

**DETERMINACION Y CARACTERIZACION DE LAS
PROPIEDADES OPTICAS DE LAS FASES α Y
 β DEL GaN, CRECIDO POR EPITAXIA POR
HACES MOLECULARES Y POR IONES
REACTIVOS**

Tesis que para obtener el grado de
Doctor en Ciencias
(Física)

Presenta:

Gustavo Ramírez Flores

Posgrado en Física
Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Diciembre 1995

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE SAN LUIS POTOSI

Facultad de Ciencias

Determinación y caracterización de las propiedades ópticas de las fases α y β del GaN, crecido por epitaxia por haces moleculares y por iones reactivos

tesis doctoral que presenta
Gustavo Ramírez Flores

Dirección:
Dr. Alfonso Lastras Martínez
Dr. Hugo Navarro Contreras

Diciembre 1995



UNIVERSIDAD AUTONOMA DE SAN LUIS POTOSI
POSGRADO EN FISICA

TESIS DE DOCTORADO

TITULO: "Determinación y caracterización de las propiedades ópticas en las fases α y β del GaN, crecido por epitaxia por haces moleculares y por iones reactivos.

NOMBRE DEL ESTUDIANTE: M. en C. Gustavo Ramírez Flores

JURADO QUE ACEPTA LA TESIS:

N O M B R E

F I R M A

Dr. Alfonso Lastras Martínez (Asesor)

Dr. Hugo R. Navarro Contreras (Asesor)

Dr. Miguel A. Vidal Borbolla

Dr. Jaime Ruiz García

Dr. Carlos Vázquez López
Depto. de Fís. del CINVESTAV-IPN

Dr. José Luis Arazú Lara.

Coordinador del Posgrado en Física

FECHA: 8 de diciembre de 1995.

RESUMEN

Hemos medido, por primera vez, la dependencia del umbral de energía fundamental con la temperatura de la fase β -GaN, desde 10 K hasta temperatura ambiente. Esto fué determinado a través de la observación de la respuesta de fotorreflectancia de películas epitaxiales cristalinas de β -GaN crecidas por el método RIMBE. Se obtuvo una expresión para la dependencia con la temperatura del umbral de energía fundamental en términos de la fórmula empírica de Varshni que se puede emplear para futuros trabajos en este tipo de material. La posición en energía del desdoblamiento espin-orbita de la banda de valencia se ha determinado en 17 meV debajo de la parte más alta de la banda de valencia cuatro veces degenerada en $\mathbf{k}=0$. Las mediciones de fotoluminiscencia muestran una transición predominante a bajas temperaturas que es consistente con la emisión esperada de la recombinación radiativa de un donador a la banda de valencia. La ionización de este donador es de 11 meV. Se observa una transición, que se origina en una recombinación de un par donador-aceptor, 130 meV por debajo de la energía del umbral fundamental. La fotoluminiscencia también muestra algo de emisión de muy baja intensidad por arriba del umbral fundamental, que podría originarse de pequeñas inclusiones residuales de la fase wurzita de GaN, en las películas crecidas epitaxiales de la fase β -GaN. Asimismo se determinó para la fase cúbica del GaN, el índice de refracción y el coeficiente de absorción en el rango de 0.4 μm a 2.5 μm . Para la fase hexagonal del GaN, también crecida por la técnica RIMBE, se determinó por fotorreflectancia y transmitancia la energía del umbral fundamental a 10 K y a temperatura ambiente. Asimismo se determinó por fotorreflectancia una segunda transición banda de conducción a banda de valencia 90 meV por arriba de la energía del umbral fundamental. Por fotoluminiscencia se determinó una transición banda-banda hasta temperatura ambiente con un fuerte carácter excitónico a bajas temperaturas y otra transición banda de conducción-aceptor ubicada a 180 meV por debajo de la energía del umbral fundamental.

Dedicada para:

mis padres y hermanos...

Asela....

Alejandra, Gustavo y Ma. Fernanda.

mis amigos..

RECONOCIMIENTOS

Este trabajo es el resultado de la experiencia y conocimientos de un grupo de personas que comparte sus habilidades y su sentimiento de lo que es justo.

Los logros alcanzados y la alta calidad de los mismos, en este trabajo, fueron posibles gracias a la dirección de los profesores Dr. Alfonso Lastras M. y el Dr. Hugo Navarro C. quienes han tenido la visión, y realizado un enorme esfuerzo para crear, en un tiempo récord, las condiciones para desarrollar trabajos de física aplicada de primer nivel en nuestra Universidad. Para ellos mi gratitud por mi formación como físico experimental

Al Dr. Jesús Urías H. y al Dr. Francisco Mejía Lira quienes me motivaron a intentar lo que me parecía una utopía, y con quienes reafirmé que el ejercicio de la física está muy cerca de lo que es honesto, justo y generoso, en el sentido antiguo de estos conceptos. Sea este trabajo una forma de corresponder a su confianza y generosidad para conmigo en los momentos en que más lo necesité.

No quiero dejar de reconocer la disposición sin reservas, de los compañeros que me ayudaron a resolver muchos de los problemas que surgieron durante el desarrollo de este trabajo:

Al Dr. Miguel Angel Vidal y al Dr. Salvador Guel, por la discusión e interpretación de algunos resultados de este trabajo. Gracias a Miguel Angel por su asesoría en la determinación del índice de refracción y coeficiente de absorción.

A Griselda Rodríguez Pedroza, a Luis Felipe Lastras M. y Raúl Balderas N. por su apoyo en los montajes experimentales. Estos requieren permanentemente de desarrollo o adaptación de software, mantenimiento, localización de fallas y reparación de equipos electrónicos avanzados

A Marcela Mejía C., a Guadalupe Carrizales A., a Blanca E. Torres L., a José G. Nieto N., a Javier Olvera H., a Ezequiel Ontiveros H., a Joaquin Ramírez R., a Ma. de los Angeles Valero y Ma. Antonia Páez por su eficiencia en los servicios de: Red de computo, Biblioteca, Laboratorio de química, Laboratorio de

circuitos impresos, Taller mecánico y Documentación en la importación de equipo y proyectos. Todos ellos igualmente valiosos.

A los estudiantes Amparo Rodríguez C., Agustín Gudiño, Armando Gallegos I., Martha Elena C., y Bulmaro Salazar, por su ayuda y compañía en muchas de las horas dedicadas a los experimentos.

A todo el personal del Instituto de Investigación en Comunicación Óptica por haber aportado lo mejor de sí mismo, para lograr un equipo de trabajo pionero en el campo de la optoelectrónica.

Al apoyo dado por el FAI, FOMES, CONACYT a través de los proyectos D0876-E9201, E0444-9108, E2107-9303 y F364-9303 y al Programa de Apoyo a Profesores e Investigadores para la Obtención del Doctorado.

*! Oh dulces prendas,
por mi mal halladas!
...cuando me paro a contemplar mi estado
y a ver los pasos por do me has traído...*

G. de la Vega

INDICE

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 2. LAS TRANSICIONES Y LAS PROPIEDADES ÓPTICAS	4
2.1 Estructura de las constantes ópticas en las transiciones... interbanda (Puntos críticos)	4
2.2 Cálculo de espectros de modulación.....	6
2.3 Consideraciones experimentales de las técnicas de modulación.....	9
2.4 Las transiciones y la fotoluminiscencia.....	12
CAPÍTULO 3. PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES	16
3.1 Fotoluminiscencia.....	16
3.2 Fotorreflectancia.....	17
3.3 Transmitancia.....	17
CAPÍTULO 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN	23
4.1 Resultados sobre la fase cúbica β -GaN.....	24
4.1.1 Fotoluminiscencia.....	24
4.1.2 Fotorreflectancia.....	25
4.1.3 Índice de refracción y coeficiente de absorción del β -GaN.....	38
4.1.4 Discusión final.....	40
4.1.5 Resumen.....	41
4.2 Resultados sobre la fase hexagonal α -GaN.....	46
4.2.1 Fotoluminiscencia.....	46
4.2.2 Fotorreflectancia.....	49
4.2.3 Transmitancia.....	49
4.2.4 Resumen.....	48
CONCLUSIONES	53
Tabla de resultados	55
Apéndice.....	56
BIBLIOGRAFÍA	60
Publicaciones de esta tesis.....	62

Capítulo 1

Introducción

Existe un marcado interés en el crecimiento y el estudio de las propiedades físicas del GaN con la intención de utilizar este material para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos que operen en el rango del azul al ultra-violeta cercano, incluyendo láseres y diodos emisores de luz.

Hasta hace alrededor de 7 años se logró crecer películas de GaN en la fase hexagonal wurtzita de suficiente calidad. Solo hasta hace 4 años se pudo obtener películas de GaN de la fase cúbica zincblenda monocristalinas y de calidad cristalina adecuada para poder pensarse que se puedan desarrollar dispositivos con este material. Por esto es un tema muy activo el desarrollo de nuevas técnicas de crecimiento y de caracterización de las mismas. Además desde hace alrededor de 3 años a la fecha comenzó a nivel internacional un decidido esfuerzo por determinar las propiedades de la fase cúbica del GaN. En este contexto la parte mayoritaria de esta tesis se ha enfocado a determinar una secuencia de propiedades ópticas de esta fase del GaN que son accesibles de estudio con las técnicas experimentales con que contamos. Entre estas se estudiaron: la brecha energética prohibida, el índice de refracción para valores de energía de la luz por debajo de la energía de la brecha prohibida y la de determinar las bandas de emisión de luz de varios niveles de impurezas. Otro grupo (Cardona y Petalas)[4.20] ha estado trabajando en el estudio de las propiedades de la fase cúbica del GaN. Ellos han determinado la función dieléctrica $\epsilon(\omega)$ para energías por arriba del tamaño de la brecha prohibida. En este sentido sus estudios y los nuestros son complementarios. De hecho, nuestros resultados han comenzado a ser reconocidos en la literatura científica actual y los trabajos que han reexaminado por otras técnicas el problema de la determinación del ancho de la banda prohibida del β -GaN,[4.21-22,

4.25-27] aceptan que nuestros resultados, son los parámetros contra los que hay que comparar cualquier estudio al respecto.

El GaN crece normalmente en fase hexagonal wurzita (α -GaN) [1.1,3-6] y tiene un ancho da banda prohibido directo de 3.4 eV a 300 K [1.7-8]. Esta fase crece siempre tipo n y altamente conductiva, con concentraciones de donadores superiores a 10^{18} cm^{-3} , los cuales son atribuidos a vacancias de N [1.10-11] La dificultad para crecer cristales tipo p con fase α -GaN, ha motivado el interés en el crecimiento de la fase cúbica zincblenda metaestable β -GaN[1.9,12], con la esperanza de que esta fase pudiera ser anfotérica como es el caso del resto de los materiales tipo zincblenda III-V, con una brecha energética ligeramente menor a la de la fase α -GaN.[1.5]

Diversos grupos han puesto énfasis en el crecimiento de películas monocristalinas cúbicas crecidas sobre la cara (100) de sustratos cúbicos, tales como GaAs [4.1], β -SiC [4.2], MgO [4.3-4] y Si [4.5]. Recientemente Powell *et al* desarrollaron la técnica Epitaxia por haces moleculares y por de iones reactivos (RIMBE)[4.4], en la que combinan iones de baja energía (35eV) de N_2^+ con Ga evaporado, para crecer GaN epitaxial de alta resistividad, tanto en la fase hexagonal como en la cúbica. El tipo de fase del GaN obtenido depende de la estructura del sustrato sobre el cual se crece. Para la fase α -GaN se utilizan sustratos de zafiro $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ y $\text{Al}_2\text{O}_3(0112)$, mientras que la fase β -GaN se deposita en los sustratos cúbicos mencionados líneas arriba.

El haber logrado obtener películas de la fase β -GaN de buena calidad, induce a la inmediata determinación de sus propiedades físicas. De interés particular son las energías de los puntos críticos que determinan la respuesta óptica del material. Los valores de estos parámetros obtenidos experimentalmente se utilizan también como parámetros de entrada para el cálculo de las bandas electrónicas del material [4.6,12]. Los experimentos de absorción en películas delgadas de β -GaN han mostrado que su brecha prohibida es de tipo directo y con una energía entre 3.2 y 3.30 eV,[4.2-4] resultado que es consistente con nuestros propios experimentos de absorción.

En la presente tesis se describen los resultados de un estudio sobre el comportamiento de las transiciones ópticas fundamentales en películas epitaxiales, tanto cúbicas metaestables de fase β -GaN, como hexagonales de fase wurzita α -GaN. Estas películas, sintetizadas por RIMBE

[1.12], nos fueron crecidas en el laboratorio del Profesor J.E. Greene de la Universidad de Illinois en Urbana-Champaign. Se emplearon en el estudio diversas técnicas ópticas, entre las que se cuentan las espectroscopías de fotorreflectancia (FR), fotoluminiscencia (FL) y transmisión óptica. Los experimentos de FR y FL se llevaron a cabo a temperaturas desde 10 K hasta temperatura ambiente.

En el caso de la fase β -GaN, se lograron determinar en forma precisa, por vez primera, los valores de energía de la brecha prohibida en función de la temperatura, así como la energía de interacción espín-órbita, lo cual termina con una discusión en la literatura al respecto. Asimismo, mediante mediciones de fotoluminiscencia se detectaron tres bandas fotoluminiscentes dependientes de la temperatura en β -GaN. Además de lo anterior, hemos aplicado la técnica de Swanepoel[4.15] para el análisis de franjas de transmitancia, con el fin de obtener el índice de refracción y el coeficiente de absorción de la fase cúbica del GaN.

Para la muestras de α -GaN se determinó, por mediciones de fotorreflectancia, de manera precisa el valor de energía de la brecha prohibida tanto a bajas temperaturas como a temperatura ambiente. Por mediciones de fotoluminiscencia se determinaron dos bandas de emisión dependientes de la temperatura. También se hicieron mediciones de transmitancia para entender mejor los resultados de fotorreflectancia y fotoluminiscentes encontrándose concordancia entre ellos.

En el capítulo 2 se revisan brevemente los fundamentos teóricos que describen los fenómenos de fotoluminiscencia, fotorreflectancia, así como los fundamentos de las técnicas de modulación empleadas en nuestros experimentos. En el capítulo 3 se describen los diferentes montajes de los experimentos llevados a cabo y se señalan las características y condiciones más importantes de los elementos empleados en los mismos. En el capítulo 4 se indican la interpretación de los los resultados que arrojan los experimentos así como la discusión sobre la relación directa y congruencia de los mismos con otros resultados sobre las propiedades ópticas del GaN. Se agrega un apéndice para revisar en detalle el uso de las franjas de interferencia en los espectros de transmitancia para evaluar el índice de refracción y el coeficiente de absorción.

Capítulo 2

Transiciones y propiedades ópticas

2.1 Estructura de las constantes ópticas en las transiciones interbanda (Puntos críticos)

En el presente trabajo se estudiaron las propiedades ópticas del GaN mediante mediciones de fotorreflectancia, fotoluminiscencia y transmitancia. Por lo importante del resultado de la determinación del umbral energético del GaN se revisa la teoría que explica los espectros de modulación de los semiconductores así como los fundamentos que explican la fotoluminiscencia.

Las mediciones del coeficiente de absorción α , la reflectividad R o la transmisión T , en los semiconductores, para luz incidente con energía equiparable a la de las transiciones ópticas, muestran una estructura tan notable que permite simplificar la modelación y así reproducir la estructura de las constantes ópticas en términos de la función dieléctrica[2.1]. La contribución a la función dieléctrica de un par de bandas de valencia (v) y de conducción (c) es proporcional a $1/\omega^2$ y a la cantidad

$$J_{cv}(\omega) = \int_{BZ} \frac{2d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \delta[E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}) - h\omega], \quad (2-1)$$

$$= \frac{2}{(2\pi)^3} \int \frac{dS}{|\nabla[E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k})]|}, \quad (2-2)$$

que es llamada *densidad de estados conjuntos*. Esta, proporciona la densidad de pares de estados (uno ocupado y otro vacío) separados por una energía $h\nu$. En la segunda integral, transformada con ayuda de las propiedades de la función Delta[2.2], dS representa un elemento de superficie en el espacio \mathbf{k} de la superficie definida por la ecuación

$$E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}) = E_g . \quad (2-3)$$

En la ecuación (2-2), se muestra que hay singularidades, en la densidad de estados conjuntos, en cada \mathbf{k} , para un par de bandas dadas en que se cumpla

$$\nabla_{\mathbf{k}}[E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k})] = 0, \quad (2-4)$$

A los valores de \mathbf{k} en los que se cumple la ecuación (2-4) se les llama *puntos críticos* [2.3]. Estos son de enorme importancia en la espectroscopía de modulación porque es en las regiones alrededor de estos puntos en las que se presenta la estructura de los espectros de modulación. Debido a esto, y solo para propósitos de analizar espectros de modulación se encuentra usualmente que es completamente adecuado sustituir la variación real complicada de $E(\mathbf{k})$ en la Ec.(2-2) por una serie de expansiones parabólicas centradas alrededor de cada punto crítico \mathbf{k} , para un par de bandas c, v dadas

$$E(\mathbf{k}) = E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}) = E_g + \frac{\hbar^2}{2} \left(\varepsilon_x \frac{k_x^2}{m_x} + \varepsilon_y \frac{k_y^2}{m_y} + \varepsilon_z \frac{k_z^2}{m_z} \right) , \quad (2-5)$$

en donde se ha adecuado un sistema de coordenadas (x, y, z) con origen en el punto crítico de interés. Aquí m_x, m_y y m_z , son los valores absolutos de las componentes del tensor de masas efectivas $m_{cv}^{-1} = (1/\hbar^2) \nabla_{\mathbf{k}} \nabla_{\mathbf{k}} E_{cv}(\mathbf{k})$ diagonalizado y $\varepsilon_x, \varepsilon_y, \varepsilon_z$ pueden ser $+1$ o -1 . Se obtienen cuatro tipos de singularidades, dependiendo de los signos de $\varepsilon_x, \varepsilon_y, \varepsilon_z$. Los puntos críticos se llaman tipo M_r , donde r toma valores desde 0 a 3, y significa el número de coeficientes negativos en la expansión dada por la Ec.(2-5).

2.2 Cálculo de espectros de modulación

Para propósitos de comparar los espectros experimentales (que por lo general se miden principalmente alrededor de los puntos críticos), con la teoría, calculamos un espectro de modulación (pero no la función dieléctrica completa) alrededor de un punto crítico, integrando explícitamente la densidad de estados conjuntos con ayuda de la expansión de la Ec.(2-5) , despreciando cualquier otro efecto. Estos espectros corresponden a puntos críticos de una, dos, o tres dimensiones, dependiendo si dos, una o ninguna de las masas son comparativamente grandes como para hacer despreciable alguno o algunos de los tres términos de la expansión . El resultado para comportamiento singular de la función dieléctrica, debido solo al efecto del punto crítico en la densidad de estados conjunta, en la vecindad de un punto crítico de tres dimensiones M_r esta dado por

$$\varepsilon \propto b(E - E_g + i\Gamma)^{\frac{1}{2}} \quad (2-6)$$

donde la constante b es igual a i^{r+1} con r igual al número de masas negativas[2.3]. E es la energía del fotón de la luz incidente, E_g es la energía del punto crítico o transición óptica de la Ec.(2-3) y Γ es el parámetro de ensanchamiento fenomenológico por tiempo de vida finito de un electrón en un estado excitado. Con esta expresión se puede calcular los cambios en la función dieléctrica ε , $\Delta\varepsilon = \Delta\varepsilon_1 + i \Delta\varepsilon_2$ que nos permite obtener una expresión analítica para la forma de línea experimental $\Delta R/R$ mediante la relación

$$\frac{\Delta R}{R} = \alpha(\varpi)\Delta\varepsilon_1 + \beta(\varpi)\Delta\varepsilon_2, \quad (2-7a)$$

donde α y β son los coeficientes de Seraphin[2.4] que tienen un comportamiento característico para cada material y por lo general tienen un comportamiento suave que se puede considerar constante, comparado con la variación fuerte de $\Delta\varepsilon_1$ y $\Delta\varepsilon_2$ alrededor de un punto crítico[2.6].

Estas dos últimas expresiones son las que nos permiten modelar un espectro de reflectancia modulada experimental $\Delta R/R$ y así obtener los parámetros físicos de la Eq. (2-6) que caracterizan a los puntos críticos de un semiconductor.

Consideremos principalmente espectros de modulación, cuyas formas de línea sean del tipo de primera o tercera derivada; es decir que las variaciones $\Delta\varepsilon_1$ y $\Delta\varepsilon_2$ sean proporcionales a la primera o tercera derivada de la función dieléctrica. Un ejemplo típico de espectro de primera derivada, es el caso de uno debido a modulación por temperatura[2.7]. Las variaciones periódicas de la temperatura ΔT generan un cambio correspondiente en la función dieléctrica ε ; $\Delta\varepsilon = \Delta\varepsilon_1 + i \Delta\varepsilon_2$. El espectro experimental es $\Delta R/R$. Se obtiene una expresión analítica de este espectro mediante la relación (2-7a) en la que se sustituyen la parte real e imaginaria del cambio de la función dieléctrica. La forma analítica de este cambio se facilita obtenerla si se utiliza la variable reducida

$$x = \frac{h\nu - E_g}{\Gamma} \quad (2-8)$$

que nos lleva a

$$\varepsilon \propto b\Gamma^{\frac{1}{2}}(x+i)^{\frac{1}{2}} \quad (2-9)$$

Separando ahora la parte real e imaginaria de ε en la Ec. (2-9) de manera explícita, resulta

$$\varepsilon \propto b\Gamma^{\frac{1}{2}} \left\{ \left[x + (x^2 + 1)^{\frac{1}{2}} \right]^{\frac{1}{2}} + ib \left[-x + (x^2 + 1)^{\frac{1}{2}} \right]^{\frac{1}{2}} \right\} \quad (2-10)$$

Considerando que la variación de la temperatura afecta al tamaño de la brecha energética E_g y al parámetro de ensanchamiento Γ ; derivando, el cambio de la función dieléctrica resulta:

$$\Delta\varepsilon = \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\Gamma} \frac{d\Gamma}{dT} + \frac{\partial\varepsilon}{\partial E_g} \frac{dE_g}{dT} \right) \Delta T \quad (2-11a)$$

$$\Delta\varepsilon \propto \frac{1}{2} b \Gamma^{-\frac{1}{2}} \left\{ [F(-x) + i F(x)] \frac{d\Gamma}{dT} - [F(x) - i F(-x)] \frac{dE_g}{dT} \right\} \cdot \Delta T \quad , \quad (2-11b)$$

donde $F(x)$ está dado por

$$F(x) = (x^2 + 1)^{-\frac{1}{2}} \left[(x^2 + 1)^{\frac{1}{2}} + x \right]^{\frac{1}{2}} . \quad (2-12)$$

Esta es una función que depende de la energía del fotón y es muy útil para obtener las formas de línea de los espectros de modulación de primera o tercera derivada[2.4]. Sustuyendo la parte real y la parte imaginaria de la expresión (2-11b) en la (2-7a), resulta

$$\frac{\Delta R}{R} \propto \frac{1}{2b} \Gamma^{-\frac{1}{2}} \left\{ \left[F(-x) \frac{d\Gamma}{dT} - F(x) \frac{dE_g}{dT} \right] + \left[F(x) \frac{d\Gamma}{dT} + F(-x) \frac{dE_g}{dT} \right] \right\} \cdot \Delta T \quad . \quad (2-7b)$$

Para el caso del cálculo de espectros de tercera derivada, como es el caso de modulación por campo eléctrico bajo o en la Fotorreflectancia; en que se considera que el parametro de ensanchamiento Γ es mayor que la energía ganada por un electrón acelerado por el campo; la teoría (de campo bajo), desarrollada por Aspnes[2.3] establece que en el régimen en el que se cumpla, en términos prácticos, que $|\Delta R/R| < 10^{-3}$, el cambio inducido de la función dieléctrica, $\Delta\varepsilon$, por la modulación del campo eléctrico, esta dado por

$$\Delta\varepsilon = \frac{(h\Omega)^3}{3E^2} \frac{\partial^3}{\partial E^3} (E^2 \varepsilon(E)) \quad . \quad (2-13)$$

donde

$$h\Omega = 2\pi \left(\frac{e^2 \mathbf{F}^2 \hbar^2}{8\mu_{\parallel} (2\pi)^2} \right)^{1/3} \quad (2-14)$$

es la energía electroóptica característica y \mathbf{F} , en esta última expresión, es el campo eléctrico que acelera a los electrones y $\mu_{\parallel} = m_c m_v / (m_c + m_v)$ es la masa reducida interbanda de los bandas de conducción y de valencia evaluada en la dirección del campo para la transición de interes.

Entonces, si consideramos a Γ como constante y derivamos tres veces la expresión (2-10) respecto a la energía del fotón a través de la variable adimensional x ; Ec. (2-9) y utilizando nuevamente la función $F(x)$, definida en la expresión (2-12), después de la primera derivada, tenemos que

$$\frac{\partial^3 \varepsilon}{\partial E^3} = \frac{1}{2} b \Gamma^{-\frac{5}{2}} \left[\frac{d^2 F(x)}{dx^2} - i \frac{d^2 F(-x)}{dx^2} \right] . \quad (2-15)$$

sustituyendo la parte real e imaginaria de la Ec. (2.15), podemos escribir finalmente para el espectro teórico (Ec.(2-7a y Ec. (2-13)) de tercera derivada;

$$\frac{\Delta R}{R} \propto \frac{1}{2} b \Gamma^{-\frac{5}{2}} \left[\frac{d^2 F(x)}{dx^2} - \frac{d^2 F(-x)}{dx^2} \right] , \quad (2-16)$$

en donde en la variable x definida por (2-8) se encuentra la dependencia con E , así como los parámetros de ajuste E_g y Γ para modelar los espectros experimentales asociados a cada transición óptica.

2.3 Consideraciones experimentales de las técnicas de modulación.

La identificación de los puntos críticos en un espectro de absorción o reflexión no siempre es una tarea sencilla. Las singularidades están usualmente superpuestas en un fondo ancho, sin estructura que se debe a otras transiciones y pueden a menudo quedar perdidas en el ruido de este fondo. El problema es fuerte en el caso de puntos de tres dimensiones, puesto que no producen picos infinitos en la estructura óptica sino solo cambios de pendiente. Además, el ensanchamiento Γ reduce en todos los casos la estructura observada; requiriendo que las mediciones se realicen a baja temperatura y con cristales de muy alta pureza.

La estructura óptica asociada con los puntos críticos se puede realzar enormemente mediante técnicas de modulación o derivativas. Los fundamentos de estos métodos son como sigue. Para propósitos de ilustración, despreciemos por el momento el parámetro de

ensanchamiento en la expresión (2-6) para un punto de tres dimensiones y escribamos la función dieléctrica completa como

$$\epsilon = b(E - E_g)^{\frac{1}{2}} + \text{constante} \quad (2-17)$$

El término *constante* que representa al ruido de fondo, puede ser muy grande de manera que haga despreciable el término correspondiente a la densidad de estados conjuntos y la observación de la singularidad puede ser difícil puesto que se pierde en el ruido de fondo. Sería ventajoso, entonces, poder medir no ϵ , sino la derivada de ϵ respecto a algún parámetro x , no especificado aún. Así se eliminaría el fondo y se resaltaría la singularidad que sería:

$$\frac{d\epsilon}{dx} = \frac{b}{2}(E - E_g)^{-\frac{1}{2}} \frac{d(E - E_g)}{dx} + \frac{db}{dx} (E - E_g)^{\frac{1}{2}}, \quad (2-18)$$

donde el primer término se dispara en el valor crítico $E = E_g$, por lo que es de esperarse sea detectable fácilmente. El término proporcional a $(E - E_g)^{1/2}$ usualmente es despreciable cerca de E_g [2.5].

Aparecen inmediatamente dos posibilidades distintas para el parámetro de derivación x : La energía de la luz incidente E y la energía de la brecha prohibida E_g . La modulación, de tipo externa, de la energía de la luz incidente E se puede realizar haciendo vibrar la rendija o la rejilla de difracción o uno de los espejos en el montaje óptico utilizado. En algunos casos de modulación que se llama interna (temperatura, presión hidrostática, luz, campo eléctrico, etc.), como en el caso de la modulación por cambio de temperatura, se conoce que equivale[2.4], en buena medida, a la primera derivada respecto a la energía de la brecha prohibida E_g multiplicada por la derivada del E_g respecto a la temperatura. (Véase el segundo término de la Ec.(2.11a)). En cambio cuando la modulación es por campo eléctrico, el efecto de la modulación puede equivaler hasta a una tercera derivada respecto a la energía de la luz incidente E . [2.3] (Véase la Ec.(2.13)). Debemos tener en mente, sin embargo, que no se mide directamente $\Delta\epsilon$; en vez de ello, generalmente se mide la modulación de la transmitancia ΔT (si la muestra es transparente) o

la modulación de la reflectancia ΔR que son función de los cambios de ϵ , $\Delta\epsilon$; de acuerdo a la Ec. (2-7a). Entonces, medir las variaciones de R (o T) equivale a medir las variaciones de ϵ .

El objetivo de la espectroscopía de modulación es cambiar algún parámetro de la muestra o del sistema de medición, como para producir un cambio en el espectro óptico de transmitancia o reflectancia de la muestra. Debido a que los cambios producidos son típicamente menores que el uno por ciento, se requiere del uso de la técnica de *Detección sensible a la fase* (Lock-in), la cual es muy valiosa para señales muy pequeñas de una frecuencia dada sumergidas en un conjunto de señales grandes de frecuencias diferentes.

Es útil clasificar las técnicas de modulación que se han desarrollado para medir los cambios en las constantes ópticas, en dos grupos principales: *Técnicas escalares* que incluyen casi todos los métodos externos y las perturbaciones internos no direccionales, tales como la temperatura y presión hidrostática, que no cambian la simetría de la muestra. Estas son utilizadas principalmente para análisis espectroscópico general y para estudiar la dependencia del umbral de energía y los parámetros de ensanchamiento con la perturbación específica. *Técnicas tensoriales* que incluyen casi siempre las perturbaciones que tienen un eje de simetría, tal como el campo eléctrico, campo magnético y la tensión uniaxial. En particular la modulación de campo eléctrico produce estructura aguda útil para estudios de alta resolución; debido al mecanismo de aceleración de electrones que genera espectros de tercera derivada.

Una de las técnicas de modulación tensoriales, que se puede considerar como de campo eléctrico, como lo confirmó Aspnes[2.8], es la fotorreflectancia. En esta técnica, se toma ventaja del hecho de que en muchos semiconductores, el nivel de Fermi se ancla a los estados superficiales que existen en las interfaces sólido/aire o sólido/vacío. Si se aplica luz con energía mayor (luz de bombeo) que la energía de la brecha de energía del semiconductor, los pares de electrón-hueco creados ópticamente, se separan en el campo eléctrico superficial, con los portadores minoritarios moviéndose hacia la superficie y recombinándose con las cargas atrapadas en los estados superficiales. El efecto de esta acción es reducir la carga neta en la superficie y reducir, por la tanto, el campo eléctrico superficial. Este efecto se muestra esquemáticamente en la figura 2.1.

Por lo tanto, modulando la intensidad de la luz de bombeo, se varía el campo eléctrico superficial de la muestra y se puede realizar una medición de electrorreflectancia sin preparar contactos en la muestra. En particular, en el caso de películas crecidas en sustratos semiaislantes, resulta una técnica muy apropiada. En esta situación se puede aplicar la teoría mencionada antes y modelar directamente los espectros experimentales y ajustarlos con la expresión (2-16) para evaluar sus valores correspondientes de energía del umbral E_g y parámetro de ensanchamiento.

2.4 Las transiciones y la fotoluminiscencia

Desde el punto de vista de aplicación de los nuevos materiales como el GaN, en el desarrollo de dispositivos emisores de luz en el ultravioleta cercano y el azul, la propiedad que más importa es su capacidad de emitir luz en una longitud de onda apropiada y con una eficiencia razonable. En este sentido, es de suma importancia el estudio de la luminiscencia de este material.

La existencia de la brecha energética, así como de algunos niveles o estados permitidos en la misma, en los semiconductores, establece propiedades luminiscentes muy particulares. Al llevar electrones a la banda de conducción mediante alguna forma de excitación; ópticamente con un laser con longitud de onda que corresponda a una energía mayor a la brecha energética del semiconductor, o bien eléctricamente mediante la inyección de portadores en una junta $p-n$ del semiconductor, los electrones rápidamente se mueven hacia el fondo de la banda de conducción, deshechando el exceso de energía mediante emisión de fonones longitudinales ópticos o acústicos, en tiempos tan cortos como 10^{-16} seg.[1.2]

Dependiendo de la temperatura y de la existencia de niveles permitidos en la brecha energética, los electrones pueden recombinarse radiativamente para regresar a la banda de valencia. En este proceso de recombinación la luz emitida puede tener varias contribuciones que corresponden a diferentes transiciones radiativas simultaneas, que son las que tienen mayor probabilidad de ocurrir. Algunas de las transiciones más importantes con emisión de luz que se pueden presentar, como se muestra en la Figura 2.2, son: I. Transiciones de la banda de conducción a la banda de valencia, llamadas "transiciones banda-banda". II. Transiciones de

niveles donadores a banda de valencia y III. Transiciones banda de conducción a nivel aceptor. A estos dos tipos de transiciones se les denomina genericamente "transición libre a ligado". IV. Transiciones de donador a aceptor. V. Recombinación de excitones libres y VI. Recombinación de excitones ligados a impurezas. La identificación del tipo de impurezas, tanto donadoras como aceptoras es una tarea no sencilla y normalmente requiere esfuerzos de investigación extensos de magnitud equivalente al del presente trabajo. Discutiremos los resultados de fotoluminiscencia de ambas fases del GaN en terminos de estos tipos probables de transiciones.

En el siguiente capítulo se darán los detalles experimentales de la técnicas de fotorreflectancia, fotoluminiscencia y transmitancia usadas para efectuar los estudios del comportamiento de las energías de las transiciones fundamentales de las películas de las dos fases del GaN.

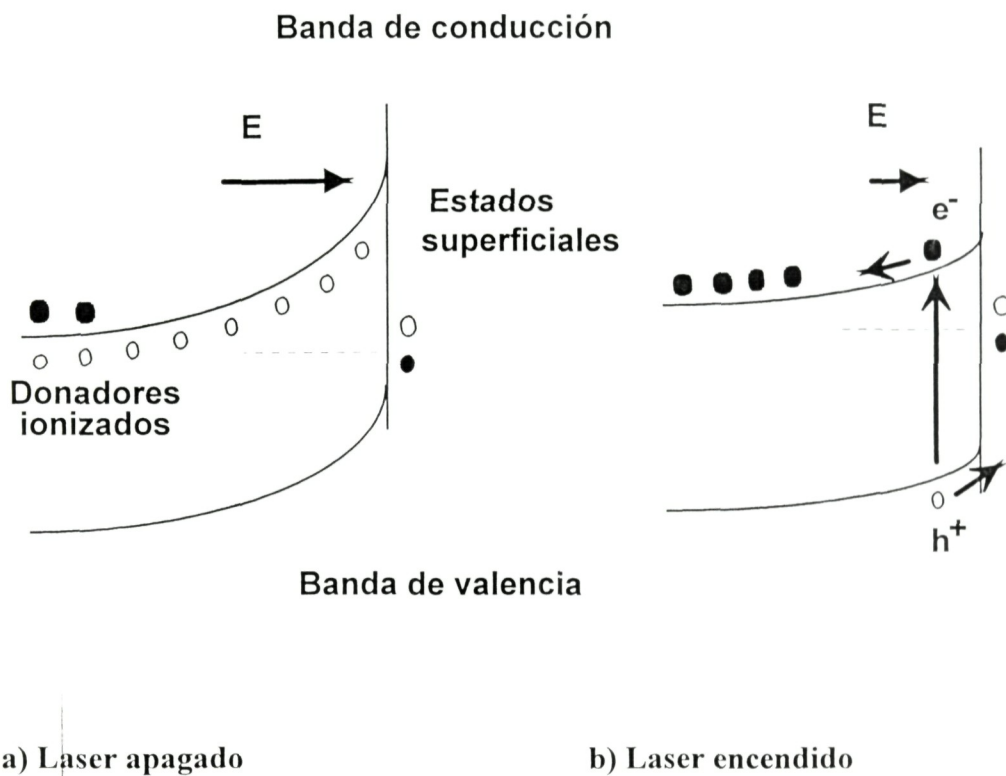


Figura 2.1 Representación esquemática de la modulación del campo eléctrico superficial por portadores fotoexcitados en un semiconductor tipo n . Bajo condiciones de oscuridad, a) el campo superficial E es máximo. Bajo iluminación, b) los huecos reducen la población de los estados superficiales y por lo tanto el campo superficial E .

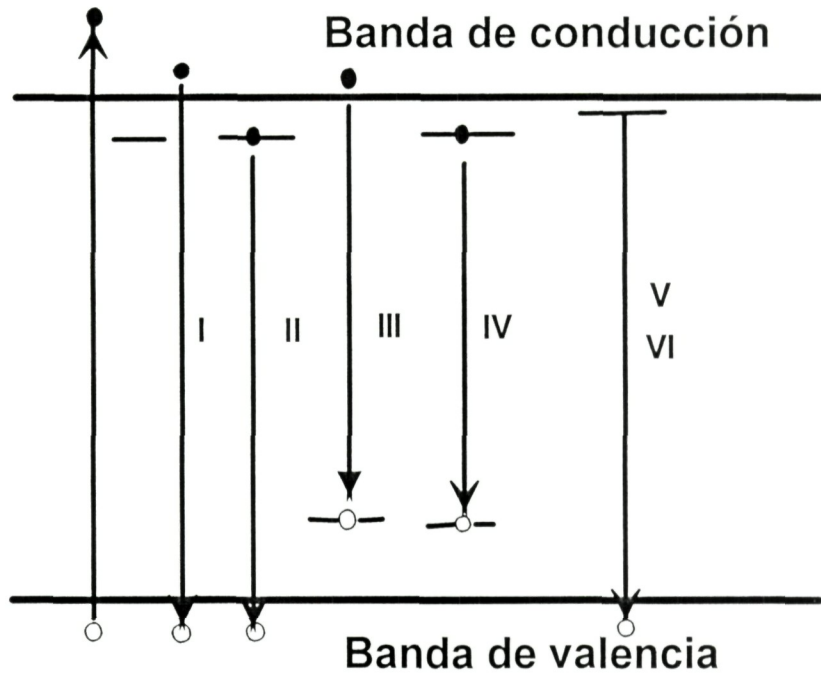


Figura 2.2 Algunas de las posibles transiciones ópticas que dan lugar a la luminiscencia de los semiconductores son: I. Banda a banda, II. Donadores a banda de valencia, III. Banda de conducción a aceptor, IV. Donador a aceptor, V y VI. Excitón libre o ligado a Banda de valencia.

Capítulo 3

Procedimientos experimentales

Se hicieron mediciones de Fotoluminiscencia, Fotorreflectancia y Transmitancia en una serie de muestras de GaN de sus dos fases: cúbica y hexagonal, crecidas por RIMBE, en los laboratorios de la Universidad de Illinois por R. C. Powell [4.4]. Para optimizar la relación señal/ruido en las mediciones de los espectros se empleó luz pulsada y un amplificador sensible a fase. Los espectros dependientes de la temperatura se obtuvieron colocando la muestra en el dedo frío de un refrigerador de Helio de ciclo cerrado APD DISPLEX CW200.

3.1 Fotoluminiscencia

Para los experimentos de fotoluminiscencia se utilizó un arreglo típico que se muestra en la Fig. 3.1. Para excitar la muestra se empleó un laser de HeCd, LICONIX 4300 que emite en el ultravioleta cercano (325 nm). Esto con el fin de explorar alrededor desde 350 nm, la posible respuesta fotoluminiscente de las muestras, puesto que se conocía que la fase hexagonal de GaN emite en ~ 363 nm. Se utilizó un monocromador SCIENCETECH 9040 HR de 500 mm de distancia focal. Como detector se empleó un fotomultiplicador RCA CR31034 enfriado a -30 °C. Para eliminar las emisiones parásitas de plasma del laser se interpuso un filtro interferencial para la línea 325 nm a la salida del mismo. También se colocó un filtro pasa-alto (50% de corte en

345 nm) a la entrada del monocromador para evitar la radiación dispersada del laser y así analizar, por arriba de 340 nm, solo la luz emitida por la muestra.

3.2 Fotorreflectancia

La fotorreflectancia (FR) es una técnica de modulación que consiste básicamente en la modulación del campo eléctrico superficial de la muestra debido a la fotoinyección de portadores de carga.[4.9,2.8] En los experimentos de FR se utilizó un arreglo típico como el mostrado en las Fig. 3.2. En el mismo, se colocó un detector p-n UDT UV555 de Si, enfrente de la muestra en el caso de FR y detras de la muestra en el caso de Transmitancia. En los espectros de FR se moduló la reflectancia en la muestra, con el laser HeCd. Tambien se evitó la radiación dispersada del laser empleando los filtros arriba mencionados; en este caso en el detector. La luz utilizada para la FR proviene de una lampara de Xenón.

Los espectros obtenidos de transmisión y de FR mostraron franjas de interferencia muy fuertes en la mayoría de las muestras (ver por ejemplo la Fig. 4.13) que reflejaban un alto grado de paralelismo de su superficie con la del substrato. En el caso de FR ésta es una situación altamente inconveniente, debido a que el fenómeno de interferencia se traslapa e interfiere con las oscilaciones características de la FR. Esto dificulta la interpretación de la señal observada e impide una correcta asignación de las energías de las transiciones ópticas y en nuestro caso obscurecía la observación de dos transiciones tan cercanas en energía (17 meV de separación) debido al desdoblamiento espín-órbita en el β -GaN. Examinando sistemáticamente cada una de las muestras se encontró, afortunadamente, que algunas de las muestras, no mostraban en los experimentos de Transmitancia, practicamente, señal de interferencia. Esta situación fué observada también en los espectros de FR para la mismas muestras.

3.3 Transmitancia

El indice de refracción de las muestras de β -GaN se determinó de las mediciones de transmisión realizadas en el rango de 0.36 a 1.95 μm (3.4 a 0.64 eV) usando lámparas de Xe y de tungsteno W. La luz incidente se dispersó, a través de un monocromador KRATOS de distancia focal de 250 mm y se utilizaron filtros para seleccionar solamente la radiación del primer orden

de difracción producida por la rejilla. La luz monocromática fué interrumpida mecánicamente y de manera periódica a una frecuencia de 100 Hz y la señal transmitida se detectó usando un fotodiodo de Si, el cual cubre un rango de longitud de onda entre 0.36 y 1 μm y un fotorresistor de PbS para longitudes de onda más grandes. La señal de salida del fotodetector se alimentó en un amplificador lock-in sintonizado a la frecuencia de referencia óptica de 100 Hz. Los valores absolutos de transmisión se obtuvieron mediante comparaciones con las mediciones de referencia sin muestra en la trayectoria de la luz. Se obtuvo una composición de espectros, teniendo extremo cuidado para aquellos valores de longitudes de onda en que hubo necesidad de cambiar de detector o rejilla de difracción, observando que el traslape de curvas ajustara adecuadamente.

En la Figura 3.3 se muestra el arreglo experimental montado en el transcurso de este trabajo de tesis para efectuar las mediciones de transmitancia.

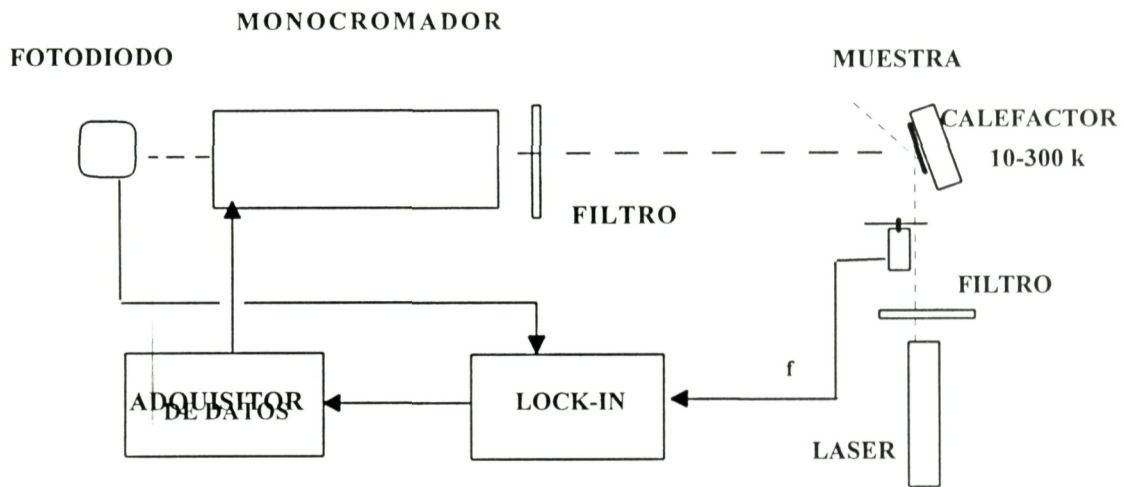


Figura 3.1 Montaje para fotoluminiscencia

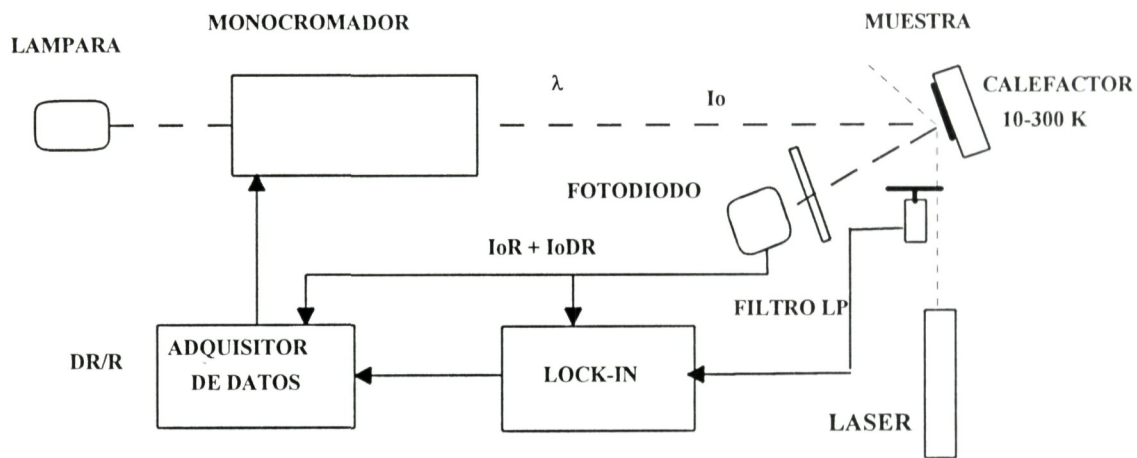


Figura 3.2 Montaje para Fotorreflectancia

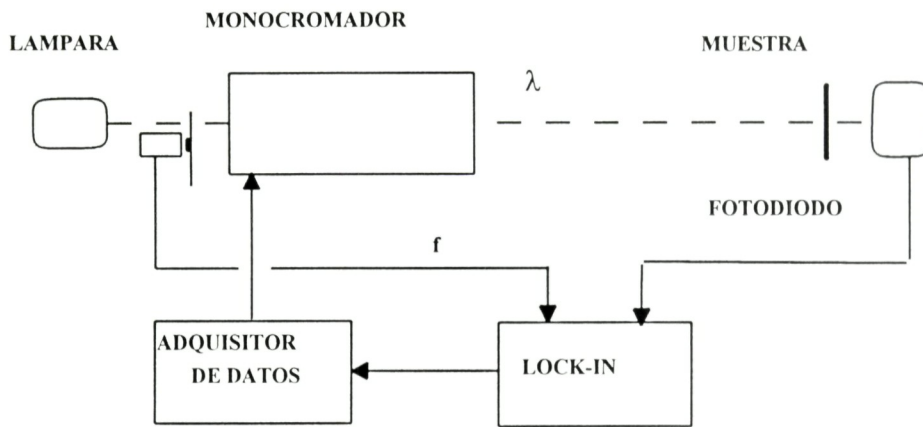


Figura 3.3 Montaje para transmitancia.

Capítulo 4

Resultados experimentales y discusión

4.1 Resultados sobre la fase cúbica β -GaN

4.1.1 Fotoluminiscencia.- La Figura 4.1 muestra los espectros de fotoluminiscencia de una muestra β -GaN desde 10 hasta 300 K. A bajas temperaturas destacan tres aspectos: a) una banda, cuyo máximo señalado con un 2, corresponde a la energía 3.173 eV a 10 K, b) Un pico mejor definido y señalado con un 1, se ubica en 3.291 eV a 10 K, \sim 11 meV por debajo de la energía del umbral fundamental que se discutirá adelante, y c) una banda de emisión muy débil, señalada con un 3, centrada en 3.49 eV a 10 K.

El pico 1 centrado en 3.291 eV cambia en energía de manera paralela a E_0 cuando aumenta la temperatura, siendo predominante hasta 100 K y desapareciendo entre 120-140 K. En la Tabla 4.1 se resumen las posiciones de las tres bandas de emisión observadas en función de la temperatura y en la Figura 4.2 se muestra gráficamente el cambio del pico 1 con la temperatura. Como la muestra es tipo *n*, esperamos que los donadores neutros sean los centros extrínsecos más comunes en el cristal a bajas temperaturas. De esta manera, sugerimos que la banda del pico 1 corresponde a transiciones de portadores desde estados donadores-banda de valencia. Los donadores correspondientes deben encontrarse a 11 meV por debajo de la banda de conducción. Esta identificación está apoyada por la evolución con la temperatura de la posición del máximo

de dicha banda, la cual sigue cercanamente a E_0 como se muestra en la Figura 4.2. En ambas figuras se aprecia que la desaparición del pico fotoluminiscente 1 a temperaturas superiores a los 100 K es debida a la ionización térmica de los donadores involucrados en las transiciones.

La banda de FL 2 centrada en 3.173 eV a 10 K es de baja intensidad relativa y ya no es visible arriba de 80 K. El centro de la banda se sitúa alrededor de 120 meV por debajo de la energía del umbral fundamental. Su ancho se incrementa y su posición se corre hacia mayores energías conforme aumenta la temperatura, hasta alcanzar 3.197 eV en 50 K, temperatura para la cual es aún claramente identificable. Este comportamiento es característico de las transiciones por recombinación de pares donador-aceptor (PDA) [4.14], por lo que pensamos que es este el origen de la banda 2. En la Figura 4.3 se ilustran las características de este tipo de transiciones. Se hace notar que la interacción coulombiana modifica la energía de amarre del par donador-aceptor de la siguiente manera,

$$h\nu = E_g - (E_A + E_D - \frac{q^2}{\epsilon r}) \quad (4-1)$$

Para pares distantes el término de la interacción coulombiana es muy pequeño y se obtiene la energía de emisión más pequeña. Por otro lado, una transición entre pares distantes es menos probable que una entre pares cercanos, por lo que la intensidad de emisión tendería a aumentar conforme disminuye la separación del par. Sin embargo, el número de apareamientos disminuye conforme r disminuye, con la consecuencia que se obtiene un máximo de emisión para una cierta separación r_m [4.14].

Considerando la distribución de los PDA en energía se puede entender que al aumentar la temperatura los pares con menor energía de enlace mutuo se vaporizan, es decir, dejan de ser un camino para la transición radiativa, sobreviviendo los pares con distancia de separación pequeñas (de mayores energías de ionización) y de energías de emisión más grandes, es decir las del extremo "azul" del espectro de emisión. En consecuencia, el "centro de gravedad del máximo de fotoluminiscencia se corre hacia energías mayores"[4.14] debido al término positivo correspondiente a la interacción coulombiana en la ecuación (4-1).

La banda 3 de emisión con máximo en 3.49 eV aparece por arriba del umbral de

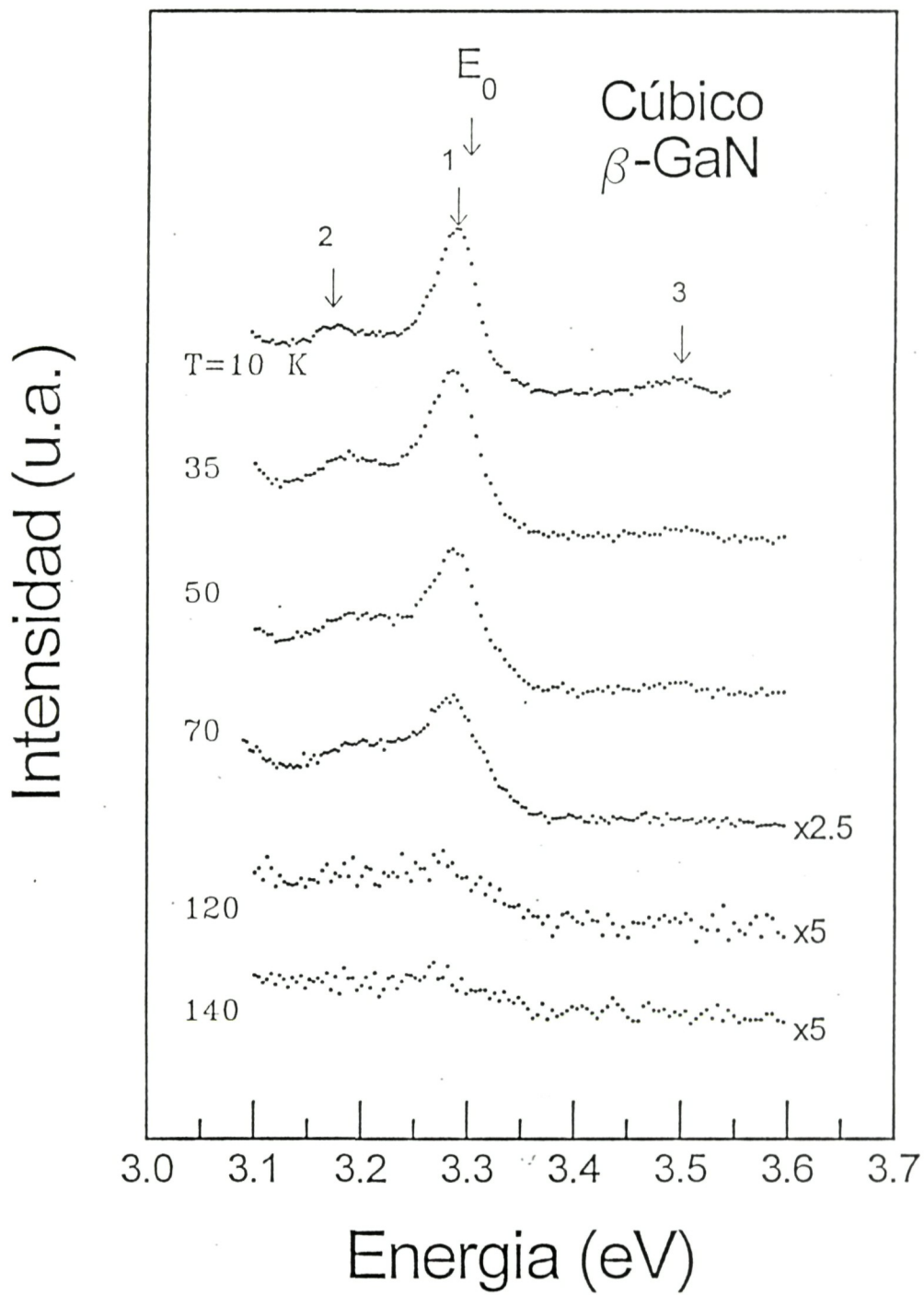


Fig. 4.1 Espectros de fotoluminiscencia a bajas temperaturas del β -GaN.

TABLA 1			
Posición de los picos de FOTOLUMINISCENCIA del β -GaN			
Temperatura K	Pico 2 eV	Pico 1 eV	Pico 3 eV
10	3.173±0.006	3.291±0.003	3.50±0.005
20	3.186±0.006	3.287±0.003	3.50±0.01
30	3.183±0.01	3.286±0.003	3.494±0.02
40	3.193±0.01	3.286±0.003	3.497±0.02
50	3.197±0.01	3.287±0.003	3.501±0.01
60	3.18±0.01	3.283±0.003	3.504±0.02
70	3.19±0.01	3.286±0.006	
80	3.19±0.01	3.283±0.006	
100		3.287±0.01	
120		3.266±0.02	
140		3.273±0.02	

Tabla 4.1 Posición de los máximos de fotoluminiscencia a bajas temperaturas para la fase β -GaN

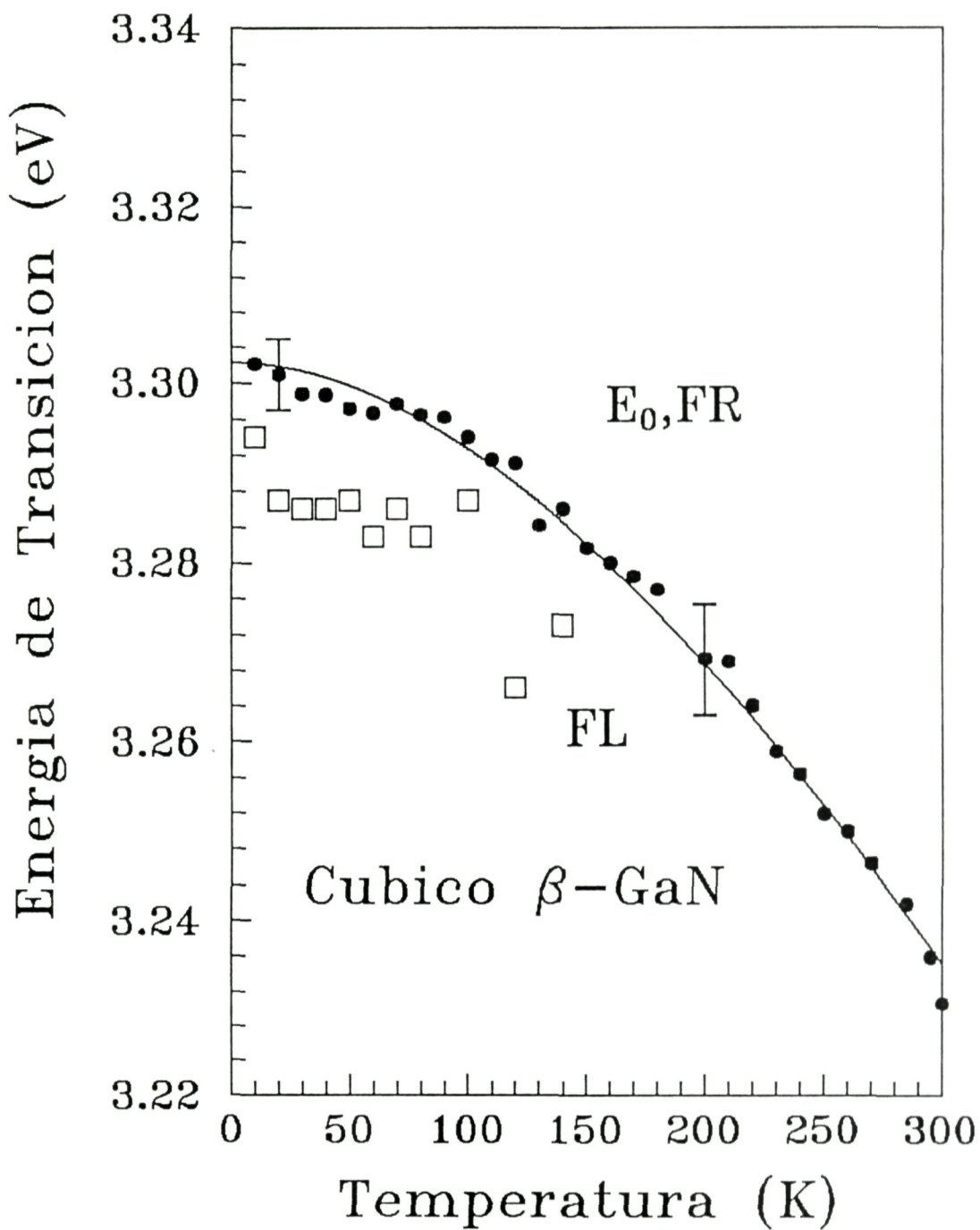


Figura 4.2 Evolución con la temperatura, de los picos de fotoluminiscencia y de E_0 obtenida por fotorreflectancia, para la fase cúbica β -GaN

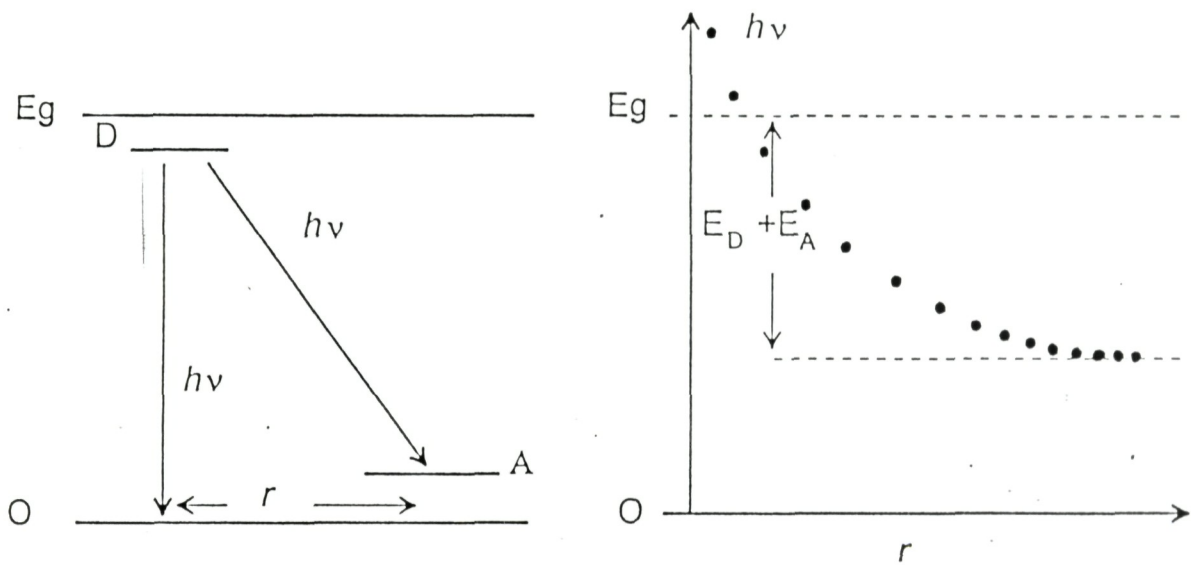


Fig. 4.3 Esquema de los niveles de energía asociados a la fotoluminiscencia de β -GaN

energía de la fase β -GaN determinado por FR como se discute más adelante, pero cercana al umbral de energía fundamental de la fase hexagonal wurzita α -GaN, que es de 3.503 eV a bajas temperaturas (2 K) [4.8]. Esto sugiere que la banda 3 es originada por inclusiones de la fase wurzita. En la tabla 1 se presenta la posición, en energía, de los picos de fotoluminiscencia observadas en la fase β -GaN, en donde se observa que arriba de 140 K ya no hay emisión lminiscente de esta fase.

4.1.2 Fotorreflectancia.- Las dificultades que se presentan en la determinación de la energía del umbral por mediciones de FL pueden resolverse empleando técnicas de reflectancia modulada. En particular hemos escogido fotorreflectancia por su relativa sencillez y por el hecho de que no se necesita alguna preparación especial de la muestra. La señal de FR es proporcional a la tercera derivada de la función dieléctrica del material y en consecuencia es altamente sensible a la presencia de puntos críticos por transiciones interbanda, resultando de esta manera una técnica ideal para determinar el umbral fundamental de energía.

La Figura 4.4 muestra una comparación de la señal de FR de la fase β -GaN en temperaturas de 10, 120, 150, 200, 250, y 300 K (temperatura ambiente). Cuando se comparan las formas de línea observadas con aquellas para semiconductores bien caracterizados como GaAs, GaSb, Si, Ge, etc., [4.2] resaltan inmediatamente dos aspectos: 1) el doble carácter oscilatorio de la señal, que es indicativo de la presencia de dos puntos críticos cercanos en energía, y 2) lo reducido de los anchos de los espectros, lo cual es indicativo de la alta calidad cristalina de la muestra. En relación a esto último se hace notar que el parámetro de ensanchamiento Γ varía entre 10 y 19 meV, para temperaturas entre 10 K y 300 K, tal como se deduce de los ajustes a las formas de línea que se discutirán mas adelante. Debemos resaltar que este ensanchamiento tan reducido es comparable al publicado para espectros de electrorreflectancia modulada a bajas temperaturas (4.2 K) en GaAs[4.7]. En la misma Figura 4.4 se ilustra muy claramente el corrimiento gradual de los espectros de FR a bajas energías y el aumento gradual del parámetro de ensanchamiento de las oscilaciones con el aumento de temperatura. La energía del umbral óptico cambia, de acuerdo a los ajustes, desde 3.303 ± 0.003 eV a 10 K hasta 3.231 ± 0.004 eV a temperatura ambiente. El parámetro de ensanchamiento, por su lado, aumenta de 10 meV a 10 K hasta 18-19 meV a temperatura ambiente.

Lo anterior sugiere que podemos ajustar el carácter doble oscilatorio de los espectros de FR considerando la existencia de dos bandas de valencia muy cercanas en energía, en la fase β -GaN: La banda de valencia más alta cuatro veces degenerada en $k=0$, Γ_8 $J=3/2$, y la banda de valencia muy cercana del desdoblamiento espin-órbita Γ_7 $J=1/2$ separada en energía por el parámetro de desdoblamiento $\Delta_0=17$ meV.[2.1] Apoyamos esta asignación con el siguiente argumento empírico: En la Figura 4.5 graficando los valores observados del parámetro Δ_0 , de los ocho compuestos III-V en los que se conoce este parámetro[4.8], y los correspondientes del Si, Ge, α -Sn, y CSi[4.8], versus su constante de red a_0 . En ésta es evidente un alto grado de correlación entre ellos; para valores de constante de red crecientes se observan incrementos monotónicos del parámetro de desdoblamiento espin órbita Δ_0 . En particular, un ajuste por mínimos cuadrados (ver Fig. 4.5) sugiere una relación semilogarítmica lineal entre el logaritmo de Δ_0 y a_0 . Una interpolación simple indica un valor esperado de $\Delta_0 \sim 15$ meV para GaN, que es muy cercano al valor observado. Este argumento empírico se refuerza con la conocida dependencia del parametro de desdoblamiento espin órbita con el parámetro de red resultante para semiconductores con estructura diamante o Zincblenda que se someten a presión hidrostática.[4.13] En particular, para Ge se ha calculado una expresión para esta dependencia que está dada por

$$\Delta_0(P) \sim \Delta_0(0) \left(\frac{a}{a_0} \right)^4 \quad (4-2)$$

donde P es la presión hidrostática aplicada, a y a_0 son las constantes de la red con presión aplicada o no, respectivamente. El exponente numérico 4 depende del estado cuántico particular del nucleo responsable del desdoblamiento de los estados de valencia y por consecuencia se espera que tome diferentes valores para diferentes semiconductores; pero sería razonable pensar que para todos ellos deberan ser de magnitud similar.[4.13]

Para la interpretación de los espectros de FR aplicamos la bien conocida teoría de la electrorreflectancia [2.6] para ajustar las formas de línea $\Delta R/R$ de FR observadas. La expresión teórica que corresponde se obtuvo con las expresiones (2-7), (2-13) y (2-16), aplicadas a cada una de las dos transiciones E_0 y $E_0+\Delta_0$. Siendo el material β -GaN de reciente sintetización, hay

muy poca información sobre sus parámetros ópticos. Por lo tanto, como no se conocen los coeficientes de Seraphin α y β , éstos se usaron como parámetros de ajuste.

En el borde de absorción fundamental, si se usa el caso de GaAs como una guía, uno espera que la mayoría de la forma de línea esté determinada por el coeficiente α de Seraphin, y de signo positivo, mientras que el otro coeficiente proporcione una contribución despreciable. Para ser capaces de ajustar las formas de línea observadas de FR de la Figura 4.4, fue siempre necesario utilizar valores de signos opuestos uno al otro, y de la misma magnitud para la transición E_0 . Para el ajuste de la segunda transición $E_0 + \Delta_0$, se requirió de los mismos signos opuestos de α y β , pero con β igual a un sexto de la magnitud de α . Para lograr el mejor ajuste en las formas de línea observadas, en todas las temperaturas se mantuvieron constantes estos parámetros y solamente se movieron los valores de la intensidad total de la señal de FR, las posiciones en energía de ambas transiciones así como el valor de Γ . No existe información teórica o experimental alguna de si estos valores y signos de α y β son físicamente válidos. Como guía se puede mencionar que para varios de los semiconductores más estudiados, tales como el GaAs, Si, Ge, CdTe, etc., normalmente α y β tienen el mismo signo alrededor de la transición fundamental E_0 . Por eso de manera empírica se hubiera esperado una situación análoga para el GaN. Pensamos que el posible significado no usual del signo del parámetro α , es un reflejo de las limitaciones de la teoría de campo bajo de ER cuando se aplica a nuestros espectros de FR; los experimentos de FR de GaN pudieran estar justo arriba del límite que define el régimen de campo bajo[2.3].

El límite de campo bajo está definido por la relación

$$h\Omega = \frac{\Gamma}{3} \quad (4-3)$$

donde

$$h\Omega = \left(\frac{e^2 E^2 h^2}{8\mu_{\parallel}} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (4.4)$$

En esta ecuación, E es el campo superficial, μ_{\parallel} es la masa reducida interbanda de las bandas de valencia y conducción evaluadas en la dirección del campo. Como el campo de la

barrera superficial no es conocido usamos un valor estimado de $E=100$ KV/cm, que es un valor típico en muchos semiconductores, y $\mu_{\parallel} \sim 0.1m_e$ a $0.01m_e$. Se calcula con estos valores $\hbar\Omega \cong 6$ a 13 meV, que son valores comparables a los $\Gamma/3$ observados, 3-6 meV. Entonces, es razonable esperar que la teoría del campo bajo pudiera no ser completamente válida en este caso.

Aplicamos la teoría, primero porque se ignoran muchos de los parámetros físicos de la fase β -GaN; segundo, porque las posiciones en energía de las transiciones observadas están determinadas por el "centro de masas" de las señales moduladas de FR, y por lo tanto no son muy sensibles al modelo preciso utilizado. En particular, observamos que tomando en cuenta diferentes combinaciones de los coeficientes de Seraphin a diferentes temperaturas, la energía de transición es esencialmente la misma dentro de una incertidumbre de 0.002 eV. Incluyendo, además, la incertidumbre instrumental consideramos 0.003 eV como la incertidumbre total de las energías de transición reportadas en este trabajo; a bajas temperaturas y 0.004 meV a temperatura ambiente. Un ajuste típico de un espectro de fotorreflectancia modulada $\Delta R/R$ para la fase cúbica β -GaN, a temperatura de 10 K, se muestra en la Figura 4.6. La línea continua se obtiene, como se mencionó arriba, mediante la expresión (2-16), aplicadas a cada una de las dos transiciones E_0 y $E_0+\Delta_0$, y sumando los espectros correspondientes.

En la Figura 4.7 se muestran los resultados de los ajustes para las energías E_0 y $E_0+\Delta_0$ versus la temperatura de la muestra. Se muestra la incertidumbre experimental típica en algunos puntos. La línea sólida para la energía E_0 muestra un ajuste por mínimos cuadrados de los datos experimentales aplicando la fórmula empírica desarrollada por Varshni [4.14] que se utiliza para describir la dependencia del umbral de los semiconductores cúbicos, del grupo IV y del grupo III-V, con la temperatura

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{AT^2}{T + \Theta} \quad (4-5)$$

donde Θ es la temperatura de Debye del material y A es una constante de ajuste. Como no se conoce ni la Temperatura de Debye, ni la velocidad del sonido de la fase β -GaN, utilizamos para Θ el valor estimado para la fase α -GaN de 600 K. [4.10] En este caso, $A=6.697 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ y $E_g(0)=3.30255$ eV. La línea sólida para los datos de $E_0 + \Delta_0$ muestra el resultado de usar la misma

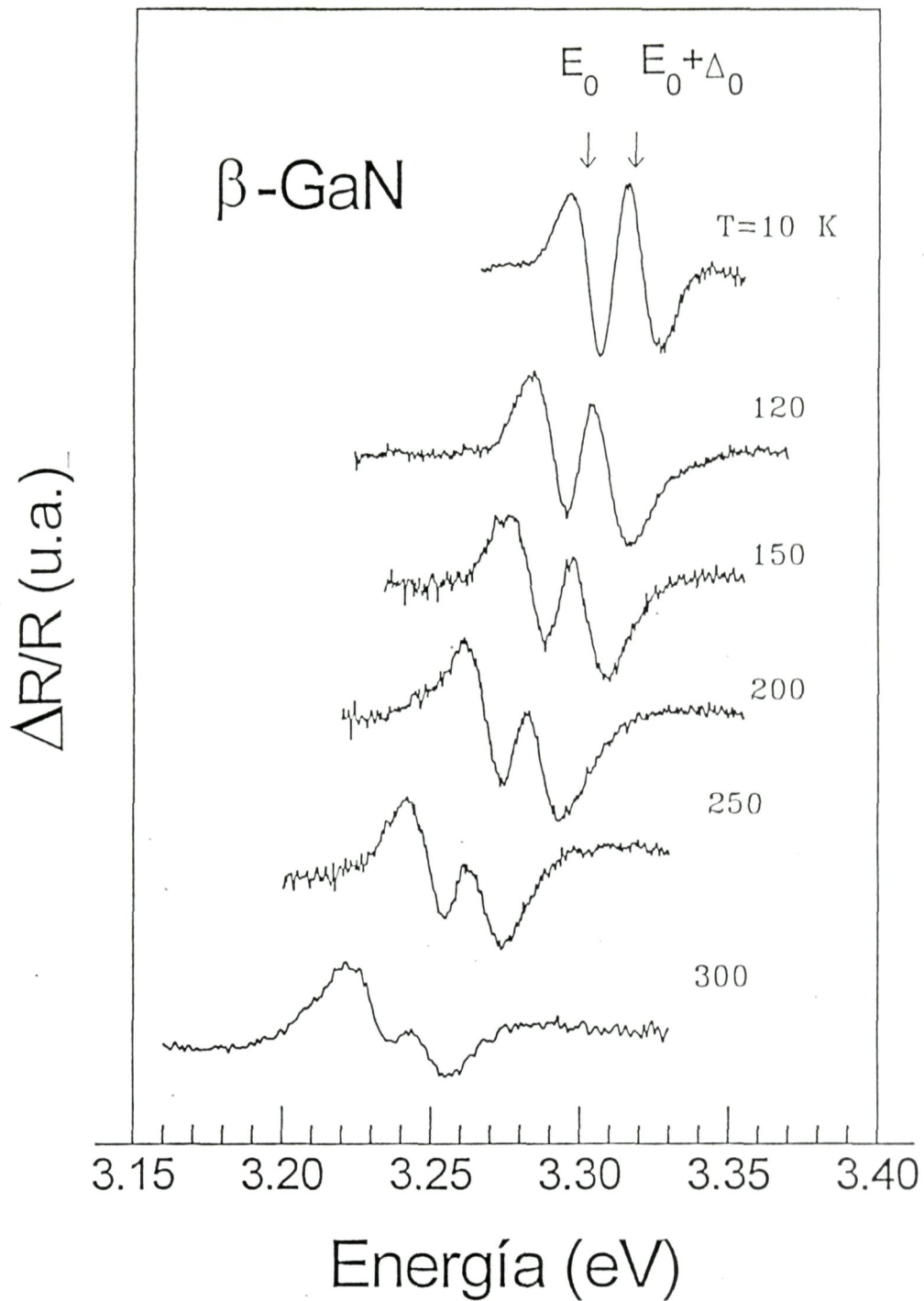


Figura 4.4 Espectros de fotorreflectancia a bajas temperaturas de la fase cúbica β -GaN.

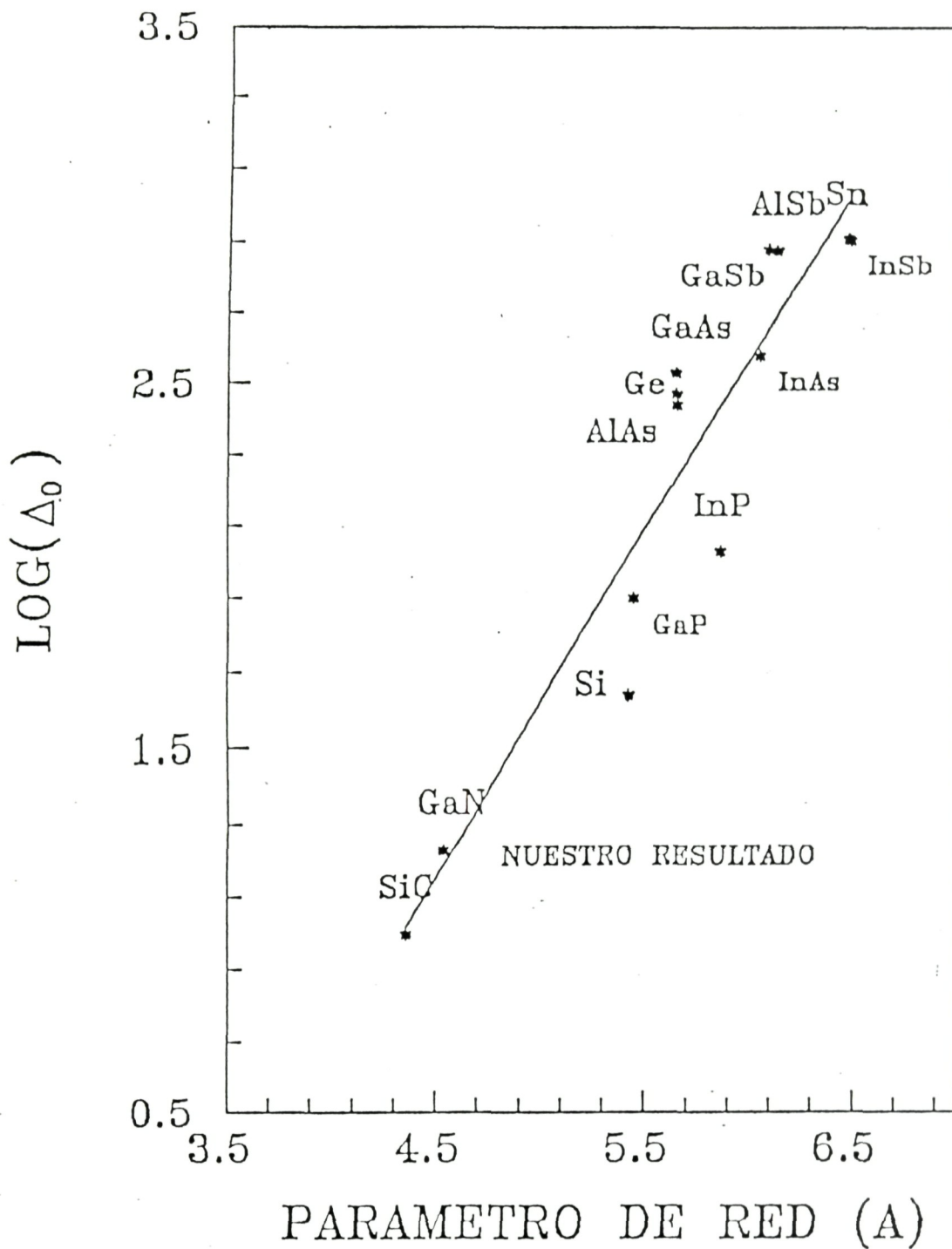


Figura 4.5 Comportamiento del parámetro de desdoblamiento Δ_0 con el parámetro de red para semiconductores con estructura diamante-zincblenda

ecuación en la que se la ha añadido la constante 17 meV para todas las temperaturas. De la misma Fig. 4.7 es posible observar que el ajuste es bueno en ambos casos. Se puede obtener un ajuste de calidad similar si se deja a Θ variar en el intervalo de valores entre 600 K y 1200 K en el que $E_g(0)$ varia entonces entre 3.3022 y 3.3033 eV. Nuestra estimación para $E_g(0) = 3.30225$ eV a bajas temperaturas (10 K), se acerca mucho al valor teórico estimado por Bloom *et al.*[4.12]3.31eV tal como se cita en la ref. [4.1]. También el valor "*ab initio*" más reciente del grupo de S. Louie [4.19] de 3.2 eV a 0 K, se compara muy bien con nuestro resultado a bajas temperaturas. Nuestro resultado para el umbral de energía de 3.231 eV a temperatura ambiente concuerda muy bien con los valores derivados de mediciones de absorción óptica que lo ubican entre 3.2 y 3.3eV.[4.4,11] Todos estos resultados reafirman la capacidad de la FR para determinar resultados precisos y confiables para el umbral de energía fundamental de semiconductores cúbicos y en este caso, del GaN.

4.1.3 Índice de refracción y coeficiente de absorción del β -GaN.

En la Figura 4.8 se muestra un espectro de transmisión óptica típico de una capa epitaxial de β -GaN depositada en un sustrato de MgO(001). Los datos fueron analizados usando la técnica de Swanepoel [4.15]. Muestras de esta fase fueron analizadas con detalle dado que el desconocimiento en los parámetros ópticos que presentamos para esta fase era total en la literatura previo a nuestros resultados. Lo cual no es el caso por ejemplo, con el índice de refracción, del GaN de fase wurzita.

Las mediciones de Transmitancia fueron llevadas a cabo hasta valores suficientemente bajos en energía fotónica de manera que se determinó sin ambigüedad el orden de las franjas de interferencias. En la Figura 4.8, el máximo de energía mas baja corresponde a franjas de interferencia de 3er orden.

Los datos de transmisión fueron analizados mediante la técnica de Swanepoel [4.15], para extraer de ellos el índice de refracción del β -GaN y el coeficiente de absorción dentro del ancho de banda prohibido, el cual es fuertemente dependiente de la cantidad de impurezas remanentes que existen en el material. En el apéndice se presenta una exposición detallada de las bases físicas de esta técnica de análisis.

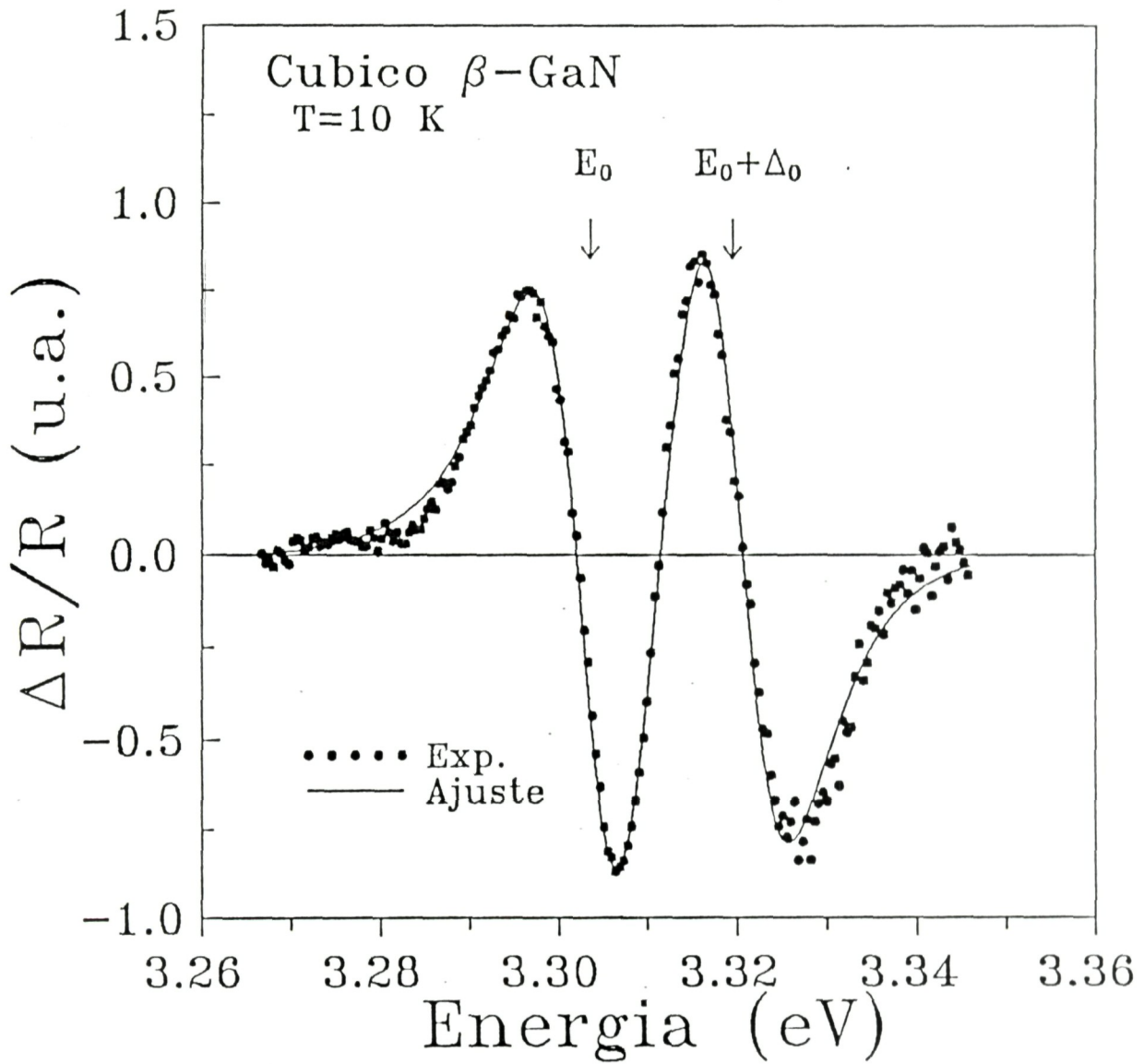


Figura 4.6 Espectro de fotorreflectancia modulada de la estructura zincblenda β -GaN a 10 K, ajustado mediante las ecuaciones (2-16), para obtener tanto la brecha fundamental E_0 , como el desdoblamiento espín-órbita Δ_0 en la banda de valencia.

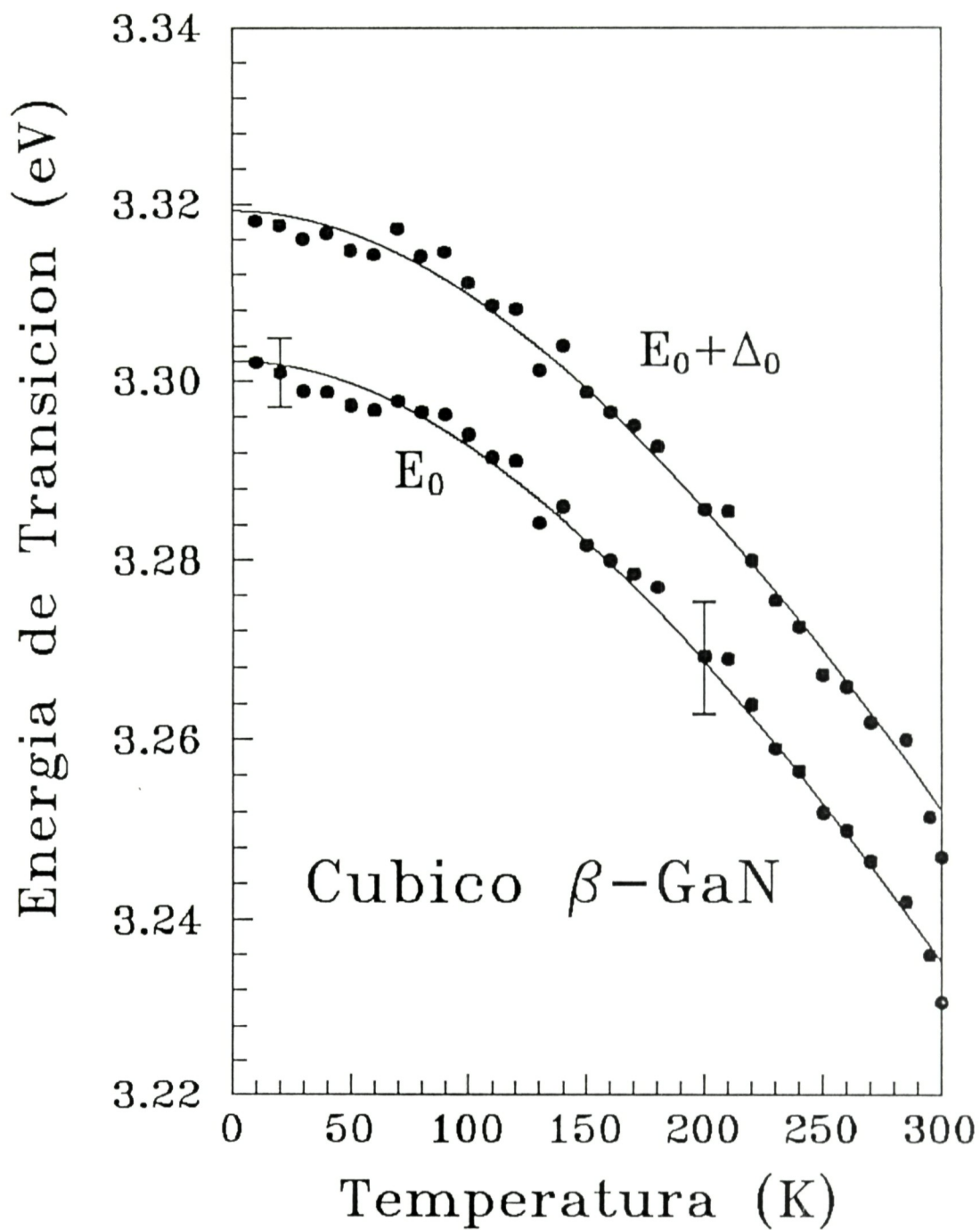


Figura 4.7 Energías de las transiciones E_0 (curva inferior) y $E_0 + \Delta_0$ (curva superior) en la estructura zincblenda β -GaN para temperaturas entre 10 K y 300 K.

Una estimación inicial del índice de refracción del índice de refracción se obtiene de la expresión(ver apendice):

$$n = [N + (N^2 - s^2)^{\frac{1}{2}}]^{\frac{1}{2}}, \quad (4-6)(A-11)$$

en donde s es el índice de refracción del sustrato de MgO y N esta dada por

$$N = 2s \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} + \frac{s^2 + 1}{2}, \quad (4-7)$$

donde $T_M(\lambda)$ y $T_m(\lambda)$ son valores de transmisión, como función de la longitud de onda, correspondientes a las envolventes de los máximos y mínimos de las franjas de interferencia experimentales, respectivamente.

El espesor de la películas d se obtiene de cada par adyacente de máximos o mínimos de las franjas de interferencia experimentales, mediante la relación (ver apendice)

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad (4-8)$$

El promedio de todos los valores de d de la ecuación (2-8) se toma entonces como el espesor de la película. Este espesor promedio $\langle d \rangle$, junto con el orden m , de las franjas de interferencias, se usa entonces para obtener valores refinados de el índice de refracción a partir de la relación

$$n = \frac{m\lambda}{2\langle d \rangle}. \quad (4-9)$$

Para la película correspondiente a los datos de transmisión en la Fig. 4.8, $\langle d \rangle = 1.3 \pm 0.1 \mu\text{m}$ con muy buena concordancia con el valor medido por microprofilometría. Las mediciones de Transmitancia fueron llevadas acabo hasta valores suficientemente bajos en energía fotónica de manera que se determinó sin ambigüedad el orden de las franjas de interferencias. En la Figura 4.8, el máximo de energía mas baja corresponde a franjas de interferencia de 3er orden.

Usando el procedimiento bosquejado arriba, los índices de refracción de β -GaN fueron obtenidos como una función de la longitud de onda y los datos graficados en la Figura 4.9 como círculos llenos. Los índices de refracción $s(\lambda)$ del MgO usados en el análisis se muestran en el diagrama insertado en la misma Figura 4.9. Se ve que s varía de 1.78 en $\lambda=0.4 \mu\text{m}$ (3.1 eV) a 1.70 en $\lambda=2.5 \mu\text{m}$ (0.5 eV). Los datos se obtuvieron de la referencia [4.16] y ajustados a una expresión polinomial. La curva sólida en la Figura 4.9 corresponde al ajuste por mínimos cuadrados de los datos experimentales de β -GaN a una relación de dispersión tipo Sellmeir[4.17]

$$n(E)^2 = 1 + \frac{A}{E_a^2 - E^2} \quad (4.10)$$

el cual esta basado en un modelo de oscilador armónico. A partir del ajuste, obtenemos $A=148$ y $E_a = 6.19 \text{ eV}$.

Para comparación, también se muestra en la figura 4.9 como una línea punteada, el índice de refracción de α -GaN, obtenido de la referencia. [4.18] Se encuentra que el índice de refracción, por debajo de la brecha prohibida, de la fase cúbica zincblenda es 3-4% más pequeño que el de la fase hexagonal wurtzita. El hecho de que los valores de $n(\lambda)$ en este rango de longitudes de onda para el GaN en las dos estructuras cristalinas sean tan similares puede entenderse a partir de considerar el entorno atómico local de las dos estructuras. La configuración de enlace a primeros vecinos en la fase cúbica y hexagonal es casi la misma con cuatro cationes (aniones) rodeando un anión (catión) en sitios tetrahedrales. Solo a segundos vecinos comienzan a aparecer diferencias. Así, la polarizabilidad en las dos estructuras debería ser muy similar dando lugar a valores comparables de n , como se observó.

Usando los índices de refracción, $n(\lambda)$, de la Figura 4.9 y teniendo determinado el espesor d , de la película de β -GaN, se calculó el coeficiente de absorción α , de acuerdo al método de Swanepoel. En éste, se hace uso de la relación para la absorbancia, $x = \exp(-\alpha d)$. Esta, [ver apéndice Ec. (A-13)]es posible evaluarla a partir de los índices $n(\lambda)$, el índice del sustrato $s(\lambda)$, y los valores correspondientes de la envolvente superior(que toca los máximos de las franjas de interferencia) del espectro experimental de transmitancia visto en la Figura 4.8. En la

los resultados obtenidos. Se obtuvieron coeficientes de absorción entre 10^3 y 10^4 cm^{-1} , para valores de energía de la luz por debajo del valor de la brecha prohibida, desde 0.7 a 3 eV, indicando la existencia de una densidad significativa de estados en la brecha prohibida. Esto explica la apariencia opaca de la muestra.

A menudo se estima empíricamente E_0 en los semiconductores de brecha directa, a partir de la intersección en el eje de energías, de la pendiente de la gráfica de $(\alpha hv)^2$ vs hv . Una de esas gráficas se presenta en la Figura 4.10 para la misma muestra. Extrapolando la porción de decrecimiento muy rápido de la curva, a cero, encontramos un valor de $E_0 = 3.17$ eV a temperatura ambiente. Esto está razonablemente de acuerdo con el resultado más preciso, 3.231 ± 0.008 eV, obtenido arriba por nuestras mediciones de Fotorreflectancia.

4.1.4 Discusión final.

Debemos hacer notar que se han reportado en la literatura bandas de emisión de catodoluminiscencia (CL) en β -GaN por arriba de su umbral fundamental [4.11]. Estas bandas propiciaron una errónea determinación de la energía del umbral para esta fase, la cual se situó en 3.45 eV a temperatura ambiente y en 3.52 a 53 K [4.11]. Estos valores discrepan mucho de las estimaciones derivadas de mediciones de absorción óptica [4.1-3] y de la estimación teórica de 3.31 eV, realizada por Bloom *et. al.*, a baja temperatura.[4.12]

Algunas otras muestras cúbicas que examinamos mostraron rastros similares de FL de la fase wurzita-GaN. Todas las muestras examinadas se espera que tengan pequeñas cantidades de inclusiones hexagonales, típicamente menos que 1 parte en 10^3 tal como se estimó por las intensidades de difracción de rayos X.[1.12] Creemos que estos rastros y probablemente otros similares en el caso de la referencia [4.11] son los responsables de las bandas de emisión de FL que están arriba del umbral fundamental en la fase β -GaN.

4.1.5 Resumen.

Hemos realizado mediciones de fotorreflectancia modulada para determinar la dependencia con la temperatura de la brecha energética prohibida directa E_0 (3.302 eV a 10 K hasta 3.231 eV a 300 K) y el desdoblamiento espín órbita Δ_0 en la estructura zincblenda metaestable β -GaN. La dependencia con la temperatura tanto de E_0 como de $E_0 + \Delta_0$ se describe

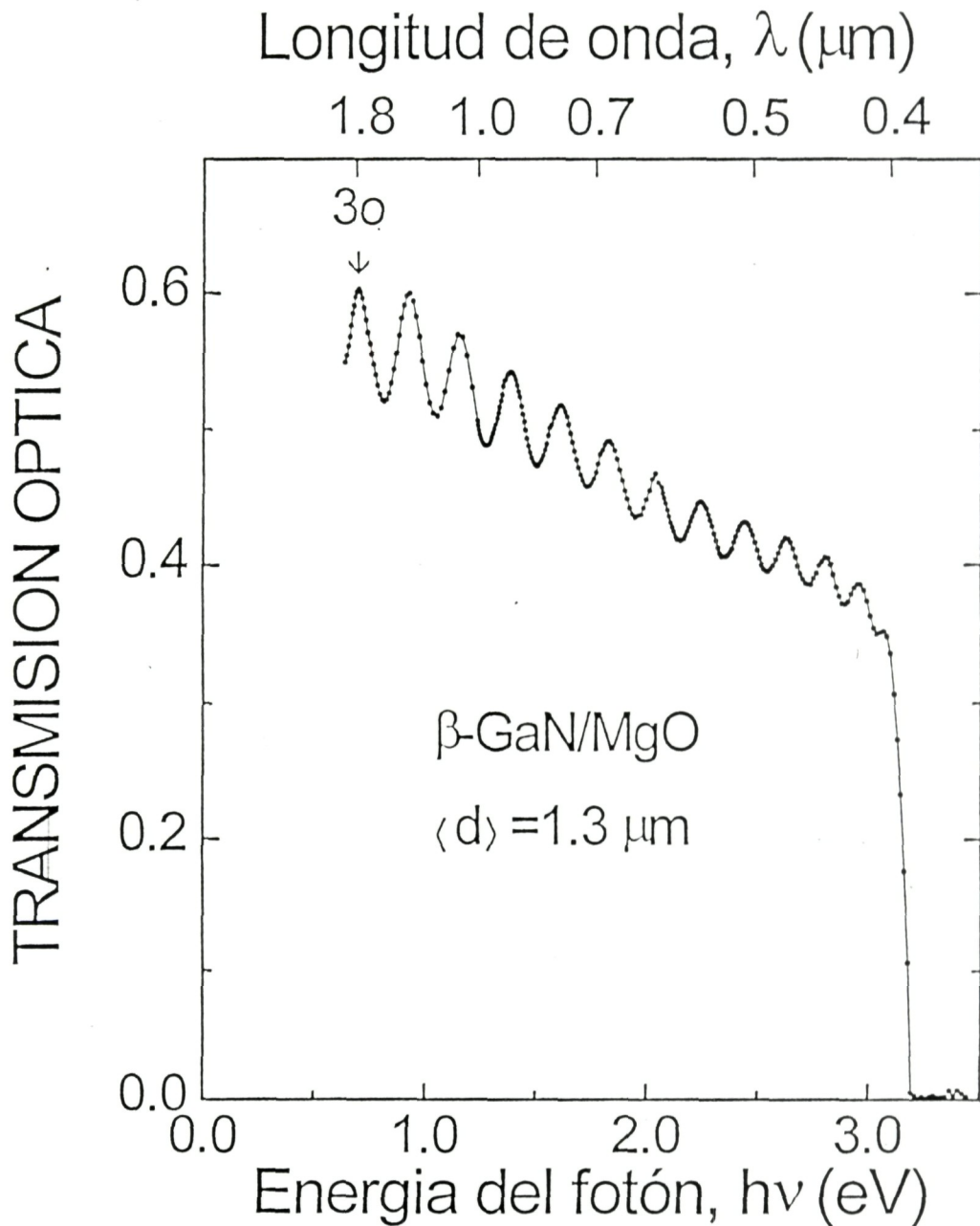


Figura. 4.8 Transmisión óptica de un espectro de $\beta\text{-GaN}$ crecido sobre un sustrato de MgO . En el primer máximo en la parte de arriba se señala el orden de la interferencia constructiva.

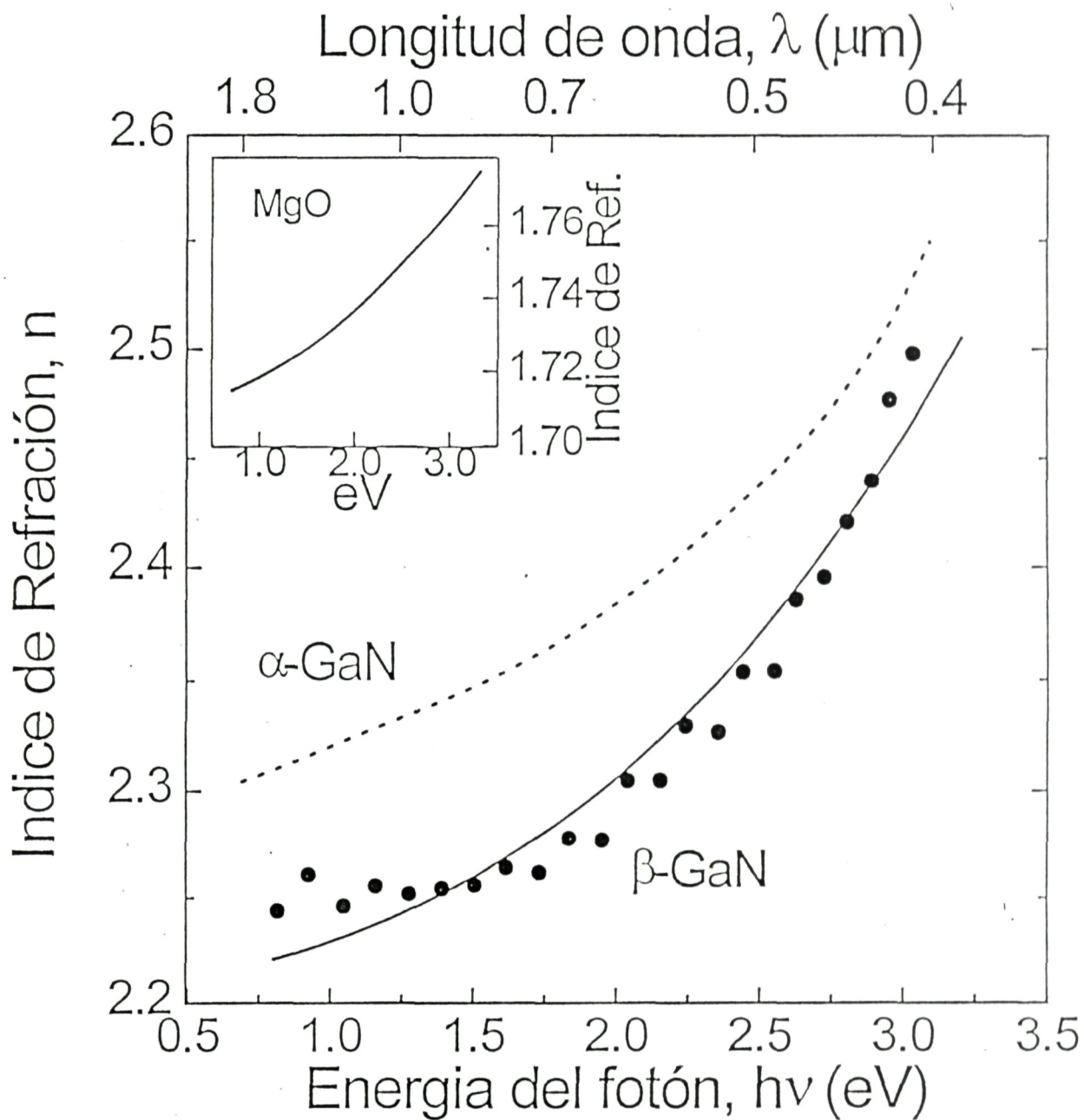


Figura 4.9 Los puntos representan los valores del índice de refracción calculados de los extremos del espectro de transmisión del β -GaN crecido por RIMBE; línea sólida: ajuste teórico; línea punteada: índice de refracción del α -GaN. La inserción corresponde a el índice de refracción del sustrato de MgO.

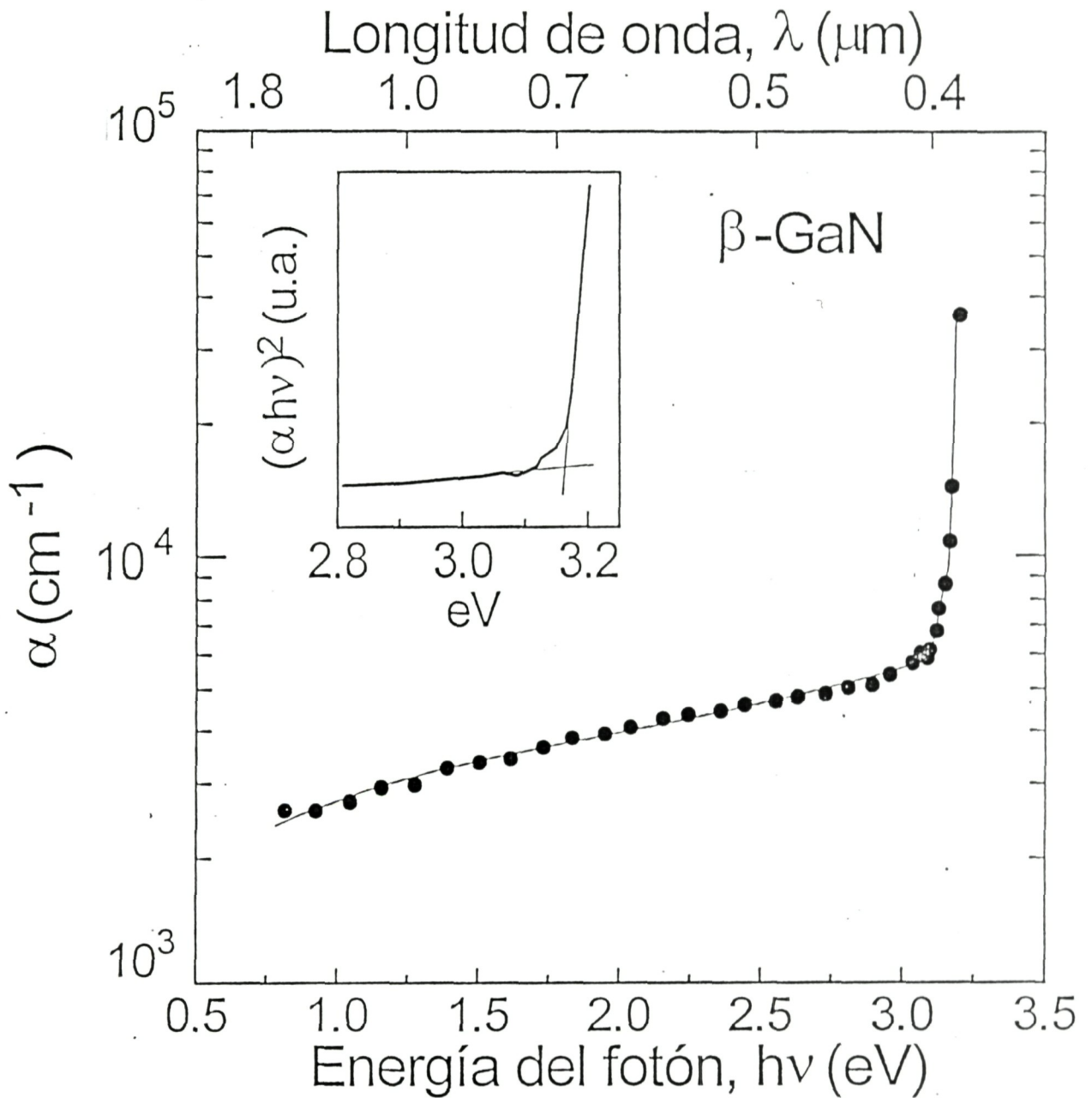


Figura 4.10 Coeficiente de absorción del β -GaN crecido por RIMBE. Inserción: gráfica de $(\alpha h\nu)^2$ vs energía para la determinación de la brecha prohibida del β -GaN.

bien por la relación empírica de Varshni, que se conoce que se cumple para un rango amplio de semiconductores cúbicos. Se determinó que la banda del desdoblamiento espín órbita, en el centro de la zona de Brillouin esta a 17 meV por debajo de la banda de valencia cuatro veces degenerada. El pico dominante de fotoluminiscencia a bajas temperaturas, que ocurre a 11 meV por debajo del borde de la banda de conducción, se atribuyó a una transición entre un nivel donador superficial y la banda de valencia. Además, se ha determinado el índice de refracción para energías por debajo de la brecha energética, en el rango 0.8 a 3.1 eV, a partir del análisis de los espectros de transmisión de películas epitaxiales de GaN(001) crecidas por RIMBE. El índice de refracción varía de 2.25 a 2.50 con una dependencia con la energía que está bien descrita por la expresión $n^2(E)=[1+148/(38.3-E^2)]$ con E en unidades de eV.

4.2. Resultados sobre la fase hexagonal α -GaN

4.2.1 Fotoluminiscencia.- En la Figura 4.11 se muestran algunos espectros de fotoluminiscencia de una de las muestras de la fase α -GaN, desde 10 K hasta 300 K. A bajas temperaturas destacan dos emisiones fotoluminiscentes; una banda, marcada con un 2, de menor intensidad con su máximo en 3.299 eV a 10 K y otra banda, marcada con un 1, de mayor intensidad con su máximo en 3.468 eV a 10K y 3.408 a temperatura ambiente. El pico 1 cambia en energía de manera paralela a como varía típicamente E_0 [4.21] cuando aumenta la temperatura, y predomina hasta temperatura ambiente. El valor de energía donde se presenta el máximo de la banda 1 está alrededor de 12 meV por debajo del valor correspondiente de $E_0=3.480$ eV a bajas temperaturas, obtenida por nuestras mediciones de fotorelectancia, situación que se preserva hasta temperatura ambiente ($E_0=3.398$ eV). Esta energía de 12 meV es muy similar a lo esperable de un excitón en este material.[4.23] Dado que la fotoluminiscencia se mantiene hasta temperatura ambiente, tenemos entonces que las recombinaciones responsables de la misma, deben ser por transiciones banda de conducción a banda de valencia con un fuerte carácter excitónico. En materiales II-VI tales como el CdTe ha sido motivo de amplio estudio la permanencia excitónica de las transiciones banda-banda hasta temperatura ambiente.[4.24] Nuestros resultados de fotoluminiscencia son consistentes con la existencia de una naturaleza idéntica para la recombinación fundamental del α -GaN.

El pico 2, de menor intensidad, se comporta de manera similar al pico 1, cuando se aumenta la temperatura. Sin embargo alrededor de 90 K desaparece. Este pico corresponde a una emisión relativamente ancha en la que solo a bajas temperaturas se favorece la recombinación radiativa. Análogamente a la fase cúbica proponemos que esta transición proviene de un nivel de impurezas-banda. Por su relativa profundidad energética, 180 meV, no puede provenir de un donador común ya que estos tienen una energía de ionización de 35 meV.[4.23] Es un resultado muy establecido en la literatura que los materiales de ancho de banda prohibida directo tienen sus impurezas donadoras muy hidrogenicas, es decir que sus niveles cuánticos y energía de ionización son predichas con muy alta precisión por un modelo de átomo de hidrógeno escalado

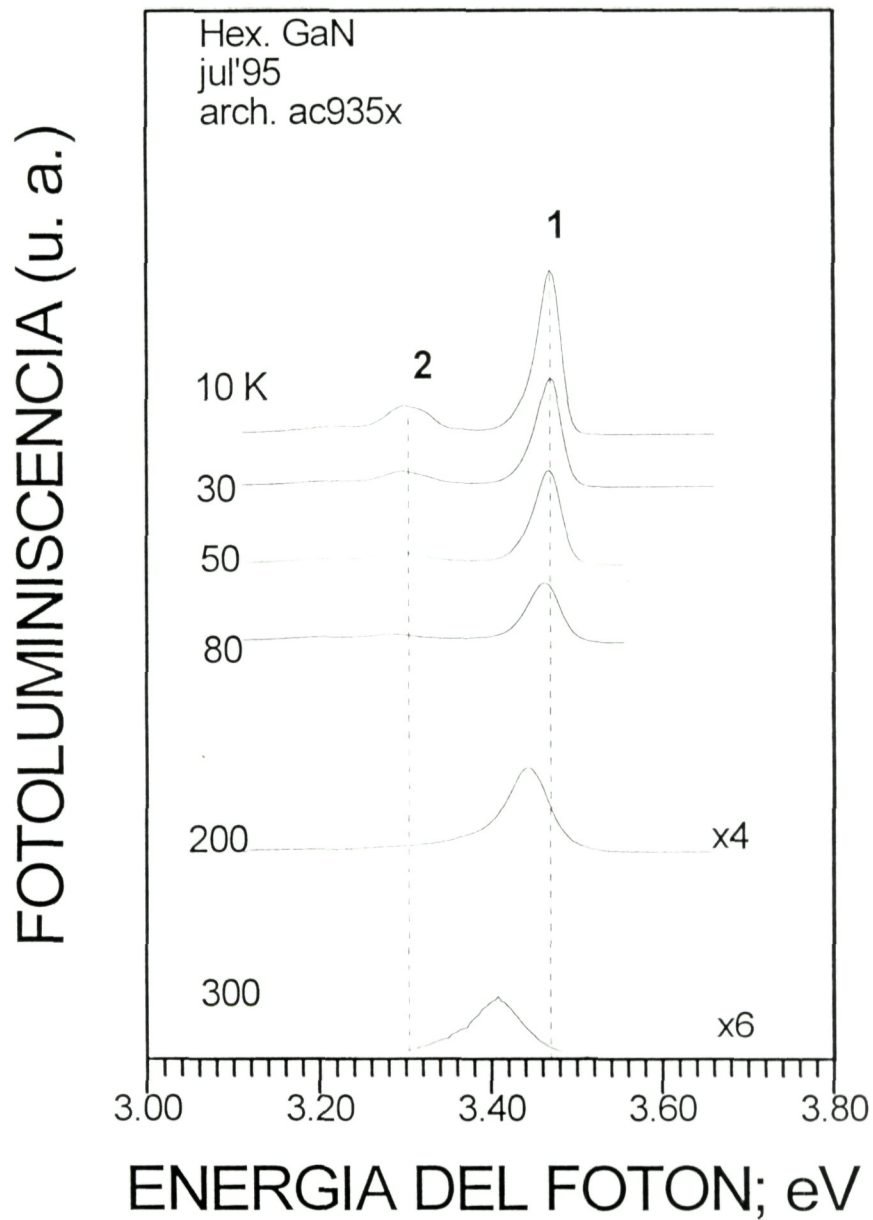


Figura 4.11 Espectros de fotoluminiscencia del α -GaN crecido por RIMBE sobre sustrato de Zafiro (Al_2O_3), para algunas temperaturas

con la función dieléctrica y masa del electrón reducida en el sólido.[2.1] Esta energía de ionización es la misma entonces para prácticamente todas las impurezas donadoras profundas. Entonces la única alternativa es que esta banda provenga de transiciones banda de conducción-nivel aceptor.

En la Tabla 2 se muestran algunos valores de las posiciones en energía de los picos al aumentar la temperatura.

TABLA 1 Posición de los picos de FOTOLUMINISCENCIA del α -GaN		
Temperatura K	Pico 2 eV	Pico 1 eV
10	3.299±0.003	3.468±0.001
30	3.297±0.005	3.468±0.001
50	3.290±0.005	3.468±0.002
80	3.285±0.01	3.465±0.002
200	----	3.442±0.004
300	----	3.408±0.008

Tabla 4.2. posición de los máximos de fotoluminiscencia, en algunas temperaturas, para la fase hexagonal α -GaN

4.2.2 Fotorreflectancia.- En la Figura 4.12 se muestra el espectro de fotorreflectancia a temperatura ambiente de una muestra de la fase hexagonal de GaN. En este espectro a temperatura ambiente se puede apreciar los efectos, de dos de las tres bandas de valencia que ahora están todas separadas en energía en el punto Γ $\mathbf{k}=\mathbf{0}$ de la zona de Brillouina. Sin embargo uno puede ajustar en buena medida a esta forma de línea con la teoría de Aspnes [2.3] aplicada en el caso anterior de la fase β -GaN y obtener el valor de energía de la transición fundamental E_0 . En la misma figura se muestra con línea continua el ajuste que corresponde a dos transiciones, separadas 90 meV, con los parámetros $E_0=3.398\pm 0.003$ eV y $\Gamma=0.041$ eV y $E_0+\Delta_0=3.488\pm 0.003$ y $\Gamma=0.060$. El valor de energía de la transición fundamental está en muy buen acuerdo con los valores reportados por Powell *et al* [1.12] de 3.41 eV obtenido por transmisión. También confirma que efectivamente el pico de fotoluminiscencia que observamos en este material sí representa la transición banda-banda, que tiene su máximo en 3.408 eV, ligeramente corrido hacia mayores energías, fenómeno que es ampliamente conocido para esta transición en emisión banda banda a temperatura ambiente.[4.24]

4.2.3 Transmisión.- Finalmente, queremos incluir el comportamiento en transmisión que tienen las muestras de la fase hexagonal α -GaN. En la figura 4.13 se puede apreciar en primer lugar el comportamiento de la muestra 935x, a la cual se le obtuvo el espectro de fotorreflectancia mencionado arriba con un valor en energía $E_0=3.398$ eV. En esta figura se puede apreciar efectivamente que la transmitancia cae a cero alrededor de 3.4 eV. Sin embargo creemos importante señalar el comportamiento de otras muestras de α -GaN. Las muestras 847x y 936b muestran que su transmitancia cae a cero aproximadamente en 3.37 eV, mientras que la muestra 921b muestra que su transmitancia tiende a cero en 3.44 eV. La diferencia de comportamiento de estas muestras en principio se deben a diferentes condiciones de crecimiento. Considerándolas en el mismo orden: (según comunicación particular de R. Powell)) a la muestra 935x fué crecida por MBE en donde la fuente de iones de Nitrógeno se obtuvo por descomposición térmica de NH_3 . Las muestras 847x 936x fueron crecidas también por descomposición térmica de NH_3 pero a diferente temperatura de sustrato (< 770 C). En cambio la muestra 921b fué crecida usando iones de N_2^+ de baja energía (35 eV de energía), tal y como

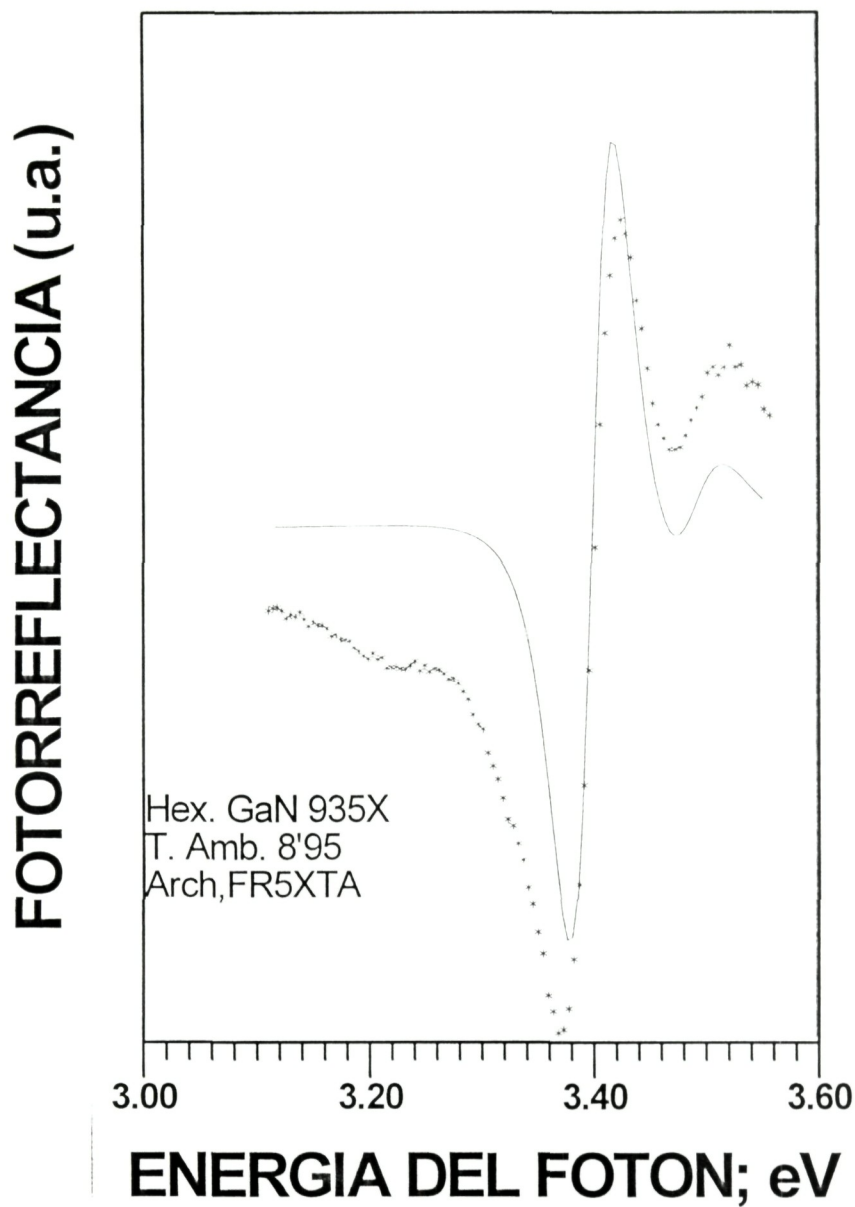


Figura 4.12 Espectro de Fotorreflectancia a temperatura ambiente para una muestra de α -GaN crecida por RIMBE. La línea continua corresponde al ajuste teórico para evaluar la energía de la brecha prohibida E_0 .

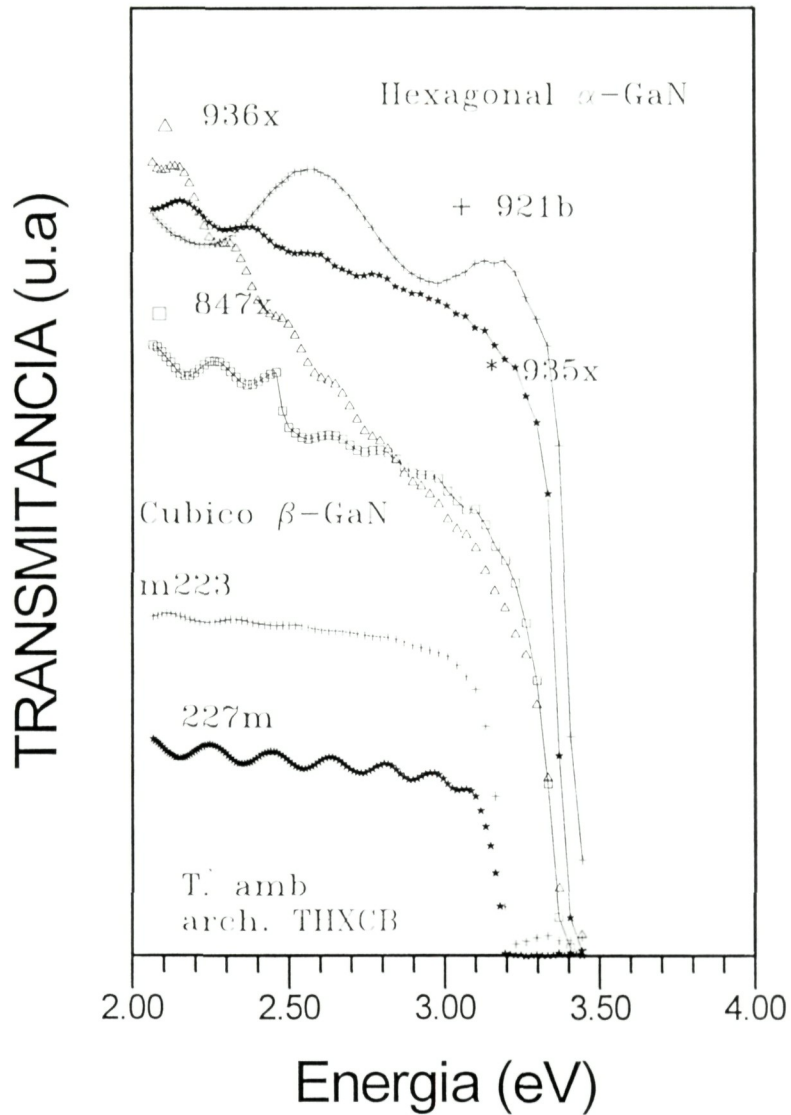


Figura 4.13. Espectros de transmitancia para las fases α -GaN y β -GaN. El espectro de la muestra 935x (α -GaN) indica un umbral fundamental que corresponde al de los espectros de fotoluminiscencia en la Fig. 4.11 y de fotorreflectancia de la Fig. 4.12. Esta muestra fué crecida por RIMBE y descomposición térmica de NH_3 .

se crecieron las muestras de la fase cúbica β -GaN ; 227m y m223 que fueron estudiadas en la sección 4.1.

4.2.4 Resumen. Para el material hexagonal α -GaN, crecido por RIMBE, mediante mediciones de fotoluminiscencia fotorreflectancia y Transmitancia, hemos podido establecer que la transición banda-banda, a temperatura ambiente, se encuentra a 3.408 eV, con una posición energética de E_0 en 3.398 eV también a temperatura ambiente. A 10 K la transición fotoluminiscente correspondiente se presenta en 3.468 eV, mientras que la posición energética de E_0 se encuentra en 3.480 eV. El pico fotoluminiscente de 10 K evoluciona con la temperatura hacia menores energías de manera paralela a como lo hace típicamente el umbral fundamental E_0 . [4.21] Hemos determinado mediante estudios de fotoluminiscencia la posición de una transición banda de conducción-nivel aceptor, donde el aceptor se encuentra a 180 meV por encima de las bandas de valencia. Las mediciones de fotorreflectancia a temperatura ambiente arrojan una segunda transición en 3,488 eV que se atribuye a una transición, en el punto Γ , entre la banda de conducción y la segunda de las tres bandas de valencia conocidas de la fase wurtzita del GaN. Las mediciones de transmitancia a temperatura ambiente están de acuerdo con las de fotoluminiscencia y de fotorreflectancia, en la misma muestra, al señalar 3.4 eV para la transición fundamental. Para condiciones diferentes de crecimiento por el método RIMBE, con respecto a la fuente de iones de N_2^+ , las mediciones de transmitancia permiten distinguir diferencias en los valores del umbral fundamental de la fase hexagonal del GaN, que varían desde 3.37 a 3.44 eV.

CONCLUSIONES

1.- Hemos utilizado las técnicas experimentales de Fotorreflectancia, Fotoluminiscencia y Transmitancia, para realizar las primeras determinaciones dependientes de la temperatura del valor del ancho de la banda prohibida directa E_0 (3.302 eV a 10 K hasta 3.231 a 300 K) de la fase metaestable zincblenda de GaN, y así resolver la controversia existente en la literatura sobre el valor de esta energía. Asimismo, se determinó, por vez primera, la energía correspondiente al desdoblamiento espín-órbita Δ_0 de dicha fase metaestable.

2.- Las dependencias con la temperatura tanto de E_0 como de $E_0 + \Delta_0$ en β -GaN se describen muy bien con la relación empírica de Varshni, la cual se ha visto que se cumple para un rango amplio de semiconductores cúbicos. La posición de la banda del desdoblamiento espín-órbita, en el centro de la zona de Brillouin, se determinó que está 17 meV debajo de la banda de valencia.

3.- La energía del pico de la banda de fotoluminiscencia en β -GaN dominante a bajas temperatura fue 11 meV menor que el ancho de banda prohibida determinada por fotorreflectancia. Dicha banda fotoluminiscente se atribuyó a transiciones entre niveles donadores y la banda de valencia.

4.- Una segunda banda de fotoluminiscencia en β -GaN que se presenta a bajas temperaturas centrada en 3.173 eV a 10 K, que desaparece a 80 K, se corre hacia mayores energías al aumentar la temperatura. Dicha banda, que en 50 K claramente se localiza en 3.197 eV, corresponde al comportamiento de una transición donador-aceptor que se encuentra a 130 meV por debajo de E_0 .

5.- Se realizaron mediciones de transmitancia para energías por debajo del valor de la brecha energética, lo que nos permitió determinar el índice de refracción, así como el coeficiente de absorción de la fase β -GaN. Hemos encontrado que los valores del índice de refracción son 3-4 % más pequeños que los correspondientes a la fase hexagonal reportados con anterioridad.

- 6.- Igualmente, se llevaron a cabo mediciones de fotoluminiscencia, transmitancia y fotorreflectancia para la fase hexagonal de GaN. Las mediciones de fotoluminiscencia muestran un pico de emisión en 3.468 ± 0.002 eV a 10 K. Este pico evoluciona conforme aumenta la temperatura, hacia menores energías como lo hace típicamente el umbral fundamental E_0 , que a 10 K tiene el valor 3.480 ± 0.002 obtenido por fotorreflectancia. A temperatura ambiente la posición del pico es 3.408 ± 0.008 eV que corresponde cercanamente al valor de $E_0 = 3.398 \pm 0.003$ eV obtenido de nuestras mediciones de fotorreflectancia. Nuestras mediciones correspondientes de transmitancia indican un valor de $E_0 = 3.4$ eV a temperatura ambiente. Estos valores están en buen acuerdo con el valor 3.41 eV, obtenido por Powell *et al* por transmisión.[3.4] Se sugiere entonces que la luminiscencia en la fase hexagonal del GaN se debe a la recombinación radiativa de portadores del fondo de la banda de conducción con huecos en el tope de la banda de valencia.
- 7.- Además se determinó por fotorreflectancia a temperatura ambiente una segunda transición en 3.488 eV, justo arriba en energía de la brecha fundamental. Esta segunda transición se atribuye a una transición entre la banda de conducción y la última de las tres bandas de valencia, que están separadas en energía en el punto Γ que es típico de la fase hexagonal del GaN.
- 8.- El espectro de fotoluminiscencia del GaN hexagonal muestra también una segunda banda de emisión de una menor intensidad, centrada en 3,299 a 10 K, que desaparece a una temperatura de 100 K. Esta segunda banda de emisión, que evoluciona con la temperatura de manera similar a la banda de mayor energía, se sugiere que se debe a transiciones entre la banda de conducción y nivel aceptor situado 180 meV por arriba de la banda de valencia.
- 9.- Las mediciones de Transmitancia, por otro lado, permiten distinguir diferencias en los valores del umbral fundamental de absorción en la fase hexagonal, desde 3.37 a 3.44 eV, que en principio son consecuencia de las condiciones de crecimiento respecto a la fuente de iones de N_2^+ al introducir fuertes concentraciones de impurezas con estados muy cercanos al ancho de la banda prohibida de este material.

Resultados y transiciones determinadas por las mediciones de fotorreflectancia, fotoluminiscencia y transmitancia en muestras de GaN-RIMBE

GaN cúbico

	10 K	300 K	Δ^+ (meV)
E_0	3.302 eV	3.231 eV	
$E_0+\Delta_0$	+0.017 eV		~17
T1 (FL)	3.291 eV	-----	~11
T2 (FL)	3.173 eV	-----	~130

y $n(\lambda)$ y $\alpha(\lambda)$ en el rango $0.4 \mu\text{m}$ (3.1 eV) a $2.5 \mu\text{m}$ (0.5 eV), por T

+ Respecto al valor de energía de umbral fundamental E_0

GaN hexagonal

	10 K	300 K	Δ^+ (meV)
E_0	3.480 eV	3.398 eV	
$E_0+\Delta$		3.488 eV	~90
T1 (FL)	3.468 eV	3.408 eV	~12
T2 (FL)	3.299 eV	-----	~180

y diferencias en umbral fundamental por diferentes cond. de crecimiento

+ Respecto al valor de energía de umbral fundamental E_0

APENDICE

Evaluación de $n(\lambda)$, d y $\alpha(\lambda)$

Para una película delgada sobre un sustrato transparente que tiene un espesor d , su índice de refracción complejo es $n=n-ik$, donde n es el índice de refracción y k el coeficiente de extinción. El sustrato transparente tiene un espesor varios órdenes de magnitud más grande que d y tiene un índice de refracción s y un coeficiente de absorción $\alpha_s=0$. El índice del aire es $n_0=1$.

Si el espesor d es uniforme, los efectos de interferencia dan lugar a un espectro como los obtenidos en algunos de nuestros experimentos mostrados en Fig. 4.13. Si consideramos el sustrato solo y con un espesor mucho mayor que la película, la transmisión libre de interferencia esta dada por la expresión bien conocida

$$T_s = \frac{(1-R)^2}{(1-R^2)}$$

donde

$$R = \left[\frac{(s-1)}{(s+1)} \right]^2$$

ó

$$T_s = \frac{2s}{s^2+1} \tag{A-1}$$

y

$$s = \frac{1}{T_s} + \left(\frac{1}{T_s^2} - 1 \right)^{\frac{1}{2}}. \tag{A-2}$$

La ecuación básica para las franjas de interferencia es

$$2nd = m\lambda \quad (\text{A-3})$$

donde m es un entero para los máximos y semientero para los mínimos en las franjas de interferencia.

La expresión para la transmitancia T para un espectro con franjas de interferencia, es una función compleja (Keradee J. 1973, Tesis; Mini A. 1982, Tesis; ambas en Grenoble)[3.15]

$$T = T(\lambda, s, n, d, \alpha). \quad (\text{A-4})$$

Si s es conocida es conveniente escribir esta expresión en términos de $n(\lambda)$ y la absorbancia $x = \exp(-\alpha d)$, entonces

$$T = T(n, x). \quad (\text{A-5})$$

La expresión (A-4) se simplifica si consideramos $k=0$, lo cual es válido en casi todo el espectro que vamos a considerar. La expresión (A-4) se reduce entonces[3.15] a

$$T = \frac{Ax}{B - Cx \cos \varphi + Dx^2} \quad (\text{A-6})$$

donde

$$A = 16n^2s \quad (\text{A-7a})$$

$$B = (n+1)^3(n+s^2) \quad (\text{A-7b})$$

$$C = 2(n^2-1)(n^2-s^2) \quad (\text{A-7c})$$

$$D = (n-1)^3(n-s)^2 \quad (\text{A-7d})$$

$$\varphi = 4\pi nd/\lambda \quad (\text{A-7e})$$

Los extremos de las franjas de interferencia se pueden escribir como

$$T_M = \frac{Ax}{B - Cx + Dx^2} \quad (\text{A-8})$$

$$T_m = \frac{Ax}{B + Cx + Dx^2} \quad (\text{A-9})$$

A partir de aquí T_m y T_M se consideran funciones continuas de λ y por lo tanto de $n(\lambda)$ y de $x(\lambda)$. T_m y T_M son las envolventes respectivas de las franjas de interferencia, de manera que para cualquier λ , T_M tiene un valor correspondiente T_m .

En la región en donde el coeficiente de absorción no es muy fuerte, $x < 1$, y si restamos el recíproco de la ecuación (A-8) del recíproco de la ecuación (A-9) obtenemos una expresión que es independiente de x

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_M} = \frac{2C}{A} \quad (\text{A-10})$$

Sustituyendo la ecuación (A-7) en la ecuación (A-10) y resolviendo para n obtenemos

$$n = [N + (N^2 - s^2)^{\frac{1}{2}}]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A-11})$$

donde

$$N = 2s \frac{T_M - T_m}{T_m T_M} + \frac{s^2 + 1}{2}.$$

La ecuación (A-11) se puede usar para calcular $n(\lambda)$ a partir de T_M y T_m obtenidos de las envolventes del espectro experimental.

Se puede obtener una expresión para el espesor de la película si se consideran los valores del índice de refracción n_1 y n_2 para dos longitudes de onda λ_1 y λ_2 correspondientes a dos máximos(mínimos) adyacentes del espectro experimental. Aplicando la ecuación (A-3), el espesor d está dado por

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)}. \quad (\text{A-12})$$

El coeficiente de absorción α se puede calcular a partir de la expresión para la absorbancia $x = \exp(-\alpha d)$. Solo falta conocer x . Pero como ya se conoce el índice de refracción $n(\lambda)$, se pueden conocer todas las constantes de la ecuación (A-7). Con éstas se puede calcular x . Por ejemplo resolviendo la ecuación cuadrática en x , (A-8) y utilizando las constantes (A-7), se tiene

$$x = \frac{E_M - [E_M^2 - (n^2 - 1)^3(n^2 - s^4)]^{\frac{1}{2}}}{(n - 1)^3(n - s^2)} \quad (\text{A-13})$$

donde

$$E_M = \frac{8n^2s}{T_M} + (n^2 - 1)(n^2 - s^2).$$

De esta manera hemos indicado de manera sucinta la forma de evaluar el índice de refracción, el espesor de una película delgada y el coeficiente de absorción a partir de las franjas de interferencias de transmitancia de una película delgada sobre un sustrato transparente, usando el método de Swanepoel[3.15].

BIBLIOGRAFIA

- [1.1] M. L. Cohen y J. R. Chelikowsky, *Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors*. Springers Series in Solid- State Sciences 75
- [1.2] Jacques I. Pankove, *Optical processes in Semiconductors*, Dover Publications, Inc. New York
- [1.3] Charles Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Fourth Edition, John Wiley
- [1.4] J. A. Van Vechten, *Phys. Rev. B* **7**,1479 (1973).
- [1.5] J. B. MacChesnet, P. M. Bridenbaugh and P. B. O'Connor, *Mater. Res. Bull.* **5**. 783 (1970).
- [1.6] J. Karpinski, J. Jun and S. Porowski, *J. Cryst. Growth* **66**, 1 (1984).
- [1.7] H. P. Maruska and J. J. Trietjen, *Appl. Phys. Lett.* **15**, 327 (1969).
- [1.8] S. Nakamura, *J. Appl. Phys.* **30**, L1705 (1991).
- [1.9] R.C. Powell, N. E. Lee, and J. E. Greene, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 2505 (1992).
- [1.10] O. Lagerstedt and B. Monemar, *J. Appl. Phys.* **45**, 2266 (1974).
- [1.11] R. Groh, G. Gerey, L. Bartha, and J. I. Pankove, *Phys. Status Solidi A* **26** 353 (1974).
- [1.12] R.C. Powell, N. E. Lee, Y. -W. Kim, and J.E. Greene, *J. Appl. Phys.* **73** (1), 1 189 (1993).
- [2.1] F. Bassani and G.P. Parravicini, *Electron States and Optical transitions in Solids*, Chapter 5, R. A. Ballinger, Editor Pergamon Press, Oxford (1975)
- [2.2] Frederick Wooten, *Optical Properties of Solids*, Academic Press (1969)
- [2.3] D. E. Aspnes, *Modulation Spectroscopy/Electric Field Effects on the Dielectric Function of Semiconductors*, Tomo 2, T. S. Moss, North Holland Publishing Company (1980)
- [2.4] Bruno Batz, *Semiconductors and Semimetals*, Edited by R. K. Willardson and Albert C. Beer, Vol. 9, Modulation Techniques, Ch. 4, 1972
- [2.5] Manuel Cardona, *Modulation Spectroscopy*, Academic Press (1969)
- [2.6] B. O. Seraphin and N. Bottka, *Physical Review*, **145**,2,628(1966)
- [2.7] G. Ramírez-Flores and A. Lastras-Martínez, *Rev. Sci. Instrum.* **62** (8), 2034, (1991)
- [2.8] D.E. Aspnes, *Solid State Commun.* **8**, 267-270, 1970. Previamente Gay and Klauder *Phys. Rev.* **172**, 811, 1968), sugirieron por primera vez que el mecanismo de FR es **llenado de Bandas**. J. L. Shay, R.E. Nahory, & C. N. K. Patel, *Phys. Rev.* **184**(3), 809-811, 1969), mostraron que FR principalmente actúa como modificador del campo eléctrico superficial. Al mismo tiempo F. Cerdeira & M. Cardona, *Solid State Commun.* **7**, 879-882, 1969),sugirieron que FR se debe a la reducción del campo superficial por produccion de pares.
- [4.1] S. Strite, J. Raun, Z. Li, A. Salvador, H. Chen, D.J. Smith, W. J. Choyke, and H. Morkoc, *J. Vac. Sci. Technol. B* **9**(4), 1924 (1991).
- [4.2] M. J. Paisley, Z. Sitar, J. B. Posthill and R. F. Davis, *J. Vac. Sci. and Tech.* **A7**, 701 (1989).

- [4.3] R. C. Powell, G. A. Tomasch, Y. W. Kim, J. A. Thornton, and J. E. Greene, *Materials Research Soc. Symp. Proc.*, **162**, J. T. Glass, R. F. Meissner, and N. Fujimori, Eds. Pittsburgh, PA: Materials Research Society, 531 (1990).
- [4.4] R. C. Powell, N. E. Lee, Y. W. Kim, and J. E. Greene, *J. Appl. Phys.* **73**, 189 (1993).
- [4.5] T. Lei, M. Franciulli, R. J. Molnar, T. D. Moustakas, R. J. Graham and J. Scanlon, *Appl. Phys. Lett.* **59**,944 (1991)
- [4.6] F. Bassani, and G. P. Parravicini, *Electron States and Optical Transitions in Solids*, Chapters 3 and 5, pp. 67 and 149. R. A. Ballinger, Editor Pergamon Press, Oxford (1975).
- [4.7] D. E. Aspnes and A. A. Studna, *Phys. Rev. B* **7**,4605 (1973).
- [4.8] Landolt-Bornstein, *Physics of Group IV Elements III-V Compounds*, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series. Group III **17a Semiconductors**. K. H. Hellwege, Ed. in Chief., O. Madelung, M. Shultz and H. Weiss, Eds. Springer-Verlag, Berlin 1982).
- [4.9] R. E. Nahory and J. L. Shay, *Phys. Rev. Lett.* **25**, 290 (1970).
- [4.10] E. Edjer, *Phys. Status Solidi (a)* **6**, K39 (1971).
- [4.11] R. F. Davis, *Proc. IEEE* **79**,702 (1991)
- [4.12] S. Bloom, G. Harbeke, E. Meier, and I. Ortenburger, *Phys. Status Solidi B* **66**, 166 (1974).
- [4.13] D. Brust and L. Liu, *Solid State Commun.* **4**, 193 (1966).
- [4.14] A. Juarez, A. Zehe, H. Navarro, *Revista Mexicana de Física*, 28 No. 4 1982(515-530).
- [4.15] R. Swanepoel, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **16**, 1214 (1983).
- [4.16] R. E. Stephens and I. H. Malitson, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **49**, 249 (1952).
- [4.17] Ver, por ejemplo, Max Born, and Emil Wolf. *Principles of Optics*. sexta ed. (Pergamon Press, Oxford, 1980) p.96.
- [4.18] P. Perlin, Y. Goorczyca, N. E. Christensen, y. Grzegory, H. Teisserye and T. Suski, *Phys. Rev.* **45**, 13307 (1992).
- [4.19] A. Rubio, J. L. Corkill, M. L. Cohen, T. Shirley, S. Louie, *Physical Review B* **48**, 11810(1994).
- [4.20] S. Logothetidis, J. Petalas, M. Cardona and T. D. Moustakas, *Physical Review B*, **V50**,24 18017(1994-II).
- [4.21] W. Shan, T. J. Schmidt, X. H. Yang, S. J. Hwang, J.J. Song, B. Goldenberg, *Appl. Phys. Lett.* **66** (8), 985(1995).
- [4.22] J. Petalas, S. Logothetidis, S. Bouladakis, M. Alouani and J.M.Wills, *Physical Review B*, Vol 52,11, 8082(1995-I)
- [4.23] C. Wetzel, S. Fischer, and E. E. Haller *et al* ,*Applied Physics Letters*, Octubre 23,1995 en prensa
- [4.24] J. Lee, N. C. Giles, D. Rojas, *Physics Review B*,49,1668,1994.
- [4.25] O. Brandt, H. Yang, B. Jenichen, Y. Suzyki, L. Däweritz, and K. H. Ploog, *Physical Review B, Rapid Communications*, Vol. 52, No. 4, R2253, July 1995-II.
- [4.26] R. Klann, O. Brandt, H. Yang, H. T. Grahn, and K. Ploog, *Physical Review B, Rapid Communications*, Vol 52, No.16, R11615, October 1995-II.
- [4.27] A. T. Meney and E. P. O'Reilly, *Appl. Phys. Lett.* **67** (20),November 1995,3013.

Temperature-dependent optical band gap of the metastable zinc-blende structure β -GaN

G. Ramírez-Flores, H. Navarro-Contreras, and A. Lastras-Martínez

Instituto de Investigación en Comunicación Óptica, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, 78000 San Luis Potosí, SLP, México

R. C. Powell* and J. E. Greene

Materials Science Department, Coordinated Science Laboratory, and Materials Research Laboratory, University of Illinois, 1101 West Springfield Avenue, Urbana, Illinois 61801

(Received 21 March 1994)

The temperature-dependent (10–300 K) optical band gap $E_0(T)$ of the epitaxial metastable zinc-blende-structure β -GaN(001) 4×1 has been determined by modulated photoreflectance and used to interpret low-temperature photoluminescence spectra. E_0 in β -GaN was found to vary from 3.302 ± 0.004 eV at 10 K to 3.231 ± 0.008 eV at 300 K with a temperature dependence given by $E_0(T) = 3.302 - 6.697 \times 10^{-4} T^2 / (T + 600)$ eV. The spin-orbit splitting Δ_0 in the valence band was determined to be 17 ± 1 meV. The oscillations in the photoreflectance spectra were very sharp with a broadening parameter Γ of only 10 meV at 10 K. The dominant transition observed in temperature-dependent photoluminescence was attributed to radiative recombination between a shallow donor, at ≈ 11 meV below the conduction-band edge and the valence band.

I. INTRODUCTION

α -GaN is a refractory III-V semiconductor with a hexagonal wurtzite equilibrium crystal structure and a large direct band gap, 3.4 eV at 300 K. Interest in the growth and physical properties of GaN stems primarily from the desire to utilize this material to fabricate a variety of near-UV optoelectronic devices including blue-light-emitting diodes.¹ GaN is also predicted to have a high ballistic-electron drift velocity.² However, the success of GaN optoelectronic devices has been limited due to the presence of large intrinsic donor concentrations—typical films have high concentrations ($\geq 10^{18}$ cm⁻³) of shallow donors attributed to N vacancies—and the lack of high-quality lattice-matched substrates. α -GaN is usually grown on Al₂O₃ (0001) with which it has a lattice-constant mismatch of $\approx 16\%$. Recently, it has been demonstrated that epitaxial metastable zinc-blende structure β -GaN, with a lattice constant of 0.4530 nm,³ can be grown pseudomorphically on cubic substrates such as MgO(1 \times 1).^{3,4} Although still lattice-constant mismatched, $\approx 7\%$, the possibility of growing the cubic phase increases the number of available substrates and epitaxial β -GaN has been deposited on the (001) surface of GaAs,^{5,6} β -SiC,^{7,8} and Si.⁹

Empirical and model pseudopotential band-structure calculations for β -GaN (Refs. 10–12) have predicted a room-temperature direct band gap, which is ≈ 0.1 – 0.6 eV less than that of α -GaN. There is, however, considerable disagreement among experimental results. Most of the measurements have been carried out with films on optically opaque substrates using cathodoluminescence (CL). Okumura, Misawa, and Yoshida¹³ observed a single broad CL emission feature ($h\nu \approx 3.81$ eV) at 77 K from β -GaN grown on GaAs. Strite *et al.*⁶ measured the CL spectra as a function of temperature from β -GaN grown on GaAs and found several groups of emission

peaks. They assumed that the highest energy emission, though weak, was due to band-to-band recombination in β -GaN and estimated that E_0 varied from ≈ 3.52 eV at 4 K to ≈ 3.45 eV at room temperature. However, a stronger set of emissions, presumed to be due to free-electron-bound hole and donor-acceptor transitions, was observed at all temperatures, and, at 280 K, consisted of a single peak at 3.206 eV. Davis¹⁴ reported the band gap of β -GaN on β -SiC to be 3.26 eV but provided no information as to how the measurement was made. Recently, Powell *et al.*³ obtained a value of E_0 (300 K) = 3.21 ± 0.02 eV from transmission and/or reflection measurements carried out on β -GaN films grown on MgO.

In this article, we present the results of an investigation using modulated photoreflectance, together with photoluminescence, to determine both the direct optical band gap E_0 and the valence-band spin-orbit splitting Δ_0 for metastable zinc-blende structure β -GaN as a function of temperature between 10 and 300 K.

II. EXPERIMENTAL PROCEDURE

All β -GaN films examined were grown on MgO(1 \times 1) substrates by reactive-ion molecular-beam epitaxy (RIMBE) in which the primary source of nitrogen is a low-energy (35 eV) N₂⁺ ion beam extracted from an ultrahigh vacuum hot-cathode single-grid source with magnetic confinement. The incident N₂⁺ to thermal Ga ratio at the substrate was 2.0 with a film growth temperature of 650 °C. A detailed description of the growth procedure has been published elsewhere.³ The films analyzed ranged in thickness from 1–1.5 μ m and were shown by *in situ* reflection high-energy electron diffraction (RHEED) and post-deposition double-crystal x-ray diffraction, plane-view transmission electron diffraction (TEM), and cross-sectional TEM (XTEM) to be epitaxial with a 90°-rotated two-domain (4 \times 1) surface reconstruction. The

films are *n*-type as discussed in detail in Ref. 3 due, presumably, to N vacancies as in α -GaN. Typical electron concentrations in the films used in this work were $\geq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Substrate preparation basically consists of degreasing commercially polished MgO(001) in successive rinses of trichloroethane, acetone, methanol, and isopropyl alcohol. The samples were then blown dry in dry N_2 , loaded into the growth chamber, and heated to 800°C for 2 min. This procedure yields strong (1×1) RHEED and low-energy-electron-diffraction patterns with sharp Kikuchi lines.³ Photorefectance (PR) measurements were carried out on specimens cut from the edge of as-deposited layers in order to maximize the variation in film thickness across the samples and hence to minimize the effect of interference fringes in the optical spectra.

Figure 1(a) schematically illustrates the experimental arrangement for the PR measurements. Light from a Xe lamp was dispersed through a 0.5-m focal length monochromator and intersected the sample at an angle $\approx 5^\circ$ to the sample normal. The optical modulation was provided by the 325-nm line of a 10-mW He-Cd UV laser beam mechanically chopped at a frequency $f = 100 \text{ Hz}$ and incident at an angle of 30° . An interference filter with a pass-band centered at 325 nm was used to eliminate parasitic plasma emissions from the UV laser while a long-wavelength bandpass filter prevented scattered radi-

ation from reaching the detectors. Specularly reflected light was detected using a Si diode, whose signal was fed into a lock-in amplifier tuned to 100 Hz. The signal was then processed by a microcomputer to obtain $\Delta R/R$ as a function of incoming photon energy. R is the reflectivity in the absence of the laser light and ΔR is the absolute difference in reflectivity with and without UV laser exposure.

The chopped laser beam was also used as the excitation source during the photoluminescence (PL) measurements, as shown in Fig. 1(b), and the emitted light dispersed through the 0.5- μm monochromator. The PL signal was detected with a UV-enhanced photomultiplier, cooled to -30°C . Temperature-dependent PR and PL measurements were carried out by mounting the samples on the cold finger of a closed-cycle He refrigerator with quartz optical windows. The sample temperature was measured to an accuracy of $\pm 0.25 \text{ K}$ and calibrated with a chromel/AuFe thermocouple. The samples were mounted on the cold finger so that they could contract freely as the temperature is lowered in order to avoid external strain effects.

III. EXPERIMENTAL RESULTS AND DISCUSSION

Figure 2 shows typical modulated photorefectance $\Delta R/R$ spectra plotted as a function of incident photon energy E for sample temperatures between 10 and 300 K. $\Delta R/R$ is the normalized change in the photorefectance due to the modulation of the surface electric field by the photoinjected charge carriers.¹⁵ The overall shape of the spectra in Fig. 2 is similar to that obtained from other single-crystal semiconductors such as GaAs (Ref. 16) exhibiting a double oscillation due to transitions at two critical points in the reduced Brillouin zone. The lower-energy feature corresponds to the direct optical band gap E_0 , while the higher-energy features at $E_0 + \Delta_0$ is due to

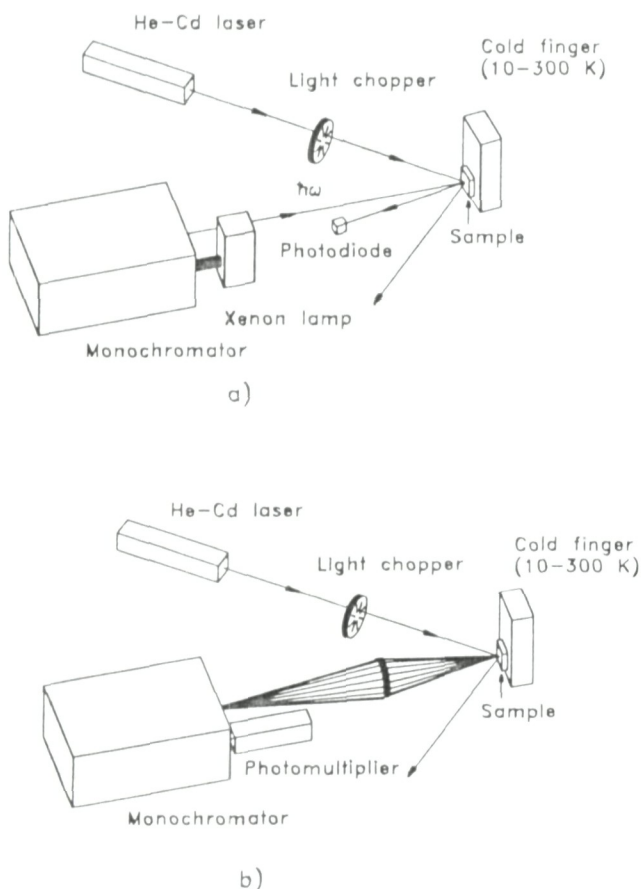


FIG. 1. Schematic diagrams of the experimental arrangements and optical paths for the (a) modulated photorefectance and (b) photoluminescence measurements.

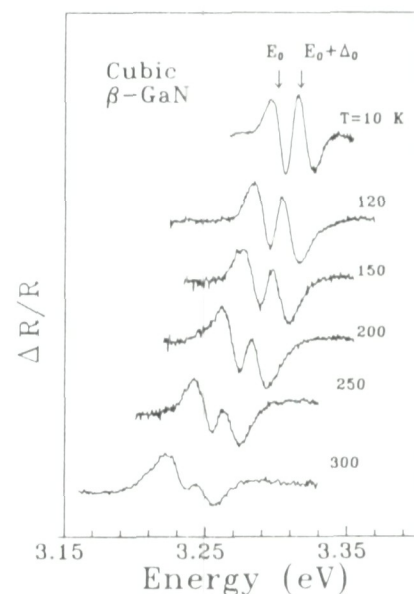


FIG. 2. Typical modulated photorefectance $\Delta R/R$ from zinc-blende structure β -GaN as a function of incident photon energy E at temperatures between 10 and 300 K.

the addition of the spin-orbit-splitting energy in the valence band. The very narrow energy width of the oscillations in Fig. 2, comparable to modulated electroreflectance data from GaAs obtained at 4.2 K,¹⁶ is an indication of the relatively high quality of the epitaxial layers.

PR spectra are typically fit using the well-developed theory for modulated electroreflectance,¹⁷ the essential features of which are discussed below. We assume in the fitting that the PR is due to two closely spaced, in energy, valence bands in β -GaN: The uppermost being a fourfold degenerate $\Gamma_8 J = \frac{3}{2}$ band and the lower a spin-orbit split $\Gamma_7 J = \frac{1}{2}$ band.¹⁸ The experimentally observed function $\Delta R/R$ is related to the perturbation-induced changes in the complex dielectric function $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ through the expression:¹⁷

$$\frac{\Delta R}{R} = \text{Re}(C e^{i\theta} \Delta\epsilon), \quad (1)$$

where C is the line-shape amplitude and θ is a phase angle, which depends upon the details of the model employed to describe the spectra. In the low-field limit, Aspnes¹⁷ has demonstrated that the induced changes in the dielectric function are given by

$$\Delta\epsilon = \frac{(\hbar\Omega)^3}{3E^2} \frac{\partial^3}{\partial E^3} [E^2\epsilon(E)], \quad (2)$$

where $\hbar\Omega$ is the electro-optical energy gained by photoexcited carriers due to band bending. Photorelectance, like electroreflectance, is thus a third derivative technique and, hence, is very sensitive to band structure near critical points where there is a high joint density of states due to the conduction and valence bands being parallel.

The form of the dielectric function $\epsilon(E)$ depends upon the dimension of the critical point, which is assigned according to the number of finite masses or curvature radii of the bands resulting from the energy difference $E_c - E_v$, where E_c and E_v are the conduction- and valence-band critical-point energies, respectively. For a three-dimensional M_0 critical point, i.e., for transitions to or from bands with isotropic parabolic masses,^{17,18} the dielectric function can be written as¹⁷

$$\epsilon(E, \Gamma) = B i^{3/2} (E - E_g + i\Gamma)^{1/2}, \quad (3)$$

where Γ is the broadening parameter due to carrier scattering processes; B is a parameter that depends on the dipole moment matrix element, the energy, and the charge-carrier effective masses,¹⁷ and $E_g = E_c - E_v$.

Expressions for the optical-modulation-induced changes in real $\Delta\epsilon_1$ and imaginary parts $\Delta\epsilon_2$ of the dielectric function can be obtained by substituting (3) into (2) and taking the third derivative. $\Delta\epsilon$ is then substituted into Eq. (1), where C and θ are treated as fitting parameters. The low-field condition corresponding to Eq. (2) is not generally perfectly applicable. It has been shown for many semiconductors, including GaAs and Ge, that it is difficult to reach the low-field limit at energies near the direct gap.^{16,19} (We estimate in the Appendix that the present experiments were carried out under conditions just above the low-field limit.) Nevertheless, as demon-

strated by Aspnes and Rowe¹⁹ the use of the low-field model to fit line shapes obtained in the high-field limit still yields the correct values for the transition energies. This is because the higher-field line shape is described by a combination of the same basic Lorentzian components used to describe the low-field line shape, the only difference being in the relative weighting factors. The latter is properly addressed by the inclusion of the phase angle θ .¹⁹

A typical fitted β -GaN $\Delta R/R$ spectra, in this case $T=10$ K, is shown in Fig. 3. The best fit was obtained using $\theta=1.21$ for the E_0 transition and 0.48 for the $E_0 + \Delta_0$ transition, while the amplitude C was maintained constant. A measure of the degree of fit for this type of data is given by one minus the square root of the ratio of mean quadratic deviation of the fitted line shape, with respect to the experimental points, to the mean quadratic amplitude of the experimental spectrum. For Fig. 3, this yields a value of ≈ 0.9 . Equally good fits were obtained for measurements at 30 different temperatures throughout the range investigated, 10–300 K. The broadening parameter Γ was found to increase monotonically, as expected, with increasing temperatures, from ≈ 10 meV at 10 K to ≈ 20 meV at 300 K. In order to estimate the accuracy in the determination of the E_0 and $E_0 + \Delta_0$, we allowed both the transition energies and the phase angles to vary around their optimum values. Maintaining the mean quadratic deviation within $\pm 10\%$ of the minimum value, the variation in the low-temperatures transition energies is within ± 2 meV. Including the precision of the experimental measurements, yields an overall uncertainty ranging between ± 0.004 eV at 10 K and ± 0.008 eV at 300 K.

Fitted values for the E_0 and $E_0 + \Delta_0$ transition energies are shown as a function of temperature in Fig. 4. E_0 varies from 3.302 ± 0.004 eV at 10 K to 3.231 ± 0.008 eV at 300 K with a valence-band spin-orbit splitting of $\Delta_0 = 17 \pm 1$ meV as estimated from the scattering of the

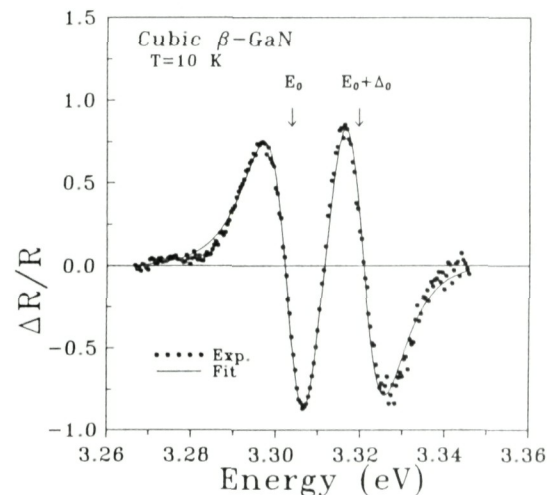


FIG. 3. Modulated photorelectance spectra from zinc-blende structure β -GaN at 10 K fitted using Eqs. (1)–(3) to obtain the direct optical band gap E_0 and the spin-orbit splitting Δ_0 in the valence band.

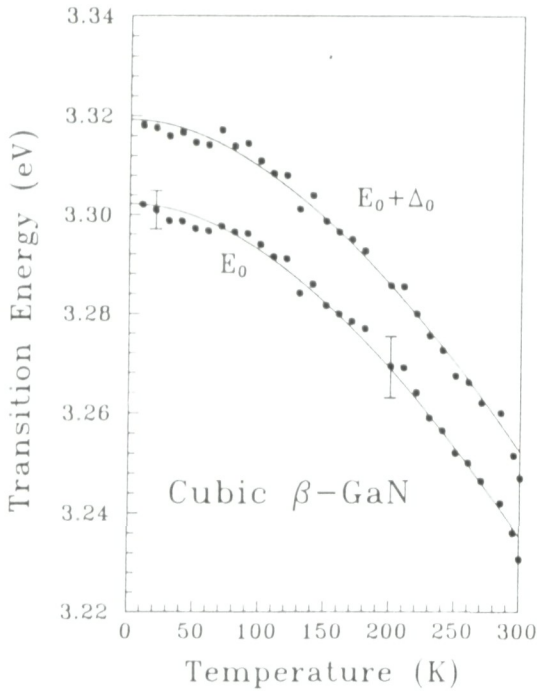


FIG. 4. Energies of the E_0 (lower curve) and $E_0 + \Delta_0$ (upper curve) transitions in zinc-blende structure β -GaN at temperatures between 10 and 300 K.

whole set of experimental differences between those two transition energies. The solid lines in Fig. 4 are least-squares fits to the experimental data points using an empirical expression developed by Varshni²⁰ to describe the temperature dependence of the energy gaps of group-IV and III-V cubic semiconductors

$$E(T) = E(0) - \frac{AT^2}{T + \Theta}, \quad (4)$$

where Θ is the Debye temperature and A is a fitting parameter. Since neither the Debye temperature nor the sound velocity for β -GaN are known, we used the Debye temperature for α -GaN, which has been estimated to be 600 K.²¹ Figure 4 shows that the results are very well described by Eq. (4) with $A = 6.697 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ and $T = 0$ K optical band gap $E_0(0) = 3.302 \text{ eV}$. The results are not strongly dependent upon the exact value of Θ used in the fitting. Similar quality fits are obtained by varying Θ between 600 and 1200 K. In the latter case, $E_0(0)$ increases to 3.303 eV, well within the uncertainty in the determination of $E_0(T)$. Moreover, our room-temperature result, $E_0(300 \text{ K}) = 3.231 \text{ eV}$, is in good agreement with the optical absorption measurements of Powell *et al.*³ who obtained $3.21 \pm 0.02 \text{ eV}$ while our fitted value for $E_0(0)$ is in good agreement with the theoretical estimate of Bloom *et al.*, 3.31 eV.¹⁰ The higher values of E_0 , which have been reported for β -GaN based upon cathodoluminescence measurements, $E_0(300 \text{ K}) = 3.45 \text{ eV}$ (Ref. 6) and $E_0(77 \text{ K}) = 3.81 \text{ eV}$,¹³ we believe stem from inclusions of second-phase α -GaN grains in the films as discussed below.

The spin-orbit-splitting parameter Δ_0 we obtain for β -GaN, 17 meV, is consistent with the results for other cu-

bic semiconductors for which Δ_0 is known. Plotting $\log(\Delta_0)$ vs the lattice parameter a_0 for the III-V compounds GaP,²² InP,²³ AlAs,²⁴ GaAs,¹⁶ InAs,²⁵ GaSb,²⁶ AlSb,²⁷ InSb,²⁸ as well as the group-IV semiconductors Si,²⁹ Ge,³⁰ α -Sn,³¹ and CSi³² results in a straight line in which Δ_0 increases with increasing a_0 . This relationship is supported by high-pressure measurements in Ge, for example, which show that $\Delta_0(P)$ is proportional to $a_0(P)^x$ where P is the hydrostatic pressure and $x \cong 4$.³³ Similar relationships hold for all zinc-blende and diamond-structure semiconductors, but the exponent depends on the detailed structure of the valence band.³³ The scatter in Δ_0 values in the Δ_0 vs a_0 plot (where Δ_0 ranges from 10 to 803 meV) about a least-squares fit to the data is ± 0.26 . Inserting β -GaN, with $a_0 = 0.4530 \text{ nm}$ (Ref. 3) into this plot yields a value of $15.4 \pm 10 \text{ meV}$. Thus, our experimentally determined Δ_0 value for β -GaN is well within the scatter in the empirical relationship.

Figure 5 shows typical PL spectra at temperatures between 10 and 140 K from a β -GaN sample grown by RIMBE at $T_s = 650^\circ \text{C}$. In the low-temperature spectra, $T \leq 20 \text{ K}$, there are three spectral features present. At $T = 10 \text{ K}$, the strongest PL peak is observed at 3.291 eV, very close in energy to that of the fundamental band gap, $E_0(10 \text{ K}) = 3.302 \text{ eV}$ from Fig. 2. A smaller peak is also present at 3.173 eV with a weak emission band at 3.49 eV. The energy position of the 10 K near-gap peak at 3.291 eV decreases in parallel to that of $E_0(T)$ with increasing T until it disappears at temperatures above $\cong 140 \text{ K}$. The width and shape of the peak indicate that it may be composed of two emission bands. Since all the films are n -type, the most common centers at low temperatures are expected to be neutral donors. Thus, we believe that one or both components of this peak correspond to radiative recombination from a very shallow

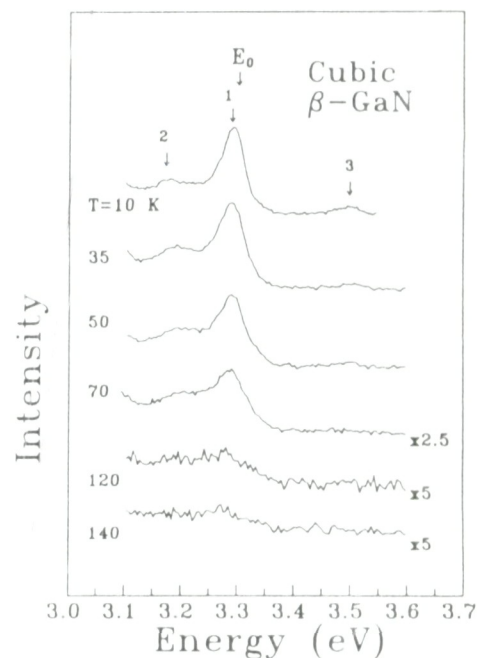


FIG. 5. Photoluminescence spectra from zinc-blende structure β -GaN at temperatures between 10 and 140 K.

donor level to the valence band. The fact that the energy difference between this peak and E_0 remains constant with T provides support for this interpretation since the shallow donor level and the conduction-band edge should shift in parallel. Emission from this band is quenched at temperatures above 100 K due to thermal ionization of the donor states.

The broad PL band centered at 3.173 eV at 10 K, approximately 130 meV less than the band-gap energy, is of weak intensity and is no longer visible above 80 K. With increasing temperature, it broadens further and the peak position shifts to higher energies. At 50 K, where the peak is still clearly observable, it is centered at 3.197 eV. Based upon its characteristic behavior, we tentatively assign this peak to a donor-acceptor pair recombination transition.³⁴

The 10 K emission band at 3.49 eV is well above the fundamental band gap of α -GaN as determined from the PR results presented above, but close to reported values, 3.503 eV at 2 K,³⁵ for the wurtzite-structure α -GaN phase. Powell *et al.* note in Ref. 3 that some of the present samples exhibit small regions of α -GaN, which nucleate in the bulk and are entirely surrounded by the zinc-blende structure β -GaN. Based upon x-ray diffraction (XRD) measurements, they estimated that the maximum volume fraction is always less than 10^{-3} . We suggest that previously reported high-energy CL bands, which were originally assigned to band-to-band recombination from β -GaN, such as the feature which varied from 3.52 eV at 4 K to 3.45 eV at 300 K reported by Strite *et al.*⁶ are in fact due to α -GaN inclusions.

Finally, we would like to point out that there are not strain effects, due either to lattice misfit or to the difference in thermal expansion coefficients between the GaN films and the MgO substrates, on the β -GaN E_0 and $E_0 + \Delta_0$ energies reported in this paper. XRD and electron diffraction measurements show that the films are relaxed,³ as expected due to both the large 7.5% compressive lattice misfit and also the large 59% differential thermal contraction stress. TEM and XTEM (Ref. 3) shows the formation of dislocations and stacking faults with the defect density being extremely high within about 100 nm of the film and/or substrate interface and much less at higher thickness. To avoid seeing effects due to strain in the reflectivity measurements, we used samples 1–1.5 μm thick. There are similar very large misfits and thermal stresses on the other substrates that have been used for growing β -GaN, such as GaAs and Si. Thus, one expects that films grown on these other types of substrates will also be relaxed, and hence, the optical parameters determined in this work applies to β -GaN samples grown on different substrates, as long as they are thick enough to be totally relaxed.

IV. CONCLUSIONS

We have used modulated photoreflectance measurements to make temperature-dependent measurements of the direct optical band gap E_0 (3.302 eV at 10 K to 3.231 eV at 300 K) and the valence-band spin-orbit splitting Δ_0

in metastable zinc-blende structure β -GaN. The temperature dependencies of both E_0 and $E_0 + \Delta_0$ were well described by the empirical Varshni relationship, which has previously been shown to hold for a wide range of cubic semiconductors. The position of the spin-orbit split band at the center of the Brillouin zone was determined to be 17 meV below the fourfold degenerate valence band. The dominant low-temperature photoluminescence peak, which occurred at 11 meV below the conduction-band edge was attributed to a transition between a shallow donor level and the valence band.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors gratefully acknowledge the financial support of Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, México through Grant No. 0444-E9108, the Organization of American States, Secretaría de Educación Pública, the Materials Science Division of the U.S. Department of Energy under Contract No. DEAC0276ER01198, the Joint Services Electronic Program, and the Semiconductor Research Corporation during the course of this research. We also appreciate the technical support of E. Ontiveros and L. F. Lastras-Martínez.

APPENDIX

The electroreflectance low-field limit is defined by the relationship¹⁷

$$\hbar\Omega \leq \Gamma/3, \quad (\text{A1})$$

where the electro-optical energy $\hbar\Omega$ is given by

$$\hbar\Omega = \left(\frac{eF\hbar}{\delta\mu_{\parallel}} \right)^{1/3}. \quad (\text{A2})$$

In Eq. (A2), F is the surface electric field and $\mu_{\parallel} = m_c m_v / (m_c + m_v)$ is the interband reduced mass, where m_c and m_v correspond to the conduction- and valence-band masses, respectively, evaluated in the field direction for the transition of interest. We estimate that $F = 100 \text{ kV cm}^{-1}$, and μ_{\parallel} is between 0.1 and 0.01 of the free electron mass. Using these values in Eq. (A2), $\hbar\Omega \cong 6\text{--}13 \text{ meV}$, which is comparable to our experimental values of $\Gamma/3 \cong 3\text{--}7 \text{ meV}$. Thus, we estimate that our PR data were obtained under conditions that correspond to being near or just above the low-field limit. Nevertheless, since the energy positions of the actual transitions are primarily determined by the “center of mass” of the PR modulated signal, the analysis of the results is not strongly sensitive to the precise details of the model used. This has been shown explicitly by Aspnes and Rowe¹⁹ for the E_0 direct gap of Ge. The same E_0 value, within 2 meV, was obtained from fitting two experimental spectra, one corresponding to low-field conditions (0.6 kV cm^{-1}) and the other to high-field conditions (31 keV cm^{-1}), even though the two spectra exhibited quite different line shapes.

- *Present address: Solar Cells Inc., 1702 N. Westwood Ave., Toledo, Ohio 43607.
- ¹H. P. Maruska and J. J. Tietjen, *Appl. Phys. Lett.* **15**, 327 (1969).
 - ²K. Das and D. K. Ferry, *Solid-State Electron.* **19**, 851 (1976).
 - ³R. C. Powell, N. E. Lee, Y. W. Kim, and J. E. Greene, *J. Appl. Phys.* **73**, 189 (1993).
 - ⁴R. C. Powell, G. A. Tomasch, Y. W. Kim, J. A. Thornton, and J. E. Greene, in *Diamond, Silicon Carbides and Related Wide Bandgap Semiconductors*, edited by J. T. Glass, R. F. Messier, and N. Fujimori, MRS Symposia Proceedings No. 162 (Materials Research Society, Pittsburgh, 1990), p. 531.
 - ⁵M. Mizuta, S. Fujieda, Y. Matsumoto, and T. Kawamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **25**, L945 (1986).
 - ⁶S. Strite, J. Raun, Z. Li, A. Salvador, H. Chen, D. J. Smith, W. J. Choyke, and H. Morkog, *J. Vac. Sci. Technol. B* **9**, 1924 (1991).
 - ⁷M. J. Paisley, Z. Sitar, C. H. Carter, and R. F. Davis, *Proc. SPIE* **877**, 8 (1988).
 - ⁸M. J. Paisley, Z. Sitar, J. B. Posthill, and R. F. Davis, *J. Vac. Sci. Technol. A* **7**, 701 (1989).
 - ⁹T. Lei, M. Fanciulli, R. J. Molnar, T. D. Moustakas, R. J. Graham, and J. Scanlon, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 944 (1991).
 - ¹⁰S. Bloom, G. Harbeke, E. Meier, and I. Ortenburger, *Phys. Status Solidi B* **66**, 166 (1974).
 - ¹¹B. J. Min, C. T. Chan, and K. M. Ho, *Phys. Rev. B* **45**, 1159 (1992).
 - ¹²W. R. Lambrecht and B. Segall (unpublished).
 - ¹³K. Okumura, S. Misawa, and S. Yoshida, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 1058 (1991).
 - ¹⁴R. F. David, *Proc. IEEE* **79**, 702 (1991).
 - ¹⁵R. E. Nahory and J. L. Shay, *Phys. Rev. Lett.* **25**, 290 (1970).
 - ¹⁶D. E. Aspnes and A. A. Studna, *Phys. Rev. B* **7**, 4605 (1973).
 - ¹⁷D. E. Aspnes, *Surf. Sci.* **37**, 418 (1973); see also, D. E. Aspnes in *Optical Properties of Solids*, edited by M. Balkanski (North-Holland, Amsterdam, 1980), Vol. 2, p. 109.
 - ¹⁸F. Bassani and G. P. Parravicini, *Electronic State and Optical Transitions in Solids*, edited by R. A. Ballinger (Pergamon, London, 1975), Chap. 3, p. 67, and Chap. 5, p. 149.
 - ¹⁹D. E. Aspnes and J. E. Rowe, *Phys. Rev. Lett.* **27**, 188 (1971).
 - ²⁰Y. P. Varshni, *Physica* **34**, 149 (1967).
 - ²¹E. Edjer, *Phys. Status Solidi A* **6**, K39 (1971).
 - ²²D. E. Aspnes, C. G. Olson, and D. W. Lynch, *Phys. Rev. B* **12**, 2527 (1975).
 - ²³J. Camassel, P. Merle, L. Bayo, and H. Mathien, *Phys. Rev. B* **22**, 2020 (1980).
 - ²⁴A. Onton, in *Proceedings of the Tenth International Conference on Physical Semiconductors*, Cambridge, MA, 1970 (USAEC, New York, 1970), p. 107.
 - ²⁵F. Lukes, *Phys. Status Solidi B* **84**, K113 (1977).
 - ²⁶D. E. Aspnes, C. G. Olson, and D. W. Lynch, *Phys. Rev. B* **14**, 4450 (1976).
 - ²⁷K. C. Rustagi, P. Merle, D. Auvergne, and H. Mathien, *Solid State Commun.* **18**, 1201 (1976).
 - ²⁸R. L. Aggarwal, in *Semiconductors and Semimetals*, edited by R. K. Williardson and A. C. Beer (Academic, New York, 1972), Vol. 9, p. 151.
 - ²⁹D. E. Aspnes and A. A. Studna, *Solid State Commun.* **11**, 1375 (1972).
 - ³⁰D. E. Aspnes, *Phys. Rev. B* **12**, 2297 (1975).
 - ³¹S. H. Groves, E. R. Pidgeon, A. W. Ewald, and R. J. Wagner, *J. Phys. Chem. Solids* **31**, 303 (1970).
 - ³²R. G. Humphreys, D. Bimberg, and W. J. Choyke, *J. Phys. Soc. Jpn.* **49**, 519 (1980).
 - ³³D. Brust and L. Liu, *Solid State Commun.* **4**, 193 (1966).
 - ³⁴F. Williams, *Phys. Status Solidi* **25**, 493 (1968).
 - ³⁵B. Monemar, *Phys. Rev. B* **10**, 676 (1974).

Refractive indices of zincblende structure β -GaN(001) in the subband-gap region (0.7–3.3 eV)

M. A. Vidal, G. Ramírez-Flores, H. Navarro-Contreras,
and A. Lastras-Martínez^{a)}

*Instituto de Investigación en Comunicación Óptica, Universidad Autónoma
de San Luis Potosí, Alvaro Obregón 64, San Luis Potosí, Mexico*

R. C. Powell and J. E. Greene

*Materials Science Dept., Coordinated Science Laboratory, and Materials Research Laboratory,
University of Illinois, 1101 West Springfield Avenue, Urbana, Illinois 61801*

(Received 23 August 1995; accepted for publication 14 November 1995)

Refractive indices n and absorption coefficients α of epitaxial metastable zincblende structure β -GaN(001) were determined over the subband-gap energy range between 0.8–3.1 eV from an analysis of optical transmission spectra. n was found to vary from 2.25 to 0.8 eV (1.55 μm) to 2.50 at 3.1 eV (0.4 μm) with an energy E (eV) dependence that is well described by a Sellmeier-type dispersion relationship, $n^2(E) = 1 + 148/(38.3 - E^2)$. The refractive indices of β -GaN are 3%–4% smaller than previously reported values for hexagonal α -GaN. © 1996 American Institute of Physics. [S0003-6951(96)03604-8]

GaN is a refractory III–V semiconductor with a hexagonal wurtzite equilibrium crystal structure and a large direct band gap, 3.4 eV at 300 K.¹ Interest in the growth and physical properties of GaN stems primarily from the desire to utilize this material to fabricate near-UV optoelectronic devices including blue light-emitting diodes.² GaN is also predicted to have a high ballistic electron drift velocity.³ However, the success of GaN optoelectronic devices has been limited in large part due to the lack of high-quality lattice-matched substrates. α -GaN is usually grown on $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ with which it has a lattice-constant mismatch of $\approx 16\%$. Recently, it has been demonstrated that epitaxial metastable zincblende structure β -GaN, with a lattice constant of 0.4530 nm,⁴ can be grown pseudomorphically on cubic substrates such as $\text{MgO}(1\times 1)$.^{4,5} Although still lattice-constant mismatched, $\approx 7\%$, the possibility of growing the cubic phase increases the number of available substrates and epitaxial β -GaN has been deposited on the (001) surface of GaAs,^{6,7} β -SiC,⁸ and Si.⁹

The temperature-dependent (10–300 K) optical band gap $E_0(T)$ of epitaxial metastable zincblende-structure β -GaN(001) 4×1 layers, grown on $\text{MgO}(001)$ by reactive ion molecular-beam epitaxy,^{4,5} has been determined by modulated photoreflectance.¹⁰ E_0 varies from 3.302 ± 0.004 eV at 10 K to 3.231 ± 0.008 at 300 K with a temperature dependence given by $E_0(T) = 3.302 - 6.697 \times 10^{-4} T^{-2} (T + 600)$ eV and a spin-orbit splitting of 17 ± 1 meV. The oscillations in the photoreflectance spectra were found to be very sharp with a broadening parameter Γ of only 10 meV at 10 K. Design, fabrication, and characterization of β -GaN light-emitting devices also requires the knowledge of the refractive index. In this letter, we report the results of room temperature measurements of β -GaN(001) refractive indices and absorption coefficients, at subband-gap photon energies between 0.8 and 3.1 eV, using the same samples as in Ref. 10.

All β -GaN films examined were grown on $\text{MgO}(1\times 1)$ substrates by reactive-ion molecular beam epitaxy (RIMBE) in which the primary source of nitrogen is a low-energy (35 eV) N_2^+ ion beam extracted from an ultrahigh vacuum hot-cathode single-grid source with magnetic confinement. The incident N_2^+ to thermal Ga ratio at the substrate was 2.0 with a film growth temperature of 650 °C. A detailed description of the growth procedure has been published elsewhere.⁴ The films ranged in thickness from 1–1.5 μm and are n -type with typical electron concentrations of 10^{18} cm^{-3} . A combination of *in situ* reflection high-energy electron diffraction and post-deposition double-crystal x-ray diffraction, plan-view transmission electron diffraction (TEM), and cross-sectional TEM showed that the films are epitaxial with a 90°-rotated two-domain (4×1) surface reconstruction.

The refractive index of our β -GaN samples was determined from optical transmission measurements carried out over the 0.36 to 1.95 μm wavelength range (3.4 to 0.64 eV) using both W and Xe lamps. Incident light was dispersed through a 0.5 m focal-length monochromator and optical filters were used to select only the radiation from the first-order of diffraction produced by the grating. The monochromatic light was mechanically chopped at a frequency of 100 Hz and the transmitted signal was detected using either a Si photodiode, which covered the wavelength range between 0.36 and 1 μm , or a PbS photoresistor for longer wavelengths. The output signal from the photodetector was fed into a lock-in amplifier tuned to the chopper frequency. Absolute transmission values were obtained by comparisons to reference measurements with no sample in the light path. Overlapping transmission spectra were acquired over wavelengths where detectors or monochromator gratings were changed.

A typical optical transmission curve from epitaxial β -GaN on $\text{MgO}(001)$ is shown in Fig. 1. The data were analyzed using the technique described in detail in Ref. 11.

^{a)}Electronic mail: alastras@cactus.iico.uaslp.mx

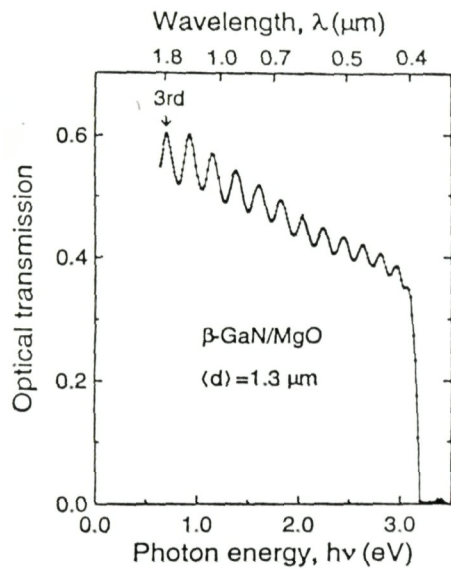


FIG. 1. Optical transmission spectrum from epitaxial β -GaN(001) grown on MgO(001). The optical film thickness $\langle d \rangle$ was $1.3 \mu\text{m}$.

An initial estimate of the refractive index of β -GaN was obtained from the expression

$$n = [N + (N^2 - s^2)^{0.5}]^{0.5}, \quad (1)$$

in which s is the refractive index of the MgO substrate and N is given by

$$N = 2s \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} + \frac{s^2 + 1}{2}, \quad (2)$$

where $T_M(\lambda)$ and $T_m(\lambda)$ are transmission values, as a function of wavelength, corresponding to the envelopes of the maxima and minima of the interference fringes, respectively,

Optical film thicknesses d were obtained from each adjacent pair (1,2) of maxima and minima using the relationship

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{\lambda_1 n_1 - \lambda_2 n_2}. \quad (3)$$

The average of all the d values from Eq. (3) is then taken as the film thickness. This average thickness $\langle d \rangle$, together with the order m of the interference fringes, is then used to obtain refined values of the refractive indices from the relationship

$$n = \frac{m\lambda}{2\langle d \rangle}. \quad (4)$$

For the film corresponding to the transmission data shown in Fig. 1, $\langle d \rangle = 1.3 \pm 0.1 \mu\text{m}$ in very good agreement with the value measured by microprofilometry. The transmission measurements were carried out down to sufficiently low photon energies that the order of the interference fringes was unambiguously determined. In Fig. 1, the lowest energy maximum corresponds to the 3rd order interference fringe.

Using the procedure outlined above, the refractive indices of β -GaN were obtained as a function of wavelength and the data plotted in Fig. 2 as filled circles. The refraction index $s(\lambda)$ of MgO used in the analysis is shown in the inset of Fig. 2. s varied from 1.78 at $\lambda = 0.4 \mu\text{m}$ (3.1 eV) to 1.70 at

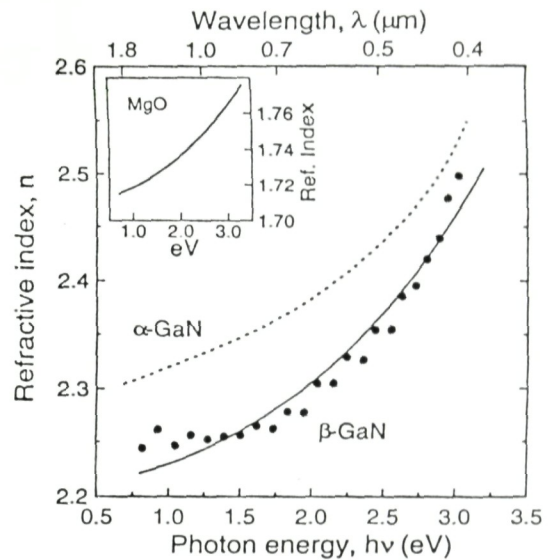


FIG. 2. The data points are the refractive indices determined from the maxima and minima of the optical transmission spectrum in Fig. 1, while the solid line is a fit to a Sellmeier-type dispersion relationship $n^2(E) = 1 + A/(E_a^2 - E^2)$. The dashed line is the refractive index of α -GaN from Ref. 14. The refractive index of the MgO substrate, from Ref. 12, is shown in the inset.

$\lambda = 2.5 \mu\text{m}$ (0.5 eV). The data were obtained from Ref. 12 and fit to a polynomial expression. The solid curve in Fig. 2 corresponds to a least-squares fit of the β -GaN experimental data to a Sellmeier-type dispersion relationship¹³

$$n(E)^2 = 1 + \frac{A}{E_a^2 - E^2}, \quad (5)$$

which is based upon a classical oscillator model. From the fit, we obtain $A = 148$ and $E_a = 6.19 \text{ eV}$.

For comparison, the refractive index of α -GaN, obtained from Ref. 14, is also shown in Fig. 2 as a dashed line. The subband-gap, refractive index of the cubic zincblende phase is found to be 3%–4% smaller than that of the hexagonal wurtzite phase. The fact that $n(\lambda)$ values over this wavelength range for GaN in the two crystal structures are quite similar can be understood from a consideration of the local atomic environments in the two structures. The nearest-neighbor bonding configuration in the cubic and hexagonal phases is the same as in our cations (anions) surrounding a given anion (cation) in tetrahedral sites. Differences begin to arise only at the second-nearest-neighbor positions. Thus, polarizability in the two structures should be very similar yielding comparable values of n as observed.

Using the refractive indices in Fig. 2 and measured optical film thicknesses, absorption coefficients α as a fraction of energy were calculated for RIMBE β -GaN(001) films following the procedure detailed in Ref. 13. Typical results are shown in Fig. 3. Absorption coefficients between 10^1 and 10^4 cm^{-1} were obtained in the subband-gap energy range from 2 to 3 eV indicating the existence of a significant density of states in the forbidden gap. E_f for direct gap semiconductors is often estimated empirically from the slope of plot of $h\nu$ vs $h\nu$. Such a curve is shown in the inset of Fig. 3 for the same sample. Extrapolating the steep rising portion of

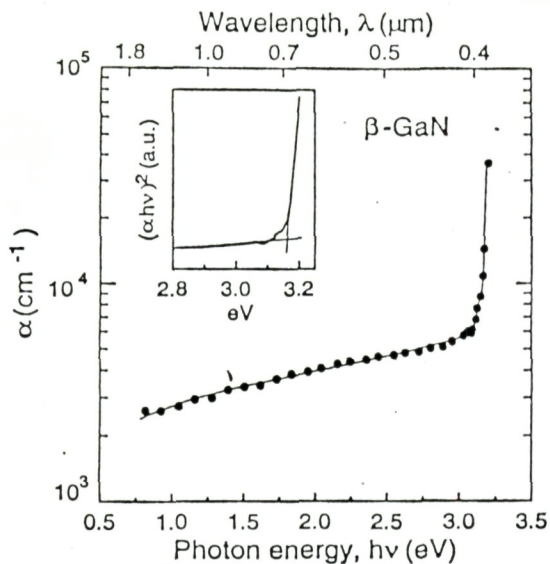


FIG. 3. Absorption coefficient of β -GaN, as a function of photon energy $h\nu$, calculated from the transmission spectrum in Fig. 1. A plot of $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ is shown in the inset.

the curve to zero yields a room temperature value of 3.17 eV, in reasonable agreement with the more accurate result, eV, obtained from modulated photoreflectance measurements.²

In conclusion, the subband-gap refractive index of metastable zincblende-structure β -GaN has been determined over the energy range between 0.8 and 3.1 eV through an analysis of optical transmission spectra from epitaxial GaN(001) films grown by RIMBE. The refractive index varies from 2.25 to 2.50 with an energy dependence that is well described by the expression of $[(38.3 - E^2)]$, with E in units of eV.

The authors gratefully acknowledge the financial support of Consejo Nacional de Ciencia y Tecnologia through Grant Nos. 2107-E9303 and 3951-E9402, the Organization of American States, FOMES-SEP, and FAI-UASLP; the Materials Science Division of the U.S. Department of Energy under Contract No. DEAC0276ER01198, the Joint Services Electronic Program, and the Semiconductor Research Corporation during the course of this research. We also appreciate the technical support of E. Ontiveros and R. Rodríguez-Pedroza.

¹H. P. Maruska and J. J. Tietjen, *Appl. Phys. Lett.* **15**, 327 (1969).

²J. E. Pankove, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. **97**, 409 (1987); I. Akasaki, H. Amano, M. Kito, and K. Hiramatsu, *J. Lumin.* **48/49**, 666 (1991); S. Nakamura, T. Mulai, and M. Senoh, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 1687 (1994).

³K. Das and D. K. Ferry, *Solid State Electron.* **19**, 851 (1976).

⁴R. C. Powell, N. E. Lee, Y. W. Kim, and J. E. Greene, *J. Appl. Phys.* **73**, 189 (1993).

⁵R. C. Powell, G. A. Tomasch, Y. W. Kim, J. A. Thornton, and J. E. Greene, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **162**, 531 (1990).

⁶M. Mizuta, S. Fujieda, Y. Matsumoto, and T. Kawamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **25**, L945 (1986).

⁷S. Strite, J. Raun, Z. Li, A. Salvador, H. Chen, D. J. Smith, W. J. Choyke, and H. Morkog, *J. Vac. Sci. Technol. B* **9**, 1924 (1991).

⁸M. J. Paisley, Z. Sitar, J. B. Posthill, and R. F. Davis, *Proc. SPIE* **877**, 8 (1988); *J. Vac. Sci. Technol. A* **7**, 701 (1989).

⁹T. Lei, M. Fanciulli, R. J. Molnar, T. D. Moustakas, R. J. Graham, and J. Scanlon, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 944 (1991).

¹⁰G. Ramírez-Flores, H. Navarro-Contreras, A. Lastras-Martínez, R. C. Powell, and J. E. Greene, *Phys. Rev. B* **50**, 8433 (1994).

¹¹R. Swanepoel, *J. Phys. E* **16**, 1214 (1983).

¹²R. E. Stephens and I. H. Malitson, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **49**, 249 (1952).

¹³See, for example, M. Born, and E. Wolf, *Principles of Optics*, 6th ed. (Pergamon, Oxford, 1980), p. 96.

¹⁴P. Perlin, Y. Goorzycza, N. E. Christensen, Y. Grzegory, H. Teisserye, and T. Suski, *Phys. Rev.* **45**, 13307 (1992).