

Энергетические характеристики экситонов в структурах на основе твердых растворов InGaN

© С.О. Усов[†], А.Ф. Цацульников, В.В. Лундин, А.В. Сахаров,
Е.Е. Заварин, М.А. Сеницын, Н.Н. Леденцов

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

(Получена 6 ноября 2007 г. Принята к печати 19 ноября 2007 г.)

Проведено исследование образцов, выращенных методом газовой эпитаксии из металлорганических соединений, которые содержат ультратонкие слои InGaN, излучающие в спектральном интервале от ультрафиолетового до желтого диапазонов. Определены энергия Урбаха, энергии локализации экситонов и активации носителей заряда, которые характеризуют излучательные и безызлучательные процессы в квантовых точках и барьерах исследуемых структур. Показано, что значения этих энергетических параметров линейно зависят от энергии фотона в диапазоне от 3.05 до 2.12 эВ. Установлено, что изменение интенсивности излучения в зависимости от температуры связано с увеличением числа термически активированных носителей, уходящих из квантовых ям в барьеры, а также с увеличением процессов рассеяния свободных экситонов на дефектах.

PACS: 78.67.De, 78.67.He, 78.55.Cr

1. Введение

Исследование оптических свойств квантово-размерных наногетероструктур имеет важное значение в современной полупроводниковой оптоэлектронике, так как гетероструктуры на основе нитридов широко используются для создания светоизлучающих приборов ультрафиолетового и видимого диапазонов. Характерной особенностью этих структур, содержащих ультратонкие слои InGaN, является наличие обогащенных индием областей, образующихся в результате фазового распада твердого раствора из-за сильного рассогласования постоянных решеток исходных материалов GaN и InN. Излучение, обусловленное наличием обогащенных индием областей, связано с рекомбинацией экситонов, локализованных в минимумах флуктуаций потенциала, образующих хвосты плотности состояний вблизи краев зон проводимости и валентной зоны [1].

Данная работа посвящена исследованию энергетических характеристик квантово-размерных гетероструктур на основе InGaN/GaN, определяющих излучательные и безызлучательные процессы в квантовых точках и барьерах. Такими характеристиками являются энергия Урбаха, энергия локализации экситонов и энергия активации носителей заряда. Значения этих величин были определены из анализа температурных зависимостей интегральных интенсивностей и формы линий спектров фотолюминесценции (ФЛ).

2. Исследуемые образцы и методика эксперимента

Образцы, содержащие ультратонкие слои InGaN, были выращены на подложках из сапфира и карбида кремния методом газовой эпитаксии из металлорганиче-

ских соединений на установках AIX2000HT и Epiquip VP-50 RP. Характеристики образцов А–М приведены в таблице. Образец А, выращенный с использованием субмонослойного режима роста [2], состоит из 5 слоев InGaN. Слои InGaN толщиной 3 нм разделены барьерами AlGaN толщиной 9 нм каждый. Температуры роста слоев InGaN и барьеров были выбраны 840 и 940°C соответственно. Для снижения напряжений между подложкой и слоями InGaN/AlGaN на подложке был осажден буферный слой GaN *n*-типа толщиной 3 мкм. Образцы В и С, имеющие структуру, аналогичную образцу А, были получены без использования режима субмонослойного роста, но при различной температуре. Температуры роста слоев InGaN в образцах В и С были 890 и 865°C соответственно, что позволило получить максимум ФЛ на той же длине волны, что и в образце А.

Образцы G и F представляют собой светодиодные структуры, выращенные на подложках сапфира и карбида кремния, причем параметры и условия роста областей *n*-GaN, *p*-GaN и буферных слоев были выбраны одинаковыми. Образец G имеет буферный слой толщиной 4 мкм и содержит в активной области сверхрешетку из 5 слоев InGaN толщиной 2 нм, разделенных барьерами GaN толщиной 8 нм. Активная область структуры помещена между слоями *n*-GaN:Si и *p*-GaN:Mg толщиной 180 нм. Температуры роста для 4 слоев InGaN и барьеров GaN были выбраны 825 и 925°C, а для пятого слоя и барьера 800 и 900°C соответственно. Образец F представляет собой светодиодную структуру, выращенную на подложке из карбида кремния и содержащую в активной области сверхрешетку из 5 слоев InGaN, разделенную барьерами GaN. Температуры роста для 4 слоев InGaN и барьеров GaN были выбраны 825 и 925°C. Для 5-го слоя InGaN и барьера GaN температуры роста составляли 830 и 930°C. Образец E представляет собой светодиод, выращенный на подложке сапфира, содержащий в активной области сверхрешетку из 5 слоев

[†] E-mail: S.Usov@mail.ioffe.ru

Структура и условия роста исследуемых образцов

Образец	Кол-во квантовых ям	Материал квантовых ям и барьеров	Особенности изготовления	Положение максимума фотолюминесценции при 300 К, эВ
A	5	InGaN/AlGaN	С субмонослойным режимом роста, на Al ₂ O ₃	3.13
B	5	—''—	Без субмонослойного режима роста, на Al ₂ O ₃	3.12
C	5	—''—	—''—	3.06
D	1	InGaN/GaN	Светодиод на Al ₂ O ₃	2.78
E	5	—''—	—''—	2.77
F	5	—''—	Светодиод на SiC	2.55
G	5	—''—	Светодиод на Al ₂ O ₃	2.6
H	5	—''—	Подложка Al ₂ O ₃	2.12
I	5	—''—	—''—	2.13
J	5	—''—	—''—	2.26
K	5	—''—	—''—	2.17
L	5	—''—	—''—	2.16
M	5	—''—	—''—	2.22

InGaN, разделенных барьерами GaN. Четыре слоя InGaN и барьеры GaN были выращены при температурах 825 и 925°C. Температуры роста для 5-го слоя InGaN и барьера GaN составляли 830 и 930°C. Образец D содержит в активной области один слой InGaN с барьерами GaN.

Образцы H, I, J, K, L и M, излучающие в желтом диапазоне от 2.12 до 2.26 эВ, представляют собой структуры, содержащие слои InGaN, разделенные барьерами GaN, выращенные на сапфировых подложках. Для областей InGaN в образцах J и M было использовано прерывание роста.

Для измерения спектров микрофотолюминесценции исследуемых образцов в интервале температур от 80 до 300 К использовался проточный криостат microCrio 102. Измерение ФЛ при возбуждении He–Cd-лазером с длиной волны 325 нм проводилось с использованием микроскопа ЛОМО ЛЮМАМ-И2 с объективом ×10 и диаметром апертуры 50 мкм и регистрировалось монохроматором и фотоэлектронным множителем Hamamatsu.

3. Энергия Урбаха

Энергия Урбаха (E_U) может быть определена из анализа формы линий спектра, что позволяет оценить среднюю величину энергии локализации экситонов в исследуемых структурах с тонкими слоями InGaN. Для образцов A–G, излучающих в диапазоне от 2.5 до 3.06 эВ, энергия Урбаха была определена нами ранее в работе [3], и полученные величины E_U находятся в хорошем согласии со значениями для аналогичных структур на основе InGaN [4].

Для определения энергии Урбаха использовалась низкоэнергетическая сторона спектра ФЛ (рис. 1), связанная с локализованными состояниями экситонов. Распределение состояний локализованных экситонов по

энергии описывается урбаховским хвостом плотности состояний [5–7]. Плотность состояний урбаховского хвоста для локализованных экситонов описывается экспоненциальной функцией вида:

$$\rho(E) \propto \exp(E/E_U), \quad (1)$$

где E_U — энергия Урбаха, определяющая характерную среднюю энергию локализации экситонов в модели хвостов плотности состояний [5,6].

В данной работе энергия Урбаха определена для структур на основе твердых растворов InGaN, излучающих в желтом диапазоне в интервале от 2.13 до 2.21 эВ (рис. 2). Как видно из рис. 2, энергия Урбаха изменяется от 47 до 122 мэВ при изменении положения максимума ФЛ от 3.05 до 2.21 эВ в образцах A, B, C, D, E, F, G, I и M. Таким образом, установлено, что средняя энергия локализации Урбаха практически линейно уве-

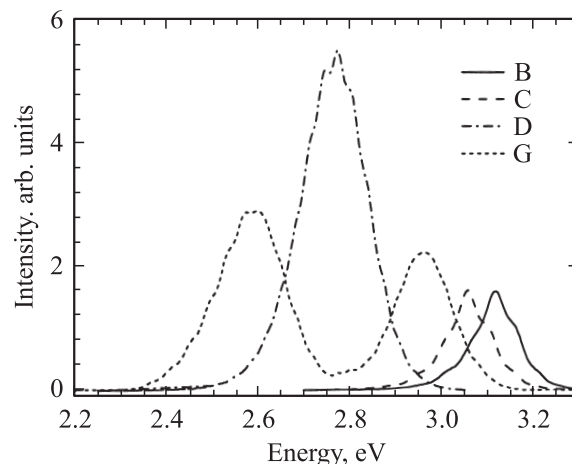


Рис. 1. Экспериментальные спектры фотолюминесценции для образцов B, C, D и G при температуре 300 К.

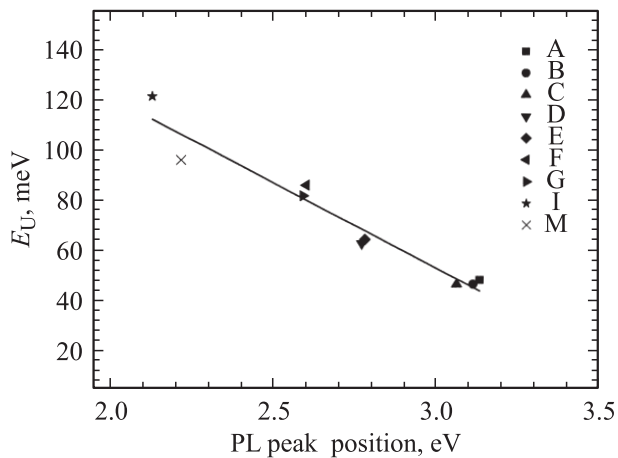


Рис. 2. Зависимость энергии Урбаха E_U от положения максимума фотолюминесценции при $T = 300$ К для образцов А, В, С, D, E, F, G, I и М.

личивается с ростом длины волны излучения во всем исследуемом спектральном диапазоне.

4. Энергия локализации экситонов

Энергия локализации экситонов (E_{loc}) для структур, содержащих объемные слои толщиной более 15 нм [8–10], а также для структур с квантовыми ямами AlGaN [11,12] определяется как отклонение экспериментальной температурной зависимости положений максимумов ФЛ при низких температурах (< 150 К) от зависимости ширины запрещенной зоны от температуры $E_g(T)$. Для расчетов ширины запрещенной зоны обычно используется формула Варшни, описывающая зависимость $E_g(T)$ [8–14].

Определение энергии локализации экситонов (E_{loc}) из экспериментальных температурных зависимостей положения максимума ФЛ проводилось в ряде работ для различных гетероструктур, а именно для объемных слоев AlGaN [8,15,16], структур с квантовыми ямами (КЯ) AlGaN [9,11,12], InGaN [10,11,13,17], GaInNAs [18] и для структур с массивами квантовых точек (КТ) GaN [19].

В работах [7,11] расчеты величин E_{loc} были выполнены для структур, содержащих толстые слои InGaN толщиной более 20 нм, таким же образом, что и в [8–12]. В работе [12] рассматривалась методика определения энергии локализации экситона для структур с квантовыми ямами AlGaN, в которой величины E_{loc} были рассчитаны как отклонение экспериментальной температурной зависимости положения максимума ФЛ от расчетной температурной зависимости энергии перехода носителей заряда (электронов, дырок и экситонов).

Для структур с тонкими слоями и обогащенными индием областями InGaN величины E_{loc} до настоящего времени не были определены из-за особенностей фазового распада твердого раствора в таких структурах.

В данной работе для расчетов энергии локализации экситонов в ультратонких слоях InGaN была использована методика, рассмотренная в [12]. Температурная зависимость энергии перехода носителей заряда (рис. 3) описывается нелинейной функцией, аналогичной по виду функции Варшни [12], однако параметры этой функции заметно отличаются от известных параметров объемного материала.

Исследования структур, содержащих ультратонкие слои InGaN, в широком температурном интервале, показали [11,12], что экспериментальные температурные зависимости положения максимума энергии ФЛ слоев InGaN имеют S-образный вид, связанный с эффектом локализации экситонов в хвостах плотности состояний.

Температурная зависимость положения максимума ФЛ при высоких температурах ($T > 150$ К) аналогична температурному изменению ширины запрещенной зоны, которая уменьшается с ростом температуры.

При температурах $T < 150$ К в подобных структурах на основе InGaN/GaN наблюдается S-образное поведение температурной зависимости положения максимума

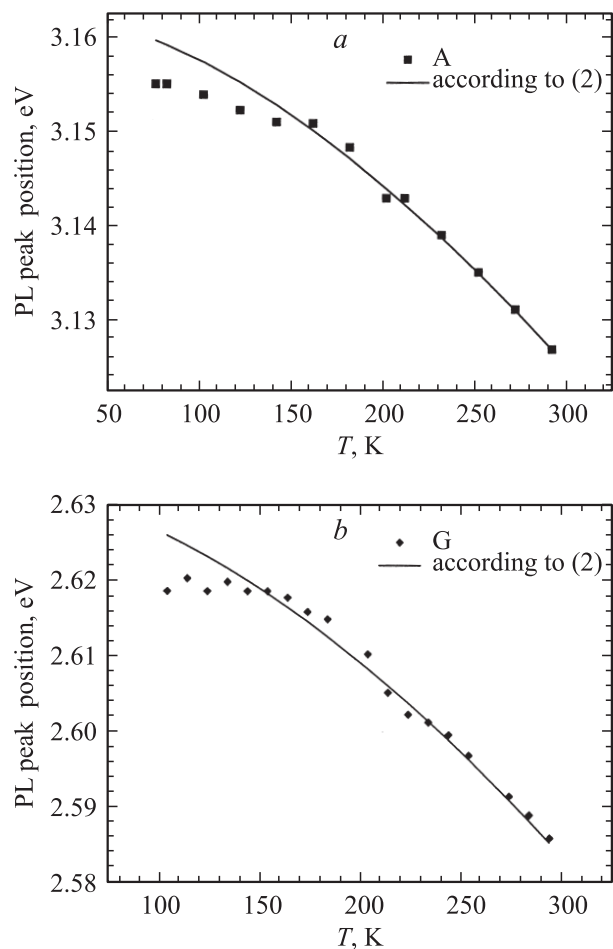


Рис. 3. Экспериментальные температурные зависимости положения максимумов фотолюминесценции для образцов А (а), G (b) и кривые (сплошные линии), рассчитанные в соответствии с выражением (2).

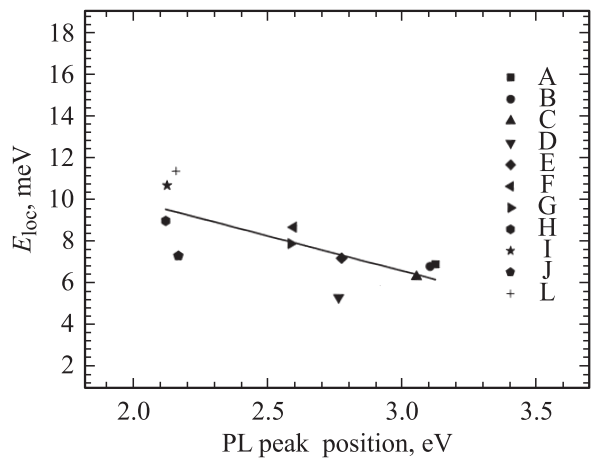


Рис. 4. Зависимость энергии локализации E_{loc} от положения максимума фотолюминесценции при $T = 300$ К для образцов А, В, С, D, E, F, G, H, I, J, L.

ФЛ [20], и происходит сдвиг максимума ФЛ в сторону больших энергий (синий сдвиг), а затем — в сторону меньших энергий (красный сдвиг).

Энергия локализации экситонов для исследуемых образцов была определена как отклонение при низких температурах экспериментальной температурной зависимости положения максимума ФЛ от расчетной зависимости энергии перехода носителей [12,13]. Для расчета температурной зависимости энергии перехода носителей заряд была использована функция вида:

$$E_g(T, x) = E_g(0, x) - \frac{\alpha(x)T^2}{\beta(x) + T}, \quad (2)$$

где параметры $E(0)$, α и β были определены в результате обработки экспериментальных температурных зависимостей положений максимумов ФЛ. Величины параметров $E(0)$, α и β отличаются от аналогичных параметров, характерных для экситонов в объемных материалах.

На рис. 4 представлены зависимости энергии локализации от положения максимумов ФЛ в исследуемых образцах. Показано, что значение энергии локализации экситонов практически линейно зависит от положения максимумов ФЛ и составляет около 6–15 мэВ для образцов, излучающих в спектральном диапазоне от ультрафиолетового до желтого интервала.

5. Энергия активации носителей

Помимо излучательных переходов, определяющих эффективность излучательных процессов ФЛ, важную роль играют процессы безызлучательной рекомбинации, связанные с флуктуациями состава в слоях InGaN и разного рода дефектами, главным образом дислокациями. Важной характеристикой безызлучательных процессов рекомбинации является энергия активации носителей,

которая определяется из сравнительного анализа графика Аррениуса и экспериментальной температурной зависимости интегральной интенсивности (I) спектров ФЛ методом наименьших квадратов [6].

Экспериментальные температурные зависимости интегральной интенсивности для исследуемых образцов не удается удовлетворительно описать, используя график Аррениуса с одной энергией активации. Поскольку экспериментальные температурные зависимости интегральной интенсивности ФЛ имеют два характерных участка при низких ($T < 150$ К) и высоких ($T > 150$ К) температурах, в данной работе для определения энергии активации использовалась следующая функция:

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + A \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) + B \exp\left(-\frac{E_B}{k_B T}\right)}, \quad (3)$$

где I_0 — интенсивность при $T = 0$ К, k_B — постоянная Больцмана, E_A — энергия активации для высокотемпературного участка, связанная с выбросом носителей из слоя квантовых точек в барьеры, E_B — энергия активации для низкотемпературного участка, которая характеризует процессы делокализации и диссоциации экситонов в слоях InGaN. Известно, что коэффициенты A и B пропорциональны отношению времен жизни излучательных и безызлучательных процессов в слоях InGaN [21].

Значения энергии активации для высокотемпературного участка E_A , определенные для исследуемых образцов, изменяются в диапазоне от 80 до 150 мэВ. На рис. 5 приведены значения энергии активации E_A в зависимости от положения максимумов ФЛ в широком интервале от 2.23 до 3.05 эВ. Показано, что значения энергии активации E_A по величине сопоставимы с энергетическим зазором между барьером и ямой для дырок ΔE_v , который по различным экспериментальным оценкам составляет ~ 140 мэВ [22,23]. Это означает, что при высоких темпе-

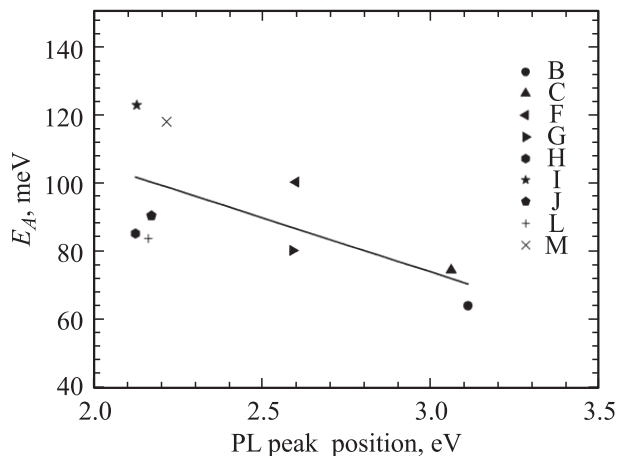


Рис. 5. Зависимость энергии активации E_A для высокотемпературного участка зависимости $I(T)$ от положения максимума фотолюминесценции при $T = 300$ К для образцов В, С, F, G, H, I, J, L, М.

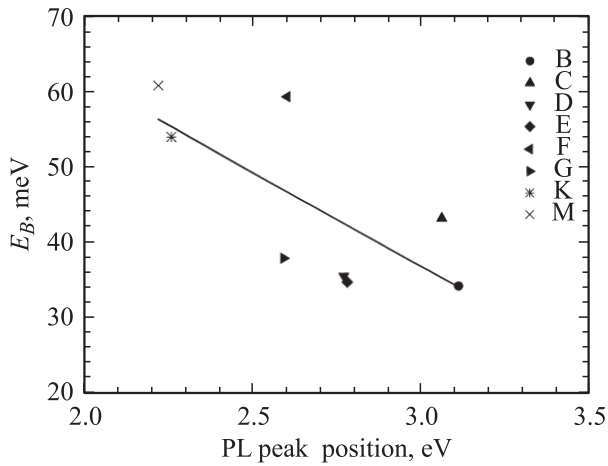


Рис. 6. Зависимость энергии активации E_B для низкотемпературного участка $I(T)$ от положения максимума фотолюминесценции при $T = 300$ К для образцов В, С, D, E, F, G, К, М.

ратурах (> 150 К) носители термически активируются и уходят из слоя квантовых точек в барьер, что уменьшает интенсивность ФЛ.

Для низкотемпературного участка энергия активации E_B (рис. 6) приблизительно в 2 раза меньше, чем E_A , и, по-видимому, не связана с возбуждением носителей через барьер. Величина E_B , изменяющаяся в интервале от 35 до 60 мэВ (рис. 6), сопоставима с суммой энергии локализации экситона (E_{loc}) и энергии связи свободного экситона (E_{ex}), т. е. характеризует процессы локализации и диссоциации экситонов в слоях InGaN [2,5].

Значение энергии связи свободного экситона в квантовой яме отличается от энергии связи экситона в объемном материале. Для ультратонких слоев InGaN энергия связи свободного экситона может быть описана полуэмпирической формулой [24]:

$$E_{ex} = \frac{\hbar^2}{2\mu(d_{QW}/2)^{2/3}a_{ex}^{4/3}}, \quad (4)$$

где

$$a_{ex} = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon_r\hbar^2}{\mu e^2}$$

— радиус экситона, d_{QW} — ширина слоя InGaN, ϵ_r — диэлектрическая проницаемость полупроводникового материала, ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, \hbar — постоянная Планка, μ — приведенная эффективная масса электрона и дырки, e — заряд электрона.

Энергия связи свободного экситона (4) для ультратонких слоев $In_xGa_{1-x}N$ ($x = 0.15$) при толщинах от 3 до 4 нм изменяется в интервале 32.2–26.6 мэВ. Анализ изображений поперечного сечения образцов, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии, показывает, что выбранная толщина слоя $In_xGa_{1-x}N$ соответствует поперечному размеру обогащенных индием областей [25].

Как было отмечено, энергия активации E_B (рис. 6) сравнима с суммой энергии локализации экситона (E_{loc}) и энергии связи свободного экситона (E_{ex}). При увеличении температуры от низких (77 К) до температуры делокализации [3] экситон может диссоциировать на свободную электронно-дырочную пару. В этом случае вероятность захвата носителей дефектами, а также процессы безызлучательной рекомбинации увеличиваются, так как экситон взаимодействует с заряженными безызлучательными центрами слабее, чем свободные носители. Таким образом, проведенные исследования показывают, что энергия активации E_B связана с процессами делокализации и диссоциации экситонов, что согласуется с данными работ [6,21].

6. Заключение

Проведено исследование образцов, содержащих ультратонкие слои InGaN, разделенные барьерами GaN, которые излучают в широком спектральном диапазоне от УФ до желтого интервала. Из анализа экспериментальных температурных зависимостей положений максимумов и интенсивностей фотолюминесценции в исследуемых структурах определены энергии Урбаха (E_U), локализации экситонов (E_{loc}) и энергии активации носителей заряда (E_A и E_B). Показано, что средняя энергия локализации Урбаха практически линейно увеличивается с ростом длины волны излучения во всем исследуемом спектральном диапазоне. Значение энергии локализации экситонов E_{loc} линейно зависит от положения максимумов фотолюминесценции и составляет около 6–15 мэВ для исследуемых образцов.

Установлено, что температурные зависимости интегральной интенсивности характеризуются двумя энергиями активации. Энергия активации E_A , значения которой находятся в интервале 80–150 мэВ в исследуемом спектральном диапазоне, связана с процессами транспорта носителей между слоями InGaN и барьерами. Значения энергии активации E_B , связанной с процессами локализации и диссоциации экситонов в слоях InGaN, составляют 35–60 мэВ.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 07-02-01246-а) и программой президиума РАН „Квантово-размерные наноструктуры“.

Список литературы

- [1] J. Christen, D. Bimberg. Phys. Rev. B, **42** (11), 7213 (1990).
- [2] D.S. Sizov, V.S. Sizov, G.E. Onushkin, V.V. Lundin, E.E. Zavarin, A.F. Tsatsul'nikov, N.N. Ledentsov. Proc. 13th Int. Symp. „Nanostructures: Physics and Technology“ (St. Petersburg, June 20–25, 2005) p. 294.
- [3] С.О. Усов, А.Ф. Цацуньников, В.В. Лундин, А.В. Сахаров, Е.Е. Заварин, Н.Н. Леденцов. ФТП, **42**, 187 (2008).

- [4] R.W. Martin, P.G. Middleton, K.P. O'Donnell, W. Van der Stricht. Appl. Phys. Lett., **74**, 263 (1999).
- [5] R.J. Potter, N. Balkan. J. Phys.: Condens. Mater, **16**, S3387 (2004).
- [6] H.P.D. Schenk, M. Leroux, P. Mierry. J. Appl. Phys., **88** (3), 1525 (2000).
- [7] M. Oueslati, M. Zouaghi, M.E. Pistol, L. Samuelson, H.G. Grimmeiss, M. Balkanski. Phys. Rev. B, **32** (12), 8220 (1985).
- [8] N. Nepal, J. Li, M.L. Nakarmi, J.Y. Lin, H.X. Jiang. Appl. Phys. Lett., **88**, 062 103 (2006).
- [9] N. Grandjean, J. Massies, I. Grzegory, S. Porowski. Semicond. Sci. Technol., **16**, 358 (2001).
- [10] K. Kazlauskas, G. Tamulaitis, P. Pobodinskas, A. Žukauskas, M. Springis, Chi-Feng Huang, Yung-Chen Cheng, C.C. Yang. Phys. Rev. B, **71**, 085 306 (2005).
- [11] N. Grandjean, B. Damilano, J. Massies. J. Phys.: Condens. Mater, **13**, 6945 (2001).
- [12] M. Esmacili, H. Haratizadeh, B. Monemar, P.P. Paskov, P.O. Holtz, P. Bergman, M. Iwaya, S. Kamiyama, H. Amano, I. Akasaki. Nanotechnology, **18**, 025 401 (2007).
- [13] S. Nagahara, M. Arita, Y. Arakawa. Appl. Phys. Lett., **88**, 083 101 (2006).
- [14] Q. Li, S.J. Xu, W.C. Cheng, M.H. Xie, S.Y. Tong, C.M. Che, H. Yang. Appl. Phys. Lett., **79**, 1810 (2001).
- [15] A. Bell, S. Srinivasan, C. Plumlee, H. Omiya, F.A. Ponce, J. Christen, S. Tanaka, A. Fujioka, Y. Nakagawa. J. Appl. Phys., **95**, 4670 (2004).
- [16] Yong-Hoon Cho, G.H. Gainer, J.B. Lam, J.J. Song, W. Yang, W. Jhe. Phys. Rev. B, **61**, 7203 (2000).
- [17] Aneeshkumar Balakrishnan Nair. *Independent control of valence- and conduction-band states in composite quantum wells* (Eindhoven, 2004) p. 162.
- [18] O. Rubel, M. Galluppi, S.D. Baranovskii, K. Volz, L. Geelhaar, H. Riechert, P. Thomas, W. Stolz. J. Appl. Phys., **98**, 063 518 (2006).
- [19] W.C. Ke, C.P. Fu, C.C. Huang, C.S. Ku, L. Lee, C.Y. Chen, W.C. Tsai, W.K. Chen, M.C. Lee, W.C. Chou, W.J. Lin, Y.C. Cheng. Nanotechnology, **17**, 2609 (2006).
- [20] Q. Li, S.J. Xu, M.H. Xie, S.Y. Tong. cond-mat/0411128, v1 (2004).
- [21] M. Hugues, B. Damilano, J.-Y. Duboz, J. Massies. Phys. Rev. B, **75**, 115 337 (2007).
- [22] G. Martin, A. Botchkarev, A. Rockett, H. Morkoc. Appl. Phys. Lett., **68**, 2541 (1996).
- [23] S.F. Chichibu, A.C. Abare, M.S. Minsky, S. Keller, S.B. Fleischer, J.E. Bowers, E. Hu, U.K. Mishra, L.A. Coldren, S.P. DenBaars, T. Sota. Appl. Phys. Lett., **73**, 2006 (1998).
- [24] L. Hrivnak. J. Appl. Phys., **72**, 3218 (1992).
- [25] S.O. Usov, A.F. Tsatsulnikov, V.V. Lundin, A.V. Sakharov, E.E. Zavarin, D.S. Sizov, Yu.G. Musikhin, N.A. Bert, E.M. Arakcheeva, N.N. Ledentsov. Semicond. Sci. Technol., **22**, 528 (2007).

Редактор Т.А. Полянская

Energy characteristics of excitons in structures based on InGaN solid solutions

S.O. Usov, A.F. Tsatsul'nikov, V.V. Lundin, A.V. Sakharov, E.E. Zavarin, M.A. Sinitin, N.N. Ledentsov

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

Abstract The samples, which contain the ultra-thin InGaN insertions and emit in the wide spectral range from ultra-violet to yellow spectral region, have been investigated. These samples were grown by metal-organic chemical vapor deposition method and differ in structure and growth conditions. The Urbah energy, exciton localization energy and charge carriers activation energy have been obtained in order to characterize the radiative and non-radiative processes in quantum dots and barriers. Such energy parameters were shown to be linearly depended on emitting photon energy varying in the range from 3.05 to 2.12 eV for the investigated samples. It was shown, that temperature variation of the emission intensity relates with thermal activation of charge carriers from quantum dots to barriers, and free exciton scattering on defects.