Легирование GaN магнием: факторы, ограничивающие концентрацию дырок

© И.Ю. Евстратов, С.Ю. Карпов

ООО „Софт-Импакт“,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: sergey.karpov@softimpact.ru

Поступила в Редакцию 30 апреля 2026 г.
В окончательной редакции 29 июня 2026 г.
Принята к публикации 21 августа 2026 г.

На основе литературных результатов высококачественных температурно-зависимых холловских измерений пересмотрена традиционная процедура их обработки и получаемая из нее информация. Обсуждаются выбор температурного интервала для более точной обработки температурно-зависимых холловских измерений, использование корректных материальных свойств для аппроксимации данных и применение двухзонной модели для учета электропроводности по примесной зоне в GaN:Mg. Улучшенная процедура обработки позволила раздельно оценить концентрации свободных и захваченных акцепторами дырок, определить зависимость энергии ионизации акцепторов от их концентрации и найти корреляцию между концентрациями компенсирующих доноров и акцепторов. На основе найденной корреляции и привлечения дополнительных экспериментальных данных предложен новый механизм самокомпенсации Mg-акцепторов, предполагающий образование $Mg_{Ga}-H_N$-дефектных комплексов. Анализ электропроводности дырок в примесной зоне выявил ее прыжковый механизм.

Ключевые слова: GaN, легирование *p*-типа, холловские измерения, энергия ионизации акцепторов, проводимость по примесной зоне, прыжковая проводимость, самокомпенсация Mg-акцепторов.

DOI: 10.61011/FTP.2026.04.63696.9611

1. Введение

Магний является единственной примесью, способной обеспечить в GaN при комнатной температуре (КТ) концентрацию дырок, приемлемую для приборных приложений. Имеются два фактора, ограничивающих концентрацию дырок. Первый — это большая энергия ионизации акцепторов (ЭИА). Экспериментальная низкоконцентрационная ЭИА, полученная с помощью фотолюминесценции (ФЛ), составляет от 215 до 245 мэВ со средним значением ~ 226 мэВ [1–5]. Аналогичный разброс ЭИА, от 204 до 253 мэВ, получен теоретически с помощью $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ гамильтониана в комбинации со специально адаптированной потенциальной энергией Mg-примеси [6,7]. Этот разброс возникает в основном из-за различия параметров $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ гамильтониана, заимствованных из разных источников. Расчеты из первых принципов предсказывают значения ЭИА: 223 [5], 230 [8], 260 [9] и 326 мэВ [10], так что неопределенность в низкоконцентрационной ЭИА остается все еще слишком большой как с экспериментальной, так и с теоретической точек зрения.

Рост концентрации Mg в GaN приводит к существенному уменьшению ЭИА. Термическая ЭИА в 150–190 мэВ наблюдалась при увеличении концентрации Mg-акцепторов от $1\cdot10^{19}$ до $8\cdot10^{19}$ см$^{-3}$, а о ее дальнейшем падении до 50–60 мэВ сообщалось в работе [11]. Надежные данные о достижении перехода Мотта в сильно легированном GaN:Mg отсутствуют, несмотря на практический интерес к низкотемпературным режимам работы синих и зеленых светодиодов [12–14]. Основная причина этому — самокомпенсация Mg-акцепторов при больших их концентрациях, являющаяся еще одним фактором, ограничивающим концентрацию дырок при КТ.

Самокомпенсация предполагает интенсивную генерацию дефектов донорного типа, возникающую при некой большой концентрации Mg в GaN и приводящую к резкому падению концентрации дырок при КТ. Начало самокомпенсации можно характеризовать двумя параметрами: максимально достигнутой концентрацией дырок p_{max}, например при КТ, и концентрацией магния N_{max}, соответствующей p_{max}. Оказалось, что оба параметра заметно зависят от условий и конкретной технологии выращивания *p*-GaN (см. табл. 1). В большинстве случаев, включенных в табл. 1, рост *p*-GaN с помощью МОС-гидридной эпитаксии (MOVPE) заканчивался отжигом образцов в атмосфере азота, типично при 550–750 °C, с целью освободиться от водорода, накапливающегося внутри полупроводника в процессе роста и пассивирующего Mg-акцепторы. В случае выращивания *p*-GaN с помощью плазменно-активированной молекулярно-пучковой эпитаксии (PAMBE) или импульсного распыления отжиг образцов был не обязателен благодаря отсутствию водородной атмосферы при росте.

Зависимость начала самокомпенсации от условий выращивания *p*-GaN предполагает возникновение дефектов иных, чем Mg-акцептор в Ga-узле (Mg_{Ga}), и являющихся донорами, способными к компенсации Mg-акцепторов. В качестве таковых рассматривались раз-

Таблица 1. Максимальная концентрация дырок p_{max} при КТ и соответствующая концентрация магния N_{max} в p-GaN, выращенном разными технологиями. Температура роста T_g слоев p-GaN также приведена, если известна

Ростовая технология	T_g, °C	p_{max}, см$^{-3}$	N_{max}, см$^{-3}$	Ссылка
MOVPE (0001)GaN на сапфире	1025	$6 \cdot 10^{17}$	$2 \cdot 10^{19}$	[15]
PAMBE (0001)GaN на сапфире	650	$1.4 \cdot 10^{18}$	$8 \cdot 10^{19}$	[16]
MOVPE (0001)GaN на сапфире		$9 \cdot 10^{17}$	$3 \cdot 10^{19}$	[17]
MOVPE (0001)GaN на сапфире		$1.2 \cdot 10^{18}$	$8-10 \cdot 10^{19}$	[18]
MOVPE $(10\bar{1}\bar{1})$GaN на $MgAl_2O_4$		$2.4 \cdot 10^{18}$	$3.3 \cdot 10^{19}$	[19]
MOVPE (0001)GaN на сапфире	1020	$4 \cdot 10^{17}$	$3 \cdot 10^{19}$	[20]
MOVPE (0001)GaN на (111)Si	990	$8.7 \cdot 10^{17}$	$6 \cdot 10^{19}$	[21]
MOVPE на объемном (0001)GaN	960	$1.3 \cdot 10^{18}$	$4 \cdot 10^{19}$	[22]
Импульсное распыление на объемном GaN	550–650	$6 \cdot 10^{18}$	$2 \cdot 10^{20}$	[23]

ные дефекты: вакансия азота (V_N), являющаяся тройным донором, и $Mg_{Ga}-V_N$-комплекс как двойной донор [15,18], межузельный $Mg\,(Mg_I)$ как двойной донор [24], V_N-H_I-комплекс (двойной донор в GaN p-типа) [25] и $V_N-(V_{Ga})_s$ ($s = 2-3$) комплексы. Последние были предложены при изучении ионной имплантации Mg в GaN с дальнейшим его отжигом при температурах 1000–1300 °C [26]. Однако надежного способа идентифицировать наиболее вероятного кандидата на роль компенсирующего донора до настоящего времени найдено не было.

Так как увеличение концентрации дырок в GaN:Mg требует повысить N_{max} (в табл. 1 показано, что это возможно) и (или) уменьшить ЭИА как можно больше, необходимо лучшее понимание факторов, влияющих и ограничивающих значения обоих параметров. Общепринятыми методами, пригодными для этой цели, являются температурно-зависимые холловские измерения (ТХИ) концентраций дырок и их подвижностей. В литературе имеется достаточно много публикаций, предоставляющих детальные данные о концентрациях дырок при разных концентрациях Mg в GaN. К сожалению, существует большая неопределенность в выборе параметров материала (эффективных масс дырок, нужных для оценки их плотностей состояний, факторов вырождения акцепторных состояний и т.д.), необходимых для интерпретации ТХИ и оценки ЭИА. Как правило, сложная структура валентной зоны GaN также игнорируется при анализе холловских данных, несмотря на то что энергии расщепления зоны кристаллическим полем и спин-орбитальным взаимодействием у GaN сравнимы с тепловой энергией при КТ. Все это вносит заметную неточность в параметры дырок, извлекаемых из ТХИ. И, как будет показано в разд. 2.3, проводимость дырок в примесной зоне должна быть также учтена при анализе холловских данных при больших концентрациях Mg, поскольку этот фактор может заметно повлиять на получаемые дырочные параметры.

Цель данной работы — применить улучшенную процедуру обработки холловских экспериментов к данным, имеющимся в литературе, чтобы выработать более глубокий взгляд на факторы, ограничивающие ЭИА, и порог самокомпенсации Mg-акцепторов в GaN. После тщательного выбора параметров зонной структуры GaN, необходимого для большей точности обработки данных ТХИ, в данной работе будут получены ЭИА и концентрация компенсирующих доноров N_D в широком диапазоне изменения концентрации магния N_A. Анализ зависимости N_D от N_A, найденной на основе холловских данных, позволяет сделать предположение о природе компенсирующих доноров и механизме самокомпенсации Mg-акцепторов.

Статья организована следующим образом. В разд. 2 описана теория, лежащая в основе аккуратной интерпретации данных ТХИ, и необходимые для этого корректные параметры зонной структуры GaN. Применение улучшенной процедуры обработки данных ТХИ к ряду высококачественных холловских измерений и результаты этой обработки представлены в разд. 3. В заключительном разд. 4 суммированы полученные результаты и сделаны наиболее важные выводы из проведенного исследования.

2. Теоретические основы

В данном разделе описаны теоретические основы корректной интерпретации холловских данных и выбраны наиболее надежные зонные параметры GaN, необходимые для их аккуратной обработки.

2.1. Акцепторные состояния и фактор вырождения

Согласно данным из работы [27], степень вырождения основного состояния акцепторов в вюрцитных кристаллах аналогична степени вырождения валентной зоны в Г-точке зоны Бриллюэна. В отсутствии ее расщепления кристаллическим полем и спин-орбитальным взаимодействием это соответствовало бы шестикратному вырождению акцепторных состояний. Кристаллическое поле и спин-орбитальное взаимодействие расщепляют основное акцепторное состояние на три двукратно вырожденных

подуровня, далее обозначаемых буквами A, B, и C и отстоящих друг от друга на энергетические интервалы, значительно меньшие самой ЭИА. В этом случае концентрация ионизованных акцепторов N_A^- зависит от полной их концентрации N_A как

$$N_A^- = N_A\left\{1 + \sum_{i=A,B,C} g_i \exp\left[(E_V + E_i - F)/kT\right]\right\}^{-1}, \quad (1)$$

где $g_i = 2$ — фактор вырождения i-го акцепторного подуровня ($i = A, B, C$), E_i — энергия ионизации, соответствующая i-му подуровню, F — уровень Ферми, k — постоянная Больцмана и T — температура. Параметр $E_V = \max_s\{E_s\}$ есть энергетическое положение вершины валентной зоны, а E_s соответствует вершине s-й дырочной подзоны, т. е. подзоны тяжелых ($s = hh$), легких ($s = lh$) или отщепленных ($s = sh$) дырок. Энергетические зазоры между подзонами тяжелых и легких (Δ_{hl}), тяжелых и отщепленных (Δ_{hs}) дырок могут быть найдены по $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ модели [28], развитой для вюрцитных полупроводников:

$$\Delta_{hl} = \frac{1}{2}\left(\Delta_{cf} + \Delta_{so} - \sqrt{(\Delta_{cf} + \Delta_{so})^2 - \frac{8}{3}\Delta_{cf}\Delta_{so}}\right), \quad (2а)$$

$$\Delta_{hs} = \frac{1}{2}\left(\Delta_{cf} + \Delta_{so} + \sqrt{(\Delta_{cf} + \Delta_{so})^2 - \frac{8}{3}\Delta_{cf}\Delta_{so}}\right). \quad (2б)$$

Здесь Δ_{cf} и Δ_{so} — энергии расщепления валентной зоны кристаллическим полем и спин-орбитальным взаимодействием. Используя зонные параметры, представленные в табл. 2, получим энергетические зазоры: $\Delta_{hl} = 5.3$ мэВ и $\Delta_{hs} = 22.7$ мэВ (зазор между подзонами легких и отщепленных дырок $\Delta_{ls} = \Delta_{hs} - \Delta_{hl} = 17.4$ мэВ).

Теоретические оценки расщепления основного состояния акцепторов в p-GaN, сделанные на основе гамильтониана Латтинжера в сферическом приближении, были представлены в работе [29]. Было показано, что энергетические зазоры $\Delta_{AB} = E_A - E_B$ и $\Delta_{AC} = E_A - E_C$ между подуровнями основного состояния акцептора могут быть найдены по формулам (2) с ренормированными энергиями расщепления кристаллическим полем ($\Delta^*_{cf} = x_{cf}\Delta_{cf}$) и спин-орбитальным взаимодействием ($\Delta^*_{so} = x_{so}\Delta_{so}$), используемыми вместо зазоров в валентной зоне. Безразмерные коэффициенты ренормировки x_{cf} и x_{so} оказались зависимыми от отношения дырочных масс, легких к тяжелым: $\beta = m_{lh}/m_{hh}$. Величины $x_{cf} = 0.8$ и $x_{so} = 0.67$ (при $\beta = 0.127$) были получены в работе [29] для GaN из продольной ($m^z_{hh} = 2.03m_0$) и поперечной ($m^t_{hh} = 0.33m_0$) эффективных масс тяжелых дырок (m_0 — масса свободного электрона) с помощью специальной процедуры. Соответствующая энергия ионизации одиночного акцептора (или, что то же самое, низкоконцентрационная ЭИА) $E^0_A = 205$ мэВ была далее оценена в работе [29] с помощью модели потенциала нулевого радиуса при значении эффективной статической диэлектрической проницаемости, равном 9.5.

Нужно отметить, что такая большая анизотропия указанных выше эффективных масс тяжелых дырок, m^z_{hh} и m^t_{hh}, связана с их соответствием малым значениям волнового вектора $\mathbf{k}$ вблизи Г-точки зоны Бриллюэна (см. определение и вывод эффективных масс для малых и больших $\mathbf{k}$ в работе [28]). Использование альтернативных эффективных масс для малых $\mathbf{k}$ из табл. 2 дает, например, $\beta = 0.138$, $x_{cf} = 0.81$, $x_{so} = 0.68$ и $E^0_A = 174$ мэВ для процедуры определения m_{lh} и m_{hh}, предложенной в работе [29], и статической диэлектрической проницаемости $\kappa = (\kappa_z\kappa_t)^{1/2}$, полученной из продольной κ_z и поперечной κ_t проницаемостей в табл. 2. Однако боровский радиус, соответствующий отмеченным выше значениям E^0_A, достаточно мал, так что существенный вклад в волновую функцию дырки, связанной с акцептором, определенно возникает от больших $\mathbf{k}$-векторов. По этой причине для оценки ренормировочных коэффициентов x_{cf} и x_{so} следует использовать эффективные массы для больших $\mathbf{k}$. Использование последних из табл. 2 дает $\beta \approx 1$, поэтому $x_{cf} = x_{so} \approx 1$. Тогда для оценки расщепления акцепторного уровня по формуле (2) нужно использовать $\Delta_{AB} \approx \Delta_{hl}$ и $\Delta_{AC} \approx \Delta_{hs}$. И наконец, массы тяжёлых дырок для больших $\mathbf{k}$ из табл. 2 дают энергию ионизации одиночного акцептора $E^0_A = 257$ мэВ, что лишь немного превосходит значения, типично получаемые из ФЛ измерений [1–5].

Таким образом, верхний акцепторный уровень в GaN должен включать два подуровня, A и B, близкие друг к другу, и подуровень C, заметно удаленный от A и B. Такая картина согласуется с наблюдением двух различных акцепторных уровней в p-GaN с помощью нестационарной спектроскопии полной проводимости (transient admittance spectroscopy) [33]. Уровень с энергией ионизации 160 мэВ, измеренный в работе [33], может ассоциироваться с подуровнями A и B, которые не были разрешены из-за малого зазора между ними. Уровень с измеренной энергией ионизации 135 мэВ в свою очередь может быть ассоциирован с подуровнем C. Энергетический зазор в 25 мэВ между двумя энергиями ионизации близок к оцененному ранее расщеплению акцепторного уровня $\Delta_{AC} \approx \Delta_{hs} = 22.7$ мэВ. Аналогичные результаты были получены и в работе [34]. В этой работе с помощью спектроскопии полной проводимости регистрировались два уровня с энергией ионизации 160 и 124 мэВ в образце с низкой концентрацией Mg и только один уровень с энергией ионизации 136 мэВ в образце с большим уровнем легирования. В этом случае разница в энергиях ионизации составляет 36 мэВ, будучи полученной на разных образцах. О наблюдении двух глубоких уровней, связанных, предположительно, с Mg-акцепторами и имеющих энергии ионизации 170 и 130 мэВ, сообщалось в работе [35].

С учетом расщепления основного состояния акцептора выражение (1) может быть преобразовано к следую-

Таблица 2. Параметры зонной структуры и другие свойства GaN, использованные в данном исследовании

Параметры	Значения для малых **k**	Значения для больших **k**	Ссылка
Расщепление кристаллическим полем, мэВ	10		[30]
Спин-орбитальное расщепление, мэВ	18		[30]
Продольная масса тяжелых дырок, m^z_{hh}/m^*_0	1.876	1.876	[31]
Поперечная масса тяжелых дырок, m^t_{hh}/m_0	0.329	1.887	[31]
Продольная масса легких дырок, m^z_{lh}/m_0	1.081	1.876	[31]
Поперечная масса легких дырок, m^t_{lh}/m_0	0.350	0.180	[31]
Продольная масса отщепленных дырок, m^z_{sh}/m_0	0.180	0.168	[31]
Поперечная масса отщепленных дырок, m^t_{sh}/m_0	1.409	1.894	[31]
Продольная диэлектрическая проницаемость, κ_z	10.4		[32]
Поперечная диэлектрическая проницаемость, κ_t	9.5		[32]

Примечание. * m_0 — масса свободного электрона.

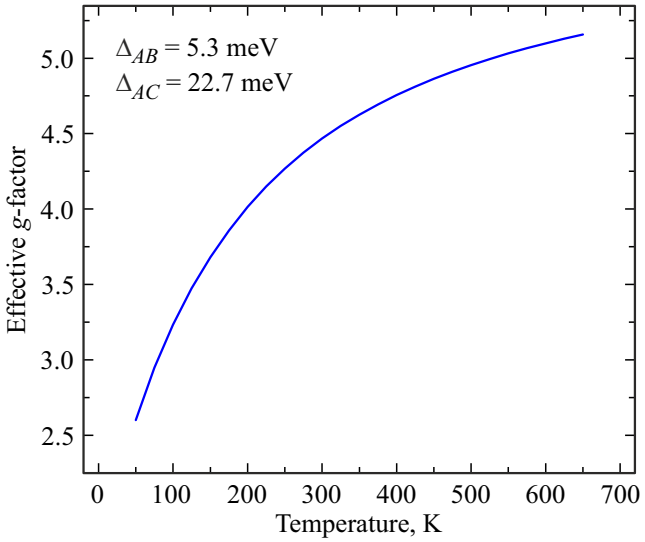


Рис. 1. Температурная зависимость эффективного фактора вырождения $\tilde{g}_A$ акцепторных состояний, рассчитанная с $\Delta_{AB} = 5.3$ мэВ и $\Delta_{AC} = 22.7$ мэВ.

щему виду:

$$N_A^- = \frac{N_A}{1 + \tilde{g}_A \exp[(E_V + E_A - F)/kT])}, \qquad (3)$$

где

$$\tilde{g}_A = 2[1 + \exp(-\Delta_{AB}/kT) + \exp(-\Delta_{AC}/kT)] \qquad (4)$$

есть температурно-зависимый эффективный фактор вырождения, а энергия ионизации E_A ассоциирована с наиболее глубоким подуровнем A. Аналогичная процедура для оценки $\tilde{g}_A$ была предложена ранее в работе [15]. Температурная зависимость эффективного фактора вырождения $\tilde{g}_A$ акцепторных уровней в GaN показана на рис. 1. Видно, что $\tilde{g}_A$ изменяется от 2.60 до 4.95 при подъеме температуры от 50 до 500 K и равен 4.47 при КТ. Значения $\tilde{g}_A$ заметно отличаются от значений 2 из работ [36,37] или 4 из работ [11,17,38,39], часто используемых при оценке ЭИА на основе холловских данных. Иными словами, эта температурная зависимость существенна и должна учитываться при обработке данных ТХИ.

2.2. Эффективные массы дырок и концентрация свободных носителей в p-GaN

Концентрация свободных дырок p может быть рассчитана, предполагая отсутствие вырождения в полупроводнике и учитывая сложную структуру валентной зоны у GaN:

$$p = \sum_{s=hh,lh,sh} N_s \exp\left(\frac{E_s - F}{kT}\right) = \exp\left(\frac{E_V - F}{kT}\right) \sum_{s=hh,lh,sh} N_s \exp\left(\frac{E_s - E_V}{kT}\right). \qquad (5)$$

Здесь $N_s = 2m^t_s(m^z_s)^{1/2}(kT/2\pi\hbar^2)^{3/2}$ — плотность состояний в соответствующей подзоне дырок, m^t_s и m^z_s — поперечная и продольная эффективные массы дырок в s-й подзоне, а $\hbar$ — постоянная Планка.

Уровень Ферми F может быть найден из условия электронейтральности в объеме p-GaN полупроводника: $N_A^- = p + N_D$, где N_D — полная концентрация остаточных или компенсирующих доноров, предполагаемая равной концентрации ионизованных доноров в p-GaN. Комбинируя выражения (3)–(5), можно получить

$$N_A N_V/(N_V + g^*_A p) = p + N_D, \qquad (6)$$

где параметр $g^*_A = \tilde{g}_A \exp(E_A/kT)$, а $N_V = \sum_{s=hh,lh,sh} N_S \times \exp[(E_s - E_V)/kT]$ есть эффективная плотность дырочных состояний. Уравнение (6) имеет аналитическое решение:

$$p = \frac{[\sqrt{(N_V + g^*_A N_D)^2 + 4g^*_A N_V(N_A - N_D)} - (N_V + g^*_A N_D)]}{2g^*_A}. \qquad (7)$$

Качественный анализ уравнения (7) показывает, что изменение концентрации дырок с температурой существенно зависит от концентрации остаточных/компенсирующих доноров N_D, что является прямым следствием большой энергии ионизации Mg-акцепторов. Действительно, при $E_A \gg kT$ фактор g_A^* может быть очень большим, модифицируя температурную зависимость концентрации дырок, даже если $N_D \ll N_A$. В частности, с типичным значением $E_A = 170$ мэВ фактор g_A^* равен $3.7 \cdot 10^8$ при температуре 100 K и $1.4 \cdot 10^2$ при температуре 400 K, т. е. изменяется более чем на 6 порядков. Это обстоятельство выделяет GaN из обычных III-V полупроводников, имеющих значительно более низкие ЭИА.

С учетом вышесказанного можно выделить три различных участка в температурной зависимости концентрации дырок (см. рис. 2). Участок I соответствует высокой температуре, при которой $N_V \gg g_A^* N_A$ и $N_A > N_D$. Здесь $p \cong N_A$, как следует из (7), т. е. концентрация дырок ограничена полной концентрацией акцепторов и не зависит от температуры. При несколько меньшей температуре, где $g_A^* N_D \ll N_V \ll g_A^* N_A$, концентрация дырок $p \simeq (N_A N_V / g_A^*)^{1/2}$. Эти условия соответствуют участку II, а наклон температурной зависимости $\approx E_A/2$ (для получения этой оценки мы пренебрегали степенной температурной зависимостью плотности состояний N_V). Наконец, при заметно более низкой температуре, когда эффективная плотность состояний $N_V \ll g_A^* N_D$, концентрация дырок $p \cong N_V(N_A/N_D - 1)/g_A^*$. Это — случай участка III, где наклон зависимости дырочной концентрации от обратной температуры $\approx E_A$, если опять пренебречь температурным изменением плотности состояний.

Проведенный анализ показывает, что только на участке III возможна прямая оценка ЭИА по наклону зависимости концентрации дырок от обратной температуры. На практике, однако, высокие температуры, соответствующие участку I, не могут быть достигнуты. Кроме того, область проводимости по примесной зоне (участок IV) часто появляется при относительно низких температурах, как показано схематически штриховой линией на рис. 2. Эта область существенно расширяется при росте уровня легирования материала. При очень больших уровнях участок IV может расшириться вплоть до конца участка II, полностью поглотив участок III. Здесь невозможна какая-либо надежная оценка ЭИА по наклону температурно-зависимой концентрации дырок.

Еще одна особенность GaN и других нитридных полупроводников состоит в том, что типичная концентрация акцепторов N_A оказывается сравнимой с плотностью состояний N_V. Это приводит к тому, что температурная зависимость концентрации дырок в материале высокого качества, т. е. имеющем пренебрежимо малую концентрацию доноров N_D, ведет себя как на участке II на рис. 2. В этом случае прямо измеренный наклон этой зависимости опять не соответствует реальной ЭИА.

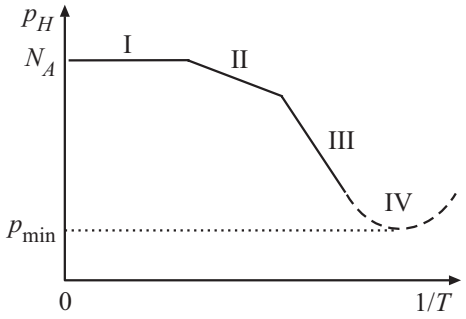


Рис. 2. Схематическая зависимость кажущейся дырочной концентрации p_H, получаемой в ТХИ, от обратной температуры $1/T$, где обозначены участки кривой с разными наклонами. Детальное обсуждение дано в тексте.

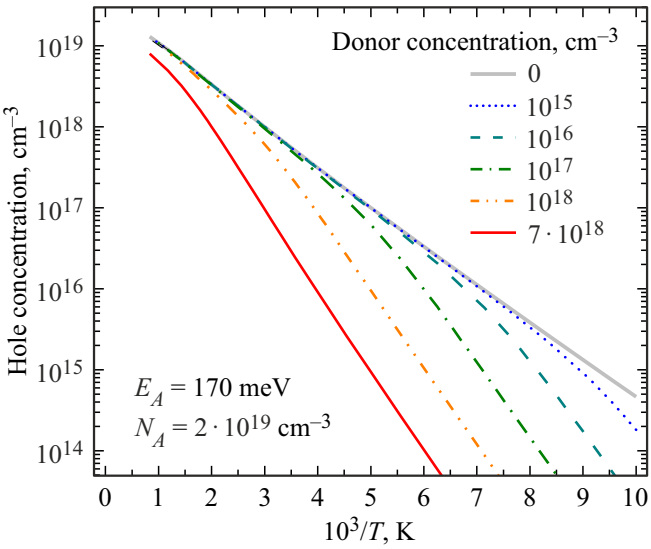


Рис. 3. Концентрация свободных дырок в зависимости от обратной температуры, рассчитанная при постоянной концентрации акцепторов $2 \cdot 10^{19}$ см$^{-3}$ и различных концентрациях остаточных доноров. ЭИА, принятая в расчетах, составляла 170 мэВ.

Для иллюстрации вышесказанного на рис. 3 показаны концентрации свободных дырок в зависимости от $1000/T$, рассчитанные по формуле (7) при концентрациях остаточных доноров, но с одной и той же концентрацией акцепторов и их энергией ионизации. Из рисунка видно, что наклоны рассчитанных кривых и абсолютные значения концентрации дырок весьма чувствительны к выбору N_D.

Проведенный анализ показывает важность правильного выбора температурного интервала для экстракции ЭИА из ТХИ данных. Во-первых, использование узкого температурного интервала и определение ЭИА по наклону зависимости концентрации дырок от $1/T$ может давать существенную неточность. Поэтому выбор широкого T-интервала, где наклон заметно меняется, и подгонка ТХИ данных во всем интервале позволяет

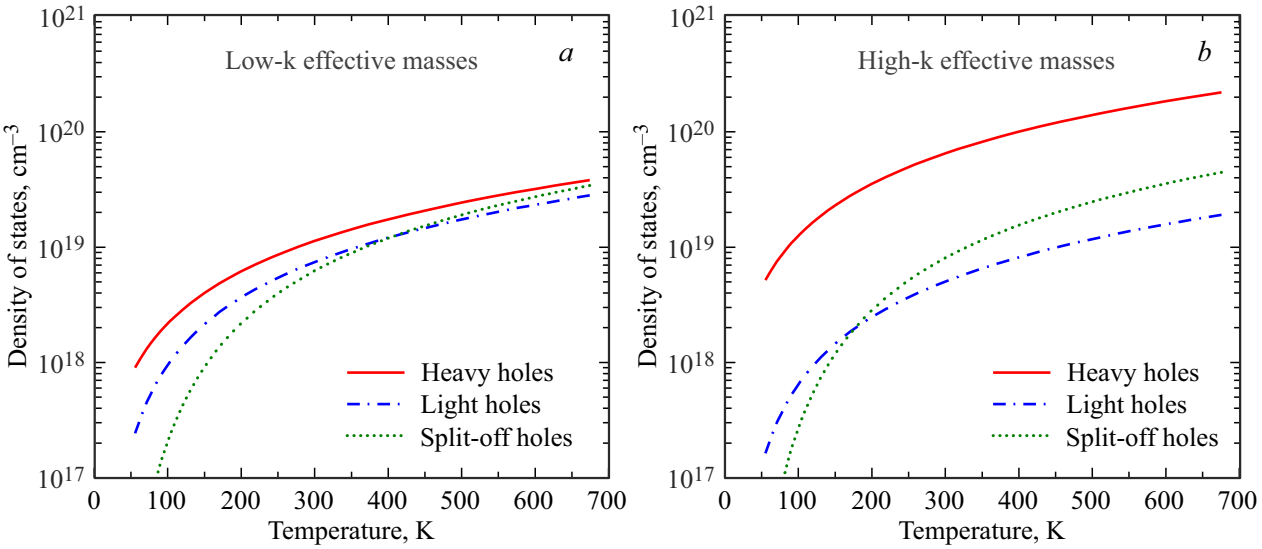


Рис. 4. Вклады тяжелых, легких и отщепленных дырок в плотность состояний N_V в зависимости от температуры, рассчитанные с наборами эффективных масс, соответствующими малым **k** (a) и большим **k** (b).

существенно уменьшить возможную неточность. Во-вторых, чтобы снизить влияние проводимости по примесной зоне на измерения, желательно выбрать температурный интервал вблизи КТ и выше нее. В этом случае можно быть уверенным, что влияние примесной зоны на ТХИ не существенно.

Следующий важный момент — выбор эффективных масс дырок для расчета плотности состояний N_V. Согласно данным работы [28], дырочные эффективные массы быстро изменяются с ростом волнового вектора k от значений, соответствующих Г-точке зоны Бриллюэна ($\mathrm{k}=0$), к соответствующим энергиям, заметно превышающим энергии расщепления валентной зоны. Два набора эффективных масс в табл. 2, связанных либо с малыми, либо с большими k-векторами, дают при КТ эффективную плотность состояний N_V, равную $2.0 \cdot 10^{19}$ или $7.2 \cdot 10^{19}$ см$^{-3}$ соответственно. Вклады различных дырочных подзон в общую плотность состояний N_V как функция температуры, рассчитанные для эффективных масс при малых **k** и больших **k**, показаны на рис. 4. Видно, что массы для малых **k** дают вклады тяжелых, легких и отщепленных дырок, более или менее сравнимые между собой. Напротив, в случае масс для больших **k** предсказывается доминирующий вклад тяжелых дырок.

В общем случае можно использовать сложный закон дисперсии для дырок в каждой валентной подзоне, чтобы точно рассчитать N_V, что дало бы плавное изменение эффективных масс от набора для малых **k** к набору для больших **k** при увеличении температуры. В данной работе, однако, нами использован упрощенный подход, основанный только на эффективных массах для больших **k**. Такое упрощение обосновывается далее путем хорошего согласия предсказываемой температурной зависимости концентрации свободных дырок с экспериментальными данными, полученными в широком диапазоне изменения температуры. Подобное упрощение было принято также в работе [17], где для расчета плотности состояний использовалась изотропная масса $m_{hh} = 2.2m_0$.

2.3. Учет проводимости дырок по примесной зоне

Как было отмечено в предыдущем разделе, проводимость по примесной зоне может существенно повлиять на получаемую концентрацию дырок, если температура не слишком велика. Чтобы учесть влияние такого механизма переноса, была использована двухзонная модель, рассматривающая параллельный транспорт свободных дырок в валентной зоне и дырок, захваченных акцепторами в примесной зоне. Согласно этой модели, кажущаяся концентрация дырок p_H, получаемая из холловских измерений, связана с концентрацией свободных дырок p в зоне проводимости соотношением (см., например, работу [40]):

$$p_H = \frac{(p+\gamma N_A^0)^2}{p+\gamma^2 N_A^0}, \quad \gamma = \frac{\mu_h}{\mu_p}, \quad N_A^0 = N_A - N_D - p. \quad (8)$$

Здесь μ_p — подвижность свободных дырок в валентной зоне, μ_h — подвижность дырок, захваченных акцепторами, а N_A^0 — концентрация нейтральных акцепторов или, что то же самое, концентрация захваченных дырок. Обычно отношение подвижностей γ на много порядков меньше единицы, и кажущаяся подвижность, полученная с помощью холловских измерений, есть

$$\mu_H = \frac{(\mu_p p + \mu_h N_A^0)}{p_H} = \frac{\mu_p (p+\gamma^2 N_A^0)}{p+\gamma N_A^0}. \quad (9)$$

При достаточно большой температуре, когда $p \gg N_A^0$, кажущаяся концентрация дырок $p_H \cong p$ растет с температурой, а кажущаяся дырочная подвижность $\mu_H \cong \mu_p$. При относительно низкой температуре, когда $\gamma^2 N_A^0 \ll p \ll N_A^0$, кажущаяся концентрация $p_H \cong (\gamma N_A^0)^2/p$ падает с температурой, а кажущаяся подвижность есть $\mu_H \cong \mu_h(p/N_A^0)$. Переход от низкой температуры к высокой происходит при минимальной кажущейся концентрации дырок $p_{\min}$ (см. рис. 2), т. е. в точке, соответствующей условию $p \cong \gamma N_A^0$. В этой точке можно получить: $p_H \cong 4\gamma N_A^0$ и $\mu_H \cong \frac{1}{2}\mu_h N_A^0/p_H \cong \frac{1}{2}\mu_p$. Последнее соотношение позволяет оценить подвижность связанных дырок μ_h на основе экспериментальных данных по кажущимся концентрации и подвижности дырок в точке, соответствующей $p_{\min}$.

Традиционно холловский фактор r_H определяется как отношение p к p_H. Обычно определение концентрации свободных дырок из ТХИ данных основывается на предположении, что $r_H = 1$. В то же время выражение для холловского фактора, вытекающее из (8), дает $r_H = p(p + \gamma^2 N_A^0)/(p + \gamma N_A^0)^2 \cong (1 + \gamma N_A^0/p)^{-1}$. В частности, при p_H, близкой к $p_{\min}$, холловский фактор $r_H \cong 0.5$. Если γN_A^0 становится большей, чем p при низких температурах, холловский фактор может стать существенно меньшим единицы. Поэтому пренебрежение дырочной проводимостью по примесной зоне и выбор относительно низких температур для ТХИ может привести к существенной переоценке концентрации свободных дырок.

3. Результаты и обсуждение

Очень часто обработка данных ТХИ включает: 1) одновременную подгонку концентраций акцепторов N_A и остаточных/компенсирующих доноров N_D для аппроксимации экспериментальной зависимости p_H от обратной температуры $1/T$, 2) последующее определение ЭИА из наклона аппроксимационной кривой $p_H(1/T)$. Как показано в разд. 2.2, такая процедура может быть весьма неточной. Даже если ЭИА альтернативно включить в набор подгоночных параметров, стандартная процедура обработки может давать неоднозначные значения N_A, N_D и E_A, особенно если для ТХИ выбран узкий или неподходящий температурный интервал.

Чтобы исключить такую неоднозначность, из литературы нами были выбраны для анализа высококачественные данные ТХИ. Во-первых, все выбранные данные были получены в широких температурных интервалах, включая области как ниже, так и выше КТ. Во-вторых, эти данные покрывали широкий диапазон изменения концентрации акцепторов, от $5 \cdot 10^{18}$ до $8 \cdot 10^{20}$ см$^{-3}$. В-третьих, большинство из этих данных сопровождались независимой оценкой атомной концентрации Mg в GaN-образцах с помощью ВИМС. Эти концентрации ассоциировались с N_A, так что только два параметра, N_D и E_A, должны были подгоняться к выбранным данным. В этих случаях, однако, специально проверялось, что альтернативная подгонка трех параметров, N_A, N_D и E_A, давала весьма близкие результаты. Наконец, обработка выбранных данных проводилась с помощью двухзонной модели (см. разд. 2.3) с отношением подвижностей γ, рассматриваемым как еще один температурно-независимый подгоночный параметр. Последнее позволило учесть влияние дырочной проводимости по примесной зоне и грубо оценить подвижность дырок, связанных с акцепторами.

3.1. Тщательная подгонка холловских данных

Сначала были проанализированы данные работы [17], полученные для сильно легированного p-GaN с концентрацией Mg от $1.6 \cdot 10^{19}$ до $8 \cdot 10^{20}$ см$^{-3}$. Результаты подгонки параметров модели сравниваются на рис. 5 с ТХИ, представленными в работе [17]. Во-первых, из рисунка видно, что использованная двухзонная модель вполне адекватно воспроизводит температурную зависимость кажущейся концентрации дырок в широком температурном интервале, включая области примесной проводимости. Во-вторых, на показанных кривых только образцы A и B позволяют выделить участок III между участками II и IV. В других образцах участок III не виден вовсе из-за перекрытия участков II и IV. Это означает, что наклон кривых, полученных для образцов C–F, не соответствует реальной ЭИА. В-третьих, весьма низкая ЭИА, $\sim 100-110$ мэВ, была получена подгонкой данных для образцов D и E. Уменьшение энергии ионизации сопровождается резким ростом концентрации компенсирующих доноров при увеличении N_A, как видно из легенд на рис. 5. При высоких температурах концентрация дырок в образцах D и E достигает $\sim (5-7) \cdot 10^{19}$ см$^{-3}$. Возврат ЭИА к значению 140 мэВ наблюдается в образце F, где концентрация доноров становится сравнимой с концентрацией акцепторов, определенной с помощью вторично-ионной масс-спектроскопии (ВИМС).

Аналогично были подогнаны данные из работ [37,41] (см. рис. 6). Из работы [37] были отобраны лишь данные, относящиеся к образцу $s4$, где наблюдался явный переход от проводимости по валентной зоне к примесной проводимости. Дополнительно обрабатывались данные из работы [42] для сильно легированного p-GaN (здесь не показаны), несмотря на отсутствие ВИМС измерений концентрации Mg. В последнем случае концентрация Mg находилась подгонкой температурно-зависимой холловской концентрации по трем параметрам: N_A, N_D и E_A. Все отмеченные выше образцы выращивались с помощью MOVPE. Данные из работы [43] по p-GaN, выращенному при 750 °C с помощью PAMBE (здесь не показаны), также использовались для анализа как представляющие случай низкого уровня легирования — с концентрацией Mg, равной $5 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$.

Во всех описанных выше случаях финальная подгонка кажущейся концентрации дырок весьма точно воспроизводила экспериментальные данные. Важно, что

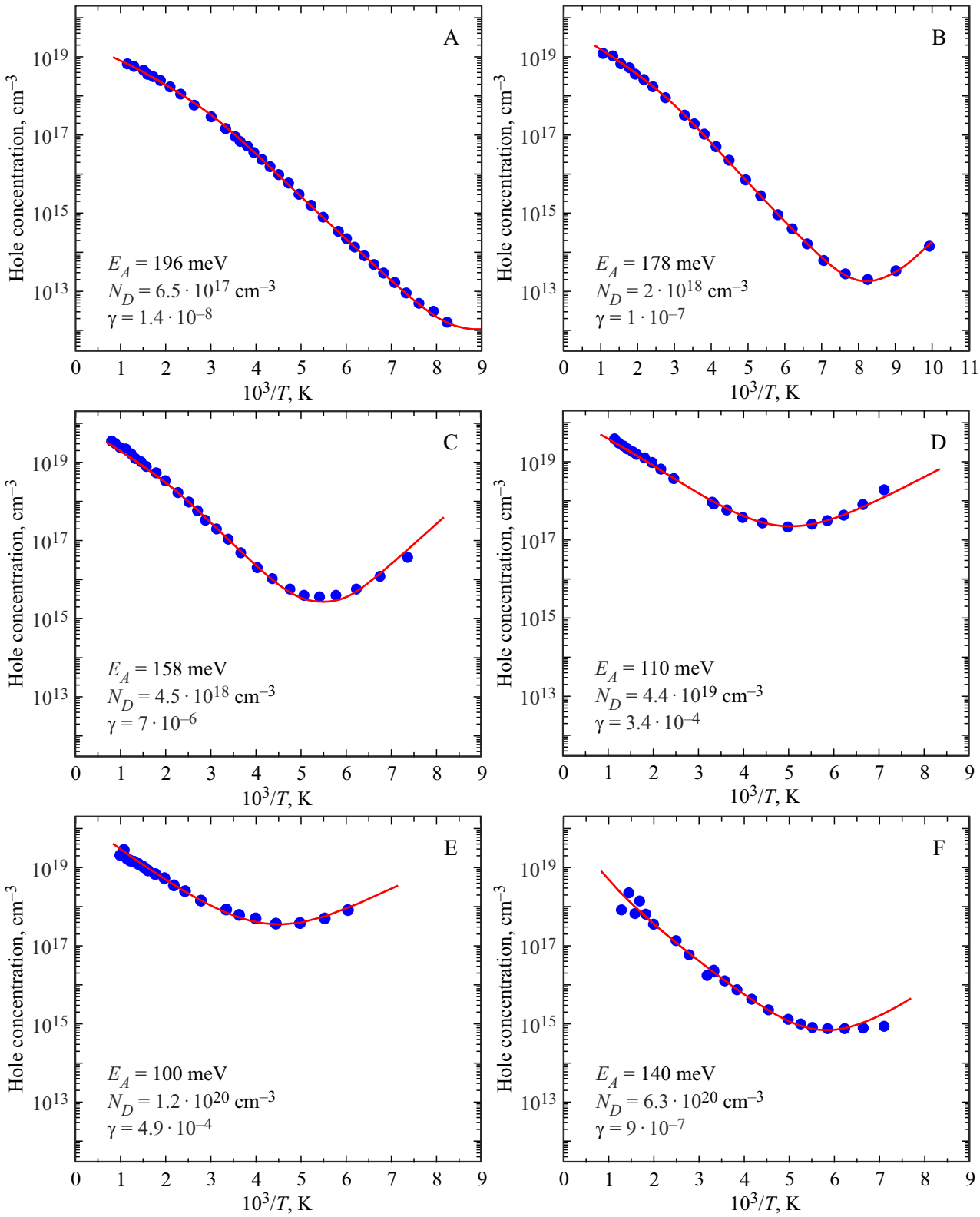


Рис. 5. Кажущаяся концентрация дырок в зависимости от обратной температуры для сильно легированного *p*-GaN. Кружки — данные работы [17] для образцов с концентрацией акцепторов: (A) $1.6 \cdot 10^{19}$ см$^{-3}$, (B) $4 \cdot 10^{19}$ см$^{-3}$, (C) $8 \cdot 10^{19}$ см$^{-3}$, (D) $2 \cdot 10^{20}$ см$^{-3}$, (E) $3 \cdot 10^{20}$ см$^{-3}$ и (F) $8 \cdot 10^{20}$ см$^{-3}$. Линии — результаты подгонки с параметрами, указанными на легендах. Обозначение панелей заглавными латинскими буквами соответствует обозначениям образцов в работе [17].

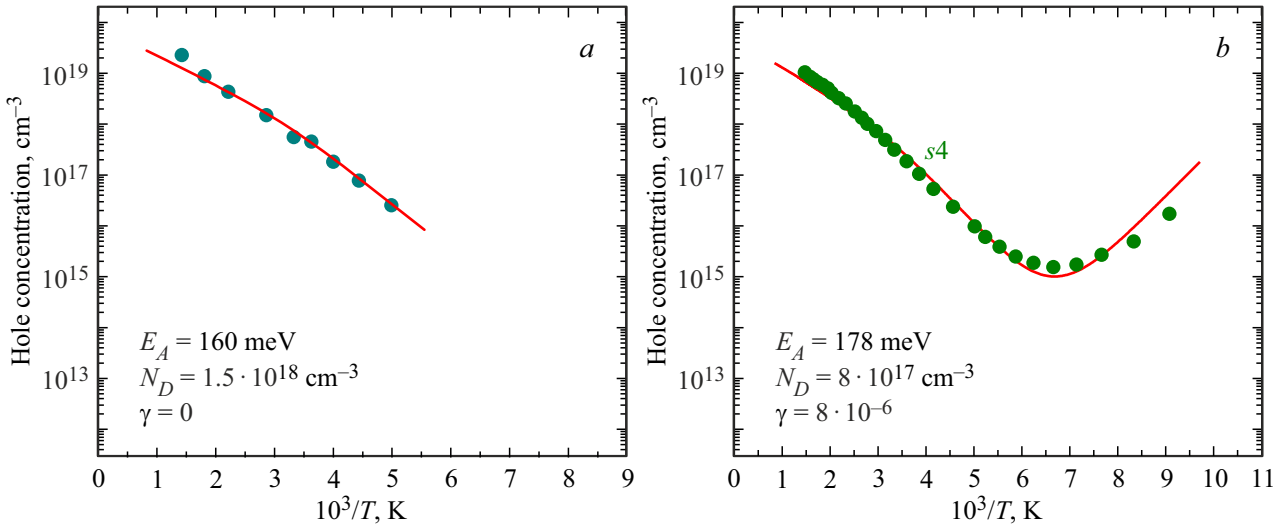


Рис. 6. Кажущаяся концентрация дырок в зависимости от обратной температуры в *p*-GaN. Кружки — данные из (*a*) работы [41] ($N_A = 6.3 \cdot 10^{19}$ см$^{-3}$) и (*b*) работы [37] ($N_A = 3 \cdot 10^{19}$ см$^{-3}$). Линии — результаты подгонки с параметрами, указанными на легендах.

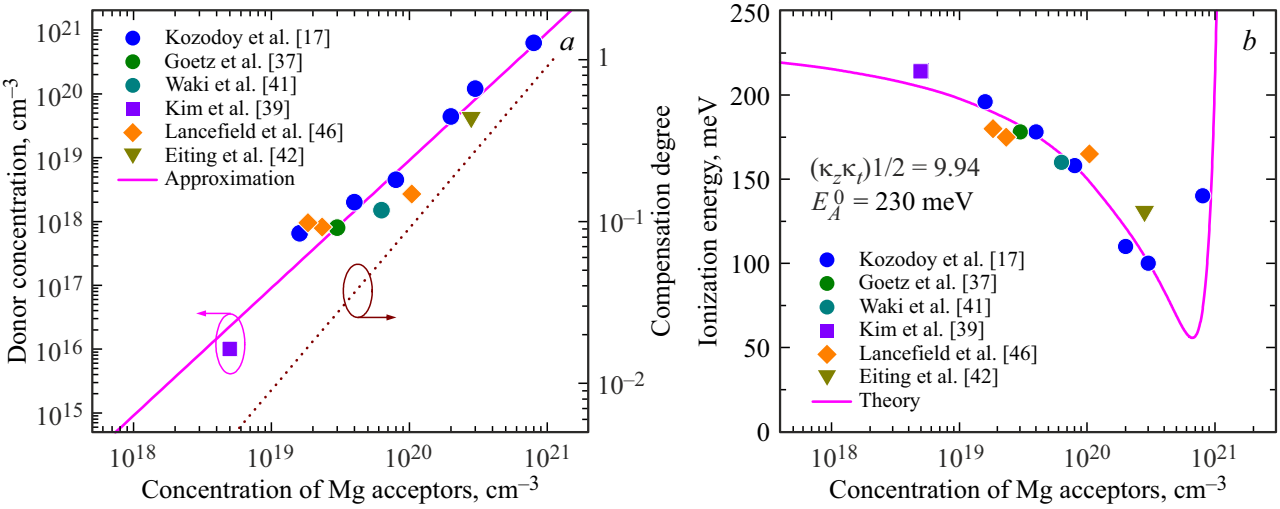


Рис. 7. Концентрация компенсирующих доноров и степень компенсации (*a*) и ЭИА (*b*) в зависимости от концентрации Mg-акцепторов. Символы — экспериментальные точки, а линии — теоретические аппроксимации (см. текст для детального обсуждения).

высокая точность подгонки достигалась в широком температурном интервале, что повышало надежность экстрагируемых параметров. Исключение составляли данные, полученные при низких, 100–150 K, температурах (рис. 5, F и 6, *b*). Отклонения подгоночных кривых от этих экспериментальных точек могут быть связаны с упрощающим предположением о температурно-независимом отношении подвижностей γ, которое могло быть в принципе справедливым только в относительно узком температурном интервале.

Значения концентраций компенсирующих доноров N_D, полученные обработкой ТХИ данных, показаны символами на рис. 7, *a* в зависимости от N_A. Аппроксимация этих значений (сплошная линия на рис. 7, *a*) показала, что $N_D \propto N_A^2$. Использование этой аппроксимации позволяет оценить степень компенсации в *p*-GaN, $K = N_D/N_A$, которая показана пунктирной линией на правой вертикальной оси рис. 7, *a*. Видно, что K постепенно растет с увеличением N_A вплоть до значений 0.4–0.8 при концентрации Mg-акцепторов, изменяющейся от $5 \cdot 10^{20}$ до $1 \cdot 10^{21}$ см$^{-3}$.

3.2. Энергия ионизации Mg-акцепторов

На рис. 7, *b* показана хорошо известная тенденция уменьшения ЭИА с ростом концентрации Mg-

акцепторов. Эта тенденция проистекает из зависимости энергии ионизации акцептора от окружения Mg-атома и может быть описана выражением [44]

$$E_A(N_A) = E_A^0 - \alpha f_K N_A^{1/3}, \qquad (10)$$

где E_A^0 — энергия ионизации одиночного акцептора (или низкоконцентрационная ЭИА), постоянная $\alpha = q^2/4\pi\kappa_0(\kappa_z\kappa_t)^{1/2}$, q — заряд электрона, κ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, κ_z и κ_t суть продольная и поперечная статическая диэлектрическая проницаемость GaN соответственно. Как обсуждалось в работе [44], f_K является либо константой, зависящей от конкретного теоретического подхода, либо функцией степени компенсации K. В нашей работе функция $f_K(K)$ была заимствована из теоретического анализа Льена и Шкловского [45]. При низкой степени компенсации $f_K(K) \to 1$, что соответствует значению, предложенному Пирсоном и Бардиным (см. ссылку на их работу, приведенную в работе [44]). Функция $f_K(K)$ достигает своего максимального значения при $K \approx 0.55$ и становится отрицательной при $K > 0.93$.

Сплошной линией на рис. 7, *b* показана аппроксимация экстрагированных значений ЭИА формулой (10) с $E_A^0 = 230$ мэВ, $\kappa_z = 10.4$ и $\kappa_t = 9.5$ [32] при учете зависимости степени компенсации от N_A, показанной на рис. 7, *a*. Полученное значение E_A^0 хорошо согласуется с данными о низкоконцентрационной ЭИА, полученной ФЛ измерениями [1–5]. Существенной особенностью аппроксимационной кривой является ее немонотонность с минимальным значением в 54 мэВ, достигаемым при $N_A = 1.1 \cdot 10^{21}$ см$^{-3}$. Такое поведение связано с влиянием степени компенсации K на ЭИА через функцию $f_K(K)$, что важно для GaN, сильно легированным магнием. К сожалению, только одна экспериментальная точка, соответствующая образцу F на рис. 5, может быть рассмотрена как подтверждение такой немонотонности. Положительные при любых концентрациях Mg-акцепторов ЭИА, предсказываемые теорией, показывают, в частности, что переход Мотта полупроводник-металл в дырочной проводимости навряд ли достижим.

Подробное исследование сильно легированного GaN:Mg, выращенного с помощью аммиачной MBE, описано в работе [11]. На этих образцах также наблюдалось существенное уменьшение ЭИА, от 210 до 60 мэВ, при росте концентрации Mg. Однако имелось два основных отличия от результатов, показанных на рис. 7, *b*. Первое — падение ЭИА в работе [11] регистрировалось при N_A, на порядок меньшей, чем в данных, показанных на рис. 7, *b*. Второе — максимальные значения достигнутой концентрации дырок при КТ были $(6-8) \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$. Напротив, максимальная концентрация дырок в данных работ [17,40–43,46], выбранных для нашего исследования, была $(1-2) \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$ (см. рис. 8, *a*). К сожалению, в работе [11] не показаны температурные зависимости кажущихся концентраций дырок, что позволило бы судить о том, правильно ли выбран температурный интервал холловских измерений для экстракции с максимальной точностью характеристик свободных дырок. В частности, в работе [11] предполагалось, что холловский фактор $r_H = 1$, в то время как он может быть заметно меньше единицы тогда, когда проводимость по примесной зоне существенна (см. разд. 2.3). Именно значение этого фактора и может быть возможной причиной переоценки концентрации дырок при КТ в работе [11]. Кроме того, подгонка кажущейся концентрации дырок осуществлялась в работе [11] с изотропной дырочной массой $0.8m_0$ для малых $\mathbf{k}$ (ср. с массами для больших $\mathbf{k}$ $1.88-1.89m_0$, принятыми в нашей работе). Этот фактор также мог внести дополнительную неточность в параметры, полученные в работе [11].

Наряду с экспериментальными значениями дырочной концентрации при КТ, приведенными в работах [17,40–43,46], на рис. 8, *a* показана теоретическая (сплошная) кривая, полученная по формуле (7) с параметрами E_A и N_D, экстрагированными из обработки данных ТХИ. Эта кривая предсказывает максимально достижимую в GaN:Mg концентрацию дырок при КТ, равную $2 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$, ограничиваемую массовой генерацией компенсирующих доноров при $N_A = 6 \cdot 10^{20}$ см$^{-3}$. Пунктирной кривой на рис. 8, *a* показана соответствующая кажущаяся концентрация дырок p_H, рассчитанная по формуле (8). Концентрация p_H начинает заметно отклоняться от концентрации свободных дырок p в бóльшую сторону при N_A, превышающих $(1-2) \cdot 10^{20}$ см$^{-3}$. Так что при таких уровнях легирования p_H не может рассматриваться как мера реальной концентрации свободных дырок.

3.3. Прыжковая проводимость дырок в GaN:Mg

Обработка холловских данных с помощью двухзонной модели позволяет оценить роль дырочной проводимости по примесной зоне. Согласно рассмотрению, сделанному в разд. 2.3, электропроводность дырок в примесной зоне есть $\sigma_h = q\mu_h N_A^0$, где N_A^0 — концентрация нейтральных акцепторов или, что то же самое, дырок, связанных акцепторами. Чтобы оценить σ_h, необходимо рассмотреть температуру $T_{\min}$, соответствующую минимуму кажущейся концентрации дырок p_H на каждой температурно-зависимой кривой, например, показанной на рис. 5 и 6. При этой температуре электропроводность свободных дырок σ_p и связанных дырок σ_h примерно равны между собой. Поэтому электропроводность по примесной зоне может быть оценена из соотношения $\sigma_h \cong \frac{1}{2} q\mu_{\min}p_{\min}$, где $p_{\min} \equiv p_H(T_{\min})$ и $\mu_{\min} \equiv \mu_H(T_{\min})$ суть кажущиеся концентрация и подвижность при температуре $T_{\min}$ соответственно.

На рис. 8, *b* символами показаны величины электропроводности по примесной зоне в зависимости от концентрации Mg-акцепторов, оцененные таким способом на основе данных работ [17,40–43,46]. Экспериментальные точки весьма неплохо аппроксимируются

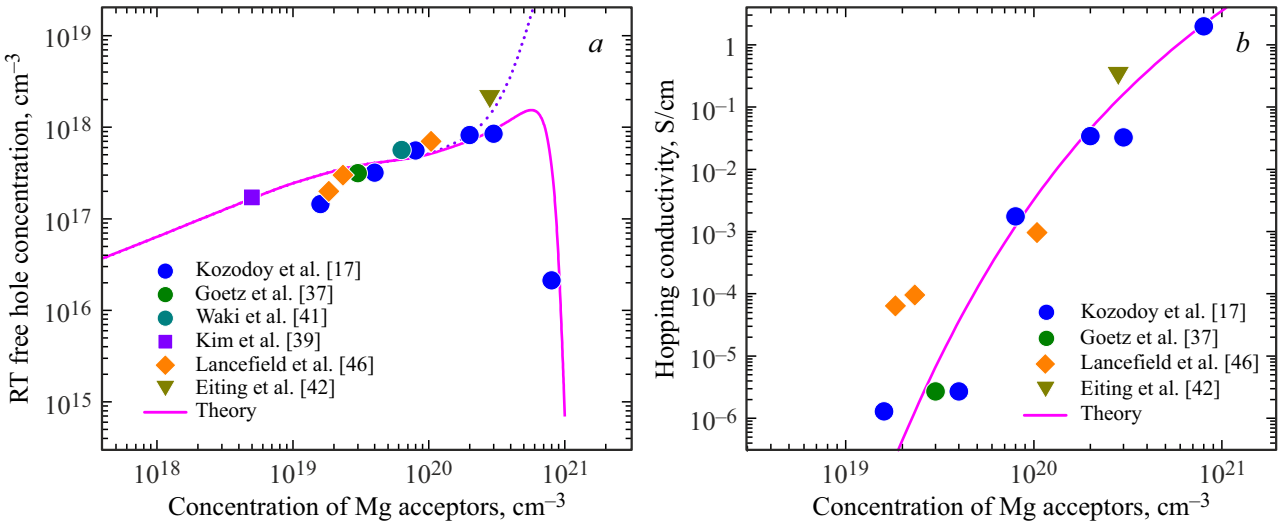


Рис. 8. Концентрация свободных дырок при КТ (a) и прыжковая проводимость дырок (b) в зависимость от концентрации Mg-акцепторов. Символы — экспериментальные точки, сплошные линии — теоретические кривые. Пунктирная линия показывает рассчитанную кажущуюся концентрацию p_H (детальное обсуждение дано в тексте).

теоретической зависимостью

$$\sigma_h(N_A) = \sigma_{03} \exp(-\beta / a_B N_A^{1/3}), \qquad (11)$$

где $\sigma_{03} = 100$ См/см, $a_B = (2m_{hh}E_A)^{1/2}/\hbar$ — боровский радиус волновой функции акцептора, соответствующий концентрационно-зависимой энергии ионизации E_A, $m_{hh} = (m_{hh}^t)^{2/3}(m_{hh}^z)^{1/3}$ — средняя эффективная масса тяжелых дырок, $\hbar$ — постоянная Планка, а $\beta = 1.73$ — численный коэффициент, выведенный Шкловским и Эфросом на основе теории протекания [40]. Хорошее согласие между теорией и экспериментом, включая конкретное значение коэффициента β, является признаком прыжкового механизма проводимости по примесной зоне в GaN:Mg.

Анализ зависимости $p_H(T)$, представленной на рис. 5 и 6, показал, что наклоны кривых справа и слева от точки $1000/T_{\min}$ в большинстве случаев примерно равны друг другу. Этот факт был ранее объяснен в работе [40] тем, что температурная зависимость электропроводности σ_{03} в значительной степени определяется ЭИА, так же как и проводимость свободных дырок. Интересно, что прыжковая проводимость дырок в GaN — это относительно высокотемпературный процесс, что отличает его от большинства случаев других полупроводников, обсуждаемых в работе [40]. Действительно, температура $T_{\min}$, при которой прыжковая проводимость дырок по примесной зоне становится заметной, растет примерно от 100 K при $N_A = 1.5 \cdot 10^{19}$ см$^{-3}$ к 225–250 K при $N_A = 3 \cdot 10^{20}$ см$^{-3}$. Поэтому GaN:Mg представляет собой весьма удобный объект для изучения прыжковой проводимости как раз благодаря большой ЭИА.

4. Компенсация Mg-акцепторов в GaN

Сплошная линия на рис. 7, a представляет собой аппроксимацию экспериментальных точек, соответствующую концентрации компенсирующих доноров, экстрагированных из данных ТХИ, и удовлетворяющую соотношению $N_D = N_A^2/N_r$ с $N_r = 1.1 \cdot 10^{21}$ см$^{-3}$. Это соотношение указывает на явную корреляцию между концентрациями Mg-акцепторов N_A и доноров N_D. На основе расчетов из первых принципов Микели и Паскварелло предположили, что основным механизмом самокомпенсации Mg-акцепторов является образование межузельного Mg [24]. Они отвергли равновесную модель этих дефектов как неспособную объяснить качественно и количественно данные из работы [15] по самокомпенсации Mg-акцепторов. Альтернативная неравновесная модель, также предложенная в работе [24], подгонялась под конкретные данные экспериментов из работы [15] и поэтому давала достаточно разумное согласие с концентрацией дырок при КТ вблизи порога самокомпенсации. Однако последняя модель предсказывала концентрацию компенсирующих доноров $N_D \propto N_A^8$, что очень сильно отличается от тенденции, выявленной в нашей работе на основе данных работ [17,40–43,46].

Чтобы пролить свет на природу компенсирующих доноров, нужно принять во внимание недавние данные из работы [47]. Авторы этой работы провели холловские измерения серии образцов GaN, сильно легированных магнием, выращенных методом MOVPE с последующим тщательным постростовым отжигом. На рис. 9, a символами показаны данные по остаточной концентрации атомов водорода (измеренной в работе [47] с помощью ВИМС), все еще оставшейся в объеме GaN после отжига, который должен был выгнать водород из кристалла.

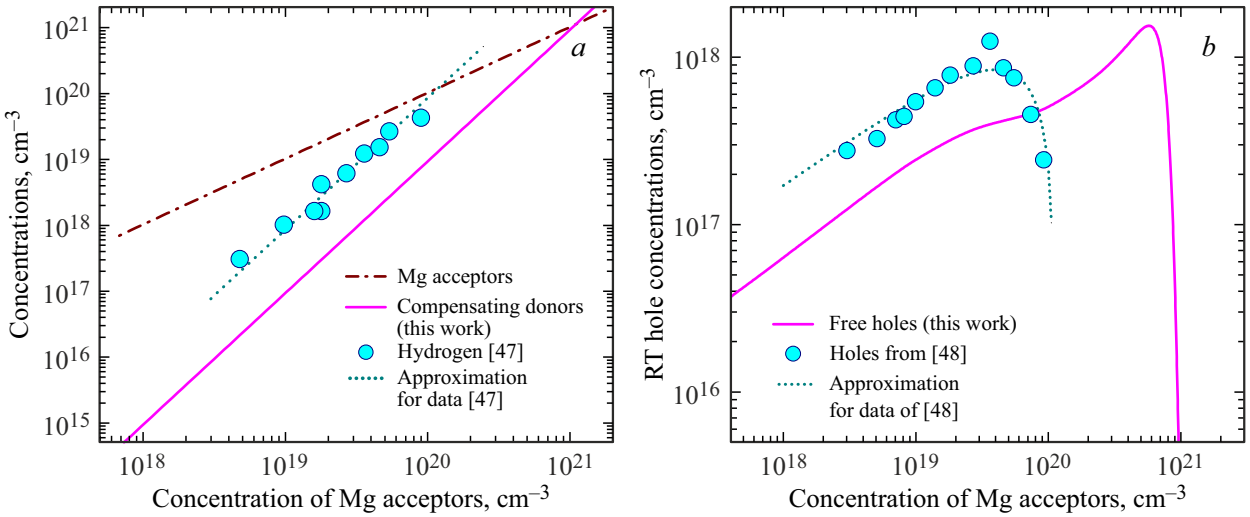


Рис. 9. Сравнение остаточной концентрации водорода в GaN:Mg, измеренной в работе [47], с концентрацией компенсирующих доноров, полученной в данной работе (*a*), и сравнение концентраций дырок при КТ из работы [47] и в нашей работе (*b*) в зависимости от концентрации Mg-акцепторов. Кружки — экспериментальные точки из работы [47], сплошные линии . результаты нашего исследования. Пунктирные линии — кривые, аппроксимирующие данные из работы [47], штрихпунктирная линия показывает для сравнения концентрацию Mg-акцепторов.

Пунктирная линия, аппроксимирующая эти данные, идет параллельно сплошной линии, взятой из рис. 7, *a* и показывающей концентрацию компенсирующих доноров в образцах GaN:Mg из работ [17,40–43,46]. Одинаковый наклон обеих линий означает, что концентрация остаточного водорода, измеренная в работе [47], пропорциональна N_A^2, как и концентрация компенсирующих доноров, оцененная в нашей работе. Поэтому разумно соотнести компенсирующие доноры с какими-то дефектами, содержащими как Mg-, так и H-атомы и образующимися в GaN:Mg либо в процессе роста, либо на стадии отжига.

Графики на рис. 9, *a* также показывают, что концентрация остаточного водорода (компенсирующих доноров), измеренная в работе [47], на порядок выше, чем N_D, найденная в нашей работе. Тогда ожидается, что концентрация водорода, аппроксимированная пунктирной линией на рис. 9, *a*, достигнет концентрацию Mg-акцепторов (штрихпунктирная линия на рис. 9, *a*) при N_A, примерно на порядок меньшей, чем в случаях, рассмотренных в нашей статье (см. пересечение сплошной и штрихпунктирной линий на рис. 9, *a*). Когда N_D становится близкой к N_A, самокомпенсация Mg-акцепторов начинает проявляться в резком падении концентрации дырок при КТ. Последнее хорошо видно на рис. 9, *b*, где максимальная концентрация дырок $p_{\max}$ при КТ, представленная в работе [47], наблюдается при $N_{\max}$, на порядок меньшей, чем в образцах GaM:Mg, изученных в работах [17,40–43,46]. Аналогичная ситуация имеет место и в случае данных из работ [11,15]. Такая большая разница в $p_{\max}$ и $N_{\max}$, наблюдаемых в работах [11,15,47] и полученных в работах [17,40–43,46], есть признак существенной зависимости концентрации остаточного водорода (компенсирующих доноров) от конкретных условий роста и (или) отжига образцов. Последнее может также объяснить большой разброс данных по $p_{\max}$ и $N_{\max}$, приведенных в предыдущих публикациях (см. также табл. 1).

В литературе рассматриваются несколько дефектов, содержащих атомы как Mg, так и H. Часто обсуждаемые комплексы Mg с межузельным H, $Mg_{Ga}-H_I$, можно исключить из числа кандидатов в компенсирующие доноры, поскольку они электрически нейтральны практически во всем диапазоне изменения положения уровня Ферми внутри запрещенной зоны [9,48] и поэтому не могут компенсировать Mg-акцепторы. По той же причине можно исключить и тройной комплекс $Mg_{Ga}-Mg_{Ga}-H_I$, изученный в работе [48]. Сам по себе межузельный H_I, будучи одиночным донором в GaN *p*-типа, мог бы потенциально рассматриваться как дефект, инициирующий самокомпенсацию Mg-акцепторов. Однако он весьма подвижен и легко может быть выгнан из кристалла в процессе термического отжига. Кроме того, корреляция его собственной концентрации в GaN с концентрацией Mg не просматривается. Тем не менее расчеты из первых принципов, проведенные в работах [48,49], предсказывают существование еще одного комплекса, $Mg_{Ga}-H_N$, являющегося одиночным донором при любых положениях уровня Ферми и имеющего энергию образования, лишь немного большую, чем у H_I. Поскольку это дефектный комплекс, его подвижность ожидается низкой, поэтому этот комплекс может быть стоек при термическом отжиге. Следовательно, он вполне может играть роль компенсирующих доноров в сильно легированном GaN:Mg.

5. Заключение

В данной работе имеющиеся в литературе высококачественные данные ТХИ были пересмотрены для выработки более глубокого понимания легирования GaN магнием в широком диапазоне изменения его концентрации. Для повышения точности обработки холловских данных она должна базироваться на тщательно отобранных материальных свойствах, таких как температурнозависимый фактор вырождения дырок и их эффективные массы, и учитывать вклад всех трех валентных подзон в эффективную плотность дырочных состояний. Экспериментальное определение зависимости ЭИА от концентрации Mg-акцепторов в GaN требует использования широкого температурного интервала, включая область температур, заметно превышающих КТ. Расширение температурного интервала на область 220−250 K позволяет исследовать прыжковую проводимость дырок, возникающую в GaN при больших уровнях легирования. В этом случае обработка холловских данных должна учитывать проводимость как свободных, так и связанных акцепторами дырок с помощью двухзонной модели. Если этого не делать, то обработка холловских измерений, проведенных ниже КТ, может переоценивать получаемую концентрацию носителей из-за неразличимости дырок, находящихся в валентной и примесной зонах.

Зависимость энергии ионизации Mg-акцепторов от их концентрации N_A была получена на основе холловских данных с учетом частичной компенсации акцепторов донорными дефектами. Концентрация компенсирующих доноров N_D оказалась пропорциональной квадрату N_A. В рассмотренных образцах степень компенсации N_D/N_A возрастает вплоть до значения $\sim 79\,\%$ при максимальной концентрации $N_A = 8 \cdot 10^{20}\,\text{см}^{-3}$, приводя к немонотонной зависимости ЭИА от N_A. Подобная немонотонность, вызванная компенсацией, была ранее предсказана теоретически Льеном и Шкловским [45].

Во всех рассмотренных здесь образцах с $N_A > 5 \cdot 10^{19}\,\text{см}^{-3}$ при относительно низких температурах наблюдалась дырочная проводимость в примесной зоне, приводящая к инверсии наклона зависимости кажущейся концентрации дырок p_H от обратной температуры $(1/T)$. Инверсия возникала при определенной температуре $T_{\min}$, возрастающей от 100 K при $N_A = 1.5 \cdot 10^{19}\,\text{см}^{-3}$ до $\sim 225-250$ K при $N_A = 3 \cdot 10^{20}\,\text{см}^{-3}$, показывая, что проводимость в примесной зоне является относительно высокотемпературным процессом в GaN. Было найдено, что зависимость электропроводности в примесной зоне от концентрации акцепторов N_A, полученная на основе холловских данных, отлично согласуется с численными расчетами Шкловского и Эфроса, основанными на теории протекания [40]. Такое согласие является признаком прыжкового механизма примесной проводимости.

Сходство зависимостей N_D, найденной в нашей работе, и остаточной концентрации водорода из работы [47], от N_A позволило предложить новый механизм самокомпенсации Mg-акцепторов, предполагающий генерацию $Mg_{Ga}-H_N$-дефектных комплексов при росте GaN:Mg и (или) в процессе его постростового отжига. Поскольку ожидается, что эти комплексы имеют подвижность, значительно меньшую подвижности межузельного водорода, они могут быть весьма стойки к термическому отжигу, определяя в конечном счете уровень компенсации Mg-акцепторов.

Обработка выбранных холловских данных показала, что концентрация дырок при КТ может достигать $(1-2) \cdot 10^{18}\,\text{см}^{-3}$ при $N_A = (3-5) \cdot 10^{20}\,\text{см}^{-3}$. Обе эти величины заметно превышают аналогичные параметры ($p_{\max} = 6 \cdot 10^{17}\,\text{см}^{-3}$ и $N_{\max} = 2 \cdot 10^{19}\,\text{см}^{-3}$), приведенные, например, в работе [15]. Такой большой разброс в величинах $p_{\max}$ и $N_{\max}$ может быть отнесен к различным режимам роста GaN:Mg и (или) постростового отжига, приводящим в результате к разным концентрациям компенсирующих $Mg_{Ga}-H_N$-дефектов. С другой стороны, данные, представленные в работах [17,40–43,46], продемонстрировали существование оптимального режима роста/отжига, минимизирующего концентрацию компенсирующих дефектов. Более глубокое понимание влияния условий роста/отжига на самокомпенсацию Mg-акцепторов является предметом будущего изучения, так же как и его распространение на твердые растворы AlGaN, являющиеся основой для создания ультрафиолетовых источников света.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] S. Fischer, C. Wetzel, E.E. Haller, B.K. Meyer. Appl. Phys. Lett., **67**, 1298 (1995). DOI: 10.1063/1.114403
[2] W. Kim, A.E. Botchkarev, A. Salvador, G. Popovici, H. Tang, H. Morkoç. J. Appl. Phys., **82**, 219 (1997). DOI: 10.1063/1.365801
[3] S. Strauf, P. Michler, J. Gutowski, U. Birkle, M. Fehrer, S. Einfeldt, D. Hommel. Phys. Status Solidi B, **216**, 557 (1999). DOI: 10.1002/(SICI)1521-3951(199911)216:1<557::AID-PSSB557>3.0.CO;2-4
[4] S. Strauf, S.M. Ulrich, P. Michler, J. Gutowski, T. Böttcher, S. Figge, S. Einfeldt, D. Hommel. Phys. Status Solidi B, **228**, 379 (2001). DOI: 10.1002/1521-3951(200111)228:2<379::AID-PSSB379>3.0.CO;2-V
[5] M.A. Reshchikov, P. Ghimire, D.O. Demchenko. Phys. Rev. B, **97**, 205204 (2018). DOI: 10.1103/PhysRevB.97.205204
[6] F. Mireles, S.E. Ulloa. Phys. Rev. B, **58**, 3879 (1998). DOI: 10.1103/PhysRevB.58.3879
[7] H. Wang, A.-B. Chen. Phys. Rev. B, **63**, 125212 (2001). DOI: 10.1103/PhysRevB.63.125212
[8] V. Fiorentini, F. Bernardini, A. Bosin, D. Vanderbilt. arXiv:cond-mat/9610045v1 [cond-mat.mtrl-sci]
[9] J.L. Lyons, A. Janotti, C.G. Van de Walle. Phys. Rev. Lett., **108**, 156403 (2012). DOI: 10.1103/PhysRevLett.108.156403

[10] M.A. Reshchikov, D.O. Demchenko, J.D. McNamara, S. Fern.ndez-Garrido, R. Calarco. Phys. Rev. B, **90**, 035207 (2014). DOI: 10.1103/PhysRevB.90.035207
[11] S. Brochen, J. Brault, S. Chenot, A. Dussaigne, M. Leroux, B. Damilano. Appl. Phys. Lett., **103**, 032102 (2013). DOI: 10.1063/1.4813598
[12] M. Chlipala, H. Turski, M. Siekacz, K. Pieniak, K. Nowakowski-Szkudlarek, T. Suski, C. Skierbiszewski. Opt. Express, **28**, 30299 (2020). DOI: 10.1364/OE.403906
[13] C. Park, Park, S. Min, J.-In Shim, D.-Soo Shin. ACS Photonics, **11**, 464 (2024). DOI: 10.1021/acsphotonics.3c01263
[14] H.-Jen Chang, K.-Hsi Chiang, Y.-Ming Jao, Y.-Chao Wang, M.-Hsiung Shih, H.-Chung Kuo, J.-Jang Huang, C.-Chung Lin. Opt. Express, **32**, 44898 (2024). DOI: 10.1364/OE.543951
[15] U. Kaufmann, P. Schlotter, H. Obloh, K. Köhler, M. Maier. Phys. Rev. B, **62**, 10867 (2000). DOI: 10.1103/PhysRevB.62.10867
[16] I.P. Smorchkova, E. Haus, B. Heying, P. Kozodoy, P. Fini, J.P. Ibbetson, S. Keller, S.P. DenBaars, J.S. Speck, U.K. Mishra. Appl. Phys. Lett., **76**, 718 (2000). DOI: 10.1063/1.125872
[17] P. Kozodoy, Huili Xing, S.P. DenBaars, U.K. Mishra, A. Saxler, R. Perrin, S. Elhamri, W.C. Mitchel. J. Appl. Phys., **87**, 1832 (2000). DOI:10.1063/1.372098
[18] L.T. Romano, M. Kneissl, J.E. Northrup, C.G. Van de Walle, D.W. Treat. Appl. Phys. Lett., **79**, 2734 (2001). DOI: 10.1063/1.1413222
[19] J.F. Kaeding, H. Asamizu, H. Sato, M. Iza, T.E. Mates, S.P. DenBaars, J.S. Speck, S. Nakamura. Appl. Phys. Lett., **89**, 202104 (2006). DOI: 10.1063/1.2378486
[20] H.R. Qi, S. Zhang, S.T. Liu, F. Liang, L.K. Yi, J.L. Huang, M. Zhou, Z.W. He, D.G. Zhao, D.S. Jiang. Superlat. Microstr., **133**, 106177 (2019). DOI: 10.1016/j.spmi.2019.106177
[21] Jin-Ji Dai, Thi Thu Mai, Ssu-Kuan Wu, Jing-Rong Peng, Cheng-Wei Liu, Hua-Chiang Wen, Wu-Ching Chou, Han-Chieh Ho, Wei-Fan Wang. Nanomaterials, **11**, 1766 (2021). DOI: 10.3390/nano11071766
[22] Siyi Huang, M. Ikeda, Feng Zhang, Minglong Zhang, Jianjun Zhu, Shuming Zhang, Jianping Liu. J. Semiconductors, **45**, 082501 (2024). DOI: 10.1088/1674-4926/24010017
[23] A. Naito, K. Ueno, A. Kobayashi, H. Fujioka. Phys. Status Solidi A, **221**, 230806 (2024). DOI: 10.1002/pssa.202300806
[24] G. Miceli, A. Pasquarello. Phys. Rev. B, **93**, 165207 (2016). DOI: 10.1103/PhysRevB.93.165207
[25] F. Shahedipour, B.W. Wessels. Appl. Phys. Lett., **76**, 3011 (2000). DOI: 10.1063/1.126562
[26] A. Uedono, S. Takashima, M. Edo, K. Ueno, H. Matsuyama, H. Kudo, H. Naramoto, S. Ishibashi. Phys. Status Solidi B, **252**, 2794 (2015). DOI: 10.1002/pssb.201552345
[27] Г.Л. Бир и Г.Е. Пикус. *Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках* (М., Наука, 1972).
[28] S.L. Chuang, C.S. Chang. Phys. Rev. B, **54**, 2491 (1996). DOI: 10.1103/PhysRevB.54.2491
[29] А.В. Малышев, И.А. Меркулов, А.В. Родина. ФТТ, **40**, 1002 (1998).
[30] A.A. Yamaguchi, Y. Mochizuki, H. Sunakawa, A. Usui. J. Appl. Phys., **83**, 4542 (1998). DOI: 10.1063/1.367217
[31] P. Rinke, M. Winkelnkemper, A. Qteish, D. Bimberg, J. Neugebauer, M. Scheffler. Phys. Rev. B, **77**, 075202 (2008). DOI: 10.1103/PhysRevB.77.075202
[32] H. Morkoç. *Handbook of Nitride Semiconductors and Devices* (Wiley, VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008).
[33] Y. Nakano, T. Jimbo. Phys. Status Solidi C, **0** (1), 438 (2002). DOI: 10.1002/pssc.200390082
[34] J.W. Huang, T.F. Kuech, H. Lu, I. Bhat. Appl. Phys. Lett., **68**, 2392 (1996). DOI: 10.1063/1.116144
[35] D. Seghier, H.P. Gislason. J. Appl. Phys., **88**, 6483 (2000). DOI: 10.1063/1.1312834
[36] J.W. Huang, T.F. Kuech, Hongqiang Lu, I. Bhat. Appl. Phys. Lett., **68**, 2392 (1996). DOI: 10.1063/1.116144
[37] W. Götz, R.S. Kern, C.H. Chen, H. Liu, D.A. Steigerwald, R.M. Fletcher. Mater. Sci. Eng. B, **59**, 211 (1999). DOI: 10.1016/S0921-5107(98)00393-6
[38] H. Nakayama, P. Hacke, M.R. H. Khan, T. Detchprohm, K. Hiramatsu, N. Sawaki. Jpn. J. Appl. Phys., **35**, L282 (1996). DOI: 10.1143/JJAP.35.L282
[39] D.J. Kim, D.Y. Ryu, N.A. Bojarczuk, J. Karasinski, S. Guha, S.H. Lee, J.H. Lee. J. Appl. Phys., **88**, 2564 (2000). DOI: 10.1063/1.1286925
[40] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников* (М., Наука, 1979).
[41] I. Waki, H. Fujioka, M. Oshima, H. Miki, A. Fukizawa. Proc. Int. Conf. Nitride Semiconductors, IPAP Conf. Ser., **1**, 728 (2000).
[42] C.J. Eiting, P.A. Grutdowski, R.D. Dupuis. Electron. Lett., **33**, 1987 (1997). DOI: 10.1049/el:19971257
[43] Wook Kim, A. Salvador, A.E. Botchkarev, O. Aktas, S.N. Mohammad, H. Morkoc. Appl. Phys. Lett., **69**, 559 (1996). DOI: 10.1063/1.117786
[44] B. Pödör. Proc. SPIE, **4412**, 299 (2000). DOI: 10.1117/12.435848
[45] Нгуен Ван Лиен, Б.И. Шкловский. ФТП, **13**, 1763 (1979).
[46] D. Lancefield, H. Eshghi. J. Phys.: Condens. Matter, **13**, 8939 (2001). DOI: 10.1088/0953-8984/13/40/308
[47] Siyi Huang, M. Ikeda, Feng Zhang, Minglong Zhang, Jianjun Zhu, Shuming Zhang, Jianping Liu. J. Semicond., **45**, 082501 (2024). DOI: 10.1088/1674-4926/24010017
[48] Menglin Huang, He Li, Shiyou Chen. Phys. Status Solidi A, **218**, 2000723 (2021). DOI: 10.1002/pssa.202000723

Редактор Г.А. Оганесян

Doping of GaN with Mg: factors limiting hole concentration

I.Yu. Evstratov, S.Yu. Karpov

Soft-Impact Ltd.,
194044 St. Petersburg, Russia

Abstract On the basis of published well-performed temperature-dependent Hall measurements their conventional processing procedure and information to be obtained is reconsidered. We discuss a temperature range suitable for accurate data treatment, the use of proper materials properties for data approximation, and two-carrier model application to account for impurity-band hole conduction in GaN:Mg. Improved processing procedure enables separate estimating concentrations of free and acceptor-bound holes, determining concentration- dependent acceptor ionization energy, and finding correlation between compensating donors and acceptors concentrations. From this, a new mechanism of Mg acceptor self-compensation is suggested, involving formation of $Mg_{Ga}-H_N$ defect complexes. Analysis of impurity-band conductivity has revealed its hopping mechanism.