

## ОТРИМАННЯ ТА ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ КРИСТАЛІВ GaN

Розглядаються умови отримання ниткоподібних кристалів GaN і досліджується їх фотолюмінесценція. Аналізується можлива природа формування випромінювання.

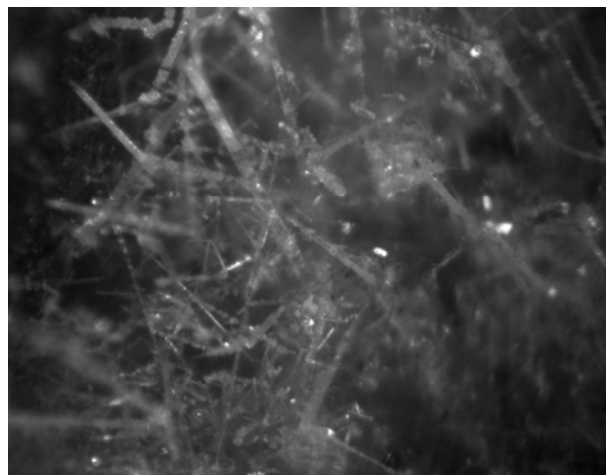
The conditions of GaN whiskers obtaining had considered. GaN whiskers photoluminescence were investigated. Analyse of crystals emissions nature were carried out.

На даний час нітриди III групи періодичної системи залишаються одними з найбільш перспективних матеріалів функціональної електроніки [1; 2]. Серед них особливо важливу роль відіграє нітрид галію. Це зумовлено низкою його фізико-технічних параметрів, які дозволяють отримувати на основі GaN різного типу фоточутливі і світло-випромінюючі гетероструктури. Для них характерним є те, що вони охоплюють короткохвильову спектральну область, включаючи зелений, синій, фіолетовий і ультрафіолетовий діапазони довжин хвиль. Такі значні успіхи можливі завдяки різноманітним методам епітаксійної технології [2,3]. Водночас залишається актуальним питання вивчення особливостей неорієнтованого (вільного) росту монокристалічного GaN. Такі дослідження й аналіз оптичних та люмінесцентних властивостей отриманих кристалів могли б доповнити й розширити дані щодо відомих параметрів отриманого епітаксією GaN, а також виявити нові можливості його практичного використання. Проте існуючі технологічні методи вирощування об'ємних монокристалів із розчину чи розплаву дуже складно реалізувати на нітридах III групи. Це зумовлено двома основними причинами: по-перше, значною відмінністю тисків компонентів сполуки (Ga, N) у конгруентній точці, а по-друге, малою розчинністю і низьколетючих компонентах. Тому найбільш доступним і ефективним залишається спосіб амонізації різних матеріалів, що містять галій [4-7].

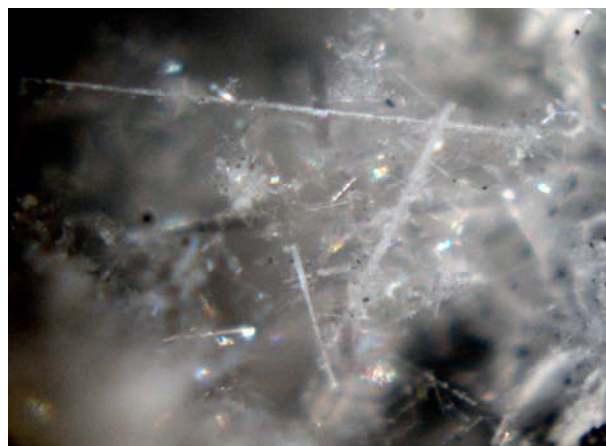
### Об'єкти та методи досліджень

Досліджувалися фізичні властивості кристалів нітриду галію, форма яких нагадує ниткоподібні кристали (НК). Вони отримувалися з газової фази внаслідок хімічної взаємодії галію з вивільненням із суміші  $\text{NH}_4\text{Cl}$  аміаком. Утворення кристалів визначалося відомим хлоридно-гідрид-

ним процесом взаємодії реагуючих речовин. Внаслідок такої реакції отримувалися прозорі білі кристали довжиною до 0,2 мм і в перерізі до 0,01 мм. Типові кристали наведені на рис. 1, а особливості формування їх морфології описується далі.



а)



б)

Рис. 1. Мікрофотографії ниткоподібних (а) та голчатих (б) кристалів нітриду галію. Збільшення  $\times 120$ .

Отримані НК характеризуються ефективною люмінесценцією. Для її дослідження використовувалася оптична установка, яка дозволяла здійснювати комплексні вимірювання як фотолюмінесценції, так і оптичного поглинання й відбивання [8]. При цьому можуть досліджуватися спектральні характеристики у звичайному режимі, а також із використанням  $\lambda$ -модуляції. Спектри вимірювалися за допомогою дифракційного монохроматора МДР-23, а сигнал з фотопомножувача ресструвався за допомогою стандартної системи синхронного детектування. Фотолюмінесценція збуджувалася азотним лазером ЛГН-21 з  $\lambda \approx 0,337$  мкм. Отримані спектри будувалися з урахуванням апаратної функції установки в координатах:  $N_\omega$  – кількість фотонів в одиничному інтервалі енергій квантів від їх енергії випромінювання  $\hbar\omega$ . При необхідності дослідження оптичного відбивання як джерело використовувалася галогенна лампа з неперервним спектральним розподілом випромінювання.

#### Результати досліджень та їх обговорення

Отриманим НК нітриду галію властиві характерні для такого типу кристалів особливості морфології. Вони визначаються домінуючим механізмом росту з пароподібного стану. Загалом все відбувається за схемою пара–рідина–кристал (ПРК-механізм). Водночас, велику роль відіграють процеси дифузії атомів пари до поверхні кристала, а також добудова ними ґратки його вершини [9]. Такий механізм росту пояснює (і сам зумовлює) характерні особливості, які можна бачити на рис. 1.

Перша з них – найбільша кількість кристалів утворюється на поверхні галію. Це зумовлено формуванням на ньому характерної плівки рідини внаслідок малого тиску пари металу. Наявність HCl, який утворюється при дисоціації  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , стимулює процес поділу такої плівки на окремі краплі (глобули), які істотно різняться за розмірами. Вони стають центрами зародження, а в подальшому – каталізаторами напрямленого росту тонких кристалів різного діаметра й різної довжини. Підтвердженням такого процесу є присутність на вершинах деяких із них характерних кульок-глобул (рис. 1б). Такі капсули немов "тягнуть" кристал. За певних умов можуть утворюватися доволі довгі тонкі голки.

Другою особливістю є зміна напрямку росту, яка зумовлює викривлення кристала й утворення характерної форми. Для найтонших кристалів такий процес має місце практично по всій довжині, а для "товстих" – така нестійкість відсутня.

Вона виявляється на окремих ділянках для середніх за розміром кристалів, а в деяких випадках утворюються тонкі, білі й прозорі доволі широкі стрічки (рис. 1а).

Отже, спостережувані морфологічні особливості НК нітриду галію свідчать про їх високу чутливість до умов росту, серед яких особливу роль відіграє зміна пересичення пари в різних областях формування кристалів. До того ж, важливу роль можуть відігравати неконтрольовані домішки як речовини, які при відповідних концентраціях і умовах стануть каталізаторами росту. Такі процеси знаходять все більш широке використання при вирощуванні нанодротів GaN.

Важливою властивістю НК є ефективна люмінесценція. Її спектр охоплює широку область –  $\hbar\omega \approx 2,0 \div 3,5$  eV при 300 K (рис. 2). У ньому не спостерігаються будь-які характерні особливості, а ФЛ описується монотонним розподілом інтенсивності (рис. 2). Візуально вона сприймається як біле випромінювання. Зазначимо, що, на відміну від НК, ФЛ нелегованих шарів GaN, отриманих молекулярно-променевою епітаксією (МВЕ), характеризується достатньо вузьким спектром в області  $\hbar\omega \approx 3,1 \div 3,5$  eV. Його максимум при  $\hbar\omega \approx 3,41$  eV узгоджується з шириною забороненої зони GaN [1-3]. Розподіл випромінювання з енергією  $\hbar\omega > E_g$  добре апроксимується відомим виразом для міжзонної рекомбінації вільних носіїв заряду [10]:

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

Як показано в праці [10], крім міжзонних переходів ФЛ шарів GaN також формується рекомбінаційними процесами через прості донорні та

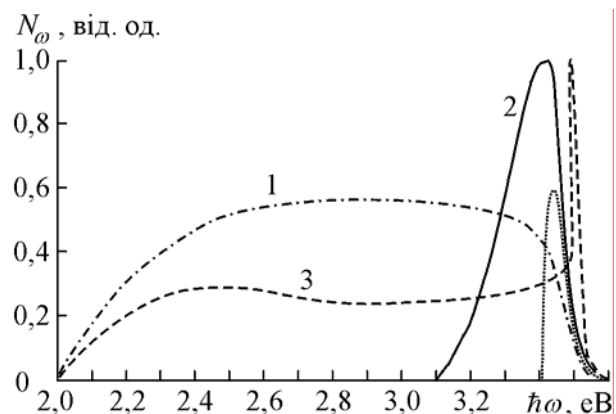


Рис.2. Спектри фотолюмінесценції кристалів (1, 3) та епітаксійних шарів (2) GaN, виміряні при 300 K (1, 2) та 77 K (3).

акцепторні стани і їх асоціати. Такі центри утворюються власними точковими дефектами – однозарядними вакансіями азоту  $V_N^\bullet$  і галію  $V_{Ga}'$ .

На відміну від шарів для отриманих НК GaN у високоенергетичній області  $\hbar\omega > E_g$ , експериментальний спектр достатньо сильно відрізняється від вказаного теоретичного виразу. В області менших енергій фотонів також не спостерігаються складові смуги внаслідок зазначених вище рекомбінаційних процесів через прості центри та їх асоціати. Водночас монотонне безструктурне біле випромінювання залишається характерною властивістю ФЛ кристалів також при температурах скрапленого азоту. До того ж, у короткохвильовій області розгорається інтенсивне випромінювання, спектр якого характеризується різким максимумом при  $\hbar\omega_m \approx 3,495$  еВ. Півширина смуги випромінювання складає  $\hbar\omega_{1/2} \sim 1,1$  кТ. Це вказує на активну роль вільних екситонів у формуванні випромінювання. У випадку епітаксійних шарів GaN, отриманих МВЕ, максимум їх ФЛ при 77 К припадає на  $\hbar\omega \approx 3,477$  еВ, а енергія зв'язку становить  $E_g - \hbar\omega_m = 3,502 - 3,477 = 0,025$  еВ. Вона добре корелює з літературними даними [1;2]. У такому випадку зсув максимуму смуги у високоенергетичну область на величину 0,018 еВ може бути пояснений квантово-розмірними ефектами. Близька величина отримується у випадку GaN, отриманого на пористих підкладках GaAs [11]. Наявність інтенсивного білого випромінювання, яке охоплює широку спектральну область, також вказує на можливість випромінювальних переходів через квантовані стани. Правомірність такого припущення також може бути пояснена одновимірним характером росту НК GaN. До того ж, як показали дослідження атомно-силової мікроскопії, наявність різних із латеральними розмірами кристалів (10-30 нм) може зумовлювати люмінесценцію з характерним широким спектром, що знаходить пояснення в теорії квантово-розмірних ефектів [12; 13]. Проте у даному випадку таку однозначну інтерпретацію отриманих результатів можливо зробити після проведення додаткових комплексних досліджень технологічних особливостей росту кристалів, їх легування й оптико-фізичних властивостей. Вони є предметом окремої публікації.

#### Висновок

Голчасті й ниткоподібні кристали GaN можуть бути отримані при амонізації металічного галію

внаслідок розкладання солі хлористого амонію. Для них характерна інтенсивна люмінесценція, яка охоплює широку спектральну область. Візуально таке випромінювання сприймається як біле, а його природа може бути пояснена в рамках квантово-розмірних ефектів.

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Kung P., Razeghi M. III-Nitrides wide bandgap semiconductors: a survey of the current status and future trends of the material and device technology // Opto-Electron. Rev. – 2000. – **8**, №3. – P. 201–239.
2. Ambacher O. Growth and applications of Group III-nitrides // J.Phys.D. – 1998. – **31**. – P. 2653–2710.
3. Devis R. III–V nitrides for electronic and optoelectronic application // Proc. IEEE. – 1991. – **79**, №5. – P. 702–712.
4. Djuricic A.B., Tam K.H., Hsu Y.F., Zhang S.L., Xie M.H., Chan W.K. GaN nanowires–influence of the starting material on nanowire growth // Thin Solid Film. – 2007. – **516**, №2-4. – P. 238–242.
5. Ai Y., Xue C., Sun C., Sun L., Zhuang H., Wang F., Yang Z., Qin L. Fabrication of needle-shaped GaN nanowires by ammoniating Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films on MgO layers deposited on Si (111) substrates // Matter. Lett. – 2007. – **61**, №19-20. – P. 4103–4106.
6. Yang L., Xue C., Wang C., Li H. Growth of GaN nanowires by ammoniating Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films deposited on quartz with radio frequency magnetron sputtering // Nanotechnology. – 2003. – **14**, №1. – P. 50–52.
7. Lie M., Yang H., Li P., Tang W. Synthesis GaN nanowires on gold-coated SiC substrates by novel pulsed electron deposition technique // Appl. Surf. Science. – 2008. – **254**, №7. – P. 1947–1952.
8. Makhniy V.P., Shtyotov M.M., Stets E.V., Tkachenko I.V., Gorley V.V., Horley P.P. Application of modulation spectroscopy for determination of recombination center parameters // Thin Solid Films. – 2004. – **450**. – P. 222–225.
9. Гиваргизов Е.И. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. – М.: Наука, 1977.
10. Sletov M.M. Role of intrinsic defects in the emission of UV radiation in gallium nitride // Optics and Spectroscopy. – 1998. – **85**, №4. – P. 554–556.
11. Кудалов В.В., Сукач Г.А., Ревенко А.С., Потаненко Е.П. Ультрафиолетовая люминесценция тонких пленок GaN, полученных методом радикало-лучевой геттерирующей эпитаксии на пористых подложках GaAs (111) // ФТП. – 2003. – **37**, №4. – С. 1303–1304.
12. Makhniy V.P., Sletov M.M., Mel'nyk V.V., Grivul V.I., Horley P.P., Gorley P.N., Horvath Zs.J. Luminescence peculiarities of wide-gap II–VI compounds with quantum-size surface structure // Semicond. nanocrystals. – 2005. – **2**. – P. 287–289.
13. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. – М.: Техносфера, 2006.