

УДК 621.315.592:535

М.Д. Раранський, М.М. Сльотов, І.М. Фодчук, О.М. Сльотов
Структурні і оптичні властивості плівок нітриду галію

*Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича
Коцюбинського, 2, Чернівці, 58012 Україна,
тел. (03722)44221, E-mail: oe-dpt@chnu.cv.ua*

Досліджено структурні і оптичні властивості нелегованих плівок нітриду галію. Показано, що технологія отримання визначає тип і концентрацію дефектів кристалічної ґратки. Люмінесценція визначається як рекомбінаційними процесами за участю енергетичних станів, обумовлених власними точковими дефектами ґратки, так і анігіляцією екситонів та міжзонними переходами.

Ключові слова: плівки, нітрид галію, технологія, дислокації, точкові дефекти, фотолюмінесценція, λ -модуляція, оптичне відбивання, механізми рекомбінації.

Стаття постуила до редакції 30.07.2001; прийнята до друку 12.03.2002.

I. Вступ

Нітрид галію є одним з перспективних напівпровідникових матеріалів [1]. На його основі виготовлені фото- і світлодіоди на видимому і ультрафіолетову області спектра, фіолетові та сині лазерні діоди, а також різного типу класичні та з квантовими ямами багаточарові гетероструктури [2]. Їх властивості в значній мірі визначаються технологією отримання вихідного матеріалу. Найбільш широко використовуються методи газофазної епітаксії за участю металорганічних сполук (MOVPE), молекулярно-променевої епітаксії (MBE) і осадження гідридів з газової фази (HVPE) [1-3]. При цьому вибір технологічних режимів вирощування дозволяє цілеспрямовано змінювати властивості GaN. Вони істотно залежать від досконалості структури кристалічної ґратки вихідного матеріалу, оскільки власні дефекти (особливо точкові) визначають склад і природу центрів рекомбінації. Тому в даній роботі розглядається вплив методів отримання спеціально нелегованих епітаксійних плівок GaN на їх оптичні властивості і особливо фотолюмінесценцію.

II. Об'єкти та методики досліджень

Плівки нітриду галію отримувалися методами MBE і HVPE на сапфірові підкладки. Визначена з оптичного поглинання ширина забороненої зони (E_g) GaN складала 3,42 еВ при 300 К. Дослідження кристалічної структури проводилось рентгенівською топографією, дво- і багаточувильовою дифракцією, а також по кривих гоїдання. Вказані методи свідчать про монокристалічність отриманих плівок. Виявлені їх недосконалості в головному обумовлені незгодженістю параметрів ґраток GaN та підкладок сапфіру (~3,5%). Міжплощинні і позаплощинні деформації становлять від $2,5 \cdot 10^{-3}$ до $2 \cdot 10^{-3}$.

Досліджувалися поглинання, відбивання і фотолюмінесценція (ФЛ) GaN. Основним з них було вивчення ФЛ, яка збуджувалася випромінюванням азотного лазера ЛГН-21 з $\lambda_m = 0,337$ мкм. Вимірювання проводились в режимі автоматичного запису на спектральній установці, головними складовими якої є дифракційний монохроматор МДР-23 і стандартна систе-

ма синхронного детектування. Зміна рівня фотозбудження L здійснювалася за допомогою каліброваних світлофільтрів. Зразки розташовувалися в оптичному кріостаті, а спектри ФЛ побудовані з урахуванням апаратної функції установки і наведені в координатах: N_ω – кількість фотонів в одиничному інтервалі енергій $\hbar\omega$ – енергія фотонів.

Дослідження поглинання, відбивання і ФЛ також проводилися за методом λ -модуляції [4]. Це дозволило виявити особливості, які в звичайних спектрах погано розрізняються.

III. Результати експерименту та їх обговорення

Дослідження нелегованих плівок GaN виявили залежність їх властивостей від технологічних методів отримання MBE чи HVPE. Останні обумовлюють як тип, так і концентрацію дефектів ґратки. Особливо вони впливають на ФЛ, рис. 1.

У випадку GaN, отриманого MBE, дислокації (гвинтові $\sim 10^7 \text{ см}^{-2}$ і крайові $\sim 10^8$ - 10^9 см^{-2}) розподіляються неоднорідно. Це спричиняє незначну мозаїчність структури, яка характеризується взаємно трохи викривленими і слабко нахиленими блоками.

ФЛ таких плівок при 77 K характеризується випромінюванням в ультрафіолетовій (УФ) області спектра. Вона складається з двох смуг, умовно позначених символами

A та B, рис. 1. Домінуючою є вузька смуга B з $\hbar\omega_m = 3,477 \text{ eV}$. Їй притаманні наступні властивості: 1) інтенсивність випромінювання I залежить від L за степеневим законом $I \sim L^{1,5}$; (крива 3 на врізці рис. 1); 2) збільшення L супроводжується зсувом максимуму в область менших енергій фотонів (крива 4); 3) низькоенергетична область (відносно $\hbar\omega_m$) характеризується експоненційною залежністю $N_\omega(\hbar\omega)$; 4) нахил прямих, побудованих в координатах $\text{Ln}N_\omega - \hbar\omega$, зменшується з ростом L при сталій T . Вказані властивості притаманні анігіляції екситонів при їх непружному розсіюванні на вільних носіях заряду [5]. Отже, обговорювана смуга B обумовлена рекомбінаційними процесами за участю екситонів.

У формуванні УФ випромінювання також приймають участь екситон-фононні процеси, про що свідчить наявність еквідистантних смуг з $\hbar\omega_m$ 3,392 eV і 3,0306 eV, відстань між якими узгоджується з енергією LO-фононів у GaN ($\sim 85 \text{ meV}$) [2,6].

Випромінювання в області $\hbar\omega > E_g$ характеризується асиметричністю смуги A та незалежністю положення максимуму $\hbar\omega_m = 3,50 \text{ eV}$ від рівня збудження L , що свідчить на користь зон-зонних переходів. Як показав аналіз смуга A добре апроксимується відомим виразом для міжзонної рекомбінації [7]

$$N_\omega \sim (\hbar\omega)^2 (\hbar\omega - E_g)^{1/2} \exp\left[-\frac{\hbar\omega - E_g}{kT}\right] \quad (1)$$

У плівках GaN, отриманих HVPE, рентгеноструктурні дослідження виявили збільшення густини вертикальної складової гвинтових та крайових дислокацій. Обсканування кривих гойдання показали зростання мозаїчності до 3-6 кут. хв. (порівняно з 1-3 кут. хв. для MBE). За таких умов слід очікувати зростання ролі безвипромінювальної рекомбінації за участю глибо-

ких центрів, обумовлених макроскопічними дефектами. Відповідно, при дослідженні ФЛ міжзонна рекомбінація явно не спостерігається, рис. 1. Разом з тим, проявляються інтенсивні смуги C, D і E з максимумами на 3,45 eV, 3,36 eV і 3,30 eV, відповідно (крива 2, рис. 1). Їх властивості різні, а тому подальший їх розгляд проводиться окремо.

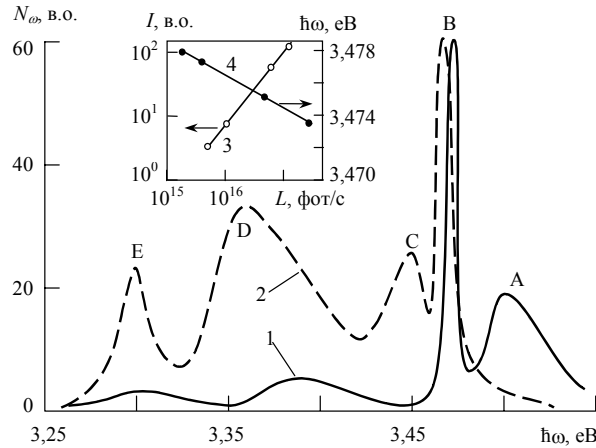


Рис. 1. Спектри фотолюмінесценції шарів GaN, отриманих методами МВЕ (1) та HVPE (2). На врізці – залежність від рівня збудження L інтенсивності ФЛ (3) і положення максимуму екситонної смуги (4). $T = 77$ К.

Властивості смуг С і Е подібні і полягають в наступному: 1) ширина $\hbar\omega_{1/2}$ контурів близька до 2 кГ; 2) положення максимумів $\hbar\omega_m$ не залежить від рівня збудження. Це свідчить про рекомбінацію через локальні енергетичні стани [7]. Значення різниці енергій $E_g - \hbar\omega_m + kT$ узгоджується з відомими глибинами залягання центрів, обумовлених власними точковими дефектами (ВТД) ґратки GaN – вакансії азоту ($E_d \sim 0,05$ eV) і галію ($E_a \sim 0,2$ eV) [2,6]. Вони утворюють донорні та акцепторні стани, відповідно. Оцінки глибини залягання однозарядних позитивних вакансій азоту V_N^\bullet та негативних вакансій галію V_{Ga}' у рамках водневоподібної моделі [7,8] добре корелюють з вказаними значеннями енергій цих центрів. Рекомбінація локалізованих на донорних рівнях V_N^\bullet електронів з вільними дірками обумовлює смугу С, тобто реалізується модель Ламбе-Кліка [9]. Наявність акцепторних станів V_{Ga}' обумовлює інший рекомбінаційний процес за моделлю Шена-Клазенса, при якому вільні електрони рекомбінують з локалізованими на акцепторах дірками [9]. Цей процес обумовлює смугу Е.

Протилежно заряджені центри V_N^\bullet і V_{Ga}' , які розташовані на відстанях R_i перекриття їх хвильових функцій можуть утворювати донорно-акцепторні пари (ДАП) [8]. Борівські радіуси донора R_d і акцептора R_a за оцінкою згідно з виразом [7]:

$$R_{d,a} = 0,53 \cdot \epsilon \cdot \left(\frac{m_{e,p}^*}{m_0} \right)^{-1} \quad (2)$$

дають значення $R_d \approx 28 \text{ \AA}$ і $R_a \approx 5 \text{ \AA}$ при значеннях ефективних мас $m_e^* = 0,11 m_0$, $m_p^* = 0,6 m_0$ та діелектричній проникності $\epsilon = 12$ [6]. При $R_i < (R_d + R_a) \approx 33 \text{ \AA}$ має місце перекриття хвильових функцій центрів, що забезпечує утворення ДАП. В цьому випадку випромінювання має характерний спектр, обмежений енергією квантів [7,9]

$$\hbar\omega = E_g - E_a - E_d + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon R_i} \quad (3)$$

Згідно з останнім виразом для смуги D з $\hbar\omega_m = 3,36$ eV відстань R_i становить $\sim 11 \text{ \AA}$, що відповідає умовам утворення ДАП. Крім того, велика ширина смуги D при 77 К ($\sim 0,08$ eV) і зсув $\hbar\omega_m$ в область більших енергій фотонів при зростанні L є додатковим підтвердженням донорно-акцепторної природи смуги D.

Отже оптичні властивості плівок GaN, отриманих HVPE, визначаються як дислокаціями, так і ВТД кристалічної ґратки. У випадку гетерошарів, отриманих МВЕ, наявність тільки екситонного і міжзонного випромінювання при 77 К вказує на малу роль ВТД, що свідчить про більш високу досконалість матеріалу. Проте вони проявляють себе в оптичних спектрах при $T = 300$ К, рис. 2. Так, в спектрах λ -модульованої ФЛ спостерігаються особливості на 3,375 eV, 3,263 eV та 3,18 eV. Їх

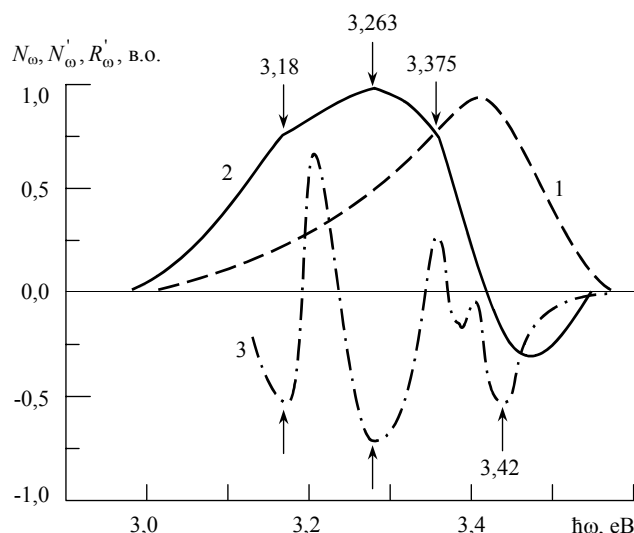


Рис. 2. Спектри звичайної ФЛ (1) та λ -модульовані спектри ФЛ (2) і відбивання (3) шарів GaN, отриманих МВЕ. $T = 300$ К.

положення з урахуванням температурного коефіцієнту зміни E_g ($-4,5 \cdot 10^4$ еВ/К) [6] узгоджується з максимумами смуг С, D і Е при 77 К, а властивості випромінювання мають аналогічний до вказаного вище характер. Необхідно відмітити, що дослідження при 300 К λ -модульованого відбивання на плівках, отриманих МВЕ, підтвердили наявність центрів, обумовлених ВТД кристалічної ґратки. Особливістю на 3,42 еВ відповідає значенню E_g при 300 К, яке узгоджується з результатами досліджень λ -модульованого пропускання.

IV. Висновки

Кристалічна структура нелегованих епітаксійних монокристалічних плівок нітриду галію характеризується наявністю дислокацій і власних точкових дефектів ґратки. Їх концентрація визначається тех-

нологією отримання і впливає на оптичні властивості. Для шарів, отриманих HVPE, велику роль відіграють обумовлені ВТД локальні енергетичні стани, які визначають рекомбінаційні процеси за моделями Ламбе-Кліка, Шена-Клазенса і за участю донорно-акцепторних пар. Особливістю люмінесценції при 77 К плівок, синтезованих МВЕ, є наявність випромінювання тільки внаслідок анігіляції екситонів і міжзонної рекомбінації.

М.Д. Раранський – д.ф.-м.н., проф., декан фізичного факультету, зав. кафедрою фізики твердого тіла;
М.М. Сльотов – к.ф.-м.н., доцент;
І.М. Фодчук – д.ф.-м.н., професор кафедри фізики твердого тіла;
О.М. Сльотов – студент.

- [1] M. Monemar. Basic III-V nitrides research-past, present and future// *J. Cryst. Growth.*, **189/190**, pp. 1-7 (1998)
- [2] P. Kung, M. Razeghi. III-Nitride wide band gap semiconductors// *Opto-Electronics Rev.*, **8(5)**, pp. 201-239 (2000)
- [3] R. Davis. III-V nitrides for electronic and optoelectronic applications// *Proc. IEEE*, **79(5)**, pp. 702-712 (1991)
- [4] М. Кардона. *Модуляционная спектроскопия*. Мир, М. 241 с. (1972)
- [5] В.С. Вавилов, Э.Л. Нолле. *Экситоны в полупроводниках*. Наука, М. 186 с. (1986)
- [6] И.Ф. Четвериков, М.В. Чукичев, А.П. Храпцев. Оптические свойства нитрида галлия // *Обзоры по электрон. техн.*, **6(8)**, сс. 1-59 (1982)
- [7] В.П. Грибковский. *Теория поглощения и испускания света в полупроводниках*. Наука и техника, Минск. 324 с. (1975).

- [8] М.М. Слетов. Роль собственных дефектов в формировании ультрафиолетового излучения нитрида галлия// *Оптика и спектроскопия*, **85**(4), сс. 607-609 (1998)
- [9] В.В. Сердюк, Ю.Ф. Ваксман. *Люминесценция полупроводников*. Выща школа, Киев-Одесса. 250 с. (1998).

M.D. Raransky, M.M. Slyotov, I.M. Fodchuk, O.M. Slyotov

The Structural and Optical Properties of Gallium Nitride Films

*Yuriy Fedjkovych Chernivtsy National University
2, Kotsyubynskiy St., Chernivtsy, 58012, Ukraine,
тел. (03722)44221, E-mail: oe-dpt@chnu.cv.ua*

The structural and optical properties of gallium nitride undoped films are explored. The type and concentration of imperfection in a solid is determined by technology method of growth. The luminescence is determined both the recombination processes with participation the energy states caused by intrinsic dot defects of lattice and annihilation of excitons and interband transitions.