

Оптические свойства четверных полупроводниковых твердых растворов $\text{GaN}_x\text{As}_y\text{P}_{1-x-y}$

© А.Ю. Егоров^{*,+,¶}, Н.В. Крыжановская^{*,+,¶}, Е.В. Пирогов⁺, М.М. Павлов[•]

^{*} Санкт-Петербургский физико-технологический научно-образовательный центр Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

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

[•] Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, 195251 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 7 декабря 2009 г. Принята к печати 14 декабря 2009 г.)

Исследования оптических свойств четверных полупроводниковых твердых растворов $\text{GaN}_x\text{As}_y\text{P}_{1-x-y}$, выращенных на поверхности подложки GaP(100), проведены методами спектроскопии фотолюминесценции в температурном диапазоне 20–300 К и возбуждения люминесценции при температуре жидкого азота. В ходе выполнения работы исследовались твердые растворы $\text{GaN}_x\text{As}_y\text{P}_{1-x-y}$ с величинами мольных долей азота x и мышьяка y в диапазонах 0.006–0.012 и 0.00–0.18 соответственно. Проведен сравнительный анализ полученных данных и установлены зависимости энергетического положения максимума линии фотолюминесценции от элементного состава четверного твердого раствора. При исследовании фотолюминесценции в диапазоне 20–300 К наблюдалось существенное отличие температурной зависимости положения максимума фотолюминесценции от закономерности, описываемой выражением Варшни.

1. Введение

Полупроводниковые твердые растворы со смешанными анионами, такие как $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ и $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$, были введены в ряд классических полупроводников исследованиями, начатыми в 60-х годах XX столетия [1]. Уровень развития технологии того времени позволял реализовать твердые растворы $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ и $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ только с низким содержанием азота (с концентрацией азота на уровне легирующей примеси). Последующее развитие технологии синтеза полупроводниковых соединений, таких методов синтеза, как молекулярно-пучковая эпитаксии (МПЭ) и газофазная эпитаксия (ГФЭ), позволило получить твердые растворы с существенно более высоким содержанием азота (конец 90-х годов). Были синтезированы монокристаллические слои $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ и $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ с содержанием азота на уровне нескольких процентов [2,3], которые можно рассматривать как реальные тройные твердые растворы со смешанными анионами, в отличие от синтезируемых ранее бинарных соединений с изовалентным легированием. С этого момента началось интенсивное исследование этого нового класса полупроводниковых материалов. Было обнаружено, что внедрение азота принципиально меняет свойства нового материала. Существенным здесь оказалось то, что электроотрицательность азота гораздо выше, чем электроотрицательность мышьяка или фосфора. В результате внедрение азота даже на уровне процента приводит к полной модификации электронной структуры образованного твердого раствора. Замещение небольшой доли элементов V группы (As, P) атомами N в таких растворах существенно модифицирует зону проводимости, приводит к ее расщеплению и образованию

двух непараболических подзон (E^- и E^+). Модель, описывающая формирование новой зонной структуры, была предложена Кентом, Зунгером и др. [4–7].

Предложенная модель позволила объяснить необычную композиционную зависимость ширины запрещенной зоны — уменьшение ширины запрещенной зоны твердого раствора при уменьшении постоянной кристаллической решетки твердого раствора. Она позволила предсказать также ряд новых явлений, таких как увеличение эффективной массы при увеличении концентрации азота, а также изменение фундаментальных свойств соединений, таких как $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$, а именно переход от непрямозонной к прямозонной структуре уже при концентрации азота менее одного процента.

В настоящей работе мы приводим результаты прикладных исследований оптических свойств четверных твердых растворов $\text{GaN}_x\text{As}_y\text{P}_{1-x-y}$, выращенных на поверхности подложки GaP(100) методами фотолюминесценции (ФЛ), выполненными в температурном диапазоне 20–300 К, и возбуждения люминесценции при $T = 77$ К.

2. Эксперимент

Исследуемые в настоящей работе четверные твердые растворы $\text{GaN}_x\text{As}_y\text{P}_{1-x-y}$ были выращены методом газофазной эпитаксии на поверхности подложек GaP с кристаллографической ориентацией, близкой (100). В качестве источника азота использовался диметилгидразин (DMHy). Слои выращивались при температурах подложки в диапазоне 610–650°C. Структуры исследуемых твердых растворов состояли из буферных слоев GaP толщиной 0.4 мкм, слоев более узкозонного материала $\text{GaN}_x\text{As}_y\text{P}_{1-x-y}$ с различными мольными долями азота

¶ E-mail: Anton@beam.ioffe.ru

Физические параметры экспериментальных образцов $GaN_xAs_yP_{1-x-y}$ при температуре 300 К

№ образца	$GaN_xAs_yP_{1-x-y}$, мольная доля		Постоянная решетки a , Å	Максимум ФЛ при 300 К, нм	Энергия перехода ФЛ при 300 К, эВ
	x	y			
1	0.006	0	5.445	598	2.074
2	0.006	0.05	5.455	608	2.039
3	0.006	0.115	5.468	632	1.962
4	0.006	0.18	5.481	642	1.931
5	0.009	0.05	5.452	625	1.984
6	0.012	0.05	5.449	633	1.959

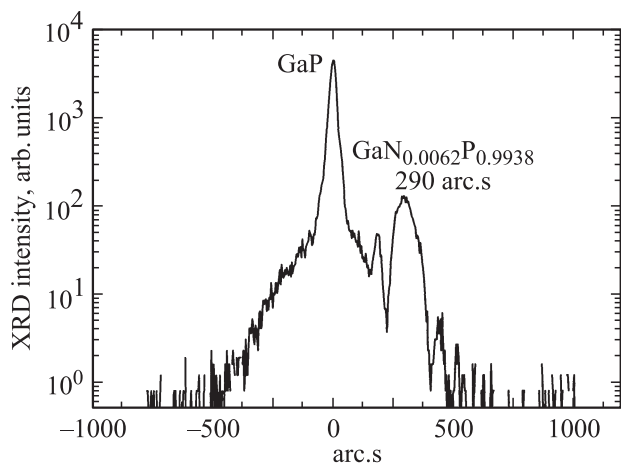


Рис. 1. Рентгенодифракционная картина качания около симметричного рефлекса GaP (004) образца 1. Пик, расположенный в положении 290 угл. с, соответствует слою упругорастянутого слоя $GaN_{0.006}P$ на поверхности GaP(100).

и мышьяка x и y и покрывающих слоев GaP толщиной 0.2 мкм. В образце 1 покрывающий слой составлял 0.4 микрона. Характеристики слоев более узкого материала сведены в таблицу.

Композиционный состав тройных и четверных твердых растворов определялся методом рентгеноструктурного анализа. Кривая качания около симметричного рефлекса (004) фосфида галлия для образца 1 ($GaN_{0.006}P$) показана на рис. 1.

Исследования ФЛ проводились при возбуждении He–Cd-лазером (325 нм, 25 мВт/см²) в температурном диапазоне 20–300 К. Исследования возбуждения люминесценции проводились с помощью излучения ксеноновой лампы, пропущенного через монохроматор МДР-6, при $T = 77$ К. Детектирование сигнала проводилось с помощью стандартной установки на базе монохроматора МДР-23 с ФЭУ-100.

3. Результаты эксперимента и их анализ

На рис. 2 представлены спектры ФЛ твердых растворов $GaN_xAs_yP_{1-x-y}$ (экспериментальные образцы 1 и 4),

зарегистрированные при температурах 300 и 77 К. Для образца 1 ($GaN_{0.006}P$) наблюдается достаточно интенсивная ФЛ, с энергией примерно на 190 мэВ меньшей, чем ширина запрещенной зоны GaP при комнатной температуре. При температуре жидкого азота наблюдалось существенное увеличение интенсивности сигнала ФЛ и весьма незначительный сдвиг положения максимума линии ФЛ в коротковолновую сторону. Типичная полуширина пиков ФЛ: при комнатной температуре 150 мэВ, при температуре жидкого азота 100 мэВ. Высокое значение полуширины спектров ФЛ при низкой температуре 77 К свидетельствует о существенной композиционной неоднородности полученного твердого раствора. Для образца 4 ($GaN_{0.006}As_{0.18}P$) наблюдались спектры ФЛ, подобные образцу 1 ($GaN_{0.006}P$). Сравнение спектров для образцов 1 и 4 показывает, что замещение 0.18 доли фосфора мышьяком приводит к длинноволновому сдвигу спектра, т. е. к дальнейшему уменьшению ширины запрещенной зоны твердого раствора — на 140 мэВ при 300 К. Подобные исследования выполнены для экс-

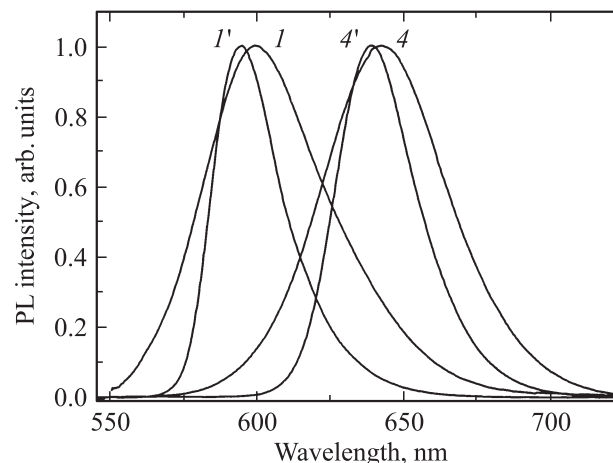


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции слоев твердых растворов $GaNAsP$ (экспериментальные образцы 1 и 4), выращенных на поверхности подложки GaP(100), зарегистрированные при температуре 300 и 77 К. Мольная доля азота в твердых растворах 0.006, доля мышьяка 0.0 и 0.18: 1 — $GaN_{0.006}P$ (300 К), 1' — $GaN_{0.006}P$ (77 К), 4 — $GaN_{0.006}As_{0.18}P$ (300 К), 4' — $GaN_{0.006}As_{0.18}P$ (77 К).

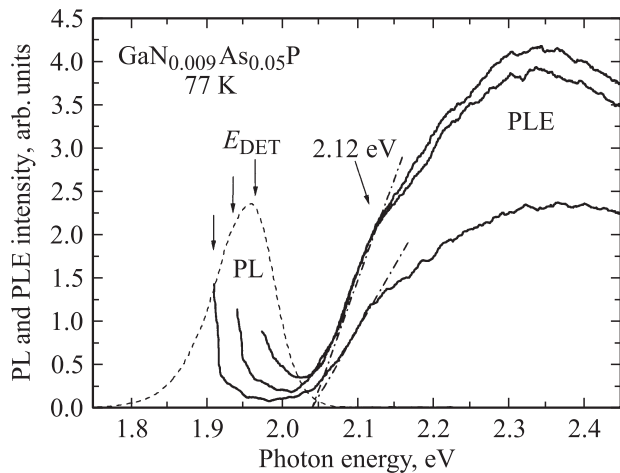


Рис. 3. Спектры ФЛ (пунктир) и возбуждения ФЛ (сплошные линии) твердого раствора $\text{GaN}_{0.009}\text{As}_{0.05}\text{P}$, полученные при температуре 77 К. Стрелками указаны энергии детектирования, соответствующие различным спектрам возбуждения ФЛ.

периментальных образцов с мольными долями азота в твердом растворе в диапазоне 0.006–0.012 и долями мышьяка в диапазоне 0.0–0.18. Список, параметры и результаты исследования образцов методом спектроскопии ФЛ приведены в таблице. Все образцы имеют схожие фотолуминесцентные свойства.

На рис. 3 представлены спектры возбуждения люминесценции (СВЛ) образца со слоем $\text{GaN}_{0.009}\text{As}_{0.05}\text{P}$, зарегистрированные при температуре 77 К. На СВЛ наблюдаются максимум, соответствующий поглощению слоя GaP (~ 2.3 эВ), и плечо (~ 2.12 эВ), спектральное положение которого не зависит от энергии детектирования. Возможно, это плечо на СВЛ связано с поглощением в слое $\text{GaN}_{0.009}\text{As}_{0.05}\text{P}$. При помощи интерполяции краевого поглощения СВЛ к нулевому значению интенсивности люминесценции можно оценить край полосы поглощения слоя $\text{GaN}_{0.009}\text{As}_{0.05}\text{P}$, соответствующий ширине запрещенной зоны четвертого твердого раствора. Интерполяция дает значение 2.04 эВ (при 77 К). Энергетический зазор между этим значением и максимумом спектра ФЛ составляет 79 мэВ. Сильный сдвиг максимума ФЛ в область меньших энергий фотонов относительно края поглощения объясняется существенной композиционной неоднородностью твердого раствора $\text{GaN}_{0.009}\text{As}_{0.05}\text{P}$, приводящей к образованию локальных потенциальных минимумов для носителей заряда, через которые происходит излучательная рекомбинация при пониженных температурах. Спектр ФЛ определяется излучением из этих минимумов, локализуя носители, в то время как максимум поглощения соответствует энергии ширины запрещенной зоны твердого раствора среднего состава.

Зависимость ширины запрещенной зоны, соответствующая энергии оптических переходов ФЛ слоев твердого раствора $\text{GaN}_x\text{As}_y\text{P}_{1-x-y}$, выращенного на поверхности

подложки GaP(100), от постоянной кристаллической решетки при комнатной температуре приведена на рис. 4. Экспериментальные значения ширины запрещенной зоны, определенные на основании результатов исследования образцов методом ФЛ, показаны круглыми символами. Линиями показан общий ход зависимостей, связанных с увеличением в твердом растворе мольных долей азота и мышьяка. Для сравнения на рисунке показана точка, соответствующая соединению GaP, и сплошные линии, соответствующие непрерывным рядам тройных твердых растворов GaNP и GaAsP. Постоянная кристаллической решетки твердых растворов $\text{GaN}_x\text{As}_y\text{P}_{1-x-y}$ рассчитывалась на основе данных, полученных методом рентгеноструктурного анализа. Элементный состав образцов приведен в таблице под соответствующими номерами.

Для детального исследования оптических свойств выращенных слоев твердых растворов $\text{GaN}_x\text{As}_y\text{P}_{1-x-y}$ проведена серия экспериментов по исследованию спектров ФЛ образцов 1 ($\text{GaN}_{0.006}\text{P}$) и 6 ($\text{GaN}_{0.009}\text{As}_{0.05}\text{P}$) в температурном диапазоне 20–300 К. Результаты приведены на рис. 5. Температурные зависимости полуширины спектров ФЛ показаны в верхней части рисунка, интегральной интенсивности ФЛ — в центре, а энергетическое положение максимума спектра ФЛ — внизу. S-образные зависимости положения максимума спектра ФЛ свидетельствуют о существенной композиционной неоднородности твердого раствора и о присутствии по крайней мере двух характерных локальных областей с различным композиционным составом. При высоких температурах в спектрах доминирует ФЛ областей с большим значением ширины запрещенной зоны, т.е. долей азота, при низких температурах начинает доминировать ФЛ из областей с большей локализацией носителей заряда, т.е. с повышенной долей азота. В диа-

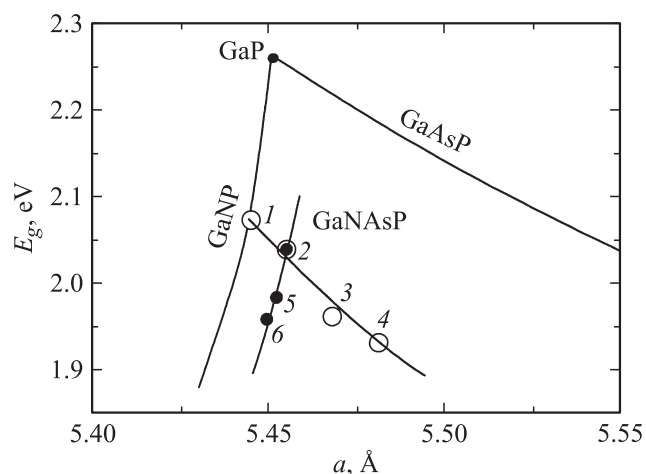


Рис. 4. Постоянная кристаллической решетки и ширина запрещенной зоны слоев твердого раствора $\text{GaN}_x\text{As}_y\text{P}_{1-x-y}$, выращенного на поверхности подложки GaP(100), при комнатной температуре. Элементарный состав образцов приведен в таблице под соответствующими номерами.

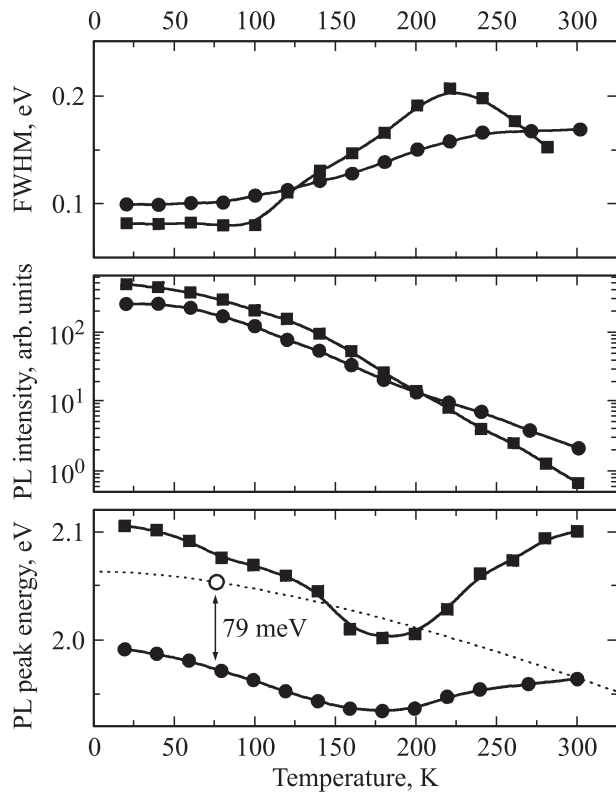


Рис. 5. Влияние температуры наблюдения на фотолуминесцентные характеристики слоев твердых растворов $GaN_{0.006}P$ (квадратные символы) и $GaN_{0.009}As_{0.05}P$ (круглые символы). Полуширина спектров ФЛ — вверху, интегральная интенсивность ФЛ — в центре, энергетическое положение максимума спектров ФЛ — внизу.

пазоне 100–250 К наблюдается „смешанная“ ФЛ, что приводит к уширению спектров. Это уширение наиболее отчетливо видно для образца 1. При температуре 220 К наблюдается максимум на температурной зависимости полуширины спектров фотолуминесценции, что значительно отличается от свойств классических однородных твердых растворов, для которых характерно монотонное уменьшение полуширины спектра ФЛ при уменьшении температуры наблюдения. Зависимость ширины запрещенной зоны однородных твердых растворов хорошо описывается выражением Варшни (Varshni) [8]:

$$E(T) = E(0) - \alpha T^2 / (T + \beta), \quad (1)$$

где α и β — подгоночные параметры.

Зависимость Варшни для твердого раствора $GaN_{0.009}As_{0.05}P$, пересекающая экспериментальную кривую при температуре 300 К и проходящая через точку, сдвинутую относительно максимума ФЛ при 77 К на 79 мэВ (энергетический зазор между ФЛ и крайем поглощением СВЛ), с параметрами $\alpha = 7.1 \cdot 10^{-4}$ эВ/К и $\beta = 350$ К, приведена на рис. 5 в виде пунктирной линии. На основании построенной зависимости увеличение ширины запрещенной зоны

твердого раствора $GaN_{0.009}As_{0.05}P$ при уменьшении температуры от 300 к 77 К составляет примерно 85 мэВ, что является типичным значением, например, для GaAs. Как можно заметить, наблюдается существенное отличие температурной зависимости положения максимума ФЛ от закономерности, описываемой выражением Варшни. Очевидно, это является следствием существенной комбинационной неоднородности твердого раствора.

4. Заключение

В ходе выполнения работы проведены исследования оптических свойств четверных полупроводниковых твердых растворов $GaN_xAs_yP_{1-x-y}$, выращенных на поверхности подложки GaP(100), методами фотолуминесценции в температурном диапазоне 20–300 К и возбуждения люминесценции при $T = 77$ К. Исследовались твердые растворы $GaN_xAs_yP_{1-x-y}$ с величинами мольных долей азота x и мышьяка y в диапазонах 0.006–0.012 и 0.00–0.18 соответственно. Наблюдалась интенсивная фотолуминесценция в спектральном диапазоне 600–650 нм при комнатной температуре.

Проведен сравнительный анализ полученных данных и установлены зависимости энергетического положения максимума линии ФЛ от элементного состава четверного твердого раствора. Изменение спектрального положения линий ФЛ исследуемых твердых растворов при изменении температуры наблюдения существенно отличается от закономерности Варшни. Наблюдаемые S-образные характеристики энергетического положения максимума спектров ФЛ при изменении температуры наблюдения в диапазоне от 20–300 К свидетельствуют о существенной композиционной неоднородности эпитаксиальных слоев и необходимости проведения дальнейшей оптимизации процесса выращивания таких твердых растворов.

Образцы для проведения исследований, выполненных в настоящей работе, предоставлены компанией Quanlight Inc. (USA).

Работа выполнена при поддержке программы президиума РАН № 27, проекта РФФИ № 09-02-01444-а.

Список литературы

- [1] D.G. Thomas, J.J. Hopfield, C.J. Frosch. Phys. Rev. Lett., **15**, 857 (1965).
- [2] А.Ю. Егоров, Е.С. Семенова, В.М. Устинов, Y.G. Hong, С. Ту. ФТП, **36**(9), 1056 (2002).
- [3] H.Ch. Alt, A.Yu. Egorov, H. Riechert, B. Wiedemann, J.D. Meyer. Physica B **308–310**, 877 (2001).
- [4] P.R.C. Kent, A. Zunger. Phys. Rev. B, **64**, 115 208 (2001).
- [5] W. Shan, W. Walukiewicz, J.W. Ager III, E.E. Haller, J.F. Geisz, D.J. Friedman, J.M. Olson, S.R. Kurtz. Phys. Rev. Lett., **82**, 1221 (1999).

- [6] C. Skierbiszewski, P. Perlin, E. Wisniewski, W. Knap, T. Suski, W. Walukiewicz, W. Shan, K.M. Yu, J.W. Ager III, E.E. Haller, J.F. Geisz, J.M. Olson. *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 2409 (2002).
- [7] W. Shan, W. Walukiewicz, K.M. Yu, J. Wu, J.W. Ager III, E.E. Haller, H.P. Xin, C.W. Tu. *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 325 (2000).
- [8] V.A. Odnoblyudov, C.W. Tu. *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 11 192 (2006).

Редактор Л.В. Беляков

Optical properties of GaN_xAs_yP_{1-x-y} semiconductor quaternary alloys

A.Yu. Egorov^{,+}, N.V. Kryzhanovskaya^{*,+},
E.V. Pirogov⁺, M.M. Pavlov[•]*

^{*} St. Petersburg Physics and Technology Centre
for Research and Education,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

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

[•] St. Petersburg State Polytechnical University,
195251 St. Petersburg, Russia

Abstract Optical properties of GaN_xAs_yP_{1-x-y} quaternary alloys grown on GaP(100) substrates have been investigated by photoluminescence spectroscopy in temperature range of 20–300 K and by photoluminescence excitation spectroscopy at 77 K. Nitrogen (x) and arsenic (y) compositions of the alloys varied in the ranges of 0.006–0.012 and 0.00–0.18, correspondingly. Dependence of the maximum position on the GaN_xAs_yP_{1-x-y} quaternary alloy composition is obtained. A considerable deviation of the maximum temperature dependence from the Varshni law is revealed.