

06:07

## Зависимость параметра гибридизации азотосодержащих твердых растворов GaPN от мольной доли азота

© Е.В. Никитина, М.С. Соболев, Е.В. Пирогов, А.Ю. Егоров

Санкт-Петербургский Академический университет —  
научно-образовательный центр нанотехнологий РАН, Санкт-Петербург  
E-mail: mail.nikitina@mail.ru

Поступило в Редакцию 28 августа 2013 г.

Сравниваются результаты исследования методами фотолюминесценции и рентгеновской дифракции гетероструктур со слоями  $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ , синтезированных методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках GaP (001), со значениями параметров образцов, рассчитанными с использованием модели гибридизации зон („band anticrossing model“ или ВАС-модель). На основе результатов, полученных в данной работе, мы приходим к выводу, что параметр гибридизации твердого раствора  $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$  не является постоянной величиной, а зависит от мольной доли азота.

Интерес к материалам III-V $_{1-x}$ N $_x$  с точки зрения создания новых оптоэлектронных приборов обусловлен тем, что этот твердый раствор может оставаться согласованным по параметру решетки с кремниевой подложкой при большом диапазоне запрещенной зоны 1.5–2.0 eV. Меняя концентрацию мышьяка, азота и фосфора, можно получить согласованный рост как на подложках фосфида галлия, так и на подложках кремния, кроме этого, добавление азота более 0.5% в  $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$  приводит к формированию прямой структуры электронных зон таких твердых растворов [1].

Из-за высокой электроотрицательности азота внедрение азота даже на уровне процента приводит к полной модификации электронной структуры твердого раствора III-V $_{1-x}$ N $_x$ . Модель, описывающая формирование новой зонной структуры, была предложена и развита Кентом, Зунгером и др. [2].

Модель гибридизации зон („band anticrossing model“ или ВАС-модель) подробно описана в статьях [3,4]. В ВАС-модели рассматривается

взаимодействие локализованного азотного уровня с зоной проводимости, в результате которого происходит расщепление зоны проводимости на две подзоны  $E_+$  и  $E_-$ . При этом минимум зоны проводимости понижается, что приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны образующегося соединения III-V<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>:

$$E_{\pm}(k) = \frac{E_c(k) + E^L \pm \sqrt{(E_c(k) - E^L)^2 + 4V^2x}}{2}, \quad (1)$$

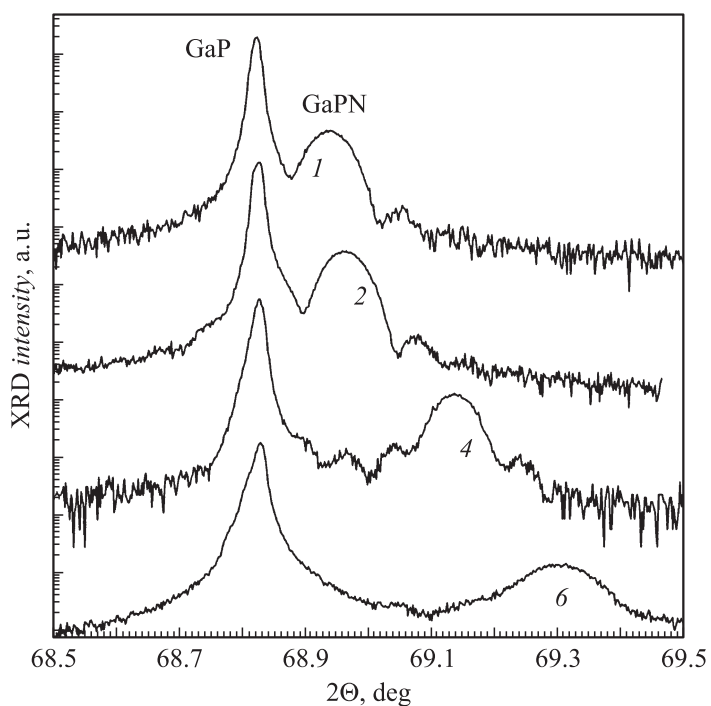
где  $E_c(k)$  — дисперсия зоны проводимости соединения, атомы которого замещаются,  $E^L$  — энергия локализованных состояний замещающих атомов (атомы азота). Положение локализованных состояний азота  $E_{\text{GaP}}^L = 2.18$  eV выше потолка валентной зоны [4],  $V$  — параметр гибридизации локализованных состояний и состояний зоны проводимости.

Параметр гибридизации  $V$  из различных литературных источников для GaAs<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> равен 2.7 eV согласно [3,5], а для GaP<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> наблюдается существенный разброс значения величины параметра гибридизации: 3.05 [6], 3.8 [5] и 4.38 eV [7].

В нашей статье мы экспериментально показываем, что параметр гибридизации для материала GaP<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> не является постоянной величиной, а зависит от мольной доли азота в слое. Полученная зависимость параметра гибридизации позволяет более точно описывать зонную структуру материала GaP<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>, используя ВАС-модель.

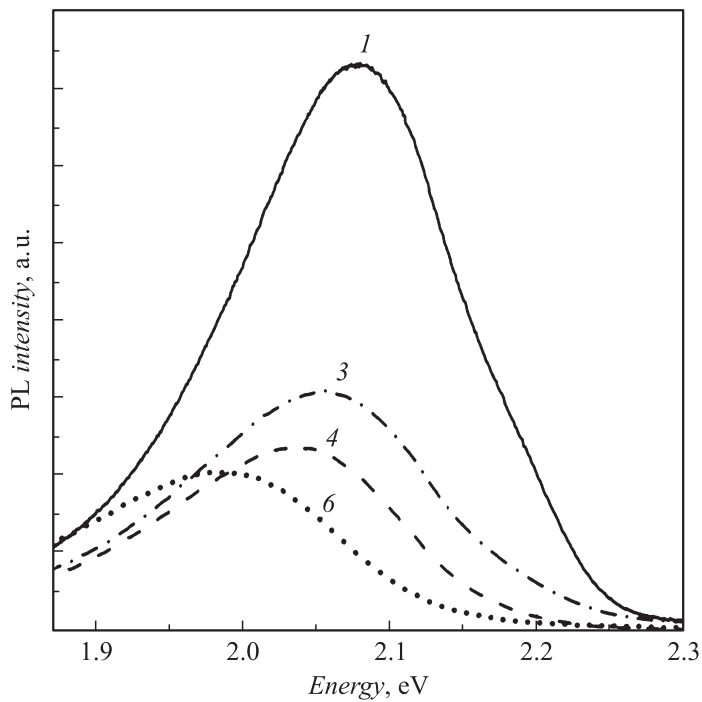
Экспериментальные образцы полупроводниковых гетероструктур, которые обсуждаются в данной работе, были синтезированы методом молекулярно-пучковой эпитаксии на установке GEN III компании Veeco (США) на поверхности подложек GaP с ориентацией (100). Для получения атомарного азота использовался источник с высокочастотным (ВЧ) газовым разрядом.

В ходе выполнения работы методом рентгеновской дифракции исследовались структурные свойства образцов и определялась модельная доля азота  $x$  в слоях GaP<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>. На рис. 1 представлены характерные рентгенодифракционные (XRD) кривые качания около симметричного рефлекса GaP (004) эпитаксиальных слоев GaP<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> на поверхности GaP(100) с различным содержанием азота. Дифракционные кривые качания были получены при помощи рентгеновского дифрактометра ДРОН-8 с острофокусной рентгеновской трубкой БСВ 29. Материалом анода являлась медь с типом излучения  $K_{\alpha 1}$  ( $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ ). Кривые



**Рис. 1.** Рентгенодифракционные кривые качания около симметричного рефлекса GaP (004) эпитаксиальных слоев  $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$  на поверхности GaP(100) с различным содержанием азота.

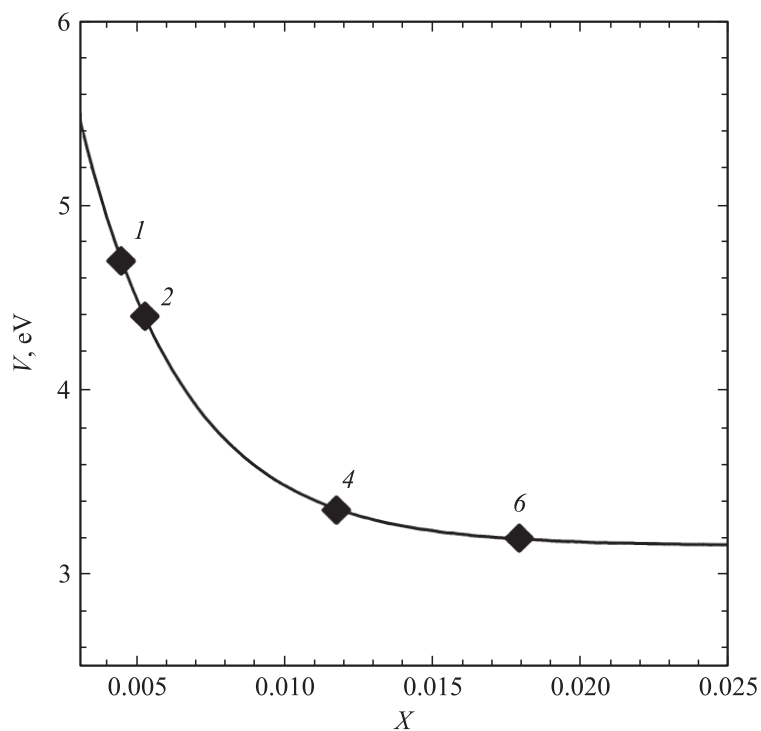
качания получены методом  $\theta-2\theta$  сканирования около рефлекса (004) для образцов с содержанием азота  $0.004 \leq x \leq 0.018$ . Угловая разность между пиками, соответствующими дифракции рентгеновских лучей на подложке GaP и на эпитаксиальном слое  $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ ,  $\Delta 2\theta$  увеличивается по мере увеличения содержания азота в эпитаксиальном слое и соответствующего уменьшения его постоянной кристаллической решетки. По положению пиков дифракционных кривых объемных слоев  $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$  была произведена оценка концентрации азота для каждой структуры. Мольная доля азота  $x$  в слоях  $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$  определялась в предположе-



**Рис. 2.** Спектры фотолюминесценции эпитаксиальных слоев  $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$  на поверхности GaP(100) с различным содержанием азота.

нии выполнения закона Вегарда и использовании известных значений постоянных кристаллических решеток и упругих констант бинарных соединений GaP и GaN. По расстоянию между дифракционными пиками от подложки и эпитаксиальных слоев  $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$  можно оценить их взаимное рассогласование параметров решеток. Оно составляет 0.06% для  $\text{GaP}_{0.9956}\text{N}_{0.0044}$  и 0.3% для  $\text{GaP}_{0.9821}\text{N}_{0.0179}$ .

Для сопоставления структурных и оптических свойств образцов были проведены исследования фотолюминесценции эпитаксиальных слоев  $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ , выращенных на подложках GaP. Спектры фотолюминесценции зарегистрированы при помощи установки компании Ascent Optical Technologies. Для накачки использовался твердотельный УФ-лазер ( $\lambda = 266 \text{ nm}$ ).



**Рис. 3.** Зависимость величины параметра гибридизации, используемого для расчета энергетического положения зоны проводимости в эпитаксиальных слоях  $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ , от мольной доли азота.

На рис. 2 представлены спектры фотолюминесценции образцов  $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$  с различным содержанием азота. Спектры зарегистрированы при комнатной температуре. Образцы демонстрируют относительно интенсивную фотолюминесценцию при комнатной температуре в диапазоне энергий 1.982–2.079 eV, что, очевидно, является следствием модификации структуры энергетических зон при внедрении азота в эпитаксиальные слои и формирования прямозонного полупроводникового твердого раствора. Энергия максимума фотолюминесценции образцов уменьшается по мере увеличения содержания азота в эпитаксиальном слое, соответственно и ширина запрещенной зоны уменьшается.

Сравнивая полученные экспериментальные данные со значением мольной доли азота, рассчитанной по ВАС-модели при условии совпадения энергии максимума экспериментально наблюдаемой фотолюминесценции, было установлено, что параметр гибридизации не является постоянной величиной, а зависит от мольной доли азота. На рис. 3 показана зависимость величины параметра гибридизации, используемого для расчета энергетического положения зоны проводимости в эпитаксиальных слоях  $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ , от мольной доли азота. Только при таких значениях параметра гибридизации удастся получить совпадение экспериментально определенных величин для образцов твердых растворов  $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ , таких как мольная доля азота, полученная из рентгенодифракционных кривых качания, ширина запрещенной зоны, полученная методом фотолюминесценции, и расчетное значение ширины запрещенной зоны, полученное на основе ВАС-модели. Значения параметра гибридизации уменьшаются с увеличением доли азота, причем зависимость имеет экспоненциальный характер. В области малых концентраций азота он близок к значению 4.38 eV, сообщенному в работе [8], в области больших (более 0.02) концентраций он близок к значению 3.05 eV, сообщенному в работе [9].

В ходе выполнения работы методом рентгеновской дифракции исследовались структурные свойства образцов и определялась мольная доля азота  $x$  в слоях  $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ . По рентгеновским кривым качания можно сделать вывод о том, что образцы обладают высоким кристаллическим совершенством.

Результаты исследования образцов  $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$  методами фотолюминесценции и рентгеновской дифракции сравниваются со значениями параметров образцов, рассчитанными с использованием модели гибридизации зон („band anticrossing model“ или ВАС-модель). На основе результатов экспериментов и расчетов, выполненных в данной работе, мы приходим к выводу, что параметр гибридизации твердых растворов  $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$  не является постоянной величиной, а зависит от мольной доли азота. В области малых концентраций азота он близок к значению 4.38 eV, а в области больших (более 0.02) концентраций он близок к значению 3.05 eV.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки по государственному контракту № 14.516.11.0013.

**Список литературы**

- [1] *Kunert B., Reinhard S., Koch J., Lampalzer M., Volz K., Stolz W.* // Phys. stat. sol. (C). 2006. V. 3. N 3. P. 614–618.
- [2] *Kent P.R.C., Alex Zunger* // Phys. Rev. B. 2001. V. 64 (11). P. 115 208.
- [3] *Егоров А.Ю., Крыжановская Н.В., Соболев М.С.* // ФТП. 2011. Т. 45(9). С. 1209–1213.
- [4] *Kunert B., Volz K., Stolz W.* // Phys. Status Solide. B. 2007. V. 244. P. 2730.
- [5] *Kudrawiec R.* // J. Appl. Phys. 2007. V. 101. P. 023 522.
- [6] *Kudrawiec R.* // J. Appl. Phys. 2007. V. 101. P. 116 101.
- [7] *Chamings J., Ahmed S.* et al. // Phys. Status Solidi. B. 2009. V. 246. P. 527.
- [8] *Chamings J., Ahmed S., Sweeney S.J.* // Applied Physics Letters. 2008. V. 92. P. 021 101.
- [9] *Utsumi A.* et al. // Phys. stat. sol. (C). 2003. N 7.