

Оптические свойства сверхтонких внедрений соединения GaAsN в GaAs, полученных методом молекулярно-пучковой эпитаксии

© Н.В. Крыжановская^{†¶}, А.Г. Гладышев⁺, А.Р. Ковш⁺⁺, И.П. Сошников⁺, А.Ф. Цацульников⁺,
Н. Kirmse[†], W. Neumann[†], J.Y. Chi^{*}, J.S. Wang^{*}, L. Wei^{*}, Н.Н. Леденцов⁺, В.М. Устинов⁺

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

^{*} Industrial Technology Research Institute,
Hsinchu 310, Taiwan, R.O.C.

[†] Institute für Physik, Humboldt Universität,
10115 Berlin, Germany

(Получена 25 февраля 2003 г. Принята к печати 4 марта 2003 г.)

Исследованы оптические свойства сверхтонких внедрений GaAsN в матрицу GaAs, полученных методом молекулярно-пучковой эпитаксии, с целью определения методики намеренного формирования областей локализации носителей в слоях GaAsN. В случае осаждения короткопериодной сверхрешетки GaAs/GaAsN, в спектрах фотолюминесценции наблюдается дополнительная линия со стороны больших длин волн. Как следует из сравнения данных оптических исследований и данных просвечивающей электронной микроскопии, линия соответствует излучению из сформировавшихся областей с повышенным содержанием азота (до 8.5%). Характерный размер этих обогащенных азотом областей больше в верхних слоях сверхрешетки, чем в нижних, и он увеличивается с числом осажденных слоев.

1. Введение

С 1992 г., когда впервые были получены слои GaAsN [1], данный материал привлекает внимание исследователей, что обусловлено уникально сильным уменьшением ширины запрещенной зоны соединения GaAsN с увеличением концентрации азота. Благодаря этому свойству структуры на основе InGaAsN позволяют получить излучение в инфракрасном диапазоне, перекрывающем окна прозрачности оптического волокна (1.3, 1.55 мкм), что делает их перспективными в плане создания светоизлучающих приборов и приемников для систем оптоволоконных линий связи. В качестве основных преимуществ использования соединений InGaAsN, выращенных на подложках GaAs, по сравнению с распространенными в настоящее время гетероструктурами InGaAsP/InP можно перечислить следующие: более высокая температурная стабильность характеристик лазеров вследствие увеличения энергии локализации носителей в активной области; возможность создания поверхностно-излучающих лазеров с монолитными брэгговскими зеркалами AlGaAs/GaAs.

К настоящему времени изучены свойства соединения GaAsN в случае низких концентраций азота (< 10%) [2]. Показано, что доминирующим механизмом излучательной рекомбинации при низких температурах является рекомбинация экситонов, локализованных на флуктуациях ширины запрещенной зоны. Наблюдаемый локализуемый потенциал возникает вследствие неоднородности распределения атомов азота в слое, для которых значение электроотрицательности сильно отличается от такового для мышьяка. С увеличением концентрации азота наблюдается значительное снижение интенсивности фотолюминесценции (I_{PL}) вследствие образова-

ния каналов безызлучательной рекомбинации. Дело в том, что при осаждении соединений InGaAsN методом молекулярно-пучковой эпитаксии обычно используют достаточно низкие температуры роста, что приводит к увеличению концентрации примесей в растущих слоях. Поэтому оптические свойства структур во многом зависят от чистоты рабочего объема ростовой камеры и исходных материалов. Кроме этого, низкая температура роста приводит к возникновению таких дефектов, как внедрение атомов галлия в междоузлия, встраивание атомов галлия в подрешетку элементов V группы и т.д., являющихся центрами безызлучательной рекомбинации. Показано, что отжиг структур приводит к повышению их структурного качества и увеличению интенсивности фотолюминесценции [3].

В данной работе исследованы возможности намеренного создания центров локализации в структурах на основе GaAsN с помощью формирования сверхтонких слоев GaAsN в матрице GaAs. Как было показано для системы InGaAs/GaAs, осаждение сверхтонких слоев InGaAs в матрицу GaAs приводит к формированию обогащенных индием областей (квантовых точек), что позволяет значительно сместить линию излучения в область меньших энергий фотонов по сравнению с квантовыми ямами InGaAs [4,5]. В данной работе показано, что такой подход возможен для системы GaAsN. В случае замены твердого раствора GaAsN на сверхрешетку GaAsN/GaAs с тем же средним составом в спектре излучения появляется дополнительная линия фотолюминесценции, максимум которой значительно смещен в область меньших энергий фотонов. Как следует из сопоставления данных оптических исследований с результатами просвечивающей электронной микроскопии, линия соответствует излучению из образовавшихся в тонких слоях GaAsN обогащенных азотом нанокластеров.

[¶] E-mail: kryj@pop.ioffe.rssi.ru

2. Эксперимент

В данной работе исследовались слои GaAsN в матрице GaAs, полученные различными методами осаждения. Структуры выращивались методом молекулярно-пучковой эпитаксии на подложках n^+ -GaAs [001] в условиях обогащения As. Для получения активного атомарного азота использовался радиочастотный плазменный источник. На подложки после процедуры отжига осаждался буферный слой GaAs; все структуры завершались покрывающим слоем GaAs толщиной 30 нм. В качестве базового образца (структура I) в матрицу GaAs был осажден слой GaAsN_{0.013} толщиной 0.1 мкм. Структура II была получена 70-кратным повторением циклов осаждения 5 монослоев GaAs с последующей выдержкой поверхности под потоком атомарного азота в течение времени, необходимого для роста 1 монослоя (МС) арсенида галлия. Структура III представляет собой 70-периодную сверхрешетку, состоящую из слоев GaAs/GaAsN_{0.05} с толщинами 4МС/1МС. Таким образом, толщины азотсодержащих слоев в структурах II и III также составили 0.1 мкм. Температура роста слоев GaAsN составляла 520°C, слоев GaAs — 600°C.

Структурная характеристика проводилась методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и рентгеновской дифрактометрии. Фотолюминесценция (ФЛ) возбуждалась Ar⁺-лазером (плотность мощности до $W = 5 \text{ кВт/см}^2$). Спектры возбуждения люминесценции и спектры пропускания измерялись при возбуждении галогеновой лампой накаливания. ФЛ детектировалась охлаждаемым Ge-диодом. Исследования при различных температурах проводились с помощью гелиевого криостата замкнутого цикла.

3. Результаты и обсуждение

Средний состав по азоту в выращенных структурах определялся по закону Вегарда из данных рентгеновской дифракции, полученных с помощью двухкристального рентгеновского дифрактометра для случая упруго напряженного слоя. Максимальная концентрация азота (1.58%) была получена для структуры III при использовании послойного метода роста. Для структуры I концентрация азота в слое составила 1.36%. Наименьшее значение концентрации было получено для структуры II, 1.18%, внедрение азота в которой происходило по схеме замещения.

Спектры ФЛ исследованных структур, полученные при температуре $T = 20 \text{ К}$, приведены на рис. 1. Как видно из рисунка, в спектрах всех исследованных образцов помимо полосы излучения с максимумом около 1.44 эВ, связанной с рекомбинацией в переходном слое, сформированном при включении источника азота при росте GaAs, наблюдаются линии излучения, обусловленные рекомбинацией в области GaAsN. Для структур I и II положение этих линий практически совпадает (1.218 и 1.208 эВ), а в спектре структуры III вместо одной линии

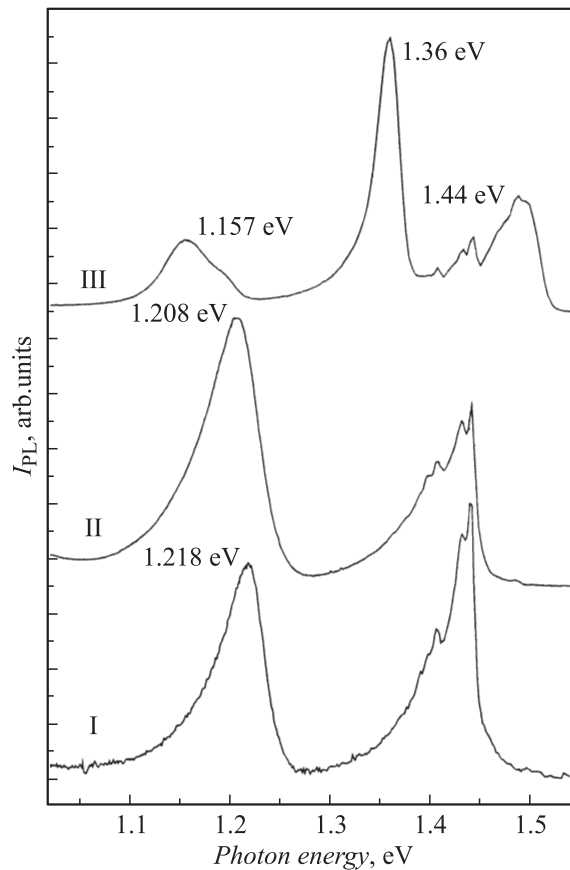


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции структур GaAsN/GaAs при 20 К. I, II, III — номера структур.

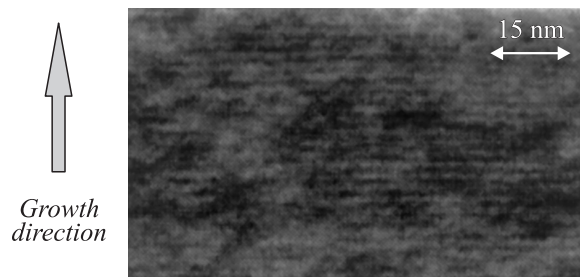


Рис. 2. Светлопольное ПЭМ-изображение (004) поперечного сечения (110) структуры III.

излучения наблюдаются две полосы с максимумами при 1.157 и 1.36 эВ. При этом интегральная интенсивность излучения для образца III значительно уменьшается. Данные результаты позволяют сделать предположение, что образец III характеризуется максимальной неоднородностью встраивания атомов азота в GaAs.

В результате проведенных исследований методом ПЭМ поперечных сечений образцов было обнаружено, что сверхрешетка GaAsN/GaAs формируется только при использовании послойного метода осаждения (структура III). Данные ПЭМ для этой структуры представлены на рис. 2. В то же время в структуре II наблюдается

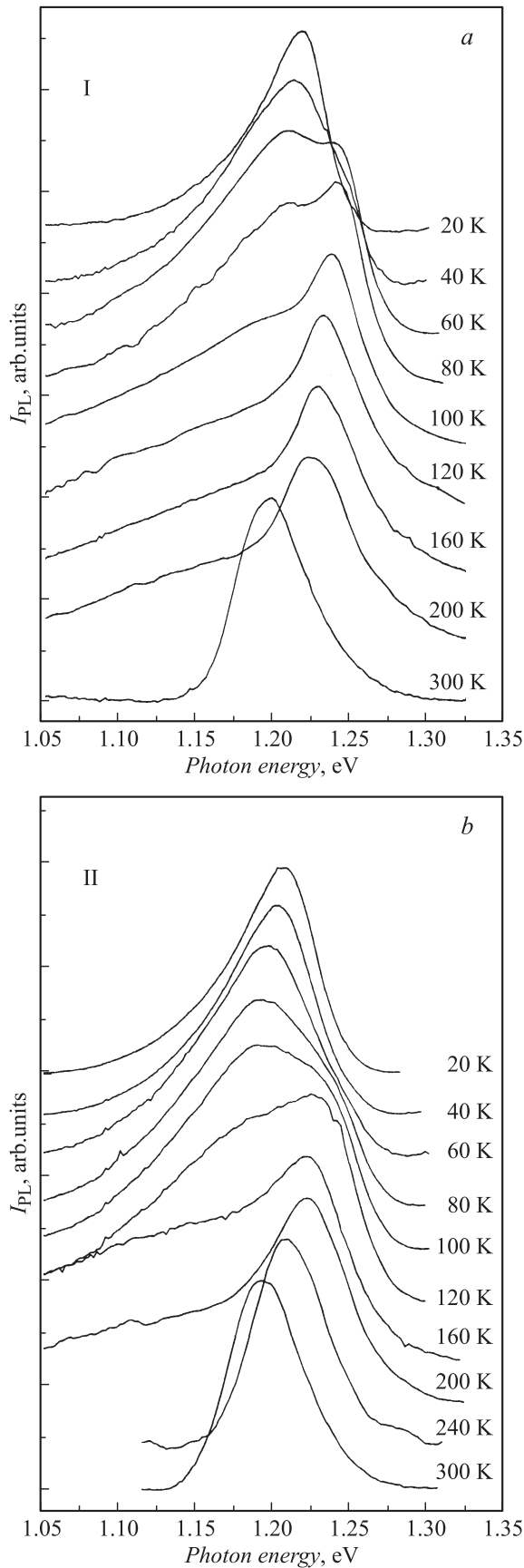


Рис. 3. Температурные зависимости спектров фотолюминесценции для структур I (a) и II (b).

формирование азотсодержащего слоя без выраженных особенностей, аналогично структуре I. Количественная обработка изображения поперечного сечения структуры III, полученного с помощью электронной микроскопии высокого разрешения, показывает, что распределение атомов азота в исследованном образце крайне неоднородно. В каждом слое GaAsN наблюдается формирование областей, сильно обогащенных азотом (до 8.5%). Характерные размеры соответствующих областей составляют 5–10 нм в латеральном направлении.

Из сопоставления результатов ПЭМ с данными оптических исследований можно сделать вывод, что длинноволновая линия ФЛ обусловлена рекомбинацией в областях сверхрешетки GaAsN/GaAs с высоким содержанием азота, в то время как коротковолновая линия обусловлена рекомбинацией в областях сверхрешетки с низким содержанием азота.

Для изучения влияния способов осаждения слоя GaAsN на оптические свойства и более детального изучения процессов рекомбинации были проведены исследования зависимости фотолюминесценции от температуры. На рис. 3 показаны спектры ФЛ образцов I и II при различных температурах. С увеличением температуры наблюдается типичное для данной системы материалов поведение пика фотолюминесценции [6]. При низких температурах излучательные процессы в слое GaAsN определяются рекомбинацией экситонов в образовавшихся центрах локализации носителей. С увеличением температуры становится возможным термический выброс носителей в неглубокие центры (диапазон температур 80–140 К), что объясняет коротковолновое смещение пика. Дальнейшее увеличение температуры приводит к длинноволновому смещению пика, связанному с уменьшением ширины запрещенной зоны материала.

Для определения края поглощения в слоях были сняты спектры пропускания, из которых рассчитаны спектры поглощения. При расчетах отражением от

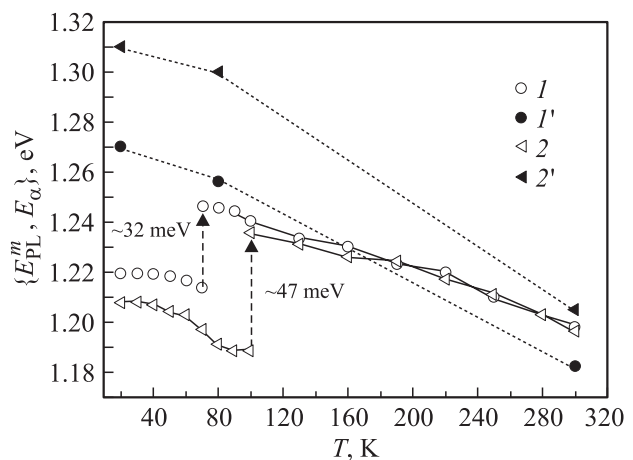


Рис. 4. Зависимости энергии максимумов фотолюминесценции E_{PL}^m (1, 2) и энергии края поглощения E_α (1', 2') структур I (1, 1') и II (2, 2') от температуры.

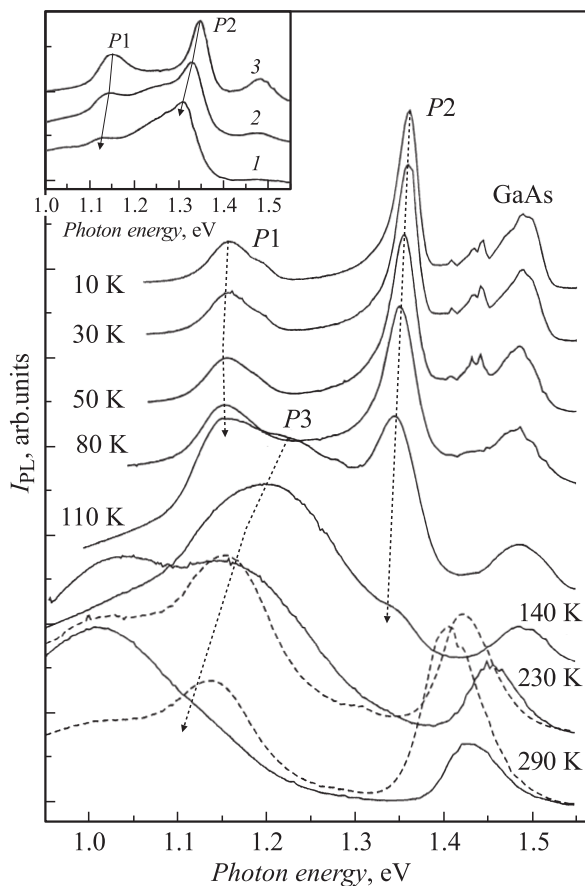


Рис. 5. Температурные зависимости спектров фотолуминесценции структуры III при интенсивностях накачки 500 Вт/см^2 (сплошные линии) и 5 кВт/см^2 (штриховые). На вставке — спектры ФЛ при температуре 80 К и интенсивности возбуждения $W = 5$ (1), 50 (2), 500 Вт/см^2 (3).

образца пренебрегли. Полученные энергии края поглощения (E_a) (рис. 4) в структурах I и II хорошо согласуются с приведенными в литературе значениями ширины запрещенной зоны слоев GaAsN [7]. При этом необходимо отметить следующий факт. Для структуры II наблюдается более значительный сдвиг между энергией максимума линии излучения (E_{PL}^m) и краем полосы поглощения, несмотря на то что концентрация азота в этой структуре меньше по сравнению с образцом I. Кроме того, наблюдается увеличение температуры, при которой коротковолновый пик становится доминирующим. Эти факты позволяют сделать вывод о более эффективном формировании центров локализации, вызванных неоднородностью встраивания атомов азота в GaAs, в структуре II — в случае применения методики нитридации для создания слоев GaAsN.

Для структуры III наблюдаются отличия температурного поведения ФЛ по сравнению с образцами I и II (рис. 5). Как было отмечено выше, при низких температурах в спектре ФЛ структуры III наблюдаются два пика ($P1$ и $P2$). Наблюдаемое плечо пика $P1$ объясняется расщеплением уровней легкой и тяжелой дырок (энер-

гия расщепления $\sim 40 \text{ мэВ}$) в GaAsN вследствие напряжений [8]. С увеличением температуры интенсивность линий $P1$ и $P2$ падает, а в спектре появляется дополнительная линия $P3$, которая становится доминирующей при высоких температурах и больших интенсивностях накачки (длинноволновый пик вблизи 1 эВ соответствует излучению из подложки GaAs, связанному с дефектами).

Полученные температурные зависимости можно объяснить исходя из результатов ПЭМ, свидетельствующих о том, что распределение азота в сформированных сверхтонких слоях сильно неоднородно. Данный факт с учетом того, что коэффициент прогиба зависимости ширины запрещенной зоны от содержания азота для соединений GaAsN составляет 0.18 эВ/\% , означает также сильную вариацию ширины запрещенной зоны при незначительных вариациях среднего количества азота. В этом случае энергетический спектр структуры будет представлять собой квазинепрерывный набор состояний, распределенных по некоторому закону. Из данных ПЭМ следует, что плотность областей с повышенным содержанием азота в образце III велика. Поэтому возможен переход носителей между локализованными состояниями, соответствующими различным островкам. Результаты оптических исследований свидетельствуют о том, что в энергетическом спектре состояний носителей, локализованных в слое GaAsN, наблюдаются особенности при энергиях, соответствующих энергиям оптических переходов $P1$ и $P2$. С увеличением температуры становится возможным заселение менее локализованных состояний вследствие термического выброса носителей, что проявляется в виде возникновения пика $P3$. При этом термический выброс носителей из состояний, обуславливающих линию ФЛ $P2$, приводит к „гашению“ этой полосы излучения. Спектры, полученные при малой плотности накачки при 80 К (рис. 5, вставка) свидетельствуют о значительном уширении спектра излучения, что согласуется с выводом о формировании широкого энергетического спектра состояний.

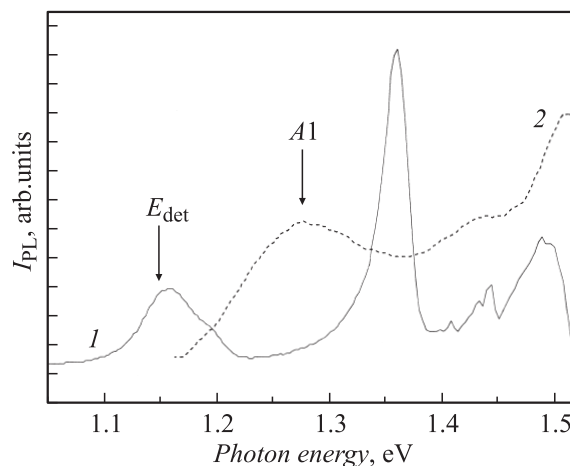


Рис. 6. Спектр ФЛ (1) и спектр возбуждения ФЛ (2) для структуры III при 7 К. E_{det} — энергия регистрации спектра возбуждения.

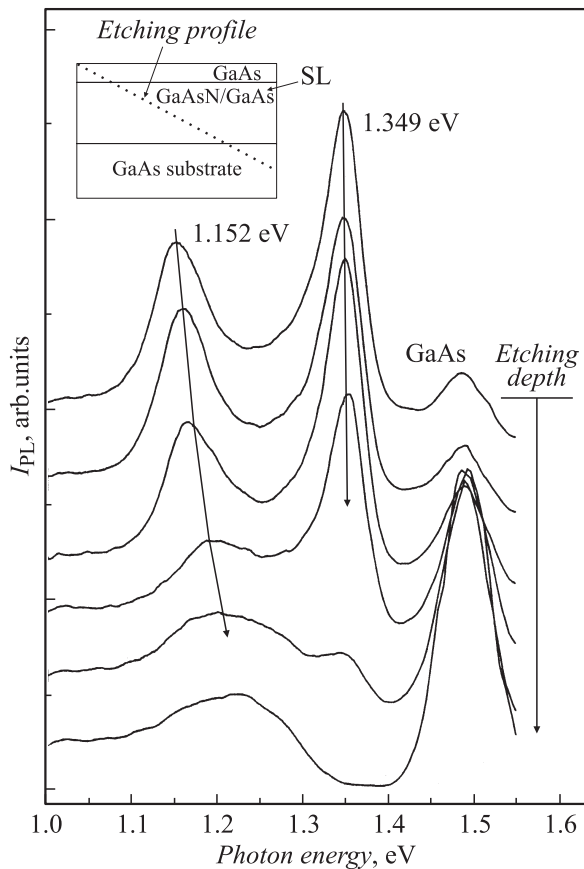


Рис. 7. Спектры фотолюминесценции структуры III при 77 К, полученные в разных точках образца после применения градиентного травления.

Полученные результаты подтверждаются изучением спектров возбуждения ФЛ (рис. 6), на которых наблюдается максимум, обозначенный как *A1*, незначительно сдвинутый в коротковолновую сторону относительно линии ФЛ *P3*. Такое поведение характерно для поглощения на локализованных состояниях и подтверждает вывод о существовании дополнительного максимума в спектре плотности состояний. Необходимо отметить, что положение этого максимума соответствует энергии ширины запрещенной зоны твердого раствора GaAsN с концентрацией азота 1.5%, что согласуется с данными рентгеновской дифракции.

Для изучения процессов формирования областей с повышенным содержанием азота при росте многослойной структуры GaAsN/GaAs было применено градиентное травление и исследованы спектры ФЛ в различных точках образца (рис. 7). Видно, что с увеличением глубины травления наблюдается коротковолновое смещение линии *P1*, в то время как положение полосы *P2* практически не изменяется. Такое смещение линии ФЛ *P1* свидетельствует о том, что происходит увеличение размеров островков или содержания азота в них с увеличением числа циклов осаждения GaAsN. Это

связано, по-видимому, с влиянием упругих напряжений в структуре, создаваемых островками предыдущих рядов. Подобное увеличение латеральных размеров наблюдалось для случая квантовых точек InAs в GaAs [9], что приводило к значительному длинноволновому смещению излучения. При максимальной глубине травления в спектре ФЛ наблюдаются лишь пики, связанные с излучением из подложки GaAs.

4. Заключение

В данной работе мы провели исследование оптических свойств гетероструктур GaAsN/GaAs, полученных различными методами осаждения. Показано, что использование послойного метода роста позволяет значительно увеличить длину волны излучения по сравнению с излучением слоя такого же среднего состава, так как рекомбинационные процессы происходят в сформированных областях повышенной концентрации азота. Применение методики нитридации для создания слоев GaAsN приводит к усилению процесса формирования центров локализации носителей, вызванных неоднородностью встраивания атомов азота в GaAs.

Данная работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 02-02-17677) и „Joint Scientific Program ITRI-IOFFE“.

Авторы благодарят за помощь в работе Е.В. Никитину, I. Hannert, I. Hausler.

Список литературы

- [1] M. Weyers, M. Sato, Jap. J. Appl. Phys., **31**, L853 (1992).
- [2] I.A. Buyanova, W.M. Chen, B. Monemar. MRS Internet J. Nitride Semicond. Res., **6**, 2 (2001).
- [3] T. Kitatani, K. Nakahara, M. Kondow, K. Uomi, T. Tanaka. J. Cryst. Growth, **209**, 345 (2000).
- [4] V. Bressler-Hill, A. Lorke, S. Varma, P.M. Petroff, K. Pond, W.H. Weinberg. Phys. Rev., B, **50**, 8479 (1994).
- [5] P.D. Wang, N.N. Ledentsov, C.M. Sotomayor Torres, P.S. Kop'ev, V.M. Ustinov. Appl. Phys. Lett., **64**, 1526 (1994).
- [6] I.A. Buyanova, W.M. Chen, G. Pozina, J.P. Bergman, B. Monemar, H.P. Xin, C.W. Tu. Appl. Phys. Lett., **75**, 501 (1999).
- [7] M. Kondow, K. Uomi, K. Hosomi, T. Mozume. Jap. J. Appl. Phys., **33**, L1056 (1994).
- [8] Y. Zhang, A. Mascarenhas, H.P. Xin, C.W. Tu. Phys. Rev. B, **61** (7), 4433 (2000).
- [9] Б.В. Воловик, Д.С. Сизов, А.Ф. Цацульников, Ю.Г. Мусихин, Н.Н. Леденцов, В.М. Устинов, В.А. Егоров, В.Н. Петров, Н.К. Поляков, Г.Э. Цырлин. ФТП, **34** (11), 1368 (2000).

Редактор Л.В. Шаронова

Optical properties of ultra-thin GaAsN inclusions in GaAs matrix grown by molecular-beam epitaxy

*N.V. Kryzhanovskaya⁺, A.G. Gladyshev⁺,
A.R. Kovsh^{+*}, I.P. Soshnikov⁺, A.F. Tsatsul'nikov⁺,
H. Kirmse[†], W. Neumann[†], J.Y. Chi^{*}, J.S. Wang^{*},
L. Wei^{*}, N.N. Ledentsov⁺, V.M. Ustinov⁺*

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

+ Industrial Technology Research Institute,
Hsinchu 310, Taiwan, R.O.C.

† Institute für Physik, Humboldt Universität,
10115 Berlin, Germany

Abstract In this work we studied GaAsN layers in a GaAs matrix formed by different deposition techniques in order to find a possibility of deliberate control over carrier localization centers in GaAsN alloys. As opposite to the GaAsN layers formed by continuous growth, or by pulsed nitrogen plasma exposure using pseudo-alloy short-period GaAs/GaAsN superlattice with similar average nitrogen composition results in an additional long-wavelength line in the photoluminescence spectra. As provided by comparison of the optical data with the data obtained from cross-sectional transmission electron microscopy this additional line corresponds to spontaneously-formed nanoregions with increased nitrogen composition (up to 8.5%). The characteristic size of these features is increasing along the growth axis as follows from small angle etching experiments.