

ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ КРИСТАЛІВ GaN

Досліджено фотолюмінесценцію кристалів GaN. У вихідних кристалах вона визначається міжзонною рекомбінацією, рекомбінацією за участю простих центрів утворених однозарядними вакансіям V_N^{\cdot} і V_{Ga}^{\cdot} та оптичними переходами на донорно-акцепторних парах ($V_N^{\cdot}V_{Ga}^{\cdot}$). Легування магнієм зумовлює утворення акцепторних центрів заміщення Mg_{Ga} і формування відповідного випромінювання.

Ключові слова: нітрид галію, фотолюмінесценція, власні точкові дефекти, домішка магнію.

Исследована фотолюминесценция кристаллов GaN. В исходных кристаллах она определяется межзонной рекомбинацией, рекомбинацией с участием простых центров, образованных однозарядными вакансиями V_N^{\cdot} и V_{Ga}^{\cdot} , а также оптическими переходами на донорно-акцепторных парах ($V_N^{\cdot}V_{Ga}^{\cdot}$). Легирование магнием обуславливает образование акцепторных центров замещения Mg_{Ga} и формирование соответствующего излучения.

Ключевые слова: нитрид галлия, фотолюминесценция, собственные точечные дефекты, примесь магния.

Photoluminescence of GaN crystals were investigated. It's caused by interband recombination, recombination with participation of simple centers formed by V_N^{\cdot} , V_{Ga}^{\cdot} single charge vacancies, also, by optical transition on donor-acceptor pairs ($V_N^{\cdot}V_{Ga}^{\cdot}$) in base undoped crystals. Doping with magnesium impurity leads to the formation of Mg_{Ga} acceptor centers and obtaining of appropriate emission.

Keywords: gallium nitride, photoluminescence, intrinsic point defects, magnesium impurity.

Вступ

Нітрид галію є одним з активно досліджуваних матеріалів. Це зумовлено можливістю виготовлення на його основі світлодіодів та фотоприймачів на короткохвильовий оптичний діапазон [1]. Головним процесом по формуванню в них гетероструктур є епітаксія. Для отримання якісних шарів вона передбачає проведення спеціальних технологічних процесів по узгодженню параметрів кристалічних структур підкладинок і шарів. Проте, навіть у нелегованих шарах GaN спостерігається інтенсивна люмінесценція в ультрафіолетовому діапазоні, яка зумовлена рекомбінацією за участю центрів утворених власними точковими дефектами (ВТД) [2]. Тому актуальним постає вивчення властивостей GaN у випадку, коли кристалічна ґратка не зазнає впливу вище вказаної неузгодженості кристалічних ґраток. Такими можуть бути кристали нітриду галію. Внаслідок технологічних складностей отримання їх властивості залишаються ма-

ло вивченими. Метою даної роботи є дослідження люмінесценції кристалів нітриду галію та вивчення ролі власних і домішкових точкових дефектів кристалічної ґратки у формуванні випромінювання.

1. Об'єкти та методи досліджень

Досліджувалися фізичні властивості кристалів GaN, які за формою близькі до гексагональних призм. Вони отримувалися з газової фази при хімічній взаємодії Ga з NH_4Cl . Дисоціація хлористого амонію призводила до утворення пари $GaCl_3$, яка взаємодіяла з NH_3 за відомим хлоридно-гідридним процесом. Типові розміри кристалів становлять 50–150 мкм.

Фотолюмінесценція (ФЛ) досліджувалась на універсальній оптичній установці [3]. Вона складається з дифракційного монохроматора МДР-23, системи синхродетектування, фотоприймача ФУП-79 з блоком живлення ВС-23 та самописця КСП-4. Для збудження ФЛ використовувався азотний лазер ЛГН-21 з $\lambda \approx 0,337$ мкм. Отримані спе-

три будувалися з урахуванням апаратної функції установки в координатах: N_ω – кількість фотонів в одиничному інтервалі енергій фотонів від їх енергії випромінювання $\hbar\omega$.

2. Результати досліджень та їх обговорення

Отриманим кристалам GaN властива інтенсивна ФЛ в ультрафіолетовій (УФ) області при $\hbar\omega = 3,0\text{--}3,6$ еВ. Типовий спектр наведено на рис. 1.

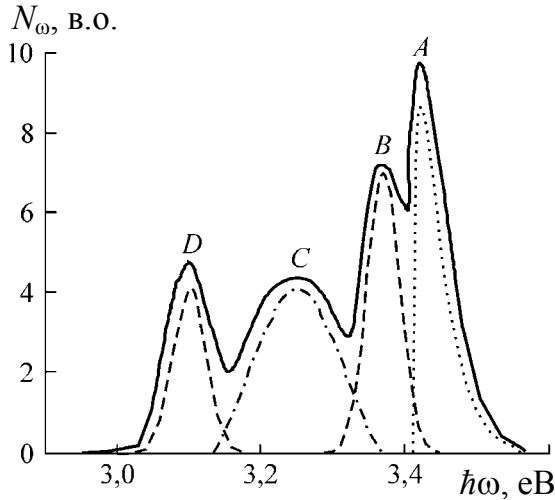


Рис. 1. Спектр фотолюмінесценції нелегованих кристалів GaN. A, B, C, D – розраховані складові смуги випромінювання. $T=300$ К.

Спостерігаються особливості, що позначені символами A, B, C і D. Розглянемо основні рекомбінаційні процеси, що визначають природу смуг люмінесценції.

Смуга A спостерігається в області енергій фотонів $\hbar\omega \geq E_g$. Положення максимуму $\hbar\omega_m = 3,428$ еВ не залежить від рівня фотозбудження L при його зміні у діапазоні $10^{15}\text{--}10^{18}$ фот/с. Спектральний розподіл випромінювання добре узгоджується з відомим аналітичним виразом для рекомбінації вільних носіїв заряду [4]

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

Такі властивості характерні для міжзонної рекомбінації і у випадку домінуючої смуги A вона буде визначати природу випромінювання кристалів GaN в областях $\hbar\omega \geq E_g$.

У діапазоні енергій фотонів $\hbar\omega < E_g$ спо-

стерігаються смуги B, C і D. Для смуг B і D характерні наступні властивості: по-перше, їх контур симетричний, а півширина близька до $1,5 kT$; по-друге, положення максимуму $\hbar\omega_m$ не залежить від L . Це вказує на рекомбінацію через прості центри [5]. Їх глибина залягання визначається за різницею енергій $E_g - \hbar\omega_m + kT/2$ і добре узгоджується з відомими значеннями енергії іонізації відповідних енергетичних станів. У випадку смуги B з $\hbar\omega_m = 3,375$ еВ така величина становить $0,045$ еВ зважаючи на те, що для GaN $E_g = 3,42$ еВ. Отримане значення добре узгоджується з глибиною залягання донорних рівнів $E_d = 0,042$ еВ, які утворюються однозарядними вакансіями азоту V_N^\bullet . Величина їх енергії іонізації також добре корелює з розрахункам на основі воднево-подібної моделі за рівнянням [6]

$$E_{d,a} = 13,5 \left(\frac{m_{n,p}^*}{m_0} \right) \frac{1}{\epsilon^2}. \quad (2)$$

При відомих значеннях ефективної маси електронів $m_n^* = 0,11m_0$ і діелектричній проникності $\epsilon = 5,8$ отримується $E_d = 0,044$ еВ. Відповідно природа випромінювання смуги D визначається рекомбінацією за участю донорних центрів за моделлю Ламбе-Кліка [6].

У випадку смуги C з аналогічними до смуги B властивостями відповідно до положення максимуму $\hbar\omega_m = 3,12$ еВ отримується значення енергії іонізації $0,32$ еВ, яке близьке до глибини залягання акцепторних рівнів $E_a = 0,26$ еВ, утворених однозарядною вакансією галію V_{Ga}' . Розрахунок за (2) при $m_p^* = 0,6 m_0$ дає близьке значення – $0,24$ еВ. У цілому це дозволяє інтерпретувати природу випромінювання смуги C, як рекомбінацію через акцепторні центри V_{Ga}' за моделлю Шена-Клазенса [6]. Форма складових B і D узгоджується з розрахованими за відомим рівнянням [5]

$$N_\omega = N_0 \exp\left[-\frac{(\hbar\omega - \hbar\omega_m)^2}{\sigma^2}\right], \quad (3)$$

де параметр σ визначається півшириною смуги за виразом $\sigma = (\hbar\omega)^2 / (8 \cdot \ln 2)$. Як відомо [5], таке рівняння для форми спектра відповідає рекомбінації через прості неглибокі центри. Це є додатковим підтвердженням механізму формування випромінювання складових B і D та центрів, утворених вакансіями V_N^\bullet і V'_{Ga} .

Як відомо [4], при перекритті хвильових функцій донорів і акцепторів утворюють асоціативні центри. Вони формуються на відстанях $R_i \leq (R_a + R_d)$, менше борівських радіусів центрів, які можна оцінити за виразом

$$R_{d,a} = 0,53 \cdot \epsilon_S \cdot \left(\frac{m_{n,p}^*}{m_0} \right)^{-1}, \quad (4)$$

де $0,53 \text{ \AA}$ – радіус першої борівської орбіти атому водню. Для GaN при $\epsilon_S=12$, $m_n^*=0,11m_0$ і $m_p^*=0,6m_0$ розрахунки за (4) дають значення $R_d \approx 28 \text{ \AA}$ і $R_a \approx 5 \text{ \AA}$. Відповідно, в області значень $R_i \leq (R_a + R_d) \leq 33 \text{ \AA}$ формуються донорно-акцепторні пари ($V_N^\bullet V'_{Ga}$). Енергія квантів випромінювання буде визначатися відомим виразом [4-6],

$$\hbar\omega = E_g - E_d - E_a + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon R_i}. \quad (5)$$

Він добре корелює з широкою смугою C , що характеризує випромінювання в області енергій фотонів $\hbar\omega=3,15\text{--}3,37 \text{ eV}$ з максимумом $\hbar\omega_m=3,25 \text{ eV}$. Її півширина становить $\sim 0,11 \text{ eV}$, що набагато більше за можливі значення у випадку рекомбінації через розглянуті прості центри. Отже, смуга C формується оптичними переходами в асоціативних центрах, утворених ВТД V_N^\bullet та V'_{Ga} кристалічної ґратки кристалів GaN.

При легуванні кристалів домішками спостерігається істотна зміна спектру ФЛ. На рис. 2 наведено типовий розподіл випромінювання GaN, легованого магнієм.

Спостерігається зростання інтенсивності люмінесценції на порядок величини в обла-

сті максимуму при $\hbar\omega=3,21 \text{ eV}$. Його положення не змінюється при варіації рівня збудження. Форма спектра добре апроксимується аналітичним виразом (3). Це свідчить про рекомбінаційні процеси за участю простих енергетичних центрів (як і у випадку смуг B і D). Глибина залягання таких центрів може бути визначена з залежності $E_i = E_g - \hbar\omega_m + kT/2$ і становить $0,232 \text{ eV}$.

Отримане значення узгоджується з результатами досліджень ФЛ шарів GaN, легованих Mg [7, 8]. Найбільш ймовірним є входження атомів домішки Mg по вакансіях галію і утворення акцепторних центрів Mg_{Ga} . Рекомбінація через них за схемою Шена-Клазенса буде визначати механізм випромінювання.

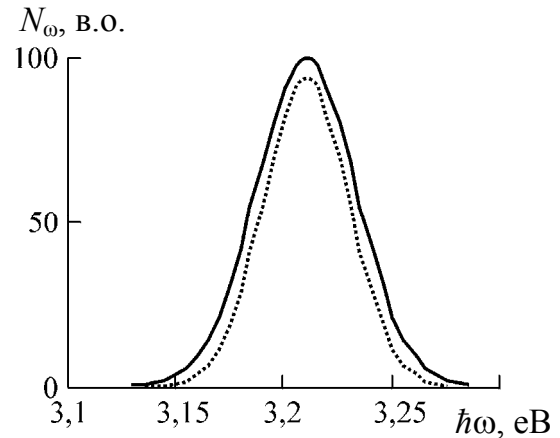


Рис. 2. Спектри фотолюмінесценції кристалів GaN, легованих Mg. Суцільна крива експеримент, штрихова розрахована за аналітичним виразом (3). $T=300 \text{ K}$.

Висновки

Нелеговані кристали GaN характеризуються інтенсивною фотолюмінесценцією в ультрафіолетовій області при енергіях фотонів $\hbar\omega=3,0\text{--}3,6 \text{ eV}$. Вона формується випромінювальними переходами за моделями Ламбе-Кліка і Шена-Клазенса за участю донорних і акцепторних станів, утворених однозарядними вакансіями азоту V_N^\bullet і галію V'_{Ga} . Перекриття їх хвильових функцій зумовлює донорно-акцепторну рекомбінацію на асоціативних центрах ($V_N^\bullet V'_{Ga}$). В області $\hbar\omega > E_g$ випромінювання визначається

ся міжзонними переходами вільних носіїв заряду.

Легування домішкою магнію спричиняє збільшення інтенсивності люмінесценції з максимумом при $\hbar\omega=3,21$ еВ, яка формується рекомбінацією через акцепторні центри Mg_{Ga} .

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Devis R.* III-V nitrides for electronic and optoelectronic application // Proc. IEEE. – 1991. – **79**(5). – P. 702-712.
2. *Slyotov M.M.* Role of intrinsic defects in the emission of UV radiation in gallium nitride // Optics and Spectroscopy. – 1998. – **85**(4). – P. 554-556.
3. *Makhniy V.P., Slyotov 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.
4. *Грибковський В.П.* Теорія поглинання і випускання світла в напівпровідниках. – Мінск: Наука і техника, 1975. – 464с.
5. *Фізика і хімія А^{III}В^{VI}.* / Под ред. *Медведева С.А.* – М.: Мир, 1970. – 624с.
6. *Сердюк В.В., Ваксман Ю.Ф.* Люмінесценція напівпровідників. – Київ-Одеса: Вища школа, 1988. – 200с.
7. *Ambacher O.* Growth and applications of Group III-nitrides // J.Phys.D. – 1998. – **31**. – P.2653-2710.
8. *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.