

ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ ШАРІВ GaN:Mn, ТЕРМООБРОБЛЕНИХ У РАДИКАЛАХ АЗОТУ

Проведено дослідження впливу відпалу в радикалах азоту легованих магнієм плівок нітриду галію на спектри їх фотолюмінесценції та тип провідності. Виявлено нову вузьку смугу випромінювання з максимумом при 3,27 еВ в ультрафіолетовій частині спектра GaN:Mg після відпалу при температурах 573-1173 К у радикалах азоту. Експериментально доведено участь магнію у формуванні смуги 3,27 еВ.

We have investigated the effect of annealing in nitrogen radicals on the photoluminescence spectra of GaN films doped with Mg. The new edge ultraviolet band of emission with maximum at 3,27 eV was detected after the low temperature annealing at 573-1173 K in the nitrogen radicals. Participation of magnesium in formation on the band 3,27 eV has been experimentally proved.

Нітриди елементів III групи мають значний науковий і практичний інтерес як базові матеріали оптоелектроніки та приладів високотемпературної силової електроніки. Одержання якісних плівок нітриду галію *n*- і *p*-типу провідності дозволило створити ефективні світлодіоди і напівпровідникові лазери для блакитної області спектра [1-3]. Основним каналом випромінювальної рекомбінації є власні точкові дефекти нітриду галію, що утворюють глибокі енергетичні рівні в забороненій зоні.

Підвищення стехіометрії і кристалічної якості плівок GaN дозволить не тільки зрушити максимум випромінювання в область ультрафіолетової екситонної люмінесценції нітриду галію, але й істотно збільшити ефективність електролюмінісцентних структур. Наші попередні дослідження [4] показали донорно-акцепторну природу випромінювання з максимумом при 2,88 еВ, при цьому донором є вакансія азоту. Отже, для підвищення стехіометрії потрібно проводити відпал у атмосфері азоту. Як показано у [5], короткочасний високотемпературний відпал в атмосфері азоту не приводить до бажаного результату через руйнування поверхні плівки GaN і випарування азоту з матеріалу. Тому потрібно збільшення ефективного тиску азоту над плівкою GaN при одночасному зниженні температури відпалу для зменшення випару матеріалу. Це можливо при відпалі GaN в активованій атмосфері азоту, де частка атомарного азоту на кілька порядків вище, ніж при відпалі в атмосфері молекулярного азоту

за тих самих умов.

За подібних умов термічної обробки можна не тільки зменшити кількість власних дефектів донорного типу, але й вплинути на провідність плівки. Подібно до широкозонних сполук A^2B^6 , нітрид галію також схильний до монополярної (*n*-типу) провідності. Легування нітриду галію у процесі росту акцепторними домішками (Zn, Mg) внаслідок процесу компенсації призводить до формування високоомного матеріалу. Авторам [6,7] лише з використанням опромінювання електронним пучком після росту плівок GaN:Mg вдалось отримати низькоомний матеріал *p*-типу провідності. Вони також показали, що відпал напівізолюючих плівок GaN:Mg в атмосфері азоту також веде до утворення діркової провідності [8]. Даний ефект автори пояснюють розривом електрично неактивних комплексів магній-водень, які утворюються під час росту плівки методом *MOCVD* з одночасним утворенням ізольованих акцепторних центрів магнію, що дають ефективну діркову провідність.

Отже, доцільно дослідити вплив відпалу при різних температурах у радикалах азоту на спектри фотолюмінесценції й активацію *p*-типу провідності легованих плівок GaN:Mg.

Методика експерименту

У роботі досліджувались напівізолюючі плівки легованого магнієм GaN, вирощеного на сапфірових підкладках (0001) методом газозфазного осадження з металорганічних з'єднань (*MOCVD*). Товщина плівок 0,1–0,3 мкм.

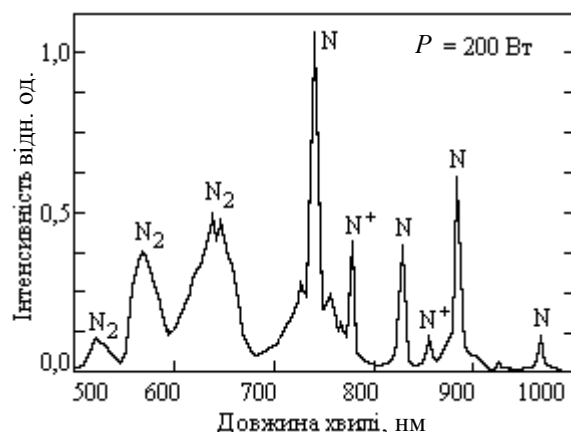


Рис. 1. Спектр ФЛ плазми азоту

Відпал плівок GaN:Mg у радикалах азоту здійснювався за технологією радикало-променевої гетеруючої епітаксії [9] при температурах 573–1173 К. Час відпалу – 30–60 хвилин. Отримана за рахунок високочастотного розряду плазма азоту проходила через сильне постійне магнітне поле для усунення іонної компоненти плазми. Про наявність радикалів у плазмі азоту також свідчать спектри фотолюмінесценції збуджених атомів (рис.1). Отже, відпал здійснювався в атмосфері радикалів (атомів) азоту. Концентрація атомарної компоненти азоту на 5–6 порядків перевищує їх концентрацію у неактивованій атмосфері азоту при тій же температурі відпалу і тиску.

Збудження ФЛ здійснювалося імпульсним азотним лазером ІЛГІ–503 з довжиною хвилі випромінювання 337,1 нм. Спектри аналізувалися монохроматором МДР–12, керованим комп'ютером, що давало при використуванних щілинах спектральне розділення не гірше 1 меВ. Спектри вимірялись в інтервалі температур 4,2–77 К.

Експериментальні результати

На рис.2а зображені спектри ФЛ невідпалених плівок GaN:Mg. Спектри містять незначну по інтенсивності блакитну смугу з максимумом 2,88 еВ, широку крайову смугу з максимумом 3,22 еВ і піки зв'язаних екситонів 3,45 і 3,47 еВ.

Смуга 3,45 еВ пов'язана з рекомбінацією екситонів на акцепторі, а 3,47 еВ - донорі. Акцептором виступає ізольований власний дефект V_{Ga} або домішковий дефект Mg_{Ga} , донором – V_N [10].

Більшість авторів [10,11] пов'язують смугу 2,88 еВ з рекомбінацією на донорно-акцепторних парах (ДАП), де роль донорів і акцепторів відіграють власні точкові дефекти грати вакансії азоту і галію відповідно.

Відпал плівок Ga:Mg у радикалах азоту приводить до звуження крайової смуги за рахунок

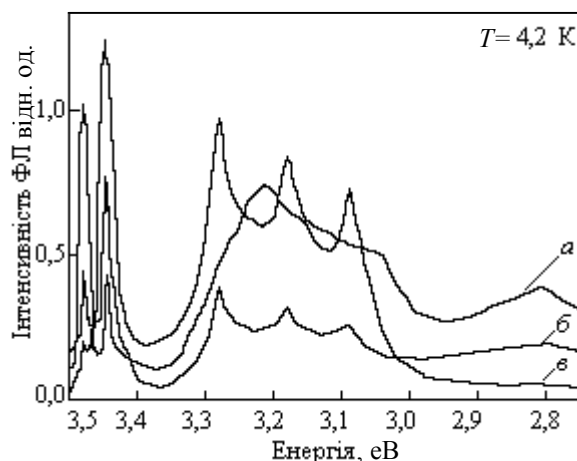


Рис. 2. Спектр ФЛ напівізольуючих плівок GaN:Mg (а), відпалених у радикалах азоту при $T_a=673$ К (б), 973 К (в)

зменшення інтенсивності її довгохвильових складових. У крайові області (рис.2б) спектра спостерігається ряд вузьких смуг з максимумами при 3,08, 3,17 і 3,27 еВ. Зі зростанням температури відпалу інтенсивність смуг 3,45 і 3,27 еВ зростає. Інтенсивність смуги з максимумом 2,88 еВ при температурі відпалу 973 К значно зменшується.

Як показано нами у [12], термообробка GaN в атмосфері радикалів азоту зсуває стехіометрію нітриду галію у бік надлишку азоту. Отже, превалюючими стають дефекти акцепторного типу – V_{Ga} . Тому слід очікувати після обробки у радикалах азоту, де ефективний тиск атомарного азоту значно вищий за молекулярний активації p -типу провідності плівок Ga:Mg.

Обговорення результатів

Отримані результати свідчать, що термообробка у радикалах азоту (атомарному) значно більше впливає на склад власних точкових дефектів, ніж відпал у молекулярному азоті або вакуумі.

Зі зростанням температури відпалу збільшується концентрація акцепторних центрів, що призводить до збільшення інтенсивності пов'язаних із ними смуг люмінесценції. Враховуючи, що плазма азоту містить максимальний з усіх можливих парціальний тиск атомарного азоту над поверхнею плівки, тому практично лише за цих умов стехіометрію нітриду галію можна змістити в бік надлишку азоту. Одночасно кількість власних акцепторних центрів – вакансій галію – починає зростати. Розрахунки показують, що при потоці радикалів азоту $J_N=10^{15}$ см⁻²с⁻¹ концентрація вакансій галію в поверхневому шарі GaN складатиме 10^{16} см⁻².

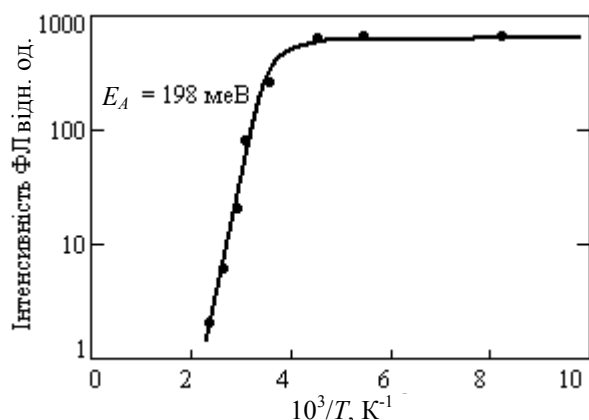


Рис. 3. Температурна залежність інтенсивності смуги ФЛ 3,45 еВ

Автори [13] у сильно легованих магнієм плівках GaN спостерігали смугу з максимумом при 3,455 еВ інтенсивність якої зростала після короткочасного високотемпературного відпалу при $T_a=973$ К у атмосфері з надлишком азоту. На думку авторів, таке випромінювання зумовлено рекомбінацією носіїв із зони провідності на акцепторний рівень магнію.

У нашому випадку зростання інтенсивності смуги 3,45 еВ (рис.2б) спричинене двома факторами. На нашу думку, зі зростанням температури відпалу ($T_a \geq 673$ К) насамперед міжвузловий магній починає ефективно заповнювати вакансії галію, що генеруються у процесі відпалу. З іншого боку зростання цієї смуги (рис.2в) при $T_a=973$ К свідчить, що при даній температурі розриваються електрично-неактивні комплекси $Mg_{Ga}-N$, або комплекси типу V_N-Mg_{Ga} . Отже, смуга з максимумом 3,45 еВ пов'язана з рекомбінацією екситонів на акцепторному центрі Mg_{Ga} . Енергія іонізації акцепторного центру Mg_{Ga} визначеної з температурної залежності інтенсивності люмінесценції (рис.3) складає 198 меВ.

Крайова смуга (рис.2в) має чіткі піки з максимумами при 3,27, 3,17, 3,08 еВ. Випромінювання з максимумом при 3,27 еВ виникає в результаті рекомбінації носіїв захоплених на ДАП (D^0-A^0), де донором і акцептором виступають власні дефекти GaN [13]. Два інших максимуми 3,17 і 3,08 еВ є фононними повтореннями безфононної смуги 3,27 еВ. Енергія LO фонону дорівнює $\hbar\omega_{LO}=92$ меВ. Відсутність цієї смуги у спектрах плівок, які не пройшли термообробку, а також суттєвий ріст інтенсивності люмінесценції зі зростанням T_a свідчать про активацію (або, найімовірніше, вивільнення із іншого комплексу) відповідних дефектів. Глибина залягання акцепторного

центру, визначеного за формулою

$$E_A = E_g - E_D + E_C - E_{(D^0-A^0)},$$

де $E_g=3,5$ еВ при 0 К [14], $E_D=30$ меВ і $E_C=15$ меВ, $E_A=0,215$ еВ. Не виключно, що крайова смуга 3,27 еВ може бути зумовлена переходами електронів із зони провідності на акцепторний рівень магнію ($e-A_{Mg}^0$) із $E_A=0,230$ еВ.

Проведені дослідження свідчать про те, що у формуванні смуги з максимумом 3,27 еВ беруть участь власні точкові дефекти V_{Ga} , що утворюють енергетичні рівні у забороненій зоні GaN на 0,2 еВ вище стелі валентної зони [14]. Оскільки енергетичне залягання рівнів Mg_{Ga} і V_{Ga} близькі за значенням, то можна зробити висновок, що за формування смуги 3,27 еВ, вочевидь, може відповідати домішка магнію на місці галію і вакансія галію. Це підтверджується також різким зростанням інтенсивності цієї смуги зі зростанням температури відпалу.

Фіолетова смуга фотолюмінесценції з максимумом при 2,88 еВ характерна для більшості епітаксійних технологій, природа якої пов'язується з рекомбінацією носіїв заряду на ДАП [10,11], донором у якій є вакансія азоту (або комплекс на її основі), а акцептором – домішка заміщення. Як акцептор розглядають Mg (Zn, Cd) на місці галію. Дана смуга має затягнутий довгохвильовий фронт, що пов'язано зі значною різницею у відстані між різними компонентами ДАП. Хоча смуга досліджувалась багатьма авторами одностайної думки про природу компонентів ДАП не має.

Якщо припустити, що акцепторним компонентом ДАП є Mg_{Ga} , а донор – комплекс типу $(V_N-Mg_{Ga})'$ (рис.4), то оцінка глибини донорного рівня дає значення $E_D=0,435$ еВ. З іншого боку можна припустити, що компонентами ДАП є мілкий донор $E_D=30$ меВ та глибокий акцептор $(V_{Ga}-V_N)^\bullet$. У цьому випадку $E_A=0,605$ еВ.

Як показано нами в [4], при термообробці ZnO у радикалах кисню у спектрах фотолюмінесценції спостерігається смуга 3,1 еВ, пов'язана з акцепторним комплексом $(V_{Zn}-V_O)^\bullet$. Таке припущення зумовлено тим, що при збагаченні ZnO киснем зменшується концентрація його вакансій і збереження електронейтральності відбувається за рахунок перезарядки частини цих вакансій до двохзарядового стану $-V_O^{\bullet\bullet}$, і, як наслідок, утворення комплексів типу $(V_{Zn}-V_O)^\bullet$. Отже, в

матеріалі p -типу GaN:Mg також можливе існування комплексів $(V_{Ga} - V_N)^{\bullet}$.

Інтенсивність смуги 2,88 еВ при заростанні T_a падає. Це свідчить про те, що відбувається розвал комплексів $(V_{Ga} - V_N)^{\bullet}$. Це може бути обумовлено тим, що при термообробці у радикалах азоту стехіометрія кристала зсувається в бік надлишку азоту, і отже, зменшується концентрація його вакансій. Підтвердженням цьому може бути той факт, що всі півки GaN:Mg, які пройшли термообробку в радикалах азоту при температурах 770–970 К, згідно зі знаком термоерс, мають p -тип провідності.

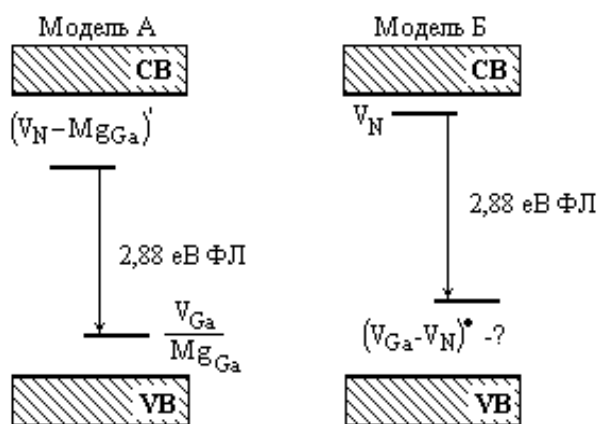


Рис. 4. Моделі центрів ФЛ відповідних за смугу 2,88 еВ

Висновки

Отримані результати засвідчують, що відпал у радикалах азоту значно більше впливає на склад власних точкових дефектів чим відпал у вакуумі або атмосфері молекулярного азоту. Отже, ми показали, що відпал у радикалах азоту плівок GaN:Mg приводе до зсуву стехіометрії нітриду галію в бік надлишку азоту. При цьому зменшується кількість ДАП за участю вакансій азоту як донора, які зумовлюють фіолетову смугу плівок GaN:Mg із максимумом 2,88 еВ.

Показано, що за рахунок активації акцепторних центрів після відпалу в радикалах азоту напівізольюючі плівки GaN:Mg набувають p -тип провідності. У спектрах ФЛ превалюють смуги 3,45 і 3,27 еВ, пов'язані з акцепторними дефектами Mg_{Ga} та V_{Ga} відповідно.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Nakamura S., Mukai T., Senoh M. High-power GaN p - n junction blue-light-emitting diodes // Jpn. J. Appl. Phys. – 1991. – **30**, No.12A. – P.L1998-2001.
2. Nakamura S., Nagahama S., Iwasa N., Senoh M., Yamada T., Matsushita T., Kiyoku H., Sugimoto Y. Ridge geometry in GaN multi-quantum structure laser well diodes // Appl. Phys. Lett. – 1996. – **69**. – P.1477-1481.
3. Nishida T., Ban T., Kobayashi N. Highly transparent structure for nitride ultraviolet light emitting diodes // Jpn. J. Appl. Phys. – 2003. – **42**, No.4B. – P.2273-2277.
4. Georgobiani A.N., Demin V.I., Vorobiev M.O., Gruzintsev A.N., Hodoc I.I., Kotljarevsky M.B., Rogozin I.V. Radical beam gettering epitaxy of ZnO and GaN. // Advanced technology and particle physics. World Scientific, Singapore. – 2002. – P.252-258.
5. Кравець Н.И., Лавс Г.М., Харрісон І., Ларкінс Е.С., Бенсон Т.М., Ченг Т.С., Фоксон С.Т. Исследование тонких пленок GaN, подвергнутых кратковременному высокотемпературному отжигу // ФТП. – 1998. – **32**. – С.1175-1179.
6. Nakamura S., Iwasa N., Senoh M., Mukai T. Hole compensation mechanism of p -type GaN films // Jpn. J. Appl. Phys. – 1992. – **31**. – P.1258-1266.
7. Li X., Coleman J.J. Time-dependent study of low energy electron beam irradiation of Mg – doped GaN grown by metalorganic chemical vapor deposition // Appl. Phys. Lett. – 1996. – **69**, No.11. – P.1605-1607.
8. Nakamura S., Mukai T., Senoh M., Iwasa I. Thermal annealing effects on p -type Mg – doped GaN films // Jpn. J. Appl. Phys. – 1992. – **31**, No.2B. – P.L139-L142.
9. Georgobiani A.N., Kotlyarevsky M.B., Rogozin I.V. Phase content and photoluminescence of ZnO layers obtained on ZnSe substrates by radical-beam gettering epitaxy // Nucl. Phys. B. – 1999. – **78**. – P.484-487.
10. Hofmann D.M., Meyer B.K., Leiter F., von Forster W., Alves H., Romanov N., Amano H., Akasaki I. Optical transition of the Mg acceptor in GaN // Jpn. J. Appl. Phys. – 1999. – **38**, No.12A. – P.L1422-L1424.
11. Ilegems M., Dingle R., Logan R.A. Luminescence of Zn- and Cd- doped GaN // J. Appl. Phys. – 1972. – **43**, No.9. – P.3797-3800.
12. Rogozin I.V. Thermodynamical analysis of intrinsic defects in gallium nitride // Photoelectronics. – 2004. – No.13. – P.76-79.
13. Yang Y.-J., Yen J.-L., Yang F.-S. Lin Ch.-Y. P-type GaN formation by Mg diffusion // Jpn. J. Appl. Phys. – 2000. – **39**, No.5A. – P.L390-L392.
14. Lagerstedt O., Monemar B. Luminescence in epitaxial GaN: Cd // J. Appl. Phys. – 1974. – **45**, No.5. – P.2266-2272.