

Эффективная фотолюминесценция ближнего инфракрасного диапазона в слоях нитрида галлия, легированного мышьяком

© А.В. Андрианов[¶], С.В. Новиков, И.С. Журавлев, Т. Ли*, Р. Чаа*, С. Булл*,
И. Харрисон*, Е.К. Ларкинс*, К.Т. Фоксон*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Физический факультет и Факультет электрической инженерии Университета г. Ноттингем,
NG7 2 RD, Великобритания

(Получена 1 июня 2004 г. Принята к печати 16 июня 2004 г.)

Обнаружена и исследована фотолюминесценция в диапазоне 1.2–1.4 эВ в слоях GaN:As, выращенных на подложках (0001) Al₂O₃. Фотолюминесценция обусловлена излучательной рекомбинацией в нанокристаллитах GaAs, самоорганизующихся в матрице GaN в процессе роста. Интенсивность фотолюминесценции максимальна при температуре роста ~ 780°C, что объясняется конкуренцией нескольких зависящих от температуры процессов, влияющих на вероятность образования нанокристаллитов. На высокоэнергетическом крае полосы излучения наблюдаются линии, обусловленные рекомбинацией связанных экситонов в нанокристаллитах GaAs и фононными репликами связанных экситонов. Энергии соответствующих оптических фононов характерны для GaAs. В спектрах возбуждения фотолюминесценции наблюдаются особенности, относящиеся к резонансному возбуждению свободных и связанных экситонов, а также к возбуждению экситонов с одновременным испусканием оптических фононов.

В последнее время появился значительный интерес к системе материалов GaAsN [1]. Это обусловлено сочетанием в этих материалах уникальных физических свойств и возможности создания на их основе светоизлучающих приборов телекоммуникационного диапазона нового поколения (длины волн 1.3–1.55 мкм) [1,2]. Надо отметить, что легированный азотом GaAs в прошлом интенсивно изучался (см., например, [3,4]). Вместе с тем легированный мышьяком GaN привлек к себе интерес только недавно. В работах [5,6] было показано, что GaN:As, выращенный методом молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ), дает эффективную фотолюминесценцию (ФЛ/PL) в голубой области спектра (2.6 эВ), за которую ответственны оптические переходы с участием двухзарядных доноров (As⁺⁺). В работах [7,8] сообщалось также о наблюдении в этом материале инфракрасной (ИК) фотолюминесценции (1.2–1.4 эВ). Инфракрасная ФЛ в GaN:As, выращенном методом МПЭ, обусловлена излучательной рекомбинацией в нанокристаллитах GaAs, образующихся в матрице GaN в процессе роста. Нанокристаллиты GaAs, внедренные в широкозонную матрицу GaN, могут оказаться интересными для применений в фотонике, если процесс их формирования будет контролируемым. В настоящей работе приводятся результаты исследования механизмов излучательной рекомбинации, ответственной за ИК ФЛ в GaN:As. Приведены также результаты исследований влияния условий роста слоев GaN:As на ИК ФЛ.

Исследования проводились на слоях GaN:As, выращенных методом плазменной МПЭ на подложках с ориентацией сапфира (0001). Толщина слоев нитрида галлия составляла 1.0–2.5 мкм. Условия процес-

са МПЭ детально описаны в работе [5]. В процессе роста на эпитаксиальных слоях изучалась дифракция электронов высокой энергии (RHEED), а полученные слои были охарактеризованы с помощью атомно-силовой микроскопии (AFM) и рентгеновской дифракции (XRD). XRD-измерения показали, что полученные слои представляют собой ориентированный в плоскости (0001) GaN, в котором присутствуют ориентированные в плоскости (111) кристаллиты GaAs. Интенсивность рентгеновского пика GaAs показывает, что объемная доля кристаллитов GaAs составляет ~ 0.03% в случае материала, полученного при температуре подложки $T_{gr} \approx 800^\circ\text{C}$. Анализ формы кривых рентгеновской дифракции с использованием соотношений Шерера [9] позволил оценить характерные размеры кристаллитов GaAs. Средний размер кристаллита составляет ~ 22 нм в направлении роста и ~ 200 нм в направлении вдоль подложки, что действительно позволяет говорить о нанокристаллитах GaAs в матрице GaN.

Измерялась как стационарная, так и время-разрешенная ФЛ в интервале температур $T = 6\text{--}300\text{ K}$. В качестве источников фотовозбуждения использовались: непрерывный Ar⁺-лазер с ультрафиолетовой линией 304 нм, а также с видимыми линиями 488 и 514.5 нм; непрерывный титан/сапфировый лазер с длинами волн излучения 700–850 нм; импульсный азотный лазер с длиной волны излучения 337 нм и длительностью импульса 6 нс при частоте повторения импульсов 500 Гц. Для записи спектров использовался дифракционный монохроматор с обратной линейной дисперсией 16 Å/мм.

На рис. 1 показаны типичные спектры ИК ФЛ, наблюдаемые в слоях GaN:As в случае возбуждения светом с энергией кванта больше ширины запрещенной зоны (E_g) GaN (линия 304 нм Ar⁺-лазера). Можно видеть, что

[¶] E-mail: alex.andrianov@mail.ioffe.ru

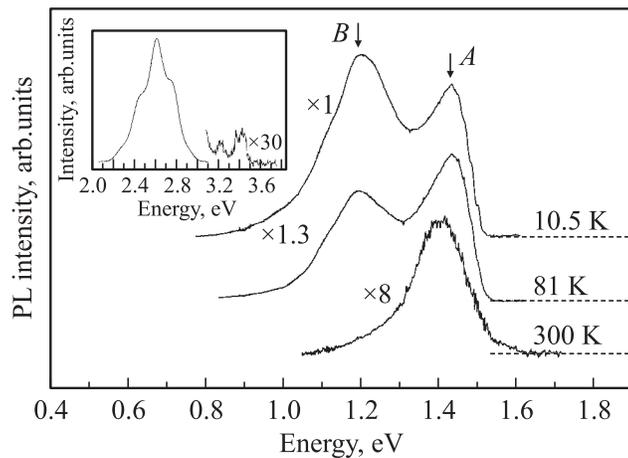


Рис. 1. Характерные спектры ИК ФЛ GaN:As в интервале температур 10.5–300 К. Возбуждение: линия 304 нм Ar^+ -лазера, интенсивность $J_{\text{ex}} \sim 1 \text{ Вт/см}^2$. Спектры ФЛ скорректированы с учетом спектральной характеристики измерительной системы. Пунктирная линия — уровень нулевого сигнала ФЛ. На вставке — спектр ФЛ в видимой и ультрафиолетовой областях спектра.

при 300 К в спектре наблюдается полоса излучения с максимумом при $\sim 1.4 \text{ эВ}$ и шириной $\sim 0.15 \text{ эВ}$. Наблюдаемая ИК ФЛ обусловлена излучательной рекомбинацией в нанокристаллитах GaAs, присутствие которых в слоях GaN:As подтверждается данными XRD-измерений. Интересно, что в случае возбуждения эпитаксиальных слоев светом в энергии кванта меньше E_g GaN (например, при использовании линии 488 или 514.5 нм Ar^+ -лазера) при комнатной температуре ИК ФЛ практически отсутствует.

Инфракрасная ФЛ, наблюдаемая в случае ультрафиолетового фотовозбуждения, оказалась довольно интенсивной: интенсивность при 300 К составляет $\sim 6\text{--}7\%$ от интенсивности голубой ФЛ (см. вставку к рис. 1), исследованной в работах [5,6], которая высока. Высокая эффективность ИК ФЛ при малой объемной доле нанокристаллитов GaAs свидетельствует об эффективном захвате неравновесных электронно-дырочных пар, генерируемых ультрафиолетовым фотовозбуждением в матрице GaN, в нанокристаллиты GaAs. Большое различие запрещенных зон GaN и GaAs ($\sim 2 \text{ эВ}$), безусловно, играет важную роль в этом процессе. Таким образом, нанокристаллиты GaAs в GaN:As ведут себя в рекомбинационных процессах подобно захороненным гетероструктурам или квантовым точкам в широкозонной матрице.

Как видно из рис. 1, с понижением температуры интенсивность ФЛ растет, а ее максимум несколько смещается в сторону высоких энергий. При этом появляется новая полоса излучения с максимумом при $\sim 1.20 \text{ эВ}$, которая становится доминирующей в спектре при $T < 150 \text{ К}$. Две полосы, наблюдаемые в спектре при низких температурах, обозначены как A ($\sim 1.43 \text{ эВ}$

при 10.5 К) и B ($\sim 1.20 \text{ эВ}$ при 10.5 К) соответственно (см. рис. 1). Анализ температурных зависимостей спектрального положения максимумов и интенсивности излучения полос A и B (см. [8]) позволяет отнести обе полосы излучения к рекомбинации через донорно-акцепторные (ДА) пары. В акте рекомбинации участвуют мелкий донор и глубокий акцептор, обусловленный вакансиями Ga (полоса B) или мелкий акцептор и глубокий донор, связанный с вакансиями As (полоса A). Аналогичные каналы ДА-рекомбинации с участием мелких центров и глубоких центров, обусловленных вакансиями Ga и As, наблюдались в объемном GaAs [10,11] и, по-видимому, имеют место в нанокристаллитах GaAs, сформированных в матрице GaN.

На рис. 2 показаны характерные кривые затухания ИК ФЛ, наблюдаемой в слоях GaN:As, при возбуждении светом импульсного азотного лазера. Важно отметить, что при низкой температуре (78 К) в кинетике затухания полос A и B имеется медленная, микросекундная, компонента. Строго говоря, в этом случае

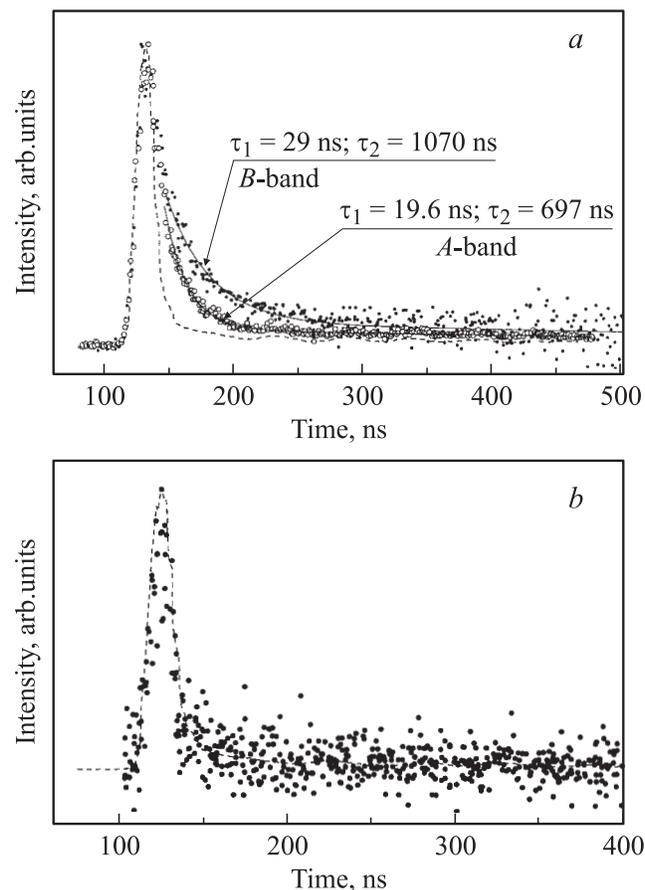


Рис. 2. Кривые затухания ИК ФЛ GaN:As. Возбуждение: N_2 -лазер, интенсивность $J_{\text{ex}} \sim 10^3 \text{ Вт/см}^2$. *a* — $T = 78 \text{ К}$, детектирование в A- и B-полосах излучения; *b* — $T = 300 \text{ К}$, детектирование ФЛ при 1.40 эВ. Точки — эксперимент, сплошные кривые — аппроксимация двумя экспонентами (характерные времена τ_1 и τ_2 указаны). Пунктирной линией показана форма лазерного импульса.

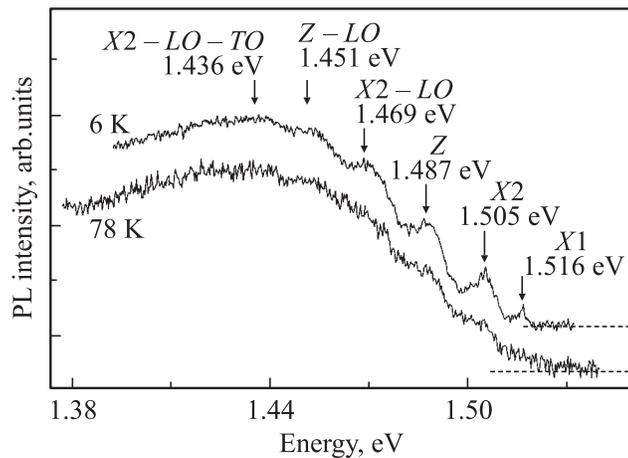


Рис. 3. Высокоэнергетический край *A*-полосы низкотемпературной ФЛ. Возбуждение: линия 304 нм Ag^+ -лазера, интенсивность $J_{\text{ex}} \sim 1 \text{ Вт/см}^2$. $T = 6 \text{ К}$.

кинетика ФЛ не экспоненциальна, но для оценки характерного временного масштаба кривую затухания можно описать удовлетворительно суммой двух экспонент (см. рис. 2, *a*). Медленное затухание ФЛ в полосах *A* и *B* свидетельствует в пользу ДА-механизма рекомбинации. При $T = 300 \text{ К}$ ФЛ — быстрая (см. рис. 2, *b*), что соответствует рекомбинации свободных дырок с электронами, связанными на комплексах вакансий As, которая становится доминирующей в этой области температур.

При низких температурах на высокоэнергетическом крае *A*-полосы ФЛ обнаружена серия узких линий излучения (ширина от 5 до 18 мэВ), накладывающихся на плавный фон полосы *A*. Серия узких линий пропадает при $T > 80 \text{ К}$ (см. рис. 3). Положение отдельных линий, указанное стрелками на рис. 3, было определено путем аппроксимации линий гауссовыми кривыми после вычитания плавного фона. Можно видеть линии с максимумами при 1.516, 1.505, 1.487, 1.469, 1.451 и 1.436 эВ. Линии с максимумами при 1.516 и 1.505 эВ, обозначенных *X1* и *X2* соответственно (см. рис. 3), обусловлены рекомбинацией экситонов, связанных на атомах азота, являющегося основной примесью в данных нанокристаллитах GaAs.

Необходимо отметить, что серии узких линий, обусловленных излучением связанных экситонов и их фононными повторениями, наблюдались различными группами авторов [3,12,13] в объемном GaAs:N при концентрации азота $\sim (10^{17} - 10^{18}) \text{ см}^{-3}$. Сдвиг линий *X1* и *X2* в сторону высоких энергий на величину $\sim (8 - 9) \text{ мэВ}$ по сравнению с положением линий связанных экситонов, характерных для объемного материала, может быть связан с эффектами размерного квантования, а также с проявлением деформации нанокристаллитов GaAs. Максимум ФЛ при 1.469 и 1.436 эВ (см. рис. 3) есть фононные реплики линии *X1* с энергиями оптических фононов (*LO*, *TO*), типичными для GaAs [14]. Линия *Z*

при 1.487 эВ может быть обусловлена рекомбинацией экситонов, связанных на парах NN в нанокристаллитах GaAs, а максимум при 1.451 эВ есть *LO*-фононное повторение линии *Z*.

При низких температурах ИК ФЛ в GaN:As удается наблюдать и при возбуждении светом титан/сапфирового лазера. Сигнал ФЛ — слабый, но высокая чувствительность аппаратуры позволила измерить спектры возбуждения ФЛ (см. рис. 4). В спектрах возбуждения ФЛ как в *A*-, так и в *B*-полосе видна серия максимумов при энергиях 1.506, 1.524, 1.542, 1.558 и 1.573 эВ. Пики при 1.506 и 1.524 эВ обусловлены резонансным фотовозбуждением связанных (*X2*) и свободных экситонов соответственно в нанокристаллитах GaAs. Особенности при 1.542, 1.558 и 1.573 эВ обусловлены возбуждением связанных и свободных экситонов при одновременном

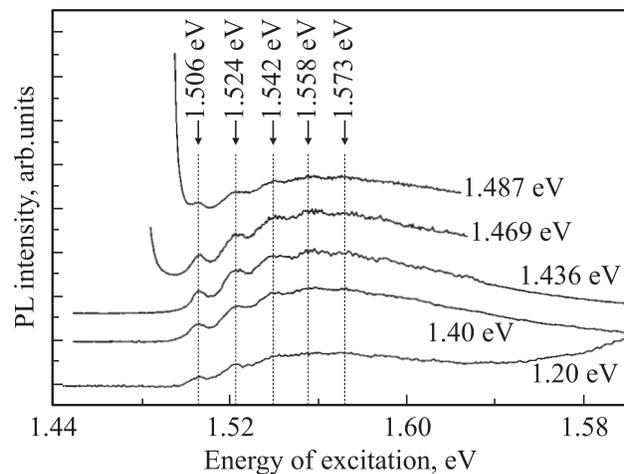


Рис. 4. Низкотемпературные спектры возбуждения ИК ФЛ в GaN:As. Энергии детектирования ФЛ указаны около кривых.

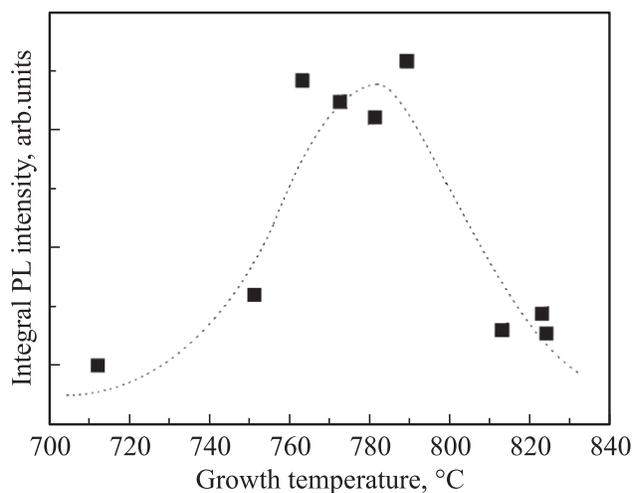


Рис. 5. Зависимость интегральной интенсивности ИК ФЛ (0.9–1.5 эВ) от температуры подложки в процессе молекулярно-пучковой эпитаксии. $T = 78 \text{ К}$. Пунктирная кривая — „путеводитель“ для глаза.

испускании оптических фононов с энергиями, типичными для GaAs. Подобное не прямое возбуждение экситонов с одновременным испусканием оптических фононов было детально изучено на примере полупроводников $A^{IV}B^{VI}$ [15].

На рис. 5 показана зависимость интегральной интенсивности ИК ФЛ (0.9–1.5 эВ) в GaN:As от температуры подложки в процессе МПЭ. Видно, что при $T_{gr} \approx 780^\circ\text{C}$ интенсивность ИК ФЛ максимальна. Этот максимум в интенсивности ИК ФЛ объясняется совместным действием нескольких зависящих от температуры процессов, влияющих на вероятность образования нанокристаллитов GaAs в матрице GaN. Один из таких процессов — это обратное испарение атомов As и Ga с поверхности кристалла при высоких температурах, а второй — образование твердого раствора $GaN_{1-x}As_x$ при низких температурах роста.

Исследование зависимости интегральной интенсивности ИК ФЛ (I_{PL}) от интенсивности фотовозбуждения (J_{ex}) выявило для обеих полос характерную зависимость вида $I_{PL} \propto J_{ex}^{2/3}$. Такую зависимость от интенсивности накачки можно объяснить тем, что время жизни неравновесных носителей в нанокристаллитах GaAs в значительной степени контролируется оже-рекомбинацией, а наблюдаемый сигнал ФЛ обусловлен бимолекулярной (например, ДА) излучательной рекомбинацией. Надо заметить, что, как было показано теоретически и экспериментально [16,17], оже-рекомбинация становится основным каналом безызлучательной рекомбинации в наноструктурах вследствие ослабления ограничений, связанных с законом сохранения импульса, для оже-процессов в наноструктурах.

Таким образом, эффективная ИК ФЛ (0.9–1.5 эВ), наблюдаемая в слоях GaN:As, выращенных методом МПЭ на сапфире, связана с излучательной рекомбинацией в нанокристаллитах GaAs, самоорганизующихся в матрице GaN в процессе МПЭ. Интенсивность ИК ФЛ достигает максимума при температуре роста $\sim 780^\circ\text{C}$, что обусловлено совместным действием нескольких зависящих от температуры процессов, влияющих на вероятность образования нанокристаллитов GaAs. Низкотемпературные спектры ФЛ содержат две основные широкие полосы излучения с максимумами при 1.20 и 1.43 эВ, которые относятся к рекомбинации между мелкими центрами и глубокими, обусловленными вакансионными комплексами Ga и As в нанокристаллитах GaAs. Низкотемпературные спектры ФЛ выявили также серию узких линий излучения, обусловленных излучательной рекомбинацией экситонов, связанных на атомах азота, а также их фононными репликами. Спектры возбуждения ФЛ содержат серию максимумов, которые соответствуют резонансному возбуждению свободных и связанных экситонов, а также возбуждению экситонов при одновременном испускании оптических фононов. Энергии оптических фононов, принимающих участие в этих процессах, характерны для GaAs.

Список литературы

- [1] J.W. Ager III, W. Walukiewicz. *Semicond. Sci. Technol.*, **17**, 741 (2002).
- [2] I.A. Buyanova, W.M. Chen, B. Monemar. *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.*, **6**, 2 (2001).
- [3] R. Schwabe, W. Seifert, F. Bugge, R. Bimdemann, V.F. Agekyan, S.V. Pogarev. *Sol. St. Commun.*, **55**, 167 (1985).
- [4] S. Sakai, Y. Ueta, Y. Terauchi. *Jap. J. Appl. Phys.*, **32**, Pt 1, 4413 (1993).
- [5] A.J. Winser, S.V. Novikov, C.S. Davis, T.S. Cheng, C.T. Foxon, I. Harrison. *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 2506 (2000).
- [6] B. Gill, A. Morel, T. Taliercio, P. Lefebvre, C.T. Foxon, I. Harrison, A.J. Winser, S.V. Novikov. *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 69 (2001).
- [7] A.V. Andrianov, S.V. Novikov, R. Xia, T. Li, S. Bull, A.J. Winser, C.R. Staddon, I. Harrison, E.C. Larkins, C.T. Foxon. *Proc. 26th Int. Conf. on Phys. of Semicond.* (Edinburgh, Scotland, UK, 2002) D19.
- [8] A.V. Andrianov, S.V. Novikov, T. Li, R. Xia, S. Bull, A.J. Winser, I. Harrison, E.C. Larkins, C.T. Foxon. *Phys. Status Solidi B*, **238**, 204 (2003).
- [9] T.H. De Keijser, E.J. Mittemeijer, H.C.F. Rozendaal. *J. Appl. Crystallogr.*, **16**, 309 (1983).
- [10] E.W. Williams. *Phys. Rev.*, **168**, 922 (1968).
- [11] R.L. Willardson, A.C. Beer. In: *Semiconductors and Semimetals* (N.Y.—London, Academic Press, 1972) v. 8.
- [12] T. Makimoto, N. Kobayashi. *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 688 (1995).
- [13] T. Shima, Y. Mikita, S. Kimura, T. Iida, H. Sanpei, M. Yamaguchi, K. Kudo, K. Tanaka, N. Kobayashi, A. Sandhu, Y. Hoshino. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, **127/128**, 437 (1997).
- [14] J.S. Blakemore. *J. Appl. Phys.*, **53**, R123 (1982).
- [15] E. Gross, S. Permogorov, V. Travnikov, A. Selkin. *J. Phys. Chem. Sol.*, **31**, 2595 (1970).
- [16] V.A. Kharchenko, M. Rosen. *J. Luminesc.*, **70**, 158 (1996).
- [17] M. Ghanassi, M.C. Schanne-Klein, F. Hache, A.I. Ekimov, D. Ricard, C. Flyatzanis. *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 78 (1993).

Редактор Л.В. Шаронова

Efficient near-infrared photoluminescence from the layers of As doped gallium nitride

A.V. Andrianov, S.V. Novikov, I.S. Zhuravlev, T. Li*,
R. Xia*, S. Bull*, I. Harrison*, E.C. Larkins*,
C.T. Foxon*

Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

* School of Physics and Astronomy,
School of Electrical and Electronic Engineering,
University of Nottingham,
Nottingham NG7 2RD, United Kingdom,

Abstract Photoluminescence in the 1.2–1.4 eV spectral range from the GaN:As layers grown on (0001) Al₂O₃ substrates has been discovered and studied. The photoluminescence is attributed to radiative recombination in GaAs nanocrystallites self-organized in the GaN matrix during the growth process. The photoluminescence intensity reaches a maximum under the growth temperature of $\sim 780^\circ\text{C}$. That can be explained by a competition of several temperature processes, which influence the formation of the GaAs nanocrystallites. Sharp emission lines are seen on the high-energy edge of the photoluminescence band. These lines are caused by the emission of bound excitons in the GaAs nanocrystallites and phonon replicas of the bound exciton emission. The energies of the involved optical phonons are typical for GaAs. Photoluminescence excitation spectra demonstrate features, which correspond to the resonant formation of free and bound excitons as well as to the formation of excitons with simultaneous emission of optical phonons.