

# Фононная люминесценция экситонов в слоях GaN, выращенных методами молекулярно-пучковой и хлорид-гидридной газофазной эпитаксии

© М.Г. Ткачман<sup>¶</sup>, Т.В. Шубина, В.Н. Жмерик, С.В. Иванов, П.С. Копьев, Т. Паскова\*, Б. Монемар\*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

\* Университет г. Линчепинга, Отделение физики и экспериментальной технологии,  
S-581 83 Линчепинг, Швеция

(Получена 9 сентября 2002 г. Принята к печати 11 сентября 2002 г.)

Представлены результаты сравнительного анализа качества эпитаксиальных слоев GaN, выращенных методами молекулярно-пучковой и хлорид-гидридной газофазной эпитаксии. Спектры фотолюминесценции слоев обоих типов носят экситонный характер. Для точного определения природы экситонных переходов были сняты спектры отражения. Акцент работы сделан на исследовании экситонной люминесценции с участием фононов, что дает информацию о плотности распределения экситонных состояний. Исследованы температурные зависимости энергий экситонных переходов и отношения интенсивностей первой и второй фононных реплик. Выполненные исследования показали хорошее качество обоих типов слоев GaN, хотя в слоях, выращенных методом молекулярно-пучковой эпитаксии, присутствует большее количество примесей акцепторного типа.

## 1. Введение

В настоящее время интенсивно ведутся исследования полупроводниковых соединений нитридов третьей группы. Эти материалы имеют прямую структуру зон с шириной запрещенной зоны от 6.2 эВ (AlN) до 1.9 эВ (InN) или ниже, что позволяет их использовать в различных оптоэлектронных приборах (прежде всего коротковолновых).

Как известно, оптические свойства полупроводников во многом определяются поведением экситонов в материале, включая рассеяние на структурных неоднородностях (примесях, дефектах) и элементарных возбуждениях (фононах и др.). Экспериментальные и теоретические исследования [1,2] показали, что в полярных полупроводниках с прямыми переходами экситоны взаимодействуют в основном с продольными оптическими фононами (*LO*-фононами). Среди излучательных процессов, обусловленных взаимодействием экситонов с *LO*-фононами, следует отметить люминесценцию свободных экситонов с одновременным возбуждением фононов. Основная особенность спектральных линий, соответствующих этому процессу, состоит в том, что их форма отражает распределение свободных экситонов по кинетическим энергиям, что позволяет получать информацию о плотности распределения экситонных состояний в структурах различного качества [1,3].

Оптические процессы с участием фононов подробно изучены для таких полярных полупроводников как CdS, CdSe, ZnO, Cu<sub>2</sub>O [1–3], тогда как некоторые особенности экситон-фононного взаимодействия в широкозонных нитридах нуждаются в дополнительном исследовании.

В данной работе проведен сравнительный анализ качества слоев GaN, выращенных методами хлорид-гидридной газофазной эпитаксии (ХГФЭ), как перспектив-

ных подложек для роста наноструктур, и молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ), как базовых для роста наноструктур. Исследовались спектры фотолюминесценции и отражения. В частности, изучалась форма линий однофононной и двухфононной люминесценции свободного А-экситона, относительная интенсивность *1LO*- и *2LO*-реплик.

## 2. Исследуемые структуры и эксперимент

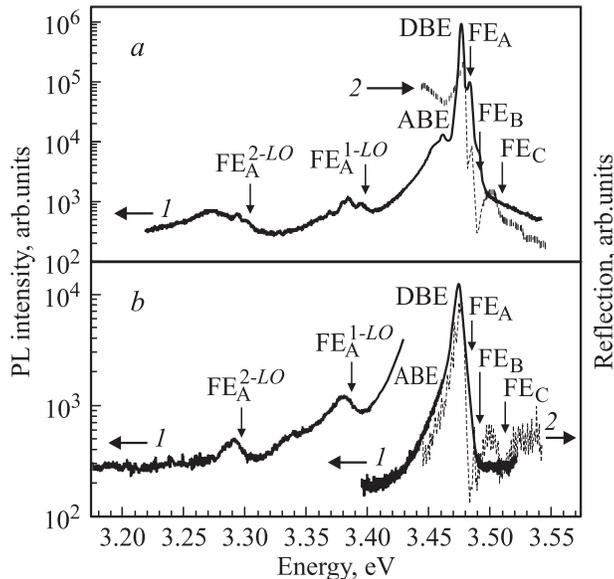
Исследования проводились на образцах двух типов. Толстый слой GaN (~ 25 мкм) был выращен методом ХГФЭ при температуре 1090 °С на подложке Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) [4]. Вторым образцом, толщиной ~ 0.7 мкм, был выращен методом МПЭ с плазменной активацией при температуре 650 °С также на подложке Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001), без буфера [5]. Первичная характеристика структур проводилась методами рентгеновской дифрактометрии (РД), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) и отражения регистрировались в гелиевом криостате замкнутого цикла при температуре 15 К. Температурные зависимости спектров ФЛ снимались в диапазоне температур 15–280 К. В качестве источника возбуждения люминесценции использовался He–Cd-лазер с длиной волны возбуждения 325 нм. Для измерения спектров отражения использовалась ксеноновая лампа.

## 3. Результаты и обсуждение

Первичная характеристика показала хорошее качество толстого ХГФЭ GaN. По данным ПЭМ, плотность дислокаций в приповерхностном слое образца

<sup>¶</sup> E-mail: masha@beam.ioffe.rssi.ru



**Рис. 1.** Спектры фотолюминесценции (1) и отражения (2) для ХГФЭ слоя GaN (a) и МПЭ GaN (b), снятые при температуре  $T = 13$  К.

не превышает  $10^8 \text{ см}^{-2}$ . При комнатной температуре слой испытывает двухосное сжимающее напряжение  $\sigma \sim 0.2$  ГПа. По данным РД, структура продемонстрировала рекордно малое отклонение колонок от оси роста  $c$  (полуширина  $\omega$ -кривой качания в геометрии Брэгга  $\sim 62$  угл.с). Структурная характеристика тонкого МПЭ GaN также показала удовлетворительное качество слоя. Зарегистрированные средние значения плотности вертикальных винтовых ( $10^8 \text{ см}^{-2}$ ) и краевых ( $10^{10} \text{ см}^{-2}$ ) дислокаций, определенные по результатам РД, близки к значениям, полученным для толстого слоя.

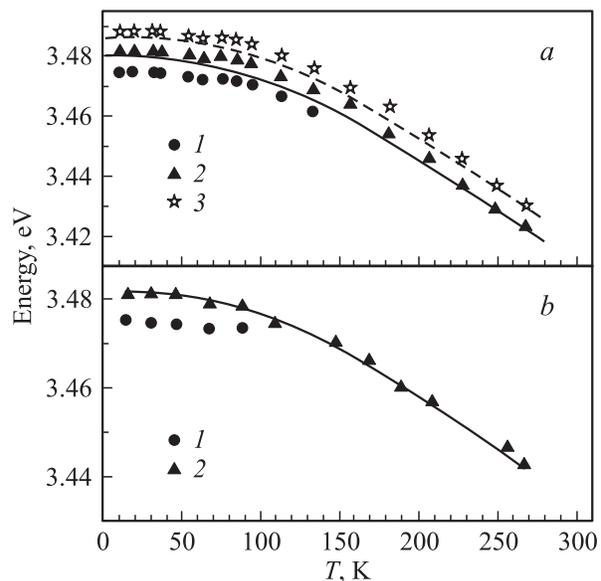
На рис. 1, a представлен спектр ФЛ толстого слоя ХГФЭ GaN, снятый при температуре  $T = 13$  К. Для точной атрибуции линий ФЛ был снят спектр отражения с поверхности. В спектре отчетливо видны экситонные особенности, энергетические расстояния между которыми хорошо согласуются с известными значениями энергий свободных экситонов в GaN [6]. При низкой температуре в спектре ФЛ доминирует линия люминесценции экситона, связанного на доноре (DBE). Низкоэнергетическое плечо линии DBE относится к экситону, связанному на акцепторе (ABE). Хорошо разрешимы линии излучения свободных А ( $FE_A$ )- и В ( $FE_B$ )-экситонов. В спектре ФЛ для тонкого слоя МПЭ GaN (рис.1, b) также доминирует основная линия экситона, связанного на доноре. Кроме того, присутствует плечо от свободного А-экситона. Наблюдаемые резонансные энергии излучения А-экситона для ХГФЭ и МПЭ GaN 3.4810 и 3.4820 эВ соответственно, указывают на то, что МПЭ слой более напряженный. Однако наличие экситонных особенностей в спектрах МПЭ GaN говорит об удовлетворительном качестве образца.

Нами были сняты температурные зависимости спектров ФЛ для обоих образцов. В соответствии с ранее

опубликованными результатами [7,8] при температурах выше 50 К в спектрах становится доминантной линия свободного А-экситона, а интенсивность основной DBE линии падает. Теоретическая подгонка температурных зависимостей хода энергетических уровней экситонов (рис. 2, a, b) производилась с использованием аналитической модели Паслера (Pässler) [9], хорошо описывающей ход энергетических уровней с температурой для гомо-эпитаксиальных слоев GaN [10],

$$E(T) = E(0) - \frac{\alpha_p \Theta_p}{2} \times \left[ \frac{\rho}{2} \left( \sqrt{1 + \frac{\pi^2}{6} \left( \frac{4T}{\Theta_p} \right)^2 + \left( \frac{4T}{Q_p} \right)^4} - 1 \right) + (1 - \rho) \left( \text{cth} \left( \frac{\Theta_p}{2T} \right) - 1 \right) \right], \quad (1)$$

где  $E(0)$  — энергия основного перехода при  $T = 0$  К,  $\alpha_p$  — высокотемпературный наклон зависимости  $E(T)$ , параметр  $\rho \geq 0$  определяет вклад в процесс длинноволновых акустических фононов, тогда как  $(1 - \rho)$  определяет взаимодействие с оптическими и коротковолновыми акустическими фононами;  $\Theta_p$  определяется через температуру Дебая  $\Theta_D$  как  $\Theta_p \approx 2/3 \Theta_D / (1 - 1/2\rho)$ . Параметр  $\rho$  имеет ключевую роль в данной модели, поскольку задает изменение кривизны подгоночной кривой, тогда как наклон  $\alpha$  и точка пересечения высоко- и низкотемпературных асимптот фиксированы.



**Рис. 2.** Температурные зависимости энергий экситонных переходов для ХГФЭ слоя GaN (a) и МПЭ GaN (b). 1 — экспериментальная зависимость для линии экситона, связанного на доноре (DBE), 2 — энергетические значения линии свободного А-экситона ( $FE_A$ ), 3 — энергии линии свободного В-экситона ( $FE_B$ ). Линиями показаны результаты подгонки, выполненной с использованием аналитической модели Паслера.

Удовлетворительная подгонка хода температурных зависимостей энергий линии свободного А-экситона ( $FE_A$ ) для исследуемых слоев была получена при одном и том же значении параметра  $\Theta_p = 420$  К и разных наклонах  $\alpha_p$ : 0.42 для ХГФЭ GaN и 0.29 для МПЭ GaN. Также различны были значения параметра  $\rho$ : 0.3 для ХГФЭ GaN и 0.4 для МПЭ GaN. Отмеченное отличие в параметрах, описывающих экситон-фононное взаимодействие, указывает на различный механизм взаимодействия с фононами в наших образцах, что и повлекло за собой исследование спектров фонной ФЛ.

В спектрах ФЛ изучаемых слоев хорошо разрешены 1LO- и 2LO-фононные реплики от линии люминесценции свободного А-экситона. Также в спектрах присутствуют фононные реплики ABE и DBE экситонов (рис. 1). Энергетические положения фононных реплик полностью согласуются с известным значением энергии оптического фонона для GaN ( $\sim 92$  мэВ). В спектрах ФЛ 1LO-реплика от ABE хорошо разрешима, а интенсивность однофононной люминесценции DBE, по сравнению с ней, очень мала. Соотношение интенсивностей вторых фононных реплик от этих линий прямо противоположное. Возгорается вторая фононная реплика от DBE, а интенсивность 2LO-реплики от ABE падает. Такой эффект уже был отмечен ранее [11,12] и объяснен разницей в радиусах волновых функций экситона, связанного на доноре и на акцепторе. Учитывая, что для 1LO-реплики существуют „строгие“ правила отбора по импульсу [3] (подробнее об этом будет сказано далее), это обстоятельство приводит к малой интенсивности однофононной люминесценции экситона, связанного на доноре. Что касается двухфононной люминесценции, то, поскольку этот процесс может быть реализован многими способами, фактор много большей плотности собственных доноров в материале ( $n \approx 10^{17}$  см $^{-3}$ ) становится доминантным и возгорается двухфононная люминесценция DBE экситона.

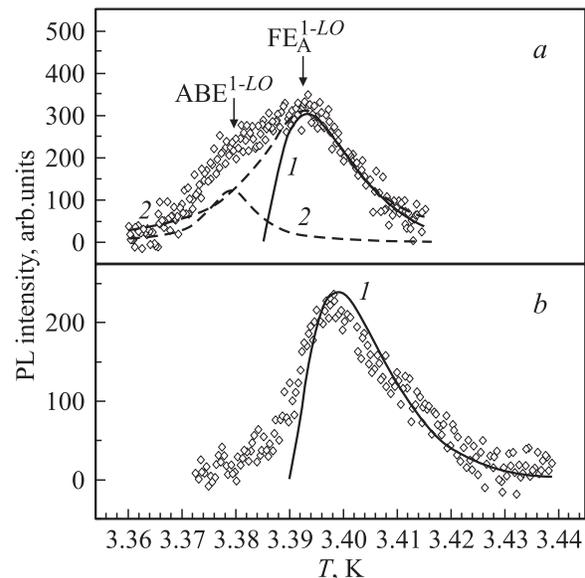
В процессе излучательной рекомбинации экситонов с участием фононов непосредственно проявляется кинетическая энергия экситонов. Форма линий фононных реплик отражает максвелловское распределение экситонов по кинетическим энергиям. В случае существования теплового равновесия в системе экситонов спектральная форма линии экситон-фононной люминесценции хорошо описывается максвелловским распределением [3]

$$I_m^{LO} \sim (dN(k)/N)W_m(k) \sim E^{1/2} \exp(-E/k_B T)W_m(E), \quad (2)$$

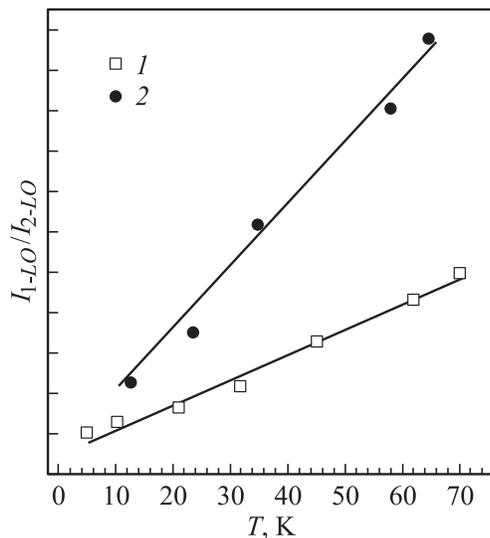
где  $I_m^{LO}$  — интенсивность соответствующей фононной реплики,  $m$  — число фононов, участвующих в процессе,  $E$  — кинетическая энергия экситона,  $N$  — плотность экситонных состояний,  $W_m(k, E)$  — вероятность экситон-фононного излучения порядка  $m$  для экситона с кинетической энергией  $E$  [1,3]. Если рассматривать однофононный и двухфононный процессы, то, вследствие различия закона сохранения квазиимпульса для этих процессов, форма их спектров существенно различается. Было показано [3,13], что исследование

формы спектров фонной люминесценции дает прямую информацию о реальной плотности экситонных состояний, механизмах рассеяния экситонов (наличии и распределении примесей и т.п.) в образцах. Однако различие законов сохранения импульса для однофононного и двухфононного процессов приводит к существенному различию формы спектров для 1LO- и 2LO-процессов. Действительно, в процессе однофононной люминесценции экситона с импульсом  $k_{ex}$  импульс рождаемого фонона может иметь только одно значение  $k_f \approx k_{ex}$ , тогда как для двухфононного процесса закон сохранения импульса выглядит как  $k_{ex} = k'_f + k''_f$ . При этом он может выполняться многими способами, и импульсы  $k'_f$  и  $k''_f$  могут принимать различные значения. В работе [3] подробно показано и подтверждено экспериментально, что форма линии двухфононной люминесценции хорошо описывается максвелловским распределением  $I \sim E^{1/2} \exp(-E/kT)$ , т.е. вероятность  $W_2$  не зависит от энергии экситона и примерно одинакова для разных экситонов, а в спектре проявляется только распределение кинетических энергий экситонов. Вероятность однофононного процесса  $W_1 \sim E$  (или  $k^2$ ), и форма линии однофононной люминесценции описывается выражением  $I \sim E^{3/2} \exp(-E/kT)$ . Таким образом, именно форма линии первого фононного повторения в спектрах экситонной люминесценции содержит информацию о механизмах рассеяния экситонов в кристалле. Ранее в работах [14,15] эти результаты были получены теоретически.

Мы исследовали форму первых фононных повторений линий люминесценции свободного А-экситона для обоих типов слоев GaN (рис. 3). При рассмотрении спектров



**Рис. 3.** Спектры люминесценции 1LO-реплики свободного А-экситона для МПЭ GaN ( $T = 64$  К) (а) и ХГФЭ GaN ( $T = 68$  К) (б). Ромбы — экспериментальные спектры для обоих типов слоев. 1 — зависимость  $I \propto E^{3/2} \exp(-E/kT)$ , 2 — разложение экспериментальной кривой на 2 контура. Для разложения были использованы кривые Лоренца.



**Рис. 4.** Температурные зависимости отношения интенсивностей  $2LO$ - и  $1LO$ -реплик свободного  $A$ -экситона для МПЭ (2) и ХГФЭ (1) слоев GaN. Экспериментальные данные для МПЭ GaN сдвинуты по оси  $Y$  для наглядности.

толстого ХГФЭ GaN (рис. 3, *b*) форма  $1LO$ -линии хорошо описывалась зависимостью  $I \sim E^{3/2} \exp(-E/kT)$ , тогда как для тонкого МПЭ GaN (рис. 3, *a*) в спектре присутствовала отчетливая дополнительная составляющая, определенная нами как  $1LO$ -реплика от линии излучения экситона, связанного на акцепторе. Такая атрибуция подтверждается (как было сказано выше) тем, что вклад от экситона, связанного на акцепторе, хорошо выражен в первой фононной реплике [12], тогда как во второй доминантным является вклад экситона, связанного на доноре, а акцепторная линия практически исчезает. Поскольку интенсивности фононных реплик  $ABE^{1LO}$  и  $FX_A^{1LO}$  сравнимы, можно говорить о наличии в тонких слоях МПЭ GaN примесей акцепторного типа. В качестве таких примесей в МПЭ росте может присутствовать углерод [16], что подтверждается анализом спектров вторичной ионной масс-спектрографии, полученных на МПЭ структурах GaN. Различная формулировка законов сохранения импульса для процессов одно- и двухфононной люминесценции не только приводит к различию формы соответствующих линий излучения, но и вызывает изменение относительной интенсивности этих линий с температурой. Как отмечалось ранее [1,14], вероятность  $1LO$ -процесса пропорциональна квадрату импульса экситона. При увеличении температуры кристалла увеличивается среднее значение теплового импульса экситонов. В результате увеличивается суммарная вероятность однофоновой рекомбинации, интенсивность  $1LO$ -линии излучения растет. Поскольку вероятность двухфононного процесса в первом приближении не зависит от величины импульса экситона, зная выражения, описывающие контур одно- и двухфононной линии излучения, можно вычислить отношения их интеграль-

ных интенсивностей в зависимости от температуры [3]:

$$S = I^{1LO}/I^{2LO} \sim T, \quad (3)$$

где  $I^{1LO}$  и  $I^{2LO}$  — интегральные интенсивности линий одно- и двухфононного процесса.

На рис. 4 представлены температурные зависимости отношения интенсивностей  $1LO$ - и  $2LO$ -линии для ХГФЭ и МПЭ образцов GaN. Видно, что для обоих слоев отношение интенсивностей фононных реплик линейно растет с температурой. Однако отношение интенсивностей  $LO$ -фононных реплик для МПЭ слоя растет с температурой быстрее. Как было показано [1,13], это иллюстрирует тот факт, что в излучательную рекомбинацию экситонов существенный вклад дает рассеяние на примесях и собственных дефектах, концентрация которых в МПЭ слое была выше.

## 4. Заключение

Исследование бесфононной и фононной ФЛ позволило сопоставить качество ХГФЭ и МПЭ эпитаксиальных слоев GaN. Экситонные особенности наблюдались в тонких МПЭ слоях, выращенных без буфера, при толщинах, примерно в 25 раз меньших, чем ХГФЭ слои, что говорит о перспективе использования МПЭ для роста высококачественных наноструктур.

Представленные исследования формы и температурной зависимости относительной интенсивности  $1LO$ - и  $2LO$ -фононных реплик для толстых ХГФЭ слоев GaN показали, что процесс экситонной рекомбинации с участием фононов в данных слоях не включает рассеяния на примесях и дефектах, наблюдаемого в тонких слоях МПЭ GaN. Сравнение форм  $1LO$ -фононных реплик для обоих типов образцов свидетельствует о большем уровне примесей акцепторного типа (вероятно углерода) в МПЭ GaN, чем в ХГФЭ слоях.

## Список литературы

- [1] С.А. Пермогоров. *Экситоны*, под ред. Э.И. Рашба, М.Д. Стерджа (М., Наука, 1985) с. 130.
- [2] Р. Нокс. *Теория экситонов* (М., Мир, 1966).
- [3] Е.Ф. Гросс, С.А. Пермогоров, Б.С. Разбирин. УФН, **103** (3), 431 (1971).
- [4] T. Paskova, S. Tungasmita, E. Valcheva, E. Svedberg, B. Arnaudov, S. Evtimova, P.O.A. Persson, A. Henry, R. Beccard, M. Heuken, B. Monemar. MRS Internet J. Nitride Semicond. Res., **5S1**, W3.14 (2000).
- [5] V.N. Jmerik, V.V. Mamutin, V.A. Vekshin, T.V. Shubina, S.V. Ivanov, P.S. Kop'ev. Mater. Sci. Eng., **B59**, 60 (1999).
- [6] B. Monemar. Mater. Sci. Eng., **B59**, 122 (1999).
- [7] B. Monemar, J.P. Bargman, T. Lundström, C.I. Harris, H. Amano, I. Akasaki, T. Detchprohm, K. Hiramatsu, N. Sawaki. Proc. Topical Workshop on III-V Nitrides (Nagoya, Japan, 1995). [Sol. St. Electron., **41**, 181 (1997)].
- [8] S. Chichibu, T. Azuhata, T. Sota, S. Nakamura. J. Appl. Phys., **79**, 2784 (1996).

- [9] R. Pässler. *J. Appl. Phys.*, **83**, 3356 (1998).
- [10] K. Thonke, K. Kornitzer, M. Grehl, R. Sauer, C. Kirchner, V. Schwegler, M. Kamp, M. Leszczynski, I. Grzegory, S. Porowski. *IPAP Conf. Ser. I: IWN2000*, 587 (2000).
- [11] K.P. Korona, A. Wyszomolek, J.M. Baranowski, K. Pakula, J.P. Bergman, B. Monemar, I. Grzegory, S. Porowski. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **482**, 501 (1998).
- [12] T.V. Shubina, T. Paskova, A.A. Toropov, A.V. Lebedev, S.V. Ivanov, B. Monemar. *Phys. St. Sol. (b)*, **228**(2), 481 (2001).
- [13] I.A. Buyanova, J.P. Bergman, B. Monemar, H. Amano, I. Akasaki, A. Wyszomolek, P. Lomiak, J.M. Baranowski, K. Pakula, R. Stepniewski, K.R. Korona, I. Grzegory, M. Bockowski, S. Porowski. *Sol. St. Commun.*, **8**, 497 (1998).
- [14] А.И. Ансельм, Ю.А. Фирсов. *ЖЭТФ*, **30**, 719 (1956).
- [15] К.К. Ребане, В.Г. Федосеев, В.В. Хижняков. Тр. IX Межд. конф. по физике полупроводников (М., 1968).
- [16] E. Calleja, M.A. Sánchez-García, F.J. Sánchez, F. Calle, F.B. Naranjo, E. Muñoz, U. Jahn, K. Ploog. *Phys. Rev. B*, **62**(24), 16 826 (2000).

*Редактор Л.В. Беляков*

### **Phonon-assisted luminescence of exciton in the layers of GaN, grown by molecular beam epitaxy and chloride-hydrid vapor phase epitaxy**

*M.G. Tkachman, T.V. Shubina, V.N. Jmerik, S.V. Ivanov, P.S. Kop'ev, T. Paskova\*, B. Monemar\**

Ioffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia

\* Department of Physics and Measurement Technology,  
Linköping University,  
S-581 83 Linköping, Sweden

**Abstract** In this paper we report on result of a comparative study of GaN epitaxial layers grown by molecular-beam epitaxy and chloride-hydride vapor phase epitaxy. For the both layer types spectra of photoluminescence have an exciton character. The reflection spectra were measured to find attribute the nature of exciton junctions exactly. One can obtain the information about the density distribution of exciton states, so the key point of this work was to study the phonon-assisted exciton luminescence. The temperature dependence of the exciton junctions energy as well as the intensity of the first and the second phonon replicas ratio were investigated. The obtained results showed good quality of both layers, despite a large amount of acceptor impurity in GaN layer grown by the molecular-beam epitaxy exceeds that in the other type layer.