

Коротковолновый край собственной фотолюминесценции в слабых твердых растворах $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$

© А.А. Гуткин[¶], П.Н. Брунков, А.Ю. Егоров

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

(Получена 7 апреля 2009 г. Принята к печати 10 апреля 2009 г.)

Предложено использовать анализ коротковолнового края собственной фотолюминесценции слабых твердых растворов $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ при комнатной температуре для исследования особенностей энергетической зависимости плотности состояний в зоне проводимости. Обнаружено, что в $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ при $x \geq 0.002$ эта зависимость не согласуется с моделью антипересечения зон и свидетельствует о появлении добавочных состояний. Последние связываются с возникновением взаимодействующих с зоной проводимости состояний кластеров азота, энергия которых находится не менее чем на 1.45 эВ выше потолка валентной зоны.

PACS: 78.55.Cr, 71.20.Nr

Слабые растворы $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$, содержащие до нескольких процентов N, представляют значительный интерес для фундаментальных исследований и приборных применений благодаря исключительно сильному влиянию небольшого относительного содержания атомов N на ширину запрещенной зоны этого материала. Согласно эмпирической модели антипересечения зон (band-anticrossing model (BAC-model)) [1], это происходит из-за образования атомом N, замещающим атом As, сильно локализованного состояния a_1 симметрии с энергетическим уровнем, который попадает в зону проводимости и находится на расстоянии E_N от потолка валентной зоны. Взаимодействие этого состояния с делокализованными состояниями зоны проводимости матрицы GaAs вызывает их смешивание и антипересечение, которые приводят к изменению энергетического спектра зоны проводимости кристалла. В простой модели двух энергетических уровней, рассматривая их взаимодействие как возмущение, можно получить, что зона проводимости расщепляется на две подзоны $E_{\pm}(k)$, и зависимость энергии от волнового вектора k в каждой из расщепившихся подзон описывается следующими уравнениями, определяющими собственные значения энергии электрона в зоне проводимости [1]:

$$E_{\pm}(k) = \frac{1}{2} \left[(E_M(k) + E_N) \pm \sqrt{(E_N - E_M(k))^2 + 4x C_{MN}^2} \right]. \quad (1)$$

Здесь $E_M(k)$ — энергия электрона в зоне проводимости матрицы, отсчитываемая от потолка валентной зоны, C_{MN} — параметр, описывающий взаимодействие состояний азота и матрицы. Согласно работе [2], для $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ $E_N = 1.65$ эВ, $C_{MN} = 2.7$ эВ.

Выражение (1) достаточно хорошо описывает изменение ширины запрещенной зоны $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ с изменением содержания азота и дает значения эффективной массы у дна зоны проводимости, близкие к наблюдающимся экспериментально вплоть до $x \approx 0.05$ [2]. При этом

величина эффективной массы у дна зоны проводимости в $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ возрастает менее чем в 2 раза по сравнению с эффективной массой в GaAs. Однако зависимость степени параболичности зоны проводимости или плотности состояний от энергии электронов, предсказываемая выражением (1), экспериментально не исследовалась. В настоящей работе такие исследования проведены для энергий, вплоть до значений, превышающих энергию дна зоны проводимости на ~ 0.1 эВ. Для этой цели использовались измерения и анализ коротковолнового края спектра собственной фотолюминесценции кристаллов $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ при комнатной температуре.

Исследуемые слои $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ были выращены молекулярно-лучковой эпитаксией на подложке из GaAs при температуре 580°C и имели толщину 1.5 мкм. При этом на подложке сначала выращивался слой AlGaAs толщиной 25 нм, препятствующий диффузии неравновесных носителей в GaAs.

1. Форма коротковолнового края спектра собственной люминесценции

В предположении, что свободные носители в зонах до рекомбинации успевают приходить в термическое равновесие с решеткой, а излучательные оптические переходы являются прямыми, высокоэнергетический край спектра излучения для параболического закона дисперсии энергии в разрешенных зонах описывается выражениями [3,4]

$$I_{\text{PL}} \propto \frac{\mu^{3/2}}{hv} (hv - E_G)^{1/2} \exp \left[-\frac{hv - E_G}{k_B T} \right], \quad (2)$$

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_c} + \frac{1}{m_v}, \quad (3)$$

где m_c и m_v — эффективные массы носителей в зоне проводимости и валентной зоне, E_G — ширина запрещенной зоны, hv — энергия фотона, k_B — постоянная Больцмана, T — температура.

[¶] E-mail: agut@defect.ioffe.ru

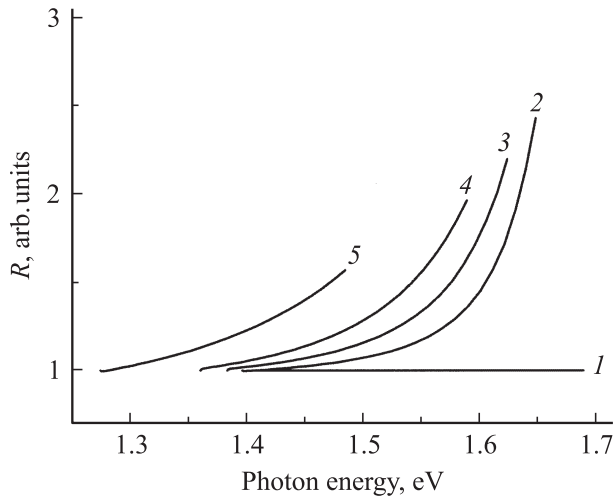


Рис. 1. Относительное изменение параметра R от энергии фотона выше ширины запрещенной зоны $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ при различных содержаниях азота: 1 — 0, 2 — 0.0005, 3 — 0.001, 4 — 0.002, 5 — 0.007.

В общем случае любой формы зон, но при изотропном законе дисперсии энергии в разрешенных зонах [3]:

$$I_{\text{PL}} \propto \frac{k^2}{\hbar v} \left[\frac{\partial E_c}{\partial k} - \frac{\partial E_v}{\partial k} \right]^{-1} \exp \left[-\frac{\hbar v - E_g}{k_B T} \right], \quad (4)$$

где k — волновой вектор рекомбинирующих электрона и дырки.

Экспонента в выражениях (2) и (4) описывает вероятность заполнения электронами и дырками состояний с волновым вектором k соответственно в зоне проводимости (E_c) и валентной зоне (E_v), дающих при рекомбинации находящихся в них носителях излучение с энергией фотона $\hbar v$. Множитель перед экспонентой в выражении (4), умноженный на $\hbar v$, представляет собой комбинированную плотность состояний для прямых оптических переходов. Как видно из выражения (2), для параболической зоны зависимость интенсивности фотолюминесценции, деленной на $(\hbar v - E_g)^{1/2}$, от $\hbar v$ на коротковолновом краю межзонной полосы излучения должна представлять собой экспоненту, из показателя которой можно определить температуру электронного газа.

При слабых уровнях возбуждения в полупроводниках с достаточно большим временем жизни свободных носителей эта температура совпадает с температурой решетки. В этом случае из спектра фотолюминесценции можно определить зависимость от энергии фотонов комбинированной плотности состояний и оценить отклонение спектра от ожидаемого при параболических разрешенных зонах. Поскольку, согласно существующим представлениям, валентная зона не меняется при введении азота в GaAs, отклонения, зависящие от содержания азота, можно связать с изменением зоны проводимости в твердом растворе $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$.

Как следует из выражений (2) и (4), степень отклонения комбинированной плотности состояний от идеального случая параболических зон можно охарактеризовать относительной величиной отношения

$$R = k^2 \left[\frac{\partial E_c}{\partial k} - \frac{\partial E_v}{\partial k} \right]^{-1} / (\hbar v - E_g)^{1/2}. \quad (5)$$

Относительное изменение величины R , вычисленной в ВАС-модели (с использованием выражения (1)), при изменении энергии фотонов выше пика межзонной люминесценции показано на рис. 1. Эффективная масса дырок при этом полагалась постоянной и равной $0.45m_0$ (m_0 — масса свободного электрона).

2. Результаты эксперимента и их анализ

Для измерений фотолюминесценции при низком уровне возбуждения использовался непрерывный аргоновый лазер (длина волны ~ 514.5 нм), обеспечивающий плотность потока фотонов $\sim 10^{21} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$.

Прежде всего была проверена применимость рассмотренных выше представлений к эпитаксиальным слоям GaAs, не легированным азотом. Спектры фотолюминесценции образца n -GaAs с концентрацией легирующей примеси около 10^{16} см^{-3} представлены на рис. 2. Сопоставление вида коротковолнового края этих спектров с соотношением (2) показано на рис. 3. Видно, что, несмотря на некоторое изменение комбинированной массы плотности состояний, возникающей из-за непараболическости зоны проводимости GaAs, соотношение (2) хорошо описывает коротковолновый край как при $T = 292 \text{ К}$, так и при $T = 77 \text{ К}$. При этом изменение интенсивности фотолюминесценции происходит примерно на 2 порядка. Некоторые отклонения экспериментальных данных от расчетной зависимости в

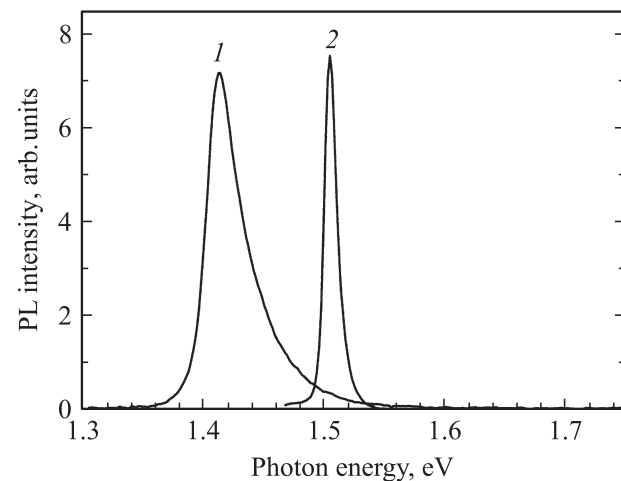


Рис. 2. Спектры межзонной полосы фотолюминесценции n -GaAs, измеренные при двух температурах, К: 1 — 292 и 2 — 77.

области энергий фотонов вблизи ширины запрещенной зоны, по-видимому, связаны с экситонными эффектами, не учитываемыми в соотношении (2).

Исследования спектров фотолюминесценции эпитаксиальных слоев $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ проводились при температуре ~ 292 К, что позволяло иметь сигнал достаточной величины в диапазоне энергий фотонов, простирающемся на величину около 0.1 эВ выше ширины запрещенной зоны. Спектры фотолюминесценции исследованных кристаллов, представляющих собой слабые растворы $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$, показаны на рис. 4.

Для сопоставления коротковолнового края этих спектров с ВАС-моделью мы использовали соотношение (4) и поступали следующим образом. Если левую и правую части уравнения (4) разделить на $(h\nu - E_G)^{1/2}$ и умно-

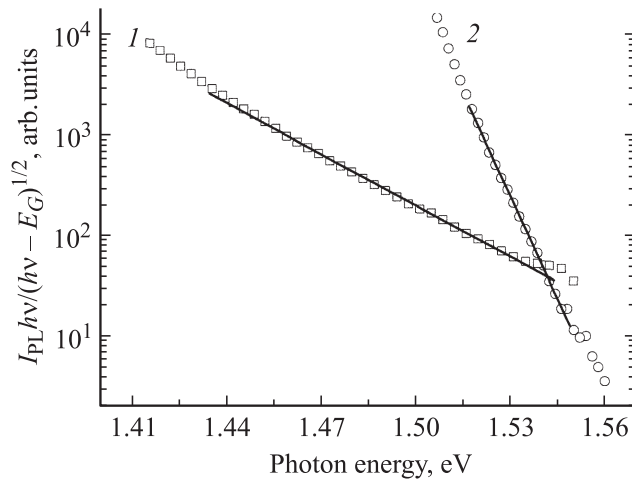


Рис. 3. Коротковолновый край полосы межзонной фотолюминесценции n -GaAs. Сплошные линии — линейная аппроксимация экспоненты $\exp[-(h\nu - E_G)/k_B T]$ при температуре измерений, К: 1 — 292 и 2 — 77.

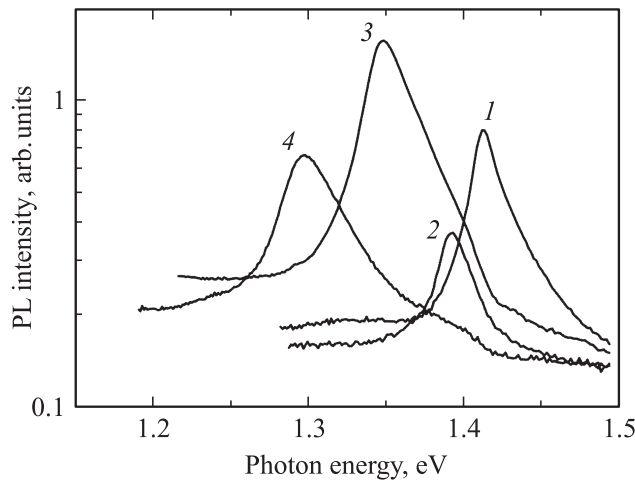


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции слабых растворов $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$, измеренные при температуре 292 К, при различных содержаниях азота x : 1 — 0.0005, 2 — 0.001, 3 — 0.002, 4 — 0.007.

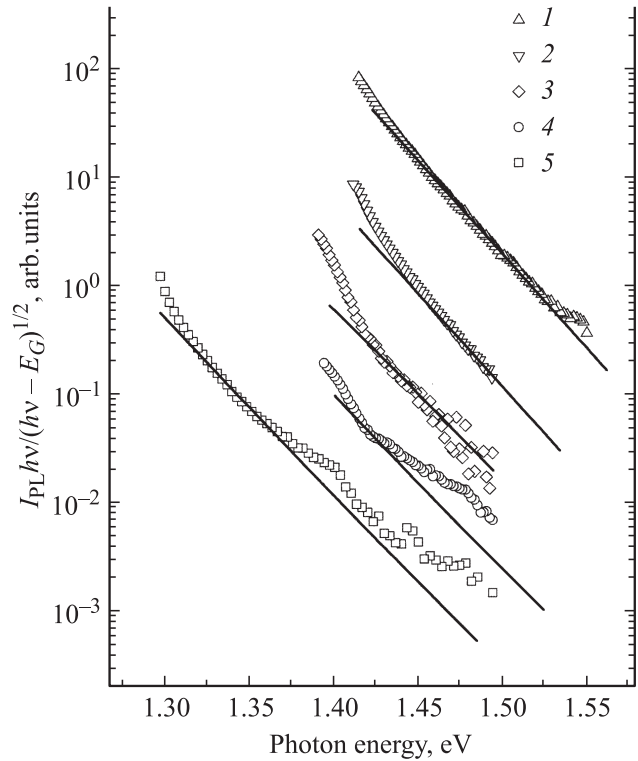


Рис. 5. Коротковолновый край полосы межзонной фотолюминесценции слабых растворов $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ при различных содержаниях азота x : 1 — 0, 2 — 0.0005, 3 — 0.001, 4 — 0.002, 5 — 0.007. Сплошные линии — функция $R \exp[-(h\nu - E_G)/k_B T]$ при $T = 292$ К в произвольных единицах.

жить на $h\nu$, то мы получим

$$h\nu I_{\text{PL}} / (h\nu - E_G)^{1/2} \propto R \exp \left[-\frac{h\nu - E_G}{k_B T} \right]. \quad (6)$$

Именно полученную из экспериментальных данных относительную величину $h\nu I_{\text{PL}} / (h\nu - E_G)^{1/2}$ мы и сравнивали с величиной $R \exp \left[-\frac{h\nu - E_G}{k_B T} \right]$, вычисленной в ВАС-модели при $T = 292$ К. Результаты такого сопоставления представлены на рис. 5.

3. Обсуждение

Как видно из рис. 5, высокоэнергетическая часть коротковолнового края собственной фотолюминесценции очень слабых растворов $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ ($x \leq 0.001$) может быть описана с помощью плотности состояний, рассчитанных в ВАС-модели. В низкоэнергетической части этого края, как и для GaAs, эксперимент отличается от расчета. При этом различие между рассчитанной кривой и экспериментом больше, чем это наблюдается для GaAs (рис. 3). Это связано с дополнительным влиянием на спектр фотолюминесценции в $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ резонансных уровней, находящихся примерно на 1.4 эВ выше вершины валентной зоны и дающих полосу люминесценции

с максимумом при энергии фотонов около 1.4 эВ. Эта полоса была обнаружена нами ранее в образцах с более высоким содержанием азота [5] и, как видно из рис. 5, проявляется также в образцах, исследованных в настоящей работе.

В образцах с большим содержанием азота ($x = 0.002$ и 0.007) (рис. 5) сильные отклонения расчетных и экспериментальных зависимостей, свидетельствующие о дополнительном значительном увеличении плотности состояний в зоне проводимости, наблюдаются и в более высокоэнергетической части спектра ($h\nu = 1.44\text{--}1.50$ эВ). Это увеличение можно связать с влиянием состояний двух типов кластеров атомов азота с энергетическими уровнями, превышающими 1.4 эВ, которые были предсказаны теоретическими расчетами [6]. При этом благодаря взаимодействию этих состояний с состояниями зоны проводимости [6], подобному взаимодействию в двухуровневой ВАС-модели, рост плотности состояний зоны проводимости должен начинаться при энергиях заметно ниже энергии прямых оптических переходов электронов из валентной зоны на исходные кластерные состояния (вычисленные в [6] величины этой энергии составляет 1.486 и 1.634 эВ при температуре 0 К (за 0 энергии принята энергия потолка валентной зоны)).

Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют о возникновении в $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ при $x \geq 0.002$ взаимодействующих с зоной проводимости кластерных состояний, исходная энергия которых превышает 1.45 эВ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 07-02-01231) с использованием оборудования регионального ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“.

Список литературы

- [1] W. Shan, W. Walukiewicz, J.W. Ager III, E.E. Haller, J.F. Geish, D.J. Friedman, J.M. Olson, S.R. Kurtz, H.P. Xin, C.W. Tu. *Phys. Status Solidi B*, **223**, 75 (2001).
- [2] C. Skierbiszewski, I. Gorczyca, S.P. Lepkowski, J. Lusakowski, J. Borysiuk, J. Toivonen. *Semicond. Sci. Technol.*, **19**, 1189 (2004).
- [3] T.S. Moss, G.J. Burrell, B. Ellis. *Semiconductor Opto-Electronics* (Butterworth & Co Ltd, 1973).
- [4] P. Yu, M. Cardona. *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Material Properties* (Springer, Berlin, 2005).
- [5] А.А. Гуткин, П.Н. Брунков, Ф.Г. Гладышев, Н.В. Крыжановская, Н.Н. Берг, С.Г. Конников, М. Hopkinson, A. Patane, L. Eaves. *ФТП*, **40**, 1192 (2006).
- [6] A. Lindsay, E.P. O'Reilly. *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 196 402 (2004).

Редактор Л.В. Беляков

Short wave edge of the intrinsic photoluminescence of diluted solid solutions $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$

A.A. Gutkin, P.N. Brunkov, A.Yu. Egorov

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

Abstract An analysis of the short wave edge of the intrinsic photoluminescence of the material at room temperature is proposed to study the peculiarities of energy dependence of the conduction band density of states in the diluted solid solutions $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$. It was found that in the $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ at $x \geq 0.002$ this dependence deviates from band-anticrossing model and indicates appearance of additional states. The later are related with nitrogen cluster states interacting with the conduction band, which energy is more than 1.45 eV above the top of the valence band.