

## ТОНКАЯ СТРУКТУРА А-ЛИНИИ СВЯЗАННОГО ЭКСИТОНА В ТВЕРДОМ РАСТВОРЕ $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ : N

Глинский Г. Ф., Лупал М. В., Парфенова И. И., Пихтин А. Н.

Исследовано оптическое поглощение в области А-линии связанного экситона в  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ , легированном азотом. Обнаружена тонкая структура этой линии, обусловленная флуктуациями состава. В предложенной теоретической модели предполагается, что сначала формируется свободный экситон, который затем связывается на  $\delta$ -образном потенциале изоэлектронной ловушки как единое целое. Наблюдается хорошее согласие расчетных и экспериментальных данных.

Экспериментально экситон, связанный на атоме азота в твердых растворах  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ , исследовался уже давно [1, 2]. В фосфиде галлия в спектрах поглощения и люминесценции связанный экситон проявляется в виде хорошо известной А-линии, которая впервые была обнаружена Гроссом и Недзвецким [3]. Сильная узкая линия при  $T = 2$  К расположена при энергии 2.317 эВ. При повышении температуры энергетическое положение линии изменяется так же, как и положение непрямого края, т. е. разность  $E_g^x - \hbar\omega_A$  остается постоянной. Образование твердого раствора арсенида—фосфида галлия приводит к трансформации спектра: А-линия смещается в область меньших энергий и сильно уширяется [1], значительно сильнее собственных компонент в спектре. Кроме того, наблюдается различие в положении пиков полос в спектрах поглощения (возбуждения люминесценции) и люминесценции, причем чем больше содержание мышьяка в твердом растворе, тем больше это различие.

Теоретическое рассмотрение экситона, связанного на одиночном атоме азота в арсениде—фосфиде галлия, было проведено Мюллером [4, 5]. В качестве модели экситона была использована акцептороподобная модель, в которой предполагалось, что сначала изоэлектронная ловушка короткодействующим потенциалом локализует электрон, а затем уже кулоновскими силами захватывается дырка. Для составов  $x < 0.1$  в плотности состояний Мюллер получил два пика. При увеличении состава сильные уширение приводит к исчезновению тонкой структуры. Однако акцептороподобная модель хорошо работает, когда энергия связи электрона на ловушке много больше энергии кулоновского взаимодействия носителей, например, для так называемых NN-пар в фосфиде галлия, легированном азотом [6]. В случае изолированных атомов азота энергия связи электрона на ловушке оказывается одного порядка или меньше кулоновского взаимодействия. Это приводит к невозможности использования акцептороподобной модели. В то же время в ряде работ рассматривалась локализация экситона короткодействующим потенциалом как единого целого [7-9].

В настоящей работе приводятся результаты экспериментального и теоретического исследований формы линии поглощения экситона, связанного на одиночном атоме азота в твердом растворе  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ . В основу теоретического расчета положена модель экситона, предложенная в работах [8, 9].

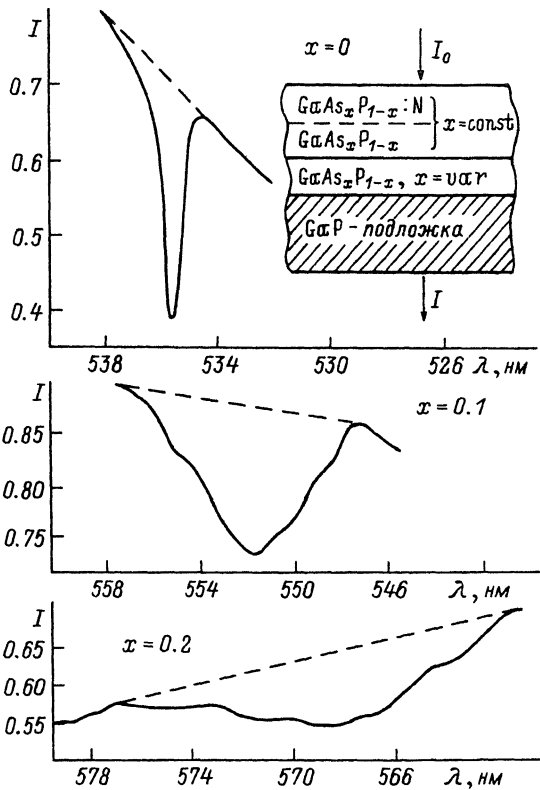


Рис. 1. Спектры оптического пропускания в области А-линии связанного экситона в твердом растворе  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ , легированном азотом, для составов  $x = 0, 0.1, 0.2$ .

Температура  $-77$  К.

## 1. Эксперимент

Исследовалось оптическое поглощение образцов, полученных методом газотранспортной эпитаксии, легированных азотом до  $(0.8-1.0) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Составы соответствовали непрямой структуре зон. Образцы представляли собой многослойную структуру, показанную на вставке к рис. 1. На GaP-подложках, полученных методом Чохральского, которые были на несколько градусов разориентированы от поверхности  $\langle 100 \rangle$  в направлении  $[110]$ , наращивался слой GaP толщиной  $0.5-2.0$  мкм. Потом создавались буферный слой  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$  с градиентом состава  $0.01-0.015 \text{ мкм}^{-1}$ , затем слой постоянного состава толщиной  $\sim 20$  мкм и, наконец, слой того же состава  $10-30$  мкм, легированный азотом. Относительное изменение состава  $\Delta x/x$  в последних двух слоях не превышало  $0.3\%$ . Постоянство состава, концентрация азота и однородность легирования последнего слоя контролировались методом вторичной ионной масс-спектрометрии. Состав и однородность образцов контролировались также по положению и ширине бесфонной компоненты в спектрах непрямого края поглощения <sup>[10]</sup>.

Неизбежное в многослойных структурах остаточное поглощение, связанное с наличием переходных слоев, дефектов, неконтролируемых примесей, механических напряжений и т. п., вычиталось при расчете коэффициента поглощения. Рассматриваемая полоса расположена по энергии непосредственно у края собственного поглощения материала, поэтому также учитывалось ее перекрытие с хвостом края поглощения.

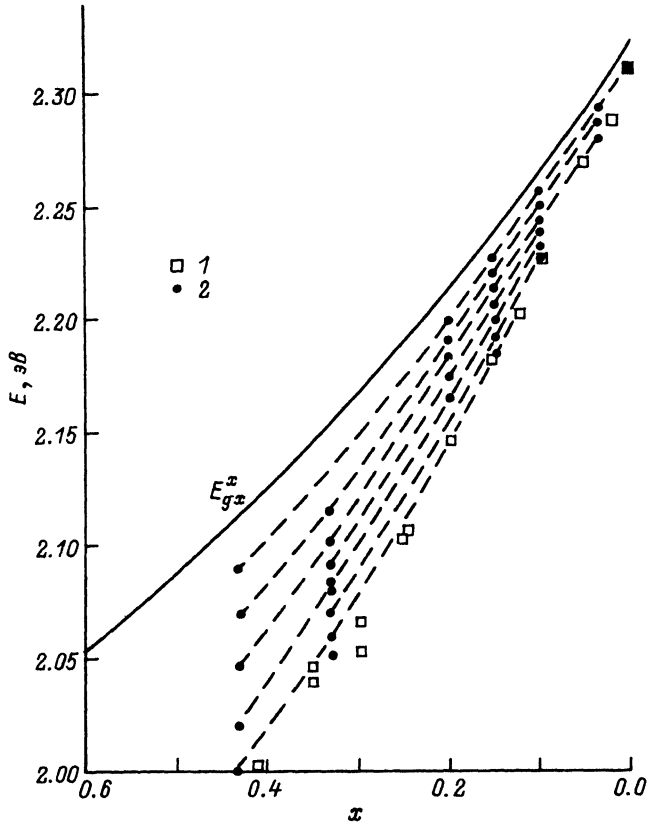


Рис. 2. Зависимость непрямого экситонного зазора  $E_{g^x}^x$  и положения уровней экситонов, связанных на атомах азота, от состава  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}:\text{N}$  при  $T = 77$  К.

1 — люминесценция [11], 2 — оптическое поглощение. Штрихи — интерполяция экспериментальных данных по поглощению.

Примеры полученных спектров пропускания для температуры 77 К приведены на рис. 1. Как и в ранних работах [1, 2], с увеличением состава  $x$  линия связанного экситона вместе с краем собственного поглощения смещается в область меньших энергий, причем она смещается быстрее, чем собственные компоненты края поглощения. Одновременно наблюдается существенное уширение спектральной полосы связанного экситона, значительно превосходящее уширение собственных компонент спектра. Понижение температуры до 4.2 К приводит лишь к сдвигу полосы в соответствии с температурным изменением  $E_{g^x}^x$  и очень незначительно изменяет ширину А-линии. Такая температурная зависимость свидетельствует о том, что основной механизм уширения связан с природой самого твердого раствора и не определяется температурой.

Детальные исследования в области А-линии показывают, что эта линия асимметрична с более резким длинноволновым краем. Кроме того, обнаружен ряд особенностей, проявляющихся в виде ступенек и перегибов, расположенных примерно на одинаковом энергетическом расстоянии друг от друга. С увеличением содержания мышьяка число особенностей растет, но они становятся менее выраженными. Увеличивается также и расстояние между особенностями. При составе больше  $x = 0.45$  особенности в поглощении уже не проявляются.

На рис. 2 показаны энергетические положения особенностей, наблюдаемых в спектре поглощения. На этом же рисунке приведены данные по люминесценции

из работы [11]. Спектральная линия в люминесценции смещена в область меньших энергий и совпадает с низкоэнергетической особенностью спектра поглощения.

## 2. Теория

Рассмотрим твердый раствор с одним изолированным атомом азота в объеме полупроводника. Плотность состояний, как известно, определяется мнимой частью функции Грина

$$\rho(E) = -\frac{1}{\pi} \langle \text{Sp Im } \hat{G}(E) \rangle, \quad (1)$$

где угловые скобки означают усреднение по всем возможным конфигурациям атомов замещения. Гринковский оператор в свою очередь определяется уравнением

$$\hat{G}(E) = \sum_l \frac{|l\rangle \langle l|}{E - E_l + i\Gamma}, \quad (2)$$

в котором  $|l\rangle$  и  $E_l$  — собственные состояния и значения экситонного гамильтониана  $\hat{H}$ . В твердом растворе с изоэлектронной ловушкой  $\hat{H}$  представим в виде

$$\hat{H} = \hat{H}^v + \hat{V}^{tr} + \hat{V}^u = \hat{H}_0 + \hat{V}^u, \quad (3)$$

где  $\hat{H}^v$  — гамильтониан свободных экситонов в виртуальном кристалле,  $\hat{V}^{tr} = -U_0 [\delta(\hat{r}_a) - \delta(\hat{r}_b)]$  — локализованный потенциал примесного атома,  $\hat{V}^u$  — непериодическая часть кристаллического потенциала. Будем считать  $\hat{V}^u$  малым и рассматривать его как возмущение.

Тогда невозмущенная задача аналогична задаче связанного экситона в идеальном кристалле, которая была рассмотрена в [8, 9] на примере фосфида галлия. В этих работах предполагалось, что сначала формируется свободный экситон, который затем связывается на изоэлектронной ловушке с  $\delta$ -образным потенциалом как единое целое. Воспользуемся этой моделью. В качестве базиса для представления гамильтониана связанного экситона в твердом растворе выберем базисные состояния свободного экситона  $|n, K\rangle$

$$|l\rangle = \sum_{n,K} |n, K\rangle \Phi_l(n, K, x). \quad (4)$$

Здесь  $n$  нумерует основное и возбужденные состояния экситона,  $K$  — его трансляционный импульс,  $\Phi_l(n, K, x)$  — волновая функция связанного экситона,  $x$  — состав твердого раствора. Для простоты будем считать, что основное состояние связанного экситона сформировано лишь 1S-состояниями свободного экситона:

$$|1S\rangle \approx \sum_K |1S, K\rangle \varphi_{1S}(K, x), \quad (5)$$

где

$$\varphi_{1S}(K, x) = \overline{\Phi_{1S}(1S, K, x)}. \quad (6)$$

Подмешиванием других состояний пренебрегаем. Энергию связанного экситона определяли вариационным методом аналогично [8, 9]. В качестве пробной волновой функции  $1S$ -состояния связанного экситона в  $R$ -представлении ( $R$  — радиус-вектор центра инерции системы электрон—дырка) выбираем нормированную функцию вида

$$\varphi_{1S}(R, x) = \frac{1}{\sqrt{\pi c^3(x)}} e^{-R/c(x)}, \quad (7)$$

где  $c$  — вариационный параметр.

С учетом сделанных приближений невозмущенная задача решается точно, и в безразмерных единицах энергия основного состояния связанного экситона в виртуальном кристалле равна

$$E_{1S}^0(x) = \frac{1}{c^2} + \frac{U_0(x)}{\pi} [(c+1-\lambda)^{-3} - (c+\lambda)^{-3}]. \quad (8)$$

Здесь в качестве единиц измерения энергии и расстояния приняты  $\hbar^2/2Ma_B^2$  и  $a_B = \hbar^2\kappa/\mu e^2$  соответственно, где  $M = m_e + m_h$  — масса экситона,  $1/\mu = 1/m_e + 1/m_h$ ,  $\kappa$  — статическая диэлектрическая проницаемость. Величина  $\lambda = 1/(1 + m_h/m_e)$  определяется отношением масс электрона и дырки.

Введем случайную величину  $\eta_i$ , равную единице, если в  $i$ -м узле находится атом  $As$ , и равную нулю во всех остальных случаях. Для конкретной конфигурации атомов  $As$ , предполагая аддитивность возмущений, вызванных отдельными атомами замещения,

$$\hat{V}^u = \sum_i \hat{V}_i^u, \quad (9)$$

в первом порядке теории возмущений получим следующее изменение энергии основного состояния связанного экситона:

$$\Delta E_{1S}[\{\eta_i\}] = \langle 1S | \hat{V}^u | 1S \rangle = \sum_i \Delta E_{1S}(r_i) \eta_i. \quad (10)$$

Набор величин  $\{\eta_i\}$  описывает конкретную конфигурацию атомов замещения, а  $\Delta E_{1S}(r_i)$  — энергетический сдвиг, вызванный одним атомом замещения в узле  $r_i$ ; суммирование идет по всем узлам. Таким образом, для конкретной конфигурации атомов замещения

$$E_{1s} = E_{1s}^0(x) + \sum_i \Delta E_{1s}(r_i) \eta_i, \quad (11)$$

где  $E_{1s}^0(x)$  — энергия связанного экситона в виртуальном кристалле.

Непериодическую часть потенциала твердого раствора представим в виде двух составляющих

$$\hat{V}_i^u = \hat{V}_i^s + \hat{V}_i^{en}. \quad (12)$$

Первая составляющая обусловлена только типом атома в узле, а вторая — изменением его потенциала под влиянием атомов замещения. Отличия в потенциалах одинаковых атомов, имеющих различное окружение, обычно невелики, поэтому будем считать  $\hat{V}_i^{en} = 0$ . Тогда  $\hat{V}_i^u$  определяется занятостью рассматриваемого узла атомом As и содержит разностный потенциал

$$\hat{V}_i^u(x) = (\eta_i - \langle \eta_i \rangle) (\hat{V}_{ln} - \hat{V}_{Ga}) = (\eta_i - x) W_0 [\delta(\hat{r}_e - \hat{r}_i) - \delta(\hat{r}_h - \hat{r}_i)]. \quad (13)$$

Здесь  $r_i$ ,  $r_e$  и  $r_h$  — радиус-векторы атома замещения, электрона и дырки соответственно, а  $W_0$  имеет смысл мощности потенциальной ямы. Кроме того, мы учли, что  $\langle \eta_i \rangle = x$ .

Используя потенциал (13) и волновую функцию (5), найдем вклад одного атома замещения в изменение энергии основного состояния связанного экситона. В безразмерных единицах

$$\begin{aligned} \Delta E_{1s}(r_i) = \frac{W_0}{\pi} \left\{ \frac{2(1-\lambda)^2 c^2}{r_i^2 [c^2 - (1-\lambda)^2]^3} (e^{-2r_i/(1-\lambda)} - e^{-2r_i/c}) + \frac{c}{[c^2 - (1-\lambda)^2]^2} \times \right. \\ \times \left( \frac{1-\lambda}{c} e^{-2r_i/(1-\lambda)} + e^{-2r_i/c} \right) - \frac{2\lambda^2 c^2}{r_i^2 (c^2 - \lambda^2)^3} (e^{-2r_i/\lambda} - e^{-2r_i/c}) - \\ \left. - \frac{c}{(c^2 - \lambda^2)^2} \left( \frac{\lambda}{c} e^{-2r_i/\lambda} + e^{-2r_i/c} \right) \right\} = \frac{W_0}{\pi} f(r_i). \quad (14) \end{aligned}$$

В отсутствие корреляции между атомами операция усреднения по ансамблю конфигураций определяется выражением

$$\begin{aligned} \rho(E) = (1-x)^N \rho(E; V^p, V^p \dots V^p) + \\ + x(1-x)^{N-1} \rho(E; V^p \dots V^{As} \dots V^p) + \\ + x^N \rho(E; V^{As}, V^{As} \dots V^{As}). \quad (15) \end{aligned}$$

В первое слагаемое входит плотность состояний для решетки GaP, содержащей  $N$ -узлов фосфора; второе слагаемое представляет собой сумму по возможным  $N$ -положениям одного атома As; третье слагаемое дает сумму по всем возможным конфигурациям двух атомов As и т. д. Используя (11), (14) и (2) и проводя

конфигурационное усреднение в соответствии с (15), получим искомую плотность экситонных состояний.

В соответствии с вышеизложенным была рассчитана плотность энергетических состояний связанного экситона в  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x} : \text{N}$ . В расчетах принималось

$$\frac{1}{m_c} = \frac{1}{3} \left( \frac{2}{m_{\perp}} + \frac{1}{m_{\parallel}} \right), \quad \frac{1}{m_h} = \frac{\gamma_1}{m_0}, \quad m_{\parallel} = m_0(1 - \sigma), \quad (16)$$

где  $m_{\perp}$  и  $m_{\parallel}$  — поперечная и продольная эффективные массы электрона в  $X_1^c$ -минимуме зоны проводимости,  $\gamma_1$  — параметр Латтинджера,  $\sigma$  — параметр, учитывающий непараболичность зоны  $X_1^c$  [12]. Численные значения использо-

Исходные данные к расчету плотности экситонных состояний в твердом растворе  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$

Соединение	$\kappa$ [13]	$a_c$ , нм [13]	$\gamma_1$ [14]	$m_{\perp}/m_0$ [15]	$\sigma$ [15]
GaP	11.02	0.5451	4.2	0.254	1.235
GaAs	12.91	0.5653	7.65	0.259	1.42

ванных величин для крайних составов приведены в таблице.

Усреднение по всем возможным конфигурациям проводилось численно. Отметим, что вклады от отдельных атомов замещения зависят лишь от их расстояния до примесного центра и входят в (14) аддитивно. Это приводит к возможности факторизации (15) по координационным сферам и позволяет рассмотреть вклады отдельных координационных сфер (при этом считается, что ловушка находится в начале координат). В расчетах мы ограничивались рассмотрением сферической области твердого раствора с радиусом  $\gg 3a$ , где  $a$  — параметр традиционно выбранной г. ц. к. решетки.

### 3. Обсуждение

На рис. 3 приведены спектры поглощения в А-линии вместе с рассчитанной плотностью энергетических состояний связанного экситона для нескольких составов  $x$ . Величина параметра  $W_0 a_B^{-3}$  для каждого состава определялась из наилучшего совпадения расчетных и экспериментальных данных. Как и ожидалось, она практически оставалась постоянной при увеличении содержания мышьяка и составила  $\sim 6.8$  мэВ. С увеличением  $x$  энергетическое расстояние между отдельными составляющими линии увеличивалось, несмотря на то что величина  $W_0 a_B^{-3}$  практически не изменялась. Общая ширина линии определялась количеством проявляющихся составляющих и слабо зависела от уширения каждой отдельной компоненты Г, которое изменялось от 5.0 мэВ для  $x = 0.099$  до 7.2 мэВ для  $x = 0.33$ . Увеличение этого параметра с увеличением  $x$  закономерно и связано с возрастанием степени беспорядка в более далеких координационных сферах.

Как уже отмечалось, в аналогичных расчетах [4, 5] предсказано отсутствие тонкой структуры при составах больше  $x = 0.1$ . Такое расхождение с экспериментальными результатами, на наш взгляд, объясняется использованной акцептороподобной моделью связанного экситона.

Сравнение спектров люминесценции твердых растворов со спектрами оптического поглощения (рис. 2) указывает на разное энергетическое положение бесфононных полос связанных экситонов. Смещение полосы люминесценции

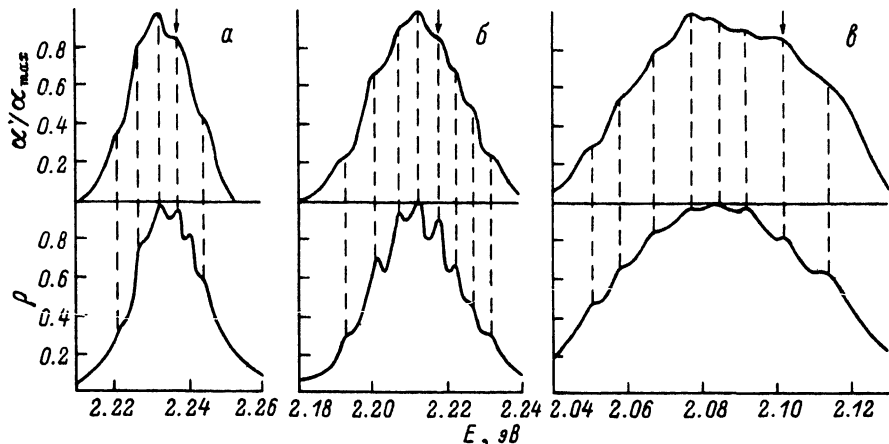


Рис. 3. Спектр поглощения и плотность энергетических состояний экситона, связанного на атоме азота в  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$  для составов  $x$ .

$x$ :  $a - 0.099$ ,  $b - 0.15$ ,  $v - 0.33$ .  $\Gamma$  и  $W_0 a \bar{B}^3$  — параметры модели. Стрелками указано положение линии в приближении виртуального кристалла.  $\Gamma$ , мэВ:  $a - 5.06$ ,  $b - 5.18$ ,  $v - 7.20$ .  $W_0 a \bar{B}^3$ , мэВ:  $a - 6.78$ ,  $b - 6.76$ ,  $v - 6.89$ .

относительно полосы поглощения наблюдается даже при совсем малом содержании мышьяка в твердом растворе и отсутствует в чистом фосфиде галлия. В работе [1] этот факт объясняется сдвигом энергетического уровня, вызванным возникновением локальной деформации решетки вокруг азотного центра после захвата экситона. Такое объяснение неубедительно именно вследствие отсутствия сдвига для чистого фосфида галлия. Различие в положении полос люминесценции и поглощения легко объясняется наличием системы энергетических уровней. Положение полосы в спектре поглощения определяется плотностью состояний, а в спектрах люминесценции, кроме того, связано с заполнением этих состояний. При низком уровне возбуждения излучательная рекомбинация происходит в основном с нижних энергетических уровней, что и обуславливает наблюдаемый энергетический сдвиг. Кроме того, это свидетельствует о наличии взаимодействия между пространственно разделенными изоэлектронными ловушками.

В заключение хотелось бы отметить, что возможность наблюдать тонкую структуру А-линии тесно связана с тщательной подготовкой образцов: упругие напряжения и недостаточное структурное совершенство образцов приводят к сильному уширению. Что касается теоретического рассмотрения, то наша модель, по-видимому, лучше описывает экситон, связанный на одиночном атоме азота в арсениде—фосфиде галлия, чем акцептороподобная модель. В то же время мы не учитываем возбужденных состояний связанного экситона, также не рассматривается влияние на экситон искажений кристаллической решетки, вызванных как атомом азота, так и атомами мышьяка.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Nelson R. J., Holonyak N., Jr., Coleman J. J. et al. // Phys. Rev. B. 1974. V. 14. P. 685—690.
- [2] Mariette H., Chevallier J., Leroux-Hugon P. // Phys. Rev. B. 1980. V. 21. N 12. P. 5706—5716.
- [3] Гросс Е. Ф., Недзвецкий Д. С. // ДАН СССР. 1962. Т. 146. В. 5. С. 1047—1050.
- [4] Müller H.-J., Wünsche H.-J. // Phys. St. Sol. (b). 1984. V. 124. P. 747—756.
- [5] Müller H.-J. // Phys. St. Sol. (b). 1985. V. 132. P. 239—254.
- [6] Глинский Г. Ф., Логинова Т. Н., Лупал М. В. и др. // ФТП. 1986. В. 4. Т. 20. С. 672—676.
- [7] Харченко В. А. // ЖЭТФ. 1983. Т. 84. В. 2. С. 679—685.
- [8] Глинский Г. Ф., Гожеляк Т. // Тез. Всес. Совещ. по люминесценции молекул и кристаллов. Таллин, 1987. 150 с.
- [9] Глинский Г. Ф., Гожеляк Т. // Изв. ЛЭТИ. 1988. № 395. С. 45—49.
- [10] Лупал М. В., Пихтин А. Н. // ФТП. 1980. Т. 14. В. 11. С. 2178—2183.



- [11] Нельсон Р. Д. // Экситоны / Под ред. Э. И. Рашба, М. Д. Стеджа. М., 1985. С. 230—253.  
[12] Глинский Г. Ф., Бенавидес Л. // ФТТ. 1981. Т. 23. В. 1. С. 136—140.  
[13] Landolt-Börnstein // Group IV elements and III—V compaunds / Ed. by O. Madelung. Berlin—  
Hailedherg—N. Y., 1982.  
[14] Lawaetz P. // Phys. Rev. B. 1971. V. 4. N 10. P. 3460—3467.  
[15] Kopylov A. A. // Sol. St. Commun. 1985. V. 56. N 1. P. 1—6.

Электротехнический институт  
им. В. И. Ульянова (Ленина)  
Санкт-Петербург

Получена 17.10.1991  
Принята к печати 31.10.1991

---