

Хвост локализованных состояний в запрещенной зоне квантовой ямы в системе $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}/\text{GaN}$ и его влияние на спектр фотолюминесценции при лазерном возбуждении

© М.А. Якобсон, Д.К. Нельсон, О.В. Константинов[¶], А.В. Матвеев

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

(Получена 18 апреля 2005 г. Принята к печати 4 мая 2005 г.)

Экспериментально установлено, что при возрастании плотности мощности возбуждающего излучения азотного лазера от 10 до 1000 кВт/см² происходит сдвиг максимума спектра люминесценции GaN на ~150 мэВ. Мы связываем большой синий сдвиг с проявлением хвоста плотности локализованных состояний в запрещенной зоне квантовой ямы. Показано, что в модели идеальной квантовой ямы, в которой отсутствует хвост плотности локализованных состояний в запрещенной зоне, нельзя объяснить большой синий сдвиг. Предложено феноменологическое выражение для плотности состояний, содержащее подгоночный параметр — энергию Урбаха, описывающее хвосты плотности локализованных состояний. Таким образом можно описать как длинноволновый край спектра люминесценции, так и большой синий сдвиг. При различной накачке изменяется квазиуровень Ферми фотоэлектронов, который подбирается для каждой экспериментальной кривой. Достигнуто качественное согласие теоретических и экспериментальных спектров рекомбинационного излучения, свидетельствующее об адекватности предположений модели. Из условия квазинейтральности находится поверхностная концентрация носителей, которая на несколько порядков превосходит пироэлектрическую концентрацию в узких квантовых ямах.

1. Введение

В настоящей работе наблюдался большой синий сдвиг, ~150 мэВ, максимума спектра люминесценции гетероструктуры $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}/\text{GaN}$ с квантовой ямой при изменении плотности мощности возбуждающего излучения азотного лазера от 10 кВт/см² до 1 МВт/см². Эффект аналогичен впервые обнаруженному в работе [1], где исследовалась люминесценция структур с квантовыми ямами $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$, находящимися в обкладках из нитрида галлия. Из четырех образцов, описанных в [1], большой синий сдвиг (БСС) наблюдался лишь в одном, тогда как в трех других синий сдвиг вообще не был заметен. Авторы [1] связывают этот сдвиг с пьезоэлектрическим эффектом в квантовой яме. На рис. 1 представлено полученное нами экспериментальное семейство спектральных кривых при температуре $T = 80\text{ К}$ для различных значений плотности мощности возбуждения. Мы связываем БСС с влиянием двух эффектов — с наличием хвоста плотности локализованных состояний в запрещенной зоне квантовой ямы и с заполнением зон в яме неравновесными носителями. Хвост плотности локализованных состояний объясняет не только БСС, но также и форму длинноволнового края спектра. В настоящей работе предложено феноменологическое выражение, описывающее хвост локализованных состояний, характеризуемый энергией Урбаха (параметр U). На рис. 2 представлены экспериментальный (штриховая кривая) и теоретические спектры (сплошные кривые), построенные для различных значений параметра Урбаха. Нижняя сплошная кривая — теоретический спектр, построенный в модели почти идеальной квантовой ямы

($U = 5\text{ мэВ}$); в этом спектре практически отсутствует размытие длинноволнового края. Характерной особенностью этой кривой является длинноволновый край спонтанного излучения в виде резкой ступени, который соответствует ступенчатому краю плотности состояний идеальной квантовой ямы вблизи ее дна. Максимум спектра спонтанного излучения согласно теории прижат к этой ступени и никакого синего сдвига не происходит. С ростом параметра U вначале наблюдается лишь уширение длинноволнового края, но БСС отсутствует. Подобное поведение наблюдалось в работе [2], посвященной фотолюминесценции из квантовых ям в структурах $\text{GaN}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ при сильном возбуждении. В этой системе происходил синий сдвиг максимума спектра на величину менее 10 мэВ при изменении лазерной накачки на 3 порядка. В таких структурах квантовая яма состоит из чистого нитрида галлия и хвост плотности локализованных состояний в ней, по-видимому, слабый. С ростом параметра Урбаха низкоэнергетический край спектра все дальше проникает в длинноволновую область. В случае нашего эксперимента подгонка расчетного спектра дает значение энергии Урбаха $U = 64\text{ мэВ}$. При этом проявляется и БСС.

Высокоэнергетический (правый) склон полосы спектра, казалось бы, должен определяться температурным размытием функции распределения электронов и дырок. Тогда размытие склона было бы небольшим, < 10 мэВ при азотной температуре. Однако анализ экспериментальных данных показывает, что параметр размытия правого склона существенно больше температуры решетки и составляет величину 34 мэВ. В этой связи интересно обратить внимание на параметры контура линии фотолюминесценции квазиобъемной пластины монокристаллического нитрида галлия [3]. Измерения,

[¶] E-mail: Samson@math.ioffe.rssi.ru

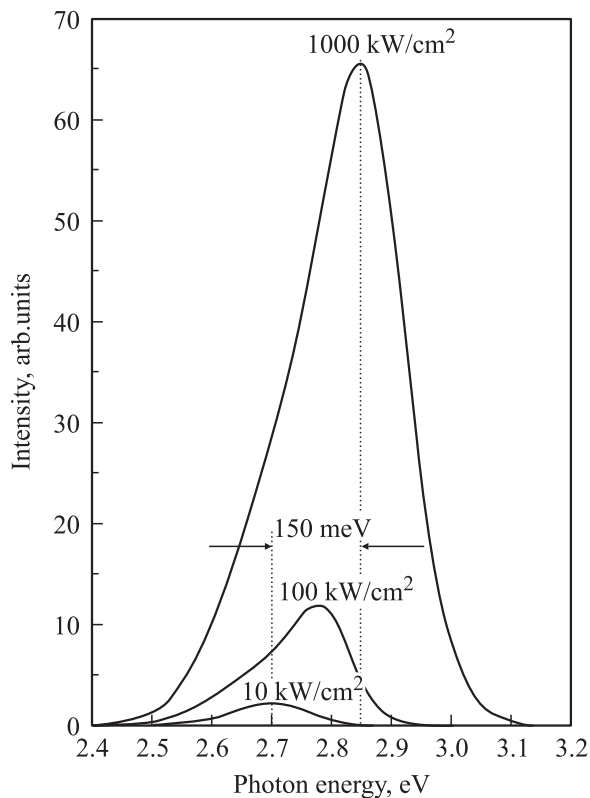


Рис. 1. Экспериментальные спектры фотолуминесценции гетероструктуры $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}/\text{GaN}$ с квантовой ямой шириной $d = 30 \text{ \AA}$ при $T = 80 \text{ K}$. Плотность мощности излучения азотного лазера указана. Расстояние между вертикальными пунктирными линиями показывает спектральный интервал большого синего сдвига (150 мэВ).

проведенные при комнатной температуре, показали, что ширина линии на половине высоты составляет $\sim 80 \text{ мэВ}$, причем на коротковолновый спад приходится приблизительно половина. Следовательно, псевдотемпературное размытие и в этом случае определяется некоторым неоднородным уширением. Нижняя часть разрешенной зоны, по-видимому, образована уровнями квантовых точек, имеющих значительный разброс, что и определяет псевдотемпературное размытие. На рис. 3 показаны теоретические спектральные кривые (сплошные), которые нам удалось наилучшим образом подогнать к экспериментальным спектральным кривым (штриховые). Таким образом, введение параметра Урбаха U и квазitemпературы θ позволяет объяснить два эффекта: существование размытых краев спектра и БСС.

2. Теория спонтанного излучения из идеальной квантовой ямы

Для теоретического описания спектра спонтанного рекомбинационного излучения носителей в полупроводниковой квантовой яме в литературе обычно используется известное соотношение Ван Росбрука–Шокли [4].

Оно справедливо для невырожденных электронов. При сильном лазерном возбуждении возможно вырождение электронов, и поэтому нужно воспользоваться методами квантовой электродинамики, чтобы получить правильную формулу. В квантовой электродинамике учитываются гамильтониан квантового электромагнитного поля, гамильтониан системы электронов полупроводника и гамильтониан взаимодействия между ними. В линейном приближении последний имеет 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, имеющий форму [5]

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

V — объем системы, в которой находится фотон с частотой $\omega_q = cq$, $a_{q\alpha}(t) = a_{q\alpha} e^{-i\omega_q t}$ — оператор уничтожения фотона с волновым вектором q и поляризацией α . В формуле (1) отброшен член, содержащий A^2 .

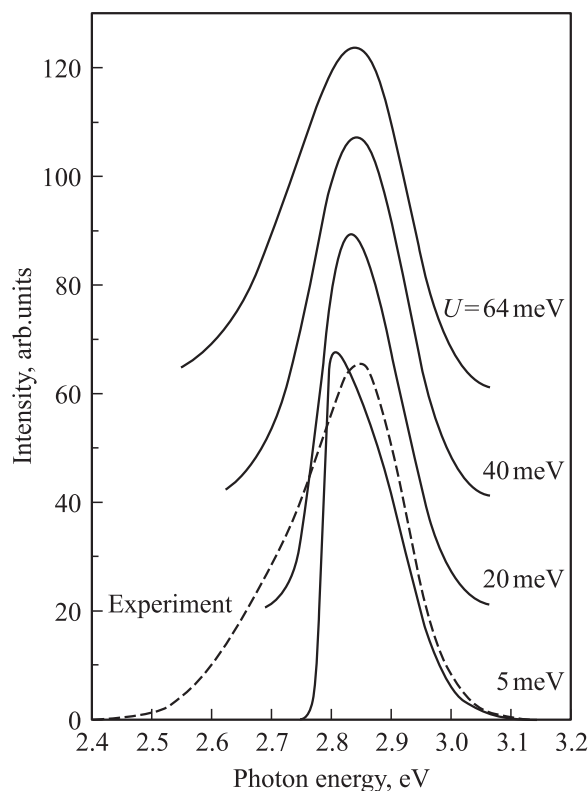


Рис. 2. Экспериментальный спектр фотолуминесценции из квантовой ямы при мощности накачки $1 \text{ МВт}/\text{см}^2$ (штриховая линия) и теоретические спектры при различных значениях параметра Урбаха U и ширине запрещенной зоны материала квантовой ямы 2.78 эВ (сплошные линии). По мере увеличения параметра U каждая последующая кривая сдвинута относительно предыдущей на одну и ту же величину вверх (на 20 единиц оси ординат).

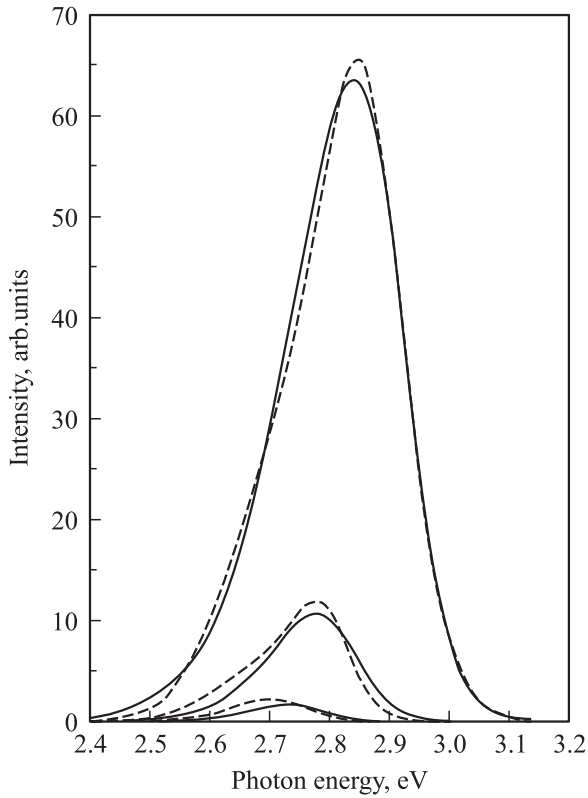


Рис. 3. Совмещение теоретических (сплошные линии) и экспериментальных спектров рис. 1 (штриховые линии). Параметры расчета: $U = 64$ мэВ, $\theta = 34$ мэВ.

Используя (2), с помощью золотого правила квантовой механики можно получить следующее выражение для вероятности ΔW_{if} излучения фотона с энергией $\varepsilon = \hbar\omega_q$ в интервале $\Delta\varepsilon$ в секунду при одновременном переходе электронной системы из состояния i в состояние f :

$$\Delta W_{ij} = \frac{e^2}{\hbar c} \frac{1}{c^2} (\mathbf{e}_{q,\alpha} \mathbf{v})_{if}^2 \frac{\Delta\Omega}{2\pi} \delta(E_i - E_f - \varepsilon) \omega_q \Delta\varepsilon. \quad (3)$$

Это выражение справедливо в дипольном приближении. Матричный элемент оператора скорости приводит к закону сохранения квазиволнового вектора электрона k . Энергии электрона в зоне проводимости, $E_i \equiv E_C(k)$, и в валентной зоне, $E_f \equiv E_V(k)$, относятся к одному и тому же значению квазиволнового вектора электрона k , поскольку волновым вектором фотона q можно пренебречь. По величине q интегрирование не производится, так как мы интересуемся спектральной функцией излучения фотона с данными q , ω_q и с заданным направлением вылета в пределах телесного угла $\Delta\Omega$. Перейдем от вероятности излучения фотона в секунду, ΔW_{if} , к скорости излучения единицей объема $R(\varepsilon)$ в единичном интервале энергии фотона и в единице телесного угла его вылета [4]:

$$R(k) = \frac{\Delta W_{if}}{\Delta\varepsilon \Delta\Omega} \frac{1}{V}, \quad (4)$$

где V — излучающий объем структуры. Формула (4) относится к переходу одного электрона с заданным

квазиимпульсом k из зоны проводимости в валентную зону. Для получения интегральной по импульсам всех электронов спектральной плотности R следует просуммировать (4) по всем значениям k с учетом функций заполнения электронами состояний в зоне проводимости, $f_C(k)$, и в валентной зоне, $f_V(k)$:

$$R = \sum_k R(k) f_C(k) [1 - f_V(k)]. \quad (5)$$

Подставляя в (5) функцию $R(k)$ согласно (4) и (3), получим интегральную по всем квазиимпульсам спектральную плотность спонтанного излучения:

$$R = \frac{e^2}{\hbar c} \frac{\mathcal{A}_0}{\mathcal{A}} \sum_k f_k^{(e)} f_k^{(h)} \frac{|P_{CV}^{(x)}|^2 \omega_q}{m_0^2 c^2} \frac{1}{2\pi} \times \delta(E_C(k) - E_V(k) - \varepsilon). \quad (6)$$

Здесь \mathcal{A}_0 — площадь элементарной ячейки квантовой ямы, m_0 — масса свободного электрона, \mathcal{A} — полная площадь квантовой ямы. Фермиевские функции заполнения квантовых состояний электронами, $f_k^{(e)} \equiv f_C(k)$, и дырками, $f_k^{(h)} \equiv [1 - f_V(k)]$, имеют обычный вид, и в них входят различные квазиуровни Ферми для зоны проводимости и валентной зоны. Далее, $P_{CV}^{(x)}$ — матричный элемент x -компоненты оператора импульса, который определяется следующей формулой:

$$P_{CV}^{(x)} = \frac{-i\hbar}{V_0} \int U_C \frac{\partial}{\partial x} U_V dV. \quad (7)$$

Величины U_C , U_V — периодические амплитуды бловховской волновой функции с периодом элементарной ячейки квантовой ямы. Объем ячейки $V_0 = \mathcal{A}d$, где d — ширина квантовой ямы. Полную площадь квантовой ямы \mathcal{A} можно использовать для перехода от суммирования к интегрированию по всем значениям двумерного волнового вектора. Интеграл по длине этого вектора можно взять, используя δ -функцию от энергии в случае изотропного квадратичного закона дисперсии в зоне проводимости и в валентной зоне:

$$E_C(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_C} + E_G, \quad E_V(k) = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_V}. \quad (8)$$

Энергии отсчитываются от потолка валентной зоны, E_G — ширина запрещенной зоны. Тогда разность энергий будет

$$E_C(k) - E_V(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + E_G, \quad \frac{1}{m} = \frac{1}{m_C} + \frac{1}{m_V}, \quad (9)$$

где m_C , m_V — эффективные массы электрона и дырки, m — приведенная масса. В результате интегрирования формулы (6) по импульсу с использованием закона сохранения энергии получим следующее выражение для

интегральной спектральной плотности:

$$R = \frac{e^2}{\hbar c} \frac{\mathcal{A}_0 m}{\hbar^3} f^{(e)} f^{(h)} \frac{|P_{CV}^{(x)}|^2}{m_0^2 c^2} \frac{\varepsilon}{(2\pi)^2} \Theta(\varepsilon - E_G) \frac{1}{V}. \quad (10)$$

Здесь $\Theta(\varepsilon - E_G)$ — ступенчатая функция, равная 1, когда ее аргумент положителен, и нулю, когда отрицателен.

Форма спектра линии люминесценции определяется множителем

$$F(\varepsilon) = f^{(e)} f^{(h)} \varepsilon \Theta(\varepsilon - E_G), \quad (11)$$

в который входят функции заполнения $f^{(e)}$ и $f^{(h)}$. Они зависят от энергии фотона через аргументы

$$\varepsilon_C = (\varepsilon - E_G) \frac{m}{m_C}, \quad \varepsilon_V = (\varepsilon - E_G) \frac{m}{m_V}. \quad (12)$$

При подстановке (12) в функции заполнения последние приобретают вид

$$f^{(e)} = \frac{1}{e^{(\varepsilon_C - \mu_C)/\theta} + 1}, \quad f^{(h)} = \frac{1}{e^{(\varepsilon_V - \mu_V)/\theta} + 1}. \quad (13)$$

Здесь μ_C и μ_V — квазиуровни Ферми электронов и дырок, θ — квазitemпература в энергетических единицах. В случае двумерного газа в квантовой яме квазиуровни Ферми электронов и дырок могут быть вычислены аналитически. Для электронов

$$\mu_C = \theta \ln(e^{v_C} - 1), \quad v_C = \frac{\pi \hbar^2 N}{m_C \theta}. \quad (14)$$

Здесь N — плотность электронов на единицу поверхности квантовой ямы. Аналогичное (14) выражение нетрудно получить и для дырок. Выражение (11) для формы спектра люминесценции содержит ступенчатую Θ -функцию, равную нулю, когда энергия фотона меньше ширины запрещенной зоны, и единице в обратном случае. Скачкообразное изменение интенсивности в спектре люминесценции отражает ступенчатый характер изменения плотности состояний в квантовой яме. Следует подчеркнуть, что ступенчатая функция — это теоретический результат, который ни в каких экспериментальных спектрах люминесценции не наблюдался. Предполагается, что причина состоит в наличии хвоста плотности локальных энергетических уровней в запрещенной зоне квантовой ямы. Появление локальных состояний, по всей вероятности, связано со случайными флуктуациями состава твердого раствора материала ямы. На рис. 2 приведены спектры, рассчитанные по формулам (11)–(14).

3. Теория, учитывающая хвост локализованных состояний

В случае кристаллических тел с резким краем запрещенной зоны мы должны считать энергии электронов (ε_C) и дырок (ε_V), входящие в формулы (13), положительными величинами. Если рассматриваются разупорядоченные структуры, то для локальных уровней в

запрещенной зоне эти энергии будут отрицательными. В этом случае отсутствует точная теория, позволяющая последовательно найти плотности локализованных состояний, поэтому для нее следует предложить какое-либо феноменологическое выражение [6]. Например, формула (11) может быть обобщена простейшим образом с помощью следующего выражения:

$$F(\varepsilon) = f^{(e)} f^{(h)} \varepsilon \frac{1}{e^{(E_G - \varepsilon)/U} + 1}. \quad (15)$$

Здесь ступенчатая функция $\Theta(\varepsilon - E_G)$ заменена на функцию типа фермиевской, с шириной урбаховского размытия U . Величина U — это характерная энергия Урбаха, которая рассматривается как подгоночный параметр. Плотность состояний (15) экспоненциально убывает в глубь запрещенной зоны и стремится к единице в разрешенной зоне. Таким образом, функция (15), определяющая спектр рекомбинационного излучения из квантовой ямы при наличии хвостов плотности состояний в запрещенной зоне, будет иметь вид

$$F(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon_C - \mu_C)/\theta} + 1} \frac{1}{e^{(\varepsilon_V - \mu_V)/\theta} + 1} \frac{1}{e^{(E_G - \varepsilon)/U} + 1} \varepsilon. \quad (16)$$

В эту формулу 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 . Формулу (16) запишем в виде

$$F(\varepsilon) = \varepsilon g((\varepsilon_C - \mu_C)/\theta) \cdot g((\varepsilon_V - \mu_V)/\theta) \cdot g((E_G - \varepsilon)/U), \quad (17)$$

$$g(x) = \frac{1}{e^x + 1}.$$

Кроме формул (16) и (17) требуется построить теорию, позволяющую найти химический потенциал электронов и дырок при наличии хвостов плотности локализованных состояний. Для этого нужно ввести плотности локализованных состояний в зонах проводимости и валентной по отдельности, а не только оптическую плотность состояний $g((E_G - \varepsilon)/U)$. С этой целью мы использовали замену

$$g((E_G - \varepsilon)/U) \rightarrow g(\varepsilon_C/U)g(\varepsilon_V/U). \quad (18)$$

Нетрудно численным методом убедиться в том, что результаты расчета по формуле (18) с заменой и без замены (17) практически совпадают.

Теперь можно получить общую формулу, связывающую квазиуровень Ферми с поверхностной концентрацией носителей N (например, электронов) при наличии хвоста локализованных состояний. Обобщим (14) на случай наличия локальных состояний с $\varepsilon_C < 0$. Тогда квазиуровень Ферми входит в функцию заполнения $f(\varepsilon_C)$:

$$N = \frac{N_C}{\theta} \int_{-\infty}^{\infty} g(\varepsilon_C/U) f(\varepsilon_C) d\varepsilon_C, \quad (19)$$

где N_C — плотность состояний, определяемая согласно (14). Обсудим приближенное вычисление этого

$\mu_C, \text{эВ}$	$\mu_V, \text{эВ}$	$N, \text{см}^{-2}$	$\epsilon_{\text{max}}, \text{эВ}$		$\Delta\epsilon_{\text{max}}, \text{мэВ}$	
			Теория	Эксперимент	Теория	Эксперимент
0.130	-0.169	$1.09 \cdot 10^{13}$	2.84	2.85	110	150
0.047	-0.220	$0.67 \cdot 10^{13}$	2.78	2.77	50	70
-0.016	-0.265	$0.43 \cdot 10^{13}$	2.73	2.70	0	0

интеграла. Подынтегральное выражение в (19) имеет максимум при некотором значении переменной интегрирования, а именно

$$\epsilon_{C \text{ max}} = \mu_C \frac{U}{U + \theta}. \quad (20)$$

Когда переменная интегрирования меньше чем точка максимума, то подынтегральное выражение можно считать равным $g(\epsilon_C)$, а когда больше, то равным $f(\epsilon_C)$. Итак, получаем приближенное значение для интеграла (19):

$$N = N_C \frac{U + \theta}{\theta} \ln \left[1 + \exp \left(\frac{\mu_C}{U + \theta} \right) \right]. \quad (21)$$

Эта формула может быть применена как для электронов, так и для дырок (с заменой N_C на N_V). Химический потенциал электронов является величиной, которую варьируют с целью достижения наилучшего согласия теоретического спектра с экспериментальным. При этом формула (21) применяется для определения химического потенциала дырок, который оказывается для всех кривых отрицательным. Максимум спектра спонтанного излучения близок к максимуму (20) подынтегральной функции (19), хотя он сдвинут влево за счет влияния дырок. Рост спектральной функции и сдвиг ее максимума почти целиком обусловлены изменениями электронной функции распределения при росте электронного химического потенциала. Для иллюстрации в таблице приведены значения химических потенциалов электронов μ_C , дырок μ_V и концентрации носителей N в зонах, а также положения максимумов в спектре ϵ_{max} и величин БСС $\Delta\epsilon_{\text{max}}$, соответствующие теоретическим кривым на рис. 3, при значениях подгоночных параметров $E_G = 2.78 \text{ эВ}$, $U = 0.064 \text{ эВ}$, $\theta = 0.034 \text{ эВ}$. Использовались значения эффективных масс электронов и дырок $m_C = 0.17m_0$, $m_V = 1.64m_0$ [7].

Обсудим теперь условие равенства концентраций электронов и дырок, о котором упоминалось выше. Дело в том, что материал квантовой ямы — пироэлектрический [8]. Условие квазинейтральности должно включать также и пироэлектрические заряды, поверхностная плотность которых вполне может быть $\sim 10^{13} \text{ см}^{-2}$. Однако в случае узких ям, шириной до 40 \AA , поверхностная концентрация пироэлектрических зарядов очень сильно уменьшается с уменьшением толщины, достигая величины $\sim 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Поэтому в случае узких ям пироэлектрические заряды можно не учитывать [8].

Список литературы

- [1] N.A. Shapiro, P. Perlin, C. Kisielowski, L.S. Mattos, J.W. Yang, E.R. Weber. MRS Internet J. Nitride Semicond. Res., **5**, 1 (2000).
- [2] M.A. Jacobson, D.K. Nelson, N. Grandjean, J. Massies, P. Bigenwald, A. Kavokin. Phys. Status Solidi C, **0** (1), 487 (2002).
- [3] K. Motoki, T. Okahisa, N. Matsumoto, M. Matsushima, H. Kimura, H. Kasai, K. Takemoto, K. Uematsu, T. Hirano, N. Nakayama, S. Nakahata, M. Ueno, D. Hara, Y. Kumagai, A. Koukito, H. Seki. Jap. J. Appl. Phys., **40**, L140 (2001).
- [4] Ж. Панков. *Оптические процессы в полупроводниках* (М., Мир, 1973).
- [5] А.С. Давыдов. *Квантовая механика* (М., Наука, 1973).
- [6] Н. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах* (М., Мир, 1974).
- [7] R.J. Radtke, U. Waghmare, H. Ehrenreich, G.H. Grein. Appl. Phys. Lett., **73** (15), 2087 (1998).
- [8] O. Ambacher, J. Majewski, C. Miskys, A. Link, M. Hermann, M. Eickhoff, M. Stutzmann, F. Bernardini, V. Fiorentini, V. Tilak, B. Schaff, L.F. Eastman. J. Phys.: Condens. Matter, **14**, 3399 (2002).

Редактор Л.В. Шаронова

The tail of localized states at the forbidden band of quantum well in GaN and its effect on the photoluminescence spectrum at the laser excitation

M.A. Jacobson, D.K. Nelson, O.V. Konstantinov, A.V. Matveentsev

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

Abstract A tail of localized states in the band gap of a $In_{0.2}Ga_{0.8}N/GaN$ quantum well and its effect on the photoluminescence spectra under laser excitation.