

Оптическое исследование резонансных состояний в $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$

© А.А. Гуткин[¶], П.Н. Брунков, А.Г. Гладышев, Н.В. Крыжановская, Н.Н. Берт, С.Г. Конников,
М. Hopkinson*, А. Patané⁺, L. Eaves⁺

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

* Department of Electronic and Electrical Engineering, University of Sheffield,
S3 3JD Sheffield, UK

⁺ School of Physics and Astronomy, University of Nottingham,
NG7 2RD Nottingham, UK

(Получена 20 февраля 2006 г. Принята к печати 3 марта 2006 г.)

Для обнаружения резонансных состояний в $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ предложено исследовать спектры собственной фотолюминесценции при комнатной температуре или высоких уровнях возбуждения, позволяющих заселить создаваемыми светом носителями высокоэнергетические состояния в разрешенных зонах. С помощью этих методов в объемных слоях $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ ($x \leq 0.015$) обнаружены состояния с энергетическими уровнями в зоне проводимости. Эти уровни создают полосу с полушириной около 0.07 эВ, максимум плотности в которой при температуре 290 и 80 К находится соответственно на ~ 1.4 и ~ 1.48 эВ выше потолка валентной зоны. Положение этого максимума относительно валентной зоны практически не зависит от содержания азота во всем исследованном диапазоне $0.0005 \leq x \leq 0.015$. Предполагается, что эти состояния связаны с различными кластерами атомов азота.

PACS: 78.55.Cr; 71.20.Nr

Относительно небольшое содержание азота в тройном соединении $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ ($x < 0.05$) приводит к значительному уменьшению ширины запрещенной зоны этого материала по сравнению с GaAs [1,2]. Это обстоятельство может быть использовано при создании лазеров, фотодетекторов и гибридных солнечных элементов. Одновременно с изменением ширины запрещенной зоны в $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ происходит также значительная модификация зоны проводимости, приводящая к увеличению эффективной массы у ее дна, сильной непараболичности и появлению высокоэнергетических подзон при повышенных энергиях [2–4]. Кроме того, в зоне проводимости $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ появляются резонансные состояния, связанные с парами атомов азота и, по-видимому, более сложными кластерами, образуемыми теми же атомами [4–6]. Детальное поведение этих состояний при различных концентрациях атомов азота в $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ и их влияние на свойства зоны проводимости в настоящее время изучены недостаточно. Основным методом исследования резонансных состояний в зоне проводимости $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ является низкотемпературная фотолюминесценция (ФЛ) при высоком гидростатическом давлении [5,6], которое приводит к увеличению ширины запрещенной зоны $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$. Резонансные состояния, связанные с азотом, при этом слабо меняют свою энергию относительно вершины валентной зоны и сдвигаются в запрещенную зону, становясь интенсивным каналом рекомбинации экситонов, генерируемых при облучении материала фотонами из собственной полосы поглощения $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$. Это позволяет наблюдать в спектрах фотолюминесценции полосы, обусловленные резонансными состояниями, при энергиях фотонов ниже

ширины запрещенной зоны $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$, следить за их смещением с давлением, фиксировать появление новых полос при повышении давления и определять энергетическое положение резонансных состояний в отсутствие давления, когда они находятся в зоне проводимости.

Вместе с тем возможно, что электронные состояния некоторых пар атомов азота или кластеров сильно смешиваются с делокализованными зонными состояниями и при гидростатическом давлении изменяют свою энергию так же, как состояния зоны проводимости [6]. Поэтому резонансные состояния таких дефектов, а также изменения зонных состояний под их влиянием не могут наблюдаться указанным методом. Для изучения состояний в зоне проводимости в этом случае можно использовать фотолюминесценцию при энергиях фотонов выше пика собственного излучения в условиях высоких температур и (или) высоких уровней возбуждения, когда состояния, лежащие выше дна зоны проводимости $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$, можно заметно заселить электронами, создаваемыми при поглощении собственного света. Данные исследования были проведены в настоящей работе.

Исследуемые слои $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ ($0 < x \leq 0.015$) толщиной 1.5 мкм были получены методом молекулярно-пучковой эпитаксии на плоскости {001} подложки из n^+ -GaAs, на которой предварительно был выращен слой AlAs толщиной 25 нм.

Для измерений ФЛ при низком уровне возбуждения использовался непрерывный Ar-лазер (длина волны 514.5 нм), обеспечивающий скорость генерации электронно-дырочных пар $\sim 10^{21} \text{ c}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$. При высоком уровне возбуждения применялся импульсный YAG:Nd-лазер (длина волны 532 нм) с длительностью импульса 20 нс и скважностью 1000, обеспечивающий скорость генерации $\sim 2 \cdot 10^{23} \text{ c}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$.

[¶] E-mail: agut@defect.ioffe.ru

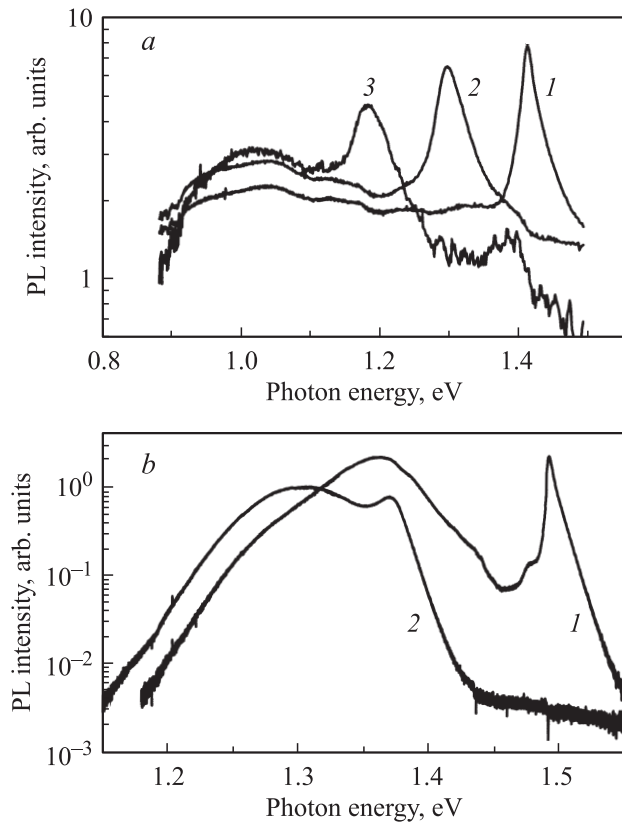


Рис. 1. Спектры ФЛ образцов $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ при низком уровне возбуждения и температуре 293 К (*a*) и 10 К (*b*). *x*: 1 — 0.0005, 2 — 0.007, 3 — 0.015.

На рис. 1, *a, b* представлены спектры ФЛ для трех образцов $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ с различным содержанием атомов азота ($0.0005 < x \leq 0.015$) при слабом уровне возбуждения. При комнатной температуре (рис. 1, *a*) основные пики ФЛ для всех спектров представляют краевое излучение, соответствующее ширине запрещенной зоны $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$. Изменение энергетического положения этих пиков в зависимости от содержания азота достаточно хорошо описывается с помощью модели антипересечения зон [2]. Наряду с основным пиком в спектре образца с максимальным содержанием азота ($x = 0.015$) при комнатной температуре видна добавочная полоса излучения, находящаяся в области энергий фотонов около 1.4 эВ (рис. 1, *a*), что заметно выше соответствующего края собственного поглощения $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$. Подобное излучение обнаруживается и в спектрах образцов с меньшим содержанием азота ($x > 0.002$) в виде ступеньки на коротковолновом спаде краевого излучения (см., например, рис. 1, *a*, кривая 2). Естественно связать эту добавочную ФЛ с рекомбинацией электронов, находящихся на связанных с комплексами атомов азота локализованных состояниях, энергетические уровни которых расположены выше дна зоны проводимости $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ ($x > 0.002$). Заполнение этих состояний электронами, создаваемыми светом, при комнатной температуре до-

статочно велико, и их рекомбинация с дырками в валентной зоне дает излучение, интенсивность которого сравнима с интенсивностью краевой ФЛ. Однако при низких температурах и слабом уровне возбуждения, как видно из рис. 1, *b* (кривая 2), излучение, связанное с резонансными состояниями, становится незаметным. Вместе с тем в спектрах образца с наименьшим содержанием азота ($x = 0.0005$) при низкой температуре на длинноволновом спаде краевой ФЛ появляется плечо при энергиях фотонов 1.47–1.48 эВ (рис. 1, *b*, кривая 1). Можно предположить, что это плечо связано с теми же самыми локализованными состояниями, которые обнаруживаются в ФЛ образцов с $x > 0.002$ при комнатной температуре. В этом случае, из-за того что температурный сдвиг дна зоны проводимости при $x = 0.0005$ превышает сдвиг уровня локализованных состояний, последние оказываются заметно ниже дна зоны проводимости и становятся интенсивным каналом излучательной рекомбинации носителей благодаря высокой степени заполнения их электронами при низких температурах.

Связь этого излучения с состояниями, дающими в случае комнатной температуры излучение при энергиях фотонов около 1.4 эВ, подтверждается исследованиями спектров ФЛ при высоком уровне возбуждения. На рис. 2, *a, b* приведены спектры ФЛ образцов

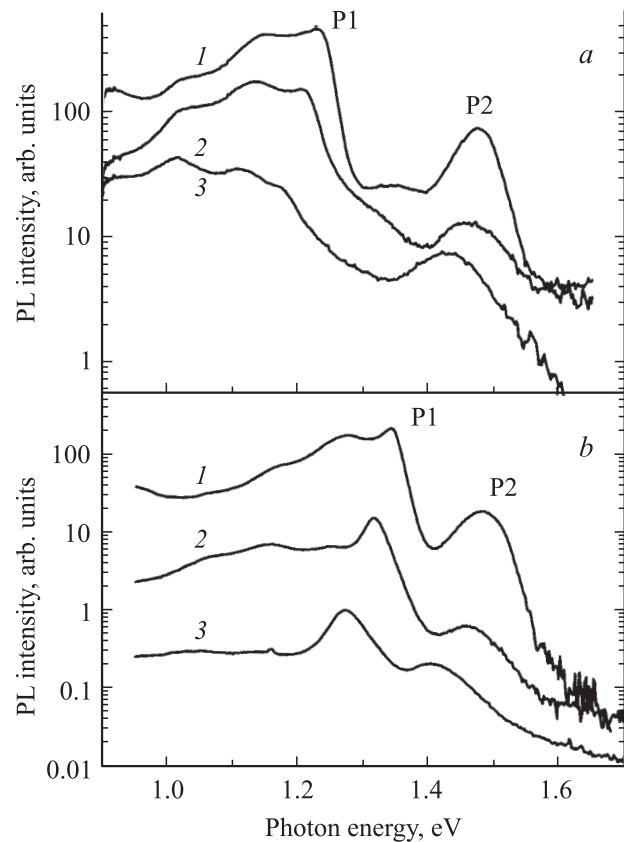


Рис. 2. Спектры ФЛ образцов $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ с $x = 0.015$ (*a*) и $x = 0.007$ (*b*) при высоком уровне возбуждения. *T, K*: 1 — 80, 2 — 170, 3 — 290.

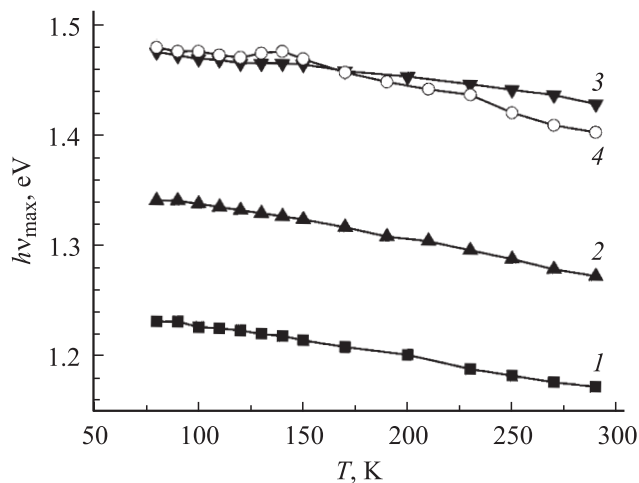


Рис. 3. Зависимости положения максимумов краевого P1 (кривые 1, 2) и резонансного P2 (кривые 3, 4) излучения $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ от температуры. x : 1, 3 — 0.015; 2, 4 — 0.007.

$\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ с $x = 0.015$ и $x = 0.007$ при скорости генерации электронно-дырочных пар $\sim 2 \cdot 10^{23} \text{ c}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$ и различных температурах. Как видно из сопоставления спектров на рис. 1, *a, b* и рис. 2, *b*, повышение уровня возбуждения привело к появлению добавочного максимума ФЛ (P2) в спектре образца с $x = 0.007$ как при комнатной, так и при низких температурах. Этот же максимум наблюдается при всех температурах в образце с $x = 0.015$. Полуширина полосы излучения, связанной с этим максимумом, составляет ~ 0.07 эВ. Положение P2 при комнатной температуре для обоих образцов близко к положению добавочного пика, обнаруживаемого при слабых уровнях возбуждения в образце с $x = 0.015$ (рис. 1, *a*). При температуре 80 К максимум P2 сдвигается к энергиям фотонов ~ 1.48 эВ, соответствующих положению плеча на длинноволновом спаде краевого излучения в спектре ФЛ образца с наименьшим содержанием азота (рис. 1, *b*, кривая 1).

Температурные зависимости энергетического положения пиков краевой (P1) и дополнительной (P2) полос излучения, полученные из измерений на образцах с $x = 0.015$ и $x = 0.007$ при высоком уровне возбуждения, показаны на рис. 3.

Излучение при энергиях фотонов 1.47–1.49 эВ наблюдалось ранее при гелиевых температурах в образцах $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$, в которых благодаря низкому содержанию азота ($x \leq 0.001$) указанная область лежала ниже запрещенной зоны (см. [5,7,8] и цитируемые в [8] работы). Отдельные пики излучения в этой области связывались с различными парами и более сложными кластерами, образованными атомами азота [5,7,8], энергетические уровни которых находились ниже дна зоны проводимости, т.е. не были резонансными. Естественно предположить, что наблюдаемая нами дополнительная полоса ФЛ с максимумом P2 обусловлена этими же дефектами. Отметим также, что, как следует из наших исследований

ФЛ, положение энергетических уровней этих дефектов относительно потолка валентной зоны при изменении концентрации атомов азота практически не меняется во всем исследованном диапазоне изменения содержания азота ($0.0005 \leq x \leq 0.015$), что согласуется с ранними наблюдениями [9], сделанными на $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ с содержанием азота до $x = 0.001$.

Таким образом, исследование спектров собственной ФЛ при высоких температурах или значительных уровнях возбуждения, позволяющих заметно заселить создаваемыми светом носителями состояния с высокой энергией в разрешенных зонах, дает возможность изучать особенности энергетической зависимости плотности состояний в этих зонах. Применение этого метода к исследованию $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ позволило обнаружить резонансные состояния, энергетические уровни которых для $x > 0.001$ находятся в зоне проводимости и дают полосу шириной ~ 0.07 эВ на расстоянии около 1.4 эВ от вершины валентной зоны при комнатной температуре. Эти состояния могут быть отождествлены с состояниями, создаваемыми различными кластерами атомов азота в арсениде галлия с концентрацией азота до $\sim 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Независимость их энергии от концентрации азота согласуется с теоретическими предсказаниями [4] и свидетельствует о слабом взаимодействии этих состояний с делокализованными состояниями кристалла вплоть до $x = 0.015$.

Работа выполнена с использованием оборудования регионального ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“ и поддержана грантом Королевского общества Великобритании (the Royal Society Joint Project (2004–2006) „Probing the unusual electronic properties of diluted GaInAsN alloys“).

Список литературы

- [1] M. Weyers, M. Sato, H. Ando. Jpn. J. Appl. Phys., **31**, L853 (1992).
- [2] W. Shan, W. Walukiewicz, K.M. Yu, J.W. Ager III, E.E. Haller, J.F. Geisz, D.J. Friedman, J.M. Olson, S.R. Kurtz, H.P. Xin, C.W. Tu. Phys. Status Solidi B, **223**, 75 (2001).
- [3] C. Skierbizewski, I. Gorczyca, S.P. Lepkowski, J. Lusakowski, J. Borysiuk, J. Toivonen. Semicond. Sci. Technol., **19**, 1189 (2004).
- [4] P.R. Kent, A. Zunger. Phys. Rev. B, **64**, 115 208 (2001).
- [5] X. Liu, M.-E. Pistol, L. Samuelson. Phys. Rev. B, **42**, 7504 (1990).
- [6] B.A. Weinstain, S.R. Stambach, T.M. Ritter, J.O. Maclean, D.J. Wallis. Phys. Rev. B, **68**, 035 336 (2003).
- [7] Y. Zhang, B. Fluegel, M.C. Hanna, A. Mascarenhas, Lin-Wang Wang, Y.J. Wang, X. Wei. Phys. Rev. B, **68**, 075 210 (2003).
- [8] Y. Zhang, A. Mascarenhas, J.F. Geisz, H.P. Xin, C.W. Tu. Phys. Rev. B, **63**, 085 205 (2001).
- [9] H. Gruning, L. Chen, Th. Hartman, P.J. Klar, W. Heimbrodt, F. Hohnsdorf, J. Koch, W. Stolz. Phys. Status Solidi B, **215**, 39 (1999).

Редактор Л.В. Беляков

Optical study of resonant states in $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$

A.A. Gutkin, P.N. Brunkov, A.G. Gladyshev,
N.V. Kryzhanovskaya, N.N. Bert, S.G. Konnikov,
M. Hopkinson*, A. Patané⁺, L. Eaves⁺

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

* Department of Electronic and Electrical Engineering,
University of Sheffield,
S3 3JD Sheffield, UK

⁺ School of Physics and Astronomy,
University of Nottingham,
NG7 2RD Nottingham, UK

Abstract To detect the resonant states in the conduction band of $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ ($x \leq 0.015$) a method is proposed to investigate the intrinsic photoluminescence spectra at room temperature or high excitation levels. Under these measurement conditions it is possible to fill high energy states in allowed bands with carriers generated by light. With use of these methods it was observed that states with energy levels in conduction band of $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ form a band with FWHM about 0.07 eV. The maximum of this band was found at ~ 1.4 and ~ 1.48 eV above edge of valence band at temperatures 290 and 80 K, respectively. Its position in relation to valence band does not depend on nitrogen content in range under study $0.0005 \leq x \leq 0.015$. It is supposed that these states are related to different nitrogen clusters.