

GaN_xAs_{1-x}/GaAs 单量子阱发光性质 及带阶研究*

罗向东 徐仲英

(中国科学院半导体研究所, 超晶格与微结构国家重点实验室, 北京, 100083)

潘钟 李联合 林耀望

(中国科学院半导体研究所, 集成光电子国家重点实验室, 北京, 100083)

葛维琨

(香港科技大学物理系, 香港特别行政区, 九龙)

摘要 用光荧光谱(PL)研究了 GaN_xAs_{1-x}/GaAs 单量子阱(SQW)的光跃迁性质和带阶。通过研究积分荧光强度与激发强度的关系及光谱峰值位置与温度的关系,发现 GaN_xAs_{1-x}/GaAs 单量子阱中的发光是本征带-带跃迁,并且低温发光是局域激子发光。通过自洽计算发现它的导带带阶(ΔE_c)与氮含量的关系不是纯粹的线性关系,其平均变化速率(0.110eV/N%)比文献中报道的要慢得多(0.156~0.175eV/N%),此外发现 Q_c ($=\Delta E_c/\Delta E_g$) 随氮含量的变化很小,可以用 $Q_c \approx x^{0.25}$ 来表示,还研究了 GaN_xAs_{1-x}/GaAs 单量子阱中氮含量的变化对能带弯曲参数(b)的影响。

关键词 GaNAs, 带阶, 光荧光。

OPTICAL PROPERTIES AND BAND LINEUP IN GaN_xAs_{1-x}/GaAs SINGLE QUANTUM WELLS*

LUO Xiang-Dong XU Zhong-Ying

(National Laboratory for Superlattices & Microstructures, Institute of Semiconductors,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

PAN Zhong LI Lian-He LIN Yao-Wang

(State Key Laboratory on Integrated Opto-electronics, Institute of Semiconductors,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

GE Wei-Kun

(Department of Physics, Hong Kong University of Science & Technology, Kowloon, Hong Kong, China)

Abstract The optical properties and the band lineup in GaNAs/GaAs single quantum wells (SQWs) grown by molecular beam epitaxy (MBE) using photoluminescence (PL) technique were investigated. It was found that the low-temperature PL is dominated by the intrinsic localized exciton emission. By fitting the experimental data with a simple calculation, band offset of the GaN_{0.015}As_{0.985}/GaAs heterostructure was estimated. Moreover, ΔE_c , the discontinuity of the conduction band was found to be a nonlinear function of the nitrogen composition (x) and the average variation of ΔE_c is about 0.110eV per % N, such smaller than that reported on the literature (0.156~0.175 eV/N%). In addition, Q_c has little change when N composition increases, with an experimental relation of $Q_c \approx x^{0.25}$. The band bowing coefficient (b) was also studied in this paper. The measured band bowing coefficient shows a strong function of x , giving an experimental support to the theoretic calculation of Wei Su-Huai and Zunger Alex (1996).

Key words GaNAs, band offset, PL.

* 国家自然科学基金(编号 19974045)资助项目
稿件收到日期 2000-08-14, 修改稿收到日期 2000-11-13

* The project supported by the National Natural Science Foundation
of China (No. 19974045)
Received 2000-08-14, revised 2000-11-13

引言

在半导体异质结的应用中,能带带阶(包括导带带阶 ΔE_c 和价带带阶 ΔE_v)是十分重要的参数. 导带带阶的大小反映的是势阱深浅,深势阱能够有效地限制势阱中的电子,即便在很高温度下也能使电子很好地被限制在阱中,从而达到很好的电子限制效应,这对于光电子器件的应用是十分有利的. 目前,广泛用于光纤通讯的 InP 基长波长器件(1.3~1.5 μm),由于其导带势阱很浅而致使器件的温度特性较差. 近几年来迅速发展起来的 Ga(In)NAs/GaAs 材料,由于其独特的能带结构特性,已成为引人注目的新一代长波长光电材料. 研究表明 Ga(In)NAs/GaAs 有异常的能带弯曲参数 b (也称碗型参数),并有很好的电子限制效应和较高的特征温度^[1-3]. 目前, GaInNAs 激光器已经研制成功,功率能达到数瓦^[4,5]. 虽然如此,对 Ga(In)NAs 发光特性、带阶及碗型参数等物理问题的研究仍然远远不够深入. M. Kondow 最早报道 GaN_xAs_{1-x}($x < 1.5\%$)体材料的带宽变化为 156meV/N%^[6]. 最近 T. Kitatani 等用 XPS(X 射线光电子谱)研究了 GaN_xAs_{1-x}/GaAs 异质结的带阶^[7]. 他们估计价带带阶 ΔE_v 的变化约为一(19 \pm 53)meV/N%,并认为 GaN_xAs_{1-x}/GaAs 是 II 类量子阱. 我们曾经用光荧光光谱和时间分辨光谱确认,在较强激发(20~30W/cm²)下, GaN_xAs_{1-x}/GaAs 单量子阱($x = 1.5\%$)是 I 类排列,但光跃迁是直接跃迁^[8],并在吸收光谱测量中得到证实^[9]. 本文主要用光荧光光谱(PL)研究了带阶及能带弯曲参数,并揭示了低温下发光的局域化特性.

1 实验

我们实验所用的 GaN_xAs_{1-x}/GaAs 单量子阱(SQW)样品是用分子束外延技术生长的. 在 GaAs(100)衬底上先长一层 500nm 厚的 GaAs 缓冲层,接着生长 GaNAs 作为阱层,阱宽可根据需要加以调节,生长温度约 500 $^{\circ}\text{C}$. 最后在阱上覆盖一层约 100nm 的 GaAs. 氮含量及 GaNAs 层厚则通过 X 射线测定^[10]. 光荧光测量则用 632.8nm 的 He-Ne 激光激发. 本文测量了不同激发强度和不同温度下的光荧光光谱.

2 结果与讨论

图 1 是 4 个不同阱宽的 GaN_{0.015}As_{0.985}/GaAs

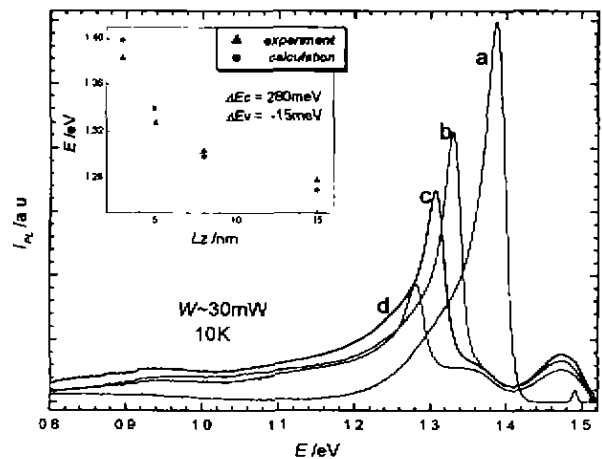


图 1 不同阱宽的 GaN_{0.015}As_{0.985}/GaAs 单量子阱低温荧光光谱(图中曲线 a: $L_z = 3\text{nm}$; 曲线 b: $L_z = 5\text{nm}$; 曲线 c: $L_z = 8\text{nm}$; 曲线 d: $L_z = 15\text{nm}$, 激发功率都是 30mW), 插图是荧光峰位与阱宽的变化关系

Fig. 1 The LT-PL spectra of GaN_{0.015}As_{0.985}/GaAs SQWs with different well width; a: $L_z = 3\text{nm}$; b: $L_z = 5\text{nm}$; c: $L_z = 8\text{nm}$; d: $L_z = 15\text{nm}$, the excitation intensity is about 30mW, the inset shows the experimental and calculated PL peak position vs well width with the calculated results

单量子阱低温光荧光光谱,阱宽分别为 3、5、8 和 15nm,从光谱上看,它有 3 个十分明显的特征. 首先,阱越宽光谱峰值能量越低,这是量子限制效应的直接结果;其次,荧光峰的半高宽随阱宽增加而增加,从 40meV 到 65meV,这一结果与常见 GaAs/AlGaAs 量子阱完全不同,表明线宽的变化不是由界面起伏造成的;第三是光谱有明显的非对称线型,高能端半宽窄且符合高斯线型,而低能端有明显的带尾态. 后两个特征我们相信是激子局域化的结果. 这是由于 N 的加入及生长条件的限制使 GaNAs 层成分不均而引起势阱起伏,从而产生激子局域化,致使有大量的束缚态存在^[11],从而有如图 1 所示的光谱.

我们进一步测量了发光的温度关系和激发强度关系,并确证其在低温发光是束缚激子发光. 图 2(a)是 3nm 阱宽样品的积分光荧光强度与激发强度的关系(10K). 在求积分强度时我们根据高能端进行高斯拟合,以消除带尾态的影响. 显然,用斜率为 1 的直线去拟合图 2(a)是恰当的. 这个结果说明测得的光荧光是本征激子发光. 图 2(b)是同一样品在不同温度下的光荧光峰值位置与温度的关系. 为了便于比较, GaNAs 体材料带边的温度的关系也示于图 2(b)中(实线). 由图 2 可以得到几个重要的信

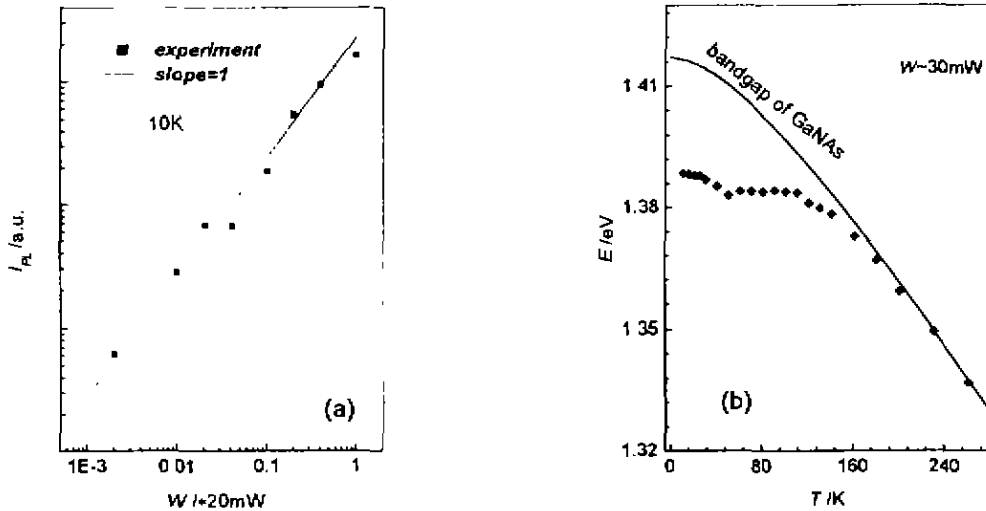


图 2 (a) 3nm 阱宽的 GaN_{0.015}As_{0.985}/GaAs 单量子阱在不同激发强度下的荧光积分强度 (10K), (b) 3nm 阱宽的 GaN_{0.015}As_{0.985}/GaAs 荧光峰位与温度的依赖关系 (图中实线是 GaN_xAs_{1-x} ($x=1.5\%$) 体材料的禁带宽度的温度依赖关系, 能量位置作了平移)

Fig. 2 (a) Dependence of the PL integrated intensity of GaN_{0.015}As_{0.985}/GaAs SQWs on the excitation intensity at 10K for 3nm well width, (b) the PL peak energy of GaN_{0.015}As_{0.985}/GaAs for 3nm well width as a function of temperature (the solid line is the variation of the bandgap of GaN_xAs_{1-x} ($x=1.5\%$) bulk with temperature (energy shifted))

息: 在 150K 以上温度, 该单量子阱发光峰位与温度的关系与 GaNAs 体材料的变化关系十分符合。但是在低温下它们相差大约 25meV, 这个能量差通常可以看成激子局域化的能量。在 GaNAs/GaAs 量子阱中, 由于组分不均匀形成起伏势, 在低温时激子容易被束缚在起伏势的较低处形成束缚激子, 随着温度的升高, 束缚激子被激活, 部分束缚激子转变为自由激子而慢慢退出局域化, 到 150K 时光荧光中束缚激子的贡献已变得很小, 这一分析是目前大多数人认同的^[11]。我们还注意到发光峰值能量随温度的变化呈现“S”形状, 进一步分析表明, 这是由于带尾态的作用造成的, 将另文详细研究。

我们用有效质量近似方法计算了 GaN_xAs_{1-x}/GaAs 量子阱的激子发光能级。计算中采用 II 类能带排列, 并考虑了应力效应, 电子有效质量用内插法得到。计算所涉及的参数取自参考文献 [12]。GaN_xAs_{1-x} ($x=1.5\%$) 在 10K 下的禁带宽度取为 1.24eV^[6], 结果与实验符合得较好 (见图 1 插图), $\Delta E_c=280\text{meV}$, $\Delta E_v=15\text{meV}$ 。这一结果表明用 II 类能带排列来描述我们研究的 GaN_xAs_{1-x}/GaAs 量子阱是比较合理的。

根据 Van de Wall's 定律, 由于带阶与界面原子键长密切相关, 因此带阶依赖于构成异质结的材料应力状况。也就是说, 在 GaN_xAs_{1-x}/GaAs 中,

带阶应当是氮含量 (x) 的函数。过去对 GaN_xAs_{1-x} 的研究工作粗略的认为带阶 (ΔE_c) 与 x 为线性关系。我们用光荧光谱的方法研究了另一组生长条件相同, 氮含量不同的 GaN_xAs_{1-x}/GaAs 单量子阱结构, 并用前述方法对荧光峰值位置作自洽计算, 结果如图 4 所示。可以看出计算结果与实验拟合得很好, 并由此得到导带带阶 ΔE_c 和能带带阶 $Q_c = \Delta E_c / \Delta E_g$ 与氮含量 x 的关系 (参见图 4)。 Q_c 可以通过近似的公式表示为 $Q_c \approx x^a$ 。式中 $a=0.25$, x 是氮含量。从图 4 可看到, Q_c 随 x 的变化很小, 而 ΔE_c 随 x 的变化很大。从理论上讲, N 的原子能级比 As 的能级要高得多, Ga 和 N 的成键态远低于 GaAs 的价带带边, 而其反键态与 GaAs 的导带形成共振态。而 GaAs 价带带边能级处于 Ga 和 N 的成键态和反键态之间, 这样 N 态对 GaAs 导带影响要比其对 GaAs 价带的影响小得多。因此氮的含量变化对导带的影响相对就要大得多^[13]。所以 ΔE_c 随氮含量的变化要比 Q_c 和 ΔE_g 剧烈得多。

从图 4 还可以看出, ΔE_c 与氮含量的变化关系不是严格的线性关系。这可以作如下理解: 假设氮原子一个接着一个的掺进 GaAs 中, 开始, 由于氮原子的电负性很大, 在 N 的作用下能带带隙迅速收缩。随着 N 的加入, N 的含量越来越大 (这时可以认为是 GaN_xAs_{1-x} 合金), 这时新加入的 N 所引起的

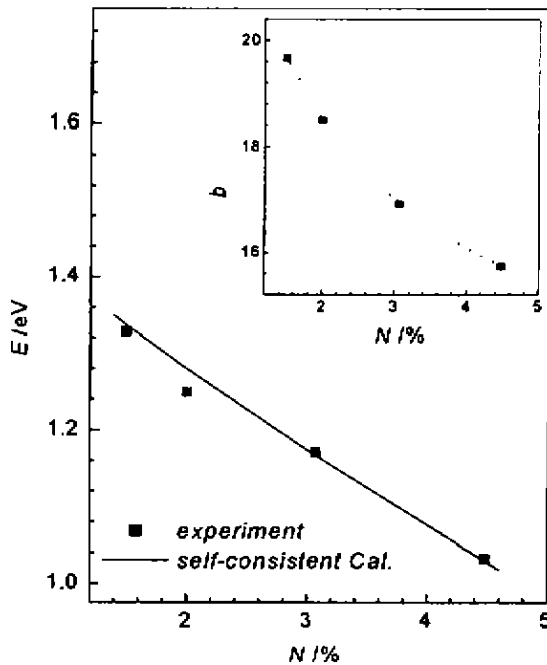


图3 GaN_xAs_{1-x}/GaAs 的荧光峰位与氮含量的变化关系,插图是能带弯曲参数 *b* 与氮含量的关系

Fig. 3 The PL peak energy of GaN_xAs_{1-x}/GaAs as a function of nitrogen composition, the inset shows the band-bowing coefficient (*b*) as a function of nitrogen composition

体积形变、电荷交换和结构弛豫相对于最开始时加入的 N 来说要小得多。也就是说后加入的 N 所引起 GaN_xAs_{1-x} 的带隙变化要远小于开始加入的 N 对 GaAs 带隙的影响。由此导致 ΔE_c 与 *x* 的非线性关系。如果取 ΔE_c 的平均变化率,它的斜率约为 0.110eV/N%,即每改变百分之一的氮含量, ΔE_c 变化 110meV (0.015 < N% < 0.045),这个结果要比文献报道的 (0.156~0.175eV/N%) 小得多^[6,7]。

通常三元化合物 AB₂C_{1-x} 的带隙与 *x* 的关系可以写成

$$E_{AB_2C_{1-x}} = xE_{AB} + (1-x)E_{AC} - bx(1-x). \quad (1)$$

其中参数 *b* 称为能带弯曲参数^[4]。在 GaAlAs、GaAsP、GaInAs 等化合物中,这个参数很小 (< 1eV),并且与 *x* 的关系不大,而在 GaNAs 中这个参数很大,其原因归结为 N 在 GaAs 中的共振能级与 GaAs 导带的相互作用造成的^[4]。在上述计算中我们很容易由式(1)求得不同的 *x* 所对应的能带弯曲参数,其结果如图 3 插图所示。可以看出:*b* 随 *x* 的增加而减小,*x* 从 0.015 到 0.045 变化时,*b* 由 19.7 变化到 15.7,这一结论支持了 Wei 等人的理论计算

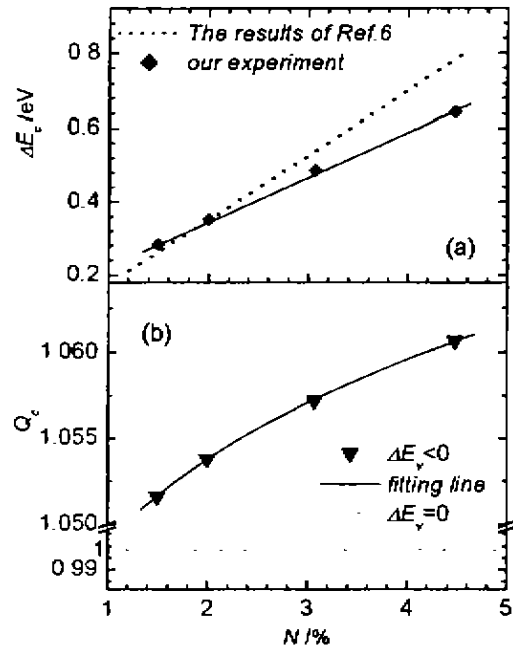


图4 (a) GaN_xAs_{1-x}/GaAs 导带带阶 ΔE_c 与氮含量的关系, (b) GaN_xAs_{1-x}/GaAs 能带带阶 Q_c 与氮含量的关系

Fig. 4 (a) The ΔE_c of GaN_xAs_{1-x}/GaAs vs different nitrogen composition. (b) the band lineup Q_c of GaN_xAs_{1-x}/GaAs vs different nitrogen composition

结果^[2]。Wei 等人认为在 GaNAs 存在两个性质不同的能级:一个是类带态,由它产生的弯曲参数较小并且随氮含量变化基本不变;另一个是类杂质态,由它产生的弯曲参数很大且随氮含量而变化剧烈,两者加起来的的结果是弯曲参数随氮含量的增加而减少。我们的结果与 Wei 等的计算结果无论变化趋势和大小都是一致的。

3 结论

本文用光荧光谱技术研究了 GaN_xAs_{1-x}/GaAs SQW 的光跃迁性质及带阶。对积分荧光强度与激发强度的关系以及光谱峰值位置与温度关系的研究表明 GaN_xAs_{1-x}/GaAs 量子阱中的发光是本征带一带跃迁,并且在低温下量子阱发光具有明显的局域化特性。通过自洽计算发现它的导带带阶 (ΔE_c) 与氮的含量的关系不是简单的线性关系,而且其平均变化速率 (0.110eV/N%) 比文献^[6,7]报道的要慢得多 (0.156~0.175eV/N%)。此外, Q_c 随 *x* 变化很小,可以用简单公式 $Q_c \approx x^{0.25}$ 来表示。文章最后还研究了 GaN_xAs_{1-x}/GaAs 量子阱中氮含量的变化对能带弯曲参数 *b* 的影响,这些结果对 GaNAs 在器件的应用具有相当重要的意义。

REFERENCES

- [1] Sakai S, Uera Y, Terauchi Y. Band gap and band lineup of II-V alloys semiconductors incorporating nitrogen and boron. *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1*, 1993, **V32**:4413—4417
- [2] Wei Su-Huai, Zunger Alex. Giant and composition-dependent optical bowing coefficient in GaAsN alloys. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **V76**: 664—667
- [3] Shan W, Walukiewicz W, Ager J W, *et al.* Band Anticrossing in GaInNAs Alloys. *Phys. Rev. Lett.*, 1999, **V82**:1221—1224
- [4] Kondow M, Kitatani T, Nakahra K, *et al.* A 1.3 μm GaInNAs laser diode with a lifetime of over 1000 hours. *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2*, 1999, **V38**: L1355—L1356
- [5] Yu Egorov A, Bernklau D, *et al.* High power CW operation of InGaNAs lasers at 1.3 μm. *Electronics Lett.*, 1999, **V35**:1643—1644
- [6] Kondow M, Uomi K, Hosomi K, *et al.* Gas-source molecular epitaxy of GaN_xAs_{1-x} using a N radical as the N source. *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2*, 1994, **V33**: L1056—L1058
- [7] Kitatani T, Kondow M, Kikawa T, *et al.* Analysis of band offset in GaNAs/GaAs by X-ray photoelectron spectroscopy. *Jpn. J. Appl. Phys., part 1*, 1999, **V38**: 5003—5006
- [8] Luo X D, Xu Z Y, Sun B Q, *et al.* Optical transitions in GaNAs/GaAs quantum well, presented on the International Workshop on Nitride Semiconductors (IWN2000) September 24~27, 2000, Japan
- [9] Sun B Q, Jiang D S, Luo X D, *et al.* Interband luminescence and absorption of GaNAs/GaAs single quantum well structures. *App. Phys. Lett.*, 2000, **76**(2): 2862—2864
- [10] Li L H, Pan Z, Zhang W, *et al.* Effects of rapid annealing on the optical properties of GaN_xAs_{1-x}/GaAs single quantum well structure grown by molecular beam epitaxy. *J. Appl. Phys.*, 2000, **V87**:245—248
- [11] Buyanova I A, Chen W M, Pozina G, *et al.* Mechanism for low-temperature photoluminescence in GaNAs/GaAs structures grown by molecular-beam epitaxy. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **V75**: 501—503
- [12] Madelung O. *Semiconductors—Basic Data*. Berlin: Springer, 1996, 2nd revised edition; Landolt-Bernstein Series Vol. 17; *Semiconductors*, ed. by O. Madelung, M. Schulz, H. Weiss. New York: Springer-Verlag 1982:214
- [13] Zhang Y, Mascarenhas A, Xin H P, *et al.* Valence-band splitting and shear deformation potential of dilute GaAs_{1-x}N_x alloys. *Phys. Rev. B*, 2000, **V61**:4433—4436
- [14] Bellaiche L, Wei S H, Zunger Alex. Localization and percolation in semiconductor alloys; GaAsN vs GaAsP. *Phys. Rev. B*, 1996, **V54**:17568—17572