

Фотолюминесценция гетероструктур со слоями $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ и $\text{GaP}_{1-x-y}\text{N}_x\text{As}_y$, выращенных на подложках GaP и Si методом молекулярно-пучковой эпитаксии

© А.А. Лазаренко[†], Е.В. Никитина, М.С. Соболев, Е.В. Пирогов, Д.В. Денисов, А.Ю. Егоров

Санкт-Петербургский Академический университет — научно-образовательный центр нанотехнологий Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 22 сентября 2014 г. Принята к печати 30 сентября 2014 г.)

Обсуждаются структурные и оптические свойства гетероструктур со слоями тройных и четверных твердых растворов $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ и $\text{GaP}_{1-x-y}\text{N}_x\text{As}_y$, выращенных методом молекулярно-пучковой эпитаксии на подложках фосфида галлия и кремния. Исследование структур проводилось методами рентгеновской дифракции высокого разрешения и фотолюминесценции в широком температурном диапазоне 10–300 К. В спектрах низкотемпературной фотолюминесценции твердых растворов с малой долей азота ($x < 0.007$) наблюдаются четко разрешающиеся узкие линии, связанные с локализованными состояниями азотных пар, и их фононные реплики.

1. Введение

В последние десятилетия большой научный интерес представляет интеграция кремниевой технологии и технологии $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$. Одно из перспективных направлений — создание монолитных оптоэлектронных интегральных схем (МОЭИС), светоизлучающих диодов (СИД) и солнечных элементов (СЭ) на основе материалов GaAsN и GaPN на подложках GaP и Si [1–5].

Кремний имеет непрямую структуру электронных зон, и создание эффективных светоизлучающих приборов непосредственно на основе кремния является до сих пор нерешенной задачей. Перспективным материалом для гетероэпитаксии на кремнии является GaP. Решеточное рассогласование между GaP и Si весьма мало (0.37% при комнатной температуре), а при добавлении азота и эпитаксиальном росте $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ на Si возможно полное согласование параметров кристаллических решеток.

Даже при относительно малой доле азота в азотосодержащих твердых растворах GaAsN и GaPN наблюдается существенная модификация зоны проводимости. В работе [6] было показано, что зона проводимости азотосодержащих твердых растворов GaAsN и GaPN расщепляется на две подзоны E_+ и E_- в результате взаимодействия локализованного энергетического уровня азота и зоны проводимости соединений GaP или GaAs. Добавление азота в материалы GaP и GaAs приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны одновременно с уменьшением постоянной решетки, а при добавлении азота в материал GaP — к формированию прямой структуры электронных зон в твердом растворе $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$. Однако внедрение азота в эпитаксиальные слои вызывает образование дефектов и ухудшает структурное качество растущего слоя.

Данная работа посвящена исследованию гетероструктур со слоями тройных и четверных твердых растворов,

$\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ и $\text{GaP}_{1-x-y}\text{N}_x\text{As}_y$, выращенных на подложках кремния и фосфида галлия методом молекулярно-пучковой эпитаксии.

2. Эксперимент

Экспериментальные образцы, исследовавшиеся в настоящей работе, выращивались методом молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) на установке GEN III компании Veeco (США). Для получения атомарного азота использовался плазменный источник с высокочастотным (ВЧ) газовым разрядом.

В качестве подложек для выращивания экспериментальных образцов использовались нелегированные пластины GaP с ориентацией поверхности (001) „epi-ready“ и пластины Si с вицинальной поверхностью (001), разориентированные на 4° по направлению [110]. Перед эпитаксиальным ростом кремниевые подложки подвергались химической обработке по методу Ширази [7].

Исследуемые образцы состояли из буферного слоя GaP толщиной 100 нм, слоя тройного твердого раствора $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ толщиной 200 нм (номера образцов 2 и 3) либо четверного твердого раствора $\text{GaP}_{1-x-y}\text{N}_x\text{As}_y$ толщиной 400 нм (номера образцов 1 и 4), покрывающего слоя GaP толщиной 20 нм. В случае выращивания образцов на подложке кремния (образец 3) для формирования переходного слоя между подложкой Si и буферным слоем GaP дополнительно выращивался зародышевый слой GaP толщиной 35 нм методом стимулированной миграции [8]. Параметры эпитаксиального процесса для образцов 2 и 3 совпадали.

Элементный состав исследуемых образцов приведен в таблице. Приведенный элементный состав оценивался на основании сопоставления данных, полученных методом фотолюминесценции (ФЛ) при комнатной температуре по энергетическому положению максимума спектра ФЛ, и по данным, полученным методом

[†] E-mail: lazarenko@spbau.ru

Экспериментальные образцы гетероструктур с эпитаксиальными слоями GaPN и GaPNAs на поверхности GaP и Si

№ образца	Материал образца/подложки	Энергия максимума ФЛ, эВ (300 К)	Ширина пика ФЛ на полувысоте, эВ (300 К)
1	GaP _{0.918} N _{0.005} As _{0.077} /GaP	1.990	0.189
2	GaP _{0.993} N _{0.007} /GaP	2.064	0.188
3	GaP _{0.994} N _{0.006} /Si	2.076	0.192
4	GaP _{0.937} N _{0.016} As _{0.047} /GaP	1.921	0.190

рентгеновской дифракции (XRD). При оценке ширины запрещенной зоны, определяющей энергию оптических переходов, использовалась модель гибридизации зон (модель ВАС), предложенная в работе [9]. Модель применялась с учетом зависимости величины параметра гибридизации от доли азота. Уменьшение величины параметра гибридизации с увеличением доли азота в твердом растворе GaP_{1-x}N_x и зависимость величины этого параметра от доли азота показаны в работе [10]. При исследовании образцов со слоями GaP_{1-x}N_x методом рентгеновской дифракции угловое положение пика, соответствующего этому слою, напрямую связано с долей азота x в слое. В то же время при исследовании образцов со слоями GaP_{1-x-y}N_xAs_y методом рентгеновской дифракции необходимо учитывать взаимную компенсацию упругих напряжений, вносимых азотом и мышьяком, и доли x , y могут быть установлены только на основании сопоставления данных, полученных методами рентгеновской дифракции и ФЛ.

Спектры фотолюминесценции полученных образцов регистрировались в температурном диапазоне 10–300 К. Для накачки использовался твердотельный ультрафиолетовый лазер (длина волны излучения $\lambda = 266$ нм).

Дифракционные кривые качания были получены при помощи рентгеновского дифрактометра ДРОН-8 с острофокусной рентгеновской трубкой БСВ 29. Материалом анода являлась медь с типом излучения $K_{\alpha 1}$ (длина волны $\lambda = 1.5405$ Å). Кривые качания получены методом $\theta - 2\theta$ -сканирования.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены спектры фотолюминесценции, зарегистрированные при комнатной температуре, 300 К, для всех образцов, приведенных в таблице. Увеличение долей и азота, и мышьяка в слоях твердых растворов приводит к уменьшению энергии оптических переходов. Однако добавление в твердый раствор мышьяка в умеренных концентрациях приводит к существенному увеличению интенсивности сигнала ФЛ (образцы 1 и 4). Возможно, это связано с подавлением дефектообразования в слое твердого раствора GaPNAs при добавлении As, что отмечалось и в работе [11]. При выращивании тройных твердых растворов GaPN на подложках GaP возникают упругие напряжения, обусловленные заменой

части атомов фосфора в подрешетке V группы на азот. Добавление мышьяка в подрешетку элементов V группы компенсирует изменения, вносимые внедрением азота, а также наличие мышьяка на эпитаксиальной поверхности способствует увеличению коэффициента встраивания атомов азота в растущий слой, что было обнаружено в ходе выполнения настоящей работы. Кроме того, создание четверных твердых растворов GaPNAs на подложке GaP позволяет варьировать ширину запрещенной зоны полученного соединения в широком диапазоне.

Сравнение спектров образцов 2 и 3 показывает, что интенсивность ФЛ образца, выращенного на подложке кремния, в 2.5 раза меньше интенсивности ФЛ образца на подложке фосфида галлия. В то же время энергия максимума спектров ФЛ и ширина спектров ФЛ на полувысоте при комнатной температуре для обоих образцов, 2 и 3, практически совпадают. При криогенной температуре, 10 К, отношение интенсивностей ФЛ образцов 2 и 3 уменьшается до величины 1.6 раза. Увеличение толщины или конструкции буферного слоя гетероструктуры, создаваемой на подложке кремния, может быть одним из возможных путей решения этой проблемы.

Спектры фотолюминесценции, зарегистрированные при криогенной температуре, 10 К, для всех образцов,

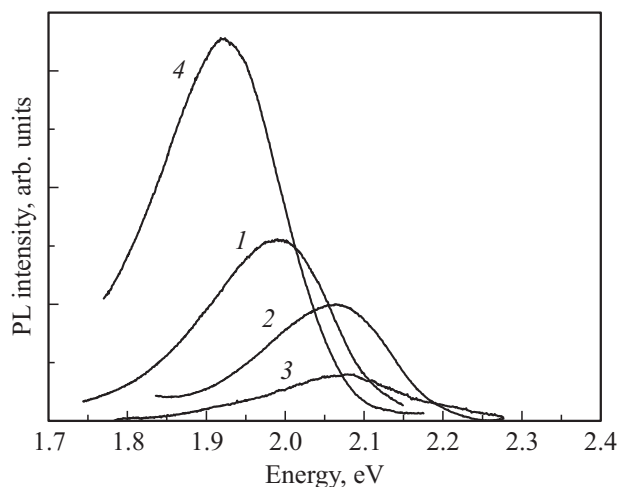


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции (PL) гетероструктур GaPN/GaP, GaPNAs/GaP и GaPN/Si при 300 К. Номера спектров соответствуют номерам образцов в таблице.

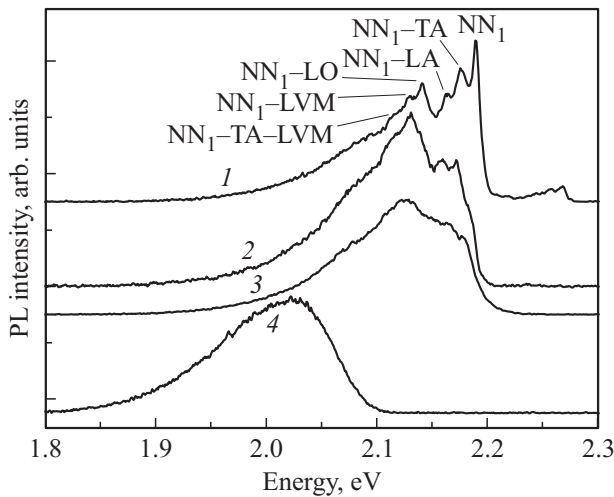


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции (PL) гетероструктур GaPN/GaP, GaPNAs/GaP и GaPN/Si при 10 К. Номера спектров соответствуют номерам образцов в таблице.

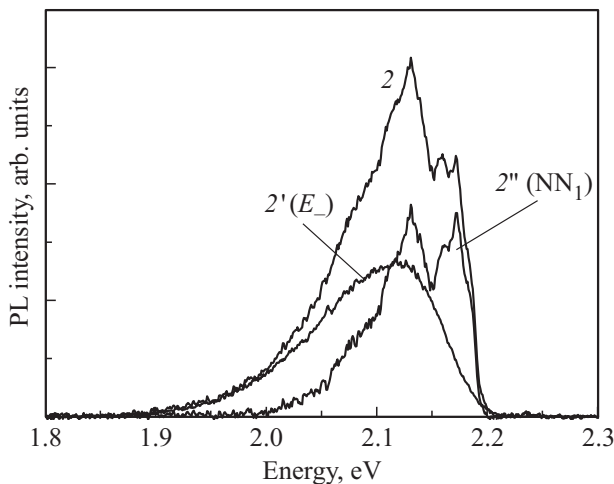


Рис. 3. Пример разложения наблюдаемого интегрального спектра фотолюминесценции (PL) (2) на возможные составляющие спектры (2' и 2'') для образца 2 при 10 К.

приведенных в таблице, представлены на рис. 2. Начиная от температур, близких к температуре жидкого азота, 80 К, и при более низких температурах наблюдается расщепление спектров ФЛ на серию линий (образцы 1, 2 и 3). Наиболее отчетливо эффект проявлялся при исследовании образца с наименьшей мольной долей азота (образец 1). Наиболее интенсивная эмиссионная линия, обозначенная NN_1 , связана с рекомбинацией носителей через локализованное состояние, образованное наиболее близкой парой атомов азота. В общем виде возможные азотные пары обозначаются NN_i , при $i = 1$ атомы азота располагаются в ближайших анионных положениях [12]. Пики с меньшей энергией, связанные с состоянием NN_1 , являются его фоновыми репликами, включающими оптические продольные и поперечные фононы (LO и TO

соответственно), акустические продольные и поперечные фононы (LA, TA), а также локальные колебательные моды (LVM). Реплики, связанные с различными фононами, обозначены на рис. 2 символами, соответствующими конкретным фононам. Дополнительно, при температуре 10 К справа от наиболее интенсивной серии фоновых реплик, связанных с парой NN_1 , возникает линия пары NN_3 и связанные с ней реплики. Энергетическое положение наблюдаемых линий NN_1 и NN_3 , а также энергетическое расстояние между фоновыми линиями хорошо согласуются с известными значениями энергии этих линий в GaPN [12]. Присутствие мышьяка в умеренных концентрациях в образце 1 не влияет на энергетическое положение наблюдаемых линий NN_1 и NN_3 . Дополнительно, в спектрах образцов 1, 2 и 3 слева от фоновых реплик наблюдается плечо, связанное с оптическими переходами между зоной E_- и потолком валентной зоны. Пример разложения наблюдаемого спектра на возможные составляющие спектры для образца 2 приведен на рис. 3. Изменение взаимного расположения дна зоны E_- относительно уровня пары NN_1 , который находится в четко фиксированном положении, приводит к энергетическому сдвигу ФЛ, связанной с переходами между дном подзоны E_- и потолком валентной зоны. В результате форма интегрального спектра ФЛ, которую мы наблюдаем, видоизменяется. Например, можно отметить различие спектров образцов 1 и 2. Энергетическое расположение уровней азотных пар NN_i и изолированных атомов азота в GaP и подзоны E_- зоны проводимости твердого раствора GaPN схематически показано на рис. 4. Для образцов с малой долей азота (образцы 1, 2 и 3) энергетический зазор между дном E_- и уровнем NN_1 мал и излучательная рекомбинация идет по обоим каналам. Для образца 4, с большей долей азота, энергетический зазор возрастает и спектр ФЛ

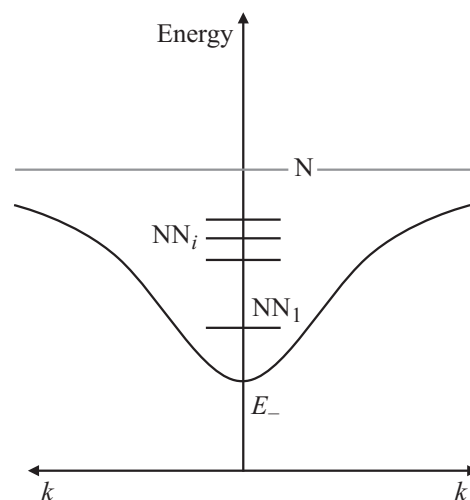


Рис. 4. Энергетическое расположение уровней азотных пар NN_i , изолированных атомов азота N в GaP и подзоны E_- зоны проводимости твердого раствора GaPN.

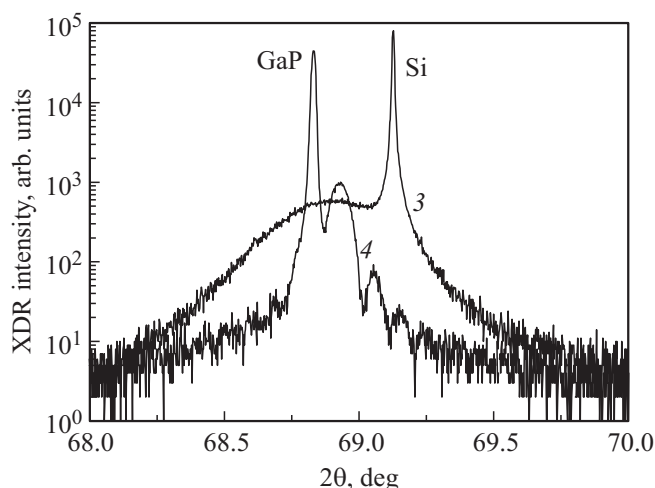


Рис. 5. Рентгенодифракционные кривые качания около симметричного рефлекса GaP и Si образцов 3 и 4. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице.

(см. рис. 2) определяется только оптическими переходами между зоной E_- и потолком валентной зоны.

В ходе выполнения работы структурные свойства образцов GaPN/GaP, GaPNAs/GaP и GaPN/Si исследовались методом рентгеновской дифракции. Для образцов со слоями GaPN и GaPNAs на подложке GaP характерно наличие двух дифракционных максимумов и серии линий толщинных осцилляций (рис. 5). Максимумы соответствуют дифракции на решетке GaP и дифракции на упругонапряженной решетке GaPN или GaPNAs. Концентрацию азота в слое GaPNAs можно оценить из разности углового положения этих пиков. При исследовании образцов со слоями $\text{GaP}_{1-x-y}\text{N}_x\text{As}_y$ методом рентгеновской дифракции необходимо учитывать взаимную компенсацию упругих напряжений, внесенных азотом и мышьяком, и их доли x , y могут быть установлены только на основании сопоставления данных, полученных методами рентгеновской дифракции и ФЛ. Наличие толщинных осцилляций свидетельствует о малой шероховатости гетерограниц.

Для образца со слоями GaPN и GaP (образец 3), который был выращен на подложке кремния, на кривой качания, представленной на рис. 5, также видны два дифракционных максимума: один пик с малой полушириной, соответствующий дифракции рентгеновских лучей на подложке Si; слева от этого острого пика Si наблюдается второй, сильно уширенный максимум, соответствующий интегральной дифракции на слоях GaP и GaPN. Невозможность выделить пики, соответствующие отдельно слоям GaP и GaPN, очевидно, связана с наличием относительно большого числа кристаллических дефектов, возникающих на начальных стадиях эпитаксии GaP на Si, и возможной частичной упругой релаксацией слоев. Как уже отмечалось ранее, увеличение толщины или изменение конструкции буферного слоя гетероструктуры, создаваемой на подложке кремния,

могут быть одними из возможных путей решения этой проблемы. С другой стороны, добавлением достаточного количества азота (1.9%) в твердый раствор GaPN можно добиться полного согласования постоянных решеток Si и GaPN.

4. Заключение

Приведенные выше экспериментальные данные позволяют сделать вывод, что метод молекулярно-пучковой эпитаксии пригоден для создания слоев GaPN и GaPNAs как на поверхности фосфида галлия, так и на поверхности кремния. Критического падения интенсивности сигнала ФЛ при замене подложки фосфида галлия на подложку кремния, как при криогенной, так и при комнатной температуре, не наблюдается. Тем не менее снижение интенсивности сигнала ФЛ слоев GaPN при замене подложки фосфида галлия на подложку кремния свидетельствует о том, что количество кристаллических дефектов в гетероструктуре увеличивается, но некритическим образом. Увеличение толщины или изменение конструкции буферного слоя гетероструктуры, создаваемой на подложке кремния, может быть одним из возможных путей решения этой проблемы.

Увеличение доли мышьяка при выращивании слоев GaPNAs приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны, длинноволновому сдвигу ФЛ и к увеличению интенсивности сигнала ФЛ. С увеличением доли мышьяка при выращивании слоев GaPNAs доля азота в слое, при сохранении всех параметров источника атомарного азота и других параметров эпитаксии, также увеличивается.

В спектрах низкотемпературной ФЛ образцов твердых растворов с малой долей азота (< 0.007) наблюдаются четко разрешающиеся линии, связанные с локализованными состояниями азотных пар, и их фоновые реплики.

Список литературы

- [1] S.Y. Moon, H. Yonezu, Y. Furukawa, Y. Morisaki, S. Yamada, A. Wakahara. *Phys. Status Solidi A*, **204** (6), 2082 (2007).
- [2] А.В. Бабичев, А.А. Лазаренко, Е.В. Никитина, Е.В. Пирогов, М.С. Соболев, А.Ю. Егоров. *ФТП*, **48** (4), 518 (2014).
- [3] H. Yonezu, Y. Furukawa, A. Wakahara. *J. Cryst. Growth*, **310**, 4757 (2008).
- [4] Y. Furukawa, H. Yonezu, A. Wakahara, S. Ishiji, S.Y. Moon, Y. Morisaki. *J. Cryst. Growth*, **300**, 172 (2007).
- [5] T. Nguyen Thanh, C. Robert, W. Guo, A. Letoublon, C. Cornet, G. Elias, A. Ponchet, A. Rohel. *Appl. Phys. Lett.*, **112**, 053 521 (2012).
- [6] B. Kunert, S. Reinhard, J. Koch, M. Lampalzer, K. Volz, W. Stolz. *Phys. Status Solidi C*, **3** (3), 614 (2006).
- [7] A. Ishizaka, Y. Shiraki. *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 666 (1986).
- [8] T. Tsuji, H. Yonezu, M. Yokozeki et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36** (9A), 5431 (1997).
- [9] B. Kunert, K. Volz, W. Stolz. *Phys. Status Solidi B*, **244**, 2730 (2007).
- [10] А.А. Лазаренко, Е.В. Никитина, Е.В. Пирогов, М.С. Соболев, А.Ю. Егоров. *ФТП*, **48** (3), 407 (2014).

- [11] О.И. Румянцев, П.Н. Брунков, Е.В. Пирогов, А.Ю. Егоров. ФТП, **44** (7), 923 (2010).
- [12] D.G. Thomas, J.J. Hopfield, C.J. Frosch. Phys. Rev. Lett., **15**, 857 (1965).

Редактор Л.В. Шаронова

Photoluminescence of $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ and $\text{GaP}_{1-x-y}\text{N}_x\text{As}_y$ dilute nitride alloys grown by molecular-beam epitaxy on GaP and Si substrates

A.A. Lazarenko, E.V. Nikitina, M.S. Sobolev, E.V. Pirogov, D.V. Denisov, A.Yu. Egorov

St. Petersburg Academic University,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract This article discusses the structural and optical properties of heterostructures with layers of ternary $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ and quaternary $\text{GaP}_{1-x-y}\text{N}_x\text{As}_y$ alloys grown by molecular-beam epitaxy on gallium phosphide and silicon substrates. Study of the structures was carried out by methods of high resolution X-ray diffraction and photoluminescence in the wide temperature range 10–300 K. The spectra of low temperature photoluminescence of dilute nitride alloys with small mole fraction of nitrogen (< 0.007) are clearly resolved narrow lines associated with localized states of nitrogen pairs and their phonon replicas.