

# Некоторые оптические свойства объемных кристаллов нитрида галлия, выращенных газофазным методом в хлоридной системе

© А.С. Зубрилов, Ю.В. Мельник, А.Е. Николаев, М.А. Якобсон, Д.К. Нельсон, В.А. Дмитриев

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

(Получена 5 октября 1998 г. Принята к печати 5 апреля 1999 г.)

Исследованы оптические свойства объемных кристаллов нитрида галлия, выращенных газофазным методом в хлоридной системе. Показано, что в полученных кристаллах проявляются экситонные полосы люминесценции. На основе анализа энергетического положения максимума полос сделан вывод об отсутствии механических напряжений в полученных объемных кристаллах GaN. Анализ спектров люминесценции также показал, что температурная зависимость ширины запрещенной зоны GaN  $E_g$  в диапазоне температур  $T = 6 \div 600$  К хорошо описывается выражением  $E_g(T) = 3.51 - 7.4 \cdot 10^{-4} T^2 (T + 600)^{-1}$ , эВ. Оценочное значение концентрации свободных электронов в полученных кристаллах составило не более  $10^{18}$  см<sup>-3</sup>. Приведен сравнительный анализ оптических характеристик полученных кристаллов объемных GaN и литературных данных по объемным кристаллам, а также эпитаксиальным слоям GaN, выращенным различными методами.

## 1. Введение

Создание на основе нитрида галлия высокоэффективных синих и зеленых светодиодов [1], изготовление фиолетового инжекционного лазера [2] выдвинули этот материал в ряд наиболее интенсивно изучаемых полупроводников. В настоящее время существенным фактором, сдерживающим прогресс в этой области, является отсутствие идеального подложечного материала, хотя монокристаллы GaAs, ZnO, MgO, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, и особенно Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiC, активно используются как подложки для гетероэпитаксиального роста GaN [3]. Кардинальным решением проблемы рассогласования (по параметру кристаллической решетки и коэффициенту термического расширения) между эпитаксиальным слоем GaN и подложкой, очевидно, является использование гомоэпитаксиальных методов создания приборных структур на основе GaN. С этим связаны интенсивные поиски методов получения подложек GaN [3]. Однако в настоящее время имеется лишь несколько публикаций, посвященных получению объемных монокристаллов GaN и их свойствам [4–10], что, надо полагать, вызвано серьезными технологическими трудностями.

В настоящей работе исследованы оптические свойства объемных кристаллов GaN, полученных газофазным методом в хлоридной системе (HVPE). Проведено сравнение свойств выращенных объемных кристаллов GaN и структурно совершенных эпитаксиальных слоев GaN, выращенных тем же методом на подложках 6H-SiC, а также опубликованных данных по нитриду галлия.

## 2. Экспериментальные образцы и методики измерений

Образцы GaN были получены при атмосферном давлении в горизонтальном реакторе, помещенном в многозонную печь с резистивным нагревом. В качестве подложек использовали кристаллы карбида кремния по-

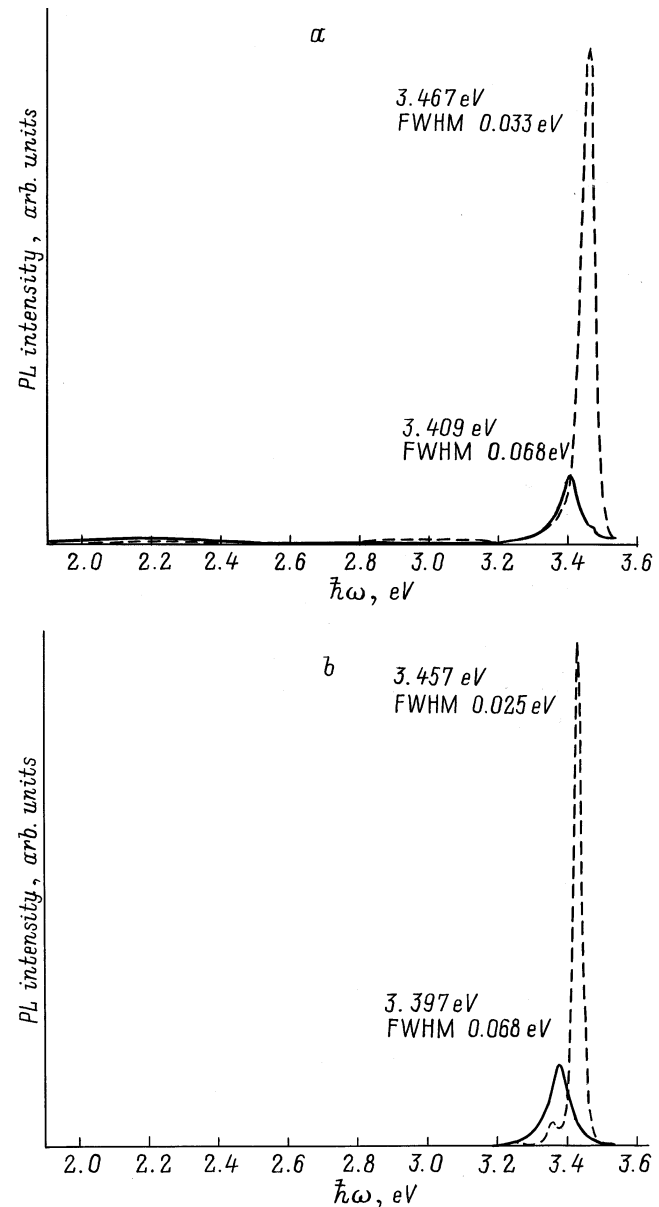
литипа 6H. Температура роста находилась в пределах  $T_g = 950 \div 1050^\circ\text{C}$ . Скорость роста в зависимости от технологических режимов изменялась от 1 до 60 мкм/ч. Описание особенностей технологии можно найти в [6,11]. Для исследования оптических свойств использовали монокристаллы GaN толщиной  $100 \div 200$  мкм, отделенные от подложки методом плазмохимического травления последней [12], а также эпитаксиальные слои GaN толщиной  $1 \div 3$  мкм. Исследования структурных свойств объемных кристаллов GaN, ранее проведенные методом рентгеновской дифракции [6], показали, что полученные образцы представляли собой блочные монокристаллы вюртцитного поли типа (2H), причем полуширины рентгеновских кривых качания от N-границы (от плоскости (0002)), полученные в режиме  $\omega$ -сканирования, составляли менее 130 угл.с. Детальное исследование структурных свойств слоев GaN/SiC, полученных методом HVPE, опубликованное нами ранее [13], также показало, что они представляют собой блочные монокристаллы.

Фотолюминесценцию (PL) образцов исследовали в диапазоне температур  $T = 6 \div 600$  К. В области низких температур ( $6 \div 50$  К) возбуждение осуществлялось с помощью ртутной лампы ДРШ-250 (с фильтрами УФС2 и ЖС3), причем использовались сравнительно малые интенсивности для исключения эффекта концентрационного насыщения оптических переходов с участием примесей и дефектов. Образцы помещали в гелиевый криостат, позволяющий получать минимальную температуру образцов 4.2 К. В области высоких температур для возбуждения фотолюминесценции из соображений удобства использовали азотный лазер (длина волны 337.1 нм), а образцы помещали в азотный криостат с регулируемой температуры образца от 77 до 900 К. Путем расфокусировки лазерного луча добивались снижения импульсной плотности мощности возбуждения до  $100 \text{ Вт/см}^2$  (соответствующей средней плотности мощности накачки до  $10^{-4} \text{ Вт/см}^2$ ), что также обеспечивало низкий уровень возбуждения. Спектры люминесценции регистрировали с помощью монохроматора (МДР-23) с

дисперсией 1.3 нм/мм. Спектральное разрешение установки было не хуже 0.1 нм. Для записи спектров поглощения в ультрафиолетовом диапазоне использовали монохроматор МДР-23 и дейтериевую лампу ДДС-30. Спектры инфракрасного (ИК) отражения в диапазоне 2.5 ÷ 25 мкм при комнатной температуре измеряли с помощью двухлучевого ИК спектрометра (ИКС-29) и двух приставок отражения ИПО-22. В качестве эталона отражения использовали зеркальный слой алюминия, напыленный на стекло.

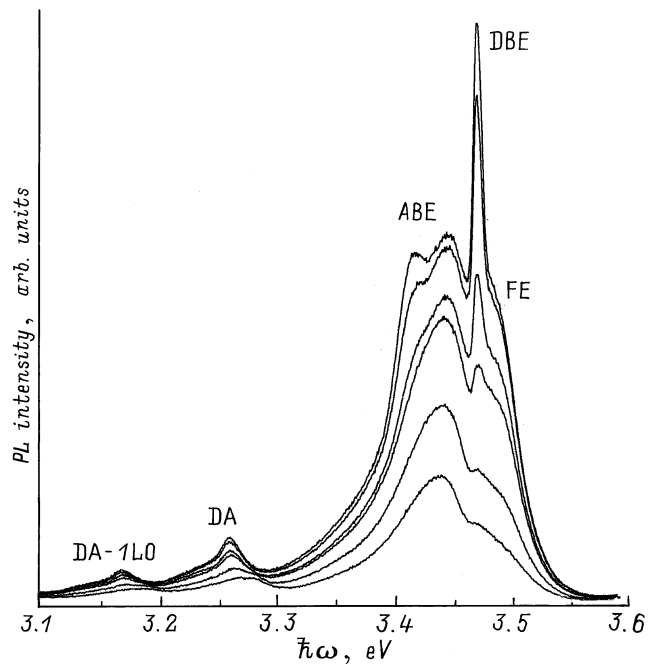
### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

При фотовозбуждении полученные кристаллы GaN интенсивно люминесцировали, причем люминесценция была распределена однородно по площади образцов. В спектрах люминесценции объемных кристаллов GaN, так же как и для случая эпитаксиального слоя GaN, доминировали полосы экситонной люминесценции (рис. 1). В области низких температур доминировала полоса люминесценции экситонов, связанных на нейтральном доноре (DBE), а при высоких температурах — полоса рекомбинации свободных экситонов (FE) [14,15]. Отношение интенсивности "желтой" полосы, обусловленной дефектами, с максимумом при энергии  $\hbar\omega \approx 2.2$  эВ к интенсивности экситонного пика составляло менее 0.01. Важно отметить, что для наилучших образцов GaN значение полуширины (FWHM) экситонных полос близко к соответствующим указанным в литературе значениям для структурно совершенных эпитаксиальных слоев GaN (см., например, [16]), что в свою очередь может свидетельствовать о довольно высоком структурном совершенстве полученных объемных кристаллов. Это также следует из рис. 1, *a, b*, где для двух температур 77 и 300 К сравниваются спектры PL лучшего объемного кристалла GaN и структурно совершенного эпитаксиального слоя GaN, полученные в данной работе. Что касается положения максимума экситонных полос, то, как видно из рис. 1, *a, b*, обнаруживается его сдвиг на величину  $\sim 0.01$  эВ в сторону больших энергий для объемных кристаллов по сравнению с эпитаксиальным слоем GaN (для разных образцов эпитаксиальных слоев GaN на SiC-подложке, отличающихся толщиной и технологическим режимом выращивания, указанный выше сдвиг достигал значений от 0.01 до 0.02 эВ). Подобный сдвиг спектров PL для слоев GaN/SiC по отношению к объемным кристаллам GaN наблюдался ранее в работе [15] и был объяснен остаточными механическими растягивающими напряжениями, возникающими вдоль плоскости эпитаксиального слоя (т.е. вдоль плоскости, перпендикулярной основной кристаллографической оси *c*) в процессе охлаждения образцов после эпитаксиального роста в основном из-за различия в значениях коэффициентов термического расширения GaN и SiC [3]. При этом в отличие от эпитаксиальных слоев, полученных в данной



**Рис. 1.** Спектры фотолюминесценции объемного кристалла GaN (*a*) и тонкого (1.5 мкм) эпитаксиального слоя GaN (*b*) при температуре 77 К (штриховая линия) и 300 К (сплошная линия). Возбуждение излучением азотного лазера.

работе, слои GaN в работе [15] были получены методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений (MOCVD) с буферным слоем, что может объяснить несколько меньшую величину остаточных механических напряжений в них и, следовательно, меньшую обнаруженную в этой работе величину энергетического сдвига в положении экситонных линий в слое по сравнению с объемным материалом ( $\sim 0.008$  эВ). Используя полученное в [17] среднее значение энергетического сдвига экситонных линий при биаксиальных механических напряжениях 1 ГПа в плоскости эпитаксиального слоя GaN ( $\sim 24$  мЭВ/ГПа), можно оценить среднее значение



**Рис. 2.** Спектры низкотемпературной фотолюминесценции образца объемного кристалла GaN при температурах (сверху вниз) 6, 10, 15, 20, 30, 45 К. Возбуждение излучением лампы ДРШ-250.

растягивающих механических напряжений в лучших полученных в данной работе эпитаксиальных слоях — оно составляет  $\sim 0.5$  ГПа.

В низкотемпературных сдвигах люминесценции обнаруживалось присутствие как свободных, так и связанных экситонных состояний. Пример низкотемпературных спектров фотолюминесценции, содержащих наибольшее количество особенностей, для одного из образцов объемного GaN в диапазоне температур  $6 \div 45$  К представлен на рис. 2. При  $T = 6$  К для этого образца кроме пика экситона, связанного на нейтральном доноре (DBE), с энергией максимума  $\hbar\omega = 3.472$  эВ отчетливо наблюдаются еще два пика экситона, связанного предположительно на акцепторе (ABE) с энергиями  $\hbar\omega = 3.449$  и  $3.421$  эВ. С длинноволновой

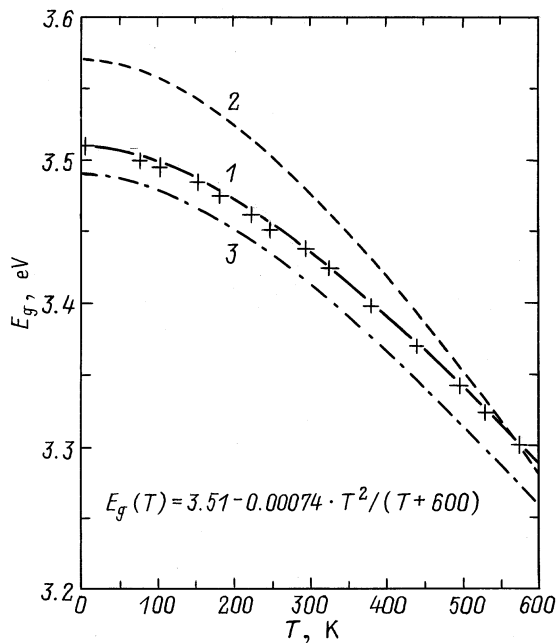
стороны видны два первых пика донорно-акцепторной (DA) рекомбинации — бесфононный пик ( $3.263$  эВ) и его LO-фононное ( $\sim 92$  мэВ) повторение ( $3.171$  эВ). С коротковолновой стороны в области  $3.48 \div 3.49$  эВ видна слабо выраженная ступенька, которая по своему энергетическому положению соответствует свободному экситону A ( $n = 1$ ) [14, 15]. Как видно на рис. 2, с увеличением температуры линия DBE  $3.472$  эВ, как соответствующая наименьшей энергии связи ( $\sim 4$  мэВ), гаснет наиболее быстро. Две линии излучения ABE  $\hbar\omega = 3.449$  и  $3.421$  эВ гаснут заметно медленнее, и при  $T = 45$  К преобладающей для данного образца остается линия излучения  $3.449$  эВ, наиболее интенсивная в рассматриваемом спектре. Пики излучения DA пар при повышении температуры смещаются в коротковолновую сторону, что соответствует распаду пар с наименьшей энергией связи (т.е. наиболее далеких пар). Переход от донорно-акцепторного излучения к излучению через переход зона-акцептор происходит при температуре  $T \simeq 80$  К, поскольку при  $T > 80$  К наблюдаемое излучение уже не описывается DA механизмом. Найденное энергетическое положение экситона, связанного на нейтральном доноре, довольно хорошо совпадает с энергетическим положением DBE, опубликованным в работах [14,15] для объемного GaN без механических напряжений (табл. 1). С другой стороны, DBE появляется на  $\sim 10$  мэВ ( $T = 6$  К) ниже по энергии в спектрах PL для тонких ( $\sim 1$  мкм) эпитаксиальных слоев GaN, выращенных тем же методом на нашей установке и не отделенных от подложки SiC [18]. В свою очередь энергетические положения экситонов, связанных на акцепторе, (рис. 2) также близки к опубликованным в работе [19] для механически ненапряженных объемных кристаллов GaN. Все эти результаты, на наш взгляд, могут свидетельствовать об отсутствии или, по крайней мере, слабости механических напряжений в наших образцах после отделения их от подложки. В то же время соотношение интенсивностей линий связанных экситонов несколько другое, чем в работе [19]: для образца на рис. 2 линии ABE довольно интенсивны и уширены. Возможным объяснением этого может быть

**Таблица 1.** Параметры низкотемпературной экситонной люминесценции эпитаксиальных слоев и объемных монокристаллов GaN

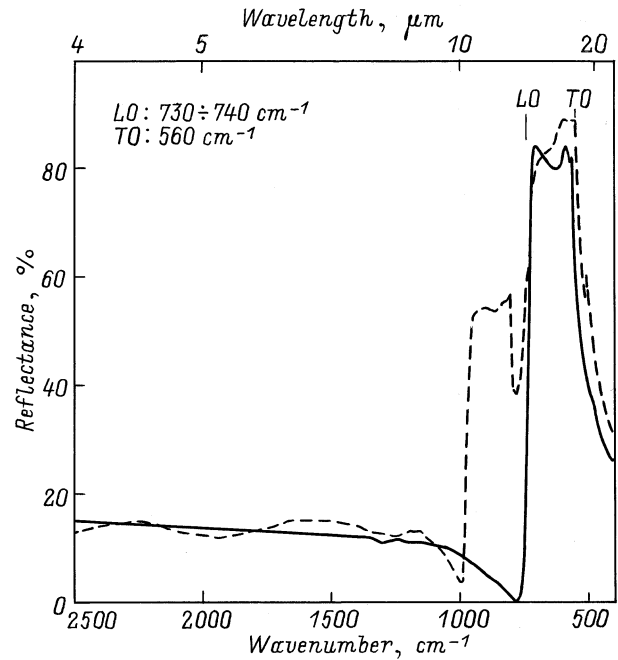
Толщина, мкм	Подложка	$T_g, ^\circ\text{C}$	Метод	FE $\hbar\omega, \text{эВ} (T, \text{К})$	DBE $\hbar\omega, \text{эВ} (T, \text{К})$	ABE $\hbar\omega, \text{эВ} (T, \text{К})$	Механические напряжения	Литература
$100 \div 200$	Нет	$\sim 1000$	HVPE	$3.48 \div 3.49$ (6)	$3.472$ (6)	$3.449$ (6) $3.421$ (6)	Нет	Данная работа
$> 500$	Нет	$\sim 1000$	HVPE	$3.479 \div 3.480$ (2)	$3.473 \div 3.474$ (2)		Нет	[14,15,19]
2	6H-SiC	$\sim 1000$	HVPE	$3.472$ (6)	$3.464$ (6)		Растянут вдоль слоя	[18]
$< 10$	6H-SiC	$\sim 1000$	MOCVD	$3.472$ (2)	$3.466$ (2)		Растянут вдоль слоя	[14,15]

стехиометрическая неоднородность образца, а также локальные электрические поля, вызванные флуктуацией заряженных примесей, приводящих к штарковским сдвигам. Заметим, что для более структурно совершенных образцов GaN неоднородное уширение и АВЕ-линии были выражены значительно слабее, что приводит к сужению экситонного спектра (например, величина FWHM для объемного образца GaN на рис. 1, а даже в области высоких температур существенно меньше — 0.033 эВ при 77 К и 0.068 эВ при 300 К, чем для образца на рис. 2 — 0.086 эВ при 6 К). Температурное уширение экситонного спектра для наиболее качественных из полученных образцов объемного GaN удовлетворительно описывалось линейным законом с наклоном  $1.8 \cdot 10^{-4}$  эВ/К в диапазоне температур  $77 \div 600$  К.

При повышении температуры до 300 К в спектрах люминесценции наблюдается дальнейшее температурное тушение всех полос, причем полосы связанных состояний экситона затухают быстрее полосы свободных экситонов FE, из-за значительно большей энергии связи в последнем случае ( $\sim 30$  мэВ для основного состояния А-экситона [14,20,21]). При более высоких температурах ( $T = 500 \div 600$  К) процесс температурного тушения экситонной полосы люминесценции идет значительно быстрее, чем следует ожидать, исходя из величины указанной энергии связи свободных А-экситонов, поэтому



**Рис. 3.** Температурная зависимость ширины оптической запрещенной зоны  $E_g(T)$  для объемных кристаллов GaN, полученных HVPE-методом (1). Для сравнения приведены зависимость энергетического положения края оптического поглощения для полученных при высоком давлении объемных кристаллов GaN [23] (2) и зависимость  $E_g(T)$ , полученная из данных работы [22] по экситонной люминесценции для тонких ( $\sim 1$  мкм) эпитаксиальных слоев GaN, выращенных MOCVD-методом на 6H-SiC-подложке (3).



**Рис. 4.** Спектры ИК отражения для объемного кристалла GaN (сплошная линия) и эпитаксиального слоя GaN толщиной 3.3 мкм на SiC-подложке (штриховая линия).  $T = 300$  К.

мы предполагаем, что доминирующую роль здесь играют процессы безызлучательной рекомбинации.

Температурная зависимость ширины запрещенной зоны  $E_g$ , полученная из анализа положения экситонной FE-полосы люминесценции объемных кристаллов GaN и эпитаксиальных слоев GaN [22], представлена на рис. 3. Там же приведены данные работы [23] по температурной зависимости ширины запрещенной зоны, рассчитанной из спектров оптического поглощения для полученных при высоком давлении объемных кристаллов GaN (рис. 3, кривая 2). Используя для аппроксимации показанных на рис. 3 экспериментальных данных известное эмпирическое выражение для температурной зависимости ширины запрещенной зоны полупроводников [24]

$$E_g = E_g(0) - \gamma T^2 (T + \beta)^{-1}, \quad (1)$$

где  $E_g(0)$  — ширина запрещенной зоны при 0 К,  $\beta$  и  $\gamma$  — эмпирические константы (причем, параметр  $\beta$  обычно связывается с температурой Дебая), мы получили следующие значения для коэффициентов в выражении (1), при которых достигается наилучшее согласие с экспериментальными данными (рис. 3, кривая 1):  $E_g(0) = 3.51$  эВ,  $\gamma = 7.4 \cdot 10^{-4}$  эВ/К,  $\beta = 600$  К. Как видно из рис. 3, с точностью до эффекта остаточных механических напряжений наблюдается хорошее соответствие между исследованными объемными кристаллами и эпитаксиальными слоями GaN. С другой стороны, в объемных кристаллах GaN, выращенных в работе [23] при высоком давлении (рис. 3, кривая 2), наблюдаются заметно большие значения ширины запрещенной зоны

**Таблица 2.** Нелинейные коэффициенты температурной зависимости  $E_g(T)$ , полученные для объемных кристаллов и эпитаксиальных слоев нитрида галлия

Тип образца	Экспериментальный метод	$\gamma$ , $10^{-4}$ эВ/К	$\beta$ , К	Литература
Слой GaN/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Люминесценция	7.2	600	[30]
Слой GaN/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Оптическое поглощение	9.39	772	[23]
Слой GaN/SiC	Люминесценция	7.7	600	[22]
Объемный кристалл GaN	Оптическое поглощение	10.8	745	[23]
Объемный кристалл GaN	Люминесценция	7.4	600	Данная работа

по сравнению с нашими образцами GaN, что, наиболее вероятно, обусловлено эффектом Бурштейна–Мосса [25] из-за высокой концентрации свободных электронов в этих кристаллах (порядка  $10^{20}$  см<sup>-3</sup> [23]). В то же время в исследуемых нами образцах GaN концентрация свободных электронов относительно невелика. Действительно, она по крайней мере не превышает предела Мотта [26] (что подтверждается фактом наблюдения экситонной полосы люминесценции), оценка которого для GaN составляет  $n_M = (0.26/a_B)^3 = 7 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup> ( $a_B = 2.9$  нм — боровский радиус экситона). Указанные выше значения нелинейных коэффициентов температурной зависимости  $E_g$  удовлетворительно согласуются с ранее полученными для эпитаксиальных слоев GaN [22] (табл. 2). Разница в значениях нелинейных коэффициентов  $\beta$  и  $\gamma$  для объемных кристаллов GaN, полученных при высоком давлении (табл. 2), может быть качественно объяснена [23] температурной зависимостью эффекта Бурштейна–Мосса.

Наиболее структурно совершенные из полученных кристаллов GaN визуально были бесцветными и в видимой области обладали относительно высокой оптической прозрачностью (около 60% при толщине 100 мкм). Значение ширины запрещенной зоны, полученные из измерений края оптического поглощения при  $T = 300$  К (в предположении классической параболической зоны без учета экситонных эффектов), лежало в пределах  $3.31 \div 3.32$  эВ для различных образцов GaN, что примерно на 0.13 эВ ниже по энергии по сравнению с ожидаемым значением из результатов фотолюминесценции (как следует из данных на рис. 1, а, значение запрещенной зоны при  $T = 300$  К должно составить  $E_g(300 \text{ К}) = 3.436$  эВ).

В спектрах ИК отражения решеточный резонанс в области  $13.7 \div 18.9$  мкм, границы которого соответствуют энергиям поперечного ( $TO$ ) и продольного ( $LO$ ) оптических фононов [3], проявляется достаточно интенсивно, что также свидетельствует об относительно высоком структурном качестве полученных кристаллов (рис. 4). На рис. 4 для сравнения приведен спектр отражения для структурно совершенного эпитаксиального слоя GaN на SiC-подложке (штриховая линия). Отметим хорошее соответствие двух спектров на рис. 4 в области решеточного резонанса GaN, а также появление в спектре для эпитаксиального слоя дополнительного ре-

шеточного резонанса в области  $10.3 \div 12.8$  мкм, соответствующего подложке из карбида кремния [27]. Оценка значений частот  $TO$ - и  $LO$ -фононов ( $560$  и  $730 \div 740$  см<sup>-1</sup> соответственно) из спектров ИК отражения для исследованных объемных кристаллов GaN дала хорошее соответствие с результатами, полученными ранее методом рамановской спектроскопии [6], а для  $LO$ -фонона, кроме того — с данными фотолюминесценции (см. текст выше и рис. 2). Положение минимума отражения вблизи решеточного резонанса, чувствительное к концентрации свободных носителей заряда [28], соответствует относительно невысокой концентрации свободных электронов (менее  $10^{18}$  см<sup>-3</sup> [29]), что согласуется с данными люминесценции).

Таким образом, исследованы некоторые особенности оптических свойств объемных кристаллов GaN, полученных газофазным методом в хлоридной системе. Установлено, что кристаллы обладают яркой экситонной люминесценцией, а ее спектр подобен наблюдаемому в структурносовершенных тонких эпитаксиальных слоях GaN. Отличия в основном касаются точного энергетического положения экситонных полос, которые в случае объемных кристаллов соответствуют механически ненапряженному состоянию нитрида галлия. Показано, что температурная зависимость запрещенной зоны для таких кристаллов GaN в температурном интервале  $6 \div 600$  К может быть описана выражением  $E_g(T) = 3.51 - 7.4 \cdot 10^{-4} T^2 (T + 600)^{-1}$ , эВ. С помощью методов фотолюминесценции и ИК отражения установлено, что в отличие от выращенных при высоком давлении объемных кристаллов GaN полученные объемные кристаллы далеки от вырождения, концентрация свободных электронов в них составляет не более  $10^{18}$  см<sup>-3</sup>. Обнаружен сдвиг (около 0.1 эВ в сторону меньших энергий) в ширине запрещенной зоны, определенной по краю оптического поглощения для исследованных объемных кристаллов, по отношению к значению, полученному из фотолюминесцентных измерений.

Работа частично финансировалась РФФИ (проект 97-02-18057), INTAS (проекты 96-2131 и 96-1031) и университетом штата Аризона, США.

Авторы признательны Н.В. Середовой за техническую помощь при выполнении исследований.

## Список литературы

- [1] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh. Appl. Phys. Lett., **64**, 13 (1994).
- [2] S. Nakamura, M. Senoh, S. Naganama, N. Iwasa, T. Yamaba, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto. Japan. J. Appl. Phys., **35**(1B), L74 (1996).
- [3] S. Strite, H. Morkoç. J. Vac. Sci. Technol. B, **10**(4), 1237 (1992).
- [4] S. Porowski. J. Cryst. Growth, **166**, 583 (1996).
- [5] T. Detchprohm, K. Hiramatsu, A. Amano, I. Akasaki. Appl. Phys. Lett., **61**, 2688 (1992).
- [6] Yu.V. Melnik, K.V. Vassilevski, I.P. Nikitina, A.I. Babanin, V.Yu. Davydov, V.A. Dmitriev. MRS Internet J.: Nitride Semicond. Res., **2**, 39 (1997).
- [7] V.V. Belkov, V.M. Botnaryuk, L.M. Fedorov, I.I. Diakonu, V.V. Krivolapchuyk, M.P. Scheglov, Yu.V. Zhilyaev. Inst. Phys. Conf. Ser., **155**, 191 (1997).
- [8] E.N. Mokhov, Y.A. Vodakov. Inst. Phys. Conf. Ser., **155**, 177 (1997).
- [9] R.J. Molnar, P. Maki, R. Aggarwal, Z.L. Liao, E.R. Brown, I. Melngailis, W. Gotz, L.T. Romano, N.M. Johnson. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **423**, 221 (1996).
- [10] В.А. Иванцов, В.А. Суховеев, В.И. Николаев, И.П. Никитина, В.А. Дмитриев. ФТТ, **39**, 858 (1997).
- [11] Yu.V. Melnik, I.P. Nikitina, A.S. Zubrilov, A.A. Sitnikova, Yu.G. Musikhin, V.A. Dmitriev. Inst. Phys. Conf. Ser., **142**, 863 (1996).
- [12] V.E. Sizov, K.V. Vassilevski. NATO ASI, ser. 3. High Technology, *Wide Bandgap Electronic Materials*, ed. by M.A. Prelas et al. (Kluwer Academic Publishers, 1995) 1, p. 427.
- [13] Yu.V. Melnik, I.P. Nikitina, A.E. Nikolaev, D.V. Tsvetkov, A.A. Sitnikova, V.A. Dmitriev. Abstracts 1st Europ. Conf. on Silicon Carbide and Related Mater. (Heraklion, Greece, 1996) p. 79.
- [14] B. Monemar, J.P. Bergman, I.A. Buyanova, W. Li, H. Amano, I. Akasaki. MRS Internet J.: Nitride Semicond. Res., **1**, 2 (1996).
- [15] I.A. Buyanova, J.P. Bergman, B. Monemar. Appl. Phys. Lett., **69**(9), 1 (1996).
- [16] А.С. Зубрилов, Ю.В. Мельник, Д.В. Цветков, В.Е. Бугров, А.Е. Николаев, С.И. Степанов, В.А. Дмитриев. ФТП, **31**(5), 616 (1997).
- [17] W. Rieger, T. Metzger, H. Angerer, R. Dimitrov, O. Ambacher, M. Stutzmann. Appl. Phys. Lett., **68**, 970 (1996).
- [18] Д.К. Нельсон, Ю.В. Мельник, А.В. Селькин, М.А. Якобсон, В.А. Дмитриев, К.Ж. Ирвин, К.Х. Картер мл. ФТТ, **38**(3), 822 (1996).
- [19] B. Monemar, J.P. Bergman, H. Amano, I. Akasaki, T. Detchprohm, K. Hiramatsu, N. Sawaki. *Int. Symp. on Blue Laser and Light Emitting Diodes* (Chiba Univ., Japan, 1996).
- [20] S. Chichibu, T. Azurata, T. Sota, S. Nakamura. J. Appl. Phys., **79**(5), 2784 (1996).
- [21] M.A. Jacobson, V.D. Kagan, E.V. Kalinina, D.K. Nelson, A.V. Selkin, V.A. Dmitriev, K.G. Irvine, J.A. Edmond, C.H. Carter, Jr. *Proc. 23rd Int. Conf. Phys. Semicond.* (Berlin, Germany, 1996) p. 569.
- [22] A.S. Zubrilov, V.I. Nikolaev, D.V. Tsvetkov, V.A. Dmitriev, K.G. Irvine, J.A. Edmond, C.H. Carter, Jr. Appl. Phys. Lett., **67**, 521 (1995).
- [23] H. Teisseyere, P. Perlin, T. Suski, I. Grzegory, S. Porowski, J. Jun, A. Pietraszko, T.D. Moustakas. J. Appl. Phys., **76**, 2429 (1994).
- [24] Y.P. Varshni. Physica, **34**, 149 (1967).
- [25] E. Burstein. Phys. Rev., **93**, 632 (1954).
- [26] P.P. Edwards, M.J. Sienko. Phys. Rev. B, **17**, 2575 (1978).
- [27] M.F. MacMillan, R.P. Devaty, W.J. Choyke. Appl. Phys. Lett., **62**, 750 (1993).
- [28] A.S. Barker, M. Ilegems. Phys. Rev. B, **7**, 743 (1973).
- [29] C. Wetzel, D. Voim, B.K. Meyer, K. Pessel, S. Nilsson, E.N. Mokhov, P.G. Baranov. Appl. Phys. Lett., **65**(8), 1033 (1994).
- [30] M. Ilegems, R. Dingle, R.A. Cogan. J. Appl. Phys., **43**, 3797 (1972).

Редактор Л.В. Шаронова

### Optical properties of gallium nitride bulk crystals grown by vapor phase epitaxy in a chloride system

A.S. Zubrilov, Yu.V. Melnik, A.E. Nikolaev, M.A. Jakobson, D.K. Nelson, V.A. Dmitriev

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

**Abstract** Optical properties of gallium nitride bulk crystals grown by HVPE method have been studied. Obtained GaN crystals exhibit luminescent bands that are attributed to excitons. As a result of analyzing the photon energy for these bands, a conclusion was drawn that obtained GaN bulk crystals are free from internal mechanical stresses. The temperature dependence of the band gap energy for GaN, as is shown by photoluminescence analysis, fits well the equation:  $E_g(T) = 3.51 - 7.4 \cdot 10^{-4} T^2 (T+600)^{-1}$ , eV. The estimated value of free electron concentration in as-grown crystals is less than  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . A comparison of optical characteristics of GaN bulk crystals studied with those described in the literature, including GaN epitaxial layers grown by different methods, is made.