

Оптические свойства квантово-размерных гетероструктур на основе твердых растворов $\text{GaP}_x\text{N}_y\text{As}_{1-x-y}$

© А.Ю. Егоров^{+,*}, Н.В. Крыжановская^{*¶}, М.С. Соболев⁺

Санкт-Петербургский академический университет — научно-образовательный центр нанотехнологий РАН, 195220 Санкт-Петербург, Россия

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

(Получена 11 февраля 2011 г. Принята к печати 21 февраля 2011 г.)

Представлены результаты расчета ширины запрещенной зоны в твердых растворах $\text{GaP}_x\text{N}_y\text{As}_{1-x-y}$, а также оценочные значения параметра гибридизации зоны проводимости GaP и локализованного уровня азота. Методом фотолюминесценции в диапазоне температур 15–300 К исследованы оптические свойства квантово-размерных гетероструктур на основе твердых растворов $\text{GaP}_x\text{N}_y\text{As}_{1-x-y}$, синтезированных на поверхности подложки GaP(100). Исследованные гетероструктуры представляют собой квантовые ямы $\text{GaP}_{0.814}\text{N}_{0.006}\text{As}_{0.18}$ толщиной 5 нм, разделенные барьерными слоями GaP толщиной 5 нм, с различным числом периодов. При оптическом возбуждении структур наблюдается интенсивная линия фотолюминесценции в спектральном диапазоне 620–650 нм. Спектры фотолюминесценции квантовых ям $\text{GaP}_{0.814}\text{N}_{0.006}\text{As}_{0.18}/\text{GaP}$ сильно уширены вследствие неоднородности по составу четвертого твердого раствора. Установлено, что увеличение числа слоев квантовых ям от 10 до 25 не приводит к деградации фотолюминесцентных свойств гетероструктур. Результаты исследований подтверждают возможность создания эффективных приборов оптоэлектроники на основе твердых растворов $\text{GaP}_x\text{N}_y\text{As}_{1-x-y}$.

1. Введение

Новый класс твердых растворов GaPNAs имеет огромный потенциал для создания оптоэлектронных приборов, способных к интеграции с кремниевой электроникой. Во-первых, твердые растворы GaPNAs могут быть псевдоморфно выращены на подложке Si с сохранением высокого структурного качества [1]. Например, твердый раствор $\text{GaP}_{0.98}\text{N}_{0.02}$ точно согласован с кремнием по параметру кристаллической решетки. Во-вторых, добавление в GaP небольшого количества азота ($\sim 0.5\%$) приводит к формированию прямой структуры зон и открывает возможность для создания эффективных приборов оптоэлектроники на его основе [2,3]. В настоящее время в литературе имеются весьма скудные сведения касательно ширины запрещенной зоны твердого раствора GaPNAs, эффективной массы электрона и оптического качества структур. В предыдущей нашей работе [4] были представлены результаты исследования оптических свойств эпитаксиальных слоев $\text{GaP}_x\text{N}_y\text{As}_{1-x-y}$ (толщиной ~ 0.1 мкм), выращенных на поверхности подложки GaP(100). В настоящей работе представлены результаты исследования фотолюминесценции квантовых ям GaNAsP/GaNP в диапазоне температур 15–300 К. Как и исследованные ранее слои твердых растворов $\text{GaP}_x\text{N}_y\text{As}_{1-x-y}$, гетероструктуры на их основе имеют интенсивную фотолюминесценцию (ФЛ) и при криогенных, и при комнатной температурах. Кроме того, в данной работе мы провели расчет ширины запрещенной зоны твердых растворов $\text{GaP}_x\text{N}_y\text{As}_{1-x-y}$ и сравнение его результатов с экспериментальными данными, полученными ранее.

2. Эксперимент

Исследуемые в настоящей работе гетероструктуры с квантовыми ямами (КЯ) $\text{GaP}_x\text{N}_y\text{As}_{1-x-y}$ были выращены методом газофазной эпитаксии на поверхности подложек GaP с кристаллографической ориентацией, близкой к (100). В качестве источника азота использовался диметилгидразин (DMHy). Слои выращивались при температурах подложки 610–650°C. Исследуемые гетероструктуры состояли из буферного слоя GaP толщиной 0.4 мкм, слоев КЯ $\text{GaP}_{0.814}\text{N}_{0.006}\text{As}_{0.18}$ толщиной 5 нм, разделенных барьерными слоями GaP (структуры A1 и A2) или $\text{GaP}_{0.997}\text{N}_{0.003}$ (структура A3) толщиной 5 нм, и покрывающего слоя GaP толщиной 0.2 мкм. Для сравнения оптических свойств также исследовался эпитаксиальный слой $\text{GaP}_{0.814}\text{N}_{0.006}\text{As}_{0.18}$ толщиной 0.1 мкм (структура A4). Характеристики структур сведены в таблицу.

В структурах A1 и A2 количество слоев квантовых ям составило 10 и 25 соответственно. В образце A3 в качестве барьерных слоев использовался тройной твердый раствор $\text{GaP}_{0.997}\text{N}_{0.003}$, а число квантовых ям составило 10.

Исследования ФЛ проводились при возбуждении He–Cd-лазером (длина волны 325 нм, плотность мощности 25 мВт/см²) в температурном диапазоне 15–300 К. Детектирование сигнала проводилось с помощью стандартной установки на базе монохроматора МДР-23 с фотоумножителем ФЭУ-100.

3. Результаты и их анализ

В работах [5,6] была показана применимость использования модели антипересечения зон (band anticrossing,

¶ E-mail: kryj@mail.ioffe.ru

Характеристики исследованных структур

№ образца	Материал слоя КЯ	Материал слоя барьера	Число периодов	Длина волны максимума ФЛ, нм (300 К)	FWHM, мэВ (77 К)
A1	GaP _{0.814} N _{0.006} As _{0.18}	GaP	10	633, 646	106
A2	GaP _{0.814} N _{0.006} As _{0.18}	GaP	25	633, 646	107
A3	GaP _{0.814} N _{0.006} As _{0.18}	GaP _{0.997} N _{0.003}	10	635	105
A4	GaP _{0.814} N _{0.006} As _{0.18}		—	641	93

ВАС) для описания свойств твердых растворов GaPN, GaAsN. В ВАС-модели рассматривается взаимодействие локализованного азотного уровня с зоной проводимости, в результате которого происходит расщепление зоны проводимости на две подзоны E_+ и E_- :

$$E_{\pm} = 0.5\{[E_C(k) + E_L] \pm [(E_C(k) - E_L)^2 + 4V^2x]^{0.5}\}, \quad (1)$$

где $E_C(k)$ — дисперсия зоны проводимости соединения, атомы которого замещаются, E_L — энергия локализованных состояний замещающих атомов (атомы азота), V — параметр гибридизации локализованных состояний и состояний зоны проводимости. Положение локализованных состояний азота относительно края зоны GaAs и GaP известно: $E_N(\text{GaAs}) = 0.165$ эВ выше минимума Γ -долины GaAs и $E_N(\text{GaP}) = 0.03$ эВ ниже минимума X -долины GaP [7].

Для расчета ширины запрещенной зоны твердого раствора $\text{GaP}_x\text{N}_y\text{As}_{1-x-y}$ мы воспользовались следующим приближенным выражением:

$$E_g(\text{GaPNAs}) = xE_g(\text{GaP}_{1-y}\text{N}_y) + (1-x)E_g(\text{GaAs}_{1-y}\text{N}_y) + x(x-1)b_{\text{GaAsP}}, \quad (2)$$

где b_{GaAsP} — параметр прогиба зависимости ширины запрещенной зоны от состава тройного твердого раствора GaPAs ($b_{\text{GaPAs}} = -0.21$ эВ). Ширины запрещенной зоны GaPN и GaAsN вычислялись с использованием ВАС-модели согласно (1). Расчетные кривые приведены на рис. 1. Наилучшее согласие экспериментальных данных работы [4] по ширине запрещенной зоны твердых растворов $\text{GaP}_x\text{N}_y\text{As}_{1-x-y}$ с результатами проведенных расчетов достигается, если использовать следующие значения параметров гибридизации: $V(\text{GaAsN}) = 2.7$ эВ и $V(\text{GaPN}) = 3.8$ эВ. Оценочное значение параметра гибридизации для расчетов по ВАС-модели зонной диаграммы твердых растворов GaPN, определенное в настоящей работе, близко к среднему значению данных, приведенных в литературе: 3.05 эВ [2,8] и 4.38 эВ [9]. Полученные в результате этого расчета значения ширины запрещенной зоны для тройных твердых растворов $\text{GaN}_{0.006}\text{As}_{0.994}$ и $\text{GaN}_{0.009}\text{As}_{0.991}$ соответствуют литературным данным [10].

Отметим, что четверные твердые растворы GaPNAs принципиально отличаются от тройных твердых растворов с изовалентным легированием азотом GaPAs:N.

Значения энергии оптических переходов в тройных твердых растворах с изовалентным легированием азотом GaAsP:N намного больше ширины запрещенной зоны четверных твердых растворов GaPNAs (данные 4 на рис. 1) [11]. На рис. 2 представлена зонная диаграмма для твердого раствора $\text{GaP}_{0.988}\text{N}_{0.012}$ вблизи минимума Γ -долины. Штриховой линией показана зона проводимости GaP, точечной линией — бездисперсионный уровень азота, сплошные линии соответствуют двум расщепившимся подзонам E_+ и E_- . Для расчета использована величина параметра гибридизации $V(\text{GaPN}) = 3.8$ эВ. Эффективная масса электрона, соответствующая подзоне E_- , была оценена как $0.38m_e$.

На рис. 3 представлены спектры ФЛ, полученные при комнатной температуре для гетероструктур A1, A2 и A4. При оптическом возбуждении наблюдается интенсивная

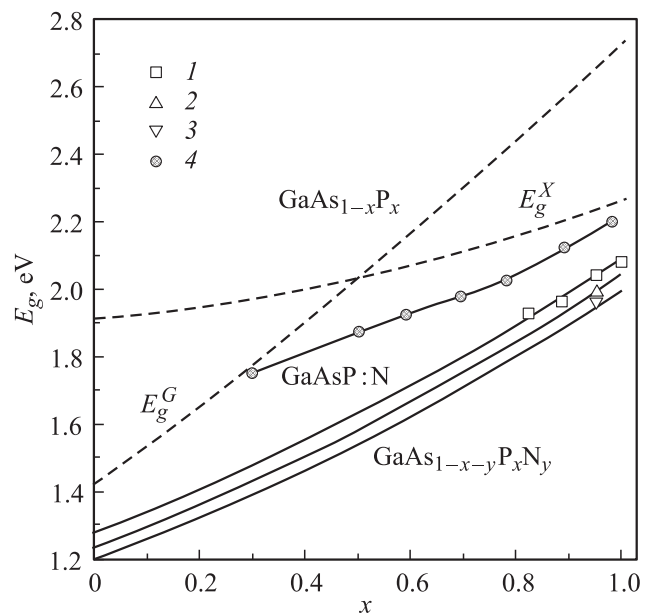


Рис. 1. Зависимости ширины запрещенной зоны E_g твердых растворов от параметра состава x . Расчет: штриховые линии — тройные твердые растворы $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ (E_g^X — в точке X, E_g^G — в точке G зоны Бриллюэна); сплошные линии — четверные твердые растворы $\text{GaAs}_{1-x-y}\text{P}_x\text{N}_y$, сверху вниз $y = 0.006, 0.009, 0.012$. Эксперимент: (1–3) — E_g четверных твердых растворов $\text{GaAs}_{1-x-y}\text{P}_x\text{N}_y$ при $y = 0.006, 0.009, 0.012$ соответственно; 4 — энергия оптических переходов в тройных растворах, легированных азотом, GaAsP:N [11].

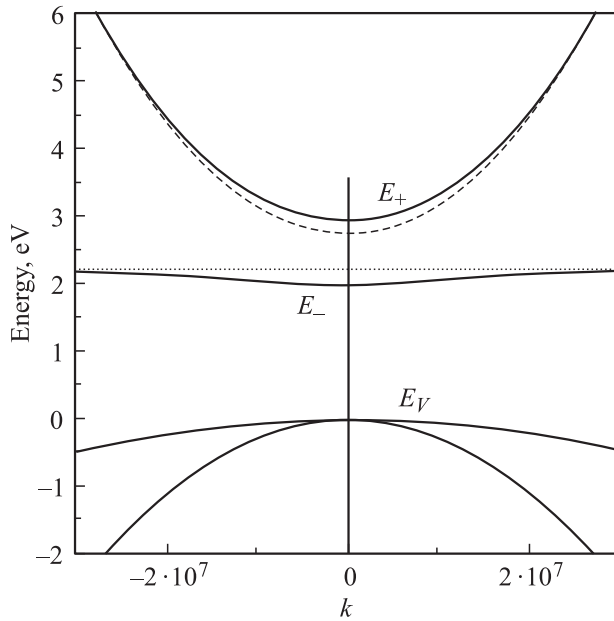


Рис. 2. Зонная диаграмма $\text{GaN}_{0.012}\text{P}_{0.988}$ вблизи минимума Γ -долины. Величина параметра гибридизации для расчета составляла 3.8 эВ. E_V — валентная зона.

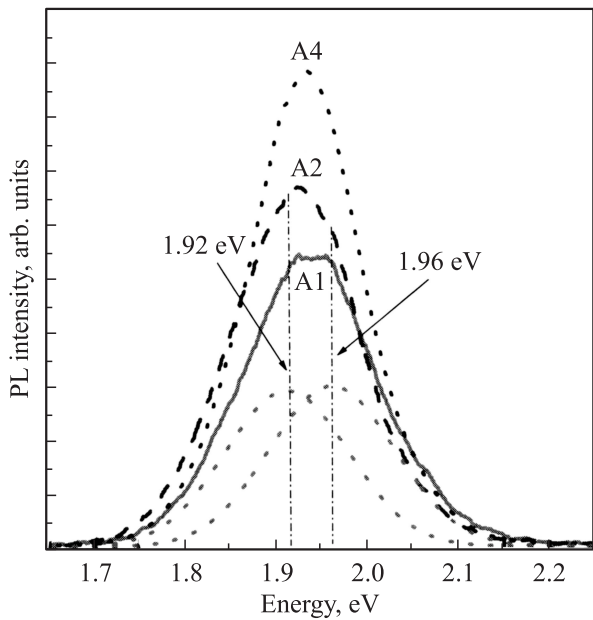


Рис. 3. Спектры фотолуминесценции (PL) гетероструктур A1, A2 и A4 при температуре 300 К.

фотолуминесценция в желто-оранжевом спектральном диапазоне, максимум интенсивности линии ФЛ всех исследованных структур находится вблизи длины волны 640 нм. Спектральное положение линии ФЛ квантовых ям GaPNAs/GaP (A1, A2) практически совпадает с положением линии фотолуминесценции слоя GaPNAs (A4) того же элементного состава. Ожидаемого характерного увеличения энергии оптического перехода, обусловлен-

ного квантово-размерными эффектами, не наблюдалось. Мы полагаем, что отсутствие заметного сдвига энергии переходов, обусловленного эффектом размерного квантования для структур A1 и A2, по сравнению со структурой A4 частично можно объяснить именно чрезвычайно высоким значением эффективной массы электрона в подзоне E_- ($0.38m_e$ для $\text{GaP}_{0.988}\text{N}_{0.012}$), что должно быть справедливым и для твердых растворов $\text{GaP}_x\text{N}_y\text{As}_{1-x-y}$. Кроме того, при газофазной эпитаксии возможно фоновое внедрение азота в барьерные слои, что в свою очередь может приводить к уменьшению ширины запрещенной зоны барьерных слоев и уменьшению энергии оптических переходов в гетероструктуре с квантовыми ямами.

Спектры ФЛ структур A1, A2 и A4 сильно уширены, ширины спектра на половине высоты (FWHM) превышают 100 мэВ (см. таблицу). Подобное уширение спектров излучения наблюдалось ранее для твердых растворов InGaAsN , в которых из-за образования обогащенных индием областей формировались потенциальные минимумы для носителей. Рекомбинация носителей через эти минимумы во многом определяла и форму спектра излучения, и поведение спектра излучения при изменении температуры наблюдения [12]. Мы полагаем, что в случае твердого раствора GaPNAs также происходит формирование областей, обогащенных азотом и мышьяком. По причине взаимной компенсации упругих напряжений в кристалле, вносимых атомами азота и мышьяка, можно предположить, что локальное возрастание концентрации одного элемента приводит к возрастанию концентрации другого элемента. Учитывая, что добавление азота в GaP существенно меняет ширину запрещенной зоны, даже незначительные локальные флуктуации и концентрации азота в слое GaPNAs могут привести к наблюдаемому уширению спектров ФЛ.

В спектрах гетероструктур A1 и A2 наблюдаются два перехода — с энергиями 1.92 и 1.96 эВ. Первый переход, предположительно, связан с рекомбинацией носителей в локальных областях, обогащенных азотом и мышьяком; второй переход, с более высокой энергией, связан с рекомбинацией носителей в областях квантовой ямы среднестатистического состава, окружающих локальные обогащенные области. По причине малой энергии локализации обогащенных областей относительно областей среднестатистического состава (~ 40 мэВ) рекомбинация носителей при комнатной температуре происходит одновременно в обеих областях. При увеличении числа квантовых ям с 10 (структура A1) до 25 (структура A2) рекомбинация в обогащенных областях начинает доминировать (спектр A2) вследствие увеличения количества обогащенных областей на площади, с которой собирается сигнал ФЛ. Отметим, что увеличение количества квантовых ям не приводит к падению интенсивности ФЛ, что свидетельствует о сохранении псевдоморфного характера роста кристалла при осаждении большого количества квантово-размерных слоев $\text{GaP}_{0.814}\text{N}_{0.006}\text{As}_{0.18}$

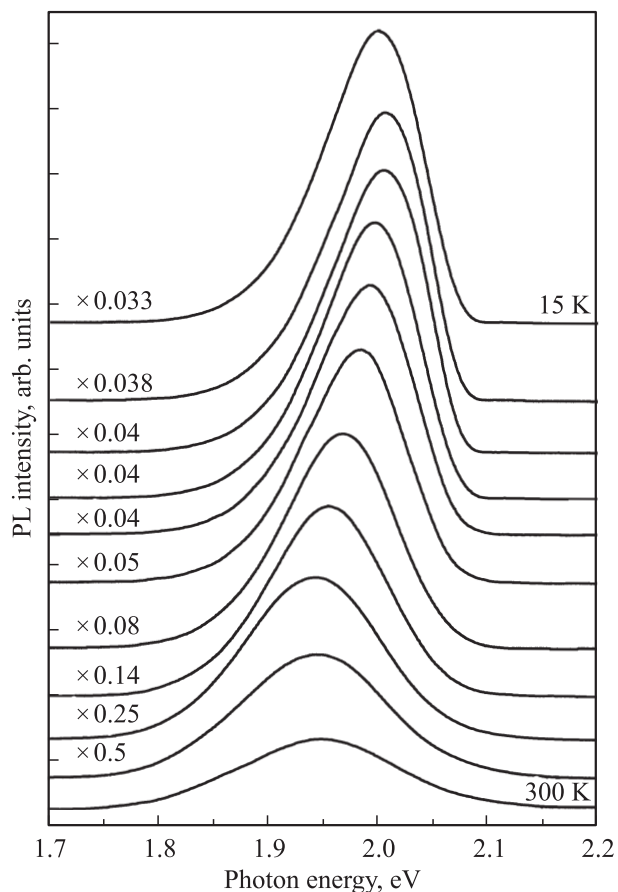


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции (PL) гетероструктуры A1 при различных температурах наблюдения от 15 до 300 К.

на подложке GaP и возможности создания мощных оптоэлектронных приборов.

На рис. 4 представлены спектры ФЛ гетероструктуры A1, полученные при различных температурах наблюдения (от 15 до 300 К). По мере увеличения температуры наблюдения происходит достаточно сильное падение интенсивности ФЛ, обусловленное увеличением доли носителей, рекомбинация которых происходит на дефектах без испускания фотонов, сильное уширение спектров излучения и немонотонный сдвиг максимума ФЛ. На рис. 5, *a* представлены температурные зависимости интегральной интенсивности ФЛ структур A1 и A3. Структура A3 отличается от структуры A1 материалом барьера, разграничивающего квантовые ямы, в структуре A3 барьером служил слой $\text{GaP}_{0.997}\text{N}_{0.003}$ (см. таблицу). Интенсивность ФЛ обеих структур при увеличении температуры от 15 до 100 К практически не меняется, а с дальнейшим увеличением температуры до 300 К падает в ~ 60 раз для структуры A1 и в ~ 90 раз для структуры A3. Это свидетельствует о высокой безызлучательной рекомбинации в обеих структурах и необходимости проведения дополнительных технологических операций, направленных на улучшение качества структур. Бо-

лее сильное падение интенсивности ФЛ структуры A3 объясняется наличием барьеров $\text{GaP}_{0.997}\text{N}_{0.003}$.

Зависимости положения максимума ФЛ от температуры для обеих структур A1 и A3 показаны на рис. 5, *b*. Температурная зависимость энергии переходов в КЯ в соответствии с законом Варшни показана на рисунке сплошной линией:

$$E(T) = E(0) - \alpha T^2 / (T + \beta), \quad (3)$$

где α и β — подгоночные параметры. Для построения зависимости использовались следующие параметры: $\alpha = 7.1 \cdot 10^{-4}$ эВ/К и $\beta = 350$ К (взяты из работы [4]).

В диапазоне от 15 до 200 К энергия оптических переходов структур A1 и A3 уменьшается при увеличении температуры. Видно хорошее совпадение изменения максимума ФЛ с законом Варшни для структуры A1. Однако дальнейшее увеличение температуры приводит к увеличению энергии оптических переходов. Такой ход зависимости характерен для структур с локализацией носителей на флуктуациях потенциала. В спектрах гетероструктуры A1 при комнатной температуре наблюдаются два типа переходов, один из которых предположительно связан с рекомбинацией носителей в локальных областях, обогащенных азотом и мышьяком (1.92 эВ), а второй связан с рекомбинацией носителей в областях квантовой ямы среднестатистического состава (1.96 эВ). При комнатной температуре рекомбинация носителей

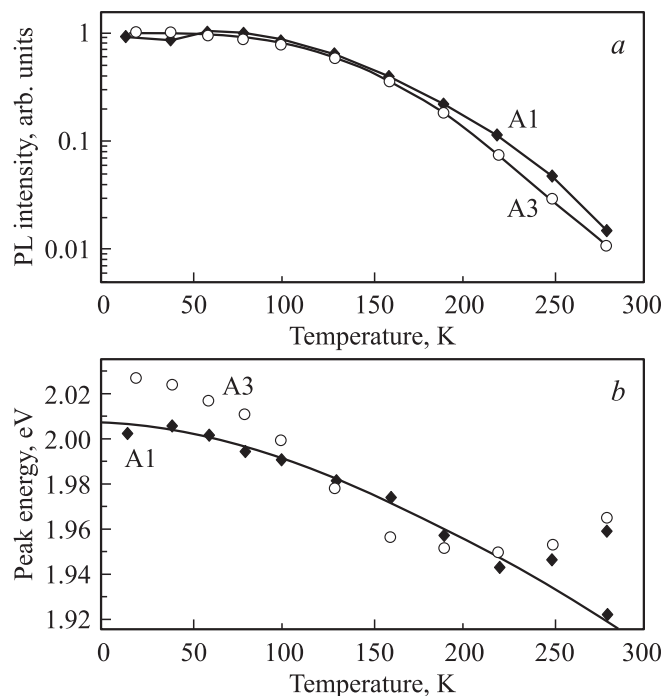


Рис. 5. Зависимости интенсивности фотолюминесценции (PL) (*a*) и зависимости положения максимума фотолюминесценции (*b*) структур A1 и A3 от температуры *b*: сплошная линия — температурная зависимость энергии переходов в обогащенных областях в соответствии с законом Варшни $E(T) = E(0) - \alpha T^2 / (T + \beta)$.

происходит одновременно в обеих областях. При понижении температуры рекомбинация в областях локализации носителей доминирует и в спектрах наблюдается только одна линия.

Для структуры АЗ участок обратного смещения максимума ФЛ начинается при более низких температурах (~ 150 К) по сравнению со структурой А1 (~ 200 К), Мы полагаем, что использование барьеров $\text{GaN}_{0.0032}\text{P}_{0.9978}$ приводит к усилению образования обогащенных слоев $\text{GaP}_{0.814}\text{N}_{0.006}\text{As}_{0.18}$, локализирующих носители.

4. Заключение

Методом фотолюминесценции исследованы оптические свойства квантово-размерных гетероструктур твердых растворов $\text{GaP}_x\text{N}_y\text{As}_{1-x-y}$, синтезированных на поверхности подложки GaP(100). При оптическом возбуждении наблюдается линия фотолюминесценции в спектральном диапазоне 620–650 нм. Установлено, что увеличение числа квантовых ям до 25 не приводит к деградации фотолюминесцентных свойств гетероструктур. Обнаружено, что спектральное положение линии фотолюминесценции квантовой ямы GaPNAs/GaP практически совпадает с положением линии фотолюминесценции слоя GaPNAs того же элементного состава. Выполненные расчеты ширины запрещенной зоны твердого раствора GaPNAs находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными, они позволили оценить величину параметра гибридизации зоны проводимости GaP и локализованного уровня азота, а также величину эффективной массы в подзоне E_- твердого раствора GaPN.

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] H. Yonezu. *Semicond. Sci. Technol.*, **17**, 762 (2002).
- [2] W. Shan, W. Walukiewicz, K.M. Yu, J. Wu, J.W. Ager III, E.E. Haller, X.P. Xin, C.W. Tu. *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 3251 (2000).
- [3] I.A. Buyanova, G. Pozina, J.P. Bergman, W.M. Chen, X.P. Xin, C.W. Tu. *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 81 (2002).
- [4] А.Ю. Егоров, Н.В. Крыжановская, Е.В. Пирогов, М.М. Павлов. *ФТП*, **44** (7), 886 (2010).
- [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] W. Shan, W. Walukiewicz, K.M. Yu, J.W. Ager III, E.E. Haller, J.F. Geisz, D.J. Friedman, J.M. Olson, S.R. Kurtz, H.P. Xin, C.W. Tu. *Phys. Status Solidi B*, **223**, 75 (2001).
- [7] B. Kunert, K. Volz, W. Stolz. *Phys. Status Solidi B*, **244**, 2730 (2007).
- [8] R. Kudrawiec. *J. Appl. Phys.*, **101**, 116 101 (2007).
- [9] J. Chamings, S. Ahmed, A.R. Adams, S.J. Sweeney, V.A. Odnoblyudov, Ch.W. Tu, B. Kunert, W. Stolz. *Phys. Status Solidi B*, **246**, 527 (2009).
- [10] А.Ю. Егоров, Е.С. Семенова, В.М. Устинов, Y.G. Hong, C. Tu. *ФТП*, **36**, 1056 (2002).
- [11] E.F. Schubert. *Light-emitting diodes* (Cambridge University Press, 2007).
- [12] Н.В. Крыжановская, А.Ю. Егоров, В.В. Мамутин, Н.К. Поляков, А.Ф. Цацульников, А.Р. Ковш, Н.Н. Леденцов, В.М. Устинов, Д. Бимберг. *ФТП*. **39**, 735 (2005).

Редактор Л.В. Шаронова

Optical properties of quantum heterostructures based on $\text{GaP}_x\text{N}_y\text{As}_{1-x-y}$ solid solutions

A.Yu Egorov^{†*}, N.V. Kryzhanovskaya^{†*}, M.S. Sobolev[†]

[†] St. Petersburg Academic University — Nanotechnology Center for Research and Education, Russian Academy of Sciences, 195220 St. Petersburg, Russia
* Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences, 194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Calculation of the $\text{GaP}_x\text{N}_y\text{As}_{1-x-y}$ alloys band gap and approximated values of the hybridization parameter of the GaP conduction band and the localized nitrogen level are presented in this work. Optical properties of $\text{GaP}_x\text{N}_y\text{As}_{1-x-y}$ heterostructures grown on GaP(100) substrates have been studied by photoluminescence technique in 15–300 K temperature range. The investigated heterostructures are quantum wells $\text{GaP}_{0.814}\text{N}_{0.006}\text{As}_{0.18}$ (5 nm), separated by GaP barrier layers (5 nm), with different number of periods. Intense photoluminescence line has been observed in the spectral range 620–650 nm under optical excitation of the structures. The photoluminescence spectra of $\text{GaP}_{0.814}\text{N}_{0.006}\text{As}_{0.18}/\text{GaP}$ quantum wells are strongly broadened due to the composition inhomogeneous of the quaternary alloy. Increase of the number of the quantum well layers from 10 to 25, does not result in degradation of the heterostructures photoluminescence properties. The results of the investigations confirm the possibility to grow effective optoelectronic devices based on $\text{GaP}_x\text{N}_y\text{As}_{1-x-y}$ alloys.