

Электронный парамагнитный резонанс дефектов с метастабильными свойствами в кристалле GaN

© П.Г. Баранов, И.В. Ильин, Е.Н. Мохов, В.А. Храмцов

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

E-mail: baranov@tesla.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 8 апреля 1998 г.)

В кристаллах GaN методом электронного парамагнитного резонанса обнаружены дефекты, проявляющие метастабильные свойства. Наблюдались спектры ЭПР двух центров ($ii1a$ и $ii1b$) с аксиальной симметрией вдоль гексагональной оси кристалла, имеющих резкоанизотропные g -факторы. С повышением температуры анизотропия спектров уменьшается и изменяется форма линий. Спектры $ii1a$ и $ii1b$ центров исчезают при температурах 25 и 50 К соответственно. Последующее охлаждение образцов не приводит к восстановлению сигналов ЭПР, т.е. наблюдаются явления, присущие дефектам с метастабильными состояниями. Для восстановления сигналов ЭПР необходимо произвести нагревание до комнатной температуры с соблюдением ряда специфических условий. Обсуждается возможная микроструктура обнаруженных дефектов.

GaN является одним из наиболее перспективных полупроводниковых материалов для создания высокоэффективных оптоэлектронных приборов, в частности голубых и фиолетовых светодиодов, а также коротковолновых лазеров, предназначенных для использования в системах с оптической памятью [1]. Однако практически это стало возможным лишь сравнительно недавно, когда удалось получить низкоомные слои p -типа проводимости и качественные n - p -переходы на основе GaN [2].

Обычно слои GaN выращивают на подложках из сапфира, хотя имеется большое несоответствие в параметрах решеток GaN и сапфира, достигающее 15%. В этой связи предпочтительными являются подложки из карбида кремния, при использовании которых несоответствие в решетках составляет 3.5%.

В работах [3,4] для роста слоев GaN был разработан сублимационный сэндвич-метод (ССМ), одна из модификаций которого успешно используется для монокристаллического роста SiC [5]. Особенности механизма роста слоев SiC и GaN на полярных {0001} гранях приведены в [6]. Позднее [7] были изучены оптические свойства этих слоев и показано их достаточно высокое совершенство. Одной из основных проблем, препятствующих созданию стабильно работающих приборов, например лазеров, на основе GaN, является высокая концентрация дефектов в имеющихся кристаллах. Наиболее эффективным методом исследования микроструктуры собственных и примесных дефектов в полупроводниковых материалах является метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Отличительной особенностью кристаллов соединений типа III-V является высокая концентрация изотопов с большими ядерными спинами среди элементов, образующих эти соединения. С одной стороны, указанное обстоятельство создает проблемы при регистрации спектров ЭПР из-за сильного уширения линий, обусловленного сверхтонкими взаимодействиями неспаренных спи-

нов с ядрами атомов кристалла, и как результат понижается чувствительность измерений. С другой стороны, наблюдение сверхтонких взаимодействий позволяет получить обширную информацию о структуре дефектов.

К настоящему времени имеется весьма ограниченная информация об исследованиях ЭПР дефектов в кристаллах GaN. Наиболее активно изучаются доноры в GaN [8], однако при этом нет никакой надежной информации о микроструктуре донорных центров, поскольку наблюдалась единственная линия с практически изотропным g -фактором, чуть меньшим g -фактора свободного электрона. Более определенная информация была получена при исследовании спектров ЭПР ряда переходных элементов в GaN: были обнаружены и исследованы спектры ЭПР ионов Fe^{3+} [9,10], Mn^{2+} [10–12] и Ni^{3+} [11,12].

В настоящей работе приводятся результаты исследования нового типа дефектов в кристаллах GaN, проявляющих свойства метастабильных дефектов в полупроводниках. Если дефект в твердом теле имеет две (и более) различные атомные конфигурации, разделенные энергетическим барьером, конфигурация с более высокой энергией является метастабильной. Электронные и оптические свойства таких дефектов будут различными для каждой из конфигураций, что может привести к технологическим проблемам в применении исходных полупроводниковых материалов, поскольку основой такого применения является воспроизводимость их свойств. В настоящее время считается, что метастабильность — общее явление в полупроводниках [13], однако до последнего времени это явление не наблюдалось в таких широкозонных материалах, как GaN и SiC. Тем не менее именно в широкозонных полупроводниках проявления эффекта метастабильности могут привести к невоспроизводимости характеристик даже при достаточно высоких температурах и тем самым оказать воздействие на свойства приборных структур, выполненных на основе этих материалов.

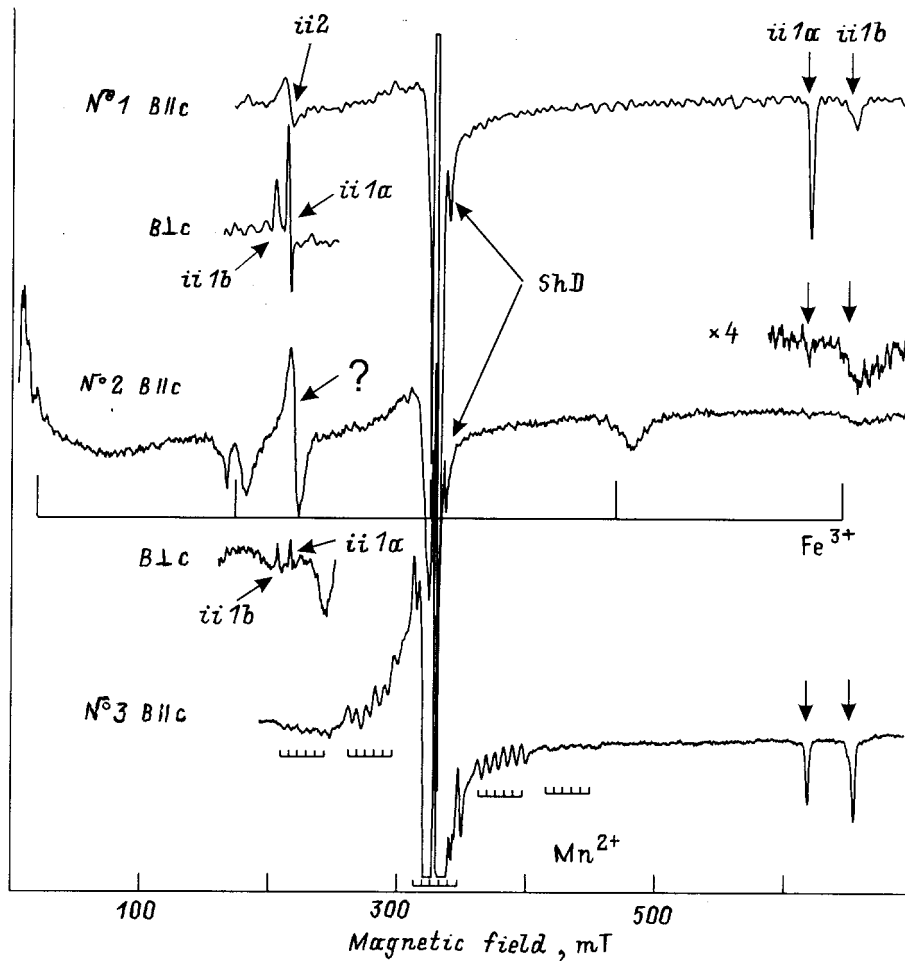


Рис. 1. Спектры ЭПР трех образцов GaN (№ 1–3), зарегистрированных в одинаковых условиях в X-диапазоне для ориентации $B \parallel c$ при температуре 4 К. Для образцов № 1 и 2 приведены фрагменты спектров для ориентации $B \perp c$. Метками указаны спектры ЭПР мелких доноров (ShD), ионов Fe^{3+} и Mn^{2+} .

1. Методика эксперимента и приготовления кристаллов

Толстые эпитаксиальные слои GaN были выращены на подложке SiC при различных температурах (1100–1250°C) сэндвич-методом. В качестве источников использованы элементарный галлий или поликристаллический GaN. Рост слоев GaN осуществлялся в горизонтальном кварцевом реакторе в установке с высокочастотным нагревом [4]. В качестве подложек использовались монокристаллы SiC политипа 6H, выращенные методом Лели (Lely), с базисными поверхностями (0001)C и (0001)Si. Источником паров Ga служил элементарный галлий или предварительно синтезированный порошок GaN. Осаждение GaN производилось при температуре 1000–1300°C. Продолжительность процесса изменялась от 5 мин до часа, толщина слоев GaN составляла 20–500 μm .

В настоящей работе исследовались три типа образцов GaN, выращенных на подложке SiC. Образец № 1: толщина кристалла GaN 100 μm , подложки SiC 120 μm ;

образец № 2: толщина кристалла GaN 250 μm , подложка SiC полностью удалена; образец № 3: толщина кристалла GaN 150 μm , подложки SiC 200 μm .

Спектры ЭПР исследовались на стандартной установке фирмы JEOL в 3 см-диапазоне (X-диапазон). Область изменения магнитных полей от 0 до 1.6 Т. Использовался криостат, изготовленный в лаборатории и позволяющий плавно изменять температуру образца в интервале 3.5–300 К путем прокачки жидкого гелия или азота. Образец мог вращаться в магнитном поле в различных плоскостях специально ориентированного кристалла.

2. Результаты экспериментов

На рис. 1 представлены спектры ЭПР трех образцов GaN (№ 1–3), зарегистрированные в одинаковых условиях в X-диапазоне для ориентации $B \parallel c$ при температуре 4 К. Прежде всего перечислим спектры ЭПР известных центров, которые были изучены ранее в кристаллах GaN и видны на рис. 1. В спектрах образцов № 1 и 2

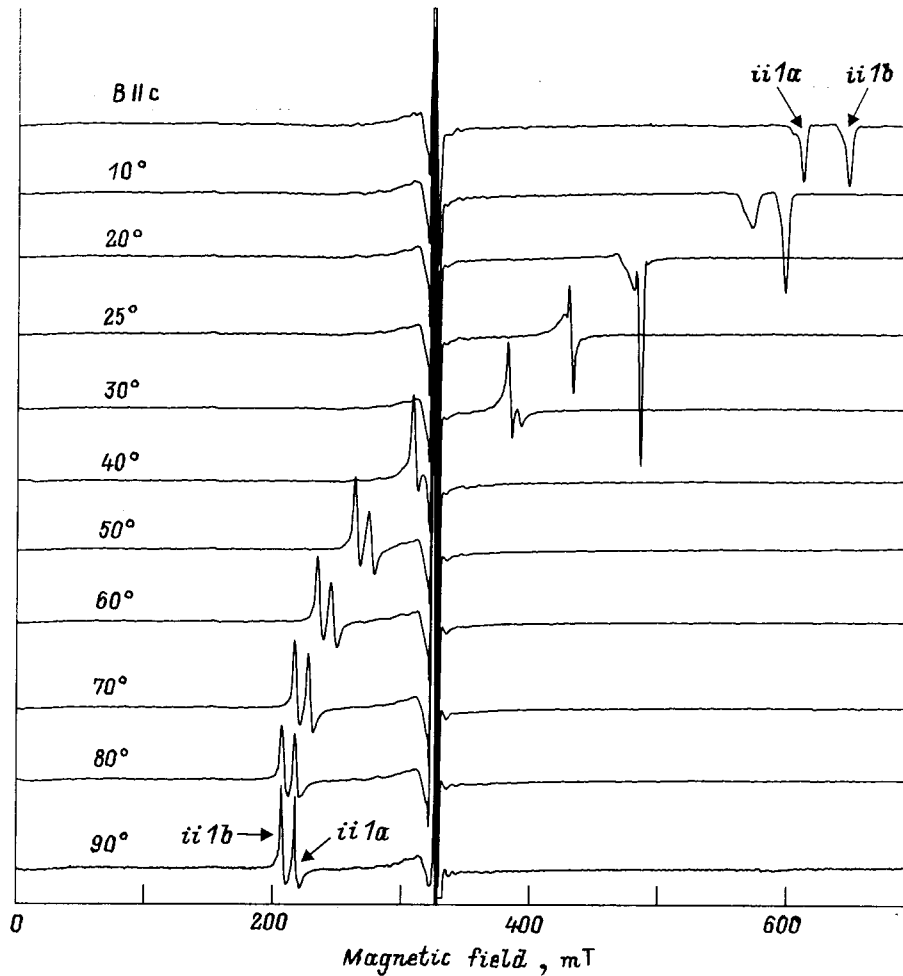


Рис. 2. Ориентационная зависимость спектров ЭПР $ii1a$ и $ii1b$ центров, наблюдаемых в кристалле GaN № 3 и зарегистрированных в X-диапазоне при температуре 4 К. Вращение производилось в плоскости $\{11\bar{2}0\}$ кристалла.

видны сигналы ЭПР мелких доноров, обозначенных на рисунке как shD (shallow donor) и представляющих собой практически изотропные одиночные линии с g -фактором, чуть меньшим g -фактора свободного электрона. Кроме того, в образце № 2 видны интенсивные сигналы ионов Fe^{3+} (пять широких линий, обусловленных переходами тонкой структуры между уровнями системы с электронным спином $S = 5/2$), а в образце № 3 сигналы ионов Mn^{2+} (также система с электронным спином $S = 5/2$, но с дополнительным расщеплением каждой компоненты тонкой структуры на шесть линий, обусловленных сверхтонким взаимодействием с ядерным спином марганца $I = 5/2$). Железо и марганец присутствуют в кристаллах GaN как неконтролируемые примеси.

Наряду с перечисленными выше сигналами ЭПР во всех кристаллах видны новые сигналы ЭПР центров, обозначенных на рисунках как $ii1a$ и $ii1b$. Ранее предварительные результаты по наблюдению этих центров были изложены нами в докладе [14]. Сигналы ЭПР $ii1a$ и $ii1b$ центров обладают рядом весьма необычных свойств. Прежде всего наблюдаемые сигналы ха-

рактеризуются резкой анизотропией g -факторов, которые меняются примерно в три раза по величине при изменении ориентации магнитного поля относительно гексагональной оси (оси c) кристалла от $B \parallel c$ до $B \perp c$. Типичные ориентационные зависимости спектров $ii1a$ и $ii1b$ центров, зарегистрированные в образце № 3 в X-диапазоне при температуре 4 К, представлены на рис. 2. Вращение производилось в плоскости $\{11\bar{2}0\}$ кристалла.

Спектры $ii1a$ и $ii1b$ центров могут быть описаны спиновым гамильтонианом с аксиальной симметрией с осью симметрии вдоль гексагонального направления кристалла

$$H = \mu_B [g_{\parallel} B_Z S_Z + g_{\perp} (B_X S_X + B_Y S_Y)], \quad (1)$$

где $S = 1/2$, μ_B — магнетон Бора. Локальная ось z совпадает с осью c кристалла. Были получены следующие значения g фактора для $ii1a$ центров: $g_{\parallel} = 1.07$, $g_{\perp} = 3.00$; для $ii1b$ центров: $g_{\parallel} = 1.015$, $g_{\perp} = 3.12$.

Кроме высокой анизотропии обращает на себя внимание необычная форма сигналов ЭПР в виде линии

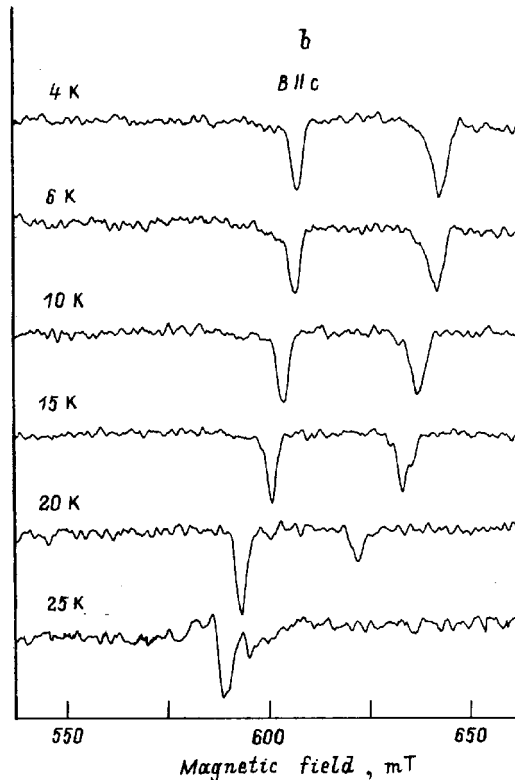
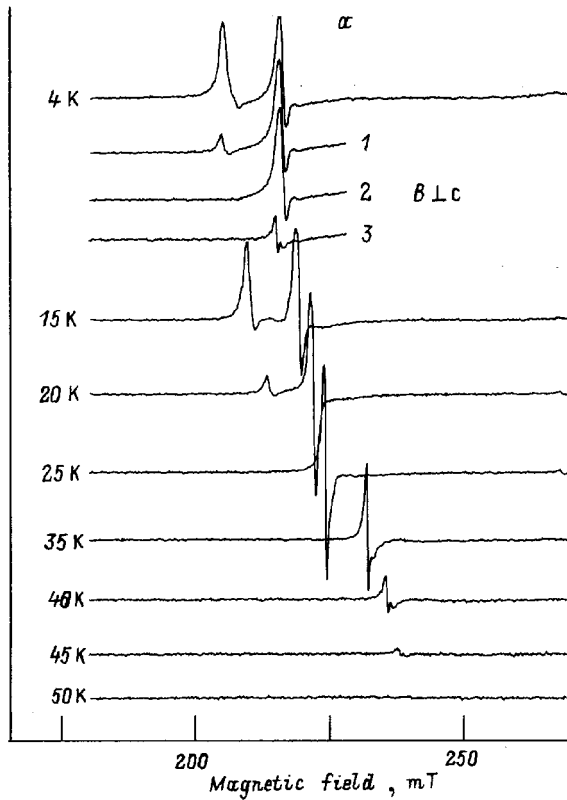


Рис. 3. Температурная зависимость спектров ЭПР *ii1a* и *ii1b* центров в кристалле GaN № 3, зарегистрированных в X-диапазоне для двух ориентаций $B \perp c$ (a) и $B \parallel c$ (b). Для ориентации $B \perp c$ приведены спектры ЭПР, зарегистрированные при 4 К, при повторных охлаждениях образца до этой температуры от температур 20 (1), 25 (2) и 40 (3), при которых образец выдерживался в течение 5 min.

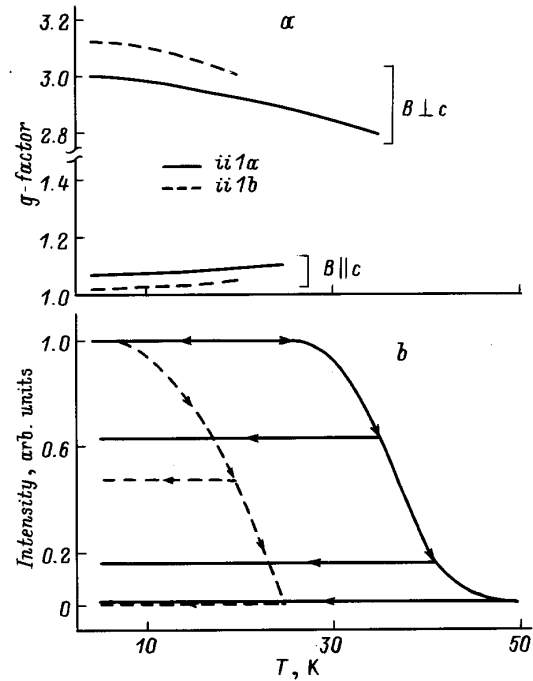


Рис. 4. Температурные зависимости сигналов ЭПР *ii1a* и *ii1b* центров. a — зависимости *g*-факторов для двух ориентаций: $B \parallel c$ и $B \perp c$; b — зависимости интенсивностей, стрелками указаны направления изменения температуры. Горизонтальные линии соответствуют нескольким фиксированным температурам, от которых производились охлаждения образца до 4 К.

поглощения в ориентациях, близких к $B \parallel c$ и $B \perp c$, причем фаза сигналов в этих ориентациях имеет противоположные знаки. Следует отметить, что форма линий ЭПР не зависит от величины микроволновой мощности, и линии сохраняют свою форму вплоть до минимальных мощностей, при которых сигнал может быть еще зарегистрирован. Как видно из рис. 2, форма линий ЭПР также резко меняется с ориентацией и при угле примерно 25° , при котором линии ЭПР *ii1a* и *ii1b* центров практически совпадают, форма сигнала близка к производной.

Следующей особенностью новых сигналов ЭПР является сильная температурная зависимость этих спектров. На рис. 3 показаны типичные температурные зависимости спектров ЭПР *ii1a* и *ii1b* центров, наблюдаемые в кристалле GaN № 3 и зарегистрированные в X-диапазоне для двух ориентаций (a) $B \parallel c$ и (b) $B \perp c$. Видно, что величины *g*-факторов для $B \parallel c$ существенно увеличиваются, тогда как для ориентации $B \perp c$ наблюдается противоположная тенденция. На рис. 4, a показаны температурные зависимости *g*-факторов, полученные для двух ориентаций. Видно, что анизотропия сигналов *ii1a* и *ii1b* центров существенно уменьшается с повышением температуры.

Наряду с сильным температурным изменением *g*-факторов в спектрах ЭПР *ii1a* и *ii1b* центров был обнаружен гистерезис в температурных изменениях интенсивностей сигналов ЭПР. Как видно из рис. 3, a

и b , при повышении температуры интенсивность линий ЭПР уменьшается, сначала при температуре примерно 25 К исчезают линии ЭПР $ii1b$ центров, а затем при температуре примерно 50 К исчезают $ii1a$ центры. При этом в области температур 20–30 К форма сигналов ЭПР $ii1a$ центров становится обычной для ЭПР в виде производной и линия существенно сужается. Последующее охлаждение от температуры исчезновения центров $ii1b$ (или $ii1a$) не приводит к восстановлению сигналов ЭПР, т.е. наблюдается эффект гистерезиса. Этот эффект хорошо виден из рис. 4, b , где показаны зависимости интегральных интенсивностей линий ЭПР $ii1a$ и $ii1b$ центров от температуры импульсного нагревания кристалла в течение 5 мин до различных температур с последующим охлаждением до 4 К. На рис. 4, b стрелками показаны направления изменения температуры. Следует добавить, что охлаждение кристаллов от температур 20–35 К, при которых линия ЭПР $ii1a$ центров сузилась и форма линий регистрировалась в виде производной, до 4 К приводит к восстановлению формы и ширины линии, однако при этом интенсивность линии падает в соответствии с зависимостью, приведенной на рис. 4, b . Этот эффект можно видеть из рис. 3, a , где показано несколько спектров ЭПР $ii1a$ и $ii1b$ центров, зарегистрированных при 4 К после ряда импульсных нагревов, отмеченных на рис. 4, b .

3. Обсуждение результатов

При температурах 25–50 К происходят необратимые изменения в центрах $ii1$, в результате которых эти центры либо теряют свои парамагнитные свойства, либо эти спектры трансформируются таким образом, что сигналы ЭПР не могут наблюдаться при условиях наших экспериментов. Последующее охлаждение образцов от температур 25 и 50 К, при которых исчезают спектры ЭПР $ii1b$ и $ii1a$ центров соответственно, не приводит к восстановлению сигналов ЭПР. Для последующего восстановления сигналов ЭПР необходимо произвести нагревание до комнатной температуры с соблюдением ряда специфических условий, в частности в темноте. Однако при повторном восстановлении сигналов $ii1b$ и $ii1a$ центров их абсолютные и относительные интенсивности зависят случайным образом от условий восстановления. По-видимому, имеется еще ряд специфических условий (например, скорость охлаждения в различных температурных интервалах), от которых зависят величина сигналов $ii1a$ и $ii1b$ центров и соотношение их интенсивностей после их восстановления. Для выяснения этих условий требуются дополнительные исследования с привлечением других экспериментальных методик. Наблюдаемые эффекты являются типичными для дефектов в полупроводниках, проявляющих метастабильные свойства.

Относительно микроструктуры дефектов можно сделать лишь некоторые предположения. Важным обстоя-

тельством является узость линий ЭПР, что в кристалле GaN со 100% содержанием изотопов с ядерными магнитными моментами свидетельствует о слабости сверхтонких взаимодействий. Ширина линии в некоторых условиях меньше 1 мТ, что сравнимо лишь с шириной линий мелких доноров, однако в отличие от последних $ii1a$ и $ii1b$ центры имеют резко анизотропный g -фактор. Имеется некоторая аналогия и в температурном поведении ширины линии ЭПР $ii1a$ центра и мелкого донора: в обоих случаях с повышением температуры в области примерно 20 К наблюдается существенное сужение линий ЭПР (спектры ЭПР $ii1b$ центров при этих температурах исчезают) и для мелких доноров это сужение объяснено двигательным усреднением сверхтонких взаимодействий с ядрами кристалла GaN [8]. Таким образом, есть основание предположить, что $ii1a$ и $ii1b$ центры являются достаточно мелкими донорными центрами. При этом интересно отметить, что для $ii1a$ и $ii1b$ центров наблюдается отношение $g_{\perp}/g_{\parallel} \cong 3$, которое является типичным для ориентационной зависимости центра с эффективным спином 1/2 для системы с реальным спином $S = 5/2$ и большим расщеплением тонкой структуры. Нам не удалось зарегистрировать какую-либо сверхтонкую структуру, несмотря на то что отношение сигнал/шум в некоторых экспериментах достигало 100. Весьма интересным может быть предположение, что наблюдаются некие комплексы переходного металла (Transition Metal или ТМ) с электроном (e) и дыркой (h), т.е. (ТМ, e , h) комплексы, которые исследовались в кристаллах типа вюрцита, в том числе и в GaN, оптическими методами в работах [15,16]. Отсутствие сверхтонкой структуры и вероятность наличия в системе большого электронного спина указывают на то, что железо может входить в структуру $ii1$ центров. При этом метастабильность может быть обусловлена как взаимным расположением составляющих комплекса, так и его разными зарядовыми состояниями. Следует добавить, что разные фазы сигналов ЭПР $ii1a$ и $ii1b$ центров для ориентаций $B \parallel c$ и $B \perp c$ (рис. 1–3) также могут свидетельствовать в пользу того, что центры характеризуются высокоспиновым состоянием.

Высокая степень анизотропии линий ЭПР $ii1a$ и $ii1b$ центров и их сравнительно малая ширина позволяют с высокой точностью характеризовать качество кристаллов GaN в той области кристалла, где эти сигналы наблюдаются. Так, если принять во внимание, что линии ЭПР могут сдвигаться на ~ 10 мТ при повороте кристалла в магнитном поле на 1° , то становится ясно, что с учетом минимальной ширины линий порядка 0.5 мТ угловой разброс вокруг оси c кристалла не может превышать 0.05° .

В ряде кристаллов наблюдались другие центры, обозначенные нами в [14] как $ii2$ и имеющие параметры $g_{\parallel} = 3.17$, $g_{\perp} \cong 2.0$. Линия $ii2$ в ориентации $B \parallel c$ видна на рис. 1 для образца № 1. Величина g_{\parallel} и ширина линии $ii2$ центров зависят от температуры, и при повышении температуры выше 25 К линия уширяется, а g -фактор

уменьшается и стремится к двум. Подобное поведение сигналов ЭПР наблюдалось нами для акцепторов глубокого бора, глубокого алюминия и глубокого галлия [17]. По аналогии мы можем связать сигналы ii_2 центров с некоторыми акцепторными центрами в GaN. В образце № 2 на рис. 1 видна дополнительная интенсивная линия в области 220 мТ, интенсивность которой резко уменьшается с изменением ориентации. Эта линия детально не исследовалась в настоящей работе.

Авторы выражают благодарность Ю.А. Водакову и А.Д. Роенкову за полезные дискуссии.

Работа была частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 98-02-18241).

Список литературы

- [1] H. Morkoc, S. Strite, G.B. Gao, M.E. Lin, B. Sverdlov, M. Burns. *J. Appl. Phys.* **76**, 1363 (1994).
- [2] S. Nakamura, N. Iwasa, M. Seno, T. Mukai. *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, 1258 (1992).
- [3] Yu.A. Vodakov, M.I. Karklina, E.N. Mokhov, A.D. Roenkov. *Inorganich. Mater.* **16**, 537 (1980).
- [4] Yu.A. Vodakov, E.N. Mokhov, A.D. Roenkov, M.E. Boiko, P.G. Baranov. *J. Cryst. Growth* **183**, 10 (1998).
- [5] Yu.A. Vodakov, E.N. Mokhov, M.G. Ramm, A.D. Roenkov. *Krist. Techn.* **14**, 729 (1979).
- [6] Yu.A. Vodakov, E.N. Mokhov, A.D. Roenkov, D.T. Saidbekov. *Phys. Stat. Sol. (a)* **51**, 209 (1979).
- [7] C. Wetzel, D. Volm, B.K. Meyer, K. Pressel, S. Nilsson, E.N. Mokhov, P.G. Baranov. *Appl. Phys. Lett.* **65**, 1033 (1994).
- [8] W.E. Carlos, J.A. Freitas, M. Asif Khan, D.T. Olson, J.N. Kuznia. *Phys. Rev.* **B48**, 17 878 (1993).
- [9] K. Maier, M. Kunzer, U. Kaufmann, J. Schneider, B. Monemar, I. Akasaki, H. Amano. *Mat. Sci. Forum* **143–147**, 93 (1994).
- [10] P.G. Baranov, I.V. Ilyin, E.N. Mokhov, A.D. Roenkov. *Semicond. Sci. Technol.* **11**, 1843 (1996).
- [11] P.G. Baranov, I.V. Ilyin, E.N. Mokhov. *Solid State Commun.* **101**, 611 (1997).
- [12] P.G. Baranov, I.V. Ilyin, E.N. Mokhov, A.D. Roenkov. *Inst. Phys. Conf. Ser. N 155, Ch. 12*, 985 (1997).
- [13] G.D. Watkins. *Mater. Sci. Forum* **38–41**, 39 (1989).
- [14] P.G. Baranov, I.V. Ilyin, E.N. Mokhov. *Mat. Sci. Forum* **258–263**, 1167 (1997).
- [15] R. Heitz, A. Hoffmann, I. Broser. *Phys. Rev.* **B48**, 8672 (1993).
- [16] R. Heitz, P. Maxim. L. Eckey, P. Thurian, A. Hoffmann, I. Broser, K. Pressel, B.K. Meyer. *Phys. Rev.* **B55**, 4382 (1997).
- [17] P.G. Baranov, I.V. Ilyin, E.N. Mokhov. *Solid State Commun.* **100**, 371 (1996).