

# Катодолюминесценция и неупругое рассеяние света в эпитаксиальных пленках $Ga_{1-x}Al_xP$

© Л.К. Водопьянов, В.И. Козловский, Н.Н. Мельник

Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,  
117924 Москва, Россия

(Получена 27 сентября 1999 г. Принята к печати 25 октября 1999 г.)

Проведено исследование низкотемпературной катодолюминесценции и комбинационного рассеяния света эпитаксиальных слоев  $Ga_{1-x}Al_xP$  в диапазоне  $0 \leq x \leq 0.8$ , выращенных жидкофазной эпитаксией на подложках GaP (100). Полученные спектры катодолюминесценции свидетельствуют о нелинейной зависимости ширины непрямой запрещенной зоны от состава  $Ga_{1-x}Al_xP$ . Эту нелинейность можно описать параболой с параметром прогиба 0.13. Исследования комбинационного рассеяния света показали, что фоннный спектр  $Ga_{1-x}Al_xP$  состоит из одной колебательной моды Al–P и трех мод Ga–P.

## Введение

Слои твердого раствора  $Ga_{1-x}Al_xP$  интересны для создания зеленых светодиодов, в том числе в качестве барьерных слоев в квантово-размерных структурах  $Ga_{1-x}Al_xP/GaP/AlP/Ga_{1-x}Al_xP$  [1]. Параметры кристаллической решетки крайних бинарных соединений в этом твердом растворе практически совпадают (рассогласование  $\Delta a/a < 0.001$  [2]), что способствует выращиванию малодефектных изоморфных гетероструктур. Однако люминесцентные свойства, а также фоннный спектр этих слоев практически не исследованы.

В [3] приводится изменение спектрального положения максимума линии излучения от состава твердого раствора лишь в узком интервале  $0.55 < x < 0.75$  при комнатной температуре. На основании этих данных и по спектрам поглощения, измеренным также при комнатной температуре, делается вывод о линейной зависимости ширины запрещенной зоны  $E_g$  от  $x$ . Однако в [4] приводятся другие известные данные для отдельных составов  $Ga_{1-x}Al_xP$ , которые не укладываются в линейную зависимость. В данной работе мы приводим спектры низкотемпературной катодолюминесценции (КЛ) для широкого набора составов  $Ga_{1-x}Al_xP$ , которые, в частности, свидетельствуют о нелинейности зависимости  $E_g(x)$ .

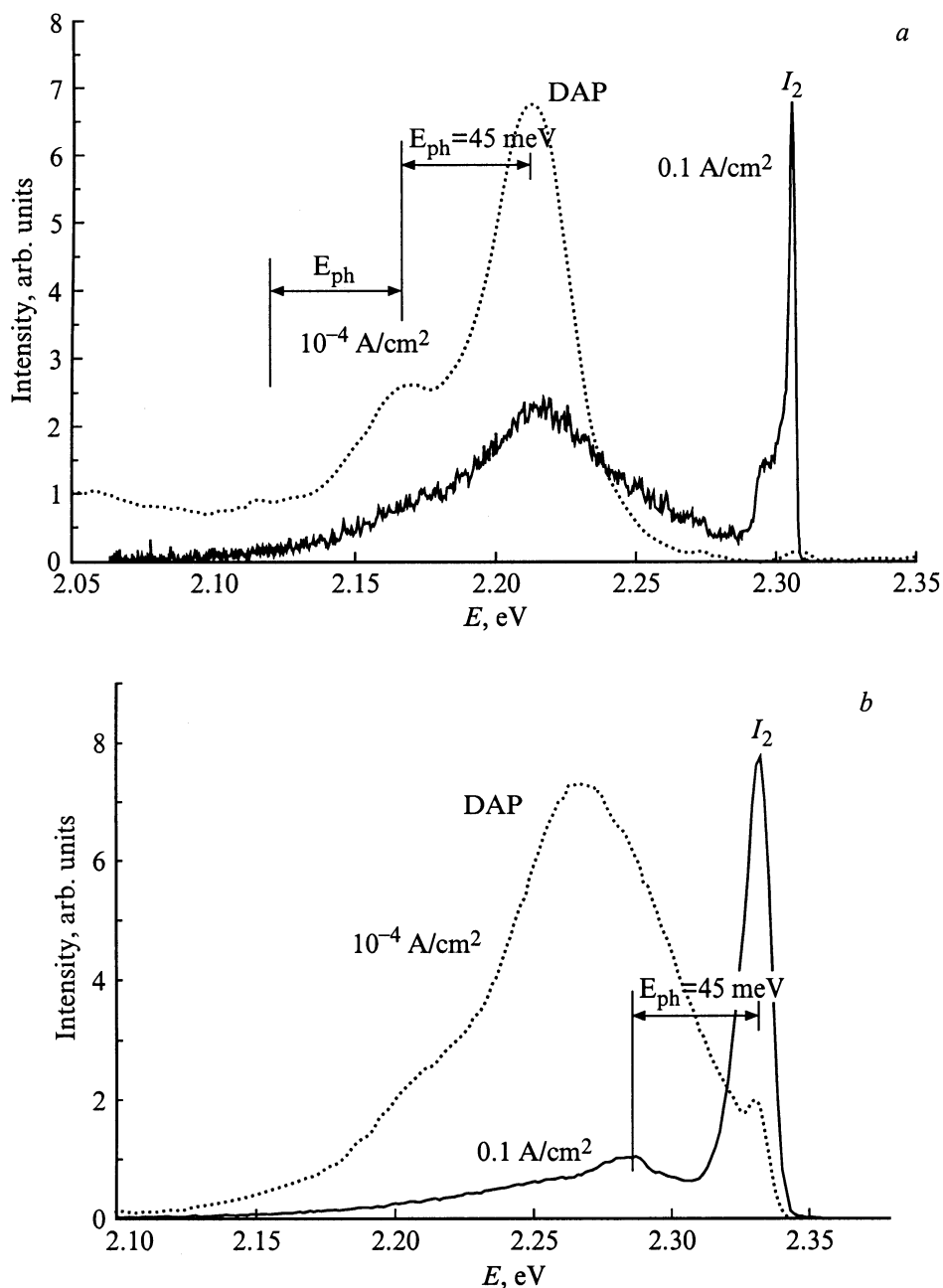
Малое число работ посвящено и исследованию фоннного спектра  $Ga_{1-x}Al_xP$ . В [5] представлены результаты анализа спектров решеточного отражения объемных кристаллов  $Ga_{1-x}Al_xP$ , которые могут отличаться от аналогичных спектров эпитаксиальных пленок из-за различия в условиях получения твердого раствора. Комбинационное рассеяние света (КРС) в  $Ga_{1-x}Al_xP$  исследовалось в [6], но так же для объемных кристаллов и лишь для малого интервала составов, с  $x < 0.23$ . В другой работе [7] возбуждение спектра КРС осуществлялось излучением, направленным нормально к поверхности тонкой пленки, выращенной методом химического осаждения из паров металлоорганических соединений на подложке GaP. Так как тонкие пленки сплава были частично прозрачны для возбуждающих линий Кг-лазера, в спектрах преобладали очень интенсивные полосы подложки GaP. Последнее

затрудняло наблюдение тонких эффектов, связанных с композиционной перестройкой фоннного спектра. В данной работе представлены результаты измерений КРС на длинноволновых оптических фонах в эпитаксиальных пленках  $Ga_{1-x}Al_xP$  в широком диапазоне составов с  $x = 0-0.8$ , выполненные с применением техники микро-рамановских измерений [8]. Эта техника позволяет наблюдать колебательные возбуждения в тонких эпитаксиальных слоях.

## Эксперимент

Эпитаксиальные пленки  $Ga_{1-x}Al_xP$  с содержанием AlP, изменяющимся в пределах  $x = 0-0.8$ , были выращены на подложке GaP (100) методом жидкофазной эпитаксии из обогащенного галлием расплава в Государственном институте редких металлов. Толщина выращенных слоев составляла 3–10 мкм. Никакой дополнительной обработки поверхности  $Ga_{1-x}Al_xP$  для проведения измерений КЛ и КРС не проводилось, за исключением  $Ga_{1-x}Al_xP$  с  $x = 0.8$ . Поверхность эпитаксиального слоя в последнем случае покрывалась защитной пленкой для устранения гидролиза поверхности в атмосфере воздуха. Защитная пленка удалялась непосредственно перед проведением измерений спектров КЛ. Компонентный состав пленок  $Ga_{1-x}Al_xP$  задавался составом смеси AlP/GaP в жидкой фазе. Согласно [3], для системы GaP–AlP состав эпитаксиальных слоев практически совпадает с составом исходной смеси с жидкой фазе. Сделанный нами микроанализ образца с  $x = 0.5$  подтвердил обоснованность такого предположения.

Катодолюминесценция исследовалась при энергии электронов 10 и 30 кэВ, токе 1 мкА и различных диаметрах электронного пятна на образце от 1 мм до 30 мкм. Образец охлаждался до температуры  $T \leq 14$  К с помощью криогенератора замкнутого типа, работающего по циклу Макмагона. Анализировалось излучение, вышедшее через облучаемую электронным пучком поверхность образца. Спектры регистрировались с помощью спектрографа PGS-2 с фотометрической приставкой, имеющего дисперсию 0.7 нм/мм.



**Рис. 1.** Спектры катодоллюминесценции эпитаксиальных пленок  $Ga_{1-x}Al_xP$  при  $T = 14$  К, энергии электронов  $E_e = 30$  (a, b) и 10 кэВ (c, d). a —  $x = 0$  (GaP), b —  $x = 0.25$ , c —  $x = 0.5$ , d —  $x = 0.7$ . Плотности тока электронного пучка  $j_e$  указаны.

Спектры КРС измерялись при возбуждении линией 4880 Å Ar-лазера. Использовалась методика микро-рамановских измерений, заключающаяся в том, что излучение лазера фокусировалось в области эпитаксиального слоя на поверхности скола. Тем самым удается существенно уменьшить влияние подложки GaP на спектры КРС эпитаксиального слоя. Пятно фокусировки имело размер 1–3 мкм, так что оно полностью укладывалось на толщине исследуемых слоев. Спектры записывались с помощью спектрометра U-1000 в геометрии обратного рассеяния.

## Катодоллюминесценция

На рис. 1, a представлены спектры КЛ чистого GaP. При диаметре электронного пучка  $d_e = 1$  мм, что соответствует плотности тока  $j_e = 10^{-4}$  А/см<sup>2</sup>, наиболее интенсивной линией является линия излучения донорно-акцептоных пар (DAP) с максимумом вблизи 2.21 эВ [8]. Структуру на длинноволновом спаде этой линии можно приписать ее фоновым повторениям. Поскольку полуширина бесфононной составляющей линии излучения довольно велика и не разрешается ее тон-

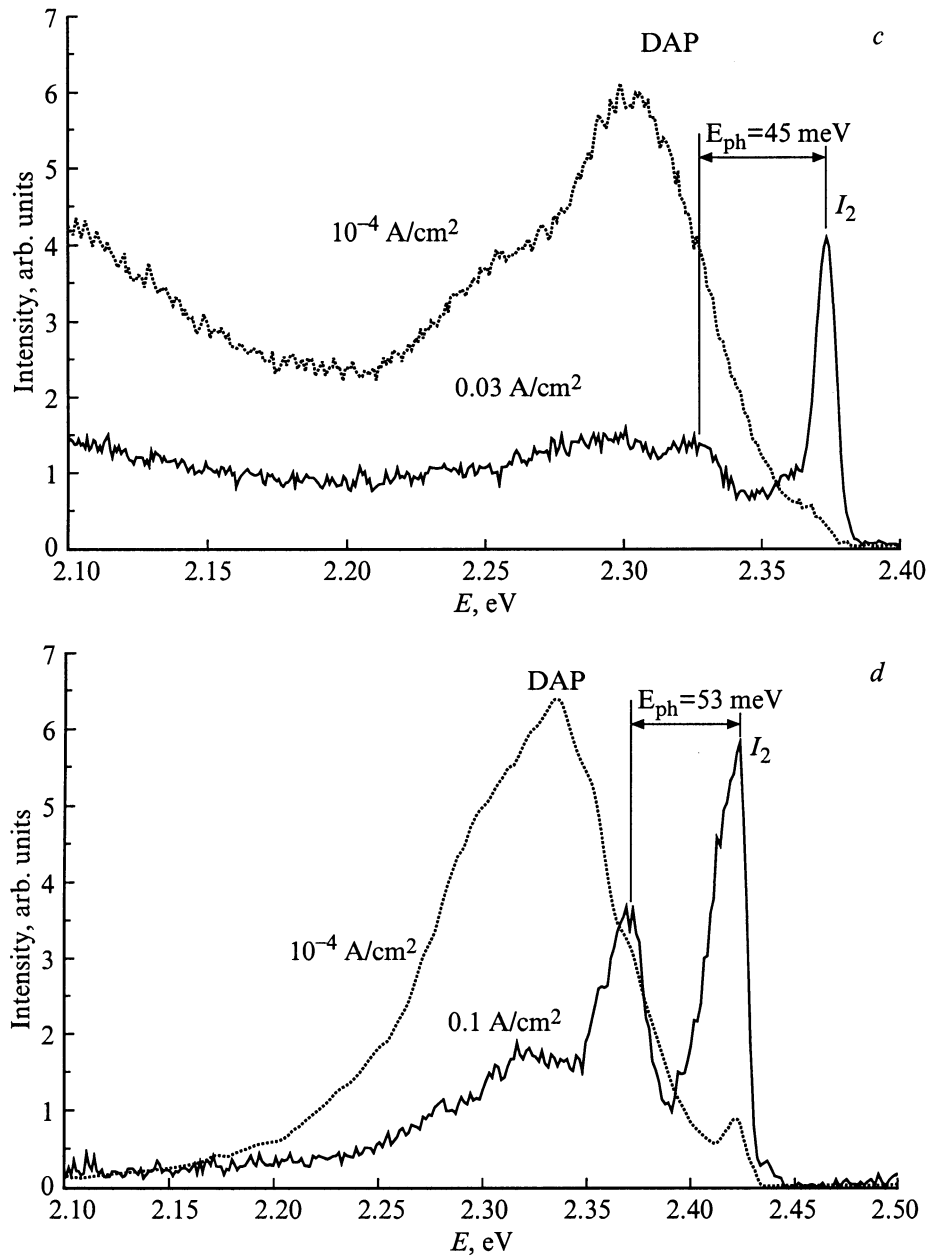
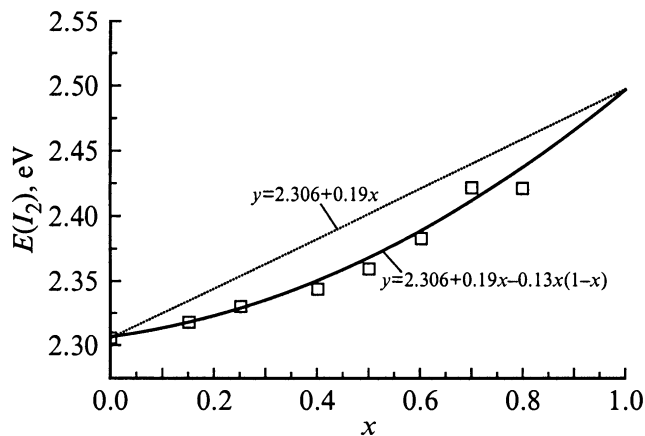


Рис. 1 (продолжение).

кая структура, по спектральному положению фоновых повторений можно лишь оценить энергию участвующих в излучении фононов:  $E_{\text{ph}} \approx 45 \text{ мэВ}$  ( $360 \text{ см}^{-1}$ ). С увеличением плотности тока (уменьшением  $d_e$ ) до  $0.1 \text{ А/см}^2$  излучение DAP насыщается и на коротковолновом крае спектра хорошо проявляется узкая линия ( $I_2$ ), которую можно приписать излучению экситонов, связанных с нейтральными донорами [8]. Отметим, что в спектре не видно фоновых повторений линии  $I_2$ .

Спектры КЛ для трех различных составов  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{P}$  ( $x = 0.25, 0.5, 0.7$ ) представлены соответственно на рис. 1, *b, c, d*. Как видно из рисунков, спектр излучения твердого раствора имеет примерно ту же структуру, что

и спектр чистого GaP, хотя линии заметно уширены и сдвигаются монотонно в сторону больших энергий по мере увеличения  $x$ . Из-за уширения бесфононной линии излучения DAP трудно проследить за изменением  $E_{\text{ph}}$  с изменением  $x$  по структуре DAP. Однако с увеличением  $x$  растет интенсивность фононного повторения более узкой линии  $I_2$ . Для образца с  $x = 0.7$  энергетическое расстояние между бесфононной линией и ее фононным повторением составляет величину  $E_{\text{ph}} = 53 \text{ мэВ}$ , что заметно больше значения  $45 \text{ мэВ}$  для образца GaP. Таким образом, наблюдается перестройка фононного спектра твердого раствора  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{P}$  с изменением  $x$ . Эта перестройка более детально исследовалась методом КРС (см. далее).



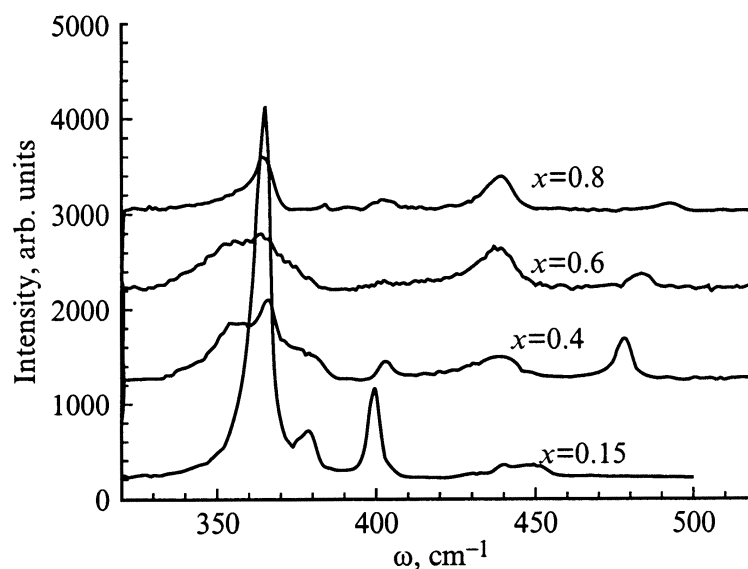
**Рис. 2.** Изменение энергетического положения максимума коротковолновой линии излучения  $E(I_2)$  в спектрах катодоллюминесценции  $Ga_{1-x}Al_xP$  в зависимости от состава при  $T = 14\text{ К}$  и  $j_e = 0.1\text{ А/см}^2$ . Точки — экспериментальные данные, пунктирная линия — линейная аппроксимация, сплошная линия — параболическая аппроксимация с параметром прогиба 0.13.

На рис. 2 представлена зависимость энергетического положения максимума линии  $I_2$ ,  $E(I_2)$ , от параметра состава  $x$  слоев  $Ga_{1-x}Al_xP$ . Видно, что эта зависимость имеет нелинейный характер и может быть аппроксимирована параболой с так называемым параметром прогиба равным 0.13. Предполагая, что линия излучения  $I_2$  примерно одинаково отстоит от края непрямой запрещенной зоны для всех составов твердого раствора и их энергетическое различие составляет 32 мэВ [8], получаем зависимость ширины непрямой запрещенной зоны от  $x$  в виде  $E_g^x [\text{эВ}] = 2.338 + 0.19x - 0.13x(1-x)$ .

### Комбинационное рассеяние света

На рис. 3 представлены типичные спектры КРС для твердого раствора  $Ga_{1-x}Al_xP$  с  $x = 0.15, 0.4, 0.6$  и  $0.8$ . В высокочастотной части спектра проявляются две полосы АИР-подобных колебаний. С увеличением содержания АИР интенсивность полосы с частотой  $\omega \approx 440\text{ см}^{-1}$  увеличивается, а ее положение практически не изменяется. Вторая полоса с увеличением  $x$  сдвигается в сторону высоких энергий. В низкочастотной области спектра, где проявляются GaP-подобные колебания, наблюдается более сложная картина. Проявляется ряд полос, не всегда четко разрешенных по частоте, интенсивность которых изменяется с изменением  $x$ . На рис. 4 представлен спектр образца с  $x = 0.25$ , снятый в более узком спектральном интервале. Видно, что многие полосы КРС проявляются в завуалированном виде, в форме плеча на спаде более интенсивного пика или на фоне шума. Истинные параметры таких полос определялись с использованием компьютерной программы разделения контуров.

Для интерпретации экспериментально наблюдаемых полос КРС необходимо было определить их природу (продольные или поперечные фононы). Для этого проводились поляризационные измерения. Тензоры эффективных сечений КРС для полярных кубических кристаллов со структурой цинковой обманки были рассчитаны в [9]. Согласно правилам отбора, вытекающим из рассмотрения этих тензоров, при возбуждении в направлении  $\langle 111 \rangle$  в поляризованных спектрах (параллельная поляризация возбуждающего и рассеянного света) должны проявляться только продольные фононы. В деполаризованных спектрах (скрещенные поляризации) могут проявляться как продольные, так и поперечные фононы.



**Рис. 3.** Спектры КРС эпитаксиальных пленок  $Ga_{1-x}Al_xP$  для различных значений параметра состава  $x = 0.15, 0.4, 0.6$  и  $0.8$  при возбуждении линией 488 нм Ar-лазера.

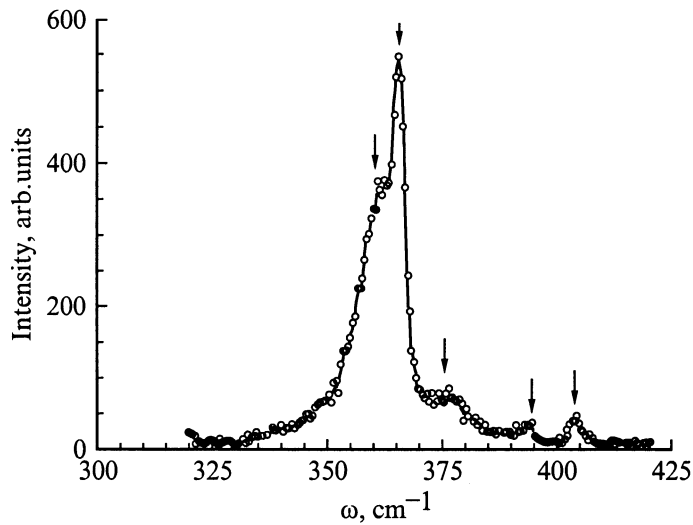


Рис. 4. Спектр КРС эпитаксиальной пленки  $\text{Ga}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{P}$ .

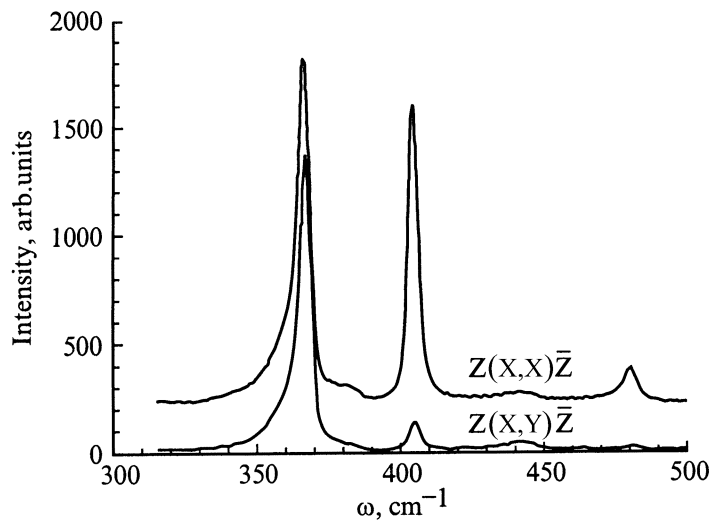


Рис. 5. Поляризованный  $Z(X, X)\bar{Z}$  и деполяризованный  $Z(X, Y)\bar{Z}$  спектры КРС эпитаксиальной пленки  $\text{Ga}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{P}$ .

На рис. 5 приведен для примера спектр сплава с  $x = 0.5$ . Верхняя кривая относится к поляризованному спектру  $Z(X, X)\bar{Z}$ , а нижняя к деполяризованному спектру  $Z(X, Y)\bar{Z}$ . Видно, что интенсивность полос  $\omega \approx 405$  и  $\sim 480 \text{ cm}^{-1}$  во втором случае сильно уменьшается, что позволяет отнести их к LO-фононам.

В результате анализа экспериментальных спектров пленок  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{P}$  были получены зависимости частот TO- и LO-фононов от состава сплава (от  $x$ ) (рис. 6). Видно, что AlP-подобные колебания (две верхние кривые) ведут себя в соответствии с классической двухмодовой схемой перестройки фононного спектра. При малой концентрации Al TO- и LO-ветви сходятся к частоте локального колебания Al, замещающего P в решетке GaP, равной  $\omega \sim 440 \text{ cm}^{-1}$ , что находится в хорошем согласии с экспериментальным значением  $\omega = 438 \text{ cm}^{-1}$  [10]. Для

GaP-подобных колебаний наблюдается три TO-ветви и одна LO-ветвь. Характерно, что при уменьшении концентрации Ga TO- и LO-ветви не сходятся к щелевой моде Ga в решетке AlP. Одна из причин такого поведения может быть связана с возможным отсутствием энергетической щели между разрешенными зонами акустических и оптических колебаний в решетке AlP. К сожалению, фононный спектр этого соединения не изучен. Природа отрезка ветви, соответствующего  $\omega \approx 393 \text{ cm}^{-1}$ , наблюдающегося в интервале составов с  $x = 0.15-0.25$ , нам неизвестна. Следует отметить хорошее согласие между концентрационными зависимостями TO-ветвей из КРС и инфракрасных измерений [5]. Таким образом, два независимых оптических метода показывают существование трех ветвей поперечных оптических фононов в системе сплавов (GaAl)P.

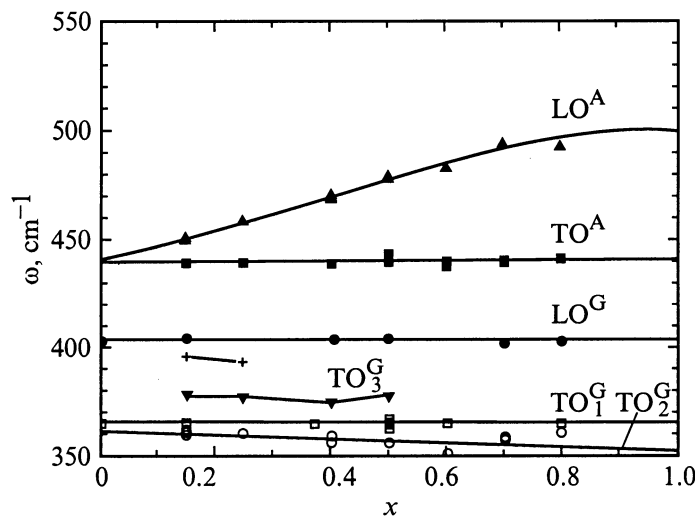


Рис. 6. Изменение фононного спектра  $Ga_{1-x}Al_xP$  от параметра состава  $x$ .

Аналогичная перестройка фононного спектра наблюдалась нами в подробно исследованной системе сплава  $Hg_{1-x}Cd_xTe$  [11,12]. Она объяснялась на основе квази-молекулярной модели, согласно которой кристаллическая структура сплава рассматривается образованной из пяти тетраэдрических базисных ячеек с общим анионом в центре тетраэдра и различной комбинацией катионов в вершинах тетраэдра. Для каждого из колебаний  $Hg-Te$  и  $Cd-Te$  возможны четыре моды колебаний в зависимости от типа базисной ячейки. Поскольку базисные ячейки предполагаются невзаимодействующими (в силу преобладания короткодействующей ковалентной связи в тетраэдрических соединениях), частоты этих мод не зависят от состава сплава, а изменение колебательного спектра кристалла с составом сплава определяется соотношением концентраций различных базисных ячеек. Не все моды могут быть разрешены при измерениях колебательного спектра, так как расщепление мод для различных базисных ячеек в значительной степени зависит от соотношения масс катионов между собой и масс катиона и аниона для каждой пары. Этим, по-видимому, и объясняется тот факт, что в системе сплава  $Ga_{1-x}Al_xP$  в нашем эксперименте наблюдается одна мода колебаний  $Al-P$  и три моды  $Ga-P$ -подобных колебаний.

## Заключение

Таким образом, проведенные в работе исследования низкотемпературной катодолюминесценции эпитаксиальных слоев  $Ga_{1-x}Al_xP$  в диапазоне составов, соответствующих  $0 \leq x \leq 0.8$ , свидетельствуют о нелинейной зависимости ширины непрямой запрещенной зоны от состава твердого раствора с параметром прогиба 0.13. Исследования комбинационного рассеяния света показали, что фононный спектр  $Ga_{1-x}Al_xP$  состоит из одной колебательной моды  $Al-P$  и трех мод  $Ga-P$ .

Авторы выражают благодарность сотрудникам ГИРЕДМЕТ А.А. Шленскому и Л.В. Дружининой за выращивание пленок  $(GaAl)P$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 97-02-16791 и 96-15-96596) и ГНТП "Физика квантовых и волновых процессов", направление "Фундаментальная спектроскопия" (проект 0.8.02.73).

## Список литературы

- [1] F. Issiki, S. Fukatsu, Y. Shiraki. Appl. Phys. Lett., **67**, 1048 (1995).
- [2] В.И. Гавриленко, А.М. Грехов, Д.В. Корбутяк, В.Г. Литовченко. *Оптические свойства полупроводников*. Справочник (Киев, Наук. думка, 1987).
- [3] H. Sonomura, T. Nanmori, T. Miyauchi. Appl. Phys. Lett., **24**, 77 (1974).
- [4] С.С. Стрельченко, В.В. Лебедев. *Соединения  $A^3B^5$* . Справочник (М., Металлургия, 1984).
- [5] G. Lucovsky, R.D. Burnham, A.S. Alimonda. Phys. Rev. B, **14** (6), 2503 (1976).
- [6] Б.Х. Байрамов, В.Н. Бессолов, Э. Яне, Ю.П. Яковлев, В.В. Топоров, Ш.Б. Убайдуллаев. Письма ЖТФ, **6** (23), 1432 (1980).
- [7] G. Armelles, J.M. Calleja, E. Munoz. Sol. St. Commun., **65** (8), 779 (1988).
- [8] А. Берг, П. Дин. *Светодиоды* (М., Мир, 1979).
- [9] R. Loudon. Adv. Phys., **13**, 423 (1964).
- [10] D. Hon, W. Fost, W.G. Spitzer, F. Williams. Phys. Rev. Lett., **25**, 1184 (1970).
- [11] С.П. Козырев, В.Н. Пырков, Л.К. Водопьянов. ФТТ, **34** (12), 3695 (1992).
- [12] S.P. Kozurev, L.K. Vodopyanov, R. Triboulet. Phys. Rev. B, **58** (3), 1374 (1998).

Редактор Л.В. Шаронова

## Cathodoluminescence and Raman scattering in $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{P}$ epitaxial films

L.K. Vodopianov, V.I. Kozlovsky, N.N. Mel'nik

P.N. Lebedev Physical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
117924 Moscow, Russia

**Abstract** A low temperature cathodoluminescence and Raman scattering of  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{P}$  layers grown by liquid phase epitaxy on GaP (100) were studied. Obtained cathodoluminescence spectra are an evidence in favour of the nonlinear dependence of indirect energy gap on the composition parameter  $x$ . The dependence can be described by means of a parabolic function with a bowing parameter  $b = 0.13$ . The scattering data have shown that the phonon spectra of  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{P}$  consists of one (Al-P)-like phonon mode and three (Ga-P)-like ones.