12,09,03

Наноструктуры AlGaN с экстремально высоким внутренним квантовым выходом при 300 К

© А.А. Торопов¹, Е.А. Шевченко¹, Т.В. Шубина¹, В.Н. Жмерик¹, Д.В. Нечаев¹, G. Pozina², С.В. Иванов¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия ² Department of Physics, Chemistry and Biology, Linköping University, Linköping, Sweden

E-mail: toropov@beam.ioffe.ru

Представлены результаты теоретической оптимизации конструкции гетероструктур с квантовыми ямами на основе твердых растворов AlGaN с целью достижения максимальной энергии активации носителей заряда и максимальной энергии связи экситона при длине волны излучения ~ 300 nm. Методом молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией азота изготовлен образец оптимизированной конструкции, в котором излучательная рекомбинация доминирует во всем диапазоне температур от 5 до 300 K, а внутренний квантовый выход при комнатной температуре составляет порядка 80% от величины, измеренной при 5 K.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 14-22-00107).

1. Введение

Гетероструктуры с квантовыми ямами (КЯ) на основе твердых растворов AlGaN рассматриваются в настоящее время как наиболее перспективные полупроводниковые материалы для разработки светоизлучающих приборов ультрафиолетового диапазона [1]. Одной из главных проблем, тормозящих прогресс в этой области, является отсутствие коммерчески доступных подложек с необходимой постоянной решетки, тогда как эпитаксиальный рост на решеточно-рассогласованных подложках приводит к повышенной концентрации протяженных дефектов. В таких условиях важным для обеспечения высокого внутреннего квантового выхода излучения светодиодов при комнатной температуре является реализация локализующего потенциала, ограничивающего подвижность неравновесных носителей заряда и препятствующего их движению к центрам безызлучательной рекомбинации [2]. В случае структур с пироэлектрическими КЯ на основе AlGaN транспорт носителей определяется величиной разрывов зон на интерфейсах и встроенными электрическими полями, а также наличием спонтанных модуляций твердого раствора, формирование которых при эпитаксиальном росте характерно для Al_xGa_{1-x}N с достаточно большим содержанием Al (x > 0.3) [3–7].

Эффективной технологией формирования квантоворазмерных гетероструктур AlGaN является плазменно-активированная молекулярно-пучковая эпитаксия (ПА МПЭ), которая позволяет проводить процессы эпитаксиального роста при более низких, чем в других технологиях, температурах подложки ($T_S < 800^{\circ}$ C) с возможностью предельно быстрого (< 1 s) изменения потоков поступающих на подложку ростовых атомов третьей группы (F_{Al}, F_{Ga}) и плазменно-активированного азота (F_N) за счет практически мгновенного перекрытия молекулярных пучков с помощью электромеханически управ-

ляемых заслонок. С другой стороны, для достижения при низких температурах роста атомарно-гладкой поверхности формируемых слоев соединений (Al,Ga)N необходимо проводить эпитаксию в условиях обогащения металлом с соотношениями потоков $F_{Al} + F_{Ga}/F_N > 1$ и $F_{\rm Ga}/F_{\rm N} > 1$, которые обеспечивают повышение поверхностной подвижности адатомов и, следовательно, приводят к реализации двумерных механизмов роста. Дополнительным важным достоинством роста в условиях обогащения металлом является уникальная возможность контролировать содержание A1 в слоях $Al_xGa_{1-x}N$ с помощью простого соотношения $x = F_{Al}/F_N$, которое возникает вследствие преимущественного встраивания в эти слои атомов Al, имеющих большую энергию связи с азотом по сравнению со связью Ga-N. Возможность быстрого перекрытия потоков позволяет изменять состав слоев тройных соединений AlGaN с помощью так называемого метода субмонослойной дискретной эпитаксии (СДЭ) (digital alloying). В этом методе все температурные параметры роста и, как правило, поток плазменно-актированного азота остаются неизменными, а среднее содержание Al в слое задается отношением между длительностями импульсов потоков Al и Ga [8].

В настоящей работе представлены результаты теоретической и технологической оптимизации гетероструктур с КЯ $Al_x Ga_{1-x} N/Al_y Ga_{1-y} N$, излучающими на длине волны ~ 300 nm, с целью достижения максимально высокого внутреннего квантового выхода излучения при комнатной температуре. Проведенные расчеты зонной структуры и экситонных характеристик позволили определить параметры КЯ (ширину и состав), соответствующие максимальной энергии локализации носителей заряда в КЯ и максимальной энергии связи экситона, тогда как использование метода СДЭ при ПА МПЭ позволило изготовить ,дискретные" квантовые ямы с затрудненным транспортом носителей заряда в латеральном направле-

нии [9]. Результатом оптимизации явилось изготовление образца, в котором времена жизни фотовозбужденных неравновесных носителей определяются излучательной рекомбинацией во всем диапазоне температур от 5 до 300 K, а внутренний квантовый выход слабо зависит от температуры.

2. Теоретическая оптимизация

При разработке оптимальной конструкции гетероструктур с КЯ зонная структура и эффективные массы носителей заряда (электронов и тяжелых дырок) в твердых растворах AlGaN определялись с учетом упругих напряжений в рамках шестизонной *kp*-модели [10,11]. Потенциальный профиль квантовой ямы аппроксимировался в модели однородного электрического поля (разнонаправленного в КЯ и барьерах) с учетом пьезоэлектрической и спонтанной поляризации. Одночастичные огибающие волновые функции и уровни энергии основных состояний электронов и тяжелых дырок определялись методом матриц переноса. Параметры экситонов в КЯ рассчитывались вариационно в приближении независимых экситонов с использованием двухпараметрической пробной функции [12].

Внутренний квантовый выход излучения в КЯ в существенной степени определяется энергией активации пространственно ограниченных носителей заряда, которая в свою очередь зависит от состава КЯ и барьерных слоев, а также от ширины КЯ. На рис. 1 приведены зависимости энергии активации электронов (а) и тяжелых дырок (b) от ширины квантовой ямы, рассчитанные для трех различных комбинаций составов КЯ $(Al_xGa_{1-x}N)$ и барьерных слоев $(Al_yGa_{1-y}N)$: x = 0.5, y = 0.8, x = 0.4, y = 0.7 и x = 0.3, y = 0.6. Расчеты проводились в предположении когерентного роста КЯ с латеральным параметром решетки, соответствующим барьерному слою. Во всех случаях разница в концентрации A1 составляла 30 mol.%. Это значение выбиралось исходя из условия достижения достаточно больших разрывов зон на интерфейсе при обеспечении среднего встроенного электрического поля в яме не более $(2-2.5) \cdot 10^{6}$ V/cm. Для всех трех комбинаций составов реализуется ситуация, когда верхняя валентная зона в КЯ оказывается зоной тяжелых дырок, а верхняя валентная зона в барьерах оказывается зоной дырок, отщепленной кристаллическим полем. Такое расположение зон позволяет реализовать в достаточно широких квантовых ямах эффективное излучение с ТЕ-поляризацией, необходимой для изготовления поверхностно-излучающих светодиодов [13].

Энергия активации электронов определялась как разница энергий нижнего электронного уровня в КЯ и положения дна зоны проводимости в наименышем из барьеров КЯ, несимметричность которой обусловлена наличием встроенного электрического поля (см. вставку на рис. 1, *a*). Энергия активации дырок определялась как разница энергий основного уровня тяжелых дырок



Рис. 1. Энергии активации электронов (a) и тяжелых дырок (b) в КЯ $Al_x Ga_{1-x} N/Al_y Ga_{1-y} N$, рассчитанные в зависимости от ширины КЯ для различных комбинаций состава КЯ и барьерных слоев.

в КЯ и положения вершины валентной зоны дырок, отщепленной кристаллическим полем, в противоположном барьере КЯ (см. вставку на рис. 1, *b*). Как видно из рис. 1, *a*, энергия активации электронов растет с увеличением ширины КЯ и концентрации Al. Даже при наименьших составах (x = 0.3, y = 0.6) величина энергии активации превышает 60 meV при ширине КЯ более 15 Å. Это значение является удовлетворительным, так как более чем вдвое превышает значение $k_{\rm B}T$ при комнатной температуре.

Энергия активации дырок также увеличивается с ростом ширины КЯ (рис. 1, b). Однако для композиции наибольших составов (x = 0.5, y = 0.8) энергия активации оказывается отрицательной для всех ширин КЯ, что означает инверсию положений уровня тяжелой дырки в квантовой яме и вершины зоны дырок, отщепленной кристаллическим полем, в барьере. Для композиций с меньшим составом энергия активации дырок становится положительной для достаточно широких квантовых ям, тем не менее даже для комбинации x = 0.3, y = 0.6 ее значение не превышает величины $k_{\rm B}T$ при комнатной температуре. При этом увеличение ширины КЯ не приводит к существенному росту энергии активации дырок, так как в достаточно широкой КЯ энергия квантования дырок в треугольном потенциале не зависит от ширины ямы, а определяется только величиной встроенного электрического поля. Следует отметить, что увеличение разрыва валентной зоны в результате увеличения разницы между концентрацией А1 в КЯ и барьерах также не позволяет существенно повысить энергию активации дырок из-за одновременного роста величины встроенного электрического поля.



Рис. 2. Энергия связи (a) и энергия возбуждения (b) основного состояния экситона с тяжелой дыркой в КЯ $Al_xGa_{1-x}N/Al_yGa_{1-y}N$, рассчитанные в зависимости от ширины КЯ для различных комбинаций состава КЯ и барьерных слоев.

В условиях малости энергии активации одного из типов носителей критическим параметром, определяющим эффективность термического выброса носителей из КЯ, является энергия связи экситона. На рис. 2, а приведены зависимости величины энергии связи основного состояния экситона с тяжелой дыркой в КЯ от ширины КЯ для тех же самых комбинаций составов КЯ и барьеров. Энергия связи экситона достигает максимального значения ~ 48 meV в узких квантовых ямах (менее 10 Å) для композиции с наибольшими составами, причем зависимость энергии связи от состава определяется в первую очередь быстрым ростом эффективных масс электронов и дырок с ростом концентрации Al [14]. Сравнивая рис. 1, а, b и 2, а, можно сделать вывод, что КЯ, оптимизированная с точки зрения эффективности излучения, должна состоять из AlGaN с содержанием Al в диапазоне 30-40 mol.% и шириной 10-15 nm. Энергия экситона в таких КЯ составляет величину порядка $4.4-4.7 \,\mathrm{eV}$ (рис. 2, b), что позволяет реализовывать светоизлучающие приборы с длиной волны ~ 300 nm при комнатной температуре.

3. Экспериментальный образец и методики измерений

Образец с оптимизированной КЯ Al_{0.3}Ga_{0.7}N/Al_{0.6}Ga_{0.4}N с толщиной 1.4 nm был выращен методом ПА МПЭ на подложке *с*-сапфира с использованием зародышевых и буферных слоев AlN с толщинами 60 и 2000 nm, для роста которых использовались эпитаксия с повышенной поверхностной подвижностью металл-модулированная эпитаксия в И **VCЛОВИЯХ** обогащения металлом при температуре подложки $T_{\rm S} = 780^{\circ}$ C, как подробно описано в наших предыдущих работах [15-17]. Рост барьерного слоя Al_yGa_{1-y}N толщиной 35 nm начинался в условиях обогащения металлом ($F_{A1} + F_{Ga}/F_N \ge 2$) при отношениях ростовых потоков алюминия и азота, обеспечивавших постоянное содержание Al в слоях с у ~ 0.6. После роста одиночной КЯ концентрация А1 в барьерном слое линейно увеличивалась вплоть до достижения 100 mol.% на толщине 65 nm за счет соответствующего возрастания температуры АІ-источника. Рост структуры заканчивался формированием слоя AlN толщиной 10 nm. При росте барьерных слоев подложка вращалась с достаточно большой скоростью (один оборот за 3 s), чтобы обеспечить максимально равномерный по подложке рост AlGaN с минимально выраженными спонтанными модуляциями состава [9]. Рост КЯ осуществлялся при меньшей скорости вращения подложки (один оборот за 7 s).

Одиночная КЯ формировалась с помощью метода СДЭ как сверхрешетка $10 \times \text{GaN}/\text{Al}_{y}\text{Ga}_{1-y}\text{N}$, в которой рост слоев GaN обеспечивался кратковременным (< 1 s) закрытием заслонки Al-источника. Номинальные толщины слоев в КЯ подбирались таким образом, чтобы обеспечить среднюю толщину КЯ ~ 1.4 nm и среднее содержание Al в КЯ $x \sim 0.3$. Калибровка ростовых потоков атомов третьей группы и плазменно-активированного азота, использовавшихся для определения составов слоев AlGaN, проводилась с помощью измерений методом лазерной рефлектометрии скоростей роста бинарных слоев AlN и GaN в стехиометрических условиях обогащения азотом и металлом соответственно. Морфология поверхности слоев контролировалась *in situ* с помощью метода дифракции отраженных быстрых электронов.

4. Фотолюминесцентная спектроскопия

Для измерения спектров фотолюминесценции (ФЛ) и кинетики экситонной рекомбинации использовалось излучение третьей и четвертой гармоник перестраиваемого лазера на основе титаната сапфира (Mira 900, Coherent), работающего в режиме излучения импульсов длительностью ~ 150 fs с частотой 76 MHz. Перестройка длины волны излучения позволяла использовать один и тот же лазер как для возбуждения с энергией фотона, большей ширины запрещенной зоны барьерных слоев AlGaN (длина волны ~ 210 nm), так и для резонансного подбарьерного возбуждения КЯ (длина волны $\sim 270\,\text{nm}$). Интегральные по времени спектры ФЛ детектировались с помощью решеточного монохроматора и охлаждаемой ССД-камеры, тогда как для измерения спектров с временным разрешением ~ 15 ps использовалась стрик-камера фирмы Hamamatsu.



Рис. 3. Спектры ФЛ образца с одиночной КЯ, измеренные при разных температурах при надбарьерном возбуждении (210 nm).

На рис. 3 приведены интегрированные по времени спектры ФЛ, измеренные в изготовленном образце с оптимизированной КЯ при двух температурах (12 и 296 К). Длина волны возбуждения (210 nm) соответствовала надбарьерному возбуждению. В спектрах наблюдаются два сравнительно широких пика ФЛ, определенные как излучение КЯ (длина волны ~ 300 nm) и барьерных слоев (240-260 nm). На спектр накладывается периодическая интерференционная структура, определяемая отражением света на интерфейсах с воздухом и сапфировой подложкой. При увеличении температуры пик ФЛ КЯ сдвигается в сторону больших длин волн, а его интенсивность уменьшается, так что интегральная по пику интенсивность при комнатной температуре составляет порядка 60% от интенсивности, измеренной при низкой температуре.

При подбарьерном возбуждении (~ 270 nm) спектр ФЛ образца включает одну линию ФЛ КЯ (рис. 4). Основным отличием от случая надбарьерного возбуждения является существенно меньшее гашение ФЛ при росте температуры от 5 до 300 К (менее 20%). На рис. 5 приведены температурные зависимости интегральной интенсивности ФЛ КЯ (нормированной на единицу) как при надбарьерном (квадраты), так и при подбарьерном (кружки) возбуждениях. При подбарьерном возбуждении интенсивность ФЛ фактически не меняется вплоть до 200 К, а затем плавно уменьшается до 80% при комнатной температуре. В случае надбарьерного возбуждения интенсивность ФЛ падает на 25% уже вблизи температуры 100 К, тогда как при более высоких температурах зависимость становится более пологой, фактически повторяя наклон соответствующей зависимости, полученной при подбарьерном возбуждении. Изменение

температурной зависимости интенсивности ФЛ с длиной волны возбуждающего света, очевидно, определяется температурно-активированными процессами безызлучательной рекомбинации в барьерных слоях, и правильная зависимость, отражающая изменение с температурой внутреннего квантового выхода излучения КЯ, соответствует случаю подбарьерного возбуждения. Поэтому измерения кинетики затухания ФЛ проводились именно в условиях подбарьерного возбуждения.

На рис. 6 показаны кривые затухания интегрированной по пику интенсивности ФЛ, измеренные при двух предельных температурах: 5 и 300 К. Кривые затухания носят одноэкспоненциальный характер, причем констан-



Рис. 4. Спектры ФЛ образца с одиночной КЯ, измеренные при разных температурах при подбарьерном возбуждении (270 nm).



Рис. 5. Температурные зависимости интегральной интенсивности ФЛ КЯ при надбарьерном (квадраты) и подбарьерном (кружки) возбуждениях. Сплошные линии проведены для наглядности.



Рис. 6. Кривые затухания ФЛ образца с одиночной КЯ, измеренные при разных температурах при подбарьерном возбуждении (270 nm). На вставке — рассчитанные температурные зависимости времени излучательной (звездочки) и безызлучательной (квадраты) рекомбинации. Сплошные линии на вставке проведены для наглядности.

та затухания крайне слабо меняется с ростом температуры (от 600 ps при 5 до 550 ps при 300 K). Как было ранее показано в работе [18], совместный анализ температурных зависимостей константы затухания и интегральной интенсивности ФЛ позволяет оценить температурную зависимость характерных времен излучательной и безызлучательной рекомбинации в предположении, что известен внутренний квантовый выход при одной определенной температуре. Вставка на рис. 6 показывает такие зависимости, полученные в предположении, что квантовый выход при самой низкой температуре близок к максимально возможному и составляет 90%. Во всем диапазоне температур время безызлучательной рекомбинации (квадраты на вставке к рис. 6) оказывается доминирующим, более чем в 2 раза превосходя время излучательной рекомбинации (звездочки на вставке рис. 6) даже при максимальной температуре 300 К. Показательно, что время излучательной рекомбинации фактически не зависит от температуры, что противоречит как экспериментальным наблюдениям, так и теоретическим моделям, демонстрирующим быстрый рост времени излучательной рекомбинации экситонов в квантовых ямах при увеличении температуры [18,19]. Это наблюдение подтверждает, что экситоны в исследуемых структурах должны рассматриваться как трехмерно локализованные вплоть до комнатной температуры.

5. Заключение

В результате теоретического рассмотрения энергии активации носителей заряда и параметров экситона в КЯ вида $Al_xGa_{1-x}N/Al_yGa_{1-y}N$, излучающей на длине волны порядка 300 nm, мы показали наличие оптималь-

ных диапазонов как толщин КЯ, так и составов КЯ и барьеров, соответствующих максимальному внутреннему квантовому выходу излучения КЯ. Критическим параметром в оптимизированной структуре оказывается энергия активации дырки, определяемая разницей энергий уровня тяжелых дырок в КЯ и вершины зоны дырок, отщепленной кристаллическим полем, в барьерах, а также энергией связи экситона. Эти две величины зависят от ширины КЯ противоположным образом, так что компромисс достигается в области узких ям шириной 1–1.5 nm.

Оптимизированный образец с одиночной КЯ, выращенный методом ПА МПЭ, показал рекордно слабое падение интенсивности ФЛ при росте температуры, составившее порядка 20% при изменении температуры от 5 до 300 К. Совместный анализ температурных зависимостей интегральной интенсивности и константы затухания ФЛ позволил сделать вывод о доминировании излучательной рекомбинации над безызлучательной, а также о фактической независимости времени излучательной рекомбинации от температуры во всем диапазоне температур вплоть до 300 К. Эти наблюдения свидетельствуют об эффективной пространственной локализации неравновесных носителей заряда как в вертикальном направлении (вдоль оси роста структуры), так и в латеральном направлении в плоскости КЯ. Для вертикального ограничения ключевое значение имеет выбор оптимальных толщин и составов слоев, образующих КЯ, тогда как эффективность латерального ограничения в существенной степени может определяться использованием при росте КЯ метода СДЭ, стимулирующего развитие спонтанных модуляций состава AlGaN. Полученные результаты показывают перспективность использованного подхода к конструированию и росту квантовых ям на основе AlGaN с целью изготовления эффективных источников света в области среднего ультрафиолета.

Список литературы

- III-nitride ultraviolet emitters: technology and applications. V. 227 / Eds M. Kneissl, J. Rass. Springer Ser. in Materials Science. Springer International Publ. (2016). 442 p.
- [2] S.F. Chichibu, A. Uedono, T. Onuma, B.A. Haskell, A. Chakraborty, T. Koyama, P.T. Fini, S. Keller, S.P. DenBaars, J.S. Speck, U.K. Mishra, S. Nakamura, S. Yamaguchi, S. Kamiyama, H. Amano, I. Akasaki, J. Han, T. Sota. Nature Mater. 5, 810 (2006).
- [3] A. Pinos, V. Liuolia, S. Marcinkevicius, J. Yang, R. Gaska, M.S. Shur. J. Appl. Phys. **109**, 113516 (2011).
- [4] Y. Iwata, T. Oto, D. Gachet, R.G. Banal, M. Funato, Y. Kawakami. J. Appl. Phys. 117, 115702 (2015).
- [5] D. Korakakis, K.F. Ludwig, Jr., T.D. Moustakas. Appl. Phys. Lett. 71, 72 (1997).
- [6] M. Gao, S.T. Bradley, Y. Cao, D. Jena, Y. Lin, S.A. Ringel, J. Hwang, W.J. Schaff, L.J. Brillson. J. Appl. Phys. 100, 103512 (2006).

- [7] A. Wise, R. Nandivada, B. Strawbridge, R. Carpenter, N. Newman, S. Mahajan. Appl. Phys. Lett. 92, 261914 (2008).
- [8] В.Н. Жмерик, А.М. Мизеров, Т.В. Шубина, А.В. Сахаров, А.А. Ситникова, П.С. Копьев, С.В. Иванов, Е.В. Луценко, А.В. Данильчик, Н.В. Ржеуцкий, Г.П. Яблонский. ФТП 42, 1452 (2008).
- [9] A.A. Toropov, E.A. Shevchenko, T.V. Shubina, V.N. Jmerik, D.V. Nechaev, G. Pozina, P. Bergman, B. Monemar, S. Rouvimov, S.V. Ivanov. Phys. Stat. Sol. C 13, 232 (2016).
- [10] I. Vurgaftman, J.R. Meyer. J. Appl. Phys. 94, 3675 (2003).
- [11] G.I. Bir, G.E. Pikus. Symmetry and strain-induced effects in semiconductors. Wiley, N.Y. (1974). 484 p.
- [12] A.A. Toropov, E.A. Shevchenko, T.V. Shubina, V.N. Jmerik, D.V. Nechaev, M.A. Yagovkina, A.A. Sitnikova, S.V. Ivanov, G. Pozina, J.P. Bergman, B. Monemar. J. Appl. Phys. 114, 124306 (2013).
- [13] J.E. Northrup, C.L. Chua, Z. Yang, T. Wunderer, M. Kneissl, N.M. Johnson, T. Kolbe. Appl. Phys. Lett. 100, 021101 (2012).
- [14] B. Monemar, P.P. Paskov, J.P. Bergman, A.A. Toropov, T.V. Shubina. Phys. Status Solidi B 244, 1759 (2007).
- [15] V.N. Jmerik, A.M. Mizerov, D.V. Nechaev, P.A. Aseev, A.A. Sitnikova, S.I. Troshkov, P.S. Kop'ev, S.V. Ivanov. J. Cryst. Growth 354, 188 (2012).
- [16] D.V. Nechaev, P.A. Aseev, V.N. Jmerik, P.N. Brunkov, Y.V. Kuznetsova, A.A. Sitnikova, V.V. Ratnikov, S.V. Ivanov. J. Cryst. Growth **378**, 319 (2013).
- [17] V.N. Jmerik, E.V. Lutsenko, S.V. Ivanov. Phys. Status Solidi A 210, 439 (2013).
- [18] M. Gurioli, A. Vinattieri, M. Colocci, C. Deparis, J. Massies, G. Neu, A. Bosacchi, S. Franchi. Phys. Rev. B 44, 3115 (1991).
- [19] B.K. Ridley. Phys. Rev. B 41, 12190 (1990).