УДК 535.37

СЛЬОТОВ М.М.

МЕХАНІЗМИ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ МОНОКРИСТАЛІЧНИХ ПЛІВОК $Al_xGa_{1-x}N$

Досліджено фотолюмінесценцію епітаксійних шарів $Al_{0,1}Ga_{0,9}N$. Випромінювання нелегованих шарів обумовлено рекомбінаційними процесами внаслідок міжзонних переходів та за участю центрів, обумовлених власними дефектами кристалічної гратки – однозаряд-ними вакансіями в підгратницях азоту та галій–алюмінію. Люмінесценція шарів, легованих цинком, обумовлена електрон–фононною взаємодією при рекомбінаційних процесах за моделлю Клазенса.

Тверді розчини AlN–GaN є перспективними матеріалами оптоелектроніки. Підтвердженням тому є створення на їх основі світлодіодів та лазерних діодів в короткохвильовому діапазоні [1]. Проте, аналіз літератури [1–3] вказує на те, що інтерпретація результатів досліджень люмінесцентних властивостей має якісний характер, а деякі з них протирічать одне одному. Мета даної роботи – вивчення механізмів люмінесценції та встановлення природи рекомбінаційних центрів в нелегованому та легованому цинком нітриді галію–алюмінію. Без порушення загальності розгляду аналіз проведемо на прикладі твердого розчину складу $Al_{0,1}Ga_{0,9}N$.

Досліджено фотолюмінесценцію (ФЛ) епітаксійних шарів $Al_{0,1}Ga_{0,9}N$, які отримані піролітичним осадженням з неорганічних комплексів Ga та Al на сапфірові підкладинки, орієнтовані в площині (0001). Склад отриманих шарів визначався рентгенівським мікроаналізатором JXA, а також з досліджень краю оптичного поглинання. Монокристалічність шарів підтверджується результатами рентгеноструктурних досліджень. ФЛ збуджувалась азотним лазером з довжиною хвилі λ=0,337 мкм чи ртутною лампою ПРК–4 (λ=0,313 мкм). Спектри випромінювання вимірювалися в

режимі авто-матичного запису на установці, що вміщує дифракційний монохроматор та стандартну систему синхродетектування. Спектри ФЛ побудовані з врахуванням апаратної функції установки і наведені в координатах: кількість фотонів в одиничному інтервалі енергій N_ω – енергія фотонів $\hbar\omega$.

Люмінесценція нелегованого $Al_{0,1}Ga_{0,9}N$ характери-зується рекомбінаційними процесами з енергією фотонів в області 3,2÷4,2 еВ (рис.1). Спостерігаються три смуги, умовно позначені символами A, B та C.

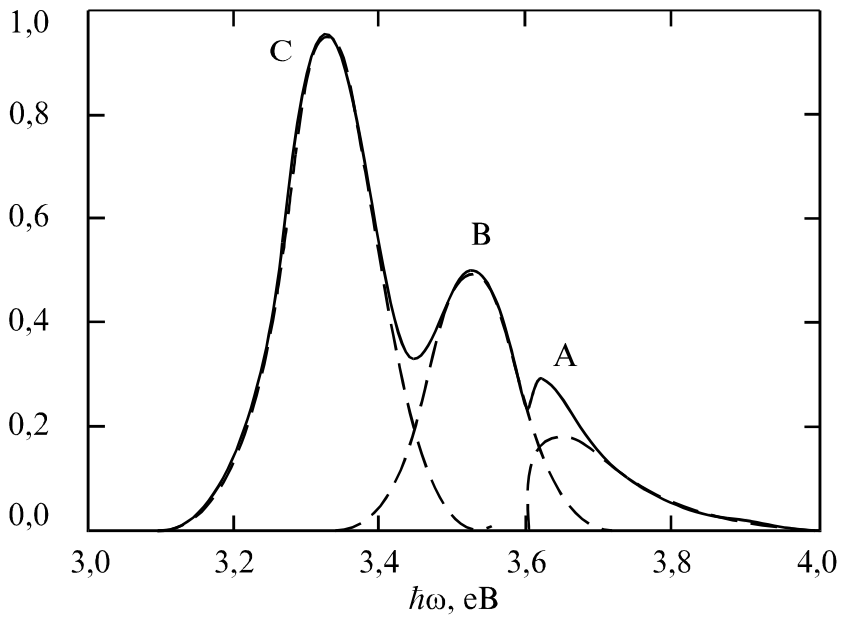

Рис.1. Спектри люмінесценції нелегованого $Al_{0,1}Ga_{0,9}N$. T=80 K.

Кожній з них притаманні свої характерні особливості. Так, смуга A з максимумом $\hbar\omega_m \approx 3.62$ еВ при 80 К характеризується спектральним розподілом, який узгоджується з виразом для міжзонної рекомбінації

$$N_\omega \sim (h\omega)^2 (h\omega - E_g)^{1/2} \exp\left(-\frac{h\omega - E_g}{kT}\right). \qquad (1)$$

Ширина забороненої зони E_g визначена з довгохвильового краю оптичного поглинання епітаксійних плівок і складає 3,608 еВ при 80 К. Залежність E_g від x для $Al_xGa_{1-x}N$ добре апроксимується емпіричним виразом [4]

$$E_g(x) = 3.47 + 1.75x + 0.98x^2 - \beta T, \qquad (2)$$

де β – температурний коефіцієнт зміни E_g, який дорівнює $3.09 \cdot 10^{-4}$ еВ/К. При x = 0,1 значення E_g узгоджується з експериментальним.

Смугам В та С з $\hbar\omega_m \approx 3.528$ еВ і 3.328 еВ, відповідно притаманні наступні властивості: а) симетричність контуру з напівшириною 2 kT; б) незалежність положення максимуму від інтенсивності фотозбурення; в) апроксимація температурної залежності інтенсивності випромінювання виразом [5]

$$I(T) = \frac{I(0)}{I + C_o \exp\left(-\frac{E_T}{kT}\right)}, \qquad (3)$$

де C_o – константа, а E_T – енергія термічної активації рекомбінаційного центру. На досліді залежність I(T) апроксимується прямою в координатах lnI від 1/T в діапазоні 80–500 К. Нахил прямої відповідає значенню 0.078 еВ для смуги В, з положення максимуму якої отримується добре узгоджене значення глибини залягання рекомбінаційного центру $E_g - \hbar\omega_m = 0.08$ еВ. Як і у випадку GaN мілкі донорні рекомбінаційні центри утворюються в $Al_{0,1}Ga_{0,9}N$ вакансіями азоту [6]. Енергетичне положення цих центрів в припущенні, що вони обумовлені однозарядною позитивною вакансією азоту, отримується з водневоподібної моделі [7]

$$E_d = 13.5 \cdot \left(\frac{m_e^*}{m_o}\right) \cdot \frac{1}{\varepsilon^2} z. \qquad (4)$$

При $m_e^* = 0{,}21 m_o$ та $\varepsilon = 5.95$ значення $E_d = 0.08$ еВ узгоджується з

експериментом. Таким чином, за формування смуги B відповідає випромінювальна рекомбінація вільної дірки із зв'язаним на донорному рівні електроном (за моделлю Ламбе–Кліка [5]).

Для смуги C нахил прямої в координатах $\ln I$ від $1/T$ становить 0,30 еВ, а $E_g - \hbar\omega_m = 0.28$ еВ. Ці значення близькі до положення акцепторних центрів в GaN, обумовлених вакансіями галію [8]. Аналогічний процес утворення акцепторних центрів має місце в підгратці галію–алюмінію у випадку $Al_{0,1}Ga_{0,9}N$ [6]. Енергетичне положення таких центрів за виразом (4) дає значення $E_a \approx 0.278$ еВ при $\varepsilon = 5.95$ та ефективній масі дірок $m_h^* = 0.73 m_o$ і $z=1$. Звідси випливає, що ці рівні утворені від'ємною однозарядною вакансією і мають акцепторну природу. Таким чином, смуга C обумовлена рекомбінацією вільних електронів з локалізованими на акцепторних центрах дірками, тобто має місце модель Клазенса [5].

Легування цинком спричиняє до наступного: а) гасіння випромінювання, притаманного нелегованому $Al_{0,1}Ga_{0,9}N$; б) розгоряння люмінесценції з максимумом, що посунутий на 0,703 еВ відносно значення ширини забороненої зони $E_g = 3{,}54$ еВ при 300 К. Останнє підтверджується температурною залежністю інтенсивності випромінювання за виразом (3), а також добре узгоджується з літературними відомостями щодо положення максимуму, обумовленого Zn – 0,5÷0,8 еВ [2]. Спектр випроміню-вання $Al_{0,1}Ga_{0,9}N<Zn>$ складається з декількох смуг. Зміна інтенсивності фотозбудження лазером, починаючи з 10^{13} фот·с$^{-1}$ до 10^{18} фот·с$^{-1}$ дозволяє спостерігати розширення смуги з максимумом на 2,837 еВ при 300 К. При цьому зростання інтенсивності збурення супроводжується на початку особливостями, які на подальше набувають чіткої форми максимумів (рис.2). Аналіз залежності спектрів ФЛ від умов експерименту виявив наступні закономірності. По–перше, положення головного максимуму не залежить від інтенсивності збуджуючого випромінювання, що вказує на рекомбінаційні процеси за участю локальних центрів (Zn–акцептора [2]). По–друге, положення максимумів однаково змінюється із зміною температури в інтервалі 80–500 К з $\beta = 3{,}09\ 10^{-4}$ еВ/К.

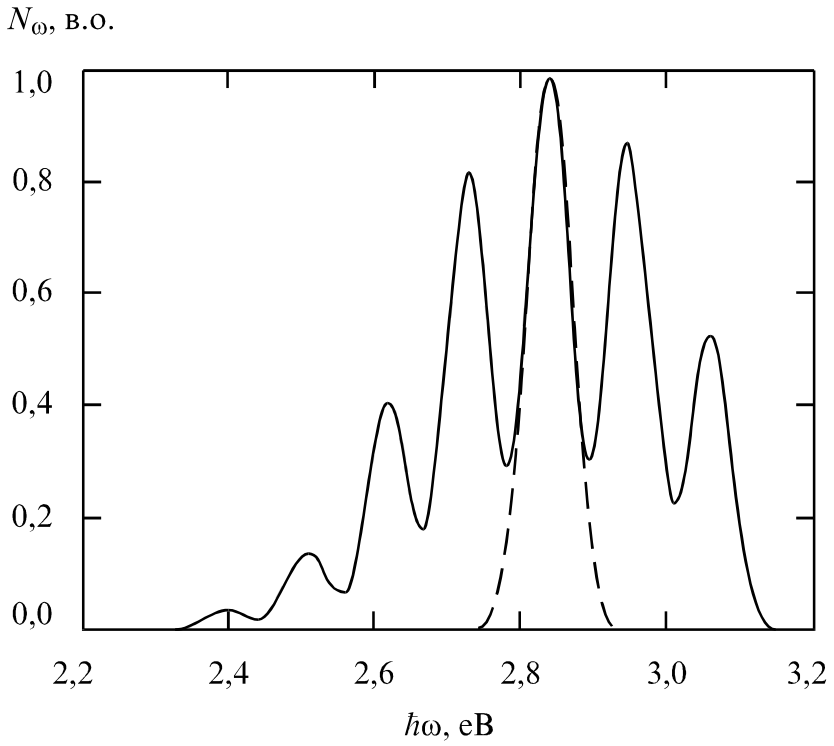

Рис.2. Спектр люмінесценції $Al_{0,1}Ga_{0,9}N$ легованого Zn. T=300 К.

По–третє, побічні максимуми є еквідистантними з енергією 0.11 еВ, інтенсивність яких залежить від температури та інтенсивності фотозбудження. Останнє свідчить про участь фононних процесів у формуванні люмінесценції, оскільки відповідні акцепторні центри мають істотну термічну взаємодію з ближньою зоною і тому здійснюють коливання на частоті фононів $\hbar\omega_o$. Тому крім безфононної смуги з $\hbar\omega_o$=2,837 еВ в спектрах люмінесценції спостерігається ряд смуг, що відпові-дають 1, 2, 3... LO-фононним повторенням [5]. З експерименту випливає що складові смуги підкоряються розподілу Гауса, а в цілому спектр люмінесценції є їх

сумою і описується рівнянням [7]

$$N_\omega = \sum_{n=0}^{\infty} N_{\omega n} \exp\left[-\frac{(h\omega - h\omega_m + nh\omega_o)^2}{2\sigma^2} \right], \qquad (5)$$

де σ – параметр, який зв'язаний з шириною безфононної смуги N_o на її напівширині $\hbar\omega_{1/2}$ співвідношенням

$$\sigma^2 = (h\omega_{1/2})^2 / 8\ln 2 . \qquad (6)$$

Дослідне значення параметра σ^2 складає $1{,}4 \cdot 10^{-3}$ еВ^2 при 300 К, а його величина змінюється із зміною температури. Відносна інтенсивність N_n смуг, що належать до однієї серії, визначається співвідношенням

$$N_{\omega_n} = N_{\omega_o} \frac{\overline{M}}{n!}, \qquad (7)$$

де n – кількість LO–фононів, $\overline{M}$ – середня кількість фононів, що випромінюється (чи поглинається). Останнє визначається як відношення N_1/N_o і являє собою міру інтенсивності електрон–фононної взаємодії. В нашому випадку при 300 К $\overline{M}$ =0,82. Таким чином, електрон–фононна взаємодія обумовлює істотне розширення спектру випромінювання від 2.72÷2.94 еВ до 2.3÷3.2 еВ. При цьому рекомбінаційний процес за моделлю Клазенса супроводжується емісією чотирьох LO–фононів і поглинанням двох LO–фононів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Akasaki I., Hiramatsu K., Amano H. MOVPE Growth of GaN and $Al_XGa_{1-X}N$ and their Luminescence and Electrical Properties // Mem. Faculty Eng.-1991.- **43,** N 2.-P. 147-178.
2. Lee H.G., Gershenson M., Goldenberg B.L. Ultraviolet Photoluminescence from Undoped and Zn Doped $Al_XGa_{1-X}N$ with *x* between 0 and 0,75 // J. Electron. Mater.- 1991.-**20,** N 8.- P.621-625.
3. Краевая люминесценция твердых растворов AlN-GaN / Зубрилов А.С., Цветков Д.В., Николаев В.И., Никитина И.Л. // ФТП.-

1996.-**30,**вып.2.-С. 2051-2058.
4. Kosyachenko L.A., Slyotov M.M., Smirnov V.V. Electroluminescence from $Al_{0,3}Ga_{0,7}N$ Epitaxial Layers // Inorganic Mater.- 1997.-**33,** N8.- P.813-815.
5. Сердюк В.В., Ваксман Ю.Ф. Люминесценция полупроводников. - Киев-Одесса: Вища школа, 1988. – 200 с.
6. Jenkinson D.W., Dow J.D., Tsai M.H. N vacancies in $Al_xGa_{1-x}N$ // J. Appl. Phys. - 1992.-**72**, N9.- P. 4130-4133.
7. Физика и химия соединений $A^{II}B^{VI}$ / Под ред. Медведева С.А. М.: Мир.- 1970.-624 с.
8. Neugebauer J., Chris G., Van de Walle. Gallium vacancies and the yellow luminescence in GaN // Appl. Phys. Lett.- 1996.- **69**, N 4.- P. 503-505.

SUMMARY

SLYOTOV M.M.

MECHANISMS OF THE LUMINESCENCE BY SINGLE-CRYSTAL-LINE $Al_xGa_{1-x}N$

The photoluminescence of the epitaxial layers $Al_{0,1}Ga_{0,9}N$ have been investigated. Radiation of the undoped layers is due to recombination processes at interzonal transitions and also to participation of centers, stipulated for eigen defects by crystal defects, that is of singlecharge vacancies in sublattice by nitrogen and gallium–aluminium. Luminescence from Zn doped layers is due to electron–phonon interaction at the recombination process by Klasens model.