

Экспериментальное наблюдение расщепления уровней энергии легких и тяжелых дырок в упругонапряженном GaAsN

© А.Ю. Егоров[†], Е.С. Семенова, В.М. Устинов, Y.G. Hong*, С. Ту*

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

* Department of Electrical and Computer Engineering University of California, San Diego, La Jolla, CA 92093-0407, USA

(Получена 30 января 2002 г. Принята к печати 31 января 2002 г.)

Обнаружено существование двух пиков в спектрах фотолюминесценции слоев твердого раствора GaAsN, выращенных на подложке GaAs, при комнатной температуре. Расстояние между пиками увеличивается с ростом содержания азота в тройном твердом растворе. Присутствие в спектрах двух переходов с участием легкой и тяжелой дырки предложено в качестве объяснения такого вида спектров фотолюминесценции. Эффект расщепления уровней энергии легкой и тяжелой дырок обусловлен действием упругой деформации слоев GaAsN при выращивании их на поверхности GaAs.

1. Введение

Интерес к новым материалам GaAsN и InGaAsN обусловлен тем, что они позволяют увеличить длину волны излучения гетероструктур, выращенных на подложках GaAs, до 1.3 мкм и более [1]. К настоящему моменту продемонстрированы лазеры с квантовыми ямами (КЯ) InGaAsN/GaAs в качестве активной области, излучающие на длине волны 1.3 мкм. По своим характеристикам новые лазеры сравнимы с традиционно используемыми (для спектрального диапазона 1.3 мкм) лазерами на основе InGaAsP, но отличаются улучшенными температурными характеристиками [2]. В то время как работа над приборами с использованием данного материала быстро развивается, фундаментальные оптические свойства GaAsN до сих пор остаются недостаточно изученными. Существенная нелинейность зависимости ширины запрещенной зоны от состава тройных твердых растворов GaAsN позволяет получать соединения с шириной запрещенной зоны, меньшей, чем в GaAs [3]. В свою очередь большое различие параметров кристаллической решетки слоев GaAsN и подложки GaAs, возникающее при добавлении малого количества азота, также приводит к изменению положения краев зоны проводимости и валентной зоны и к расщеплению уровней энергии в валентной зоне. Существенность влияния последнего эффекта на свойства соединений GaAsN является предметом обсуждения данной работы. Приведены экспериментальные результаты исследования слоев GaAsN методом фотолюминесценции (ФЛ), которые могут быть объяснены наличием эффекта расщепления уровней энергии легкой и тяжелой дырок под действием упругой деформации слоев GaAsN. Полученные данные позволяют рассчитать зависимость ширины запрещенной зоны ненапряженных соединений GaAsN от концентрации внедренного в слой азота.

2. Описание эксперимента

Напряженные слои GaAsN были выращены методом молекулярно-пучковой эпитаксии на полуизолирующей подложке GaAs, ориентированной в плоскости (001). Температура выращивания слоев GaAsN составляла 450°C. В качестве источников потоков элементов использовались твердотельные источники Ga и In, термически расщепляемый арсин и плазменный источник азота с радиочастотным разрядом. Температура подложки измерялась инфракрасным пирометром (IRCON). Содержание азота в исследуемых образцах варьировалось в диапазоне 1–3.45%, толщина азотосодержащего слоя составляла 0.1 мкм.

При исследованиях фотолюминесценции использовались Ar⁺-лазер (514.5 нм) и Ge-фотодиод с термоэлектрическим охлаждением. Исследования высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии (ВРД) проводились на дифрактометре Phillips.

3. Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис. 1 представлены спектры ФЛ слоев GaAsN с различным содержанием азота, зарегистрированные при комнатной температуре. При увеличении содержания азота в слое GaAsN наблюдается монотонный сдвиг спектра ФЛ азотосодержащего слоя в длинноволновую область. Неожиданным следствием увеличения концентрации азота, в диапазоне составов 2–3.5%, явился рост интенсивности сигнала ФЛ. Из рисунка видно, что каждый спектр ФЛ состоит из двух пиков, причем величина энергетического зазора между этими пиками растет с увеличением концентрации азота. При комнатной температуре расщепление пиков становится отчетливо видно при содержании азота более чем 1.5%, при меньших концентрациях расщепление зафиксировать не удастся из-за однородного и неоднородного уширения линии ФЛ.

[†] E-mail: anton@beam.ioffe.rssi.ru

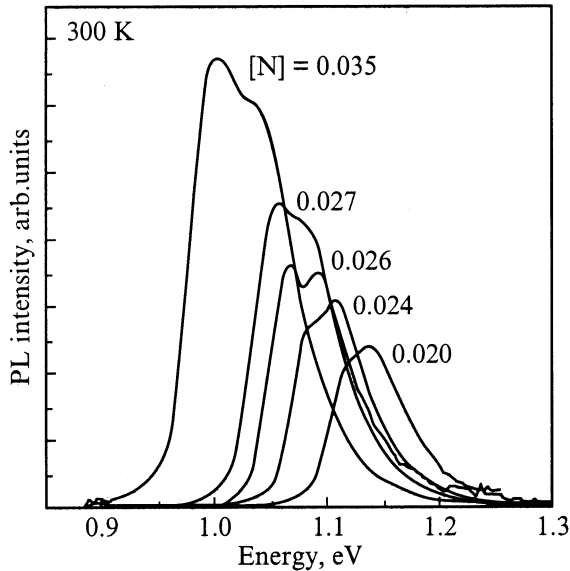


Рис. 1. Спектры фотолуминесценции слоев GaAsN толщиной 0.1 мкм с различной концентрацией азота, выращенных на подложке GaAs ориентации (100). Концентрация азота [N] в мольных долях указана около спектров.

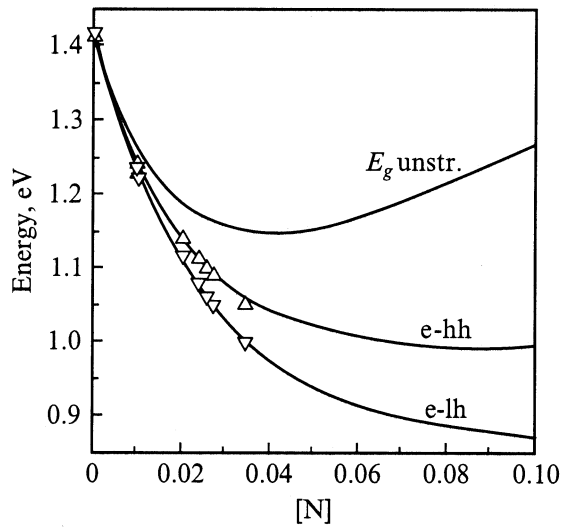


Рис. 2. Зависимости энергетического положения пиков фотолуминесценции упругонапряженных слоев GaAsN и зависимость ширины запрещенной зоны ненапряженного соединения GaAsN от концентрации внедренного в слой азота [N]. Сплошные линии e-hh и e-lh — расчет по соотношениям (1a) и (16) соответственно.

Хорошо известно, что встраивание азота ведет к неоднородному уширению линии ФЛ вследствие флуктуации состава. Типичное неоднородное уширение линии ФЛ твердого раствора GaAsN составляет около 30 мэВ. При более низком содержании азота интенсивность пика, соответствующего большему значению энергии, сильнее. С увеличением содержания азота пик, соответствующий

меньшему значению энергии, начинает доминировать. Мы оценили энергетическое положение обоих пиков для образцов с различным содержанием азота. Эти зависимости представлены на рис. 2. Расстояние между пиками спектра ФЛ растет с увеличением [N], т.е. с увеличением упругого напряжения азотосодержащего слоя, выращенного на подложке арсенида галлия. Экспериментальные зависимости энергетического положения пиков ФЛ, приведенные на рис. 2, хорошо описываются при помощи следующих выражений (показаны на рисунке сплошными линиями):

$$E_{e-hh} = 0.99 + 0.43 \exp(-x/1.87), \quad (1a)$$

$$E_{e-lh} = 0.86 + 0.56 \exp(-x/2.51), \quad (16)$$

где x — концентрация азота (%), E_{e-hh} — энергия высокоэнергетического перехода (эВ), E_{e-lh} — энергия низкоэнергетического перехода (эВ). Видно, что обе функции ограничены минимально возможными значениями энергии 0.99 и 0.86 эВ в случае высокоэнергетического и низкоэнергетического перехода соответственно.

Кристаллическое совершенство, псевдоморфный характер роста, т.е. степень релаксации кристаллической решетки, и состав тройного твердого раствора определялись методом высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии (ВРД). В качестве иллюстрации приведем образец с максимальным содержанием азота 3.45%. На рис. 3 представлены типичные рентгено-дифракционные кривые качания около симметричного (004) и асимметричного (115) рефлексов арсенида галлия. Кривые (115)⁺ и (115)⁻ соответствуют разной геометрии падения рентгеновского пучка $\vartheta_{Br} \pm \alpha$, где ϑ_{Br} — угол Брегга, α — угол между направлениями (004) и (115).

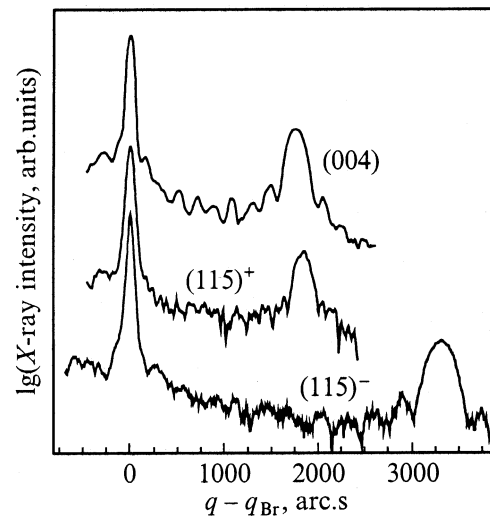


Рис. 3. Дифракционные рентгеновские спектры слоя GaAs_{0.9655}N_{0.0345} толщиной 100 нм, выращенного на подложке GaAs ориентации (100), зарегистрированные около симметричного (004) и асимметричного (115) рефлексов арсенида галлия.

Рентгенодифракционные исследования показали, что содержание азота в образце составляет 3.45%, а степень релаксации напряжения решетки не превосходит 1%, что находится в пределах погрешности эксперимента. Полуширина пика азотосодержащего слоя на кривой качания, отвечающей симметричному рефлексу, достаточно мала (близка к расчетному значению для идеального случая), что говорит о хорошей однородности слоя и его кристаллическом совершенстве. Наличие интерференционных максимумов на кривой свидетельствует о планарности гетерограниц структуры. Таким образом, можно утверждать, что исследуемые образцы обладают высоким кристаллическим совершенством и представляют собой упругонапряженные слои GaAsN, выращенные на подложке арсенида галлия псевдоморфно, вплоть до концентрации азота в слое равной 3.45%.

Псевдоморфный рост упругонапряженных слоев приводит к биаксиальному напряжению ε_{\parallel} , параллельному плоскости роста, и напряжению ε_{\perp} в направлении роста:

$$\varepsilon_{\parallel, \perp} = \frac{a_{\parallel, \perp}}{a} - 1, \quad (2)$$

где

$$a_{\parallel} = a_0, \quad (3a)$$

$$a_{\perp} = a \left[1 - D \left(\frac{a_{\parallel}}{a} - 1 \right) \right], \quad (3б)$$

$$D^{(001)} = 2 \frac{C_{12}}{C_{11}}. \quad (3в)$$

Здесь a_0 — постоянная решетки подложки, a — постоянная решетки свободстоящего (не напряженно-го) слоя исследуемого состава. Постоянная D зависит от упругих констант материала и ориентации подложки [см. (3в)]. Влияние напряжения на энергетические уровни полупроводников с кристаллической структурой типа цинковой обманки в точке Γ зоны Бриллюэна можно разложить на две компоненты: сдвиговую и гидростатическую. Гидростатическая компонента напряжения ведет к сдвигу энергии края валентной зоны и зоны проводимости [4]:

$$\Delta E_v^{hy} = a_v(\varepsilon_{\perp} + 2\varepsilon_{\parallel}), \quad (4a)$$

$$\Delta E_c^{hy} = a_c(\varepsilon_{\perp} + 2\varepsilon_{\parallel}), \quad (4б)$$

где a_v, a_c — гидростатические деформационные потенциалы для валентной зоны и зоны проводимости.

Сдвиговая компонента приводит, за счет спин-орбитального взаимодействия, к дополнительному расщеплению энергий подзон легких, тяжелых и спин-орбитально отщепленных дырок в валентной зоне. Для случая ориентации подложки (001) энергетические сдвиги подзон легких и тяжелых дырок относительно энергии тяжелых дырок задаются следующим образом [4]:

$$\Delta E_{hh}^{sh} = -\frac{1}{2} \delta E^{sh}, \quad (5a)$$

$$\Delta E_{lh}^{sh} = -\frac{1}{2} \Delta_0 + \frac{1}{4} \delta E^{sh} + \frac{1}{2} \left[\Delta_0^2 + \Delta_0 \delta E^{sh} + \frac{9}{4} (\delta E^{sh})^2 \right]^{1/2}, \quad (5б)$$

где Δ_0 — спин-орбитальное расщепление в отсутствие напряжения, δE^{sh} — сдвиг, обусловленный напряжением. Для нашего случая, когда подложка ориентирована в плоскости (001), этот сдвиг определяется следующим образом:

$$\delta E_{001}^{sh} = 2b(\varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{\parallel}), \quad (6)$$

где величина b — потенциал сдвиговой тетрагональной деформации. Зона проводимости в точке Γ не изменяется под действием сдвиговой компоненты напряжения.

Из уравнений (5a), (5б) следует, что ширина запрещенной зоны напряженного GaAsN определяется положением уровня энергии легких дырок. Таким образом, низкоэнергетический пик спектра ФЛ слоя GaAsN, представленного на рис. 1, соответствует переходу электрон–(легкая дырка), а высокоэнергетический пик соответствует переходу электрон–(тяжелая дырка).

Используя вышеизложенную теорию, мы рассчитали зависимости сдвига уровней энергии и величину энергетического зазора между уровнями тяжелых и легких дырок в точке Γ в зависимости от содержания азота в выращиваемом слое. Результаты этих расчетов приведены на рис. 4. Расстояние между пиками спектра ФЛ для слоев GaAsN с различным содержанием азота

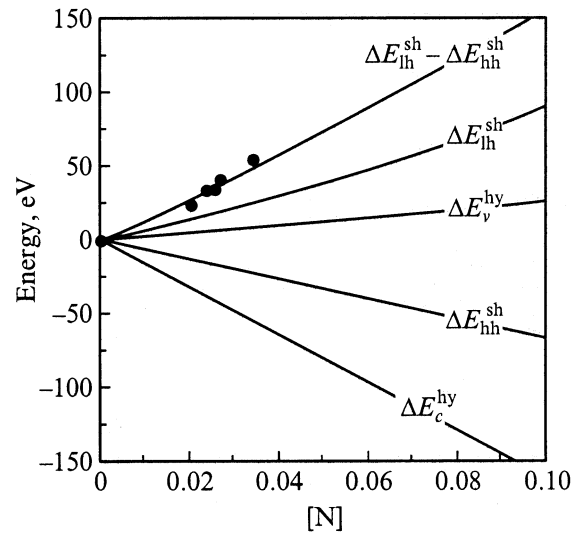


Рис. 4. Изменение энергии дна зоны проводимости (ΔE_c^{hy}), валентной зоны (ΔE_v^{hy}), подзон легких (ΔE_{lh}^{sh}) и тяжелых дырок (ΔE_{hh}^{sh}) под действием гидростатической и сдвиговой компонент упругих напряжений в слоях GaAsN, выращенных на GaAs. Величина энергетического расщепления между подзонами легких и тяжелых дырок ($\Delta E_{lh}^{sh} - \Delta E_{hh}^{sh}$) в упругонапряженном слое GaAsN как функция концентрации внедренного в слой азота. Сплошные линии — результаты расчета. Точки — энергетическое расстояние между пиками в спектрах фотолюминесценции упругонапряженных слоев GaAsN.

(экспериментальные данные — точки) также показано на рис. 4. Видно, что экспериментальные данные находятся в хорошем соответствии с различными значениями величины энергетического зазора между уровнями тяжелых и уровнем легких дырок (кривая $\Delta E_{lh}^{sh} - \Delta E_{hh}^{sh}$). Соответствие между теоретическими и экспериментальными данными позволяет сделать вывод о применимости изложенной выше теории и констант арсенида галлия для оценки наблюдаемого эффекта. Значения констант a_c (-7.17 эВ), a_v (1.16 эВ), C_{11} ($1.18 \cdot 10^{12}$ дин/см²), C_{12} ($0.54 \cdot 10^{12}$ дин/см²), Δ_0 (0.34 эВ), b (-1.7 эВ) для GaAs, используемые в расчетах, были взяты из работы [4]. Влияние азота, внедренного в слой арсенида галлия, на упругие постоянные и величину спин-орбитального расщепления в отсутствие напряжения, Δ_0 , не учитывалось. Таким образом, мы полагаем, что действительно экспериментально наблюдали переходы, соответствующие легким и тяжелым дыркам в материале GaAsN при комнатной температуре.

Зависимость ширины запрещенной зоны напряженных соединений GaAsN, выращенных на подложке GaAs, от концентрации внедренного в слой азота соответствует энергии электронно-дырочного перехода с участием легкой дырки e-lh и показана на рис. 2. Использование этих экспериментальных данных с учетом влияния упругих напряжений на энергетическое положение валентной зоны и зоны проводимости (рис. 4) приводит к зависимости ширины запрещенной зоны ненапряженного соединения GaAsN. Эта зависимость приведена на рис. 2 и обозначена символом „ E_g unstr.“. Ширина запрещенной зоны ненапряженного соединения GaAsN уменьшается в диапазоне концентрации азота 0–3.99%, далее наблюдается монотонное возрастание. Таким образом, зависимость ограничена снизу значением энергии 1.145 эВ, при значении концентрации азота 3.99%. Дальнейшее уменьшение ширины запрещенной зоны в случае выращивания тройных соединений GaAsN на GaAs определяется только воздействием упругих напряжений на энергетическое положение зон в полупроводнике. Приведенная зависимость ширины запрещенной зоны ненапряженных соединений GaAsN от концентрации азота существенно отличается от теоретически предсказанной зависимости [3], которая предполагала возможность уменьшения запрещенной зоны GaAsN до нулевого значения.

4. Заключение

Два электронно-дырочных перехода обнаружены в спектрах фотолюминесценции (ФЛ) слоев упруго-напряженных тройных твердых растворов GaAsN, выращенных на подложке GaAs. Мы полагаем, что наблюдаемые в спектрах ФЛ пики соответствуют переходам с участием легких и тяжелых дырок. Энергетический зазор между пиками спектра ФЛ соответствует расчетному значению расщепления уровней энергии легких

и тяжелых дырок, обусловленного действием упругих напряжений в слоях GaAsN. Учет влияния упругих напряжений на положения краев энергетических зон приводит к зависимости ширины запрещенной зоны ненапряженных соединений GaAsN с минимально возможным значением ширины запрещенной зоны 1.145 эВ при концентрации азота 3.99%.

Авторы выражают глубокую благодарность А.Е. Жукову за полезную дискуссию.

Работа была поддержана National Renewable Energy Laboratore (AAD-9-18668-07), Программой Министерства науки „Физика твердотельных наноструктур“ и Civilian Research and Development Foundation (RE-2221).

Список литературы

- [1] V.M. Ustinov, A.E. Zhukov. *Semicond. Sci. Technol.*, **15**, R41 (2000).
- [2] B. Borchert, A.Yu. Egorov, S. Illek, M. Komainda, H. Riechert. *Electron. Lett.*, **35**, 2204 (1999).
- [3] M.Kondow, T. Kitatani, S. Nakatsuka, M.C. Larson, K. Nakahara, Y. Yazawa, K. Uomi. *IEEE. J. Sel. Topics Quant. Electron.*, **3**, 719 (1997).
- [4] M.P.C.M. Krijn. *Semicond. Sci. Techn.*, **6**, 27 (1991).

Редактор Т.А. Полянская

Experimental observation of the strain-induced splitting of the light and heavy-hole bands in GaAsN

A.Yu. Egorov, E.S. Semenova, V.M. Ustinov, Y.G. Hong, C. Tu**

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

* Department of Electrical and Computer
Engineering University of California,
San Diego, La Jolla, Ca 92093-0407, USA

Abstract The twin peaks photoluminescence of GaAsN grown on GaAs has been observed at room temperature. The peaks splitting increases with the increase in nitrogen in the alloy content. The strain-induced splitting of light-hole and heavy-hole bands of strained (by tension) GaAsN is proposed for explanation of these results.