
- [35] *d. M. Donegá C., Bode M., Meijerink A.* Size- and temperature-dependence of exciton lifetimes in CdSe quantum dots // *Physical Review B*. — 2006. — Vol. 74, no. 8.

- [36] Spin dynamics of negatively charged excitons in CdSe/CdS colloidal nanocrystals / F. Liu, L. Biadala, A. V. Rodina et al. // *Physical Review B*. — 2013. — Vol. 88, no. 3.
- [37] Addressing the exciton fine structure in colloidal nanocrystals: the case of CdSe nanoplatelets / E. V. Shornikova, L. Biadala, D. R. Yakovlev et al. // *Nanoscale*. — 2018. — Vol. 10, no. 2. — Pp. 646–656.
- [38] Theory and ab initio calculation of radiative lifetime of excitons in semiconducting carbon nanotubes / C. D. Spataru, S. Ismail-Beigi, R. B. Capaz, S. G. Louie // *Phys. Rev. Lett.* — 2005. — Vol. 95. — P. 247402.
- [39] *Palummo M., Bernardi M., Grossman J. C.* Exciton radiative lifetimes in two-dimensional transition metal dichalcogenides // *Nano Letters*. — 2015. — Vol. 15, no. 5. — Pp. 2794–2800.
- [40] Temperature dependence of the radiative lifetime in GaN / O. Brandt, J. Ringling, K. H. Ploog et al. // *Physical Review B*. — 1998. — Vol. 58, no. 24. — Pp. R15977–R15980.
- [41] Origin of defect-insensitive emission probability in In-containing (Al, In, Ga)N alloy semiconductors / S. F. Chichibu, A. Uedono, T. Onuma et al. // *Nature Materials*. — 2006. — Vol. 5, no. 10. — Pp. 810–816.
- [42] “Blue” temperature-induced shift and band-tail emission in InGaN-based light sources / P. G. Eliseev, P. Perlin, J. Lee, M. Osiński // *Applied Physics Letters*. — 1997. — Vol. 71, no. 5. — Pp. 569–571.
- [43] Influence of excitation power and temperature on photoluminescence in InGaN/GaN multiple quantum wells / H. Wang, Z. Ji, S. Qu et al. // *Optics Express*. — 2012. — Vol. 20, no. 4. — P. 3932.
- [44] Two distinct carrier localization in green light-emitting diodes with InGaN/GaN multiple quantum wells / Z. Li, J. Kang, B. W. Wang et al. // *Journal of Applied Physics*. — 2014. — Vol. 115, no. 8.



- [45] The nature of carrier localisation in polar and nonpolar InGaN/GaN quantum wells / P. Dawson, S. Schulz, R. A. Oliver et al. // *Journal of Applied Physics*. — 2016. — Vol. 119, no. 18.
- [46] O'Donnell K. P., Martin R. W., Middleton P. G. Origin of luminescence from InGaN diodes // *Physical Review Letters*. — 1999. — Vol. 82, no. 1. — Pp. 237–240.
- [47] Role of self-formed InGaN quantum dots for exciton localization in the purple laser diode emitting at 420 nm / Y. Narukawa, Y. Kawakami, M. Funato et al. // *Applied Physics Letters*. — 1997. — Vol. 70, no. 8. — Pp. 981–983.
- [48] Electron-beam-induced strain within InGaN quantum wells: False indium “cluster” detection in the transmission electron microscope / T. M. Smeeton, M. J. Kappers, J. S. Barnard et al. // *Applied Physics Letters*. — 2003. — Vol. 83, no. 26. — Pp. 5419–5421.
- [49] Three-dimensional atom probe analysis of green- and blue-emitting  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  multiple quantum well structures / M. J. Galtrey, R. A. Oliver, M. J. Kappers et al. // *Journal of Applied Physics*. — 2008. — Vol. 104, no. 1.
- [50] Alloy effects in  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$  heterostructures / D.-P. Nguyen, N. Regnault, R. Ferreira, G. Bastard // *Solid State Communications*. — 2004. — Vol. 130, no. 11. — Pp. 751–754.
- [51] Carrier localization mechanisms in  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  quantum wells / D. Watson-Parris, M. J. Godfrey, P. Dawson et al. // *Physical Review B*. — 2011. — Vol. 83, no. 11.
- [52] Atomistic analysis of the impact of alloy and well-width fluctuations on the electronic and optical properties of InGaN/GaN quantum wells / S. Schulz, M. A. Caro, C. Coughlan, E. P. O'Reilly // *Physical Review B*. — 2015. — Vol. 91, no. 3.

- [53] Internal quantum efficiency of III-nitride quantum dot superlattices grown by plasma-assisted molecular-beam epitaxy / Ž. Gačević, A. Das, J. Teubert et al. // *Journal of Applied Physics*. — 2011. — Vol. 109, no. 10. — P. 103501.
- [54] Chichibu S., Wada K., Nakamura S. Spatially resolved cathodoluminescence spectra of InGaN quantum wells // *Applied Physics Letters*. — 1997. — Vol. 71, no. 16. — Pp. 2346–2348.
- [55] Spatial and temporal luminescence dynamics in an  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  single quantum well probed by near-field optical microscopy / A. Kaneta, K. Okamoto, Y. Kawakami et al. // *Applied Physics Letters*. — 2002. — Vol. 81, no. 23. — Pp. 4353–4355.
- [56] Narrow photoluminescence peaks from localized states in InGaN quantum dot structures / O. Moriwaki, T. Someya, K. Tachibana et al. // *Applied Physics Letters*. — 2000. — Vol. 76, no. 17. — Pp. 2361–2363.
- [57] Time-resolved dynamics in single InGaN quantum dots / J. W. Robinson, J. H. Rice, A. Jarjour et al. // *Applied Physics Letters*. — 2003. — Vol. 83, no. 13. — Pp. 2674–2676.
- [58] Optical properties of InGaN quantum dots / M. Dworzak, T. Bartel, M. Straßburg et al. // *Superlattices and Microstructures*. — 2004. — Vol. 36, no. 4-6. — Pp. 763–772.
- [59] Probing individual localization centers in an InGaN/GaN quantum well / H. Schömig, S. Halm, A. Forchel et al. // *Physical Review Letters*. — 2004. — Vol. 92, no. 10.
- [60] Yu H. Dynamics of localized excitons in InGaN/GaN quantum wells // *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*. — 1998. — Vol. 16, no. 4. — P. 2215.

- [61] Blue-to-green single photons from InGaN/GaN dot-in-a-nanowire ordered arrays / E. Chernysheva, Ž. Gačević, N. Garcia-Lepetit et al. // *EPL (Europhysics Letters)*. — 2015. — Vol. 111, no. 2. — P. 24001.
- [62] Photoluminescence of single GaN/InGaN nanorod light emitting diode fabricated on a wafer scale / C. C. S. Chan, Y. Zhuang, B. P. L. Reid et al. // *Japanese Journal of Applied Physics*. — 2013. — Vol. 52, no. 8S. — P. 08JE20.
- [63] Optical studies of the surface effects from the luminescence of single GaN/InGaN nanorod light emitting diodes fabricated on a wafer scale / C. C. S. Chan, B. P. L. Reid, R. A. Taylor et al. // *Applied Physics Letters*. — 2013. — Vol. 102, no. 11.
- [64] *Reshchikov M. A., Morkoç H.* Luminescence properties of defects in GaN // *Journal of Applied Physics*. — 2005. — Vol. 97, no. 6. — P. 061301.
- [65] *Oates C. W., Young M.* Microscope objectives, cover slips, and spherical aberration // *Applied Optics*. — 1987. — Vol. 26, no. 11. — P. 2043.
- [66] *Bir G. L., Pikus G. E.* Symmetry and strain-induced effects in semiconductors. — Halsted Press, 1974.
- [67] *Vurgaftman I., Meyer J. R.* Band parameters for nitrogen-containing semiconductors // *Journal of Applied Physics*. — 2003. — Vol. 94, no. 6. — Pp. 3675–3696.
- [68] All deformation potentials in GaN determined by reflectance spectroscopy under uniaxial stress: Definite breakdown of the quasicubic approximation / R. Ishii, A. Kaneta, M. Funato et al. // *Physical Review B*. — 2010. — Vol. 81, no. 15.
- [69] Complete set of deformation potentials for AlN determined by reflectance spectroscopy under uniaxial stress / R. Ishii, A. Kaneta, M. Funato, Y. Kawakami // *Physical Review B*. — 2013. — Vol. 87, no. 23.
- [70] *Shinozuka Y., Matsuura M.* Wannier exciton in quantum wells // *Physical Review B*. — 1983. — Vol. 28, no. 8. — Pp. 4878–4881.

- [71] Suppression of the quantum-confined Stark effect in  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$  corrugated quantum wells / A. A. Toropov, E. A. Shevchenko, T. V. Shubina et al. // *Journal of Applied Physics*. — 2013. — Vol. 114, no. 12. — P. 124306.
- [72] *Chuang S. L., Chang C. S.* k-p method for strained wurtzite semiconductors // *Physical Review B*. — 1996. — Vol. 54, no. 4. — Pp. 2491–2504.
- [73] Valence subband coupling effect on polarization of spontaneous emissions from Al-rich AlGa<sub>N</sub>/AlN quantum wells / H. Lu, T. Yu, G. Yuan et al. // *Optics Express*. — 2012. — Vol. 20, no. 25. — P. 27384.
- [74] III-Nitride Ultraviolet Emitters / Ed. by M. Kneissl, J. Rass. — Springer International Publishing, 2016.
- [75] *Xu Z., Sadler B.* Ultraviolet communications: Potential and state-of-the-art // *IEEE Communications Magazine*. — 2008. — Vol. 46, no. 5. — Pp. 67–73.
- [76] Application of GaN-based ultraviolet-c light emitting diodes – UV LEDs – for water disinfection / M. Würtele, T. Kolbe, M. Lipsz et al. // *Water Research*. — 2011. — Vol. 45, no. 3. — Pp. 1481–1489.
- [77] Far-UVC light: A new tool to control the spread of airborne-mediated microbial diseases / D. Welch, M. Buonanno, V. Grilj et al. // *Scientific Reports*. — 2018. — Vol. 8, no. 1.
- [78] Developing a miniaturized spectrophotometer using 235 and 275 nm UVC-LEDs for fast detection of nitrate in natural water and wastewater effluents / Y.-Z. Han, W.-X. Ji, B.-C. Jiang et al. // *ACS ES&T Water*. — 2021. — Vol. 1, no. 12. — Pp. 2548–2555.
- [79] *Khan S., Newport D., Calvé S. L.* Gas detection using portable deep-UV absorption spectrophotometry: A review // *Sensors*. — 2019. — Vol. 19, no. 23. — P. 5210.
- [80] *Gallagher S. R.* Quantitation of DNA and RNA with absorption and fluorescence spectroscopy // *Current Protocols in Immunology*. — 2017. — Vol. 116, no. 1.

- [81] High sensitivity deep-UV LED-based z-cell photometric detector for capillary liquid chromatography / Y. Li, P. N. Nesterenko, R. Stanley et al. // *Analytica Chimica Acta*. — 2018. — Vol. 1032. — Pp. 197–202.
- [82] Status of growth of group III-nitride heterostructures for deep ultraviolet light-emitting diodes / K. Ding, V. Avrutin, Ümit Özgür, H. Morkoç // *Crystals*. — 2017. — Vol. 7, no. 10. — P. 300.
- [83] 222-282 nm AlGa<sub>N</sub> and InAlGa<sub>N</sub> based deep-UV LEDs fabricated on high-quality AlN template / H. Hirayama, N. Noguchi, S. Fujikawa et al. / Ed. by H. Morkoç, C. W. Litton, J.-I. Chyi et al. — SPIE, 2009.
- [84] Efficient charge carrier injection into sub-250 nm AlGa<sub>N</sub> multiple quantum well light emitting diodes / F. Mehnke, C. Kuhn, M. Guttmann et al. // *Applied Physics Letters*. — 2014. — Vol. 105, no. 5.
- [85] 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.
- [86] *Taniyasu Y., Kasu M.* Polarization property of deep-ultraviolet light emission from c-plane AlN/GaN short-period superlattices // *Applied Physics Letters*. — 2011. — Vol. 99, no. 25.
- [87] Time-resolved photoluminescence of GaN/Al<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>N quantum wells / J. C. Harris, T. Someya, S. Kako et al. // *Applied Physics Letters*. — 2000. — Vol. 77, no. 7. — Pp. 1005–1007.
- [88] Deep ultraviolet emission from ultra-thin GaN/AlN heterostructures / D. Bayerl, S. Islam, C. M. Jones et al. // *Applied Physics Letters*. — 2016. — Vol. 109, no. 24.
- [89] High-efficiency electron-beam-pumped sub-240-nm ultraviolet emitters based on ultra-thin GaN/AlN multiple quantum wells grown by plasma-assisted molecular-beam epitaxy on *c*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / V. N. Jmerik, D. V. Nechaev, A. A. Toropov et al. // *Applied Physics Express*. — 2018. — Vol. 11, no. 9. — P. 091003.

- [90] Monolayer-scale GaN/AlN multiple quantum wells for high power e-beam pumped UV-emitters in the 240–270 nm spectral range / V. Jmerik, D. Nechaev, K. Orekhova et al. // *Nanomaterials*. — 2021. — Vol. 11, no. 10. — P. 2553.
- [91] MBE-grown 232–270 nm deep-UV LEDs using monolayer thin binary GaN/AlN quantum heterostructures / S. M. Islam, K. Lee, J. Verma et al. // *Applied Physics Letters*. — 2017. — Vol. 110, no. 4.
- [92] Temperature dependence of sub-220nm emission from GaN/AlN quantum structures by plasma assisted molecular beam epitaxy / S. Islam, V. Protasenko, H. G. Xing et al. // *CLEO: 2014*. — OSA, 2014.
- [93] Sub-230 nm deep-UV emission from GaN quantum disks in AlN grown by a modified Stranski–Krastanov mode / S. Islam, V. Protasenko, S. Rouvimov et al. // *Japanese Journal of Applied Physics*. — 2016. — Vol. 55, no. 5S. — P. 05FF06.
- [94] Deep-UV emission at 219 nm from ultrathin MBE GaN/AlN quantum heterostructures / S. M. Islam, V. Protasenko, K. Lee et al. // *Applied Physics Letters*. — 2017. — Vol. 111, no. 9.
- [95] Tunnel-injection quantum dot deep-ultraviolet light-emitting diodes with polarization-induced doping in III-nitride heterostructures / J. Verma, S. M. Islam, V. Protasenko et al. // *Applied Physics Letters*. — 2014. — Vol. 104, no. 2.
- [96] Deep ultraviolet luminescence due to extreme confinement in monolayer GaN/Al(Ga)N nanowire and planar heterostructures / A. Aiello, Y. Wu, A. Pandey et al. // *Nano Letters*. — 2019. — Vol. 19, no. 11. — Pp. 7852–7858.
- [97] Monolayer GaN excitonic deep ultraviolet light emitting diodes / Y. Wu, X. Liu, P. Wang et al. // *Applied Physics Letters*. — 2020. — Vol. 116, no. 1.

- [98] *Punya A., Lambrecht W. R. L.* Valence band effective-mass Hamiltonians for the group-III nitrides from quasiparticle self-consistent GW band structures // *Physical Review B*. — 2012. — Vol. 85, no. 19.
- [99] *Koster G. F., etc.* Properties of the thirty two point groups. Research Monograph. — London, England: MIT Press, 1963.
- [100] Exciton acoustic-phonon coupling in single GaN/AlN quantum dots / I. A. Ostapenko, G. Hönig, S. Rodt et al. // *Physical Review B*. — 2012. — Vol. 85, no. 8.
- [101] Wavelength dependent UV inactivation and DNA damage of adenovirus as measured by cell culture infectivity and long range quantitative PCR / S. E. Beck, R. A. Rodriguez, K. G. Linden et al. // *Environmental Science & Technology*. — 2013. — Vol. 48, no. 1. — Pp. 591–598.
- [102] *Friel I., Thomidis C., Moustakas T. D.* Well width dependence of disorder effects on the optical properties of AlGa<sub>x</sub>N/GaN quantum wells // *Applied Physics Letters*. — 2004. — Vol. 85, no. 15. — Pp. 3068–3070.
- [103] Efficiency of light emission in high aluminum content AlGa<sub>x</sub>N quantum wells / M. Shatalov, J. Yang, W. Sun et al. // *Journal of Applied Physics*. — 2009. — Vol. 105, no. 7. — P. 073103.
- [104] *Korakakis D., Ludwig K. F., Moustakas T. D.* Long range order in Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N films grown by molecular beam epitaxy // *Applied Physics Letters*. — 1997. — Vol. 71, no. 1. — Pp. 72–74.
- [105] Compositional modulation and optical emission in AlGa<sub>x</sub>N epitaxial films / M. Gao, S. T. Bradley, Y. Cao et al. // *Journal of Applied Physics*. — 2006. — Vol. 100, no. 10. — P. 103512.
- [106] Co-existence of a few and sub micron inhomogeneities in Al-rich AlGa<sub>x</sub>N/AlN quantum wells / Y. Iwata, T. Oto, D. Gachet et al. // *Journal of Applied Physics*. — 2015. — Vol. 117, no. 11. — P. 115702.

- [107] GaN/AlGaN quantum wells for UV emission: heteroepitaxy versus homoepitaxy / N. Grandjean, J. Massies, I. Grzegory, S. Porowski // *Semiconductor Science and Technology*. — 2001. — Vol. 16, no. 5. — Pp. 358–361.
- [108] Exciton recombination in spontaneously formed and artificial quantum wells  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$  ( $x < y \sim 0.8$ ) / A. A. Toropov, E. A. Shevchenko, T. V. Shubina et al. // *Physica status solidi c*. — 2016. — Vol. 13, no. 5-6. — Pp. 232–238.
- [109] Meier J., Bacher G. Progress and challenges of InGaN/GaN-based core-shell microrod LEDs // *Materials*. — 2022. — Vol. 15, no. 5. — P. 1626.
- [110] White-light generation through ultraviolet-emitting diode and white-emitting phosphor / J. S. Kim, P. E. Jeon, Y. H. Park et al. // *Applied Physics Letters*. — 2004. — Vol. 85, no. 17. — Pp. 3696–3698.
- [111] Emission characteristics of InGaN/GaN core-shell nanorods embedded in a 3D light-emitting diode / B. O. Jung, S.-Y. Bae, S. Lee et al. // *Nanoscale Research Letters*. — 2016. — Vol. 11, no. 1.
- [112] 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.
- [113] High-efficiency InGaN/GaN core-shell nanorod light-emitting diodes with low-peak blueshift and efficiency droop / A.-J. Tzou, D.-H. Hsieh, K.-B. Hong et al. // *IEEE Transactions on Nanotechnology*. — 2017. — Vol. 16, no. 2. — Pp. 355–358.
- [114] Simultaneous growth of various InGaN/GaN core-shell microstructures for color tunable device applications / Y. Robin, Y. Liao, M. Pristovsek, H. Amano // *physica status solidi (a)*. — 2018. — Vol. 215, no. 21. — P. 1800361.
- [115] Carrier dynamics and electro-optical characterization of high-performance GaN/InGaN core-shell nanowire light-emitting diodes / M. Nami, I. E. Stricklin, K. M. DaVico et al. // *Scientific Reports*. — 2018. — Vol. 8, no. 1.



- [116] Spatially dependent carrier dynamics in single InGaN/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.