

01;06;07

Большой синий сдвиг максимума спектра фотолюминесценции квантовых ям в GaN, возникающий при росте мощности лазерного возбуждения

© М.А. Якобсон, Д.К. Нельсон, О.В. Константинов,
А.В. Матвеевцев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург

Поступило в Редакцию 3 марта 2005 г.

Экспериментально показано, что при возрастании плотности потока мощности азотного лазера от 10 до 1000 kW/cm² происходит сдвиг максимума спектра люминесценции примерно на 150 meV. Теоретически этот сдвиг объясняется наличием хвоста плотности локализованных состояний в запрещенной зоне квантовой ямы и заполнением зон в квантовой яме неравновесными фотоносителями. В модели идеальной квантовой ямы сдвиг нельзя объяснить. Предлагается феноменологическое выражение для плотностей состояний, учитывающее хвосты локализованных состояний. С его помощью достигнуто качественное согласие теоретических и экспериментальных спектров.

Введение. В работе [1] было впервые обнаружено, что с ростом силы света может происходить очень большой синий сдвиг (БСС) максимума спектра фотолюминесценции. Настоящая работа посвящена исследованию этого эффекта. На рис. 1 представлено экспериментальное семейство спектральных кривых для различных значений силы света, падающего на квантовую яму состава In_{0.2}Ga_{0.8}N/GaN. На рис. 2 представлено семейство спектров фотолюминесценции, построенных теоретически для модели идеальной квантовой ямы. В этой модели проявляется только второй эффект. Характерной особенностью этого семейства является существование ступени на красном крае спектра спонтанного излучения. Ступень спектра излучения соответствует ступенчатому краю плотности состояний идеальной квантовой ямы. По теории максимум спектра спонтанного излучения прижат к этой ступени и никакого БСС не происходит, как это и видно из рис. 2. Заметим, что резкий ступенчатый длинноволновый край не наблюдался

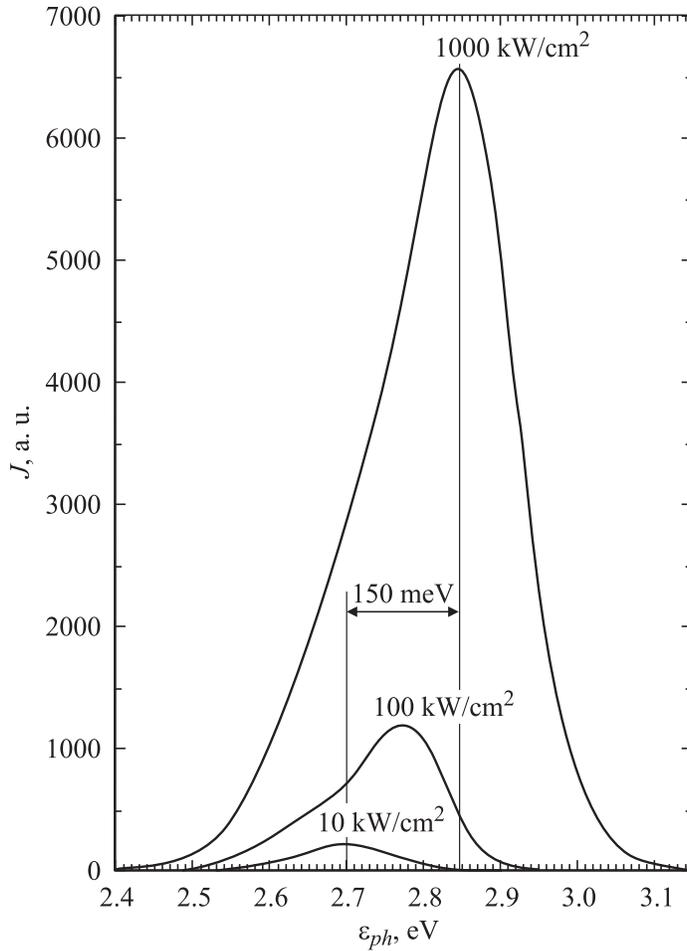


Рис. 1. Экспериментальные спектры фотолюминесценции образца GaN с квантовой ямой $d = 30 \text{ \AA}$ состава $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}/\text{GaN}$ при $T = 80 \text{ K}$. Плотность мощности азотного лазера в киловаттах на квадратный сантиметр показана над кривыми. Расстояние между вертикальными линиями показывает спектральный интервал большого синего сдвига ($\text{BSS} = 0.15 \text{ eV}$).

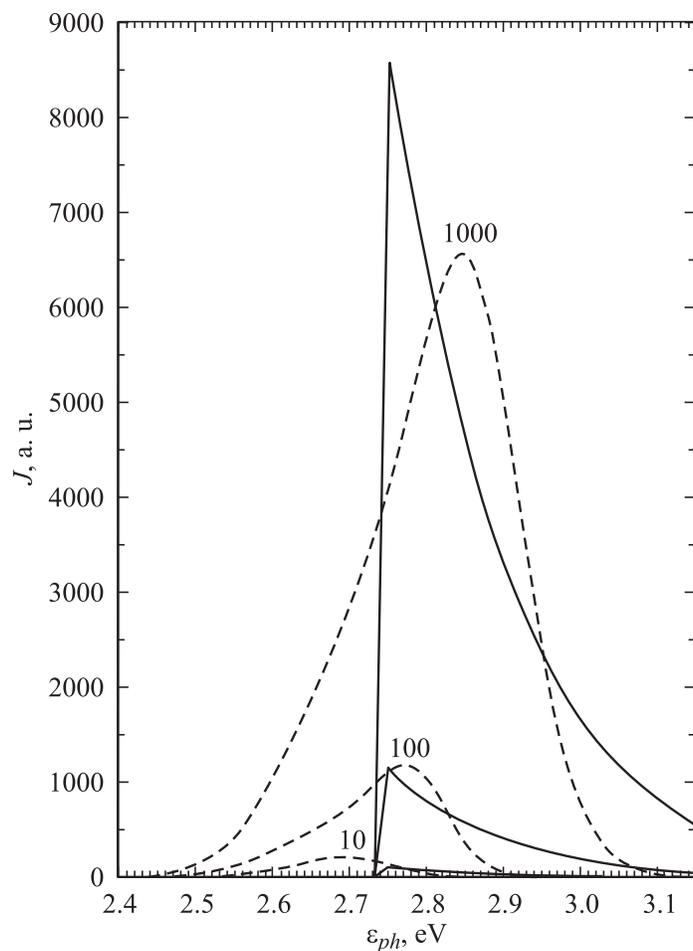


Рис. 2. Теоретические спектры фотолюминесценции квантовой ямы с шириной запрещенной зоны 2.74 eV, построенные по формуле (8) без учета хвоста плотности состояний (сплошные линии). С ними совмещены экспериментальные кривые, показанные на рис. 1 (пунктирные линии). Значение параметра $\Theta = 14$ meV. Значения электронных химических потенциалов $\mu_c = -16, -32, -50$ meV.

ни в каких экспериментах по спектрам фотолюминесценции квантовых ям, а его отсутствие наблюдается практически всегда. Часто бывает так, что ступень не имеет места, но БСС отсутствует. Так, в работе [2], посвященной спектрам фотолюминесценции из квантовых ям в структурах $\text{GaN}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, резкий край отсутствует. Однако синий сдвиг максимума спектра очень слабый. Он происходил на величину менее 10 meV при изменении лазерной накачки на 3 порядка. Мы считаем, что в данном случае имеется какой-то не очень сильный хвост плотности локализованных состояний, размывающий ступень в спектре. Однако этот хвост не достаточно силен, чтобы возникал БСС. По нашему мнению, причина в том, что в таких структурах квантовая яма состоит из чистого нитрида галлия. В случае же квантовых ям состава $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}/\text{GaN}$ возможны сильные флуктуации концентрации индия, благодаря которым возникают образования, напоминающие квантовые точки. В них и могут быть локализованные состояния, хвосты которых проникают достаточно глубоко в запрещенную зону. В настоящей работе предложено полуэмпирическое описание спектра локальных уровней. Хвост их плотности характеризуется энергией Урбаха и через него влияет на форму левого склона спектральной полосы. Этот параметр можно определить в процессе подгонки теоретической формы спектральной полосы к экспериментальной. В нашем случае он оказывается порядка 50 meV . Высокоэнергетический (правый) склон полосы спектра, казалось бы, должен определяться температурным размывом функций заполнения электронов и дырок. Тогда размыв правого склона было бы очень небольшим, менее 10 meV при азотной температуре. Анализ опытных данных показывает, что параметр размыва правого склона существенно больше температуры решетки и составляет величину порядка 30 meV . В этой связи интересно обратить внимание на то, каким оказывается контур линии фотолюминесценции квазиобъемной пластины монокристаллического нитрида галлия [3]. Измерения, проведенные при комнатной температуре, показали, что ширина линии на половине высоты составляет примерно 80 meV , причем на коротковолновый спад приходится порядка половины. Это свидетельствует о том, что исчезает резкий край и зоны проводимости нитрида галлия. Наиболее чувствительными оказываются теоретические спектры к ширине запрещенной зоны материала области квантовой ямы, которая выбрана равной 2.74 meV . В данном семействе изменяется только мощность накачки. Разным значениям мощности соответствуют разные значения квазиуровня Ферми электронов. Предполагается, что

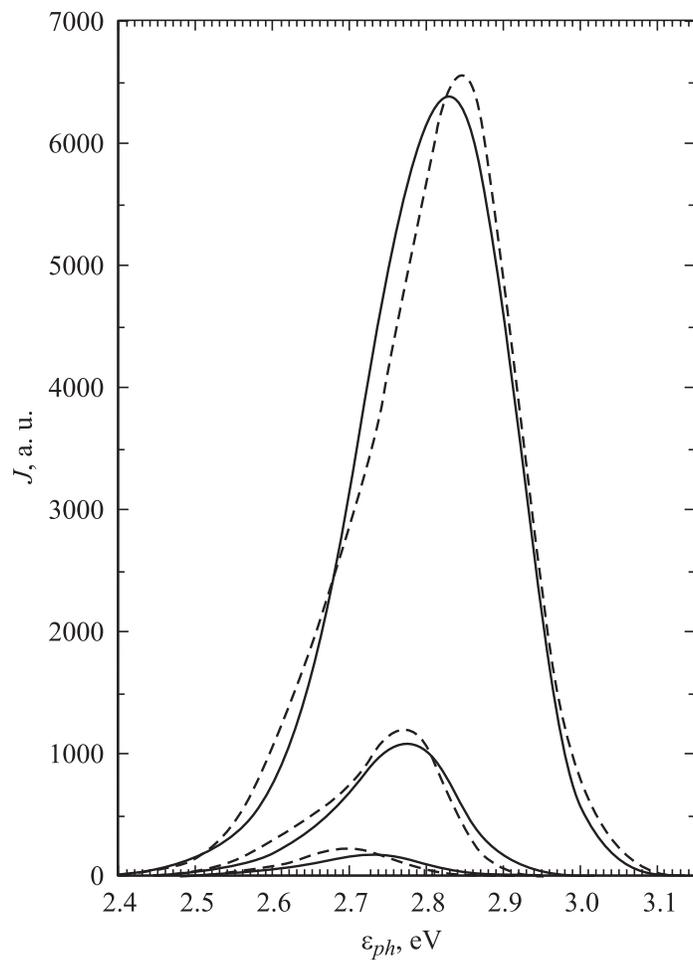


Рис. 3. Совмещение теоретических спектров (сплошные линии) и экспериментальных спектров (пунктирные линии), те же, что на рис. 1. Значения параметров Урбаха $U = 48$ meV и квазitemпературы $\Theta = 31$ meV. Значения электронных и дырочных химпотенциалов $\mu_c = 163, 75, 13$ meV, $\mu_v = -92, -139, -181$ eV.

квазиуровень Ферми дырок связан с ним условием нейтральности. На рис. 3 сплошными кривыми показаны теоретические спектральные зависимости с подгоночными параметрами и при трех значениях квазиуровня Ферми, которые соответствуют потокам мощности 10, 100 и 1000 kW/cm². Именно для таких значений даны экспериментальные спектральные кривые, построенные точечными линиями. Эти кривые были ранее даны на рис. 1 сплошными линиями, так что можно достичь согласия теории и эксперимента.

Теория спонтанного излучения из идеальной квантовой ямы.

В теории спектра спонтанного рекомбинационного излучения фотоносителей в идеальной полупроводниковой квантовой яме нужно воспользоваться методами квантовой электродинамики. В ее рамках учитываются гамильтониан квантового электромагнитного поля, гамильтониан электронно-дырочной системы и гамильтониан взаимодействия между ними. В линейном по полю приближении взаимодействие имеет следующий вид:

$$\hat{V} = -\frac{e}{c} \mathbf{A} \hat{\mathbf{v}}. \quad (1)$$

Здесь $\hat{\mathbf{v}}$ — оператор скорости электрона, \mathbf{A} — оператор квантованного векторного потенциала, электромагнитного поля [4]:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \frac{c}{\sqrt{V}} \sum_{q,\alpha} \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{\omega_q}} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \mathbf{e}_{\alpha,q} [a_{q,\alpha}(t) + a_{-q,\alpha}^+(t)], \quad (2)$$

V — объем системы, в которой находится фотон с частотой $\omega_q = c \cdot q$, $a_{q\alpha}(t) = a_{q\alpha} e^{-i\omega_q t}$ — оператор уничтожения фотона с волновым вектором q и поляризацией α . В формуле (1) отброшен член, содержащий A^2 . Используя (1), (2), с помощью золотого правила квантовой механики можно получить выражение для вероятности ΔW_{if} излучения фотона с энергией $\varepsilon = \hbar\omega_q$ в секунду, при одновременном переходе атомной системы из состояния i в состояние f . Далее рассмотрим спектральную функцию излучения фотона с данными q , ω_q и с заданным направлением вылета в пределах телесного угла $\Delta\Omega$ и в пределах интервала энергии $\Delta\varepsilon$. Перейдем от вероятности излучения фотона в секунду ΔW_{if} к спектрально-угловой плотности вероятности излучения $S(k)$ согласно ее определению

$$S(k) = \frac{\Delta W_{if}}{\Delta\varepsilon \Delta\Omega}. \quad (3)$$

Данная величина соответствует переходу одного электрона из c -зоны в v -зону с заданным квазиимпульсом k . Для получения интегральной по импульсам всех электронов спектральной плотности $I(\varepsilon)$ следует просуммировать (3) по всем значениям k с учетом функций заполнения электронами состояний в c - и в v -зонах

$$I(k) = \sum_k S(k) f_c(k) (1 - f_v(k)). \quad (4)$$

Эта величина имеет размерность произведения обратной энергии на частоту. Производя интегрирование, получим интегральную спектральную плотность

$$I(k) = \frac{e^2}{\hbar c} \frac{A_0 m}{\hbar^3} f^{(e)} f^{(h)} \frac{|P_{CV}^{(x)}|^2}{m_0^2 c^2} \frac{\varepsilon}{(2\pi)^2} \Theta(\varepsilon - E_G). \quad (5)$$

Здесь A_0 — площадь элементарной ячейки квантовой ямы, m_0 — масса свободного электрона, m — приведенная масса электрона и дырки, $P_{CV}^{(x)}$ — матричный элемент x -компоненты оператора импульса. В матричный элемент входят периодические амплитуды блоховской волновой функции с периодом элементарной ячейки квантовой ямы. Объем ячейки $V_0 = A_0 d$, где d — толщина квантовой ямы. Полную площадь квантовой ямы A можно использовать для перехода от суммирования к интегрированию по всем значениям двумерного волнового вектора. Интеграл по длине волнового вектора берется путем использования дельта-функции от энергии в случае изотропного квадратичного закона дисперсии в c - и v -зонах

$$E_C(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_C} + E_g, \quad E_V(k) = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_V}. \quad (6)$$

Эти энергии отсчитываются от потолка валентной зоны. Тогда разность энергий будет

$$E_C(k) - E_V(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + E_g, \quad \frac{1}{m} = \frac{1}{m_C} + \frac{1}{m_V}, \quad (7)$$

где m — приведенная эффективная масса электрона и дырки. Форма спектра линии люминесценции определяется множителем:

$$F(\varepsilon) = f^{(e)} f^{(h)} \varepsilon \cdot \Theta(\varepsilon - E_G), \quad (8)$$

Θ — единичная ступень, которая появилась в результате интегрирования дельта-функции по длине волнового вектора. Функции заполнения $f^{(e)}$ и $f^{(h)}$, согласно (6), зависят от энергии фотона через

посредство аргументов:

$$\varepsilon_C = (\varepsilon - E_G) \frac{m}{m_C}, \quad \varepsilon_V = (\varepsilon - E_G) \frac{m}{m_V}. \quad (9)$$

Функции заполнения имеют обычный вид:

$$f^{(e)} = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_C - \mu_C}{\theta}} + 1}, \quad f^{(h)} = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_V - \mu_V}{\theta}} + 1}. \quad (10)$$

Здесь μ_C и μ_V — квазиуровни Ферми электронов и дырок, θ — температура в энергетических единицах или же квазitemпературное размытие. В случае двумерного газа в квантовой яме квазиуровни Ферми электронов (дырок) могут быть вычислены аналитически

$$\mu_C = \theta \cdot \ln(e^v - 1), \quad (11)$$

здесь $v = \frac{N}{N_C}$, $N_C = \frac{m_C \theta}{\pi \hbar^2}$, N — плотность электронов или дырок на единицу поверхности квантовой ямы. Выражение (8) для формы спектра люминесценции содержит ступенчатую тета-функцию, равную нулю, когда энергия фотона меньше ширины запрещенной зоны, и единице в обратном случае. Скачкообразное изменение спектра отражает ступенчатый характер изменения плотности состояний для квантовой ямы $\Theta(\varepsilon - E_G)$ в зависимости от энергии. На рис. 2 изображены спектры, рассчитанные по формулам (8)–(11). Видно, что согласие теории и эксперимента совершенно не удовлетворительное, поскольку теория описывает, грубо говоря, лишь половину экспериментальной спектральной кривой. Другая половина должна появиться за счет хвоста плотности состояний.

Теория, учитывающая хвост локализованных состояний. В случае кристаллических тел с резким краем запрещенной зоны (без учета хвостов плотности состояний) энергии электронов и дырок ε_C , ε_V , входящие в формулу (9), являются положительными величинами. Если же рассматриваются разупорядоченные структуры, то эти энергии могут быть и отрицательными. Так будет для локальных уровней в запрещенной зоне. В этом случае формула (8) для спектра спонтанного излучения может быть обобщена следующим образом:

$$F = G^{(E)} G^{(H)} \varepsilon, \quad (12)$$

здесь $G^{(E)}$ и $G^{(H)}$ — электронная и дырочная функции распределения. Каждая из них равна произведению плотности состояний $\rho^{(E)}$ или $\rho^{(H)}$

на соответствующую фермиевскую функцию заполнения f , которые для электронов и дырок определяются формулами (10). Плотности состояний для идеальной квантовой ямы — это ступенчатые функции $\rho^{(E)} = \theta(\varepsilon_C)$, $\rho^{(H)} = \theta(\varepsilon_V)$, произведение которых с учетом формул (10) дает ступенчатую функцию $\Theta(\varepsilon - E_G)$. В случае разупорядоченной системы отсутствует точная теория, позволяющая последовательно найти плотность локализованных состояний [5]. Поэтому для нее следует использовать какое-либо феноменологическое выражение. Мы примем априори следующие выражения для плотностей состояний $\rho^{(E)}$ и $\rho^{(H)}$:

$$\rho^{(E)} = \frac{1}{e^{-\frac{\varepsilon_C}{U}} + 1}, \quad \rho^{(H)} = \frac{1}{e^{-\frac{\varepsilon_V}{U}} + 1}, \quad (13)$$

где энергии ε_C и ε_V определяются формулами (9). Величина U — это характерная энергия Урбаха, которая рассматривается как подгоночный параметр. Плотности состояний (13) экспоненциально убывают в глубь запрещенной зоны и стремятся к единице в глубь разрешенных зон. Таким образом, функция (12), описывающая спектр рекомбинационного излучения из квантовой ямы при наличии хвостов плотности состояний в запрещенной зоне, будет иметь следующий вид:

$$F(\varepsilon) = \frac{\varepsilon}{e^{-\frac{\varepsilon_C}{U}} + 1} \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_C - \mu_C}{U}} + 1} \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_V - \mu_V}{U}} + 1} \frac{1}{e^{-\frac{\varepsilon_V}{U}} + 1}. \quad (14)$$

В этой формуле следует подставить энергии $\varepsilon_C = (\varepsilon - E_G)m/m_C$ и $\varepsilon_V = (\varepsilon - E_G)m/m_V$, выразив их через энергию фотона ε . Энергии ε_C и ε_V положительны, когда энергия фотона больше ширины запрещенной зоны, и отрицательны, когда меньше. Далее рассмотрим вопрос о нахождении квазиуровней Ферми μ_C , μ_V , входящих в (14). Общая формула, связывающая квазиуровень Ферми с поверхностной концентрацией носителей N при наличии хвоста плотности состояний, будет:

$$N = \frac{m_C}{\pi \hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} \rho(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (15)$$

здесь m_C — эффективная масса носителя, $\rho(\varepsilon)$ — плотность состояний, определяемая формулой (13), $f(\varepsilon)$ — функция заполнения, определяемая формулой (10). Обсудим приближенное вычисление этого

μ_C, eV	μ_V, eV	N, cm^{-2}	Теорет. $\varepsilon_{\text{max}}, \text{eV}$	Экспер. $\varepsilon_{\text{max}}^{\text{ex}}, \text{eV}$	Теорет. $\Delta\varepsilon_{\text{max}}, \text{eV}$	Экспер. $\Delta\varepsilon_{\text{max}}^{\text{ex}}, \text{eV}$
0.163	-0.092	$1.44 \cdot 10^{13}$	2.83	2.85	100	150
0.075	-0.139	$0.84 \cdot 10^{13}$	2.78	2.77	50	70
0.013	-0.181	$0.51 \cdot 10^{13}$	2.73	2.70	0	0

интеграла. Подынтегральное выражение в (15) имеет максимум при некотором значении переменной интегрирования, а именно при

$$\varepsilon_{\text{max}} = \mu \frac{u}{u + \theta}. \quad (16)$$

Когда переменная интегрирования меньше, чем точка максимума, то подынтегральное выражение можно считать равным $\rho^{(E)}$, а когда переменная интегрирования больше, то равным $f(\varepsilon)$. Итак, получаем приближенное значение для интеграла (15)

$$N = N_C \frac{u + \theta}{\theta} \ln \left(1 + \exp \left[\frac{\mu}{u + \theta} \right] \right). \quad (17)$$

Эта формула может быть применена как для электронов, так и для дырок (с заменой N_C на N_V). В случае электронов химпотенциал является величиной, подлежащей варьированию с целью наилучшей подгонки экспериментального и теоретического спектра. При этом формула (17) применяется для определения химпотенциала дырок, который оказывается для всех кривых отрицательным. Форма спектра спонтанного излучения (12) определяется главным образом электронной функцией распределения $G^{(E)}$. При этом максимум спонтанного излучения близок к максимуму (16) подынтегральной функции (15), хотя он сдвинут влево за счет влияния дырочной функции распределения $G^{(H)}$. Эта функция почти не изменяет своей формы при изменении электронного, а значит, и дырочного химпотенциала. Таким образом, рост спектральной функции и сдвиг ее максимума целиком обусловлены изменениями электронной функцией распределения при росте электронного химпотенциала. Для иллюстрации в таблице приведены значения химпотенциалов электронов, дырок и концентрации носителей в зонах, а также положения максимумов и величин БСС при значении подгоночных параметров $Eg = 2.75 \text{ eV}$, $U = 0.0484 \text{ eV}$, $\Theta = 0.0308 \text{ eV}$.

Обсудим теперь условие равенства концентраций электронов и дырок, о котором упоминалось выше. Дело в том, что материал квантовой ямы — пироэлектрический [6], условие квазинейтральности должно включать также и пироэлектрические заряды, поверхностная плотность которых вполне может быть порядка 10^{-13} см⁻². Однако в случае узких ям, толщиной до 40 Å, поверхностная концентрация очень сильно уменьшается с уменьшением толщины, достигая величины порядка 10^{10} см⁻². Поэтому в случае тонких ям пироэлектрические заряды можно не учитывать [6].

В заключение авторы хотели бы выразить благодарность В.Е. Бугрову за полезные обсуждения.

Список литературы

- [1] *Shapiro N.A., Perlin P., Kisielowski C., Mattos L., Yang J.W., Weber E.R.* // MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. 2000. V. 5. P. 1.
- [2] *Jacobson M.A., Nelson D.K., Grandjean N., Massies J., Bigenwald P., Kavokin A.* // Phys. Stat. Sol. (c). 2002. N 1. P. 487–490.
- [3] *Motoki K., Okahisa T., Matsumoto N., Matsushima M., Kimura H., Kasai H., Takemoto K., Uematsu K., Hirano T., Nakayama N., Nakahata S., Ueno M., Hara D., Kumagai Y., Koukito A., Seki H.* // Jap. J. Appl. Phys. 2001. V. 40. P. L140–L143.
- [4] *Давыдов А.С.* Квантовая механика. М.: Наука, 1973.
- [5] *Мотт Н., Дэвис Э.* Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1974.
- [6] *Ambacher O., Majewski J., Miskyv C., Link F., Hermann M., Eickhoff M., Statzmann M., Bernardini F., Fiorentini V., Tilak V., Schaff B., Eastman I.F.* // J. Phys. Condens. Matter. 2002. V. 14. P. 3399–3434.