

Дивакансии азота — возможная причина желтой полосы в спектрах люминесценции нитрида галлия

© А.Э. Юнович

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, физический факультет,
119899 Москва, Россия

(Получена 6 марта 1998 г. Принята к печати 12 марта 1998 г.)

Показано, что между известным комплексом ближайших атомов изоэлектронной примеси азота в решетке легированного фосфида галлия (GaP:N), NN_1 и комплексом ближайших вакансий в подрешетке азота в GaN имеется сильная аналогия. Дивакансия или ее комплексы с примесями могут обуславливать известную желтую полосу в спектрах люминесценции GaN .¹

Одной из нерешенных проблем в спектрах люминесценции нитрида галлия является происхождение так называемой "желтой полосы" (см. [2,3] и ссылки там же). Эта полоса имеет спектральный максимум вблизи $2.1 \div 2.2$ эВ и преобладает в люминесценции несовершенных кристаллов GaN . Она связывается с некоторыми собственными дефектами или их комплексами в решетке GaN . Теория собственных точечных дефектов в GaN была рассмотрена в [4]. Экспериментальные данные о дефектах структуры в GaN проанализированы в [5]. Отсутствие желтой полосы или ее малая интенсивность относительно основной краевой голубой полосы в спектрах обычно является критерием совершенства кристаллов и эпитаксиальных пленок GaN . Однако микроскопическая природа этой спектральной полосы далека от понимания.

Спектры люминесценции фосфида галлия, сильно легированного азотом, GaP:N , были подробно исследованы в 60–70-е гг. (см. [6] и ссылки там же). Свойства твердых растворов $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ были недавно исследованы в [7].

Яркая линия люминесценции с максимумом 2.18 эВ и интенсивными фонными повторениями четко выделяется в спектрах GaP:N при температурах ниже $T = 77$ К и прослеживается вплоть до $T = 300$ К (рис. 1). Она была идентифицирована с рекомбинацией экситона, связанного на комплексе NN_1 — ближайших изоэлектронных атомов примеси N. Эти атомы замещают атомы P в соседних узлах анионной подрешетки структуры сфалерита GaP [8]. В работе [9] было показано, что внешний квантовый выход в полосе излучения NN_1 для светодиодов из GaP:N достигает 27% при $T = 60$ К и токах порядка 1 мкА. Таким образом, вероятность рекомбинации экситона, связанного на комплексе NN_1 очень велика.

Представим структуру комплекса NN_1 следующим образом (рис. 2). Центральный атом Ga имеет 4 соседних атома в углах деформированного тетраэдра — два атома N и два атома P. Каждый из этих 4 атомов имеет еще три окружающих его тетраэдрически координированных атома Ga. Весь этот комплекс окружен сфалеритной решеткой GaP с шириной запрещенной зоны $E_g(\text{GaP}) = 2.3$ эВ. Наличие атомов N уменьшает массу

комплекса из 17 атомов относительно массы аналогичных 17 атомов в идеальной решетке GaP .

Пусть в решетке GaN имеются вакансии N (V_N) и возможны комплексы двух ближайших вакансий. Представим структуру комплекса (дивакансии) следующим образом (рис. 2). Центральный атом Ga имеет 4 соседних атома в углах деформированного тетраэдра, два атома N и две вакансии V_N (вместо двух атомов P). Каждый из этих 4 узлов имеет еще три окружающих его тетраэдрически координированных атомов Ga. Комплекс окружен решеткой вюрцита GaN с $E_g(\text{GaN}) = 3.4$ эВ.

Две вакансии нейтральны, так же, как и атомы P в предыдущем случае. Наличие вакансий уменьшает массу комплекса относительно массы аналогичных 17 атомов в идеальной решетке GaN .

Аналогия между двумя комплексами достаточно наглядна. На рис. 1 спектры желтой полосы люминесценции GaN [10,11] показаны вместе со спектром люминесценции линий NN_1 в GaP:N ; полоса довольно широкая, она уширена электрон-фонным взаимодействием.

Имеется достаточно оснований предположить, что причиной возникновения желтой полосы является рекомбинация экситонов, связанных на комплексе дивакансий азота в GaN . Весьма интересно проверить эту модель теоретическими расчетами и различными опытами.

В пользу модели следует привести известные факты об образовании вакансий азота и испарении — выходе из решетки молекул N_2 при термообработках GaN (см. первоначальные работы группы Дж. Панкова [12] и недавние публикации [13,14]). Естественно, что при большой концентрации одиночных вакансий возможно образование дивакансий. Возможно, образование их энергетически более выгодно, чем образование двух изолированных вакансий. Это предположение согласуется с недавно опубликованными расчетами вероятности образования пар вакансий в GaN [15].

В реальном кристалле дивакансии могут быть заполнены атомами либо основной решетки с образованием антиструктурных дефектов Ga_N , либо примесями. В частности, возможно заполнение их нейтральными донорно-акцепторными парами. Неясно, каково зарядовое состояние комплексов в условиях различного легирования,

¹ Работа доложена на сессии Электрохимического общества (Париж, сентябрь 1997 г.) [1].

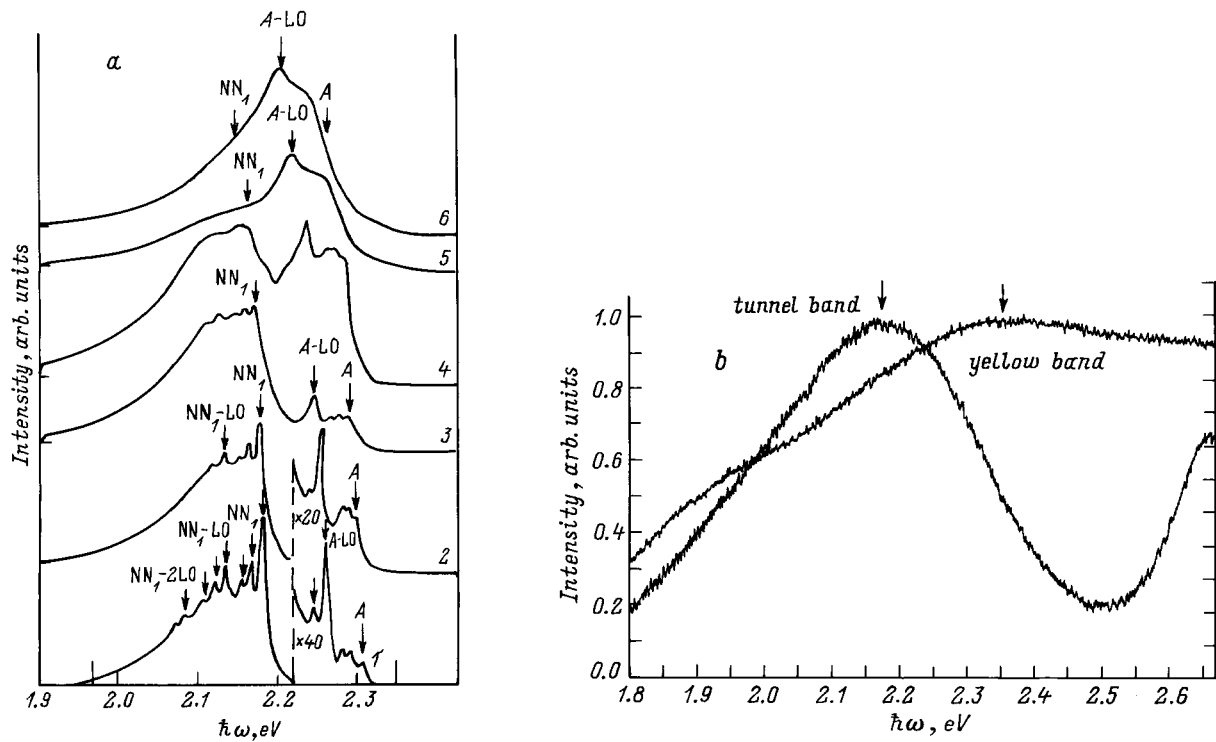


Рис. 1. *a* — спектры электролюминесценции GaP:N, в которых преобладает полоса NN_1 [6,9]; T , К: 1 — 83, 2 — 120, 3 — 160, 4 — 200, 5 — 250, 6 — 293; ток $I = 10$ мА. *b* — спектры электролюминесценции GaN, в которых проявляется желтая полоса при прямых токах в области туннельного излучения [10] и при ионизационном пробое [11].

компенсации, возбуждения. В работе [16] было высказано предположение, что в формировании желтой полосы участвуют антиструктурные дефекты GaN и примесь кислорода. Ответы на эти вопросы требуют подробных исследований.

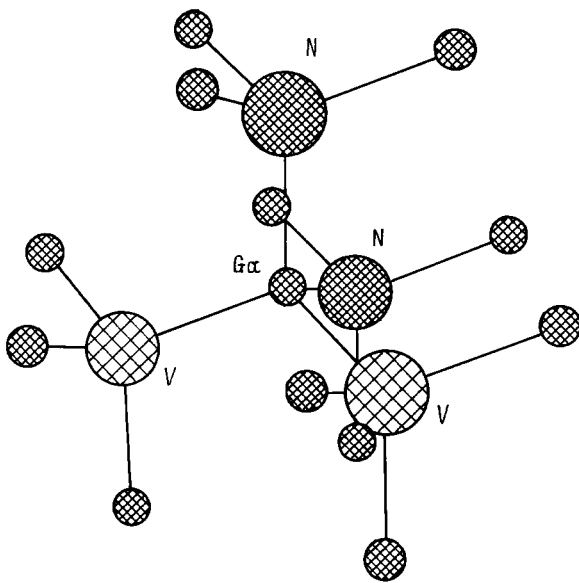


Рис. 2. Модель кластера из 15 атомов + 2 вакансии азота, формирующего комплекс (дивакансию) в решетке GaN, аналогичный кластеру из 17 атомов, формирующему комплекс NN_1 в GaP:N.

Таким образом, рассмотренная аналогия между комплексом пар ближайших изоэлектронных примесей азота в GaP:N и комплексом дивакансий азота в GaN, а также спектры люминесценции этих материалов позволяют предложить дивакансии азота и(или) их комплексы с примесями в GaN как возможную причину желтой полосы в спектрах люминесценции GaN. Для проверки этой модели целесообразно провести теоретические расчеты энергетического спектра комплексов из 17 атомов, окруженных решетками GaP или GaN.

Список литературы

- [1] A.E. Yunovich. *Proc. of the Second Symposium on III-V Nitride Materials and Processes* (Electrochem. Soc.) (Pennington, NJ, 1998) v. 98-02, p. 258.
- [2] D.M. Hoffmann, D. Kovalev, G. Steude, D. Volm, B.K. Meyer, C. Xavier, T. Monteiro, E. Pereira, E. Mokhov, H. Amano, I. Akasaki. *MRS Symp. Proc.*, **395**, 619 (1996).
- [3] E.R. Glaser, T.A. Kennedy, S.W. Brown, J.A. Freitas Jr., W.G. Perry, M.D. Bremser, T.W. Weeks, R.F. Davis. *MRS Symp. Proc.*, **395**, 667 (1996).
- [4] J. Neugebauer, C.G. Van de Walle. *Phys. Rev. B*, **50**, 8067 (1994).
- [5] Z. Liliental-Weber, S. Ruvimov, Ch. Kieselowski, Y. Chen, W. Swider, J. Washburn, N. Newman, A. Gassman, X. Liu, I. Schloss, E.R. Weber, I. Grzegory, M. Bockovski, J. Jun, T. Suski, K. Pakula, J. Baranovski, S. Porovski, H. Amano, T. Akasaki. *MRS Symp. Proc.*, **395**, 351 (1996).

- [6] А.Э. Юнович. В сб.: *Излучательная рекомбинация в полупроводниках* (М., Мир, 1972) с. 234.
- [7] K. Onabe. MRS Symp. Proc., **449**, 23 (1997).
- [8] J.J. Hopfield, P.J. Dean, D.G. Thomas. Phys. Rev., **158**, 748 (1967).
- [9] Э.Ю. Барина, Л.М. Коган, О.Б. Невский, Н.Р. Нуртдинов, О.П. Нуртдинова, И.Т. Рассохин, А.Э. Юнович. Письма ЖТФ, **5**, 1381 (1979); А.Е. Yunovich. Proc. Conf. on the Rad. Rec. in A^3B^5 (Prague, 1979) p. 139.
- [10] В.Е. Кудряшов, К.Г. Золина, А.Н. Ковалев, Ф.И. Маняхин, А.Н. Туркин, А.Э. Юнович. ФТП, **31**, вып. 11, 1304 (1997).
- [11] Ф.И. Маняхин, А.Н. Ковалев, В.Е. Кудряшов, А.Н. Туркин, А.Э. Юнович. ФТП, **32** (1998).
- [12] J.I. Pankove, E. Miller, J.E. Berkeyheiser. J. Luminesc., **5**, 84, 482 (1972).
- [13] C. Vartuli, S.J. Pearton, C.R. Abernathy et al. J. Vac. Sci. Technol. B, **14**, 2523 (1996).
- [14] J. Leitner, J. Steikal, P. Vonka. Mater. Lett., **28**, 197 (1996).
- [15] D. Boucher, Z. Gal. Abstracts of the MRS Fall Meet. 1997 (Boston, USA, 1997) Abstract D15.3.
- [16] В.С. Вавилов, И.Ф. Четверикова, М.В. Чукичев. Тр. между. конф. "Центры с глубокими уровнями в полупроводниках" (Ульяновск, 1997) с. 114.

Редактор Л.В. Шаронова

Nitrogen divacancies — a possible model of the "yellow band" defect complex in GaN

A.E. Yunovich

M.V. Lomonosov Moscow State University,
Department of Physics,
119899 Moscow, Russia

Abstract A well known impurity complex NN_1 in GaP — a pair of nearest isovalent atoms in anion sublattice of GaP-sphalerite structure is proposed as analogous to divacancy complex of nearest N-vacancies in anion sublattice of GaN-wurtzite structure. This divacancy complex can cause "yellow band" luminescence in GaN.

E-mail: yunovich@scon175.phys.msu.su