

Элементарные полосы голубого свечения нелегированных пленок нитрида галлия

© А.Н. Грузинцев[¶], А.Н. Редькин, В.И. Таций, С. Barthou*, P. Benalloul*

Институт проблем технологии микроэлектроники Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Россия

* Université P. et M. Curie,
75252 Paris, France

(Получена 8 января 2004 г. Принята к печати 12 января 2004 г.)

Обнаружено наличие неоднородного уширения синей полосы люминесценции специально не легированных пленок нитрида галлия, выращенных методом химических транспортных реакций на подложках сапфира ориентации (0001) и кремния ориентации (111). Проведенные исследования спектров свечения при различных условиях возбуждения пленок GaN позволили обнаружить при комнатной температуре в синей спектральной области их люминесценции 3 элементарные полосы с максимумами 2.65, 2.84 и 3.01 эВ. Сделаны предположения о типе собственных и примесных дефектов, участвующих в формировании различных центров синего свечения в GaN.

1. Введение

Современное состояние оптоэлектроники требует поиска материалов с преобладающим излучением в синем и ультрафиолетовом спектральных диапазонах [1]. В настоящее время наиболее перспективным для создания светоизлучающих структур в данной области спектра считается нитрид галлия и твердые растворы на его основе. Особенно важно получение полупроводниковых материалов $Al_xGa_{1-x}N$ и структур на их основе с монокроматическим свечением в экситонной области. Для этого необходимо получение тонких пленок широкозонных полупроводников высокого кристаллического качества, поскольку собственные дефекты кристаллической решетки и неконтролируемые примесные доноры или акцепторы могут вызвать длинноволновый сдвиг красной люминесценции и появление широких неоднородно уширенных полос свечения в так называемой примесной области спектра [2,3].

Нитрид галлия — прямозонный материал, гексагональная модификация которого имеет ширину запрещенной зоны 3.39 эВ, является наиболее перспективным для получения светоизлучающих диодов и других источников света в синем и ультрафиолетовом спектральных диапазонах. Ультрафиолетовое свечение GaN обусловлено рекомбинацией свободных и связанных экситонов гексагональной фазы. Согласно литературным данным [4,5], голубое свечение с максимумом при 2.7 эВ обусловлено излучательной рекомбинацией внутри донорно-акцепторных пар (ДАП). В качестве доказательства природы голубой полосы люминесценции приводится коротковолновый сдвиг ее максимума с увеличением интенсивности возбуждения. Существенным доказательством ДАП природы голубой люминесценции было обнаружение линейчатого спектра свечения, состоящего из отдельных близко расположенных узких

линий [6]. В опубликованных до настоящего времени работах по „чистому“ GaN положение максимума и полуширина синей линии имеют, как правило, отличные значения у разных авторов. Это говорит о неоднородном уширении синего свечения, обусловленном как различным средним расстоянием в кристаллической решетке между донором и акцептором пары, так и большим количеством разнообразных типов доноров и акцепторов в исследованных образцах. Тип преобладающих центров синей излучательной рекомбинации в каждом случае зависит от технологии приготовления пленок [7].

В данной работе методами оптической спектроскопии проведено разложение синей полосы люминесценции нелегированных пленок GaN на несколько элементарных составляющих, связанных с различными центрами свечения.

2. Методика эксперимента

Пленки нитрида галлия были синтезированы модифицированным хлоридно-гидридным методом химических транспортных реакций (CVD). В отличие от традиционной методики, в данном случае в качестве исходных компонентов использовали металлический галлий (99.999%) и хлорид аммония (марки ОСЧ). Высокочистый азот (марки ПНГ) служил газом-носителем. Процесс проводили в двухзонном горизонтальном кварцевом реакторе. В первой зоне осуществлялось взаимодействие галлия, нагретого до температуры 400°C, с хлоридом аммония. Образующиеся при этом пары моноаммиаката трихлорида галлия потоком азота переносились во вторую зону, где разлагались с образованием нитрида галлия. Температура пиролиза составляла 950°C. В качестве подложки использовали кремний (111) и сапфир (0001). Полученные пленки нитрида галлия, согласно данным электронной микроскопии, имели поликристаллическую структуру со средними размерами отдельных кристаллитов около 0.4 мкм

[¶] E-mail: gran@ipmt-hpm.ac.ru
Fax: 095 9628047

и хорошо выраженной кристаллической огранкой. Они обладали электронным типом проводимости с довольно низким удельным сопротивлением $10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$.

Спектры люминесценции регистрировались при возбуждении азотным лазером с длиной волны 337.1 нм (Photonics LN 1000, с длительностью импульса 0.6 нс и энергией в импульсе 1.4 мДж) или перестраиваемым по длине волны излучением ксеноновой лампы, прошедшим через монохроматор. Люминесценция образца собиралась перпендикулярно к поверхности оптическим волноводом, расположенным на расстоянии 10 мм , и анализировалась с помощью спектрометра (Jobin-Yvon Spectrometer HR 460) и многоканального детектора (PM Hamamatsu R5600U). Измерения спектров фотолюминесценции пленок GaN проводились в оптическом криостате при температурах жидкого азота и комнатной.

3. Результаты исследований и их обсуждение

Два типичных спектра фотолюминесценции (ФЛ) наших пленок GaN на подложках кремния и сапфира, зарегистрированные при возбуждении азотным лазером, приведены на рис. 1. Как видно из рисунка (кривые 1 и 2), независимо от используемой в процессе синтеза подложки, при комнатной температуре в спектре свечения можно выделить 2 максимума при 2.85 и 3.0 эВ , а также длинноволновое плечо при 2.68 эВ . Уменьшение температуры измерений до 80 К (рис. 1, кривая 3) вызывает, кроме увеличения интенсивности всех полос, существенный сдвиг положения коротковолнового максимума до 3.05 эВ . Отметим сразу, что сложная структура синей полосы люминесценции пленок GaN не обусловлена интерференцией света на их гранях. Дело в том, что наши образцы имели развитую зернистую структуру, приводящую к сильному рассеянию света. Ввиду этого пленки на глаз были матовыми и интерференция в них отсутствовала. Указанные выше особенности спектров ФЛ не могут быть связаны с фоновыми повторениями коротковолнового пика из-за большого (по сравнению с энергией фононов) энергетического расстояния между ними. Температурная зависимость энергетического положения пиков синего свечения (кривые 2 и 3) свидетельствует о различии соответствующих центров излучательной рекомбинации.

Для разделения сложной полосы синего свечения GaN на элементарные составляющие мы исследовали зависимость формы регистрируемого спектра от интенсивности возбуждающей лазерной линии (рис. 2). Видно, что при максимальной интенсивности в спектре ФЛ преобладает полоса с максимумом при 2.85 эВ (кривая 1).

Уменьшение интенсивности возбуждения азотного лазера на 2 порядка (кривая 5) приводит к преобладанию в сигнале коротковолнового пика при 3.0 эВ и к практическому исчезновению длинноволнового плеча на кривой свечения. Такое поведение синей люминесценции

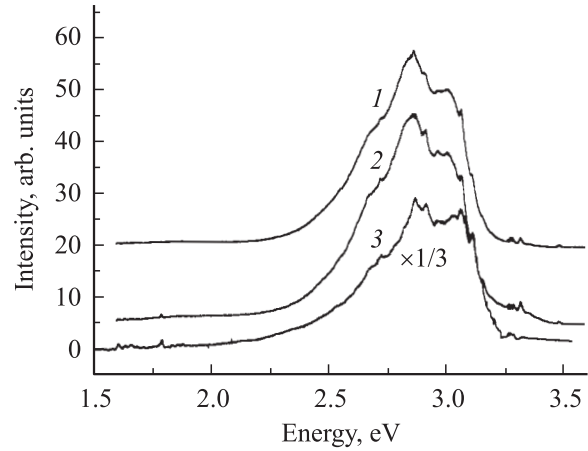


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции при возбуждении азотным лазером пленок GaN, выращенных на Si (кривая 1) и сапфире (кривая 2) при температуре $T = 300 \text{ К}$, а также при температуре $T = 80 \text{ К}$ для пленок GaN на сапфире (кривая 3).

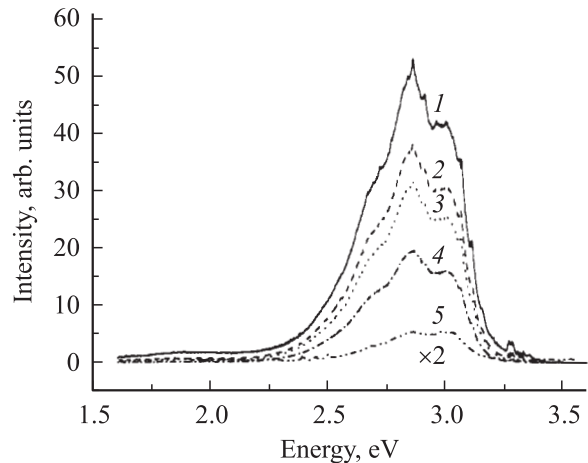


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции пленки GaN, выращенной на Si с ориентацией (111), при различных интенсивностях возбуждающего азотного лазера I : 1 — I_0 , 2 — $0.47 I_0$, 3 — $0.31 I_0$, 4 — $0.12 I_0$, 5 — $0.01 I_0$, где $I_0 = 2 \text{ МВт/см}^2$ — максимальная пиковая интенсивность. Температура измерений $T = 300 \text{ К}$.

пленок GaN говорит о присутствии по меньшей мере 3 элементарных составляющих полос в ее составе. Если эти элементарные полосы не перекрываются ни при какой длине волны (все 3 полосы одновременно), то можно использовать математическую процедуру Аленцева–Фока для их разделения в спектре. Но мы использовали чисто экспериментальный спектральный метод селективного возбуждения элементарных полос для их разделения в сложном спектре. Дело в том, что разные центры свечения должны иметь различные спектры возбуждения. Поэтому использование перестраиваемого по длине волны света ксеноновой лампы, пропущенного через монохроматор, позволяет возбуждать не все сразу центры люминесценции (как при зона-

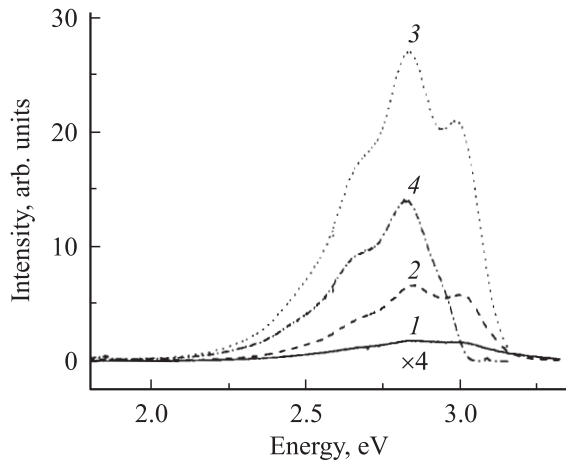


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции пленки GaN, выращенной на сапфире с ориентацией (0001), при различных энергиях кванта возбуждающего света ксеноновой лампы, эВ: 1 — 4.96, 2 — 3.57, 3 — 3.31, 4 — 3.1. Температура измерений $T = 300$ К.

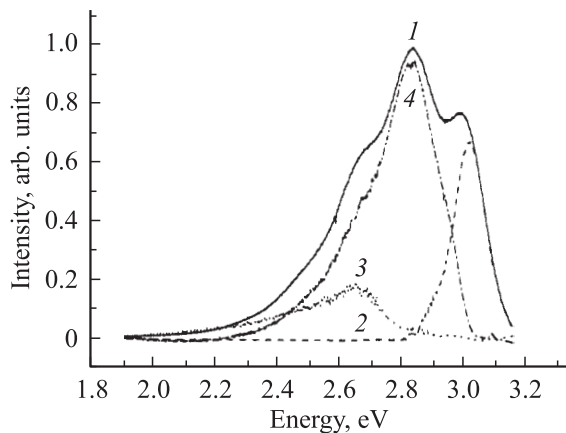


Рис. 4. Спектр фотолюминесценции пленки GaN, выращенной на сапфире с ориентацией (0001), при энергии кванта возбуждающего света ксеноновой лампы 3.31 эВ (кривая 1) и его разложение на элементарные составляющие полосы (кривые 2, 3 и 4). Температура измерений $T = 300$ К.

зонном возбуждении азотным лазером), а лишь часть из них.

Тем самым полоса синей люминесценции GaN может сузиться за счет исчезновения в спектре некоторых составляющих полос свечения (рис. 3). Хорошо видно, что уменьшение энергии квантов возбуждающего света приводит не только к изменению соотношения интенсивностей исследуемых полос синего свечения, но и к полному исчезновению коротковолновой полосы при возбуждении с энергией 3.1 эВ (кривая 4). Это связано с тем, что при возбуждении пленок нитрида галлия квантами с энергией меньше ширины запрещенной зоны начинается селективное прямое возбуждение тех или иных центров свечения. В дальнейшем идет излучательная рекомбинация именно возбужденных центров, а

в соответствующих спектрах ФЛ присутствуют только связанные с ними полосы свечения. Так, в формировании кривой 4 участвуют только 2 синие полосы с максимумами при 2.68 и 2.85 эВ. В этом случае путем вычитания спектра 4 из спектра 3, нормированного на максимум при 2.85 эВ, можно получить элементарную коротковолновую составляющую спектра с максимумом при 3.01 эВ (рис. 4, кривая 2). Аналогичным образом вычитание кривых 3 и 2 (рис. 3) дает длинноволновую составляющую синего свечения пленок GaN с максимумом при 2.65 эВ (рис. 4, кривая 3). И наконец, вычитание из спектра ФЛ при возбуждении светом ксеноновой лампы с энергией кванта 3.31 эВ (рис. 4, кривая 1) уже найденных коротковолновой и длинноволновой полос (кривые 2 и 3) дает третью элементарную полосу синей люминесценции с максимумом при 2.84 эВ (рис. 4, кривая 4). Таким образом, на рис. 4 представлено разложение синей полосы люминесценции пленки GaN на 3 элементарные составляющие полосы, обусловленные различными центрами рекомбинации нелегированного нитрида галлия.

Как мы отмечали выше [5–8], большинство авторов связывает синее свечение нитрида галлия с излучательной рекомбинацией донорно-акцепторных пар (ДАП), где в качестве доноров выступают собственные (вакансии азота) или примесные (например, кремний или хлор) дефекты. В наших пленках GaN о наличии доноров свидетельствует также довольно низкое удельное сопротивление материала ($10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$). Причем, если вакансии азота вызваны отклонением состава пленок от стехиометрии в процессе роста, то примесь кремния могла появиться из кварцевых труб, использованных в процессе синтеза, а примесь хлора — из газа, использованного в качестве носителя в хлоридно-гидридном методе химических транспортных реакций (CVD). Отметим, что, согласно нашим результатам (рис. 1 и 2), из 3 выделенных нами синих полос ФЛ нелегированного GaN коротковолновая полоса с максимумом при 3.01 эВ имеет отличную от других температурную зависимость и зависимость от интенсивности возбуждения. Так, если полосы с максимумами 2.65 и 2.84 эВ сдвигаются в коротковолновую область на 0.01–0.02 эВ при понижении температуры до 80 К, то полоса 3.01 эВ — на 0.05 эВ (рис. 1). При этом малые температурные смещения положения максимума характерны для излучательной рекомбинации с участием донорно-акцепторных пар. Рекомбинация возбужденных электронов из зоны проводимости на акцепторный уровень имеет более сильную температурную зависимость. По нашему мнению, последнему случаю как раз соответствует самый коротковолновый из обнаруженных нами пиков ФЛ. Два других пика можно отнести к излучению ДАП.

Наши предыдущие работы [8,9] о влиянии на спектр свечения нитрида галлия отжига в активированных парах азота показывают, что акцептором в формировании центров синего свечения является скорее всего двухзарядная вакансия галлия. Однозарядное состояние этой

вакансии уже дает центры ультрафиолетовой краевой люминесценции. Если предположить, что наша коротковолновая полоса с максимумом 3.01 эВ связана с переходами носителей из зоны проводимости на вакансию галлия, то ее положение относительно валентной зоны будет $E_V + 0.38$ эВ. Этот результат хорошо согласуется с результатами авторов [10]. Что касается природы донорных дефектов в формировании ДАП, ответственных за элементарные полосы синего свечения с максимумами при 2.65 и 2.84 эВ, то это либо собственные дефекты — вакансии азота, либо примеси кремния и хлора, неконтролируемо попадающие в пленки GaN в процессе синтеза.

4. Заключение

Таким образом, исследования спектров свечения пленок GaN при различной интенсивности и длинах волн оптического возбуждения показали наличие неоднородного уширения. Методами селективной спектроскопии в синей области свечения нелегированных пленок нитрида галлия выделены 3 элементарных полосы люминесценции с максимумами 2.65, 2.84 и 3.01 эВ. Обнаружены различные механизмы излучательной рекомбинации, обуславливающие данные полосы ФЛ. Если полосы с максимумами 2.65 и 2.84 эВ связаны с рекомбинацией носителей внутри донорно-акцепторных пар, то коротковолновая полоса с максимумом 3.01 эВ — с рекомбинацией электронов из зоны проводимости на акцепторный уровень вакансии V_{Ga} .

Данная работы была выполнена при финансовой поддержке программы РАН „Низкоразмерные квантовые структуры“ и ИНТАС (проект № 2002-0796).

Список литературы

- [1] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh. Jap. J. Appl. Phys., **30**, L1998 (1991).
- [2] S.J. Xu, G. Li, S.J. Chue. Appl. Phys. Lett., **72**, 2451 (1998).
- [3] E.R. Glaser, T.A. Kennedy, K. Doverspike. Phys. Rev. B, **51**, 13 326 (1995).
- [4] U. Kaufmann, M. Kunzer, M. Maier. Appl. Phys. Lett., **72**, 1326 (1998).
- [5] J.P. Basrur, F.S. Choa, P.L. Liu. Appl. Phys. Lett., **71**, 1385 (1997).
- [6] А.Н. Грузинцев, У. Кайзер, И.И. Ходос, В. Рихтер. Неорг. матер., **37**, 1 (2001).
- [7] У. Кайзер, А.Н. Грузинцев, И.И. Ходос, В. Рихтер. Неорг. матер., **36**, 720 (2000).
- [8] А.Н. Георгобиани, А.Н. Грузинцев, У.А. Аминов, М.О. Вороньев, И.И. Ходос. ФТП, **36**, 149 (2001).
- [9] А.Н. Георгобиани, А.Н. Грузинцев, У.А. Аминов, М.О. Вороньев, У. Кайзер, В. Рихтер, И.И. Ходос. ФТП, **15**, 725 (2001).
- [10] P. Boguslavsky, E.L. Briggs, J. Bernholc. Phys. Rev. B, **51**, 17 255 (1995).

Редактор Т.А. Полянская

The blue emission elementary bands of undoped gallium nitride films

A.N. Gruzintsev, A.N. Redkin, V.I. Tatsii, C. Barthou*, P. Benalloul*

Institute of Microelectronics Technology,
Russian Academy of Sciences,
142432 Chernogolovka, Russia
* Université P. et M. Curie,
75252 Paris, France

Abstract Found has been the presence of the blue emission inhomogeneous spread of specially undoped gallium nitride films grown by chemical vapor deposition method on a sapphire substrate with (0001) orientation and on a silicon substrate with (111) orientation. Investigations of the GaN films emission spectra under different excitation conditions have shown at room temperature three elementary bands with a maximum at 2.65, 2.84, and 3.01 eV in the blue spectral region.