

# ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК GaN:Mg ТА GaN:Zn, ВІДПАЛЕНИХ В АТМОСФЕРІ АТОМАРНОГО АЗОТУ

**І.В.Рогозін**

Бердянський державний педагогічний університет,  
вул. Шмідта, 4, Бердянськ, 71118  
e-mail: rogozin@bdpu.org

Проведено дослідження впливу відпалу в атмосфері атомарного азоту на люмінесцентні властивості плівок GaN:Mg та GaN:Zn. У міру зростання температури відпалу в інтервалі 573–1073 К спостерігається зменшення інтенсивності смуг фотолюмінісценції при 2,83 eV та 3,47 eV і зростання інтенсивності смуг при 3,27(3,26) eV та 3,45 eV. Проведено критичний аналіз механізмів дефектоутворення та природи смуг, що спостерігаються.

## Вступ

Нітрид галію і сполуки на його основі найбільш перспективні у зв'язку з одержанням на їхній основі напівпровідникових світлодіодів і лазерів, що випромінюють у голубій і ультрафіолетовій областях спектра, а також ультрафіолетових детекторів [1].

Одержання кристалів GaN із необхідним складом власних дефектів є складною технологічною проблемою. Власні атомні дефекти значною мірою визначають оптичні й електричні властивості GaN – спектри випромінювання, тип провідності. У легованих плівках від складу власних дефектів залежить розчинність домішки, структура домішкових центрів і механізм компенсації провідності.

Відомо, що оптичні й електрофізичні властивості плівок GaN залежать не тільки від умов синтезу, а й від подальшої термічної обробки. Зміна параметрів відпалу (середовище, температура) дозволяє керувати стехіометрією плівок у широких межах. У роботах [2, 3] розглянуто короткочасний високотемпературний відпал GaN в атмосфері молекулярного азоту, однак він не призвів до поліпшення структурних і

люмінесцентних характеристик плівки через руйнування поверхні і випаровування азоту з нітриду галію. Отже, потрібне збільшення ефективного тиску атомарного азоту над плівкою GaN при одночасному зниженні температури відпалу для запобігання випаровуванню матеріалу плівки. Використання атомарного азоту як середовища бажаніше в порівнянні з атмосферою молекулярного азоту, оскільки атомарний азот більш ефективний в адсорбційному і дифузійному відношенні. Це можливо при відпалі плівок у плазмі азоту, де частка атомарного азоту на 5–6 порядків вища, ніж при відпалі в молекулярному азоті в тих же умовах.

Відпал у подібних умовах дозволить не тільки зменшити число власних донорних дефектів  $V_N$ , що обумовлюють блакитне випромінювання з максимумом при 2,88 eV, а й вплинути на провідність плівки. Для нітриду галію, як і для широкозонних напівпровідників  $A^2B^6$ , характерним є явище самокомпенсації – нейтралізації дії введених домішок донорного чи акцепторного типу утворенням власних дефектів, що є енергетично вигідним для кристала. Питання про механізм компенсації не є тривіальним і потребує розв'язку у кожному конкретному

випадку. При легуванні нітриду галію в процесі вирощування акцепторними домішками елементів II групи (Mg, Zn, Cd) через ефект самокомпенсації одержуються високоомні шари *p*-типу [4, 5] або шари з *n*-типом провідності [6]. Опромінення напівізолюючих плівок GaN:Mg(Zn) низькоенергетичним пучком електронів і відпал в атмосфері азоту дозволило авторам [4–6] одержати низькоомний матеріал *p*-типу. Даний ефект автори пояснюють руйнуванням зв'язку H–Mg (H–Zn), що утворюється під час вирощування плівок методом газофазної епітаксії з металоорганічних сполук (MOCVD), з утворенням ізольованих акцепторних центрів – Mg<sub>Ga</sub>(Zn<sub>Ga</sub>), які дають ефективну діркову провідність.

У роботах [7, 8] досліджено вплив відпалу в плазмі азоту на фотолюмінесценцію (ФЛ) плівок *n*-GaN:Zn і *p*-GaN:Mg отриманих методом молекулярно-променевої епітаксії. Виявлено зменшення інтенсивностей смуг при 2,88 еВ і 3,48 еВ і появу смуги при 3,27 еВ. Подібні результати отримано в [9] при відпалі плівок *p*-GaN:Zn, одержаних методом MOCVD, у плазмі аміаку.

Дослідження впливу відпалу в атмосфері атомарного азоту на ФЛ легованих плівок GaN:Mg та GaN:Zn необхідні як для розуміння ролі власних і домішкових дефектів у формуванні центрів ФЛ, так і для розробки методик термообробки, що дозволять ефективно керувати оптичними й електрофізичними властивостями плівок. Дану роботу присвячено дослідженню впливу відпалу в атмосфері атомарного азоту на люмінесцентні властивості плівок GaN.

### Експеримент

У роботі досліджувалися леговані Mg та Zn плівки GaN *n*-типу провідності, отримані методом молекулярно-променевої епітаксії. Товщина шарів була 0,5 мкм. Концентрація домішки Mg(Zn) становила  $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Усі плівки оброблялися в атмосфері атомарного азоту при

температурах відпалу 573–1073 К. Час відпалу 30 хв. Атомарний азот одержували у високочастотному розряді потужністю 200 Вт при тиску молекулярного азоту 0,1–10 Па. Іонна складова плазми азоту видалялася за допомогою магнітного поля так, щоб тільки атомарний азот досягав поверхні плівки. Потік атомів азоту поблизу поверхні плівки GaN становив  $10^{16}–10^{17} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ . Спектри ФЛ досліджувалися при гелієвих температурах з використанням азотного лазера як джерела збудження. Інтенсивність збудження варіювалася за допомогою світлофільтра.

### Результати експерименту й обговорення

Спектр ФЛ плівок GaN:Mg показано на рис.1 (крива *a*). У екситонній області спектра спостерігається пік при 3,47 еВ і плече при 3,45 еВ. З боку менших енергій спостерігається крайова ультрафіолетова смуга при 3,27 еВ і широкий пік з максимумом при 2,83 еВ. Спектр ФЛ плівок GaN:Zn представлено на рис.2 (крива *a*).

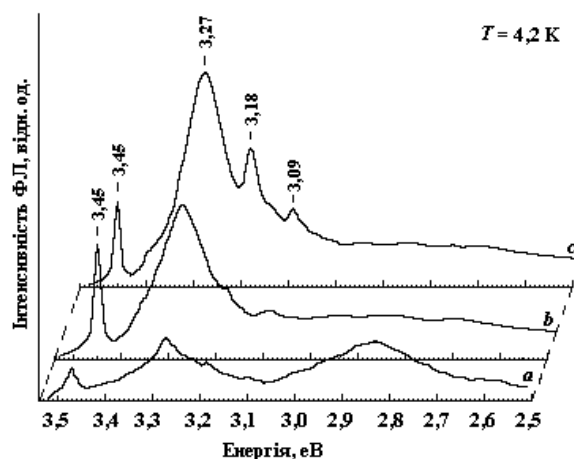


Рис. 1. Спектри ФЛ плівок GaN:Mg до відпалу (*a*) і після відпалу в атмосфері атомарного азоту при 773 К (*b*) і 973 К (*c*).

На рис.1 кривими *b* і *c* показано вплив відпалу в атмосфері атомарного азоту на спектри ФЛ плівок GaN:Mg. З підвищенням температури відпалу ( $T_a$ ) інтенсивність смуг при 3,47 еВ і 2,83 еВ знижується. Різке зниження інтенсивності

смуг при 3,47 еВ та 2,83 еВ спостерігається при температурі 950 К. Крайова смуга при 3,27 еВ зі збільшенням  $T_g$  зростає, спостерігаються фононні повторення (енергія оптичного фонона близько 92 меВ). Інтенсивність смуги при 3,45 еВ також зростає. У спектрі ФЛ після тривалого відпалу (120 хв) при 973 К спостерігається єдина смуга при 3,27 еВ. Подібні зміни спостерігаються в спектрах ФЛ (рис. 2, криві *b* і *c*) плівок GaN:Zn, відпалених за тих самих умов.

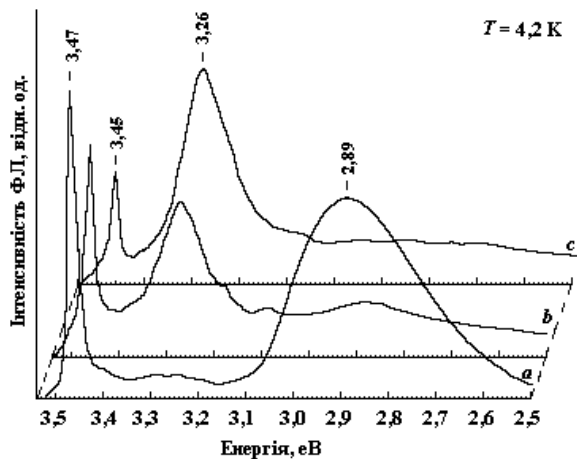


Рис. 2. Спектри ФЛ плівок GaN:Zn до відпалу (*a*) і після відпалу в атмосфері атомарного азоту при 773 К (*b*) і 973 К (*c*).

Смуга, що спостерігається в спектрах ФЛ з максимумом при 3,47 еВ, пов'язується з рекомбінацією екситонів, локалізованих на нейтральних донорах [10–12]. Природа залишкового донора, що забезпечує високу електронну провідність плівок GaN, залишається дискусійною.

У [13–15] показано, що вакансія азоту  $V_N$ , що виступає як мілкий донор, має низьку енергію утворення серед власних точкових дефектів у GaN і забезпечує *n*-тип провідності. Як альтернатива розглядаються домішки  $O_N$  і  $Si_N$ , що утворюють мілкі донорні рівні, оскільки енергія їхнього утворення нижча, ніж у вакансії азоту [16]. Наявність домішок O і Si у наших плівках досліджувалась методом оже-електронної спектроскопії. Дослідження проводилися на установці електронної оже-спектроскопії РНІ-680 фірми “Physical Electronics”. Аналіз свідчить про

відсутність O та Si у плівках, що досліджувалися.

Смуга, що спостерігається у спектрах ФЛ в області 2,8 еВ, характерна для більшості епітаксійних технологій GaN, обумовлена наявністю вакансій азоту. Смугу при 2,88 еВ спостерігали в багатьох роботах [2, 4, 6–9, 11, 17–20]. Дана смуга пов'язується з рекомбінацією носіїв заряду всередині донорно-акцепторної пари (ДАП), донором у якій є вакансія азоту або домішка O, Si. Що стосується акцептора, то у його ролі може виступати як домішка заміщення  $Mg_{Ga}$  ( $Zn_{Ga}$ ), так і власні дефекти –  $V_{Ga}$ . Різноманіття типів акцепторів і різні відстані між компонентами ДАП призводять до неоднорідного розширення смуги з утворенням затягнутого довгохвильового фронту [6].

Умови відпалу плівок після вирощування різним чином впливають на інтенсивність даної смуги. Після короткочасного високотемпературного відпалу плівок GaN в атмосфері молекулярного азоту інтенсивність її збільшувалася [2], а після відпалу в атмосфері атомарного азоту – різко зменшувалася [7–9]. Ширина даної смуги і положення максимуму, як правило, залежать від умов вирощування плівок, а в наших дослідженнях – від температури й атмосфери відпалу, тому що від цього залежить склад точкових дефектів плівки.

Зміни, що спостерігаються у спектрах ФЛ, вочевидь, пов'язані зі зміною складу власних і домішкових дефектів у результаті термічного відпалу. Спад інтенсивності смуги з максимумом при 2,8 еВ (криві *b* на рис. 1, 2) пов'язаний з тим, що при зростанні  $T_g$  відбувається розпад ДАП (наприклад,  $Mg_i-V_N$ ,  $Mg_{Ga}-V_N$  [20]) за участю вакансій азоту. Це обумовлено зменшенням концентрації  $V_N$  за рахунок заміщення їх атомами азоту з газової фази. Дані результати добре узгоджуються з даними робіт [7, 9], де спостерігався спад інтенсивності ДАП смуги при 2,88 еВ при відпалі легованих Zn плівок *p*-GaN у плазмі азоту. Зі зменшенням концентрації вакансій азоту, що можуть виступати як

центри локалізації екситонів, можна пов'язати спад інтенсивності смуги при 3,47 еВ.

Крайова ультрафіолетова смуга (криві *b* на рис.1 і 2) з максимумом при 3,27(3,26) еВ у більшості робіт [2, 4, 7–9, 19, 21–23] пов'язується з рекомбінацією ДАП. Істотний ріст її інтенсивності зі збільшенням  $T_e$  свідчать про активацію того чи іншого компонента ДАП. Акцептором у даній парі може виступати власно-дефектний акцептор –  $V_{Ga}$  або домішковий –  $Mg_{Ga}$  ( $Zn_{Ga}$ ) з глибиною залягання  $E_A \approx 220$  меВ, а донором –  $V_N$  з  $E_D \approx 30$  меВ. Зростання інтенсивності смуги при 3,27 еВ у спектрах ФЛ плівок свідчить про різкий ріст концентрації акцепторних центрів. Те, що максимуму інтенсивності дана смуга досягає при  $T_e \approx 973$  К, свідчить про те, що при даній температурі відбувається розпад комплексів типу  $Mg-V_N$  або  $Mg_{Ga}-V_N$  з утворенням ізольованих акцепторних центрів  $Mg_{Ga}$ . Тому ультрафіолетова смуга при 3,27 еВ може бути обумовлена переходами електронів із зони провідності на акцепторний рівень магнію. На користь цього свідчить те, що в температурній залежності смуги при 3,27 еВ не спостерігається зсуву в короткохвильову область спектра (рис. 3), що характерно для рекомбінації на ДАП [22].

Ізольовані дефекти  $Mg_{Ga}$  і  $Zn_{Ga}$  дають акцепторні рівні, розташовані поблизу валентної зони відповідно з  $E_A \approx 220$  меВ і  $E_A \approx 300$  меВ [4, 6, 22, 24]. Тому смуги, що спостерігаються у спектрах ФЛ з максимумами при 3,27 еВ (крива *c* на рис.1) і 3,26 еВ (крива *c* на рис.2), можуть бути обумовлені переходами електрона з зони провідності на акцепторний рівень магнію (цинку). У формуванні відповідних центрів ФЛ, імовірно, бере участь після розпаду ДАП домішка відповідно магнію і цинку. Глибина залягання акцепторних рівнів, що визначена з температурної залежності (рис. 4) смуг при 3,27 еВ і 3,26 еВ, становить 198 меВ та 310 меВ, що добре узгоджується з результатами робіт [4, 22]. У загальному випадку положення піку залежить від типу домішки, рівня легування й умов вирощування.

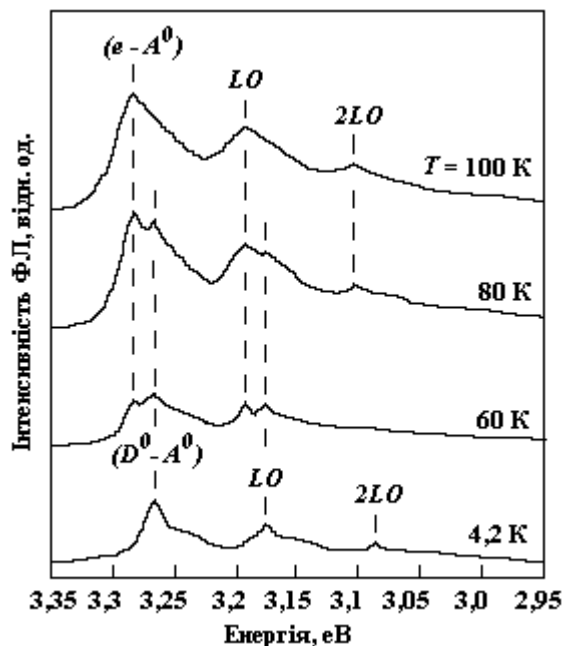


Рис. 3. Температурна залежність смуги фотолюмінесценції при 3,27 еВ вихідних плівок GaN:Mg.

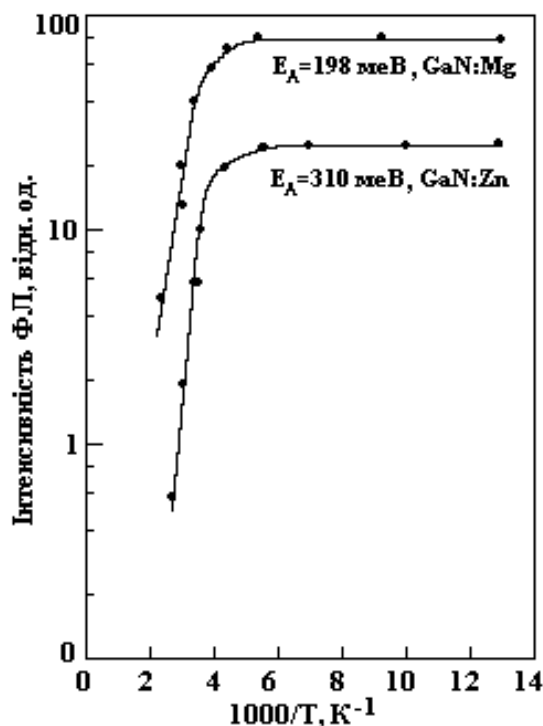


Рис. 4. Температурна залежність смуг фотолюмінесценції при 3,27 еВ та 3,26 еВ плівок відповідно GaN:Mg і GaN:Zn, термооброблених в атмосфері атомарного азоту при 950 К.

У [9] спостерігали збільшення інтенсивності смуги при 3,27 еВ плівок *p*-GaN:Zn при відпалі в плазмі  $NH_3$ . Авторами висловлено припущення, що в її

формування вносять вклад переходу "зона провідності – міжвузловий азот". Відзначається також, що підвищення потужності високочастотного розряду призводить до зміщення максимуму смуги на 0,025 еВ, що, на думку авторів, підтверджує участь  $N_i$  у формуванні смуги, що спостерігається. На нашу думку, підвищення потужності розряду сприяє зростанню концентрації атомарного азоту і, як наслідок, збільшенню концентрації вакансій у підгратці металу [25], що при відпалі в даному температурному інтервалі сприяє ефективній інкорпорації домішки цинку в підгратку галію. Як показано в [14], міжвузловий азот  $N_i$  формує глибокі акцепторні рівні з глибиною залягання  $E_V+1,0$  еВ, тому, на нашу думку, зміщення, що спостерігається, не може бути пов'язане з міжвузловим азотом. Більше того, відпал у плазмі аміаку може призвести до насичення поверхневих шарів воднем, що міститься в продуктах плазми. Подібний ефект спостерігався при відпалі  $n$ -GaN:Si та  $p$ -GaN:Mg у плазмі водню при 250°C протягом 30 хв. За даними мас-спектроскопії вторинних іонів (SIMS), у поверхневому шарі товщиною близько 0,1 мкм спостерігається висока концентрація водню в порівнянні з об'ємом плівки [1]. Залежно від локалізації водень може формувати глибокі як акцепторні ( $E_V+0,9$  еВ), так і донорні ( $E_C-0,1$  еВ) рівні. Тому більш практичним є використання молекулярного азоту, аніж аміаку, хоча енергія дисоціації  $N_2$  вища, ніж у  $NH_3$ .

Смуга з максимумом в області 3,45 еВ (рис. 1, 2) пов'язується з рекомбінацією екситонів, локалізованих на нейтральних акцепторах. У ролі акцептора можуть виступати як ізольовані власні дефекти –  $V_{Ga}$  (або комплекси з її участю), так і домішки елементів II групи. Наявність смуги при 3,45 еВ спостерігали в шарах  $p$ -GaN, легованих Zn(Cd) [6, 7, 10, 17], Mg [8, 21, 22], а також бездомішковому

$n$ -GaN [18, 22, 24]. На думку авторів [26], смуга з максимумом при 3,45 еВ пов'язана з вакансіями галію.

Інтенсивність піка при 3,45 еВ зі збільшенням  $T_e$  зростає, що пов'язано зі збільшенням числа акцепторів – вакансій галію або  $Mg_{Ga}$  ( $Zn_{Ga}$ ). Як показано в [27] за даними спектроскопії анігіляції позитронів, концентрація вакансій галію в об'ємних кристалах GaN, вирощених при тиску  $N_2=1,5$  ГПа, становить  $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  і зменшується зі збільшенням рівня легування магнієм. Наші розрахунки [28] показують, що при  $T_e \approx 950$  К і потоці атомарного азоту  $10^{17} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  концентрація вакансій галію становить  $10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Отже, концентрації власно-дефектних акцепторних центрів і домішки Mg(Zn) мають однаковий порядок. Таким чином, можна припустити, що у формуванні смуги при 3,45 еВ можуть брати участь як домішкові акцепторні центри, так і власні – імовірно вакансії галію. При низьких  $T_e \leq 950$  К вклад у формування смуги вносять як власні, так і домішкові акцепторні центри, а при  $T_e \geq 950$  К – тільки домішкові –  $Mg_{Ga}(Zn_{Ga})$ .

## Висновки

Таким чином, показано, що відпал в атмосфері атомарного азоту призводить до зміщення стехіометрії нітриду галію в бік надлишку азоту. При цьому відбувається зменшення кількості ДАП за участю вакансій азоту як донора, що обумовлюють смугу при 2,8 еВ. Домінуючою стає рекомбінація електронів із зони провідності на рівні акцепторів –  $Mg_{Ga}$  і  $Zn_{Ga}$ , що обумовлюють смуги ФЛ при відповідно 3,27 еВ і 3,26 еВ. Імовірно, що за формування смуги при 3,45 еВ при  $T_e \leq 950$  К відповідають як власні ( $V_{Ga}$ ), так і домішкові акцепторні центри, а при  $T_e \geq 950$  К – тільки домішкові ( $Mg_{Ga}$ ,  $Zn_{Ga}$ ).

### Література

1. S.J Pearton, J.C. Zolper, R.J. Shul, F. Ren, J. Appl. Phys. 86, 1 (1999).
2. J.C.Zolper, M.Hagerott Crawford, A.J.Howard *et al.*, Appl. Phys. Lett. 68, 200 (1996).
3. Н.И. Кравец, G.M. Laws, I. Harrison *u др.*, ФТП 32, 1175 (1998).
4. I.Akasaki, H.Amano, M.Kito, K.Hiramatsu, J. Luminescю 7, 114 (1973).
5. S.Nakamura, N.Iwasa, M.Senoh, T.Mukai, Jpn. J. Appl. Phys. 40, 1258 (1992).
6. M.Plegems, R.Dingle, R.A.Logan, J. Appl. Phys. 43, 3797 (1972).
7. А.Н. Георгобиани, А.Н. Грузинцев, У.А. Аминов и др., ФТП 35, 149 (2001).
8. A.N.Georgobiani, V.I.Demin, M.O.Vorobiev *et al.*, World Scientific, 252 (2002).
9. Г.А.Сукач, В.В.Кидалов, А.И.Власенко *и др.*, ФТП 35, 1290 (2003).
10. R.Dingle, D.D.Sell, S.E.Stokowski, M.Ilegems, Phys. Rev. B 4, 1211 (1971).
11. J.I.Pankove, J. Luminesc. 7, 114 (1973).
12. B. Monemar, J. Phys.: Condens. Matter 13, 7011 (2001).
13. J.Neugebauer, C.G. Van de Walle, Phys. Rev. B 50, 8067 (1994).
14. P. Boguslawski, E.L. Briggs, J. Bernholc, Phys. Rev. B 51, 17255 (1995).
15. T.L. Tansley, R.J. Egan, Phys. Rev. B 45, 10942 (1992).
16. T. Mattila, R.M. Nieminen, Phys. Rev. B 55, 9571 (1997).
17. H. Amano, K. Hiramatsu, I. Akasaki, Jpn. J. Appl. Phys. 27, L1384 (1988).
18. K.S.Kim, C.S.Oh, W.-H.Lee *et al.*, J. Cryst. Growth 210, 505 (2000).
19. R.Y.Korotkov, M.A.Reshchikov, B.W.Wessels, Physica B. 325, 1 (2003).
20. S.-G. Lee, K.J. Chang, Semicond. Sci. Technol. 14, 138 (1999).
21. E.R.Glaser, T.A.Kennedy, K.Doverspike *et al.*, Phys. Rev. B 51, 13326 (1995).
22. M.Leroux, N.Grandjean, B.Beaumont *et al.*, J. Appl. Phys. 86, 3721 (1999).
23. M.A.Reshchikov, M.Zafar Iqbal, S.S.Park *et al.*, Physica B. 340-342, 444 (2003).
24. A.V.Andrianov, D.E.Lacklison, J.W.Orton *et al.*, Semicond. Sci. Technol. 11, 366 (1996).
25. A.N.Georgobiani, M.B.Kotliarevsky, I.V.Rogozin, Inorganic Materials. 40, Suppl.1, S1 (2004).
26. B.Moneman, H.P.Gislason, O.Lagerstedt., J. Appl. Phys. 51, 640 (1980).
27. K.Saarinen, J.Nissilä, J.Oila *et al.*, Physica B. 273-274, 33 (1999).
28. І.В. Рогозін, О.В. Мараховський, Наук. вісник Ужг. унів., сер. фіз. 14, 46 (2003).

## LUMINESCENT PROPERTIES OF GaN:Mg AND GaN:Zn FILMS ANNEALED IN ATOMARY NITROGEN

I.V.Rogozin

Berdyansk State Pedagogical University,  
Schmidt Prospect 4, Berdyansk, 71100  
e-mail: rogozin@bdpu.org

The effect of annealing in the atmosphere of atomary nitrogen on luminescent properties of GaN:Mg and GaN:Zn films is investigated. As the annealing temperature increases both 2.83-eV and 3.47-eV photoluminescence bands decrease. Annealing in atomary nitrogen at the temperatures 573–1073 K results in the increase of 3.27(3.26)-eV and 3.45-eV photoluminescence band intensities with the annealing temperature. The mechanisms of defect formation and nature of bands are critically analyzed.