

# Влияние локализации носителей на оптические свойства гетероструктур GaAsN/GaAs, выращенных методом молекулярно-пучковой эпитаксии

© Б.В. Воловик<sup>†</sup>, Н.В. Крыжановская<sup>†</sup>, Д.С. Сизов<sup>†</sup>, А.Р. Ковш<sup>†,\*</sup>,  
А.Ф. Цацульников<sup>†</sup>, J.Y. Chi<sup>\*</sup>, J.S. Wang<sup>\*</sup>, L. Wei<sup>\*</sup>, В.М. Устинов<sup>†</sup>

<sup>†</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>\*</sup> Industrial Technology Research Institute,  
Hsinchu 310, Taiwan, R.O.C.

(Получена 12 февраля 2002 г. Принята к печати 13 февраля 2002 г.)

Исследованы оптические свойства гетероструктур GaAsN/GaAs, выращенных методом молекулярно-пучковой эпитаксии, имеющих различную концентрацию азота в слоях. Показано, что оптические свойства слоев GaAsN в исследованном диапазоне условий роста определяются рекомбинацией носителей через локализованные состояния, вызванные существенной неоднородностью распределения состава твердого раствора. Увеличение концентрации азота приводит к усилению неоднородности состава и увеличению энергии локализации носителей.

## 1. Введение

В последние годы создание и исследование свойств гетероструктур InGaAsN/GaAs вызывает большой интерес во всем мире, так как данная система материалов вследствие сильной немонотонности изменения запрещенной зоны при увеличении концентрации азота позволяет получить излучение в области длин волн 1.3–1.5 мкм. Лазеры на основе таких гетероструктур могут быть использованы в линиях оптоволоконной связи, поскольку они характеризуются большей температурной стабильностью, чем использующиеся в настоящее время лазеры на структурах, в которых подложкой служит InP. Также существует возможность создания эффективных монолитных вертикально-излучающих лазеров при использовании распределенных брэгговских отражателей AlGaAs/GaAs. Так, гетероструктуры с квантовыми ямами InGaAsN/GaAs позволили создать эффективные инжекционные лазеры диапазона 1.3 мкм [1,2], в том числе поверхностно-излучающие лазеры [3,4].

На настоящий момент основной проблемой при выращивании лазерных гетероструктур (In)GaAsN/GaAs остается падение интенсивности излучения при увеличении концентрации азота в слоях. Этот эффект связывается обычно с увеличением вклада безызлучательной рекомбинации в таких твердых растворах [5]. Кроме того, для структур, выращенных методом молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ), получение активных радикалов азота с помощью плазменного источника может приводить к деградации качества слоя за счет воздействия высокоэнергетичных ионов азота из источника на ростовую поверхность [6]. Особенностью роста как твердого раствора GaAsN, так и квантово-размерных структур на основе InGaAsN даже с малой концентрацией азота также является неоднородность состава твердого раствора, т. е. эффект разделения фаз. В случае сильно напряженных квантовых ям (КЯ) InGaAsN/GaAs

неоднородность концентрации в слое может заметно усиливаться. Для таких гетероструктур было показано, что происходит локализация носителей на флуктуациях потенциала, обусловленных как модуляцией толщины слоя КЯ [6,7], так и изменением состава твердого раствора (фазового распада) [8]. Образовавшиеся наноразмерные домены могут быть рассмотрены как массив квантовых точек (КТ) [6,7].

В настоящей работе нами были изучены оптические свойства слоев GaAsN/GaAs, выращенных методом МПЭ при различных условиях осаждения. Найдено, что при осаждении GaAsN возможны такие условия роста слоя, при которых увеличение концентрации азота не сопровождается значительным снижением интенсивности излучения. Показано, что даже при малых концентрациях азота в слоях (0.6–1.3%) и послойном (двумерном) характере эпитаксиального роста слоев может наблюдаться неоднородное встраивание азота и образование флуктуаций потенциала, что обуславливает локализацию носителей и, в частности, связанную с ней S-образную характеристику температурной зависимости максимума фотолюминесценции (ФЛ).

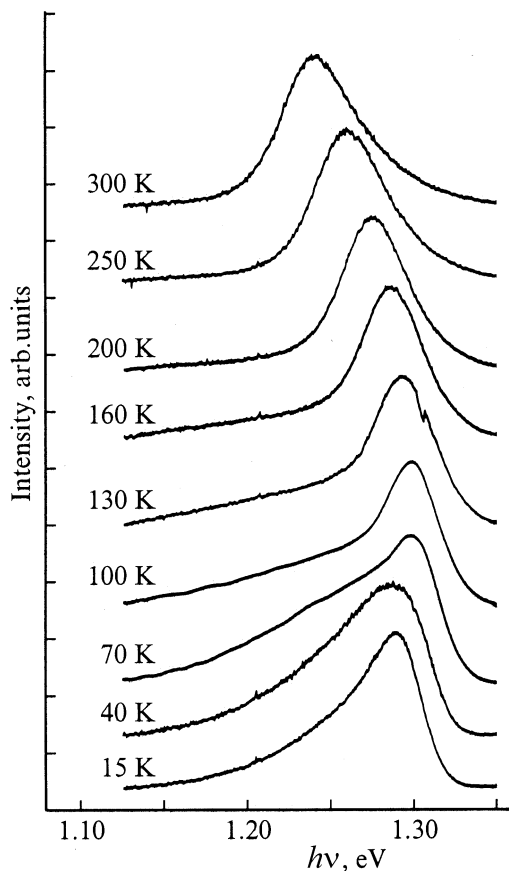
## 2. Эксперимент

Структуры выращивались методом МПЭ в установке Riber Epineat с твердотельными источниками элементов III группы и мышьяка. Активный атомарный азот образовывался при пропускании сверхчистого газообразного азота через радиочастотный плазменный источник типа UNI Bulb RF plasma source Applied Epi. Исследуемые слои GaAsN толщиной 0.2 мкм были встроены в матрицу GaAs, ограниченную со стороны подложки и поверхности сверхрешетками AlGaAs/GaAs (20 Å/20 Å) для устранения утечки неравновесных носителей в дефектные области подложки и границы с поверхностью.

Температура роста GaAsN и остальных слоев составляла 520 и 600°C соответственно. Скорость роста равнялась 1 мкм/ч. Рост проводился в условиях As-обогащения. Кристаллическое совершенство слоев, а также мольная доля азота в GaAsN определялись методом рентгеновской дифракции в азимуте [004]. ФЛ возбуждалась Ar<sup>+</sup>-лазером (плотность мощности до 100 Вт/см<sup>2</sup>) и импульсным N<sub>2</sub>-лазером (плотность мощности в импульсе до 100 кВт/см<sup>2</sup>). Спектры возбуждения люминесценции и спектры пропускания измерялись при помощи галогеновой лампы накаливания. Фотолюминесцентное излучение детектировалось охлаждаемым Ge-диодом, спектры возбуждения регистрировались с помощью охлаждаемого фотоумножителя.

### 3. Результаты и обсуждение

Нами были исследованы слои GaAsN/GaAs с различной концентрацией азота. Условия роста структур были выбраны такими, при которых картина дифракции быстрых электронов на отражение при эпитаксии оставалась „полосатой“, что соответствует двумерному росту. Исследования интенсивности ФЛ структур показали, что при выбранных условиях осаждения для

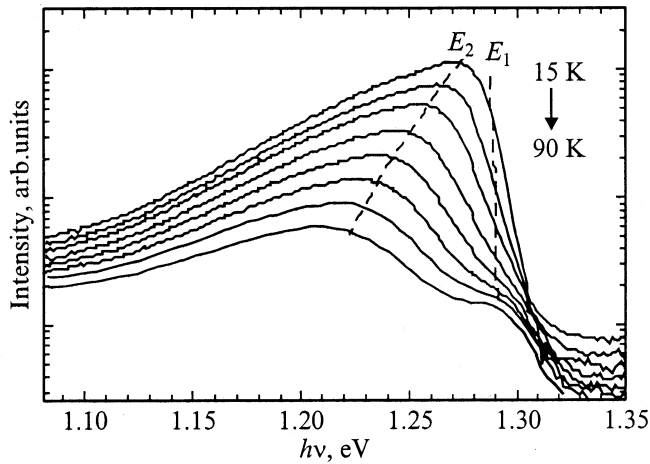


**Рис. 1.** Спектры фотолюминесценции структуры GaAs<sub>0.99</sub>N<sub>0.01</sub> при различных температурах измерения и плотности мощности возбуждения 100 Вт/см<sup>2</sup>.

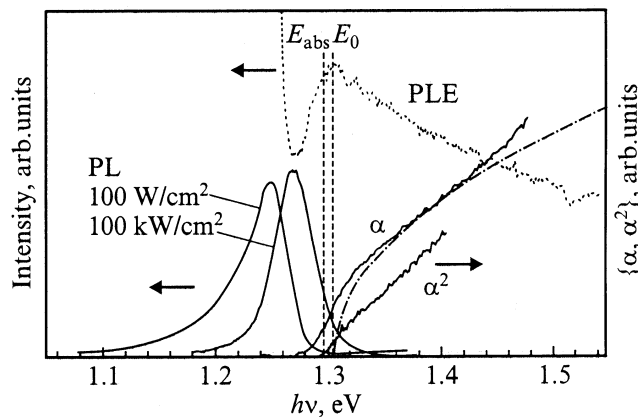
GaAsN-структур наблюдается незначительное падение интенсивности ФЛ (в 3–4 раза) относительно слоев GaAs, выращенных при той же температуре осаждения. При этом сдвиг максимума излучения в длинноволновую сторону составляет ~ 300 мЭВ для слоев GaAsN с мольной долей азота 2.5%. Дополнительное повышение интенсивности было получено нами при применении постростового отжига структур в атмосфере мышьяка.

Для исследования природы излучения из таких слоев были проведены исследования спектров ФЛ при различных температурах. На рис. 1 приведены спектры ФЛ для слоя GaAs<sub>0.99</sub>N<sub>0.01</sub> при различных температурах. Из спектров видно, что увеличение температуры в диапазоне  $T = 15–70$  К приводит к коротковолновому смещению линии ФЛ, а дальнейший рост температуры, вплоть до комнатной, вызывает сдвиг максимума излучения в область меньших энергий  $h\nu$ , т.е. наблюдается S-образное поведение энергии максимума ФЛ с ростом температуры. Ранее подобные S-образные характеристики ФЛ были описаны для квантовых ям InGaAsN/GaAs и объяснялись сильной модуляцией толщины и(или) состава слоев ям [9]. Такое поведение максимума ФЛ характерно для рекомбинации экситонов, локализованных на флуктуациях потенциала, обладающих высокой плотностью [10]. Это связано с тем, что при низких температурах и существовании транспорта носителей между этими флуктуациями форма линии определяется распределением центров локализации по энергии локализации. При низкой температуре только центры, имеющие наибольшую энергию локализации, заполнены носителями. Увеличение температуры приводит к заполнению центров, имеющих меньшую энергию локализации, и, соответственно, к смещению максимума излучения в область больших энергий фотонов. Дальнейший рост температуры вызывает длинноволновый сдвиг максимума ФЛ, обусловленный уменьшением ширины запрещенной зоны  $E_g$ .

Для более детального исследования локализации носителей в слоях GaAsN были изучены спектры ФЛ при меньшей плотности мощности возбуждения. В полученных спектрах наблюдается несколько полос, относительная интенсивность которых изменяется при изменении температуры (рис. 2). Так, при минимальной использованной температуре измерения  $T = 15$  К в спектре наблюдается одна полоса, асимметрично уширенная в сторону меньших энергий фотона. При увеличении температуры до  $T = 70–100$  К наблюдается расщепление спектра ФЛ на две полосы, обозначенные как  $E_1$  и  $E_2$ . При слабой плотности возбуждения полоса  $E_2$  доминирует в спектре ФЛ. Для линии  $E_2$  характерны большая ширина (~ 100 мЭВ) и значительный сдвиг максимума с температурой, значительно превышающий изменение ширины запрещенной зоны GaAs. Такое поведение ФЛ с ростом температуры характерно для ФЛ, вызванной рекомбинацией через локализованные состояния, имеющие значительную дисперсию по энергии связи, и обусловлено тем, что при повышении температуры



**Рис. 2.** Спектры фотолюминесценции для структуры  $\text{GaAs}_{0.99}\text{N}_{0.01}$  при различных температурах измерения от 15 до 90 К и плотности мощности возбуждения  $0.6 \text{ Вт/см}^2$ .



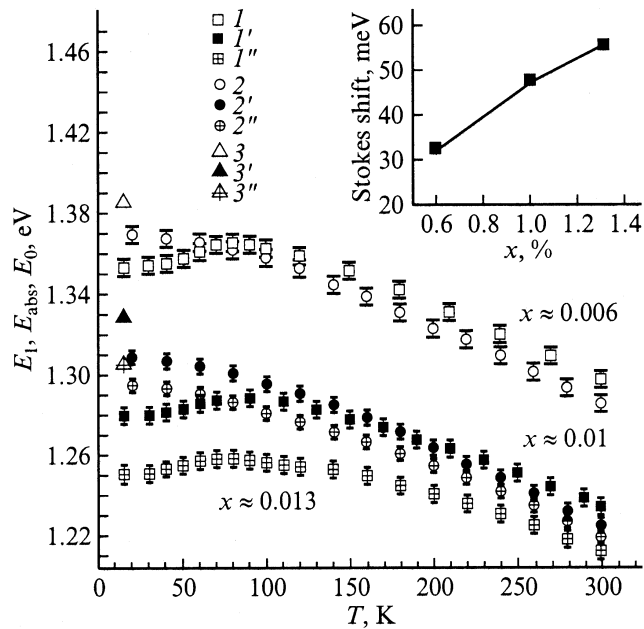
**Рис. 3.** Спектры фотолюминесценции (PL), спектры возбуждения фотолюминесценции (PLE) и спектры поглощения для слоев  $\text{GaAsN}$  с концентрацией азота 1.3%. Штрихпунктирная кривая — расчет  $\alpha \propto E^{1/2}$  для ширины запрещенной зоны  $E_0$ .

начинается термический выброс носителей из областей, ответственных за коротковолновое плечо линии ФЛ. Полоса  $E_1$ , как будет показано далее, также связана с рекомбинацией через локализованные состояния. Значительная ширина линии  $E_1$  ( $\sim 30 \text{ мэВ}$ ), как и полосы  $E_2$ , связана с тем, что при низких температурах и затруднительном транспорте носителей форма линии определяется распределением центров локализации по энергии локализации. При дальнейшем повышении температуры интенсивность линии  $E_2$  резко падает, что обусловлено термическим выбросом носителей, и при комнатной температуре в спектре остается только линия  $E_1$ . Таким образом, мы полагаем, что S-образный сдвиг максимума ФЛ с ростом температуры, наблюдаемый при достаточно больших интенсивностях возбуждающего света, вызван совокупным вкладом смещения максимума двух линий

ФЛ ( $E_1$  и  $E_2$ ), связанных с рекомбинацией через различные центры локализации.

Для определения ширины запрещенной зоны твердого раствора и энергии локализации носителей мы провели исследования спектров пропускания и спектров возбуждения люминесценции. На рис. 3 показаны спектры фотолюминесценции (PL), спектры возбуждения фотолюминесценции (PLE) и спектры поглощения для структуры  $\text{GaAsN}$  с концентрацией азота 1.3%. Спектры поглощения были получены из экспериментальных спектров пропускания слоя  $\text{GaAsN}$  на подложке  $\text{GaAs}$  и свободной подложки по соотношению  $\tilde{T}(\text{GaAsN}/\text{GaAs})/\tilde{T}(\text{GaAs}) = C \exp(-ad)$ , где  $\tilde{T}$  — коэффициент пропускания,  $\alpha$  — коэффициент поглощения,  $d$  — толщина слоя  $\text{GaAsN}$ ,  $C$  — константа. В спектрах возбуждения люминесценции наблюдается максимум, не зависящий от энергии детектирования и обозначенный на рисунке как  $E_0$ . При энергиях возбуждения, меньших  $E_0$ , интенсивность люминесценции резко падает. Мы предполагаем, что энергия  $E_0$  соответствует энергии запрещенной зоны твердого раствора  $\text{GaAsN}$ , в то время как рекомбинация, обуславливающая ФЛ, происходит через локализованные состояния. Такая интерпретация согласуется со спектрами поглощения. При энергиях  $E > E_0$  полученные спектры поглощения хорошо аппроксимируются корневой зависимостью коэффициента поглощения от энергии  $\alpha \propto (E - E_0)^{1/2}$ , характерной для поглощения в объеме материала, ширина запрещенной зоны которого равна  $E_0$ . Плечо в спектре поглощения при меньших энергиях ( $E < E_0$ ) обусловлено локализованными состояниями. При этом для умеренных плотностей возбуждения максимум ФЛ значительно сдвигнут в сторону меньших энергий фотона относительно положения линии  $E_0$ . При повышении плотности мощности возбуждения до  $100 \text{ кВт/см}^2$  максимум ФЛ сдвигается в сторону больших энергий фотона, но тем не менее остается значительно смещенным в область меньших энергий относительно положения энергии  $E_0$  в спектре возбуждения, т.е. доминирующей остается рекомбинация через локализованные состояния.

Для качественного исследования зависимости энергии локализации носителей в КТ от температуры были проведены измерения зависимости характерной энергии  $E_{\text{abs}}$ , полученной из экспериментальных спектров поглощения, от температуры. Характерная энергия края поглощения  $E_{\text{abs}}$  здесь определялась по аппроксимации края поглощения линейной зависимостью  $\alpha^2(E)$ . Выбор этой величины для оценки энергии локализации обусловлен тем, что погрешность в определении  $E_0$  резко увеличивается при повышенных температурах, что обусловлено „размыванием“ края поглощения. На рис. 4 показаны температурные зависимости положения линии  $E_1$  в спектрах ФЛ и характерной энергии  $E_{\text{abs}}$  в спектрах поглощения, а также для температуры 15 К положение линии  $E_0$  в спектрах возбуждения ФЛ для образцов с различной концентрацией азота в слоях. Приведенные зависимости подтверждают наше предположение о том,



**Рис. 4.** Температурные зависимости положения пика  $E_1$  в спектрах ФЛ ( $I$ ,  $I'$ ,  $I''$ ), энергии края поглощения  $E_{abs}$  ( $2$ ,  $2'$ ,  $2''$ ) и положение пика  $E_0$  в спектрах возбуждения ( $3$ ,  $3'$ ,  $3''$ ) для слоев GaAs $_{1-x}$ N $_x$  с различной концентрацией азота в слое  $x$ : ( $I$ – $3$ ) — 0.6%, ( $I'$ – $3'$ ) — 1%, ( $I''$ – $3''$ ) — 1.3%. На вставке — зависимость величины стокова сдвига от концентрации азота  $x$  в слоях GaAsN.

что температурное изменение спектров ФЛ слоев определяется перераспределением носителей между локализованными состояниями. Увеличение температуры приводит к термическому выбросу носителей, и доминирующей становится межзонная рекомбинация (характерную температуру термализации можно оценить по пересечению температурных зависимостей максимума ФЛ и края поглощения  $E_{abs}$ ). Однако в случае максимальной для данной серии образцов концентрации азота 1.3% ФЛ определяется локализованными состояниями вплоть до комнатной температуры. При увеличении концентрации азота  $x$  от 0.6 до 1.3% величина стокова сдвига, в данном случае определенного как энергетическое расстояние между максимумами в спектре ФЛ (линия  $E_1$ ) и в спектре возбуждения ФЛ (пик  $E_0$ ) при низкой температуре, возрастает от 32 до 55 мэВ (вставка на рис. 4).

#### 4. Заключение

Исследования оптических свойств слоев GaAsN/GaAs показали, что рост твердого раствора GaAsN сопровождается неоднородным встраиванием азота в слой. Для образцов с невысоким содержанием азота в слоях рекомбинация носителей при низкой температуре происходит через локализованные состояния носителей на флуктуациях состава твердого раствора.

Увеличение концентрации азота приводит к более глубокой локализации носителей, и рекомбинация через локализованные состояния определяет оптические свойства структур вплоть до комнатной температуры.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, совместной научной программы между ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН и ITRI (Taiwan), гранта CRDF#RE1-2217.

#### Список литературы

- [1] A.Yu. Egorov, D. Bernklau, D. Livshits, V. Ustinov, Zh.I. Alferov, H. Riechert. *Electron. Lett.*, **35**, 1643 (1999).
- [2] K. Nakahara, M. Kondow, T. Kitatani, Y. Yazawa, M. Okai. *Electron. Lett.*, **32**, 1585 (1996).
- [3] K.D. Choquette, J.F. Clem, A.J. Fisher, O. Blum, A.A. Allerman, I.J. Fritz, S.R. Kurtz, W.G. Breiland, R. Sieg, K.M. Geib, J.W. Scott, R.L. Naone. *Electron. Lett.*, **36**, 1388 (2000).
- [4] G. Steinle, H. Riechert, A.Yu. Egorov. *Electron. Lett.*, **37**, 92 (2001).
- [5] H.P. Xin, C.W. Tu. *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 2337 (1999).
- [6] H.P. Xin, K.L. Kavanagh, Z.Q. Zhu, C.W. Tu. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **17**, 1649 (1999).
- [7] B.V. Volovik, A.R. Kovsh, W. Passenberg, H. Kuenzel, N. Grote, N.A. Cherkashin, Yu.G. Musikhin, N.N. Ledentsov, D. Bimberg, V.M. Ustinov. *Semicond. Sci. Technol.*, **16**, 186 (2001).
- [8] I.P. Soshnikov, N.N. Ledentsov, B.V. Volovik, A. Kovsh, N.A. Maleev, S.S. Mikhlin, O.M. Gorbenko, W. Passenberg, H. Kuenzel, N.Grote, V.M. Ustinov, H. Kirmse, W. Neuman, P.Werner, N.D. Zakharov, D. Bimberg, Zh.I. Alferov. *Proc. 9th Int. Symp. „Nanostructures. Physics and Technology“* (St. Petersburg, 2001) с. 82.
- [9] A. Kaschner, T. Luttgert, H. Born, A. Hoffmann, A.Yu. Egorov, H. Riechert. *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 1391 (2001).
- [10] A. Polimeni, M. Capizzi, M. Geddo, M. Fischer, M. Reinhardt, A. Forchel. *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 2870 (2000).

Редактор Л.В. Шаронова

## **Influence of carrier localization on the optical properties of GaAsN / GaAs heterostructures grown by molecular-beam epitaxy**

*B.V. Volovik<sup>†</sup>, N.V. Kryzanovskaya<sup>†</sup>, D.S. Sizov<sup>†</sup>,  
A.R. Kovsh<sup>†,\*</sup>, A.F. Tsatsul'nikov<sup>†</sup>, V.M. Ustinov<sup>†</sup>,  
J.Y. Chi<sup>\*</sup>, J.S. Wang<sup>\*</sup>, L. Wei<sup>\*</sup>*

<sup>†</sup> Ioffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia

<sup>\*</sup> Industrial Technology Research Institute,  
Hsinchu 310, Taiwan, R.O.C.

**Abstract** Optical properties of GaAsN / GaAs ternary solutions having different nitrogen content and grown by molecular-beam epitaxy have been investigated. It is shown, that optical properties of GaAsN layers in the investigated range of growth parameters are defined by recombination via localized states, which takes place due to nonuniformity of the distribution of N atoms. An increase in N concentration results both in redoubling the nonuniformity degree and in the rise of the localization energy of carriers.