

Спектроскопия вюрцитных полупроводников с высоким пространственным и временным разрешением

Т. В. Шубина

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург, Россия

Семейство современных вюрцитных материалов, включающее в себя A^3 -нитриды (GaN , AlN , InN и их соединения) и A^2B^6 -оксиды (ZnO), относится в настоящее время к классу наиболее востребованных и перспективных полупроводников. Различные оптоэлектронные и высокочастотные приборы с уникальными свойствами или уже реализованы, или разрабатываются на их основе [1]. Эти материалы (кроме InN) отличаются большой шириной запрещенной зоны и доминированием экситонных особенностей в оптических спектрах вплоть до комнатной температуры. Они могут иметь как кубическую, так и вюрцитную (гексагональную) структуру, причем наиболее часто реализуется последняя, т.е. в них имеется выделенное направление полярной оси c , или «полярность». Правила отбора для оптических переходов в вюрцитных структурах резко различны для выделенных кристаллографических направлений [2]. Кроме того, гексагональные полупроводники характеризуются спонтанной и пьезоэлектрической поляризацией и тяготеют к колончатому росту. Изучение свойств таких структур представляет хорошие возможности для демонстрации потенциала современных методик исследования. Среди них спектроскопия фотолюминесценции (ФЛ) с высоким пространственным разрешением (микро-ФЛ) и микрокатодолюминесценция (микро-КЛ), которая может сопровождаться одновременной визуализацией распределения светящихся областей или измерением их химического состава. Изменение ФЛ во времени может быть зарегистрировано с пикосекундной точностью, что позволяет «заглянуть внутрь» процесса релаксации и рекомбинации носителей.

Экситон-поляритоны в совершенных слоях. Экситонные свойства вюрцитных кристаллов активно исследовались, начиная с 70-х годов прошлого столетия, вслед за пионерскими работами Томаса и Хопфилда [3, 4]. В GaN , прямозонном полярном полупроводнике, энергия связи экситонов достаточно велика (~ 25 meV), также как и продольно-поперечное расщепление (1–2 мэВ), являющееся мерой свето-экситонного взаимодействия, приводящего к формированию поляритонов. Исследование экситонных особенностей в GaN нача-

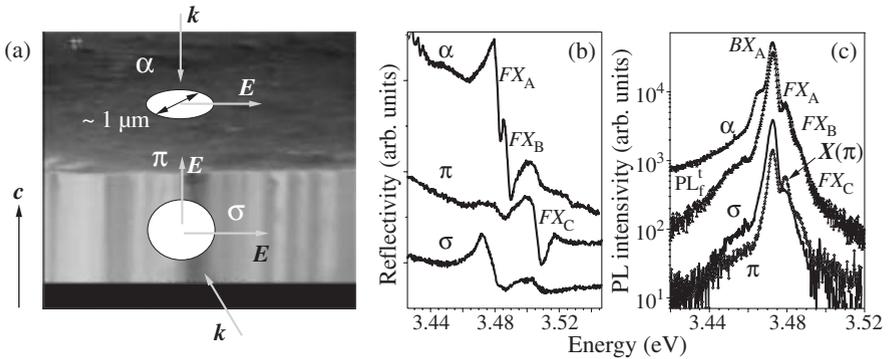


Рис. 1. Схема измерений слоя GaN в трех линейных поляризациях: α , σ и π , определяемых взаимным расположением векторов падающего света \mathbf{k} и электрического поля \mathbf{E} (a); спектры микро-отражения (b) и микро-фотолюминесценции (c), снятые в различных поляризациях [6]. Пик, имеющий отношение к смешанной моде, обозначен как $X(\pi)$.

лось с уникальной работой Дингла [5], установившей принятую ныне структуру валентных зон. (Это непосредственно связано с существованием так называемых А, В и С экситонов.) В ней впервые были применены измерения отражения в трех возможных поляризационных конфигурациях — одна с поверхности и две со скола (см. рис. 1a), позволившие экспериментально проверить правила отбора для оптических переходов. Отметим, что применение техники измерения обычного отражения для исследования эпитаксиальных слоев представляется проблематичным — их толщина, как правило, не превышает нескольких микрон. Измерения Дингла на эпитаксиальных слоях были повторены нами 30 лет спустя, но уже посредством спектроскопии с высоким пространственным разрешением [6]. В ходе этих исследований были определены величины обменного расщепления Γ_1 и Γ_5 экситонов для верхних валентных зон, не превышающие 1 мэВ, и выявлена неэквивалентность экситонных переходов в районе сколов и внутренних областях.

Поляритоны в GaN наблюдаются обычно в совершенных толстых слоях, получаемых при гомоэпитаксиальном росте [7]. Однако экспериментальные свидетельства их существования далеко не бесспорны. К примеру, двухпиковая фотолюминесценция, наблюдаемая в окрестностях нижнего экситонного резонанса, может быть объяснена как продольно-поперечным расщеплением, так и совпадением по энергии А экситона и связанного на доноре В экситона. Обнаружение и исследование чисто поляритонного эффекта в GaN — форми-

рование смешанных поляритонных мод — оказалось возможным только при применении все той же микро-спектроскопии. Эффект проявляется в появлении компоненты фотолюминесценции, сильно поляризованной вдоль главной оси c при векторе возбуждающего света $\mathbf{k} \perp c$. Это имеет место в окрестности A экситона вопреки правилам отбора для экситонов в вюрцитных кристаллах. Причина замешивания поляритонных мод в GaN заключается в особенностях структуры поляритонных ветвей, формирующихся из экситонов, принадлежащих к трем валентным, энергетически близко расположенным, в 30–40 мэВ интервале, зонам.

Аналогичный эффект формирования смешанных поляритонных мод был обнаружен в высококачественных слоях ZnO [8]. Смешанные моды были зарегистрированы в геометрии необыкновенного луча, чему способствовало применения микрообъектива с большой апертурой, собирающего излучение, выходящее с торца под различными углами относительно главной оси c . Повышение температуры в диапазоне между 50 и 130 К стимулировало поляритонное излучение посредством увеличения заселенности как A так и B экситон-поляритонных ветвей, что, в свою очередь, способствовало усиленному рассеянию поляритонов в смешанную моду. Следует отметить, что вопрос о порядке следования экситонов в ZnO до сих пор дискутируется, и что наши данные по экситон-поляритонным особенностям хорошо описываются в модели с отрицательной константой спин-орбитального расщепления [3, 4].

Встроенные электрические поля в несовершенных вюрцитных структурах. В результате спонтанной и пьезоэлектрической поляризации, в квантовых ямах (КЯ) на основе GaN появляются сильные встроенные электрические поля, приводящие к эффекту Штарка. При этом интенсивность ФЛ резко падает, и ее максимум сдвигается в длинноволновую область. Большинство исследований рассматривает, как правило, поляриационные поля как однородные, тогда как характерной особенностью нитридных структур является формирование инверсных доменов — областей с противоположным по отношению к окружающей матрице направлением полярной оси. В результате поля и, следовательно, энергии экситонных переходов флуктуируют на нанометрическом масштабе вдоль структур. Это приводит к расщеплению полосы излучения и снижению общего уровня электрических полей в квантовых ямах. Измерение фотолюминесценция с временным разрешением в таких структурах позволило проследить процесс перераспределения носителей между областями различной полярности, сопровождаемый экранировкой встроенных электрических полей. Также продемонстрировано общее снижение величины полей по сравнению с совершенными КЯ [9].

Узкие линии экситонной фотолуминесценции. В принципе, микро-ФЛ дает уникальную возможность регистрации одиночного оптического перехода, связанного с дискретным экситонным уровнем — «single-exciton spectroscopy» [10]. Развитие технологии квантоворазмерных вюрцитных структур, казалось бы, создает базу для экспериментального исследования экситонов и экситонных комплексов — биэкситонов и трионов, поскольку их энергия связи увеличивается в условиях низкоразмерного ограничения. Энергия связи экситона в GaN достаточно велика, около 26 мэВ, соответственно не мала и энергия связи комплексов (0,1–0,2 от этой величины [11]). Однако, экситон в GaN/AlGaIn квантовой яме, поляризованной внутренним электрическим полем, легко разрушается вследствие взаимодействия со свободными электронами двумерного электронного газа. Так называемые квантовые точки (КТ) либо слишком велики, либо имеют большую плотность. Тем не менее, экспериментальные спектры с узкими линиями экситонной ФЛ (0,8 мэВ) были зарегистрированы в $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ КТ [12] с применением специальной маски с отверстием около 100 нм, чтобы выделить пространственную область, соответствующую отдельному переходу. Было показано, что наличие встроенных электрических полей способствует формированию сложных биэкситонных комплексов с отрицательной энергией связи. Наши микро-ФЛ исследования продемонстрировали возможность наблюдения одиночных экситонных состояний без специальной маски, в редких своеобразных точках, которые реализуются в местах пересечений GaN/AlGaIn квантовых ям с инверсными доменами [13]. Спектры микро-ФЛ, снятые в местах скопления доменов, содержат узкие линии, которые часто появляются дуплетами. Их поведение при повышении температуры и плотности накачки характерно для комбинации: экситон (верхняя по энергии линия) и отрицательно заряженный трион (нижняя линия). Энергия связи трионов определена как $3 \pm 0,5 \text{ meV}$.

Инфракрасная люминесценция и поглощение в InN. Трудно представить, что при современной степени развития экспериментальной базы физики полупроводников может найтись соединение, имеющее широкое практическое применение, основные параметры которого неизвестны. Однако, это верно по отношению к нитриду индия, светодиоды на основе которого установлены в светофорах на всех перекрестках Японии и других развитых стран, а такие параметры, как ширина запрещенной зоны и эффективная масса носителей все еще не определены с достаточной точностью. Причины этого объективны: это сугубо искусственный материал и объемные кристаллы оптического качества до сих пор не получены. InN имеет крайне малую энергию диссоциации, а низкое давление паров индия над металлической жидкой фазой делает почти невозможным удаление кластеров In, если они образовались.

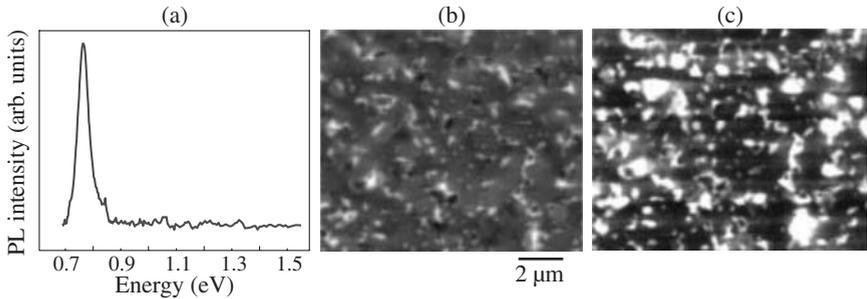


Рис. 2. Спектр катодолуминесценции (а) измеренный на том же месте, где были зарегистрированы: (b) имидж, полученный сканирующей электронной спектроскопией (более светлые области обогащены In), и (c) имидж микро-КЛ. Хорошо видно, что наиболее яркие области прилегают к металлическому In.

Наличие металлических кластеров радикально меняет характеристики InN: изменяется поляризация среды в электромагнитном поле, возникает специфическое резонансное Ми рассеяние, названное по имени немецкого ученого, впервые описавшего его в 1908 году [14]. Эти резонансы оказалось возможным зарегистрировать с помощью «калориметрически» детектируемого оптического поглощения при экстремально низкой температуре 0,35 К [15]. Ми резонансы, так же как и любые резонансы, гасятся, когда они имеют место в поглощающей среде. Поэтому наблюдение отчетливых резонансов свидетельствует, что оптический край поглощения располагается выше по энергии, чем край, соответствующей принятой в настоящее время значению ширины запрещенной зоны 0,7 эВ [16]. Причины сдвига оптического края — нестехиометрия, эффект Бурштейна–Мосса, или же неопределенность в ширине запрещенной зоны, находятся в процессе исследования.

Однако, есть серьезное указание на то, что в InN ситуация далека от тривиальной. Принятое значение ширины запрещенной зоны основано на хорошем совпадении эффективного края поглощения и инфракрасной ФЛ. Исследование же микрокатодолуминесценции показало, что излучение наиболее сильно вокруг металлических включений (рис. 2). Именно в этих областях возможно: i) понижение энергии оптических переходов за счет изгиба зон; ii) усиление эффективности излучения вследствие взаимодействия с плазмонными возбуждениями в металлических частицах [17]. Совместное рассмотрение сложных спектров поглощения и микро-КЛ усугубляет неопределенность, существующую в определении фундаментальных параметров InN.

Подводя итоги, следует сказать, что современная физика полупроводников далека от завершения, и что новые проблемы требуют применения и развития

Литература

- [1] S. Nakamura and G. Fasol, *The Blue Laser Diode* (Springer, Heidelberg, 1997).
- [2] Г.Л. Бир, Г.Е. Пикус, *Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках* (Наука, Москва, 1972).
- [3] D. G. Thomas, *J. Phys. (France)* **15**, 86 (1960).
- [4] J. J. Hopfield, *J. Phys. Chem. Solids* **15**, 97 (1960).
- [5] R. Dingle *et al.*, *Phys. Rev. B* **4**, 1211 (1971).
- [6] T. V. Shubina *et al.*, *Phys. Rev. B* **65**, 075212 (2002).
- [7] R. Stepniewski *et al.*, *Phys. Rev. B* **56**, 15151 (1997).
- [8] A. A. Toropov *et al.*, *Phys. Rev. B* **69**, 165205 (2004).
- [9] T. V. Shubina *et al.*, *Phys. Rev. B* **67**, 195310 (2003).
- [10] K. Brunner *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 3216 (1992).
- [11] R. A. Sergeev and R. A. Suris, *Phys. Solid. State* **43**, 746 (2001).
- [12] H. Schomig *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 106802 (2004).
- [13] T. V. Shubina *et al.*, *Phys. Rev. B* **67**, 241306(R) (2003).
- [14] G. Mie, *Ann. Phys. (Leipzig)* **25**, 377 (1908).
- [15] T. V. Shubina *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 117407 (2004).
- [16] T. V. Shubina *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 269702 (2004).
- [17] K. Okamoto *et al.*, *Nature* **3**, 601 (2004).