

Квантово-размерный эффект Штарка и локализация носителей в квантовых ямах $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}/\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{N}$ с различной морфологией

© Е.А. Шевченко[†], В.Н. Жмерик, А.М. Мизеров, А.А. Ситникова, С.В. Иванов, А.А. Торопов

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

(Получена 30 января 2012 г. Принята к печати 2 февраля 2012 г.)

Оцениваются величины напряженности электрического поля в квантовых ямах $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}/\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{N}$, выращенных с использованием как трехмерного, так и планарного режимов роста буферных слоев методом молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией азота. Переход к трехмерному режиму роста приводит к существенному увеличению интенсивности фотолюминесценции квантовой ямы и сдвигу линии фотолюминесценции в коротковолновую сторону, что объясняется ослаблением квантово-размерного эффекта Штарка вследствие дополнительной трехмерной локализации носителей в слое квантовой ямы. Эффект локализации предположительно связан со спонтанными модуляциями состава твердого раствора AlGaN , увеличенными вследствие трехмерного режима роста.

1. Введение

При изменении состава тройного соединения $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ со структурой вюрцита во всем диапазоне значений $0 < x < 1$ ширина запрещенной зоны этого прямозонного полупроводника варьируется в пределах от ~ 3.4 до 6.1 эВ, что позволяет изготавливать оптоэлектронные приборы с рабочими длинами волн в ультрафиолетовом (УФ) спектральном диапазоне $210\text{--}350$ нм [1]. Однако по мере увеличения содержания Al в AlGaN , необходимого для уменьшения рабочей длины волны приборов, оптическое качество гетероструктур существенно снижается как вследствие повышения концентрации неравновесных точечных дефектов, так и из-за увеличения вероятности безызлучательной рекомбинации на прорастающих дислокациях в активной области приборов. Кроме того, в случае роста гетероструктур на основе AlGaN на подложках с полярной ориентацией повышение содержания Al приводит к росту встроенных поляризационных полей вследствие большой величины константы спонтанной поляризации в AlN [2]. В результате этой электрической поляризации в гетероструктурах с квантовыми ямами (КЯ) возможно появление электрического поля с напряженностью до $1\text{--}2$ МВ/см. Под действием поля искажается профиль КЯ, что приводит к уменьшению энергии размерного квантования электронов и дырок, а также к их пространственной поляризации. Эти явления обычно классифицируют как действие квантово-размерного эффекта Штарка (КРЭШ), и экспериментально они наблюдаются как длинноволновое („красное“) смещение излучения из КЯ и снижение его внутреннего квантового выхода [3,4].

Таким образом, в гетероструктурах на основе AlGaN с высоким содержанием Al достижение высокой эффективности излучательной рекомбинации является серьезной проблемой. В результате для УФ светоизлучающих диодов внешний квантовый выход в среднем составляет $\sim 0.3\%$ при длине волны $\lambda = 280$ нм [1],

что сильно уступает параметрам светодиодов ближнего УФ и видимого диапазонов на основе In-содержащих полупроводниковых нитридных соединений III–N [5].

Одним из способов минимизации действия КРЭШ, а также ограничения транспорта носителей к прорастающим дислокациям является локализация носителей в узкой КЯ с характерной длиной локализации порядка боровского радиуса экситона (расчетное значение составляет $a_{ex} \approx 2.6$ нм для состава $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$, параметры см. далее). К пространственной локализации носителей приводит действие как ограничивающего потенциала КЯ с заданной средней толщиной, так и флуктуирующего потенциала, возникающего из-за спонтанной модуляции состава твердого раствора в КЯ и барьерах. Первый потенциал действует в направлении роста, а второй ограничивает транспорт носителей к центрам безызлучательной рекомбинации (дислокациям) в латеральных направлениях. Этот подход, хорошо известный для гетероструктур на основе In-содержащих соединений III–N, был одним из основных факторов, обеспечивающих быстрый прогресс и широкое распространение полупроводниковых светодиодов видимого и ближнего УФ диапазона [6].

В данной работе методами оптической спектроскопии исследуются проявления КРЭШ и эффекта локализации в гетероструктурах с относительно толстой (6 нм) одиночной КЯ $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}/\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{N}$ и рассматриваются возможности управления этими эффектами за счет модификации морфологии слоев гетероструктуры.

2. Образцы и методика измерений

На рис. 1 приведено схематическое изображение исследованных гетероструктур с КЯ, выращенных на подложках $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ с помощью молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией азота. Детальное описание методики изготовления структур приведено в работе [7]. Во время роста буферных слоев для ограничения распространения прорастающих дислокаций ис-

[†] E-mail: shevchenko@beam.ioffe.ru

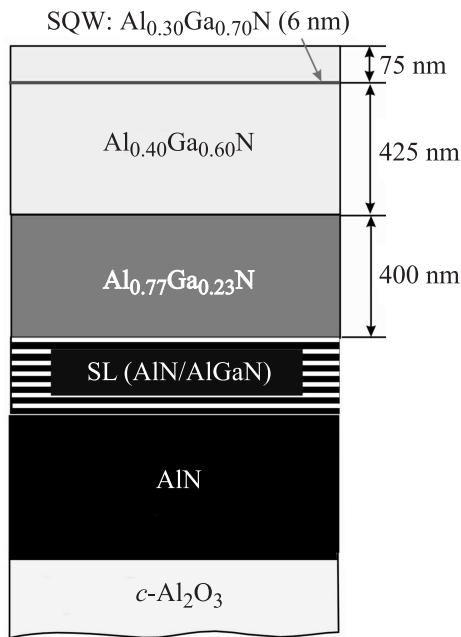


Рис. 1. Схематическое изображение структуры образцов с одиночными квантовыми ямами (SQW).

пользовались различные приемы, в том числе изменение стехиометрических условий роста и включение короткопериодной сверхрешетки $\{\text{AlGaIn}/\text{AlN}\}_{30}$ со средним содержанием алюминия $\sim 90\%$. После роста толстых буферных слоев AlN и сверхрешетки выращивались слои $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ с последовательно уменьшающимся содержанием алюминия, $x = 0.77, 0.40$, и толщинами 400, 500 нм соответственно. В последнем из этих слоев на расстоянии 75 нм от поверхности методом субмонослойной дискретной эпитаксии формировалась КЯ. При использовании данного метода слой КЯ представляет собой короткопериодную сверхрешетку $\{\text{AlGaIn}/\text{GaIn}\}_8$ с общей толщиной 6 нм (~ 24 монослоя) и толщиной каждой вставки GaIn менее 1 монослоя, что обеспечивает среднее содержание Al в КЯ 30%.

В данной работе исследовались две структуры А и В с буферными слоями AlN, которые выращивались в различных стехиометрических условиях — обогащение металлом (Al) и азотом соответственно. Морфология слоев контролировалась *in situ* с помощью дифракции отраженных быстрых электронов (ДОБЭ), а для контроля скорости роста и содержания алюминия использовалась лазерная рефлектометрия с рабочей длиной волны 532 нм. Анализ образцов проводился методами низкотемпературной оптической спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Спектры фотолюминесценции (ФЛ) и возбуждения фотолюминесценции (ВФЛ) регистрировались при температуре ~ 20 К. Для оптического возбуждения использовалась ксеноновая лампа Oriol 6253, для регистрации интенсивности вторичного излучения — фотоэлектронный умножитель R1463P (Hamamatsu) в режиме счета фотонов.

Для селекции длин волн возбуждения и детектирования использовались монохроматоры МДР-12 и МДР-23 соответственно.

3. Результаты и обсуждение

Во время роста структуры А избыток металлической фазы на поверхности (кроме относительно короткой начальной фазы роста) приводил к двумерному механизму роста слоя AlN и всех предыдущих буферных (барьерных) слоев AlGaIn, что подтверждалось линейчатой картиной ДОБЭ и постростовыми исследованиями структуры с помощью ПЭМ, результаты которых приводятся на рис. 2, а. Использование сильного обогащения азотом во время роста буферного слоя AlN в структуре В привело к формированию сильно развитой трехмерной морфологии, которая сохранялась и во время роста всех последующих слоев AlGaIn. Однако, как видно на ПЭМ-изображении этой структуры, приведенном на рис. 2, б, и в этом случае отчетливо наблюдается формирование КЯ. Плотность прорастающих дислокаций,

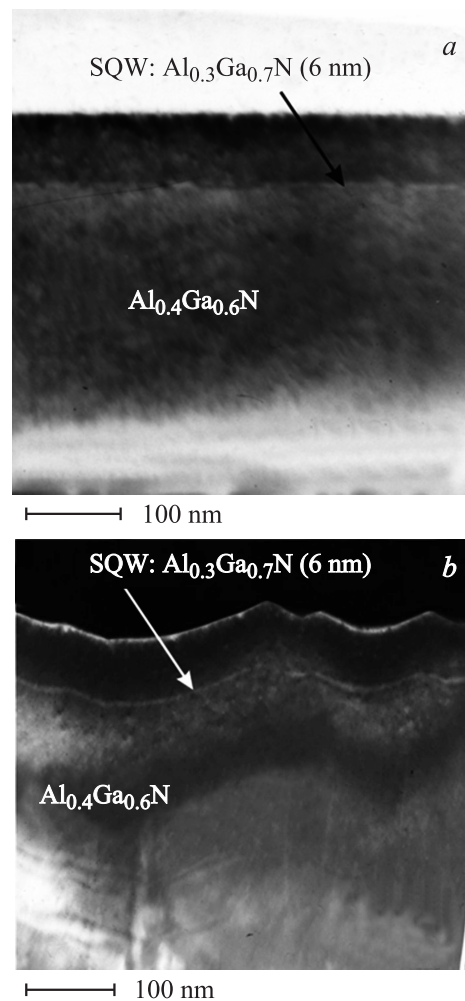


Рис. 2. Полученные методом ПЭМ изображения сколов образцов А (а) и В (б).

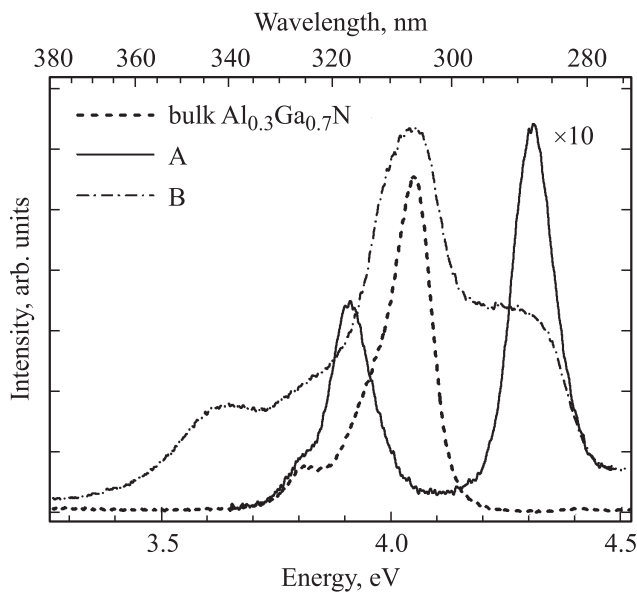


Рис. 3. Спектры ФЛ объемного слоя $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ образцов А и В.

оцененная с помощью ПЭМ, в области КЯ для обеих структур составляет $10^9 - 10^{10} \text{ см}^{-2}$.

На рис. 3 показаны спектры ФЛ рассматриваемых образцов. Измеренные при 20 К зависимости несут информацию о спектре экситонов, локализованных на флуктуациях потенциала, обусловленных в первую очередь модуляциями состава твердого раствора как в барьерных слоях, так и в слое КЯ [8]. Исходя из спектральной ширины основной линии ФЛ, наблюдаемой вблизи 4.05 эВ в объемном слое $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ (штриховая линия на рис. 3), характерную энергию локализации экситона в твердом растворе с таким составом можно оценить как ~ 100 мэВ. Слабые широкие пики вблизи 3.6 и 3.8 эВ в спектре ФЛ эпитаксиального слоя $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ можно отнести к излучению из областей с меньшей локальной концентрацией Al, которые наблюдаются в твердых растворах $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ в области составов с $0.25 < x < 0.5$ вследствие явлений спонтанной модуляции состава и фазового распада, описанных в работе [8].

В модельной КЯ со встроенным электрическим полем КРЭШ обусловлен треугольной формой ограничивающего потенциала. Электрическое поле поляризует волновые функции носителей, в связи с чем интеграл их перекрытия становится меньше с увеличением толщины КЯ и, как следствие, уменьшается сила осциллятора оптических переходов. В силу большой толщины КЯ (6 нм) в исследуемых образцах по сравнению с боровским радиусом экситона можно ожидать существенного проявления КРЭШ: смещения энергии экситонных переходов в длинноволновую область и уменьшения внешнего квантового выхода. Действительно, пик ФЛ в образце А вблизи 3.9 эВ, идентифицируемый как излучение КЯ, сдвинут в длинноволновую сторону по сравнению с линией излучения в объемном слое $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ на

величину ~ 150 мэВ, что возможно только в результате действия КРЭШ (см. рис. 3). Интенсивность этого пика более чем на порядок меньше интенсивности ФЛ из объемного слоя $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$. Коротковолновый пик ФЛ в образце А с энергией 4.3 эВ соответствует составу $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{N}$ [7] и может быть идентифицирован как излучение из барьерных слоев.

Как видно из рис. 3, основной пик в спектре ФЛ образца В, идентифицируемый как излучение из КЯ, находится на 150 мэВ выше по энергии, чем аналогичный пик в образце А, и его положение фактически совпадает с положением пика ФЛ объемного слоя твердого раствора с тем же составом, что и слой КЯ в этом образце. Спектральная ширина этого пика примерно вдвое превышает ширину пика ФЛ из КЯ в образце А, а интенсивность в ~ 20 раз больше интенсивности этого пика. На основе этих наблюдений можно сделать вывод о существенном ослаблении действия КРЭШ и в то же время об увеличении эффективности локализации носителей в КЯ образца В по сравнению с образцом А.

Мы оценили встроенное электрическое поле в этих КЯ двумя методами. В первом случае величина напряженности электрического поля определяется из оценки величин пьезоэлектрической и спонтанной поляризации для модельной гетероструктуры [9,10]. При этом рост слоя КЯ предполагался псевдоморфным (с параметром решетки барьерных слоев). Величина вектора пьезоэлектрической поляризации, направленного вдоль полярной оси c , совпадающей с направлением роста гетероструктуры, определяется выражением

$$P^{Pz} = \epsilon_1(\gamma_{31} - \gamma_{33}C_{13}/C_{33}), \quad (1)$$

где $\epsilon_1 = a/a_0 - 1$ — компонент тензора деформаций в плоскости интерфейсов гетероструктуры, γ_{13} и γ_{33} — компоненты пьезоэлектрического тензора, C_{13} и C_{33} — компоненты тензора упругости. Величина вектора спонтанной поляризации, также направленного вдоль оси c , в твердом растворе AlGaIn рассчитывается согласно закону Вегарда,

$$P_{\text{AlGaIn}}^{Sp} = xP_{\text{AlN}}^{Sp} + (1-x)P_{\text{GaIn}}^{Sp}, \quad (2)$$

где P_{GaIn}^{Sp} и P_{AlN}^{Sp} — константы спонтанной поляризации для соответствующих бинарных соединений. Электрическое поле в слоях структуры можно оценить исходя из граничных условий, требующих сохранения нормальной составляющей вектора электрического смещения. Эти граничные условия дают выражение для двух соседних слоев (например, с номерами i и $i+1$):

$$\epsilon_i E_i - \epsilon_{i+1} E_{i+1} = (P_{i+1} - P_i)/\epsilon_0, \quad (3)$$

E_i — электрическое поле в i -м слое, ϵ_i — диэлектрическая проницаемость i -го слоя, P_i — сумма спонтанной и пьезоэлектрической поляризации, ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума. Считая, что граничные условия

на внешних поверхностях образца соответствуют короткозамкнутой структуре, можно дополнить линейную систему уравнений выражением

$$\sum_i \varepsilon_i E_i L_i = 0, \quad (4)$$

где L_i — толщина i -го слоя.

Для расчетов мы использовали зависимость запрещенной зоны AlGaN от состава из работы [7] и аппроксимировали ее для температуры измерений (20 К) с помощью параметров уравнения Варшни из работы [11]. Было выбрано соотношение 3 : 1 для разрывов валентной зоны и зоны проводимости. Все остальные параметры материалов взяты из работы [12]. Для КЯ с толщиной 6 нм и составом $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}/\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{N}$ мы получили расчетное значение электрического поля 1.02 МВ/см.

Во втором методе оценку эффективного электрического поля в КЯ проводили исходя из экспериментально измеренных значений положения пика экситонной ФЛ из КЯ в образцах А и В. Уровни размерного квантования в треугольной КЯ вычислялись методом матриц переноса, описанным в работе [13]. Оценка энергии экситонных оптических переходов проводилась вариационным методом [14]. Вычисленные значения составили 0.69 и 0.12 МВ/см для образцов А и В соответственно. Следует отметить, что прямое вычисление электрической поляризации в модельной структуре, как правило, дает завышенные значения, что связано с экранировкой электрического поля в реальной структуре свободными носителями и заряженными примесями [2]. Поэтому для образца А совпадение модельной оценки и значения, полученного из оптического эксперимента, можно считать вполне удовлетворительным. Тем не менее в образце В определенная эффективная напряженность электрического поля оказывается в ~ 6 раз меньше, чем в образце А. Можно предположить, что эта разница обусловлена различиями в режимах роста двух образцов. Трехмерные условия роста образца В могут провоцировать распад тройного соединения на области с различным составом и увеличивать степень разупорядоченности твердого раствора. В этом случае можно ожидать усиления флуктуирующего локализирующего потенциала и увеличения средней энергии локализации фотовозбужденных носителей. Такой вывод хорошо согласуется с эффективным уширением пиков ФЛ в этом образце по сравнению с образцом А, выращенным в условиях двумерного роста. Можно также ожидать, что локализирующий потенциал будет препятствовать переносу носителей к центрам безызлучательной рекомбинации, обуславливая рост внутреннего квантового выхода излучения. Это предположение хорошо согласуется с экспериментальными наблюдениями.

Для объяснения меньшей величины эффективного электрического поля, найденной из положения пика ФЛ и с использованием модели КРЭШ для идеальной

квантовой ямы, надо предположить, что характерная длина локализации носителей, определяемая спонтанной модуляцией состава твердого раствора, оказывается сопоставимой с боровским радиусом экситона (~ 2.6 нм) и меньше ширины квантовой ямы. В этом случае волновые функции рекомбинирующих электрона и дырки ограничены в пределах места локализации и модель КРЭШ для идеальной квантовой ямы уже не описывает реально наблюдаемое уменьшение энергии перехода. Следует отметить, что точный расчет энергии перехода для таких локализованных экситонов в настоящее время невозможен, поскольку неизвестны параметры локализирующего потенциала.

Кроме того, величина электрической поляризации в реальной структуре с сильными модуляциями состава может отличаться от расчетной в силу отличия поля упругих деформаций от полученного в простой модели псевдоморфной квантовой ямы. Векторы пьезоэлектрической поляризации и электрического поля в этом случае могут быть направлены не параллельно оси [0001], а их величина и направление могут меняться случайным образом, отражая флуктуации состава твердого раствора. Аналогичным образом будет себя вести и вектор спонтанной поляризации.

Аккуратный расчет полей пьезоэлектрической и спонтанной поляризации в твердом растворе с существенными модуляциями состава выходит за рамки данной работы. Можно лишь отметить, что в любом случае вклад спонтанной поляризации для гетероструктур на основе AlGaN оказывается существенно больше вклада пьезоэлектрической поляризации [10]. Более того, для условий металл-полярного роста, характерного для изготовленных образцов, деформации сжатия в областях с меньшим содержанием алюминия соответствует ситуации, когда векторы спонтанной и пьезоэлектрической поляризации разнонаправлены и в некоторой степени компенсируют друг друга. В частности, рассчитанные в модели псевдоморфной квантовой ямы величины спонтанной и пьезоэлектрической поляризации составляют -0.0446 и 0.0035 Кл/м² соответственно. Вклад пьезоэлектрической поляризации составляет лишь $\sim 8\%$ от величины спонтанной. Из этой оценки также следует, что ослабление КРЭШ не может быть объяснено релаксацией упругих напряжений, возникающей в связи с возможными дефектами, формирующимися при трехмерном режиме роста структуры.

4. Заключение

Проведены сравнительные исследования люминесцентных свойств КЯ $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}/\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{N}$, изготовленных методом МПЭ с использованием как трехмерных, так и планарных режимов роста. Спектр ФЛ квантовой ямы, выращенной в трехмерном режиме, свидетельствует об ослаблении КРЭШ, обусловленного наличием спонтанной и пьезоэлектрической поляризации в

слоях гетероструктуры. Это выражается в увеличении интенсивности ФЛ (более чем на порядок) и увеличении энергии пика ФЛ (на 150 мЭВ) по сравнению с квантовой ямой, изготовленной в режиме планарного роста. Обнаруженное отличие может быть объяснено формированием локализирующего потенциала с характерной длиной локализации порядка боровского радиуса экситона вследствие усиления спонтанной модуляции твердого раствора при трехмерном росте.

Проведенное исследование позволяет сделать вывод, что гетероструктуры, изготовленные при трехмерном режиме роста буферного слоя перспективны для изготовления светодиодов с увеличенным квантовым выходом излучения. Однако для эффективных лазерных диодов требуются активные области с планарными интерфейсными границами и достижение инверсии населенности в них невозможно только за счет использования локализованных состояний в связи с их малой плотностью. Поэтому в лазерных диодных гетероструктурах на основе твердых растворов AlGaIn целесообразно использование буферных слоев, обеспечивающих планарный рост квантовых ям и меньшую плотность прорастающих дислокаций.

Исследования проводились при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 11-02-12220-офи-м, 12-02-00865-а, 10-02-00633), сеточного проекта ЕС „Спиноэлектроника“ и Программы президиума РАН. Авторы благодарны Р.В. Золотаревой за помощь в проведении ПЭМ-исследований.

Список литературы

- [1] M. Kneissl, T. Kolbe, C. Chua, V. Kueller, N. Lobo, J. Stellmach, A. Knauer, H. Rodriguez, S. Einfeldt, Z. Yang, N.M. Johnson, M. Weyers. *Semicond. Sci. Technol.*, **26**, 014 036 (2011).
- [2] C. Wood, D. Jena. *Polarization Effects in Semiconductors: From Ab Initio Theory to Device Applications* (N.Y., Springer, 2007).
- [3] T.M. Al Tahtamouni, N. Nepal, J.Y. Lin, H.X. Jiang, W.W. Chow. *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 131 922 (2006).
- [4] H. Murotani, T. Saito, N. Kato, Y. Yamada, T. Taguchi, A. Ishibashi, Y. Kawaguchi, T. Yokogawa. *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 213 910 (2007).
- [5] J.R. Grandusky, S.R. Gibb, M.C. Mendrick, L.J. Schowalter. *Appl. Phys. Express*, **3**, 072 103 (2010).
- [6] K. Okamoto, A. Kaneta, Y. Kawakami, S. Fujita, J. Choi, M. Terazima, T. Mukai. *J. Appl. Phys.*, **98**, 064 503 (2005).
- [7] 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**, 1420 (2008).
- [8] Min Gao, S.T. Bradley, Yu Cao, D. Jena, Y. Lin, S.A. Ringel, J. Hwang, W.J. Schaff, L.J. Brillson. *J. Appl. Phys.*, **100**, 103 512 (2006).
- [9] J. Simon, R. Langer, A. Barski, N.T. Pelekanos. *Phys. Rev. B*, **61**, 7211 (2000).
- [10] V. Fiorentini, F. Bernardini, F. Della Sala, A. Di Carlo, P. Lugli. *Phys. Rev. B*, **60**, 8849 (1999).
- [11] N. Nepal, J. Li, M.L. Nakarmi, J.Y. Lin, H.X. Jiang. *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 242 104 (2005).
- [12] I. Vurgaftman, J.R. Meyer, L.R. Ram-Mohan. *J. Appl. Phys.*, **89**, 5815 (2001).
- [13] A.K. Ghatak, I.-C. Goyal, L. Gallawa. *IEEE J. Quant. Electron.*, **26**, 305 (1990).
- [14] S.M. Cao, M. Willander, E.L. Ivchenko, A.I. Nesvizhskii, A.A. Toropov. *Superlatt. Microstr.*, **17**, 1 (1995).

Редактор Л.В. Шаронова

Quantum-confined Stark effect and carriers localization in quantum wells $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}/\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{N}$ with different morphology

E.A. Shevchenko, V.N. Jmerik, A.M. Mizеров, A.A. Sitnikova, S.V. Ivanov, A.A. Toropov

Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Intrinsic electric fields are estimated in $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}/\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{N}$ quantum wells grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy using either three-dimensional or planar growth mode of buffer layers. The three-dimensional regime of growth results in an essential increase of intensity of the quantum well photoluminescence and a blue shift of the peak, which is explained by certain reduction of the quantum-confined Stark effect due to an additional three-dimensional localization of carriers within the quantum well layer. The localization effect is caused presumably by spontaneous fluctuations of the composition of the AlGaIn solid alloy enhanced by the three-dimensional growth regime.