

Краевая ультрафиолетовая люминесценция активированных в плазме азота пленок GaN:Zn

© А.Н. Георгобиани, А.Н. Грузинцев*[¶], У.А. Аминов, М.О. Воробьев, И.И. Ходос*

Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,
117333 Москва, Россия

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

(Получена 26 июня 2000 г. Принята к печати 30 июня 2000 г.)

Проведены исследования влияния отжига в плазме азота легированных цинком пленок нитрида галлия на спектры их фотолюминесценции, фотопроводимости, тип проводимости и морфологию поверхности. Обнаружено появление интенсивного ультрафиолетового краевого свечения с максимумом на длине волны 376 нм после высокотемпературного отжига в плазме азота. Наблюдалось значительное уменьшение голубой донорно-акцепторной и экситонной фотолюминесценции отожженных образцов GaN:Zn.

Введение

Получение качественных пленок нитрида галлия *n*- и *p*-типа проводимости позволило создать эффективные светодиоды и полупроводниковые лазеры для голубой области спектра [1–3]. Следует отметить, что в данном случае основным каналом излучательной рекомбинации являются собственные точечные дефекты нитрида галлия, формирующие глубокие энергетические уровни в запрещенной зоне материала [4,5]. Повышение стехиометрии и кристаллического качества пленок GaN позволит не только сдвинуть максимум свечения в область ультрафиолетовой экситонной люминесценции нитрида галлия, но и существенно увеличить эффективность электролюминесцентных структур. Наши предыдущие исследования [6] показали донорно-акцепторную природу голубого свечения с максимумом при энергии $\hbar\omega = 2.8$ эВ, где донором является вакансия азота в одном из своих зарядовых состояний. Следовательно, для улучшения стехиометрии нитрида галлия требуется отжиг в азотной атмосфере. Можно отметить, что кратковременный высокотемпературный отжиг в атмосфере азота не приводит к желаемому результату из-за разрушения поверхности пленки и испарению азота из нитрида галлия [7,8]. Требуется увеличение эффективного давления атомарного азота над пленкой GaN при одновременном снижении температуры отжига для уменьшения испарения азота. Это возможно при отжиге пленок в плазме азота, где доля атомарного азота существенно выше.

Отжиг такого рода позволил бы не только уменьшить число собственных донорных дефектов, дающих голубое свечение, но и повлиять на проводимость пленки. Дело в том, что легирование нитрида галлия в процессе роста акцепторными примесями (Mg или Zn) из-за эффекта компенсации приводит к формированию высокоомного материала. Лишь использование облучения электрон-

ным пучком после роста пленок GaN:Mg позволило авторам [5] получить низкоомный *p*-тип проводимости. Они обнаружили, что отжиг изначально изолирующих пленок GaN:Mg при 700°C в атмосфере азота также ведет к образованию дырочной проводимости. Авторы объясняют данный эффект развалом образующихся при росте пленки (метод MOCVD) электрически неактивных комплексов магний–водород с образованием изолированных акцепторных центров магния, дающих эффективную дырочную проводимость, необходимую для создания полупроводниковых структур.

Интересно проследить влияние процесса активации акцепторной примеси на люминесцентные свойства пленок. Из-за меньшей подвижности дырок излучательная рекомбинация носителей в светодиодной структуре происходит именно в *p*-области. В связи с этим именно свечение легированной акцепторами пленки определяет спектральные характеристики приборов. Так, авторы [9] наблюдали увеличение интенсивности синей полосы излучения пленок GaN:Mg после кратковременного высокотемпературного отжига. В другой работе [7] аналогичный отжиг в атмосфере азота нелегированных пленок приводил к падению интенсивности примесной люминесценции и росту экситонной. Это, по мнению авторов, свидетельствовало об улучшении кристалличности и морфологии пленок в процессе отжига при одновременном изменении их стехиометрии. В работе [8] отжиг в тех же условиях, напротив, ухудшал морфологию пленок и проводил к возрастанию интенсивности всех полос свечения.

В данной работе нас интересовало влияние отжига при разных температурах в плазме азота на активацию *p*-типа проводимости и спектры свечения (а также фотопроводимости) легированных пленок GaN:Zn. Использование плазмы азота дает возможность максимально изменять стехиометрию пленки в сторону избытка азота и улучшать ее кристаллическую структуру при сравнительно небольших температурах отжига.

[¶] E-mail: gran@ipmt-hpm.ac.ru

Методика эксперимента

В нашей работе исследовались пленки GaN:Zn *n*-типа проводимости с концентрацией электронов $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, удельным сопротивлением $10^6 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ и толщиной 1 мкм. Холловские измерения показали на неотожженных пленках подвижность носителей $100\text{--}150 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. Данные пленки были выращены методом молекулярно-лучевой эпитаксии на сапфировых подложках ориентации (0001). Отжиг пленок в течение 2 ч при температурах в интервале $T_a = 300\text{--}700^\circ\text{C}$ в плазме азота осуществлялся в установке радикал-лучевой эпитаксии, подобно описанной в работе [10]. Полученная здесь за счет высокочастотного поля плазма азота проходила через сильное постоянное магнитное поле для удаления ионной компоненты плазмы. Таким образом, отжиг производился в атмосфере нейтральных атомов (радикалов) азота.

Для возбуждения фотолюминесценции (ФЛ) использовался импульсный азотный лазер ИЛГИ-503 с длиной волны излучения 337.1 нм и длительностью импульса 10 нс. Спектры анализировались с помощью двойного монохроматора МДР-6, управляемого компьютером, что давало при используемых щелях спектральное разрешение не хуже 1 мЭВ. При измерениях фотопроводимости (ФП) на пленку наносились планарные контакты из золота. Омичность контактов проверялась по измерениям прямой и обратной ветвей вольт-амперной характеристики. ФП возбуждалась светом галогеновой лампы мощностью 100 Вт, модулированным абтюратором и пропущенным через светосильный монохроматор МДР-12. Образцы находились в оптическом криостате при температуре жидкого азота.

При исследованиях влияния отжигов на кристалличность и морфологию поверхности пленок GaN:Zn использовался электронный просвечивающий микроскоп Джеол-2000.

Результаты эксперимента

На рис. 1 показано влияние отжига в плазме азота на спектры фотолюминесценции пленок. Видно, что при малых температурах отжига (рис. 1, *a*) не происходит существенных изменений формы спектра свечения. Преобладающим остается синее излучение с максимумом при энергии $\hbar\omega = 2.88 \text{ эВ}$ и экситонное свечение с максимумом при $\hbar\omega = 3.48 \text{ эВ}$. Можно лишь отметить незначительный рост интенсивности синей полосы и уменьшение ее полуширины вплоть до температуры отжига $T_a = 600^\circ\text{C}$. Дальнейшее повышение температуры отжига пленок вызывает резкое падение как синего, так и экситонного свечения нитрида галлия. При этом появляется новая ультрафиолетовая полоса люминесценции с максимумом $\hbar\omega = 3.27 \text{ эВ}$ (рис. 1, *b*, кривая 5). Кроме того, спектр ФЛ отожженных при 700°C пленок содержит плечо в области экситонного свечения с максимумом $\hbar\omega = 3.45 \text{ эВ}$.

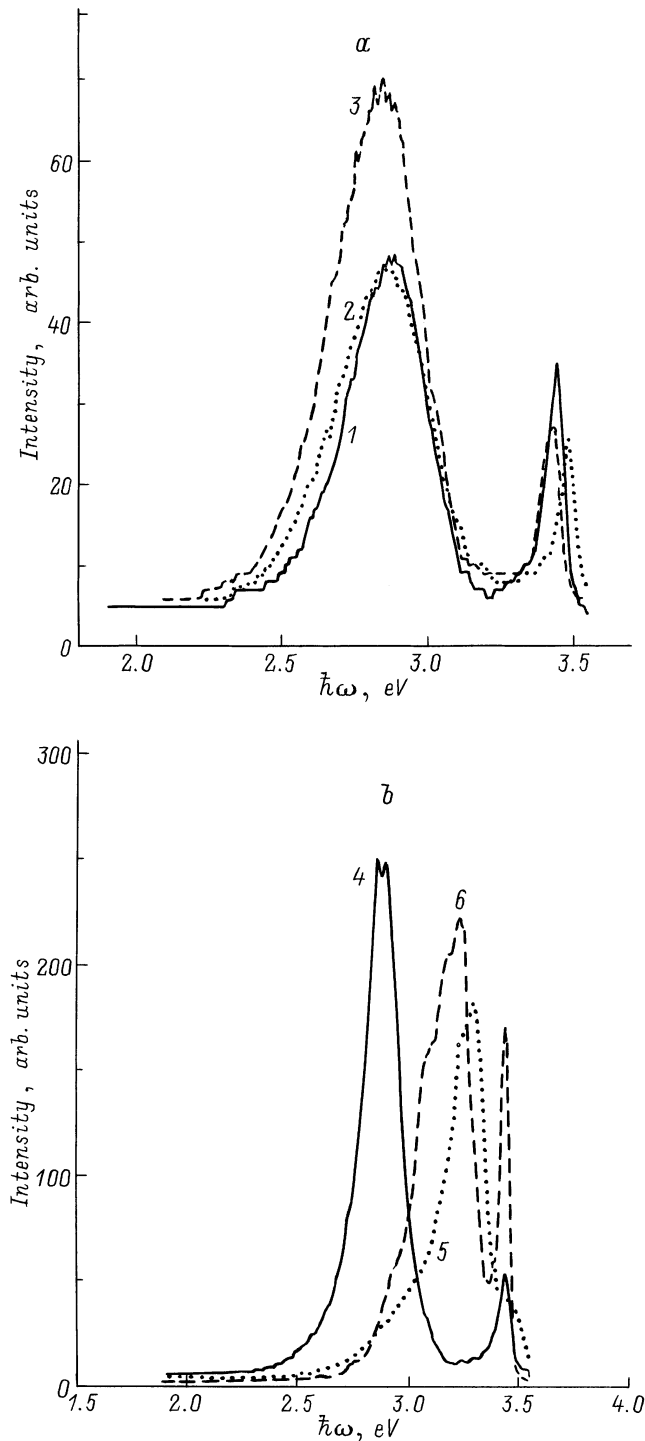


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции пленок GaN:Zn и GaN:Mg. *a* — исходные пленки GaN:Zn (1) и отожженные в плазме азота при температурах 400 (2) и 500°C (3). *b* — пленки GaN:Zn, отожженные в плазме азота при температурах 600 (4), 700°C (5) и пленка GaN:Mg (6). Температура измерения $T = 80 \text{ К}$.

Наши исследования показывают существенное влияние плазмы азота не только на люминесцентные, но и на фотоэлектрические свойства пленок. В таблице

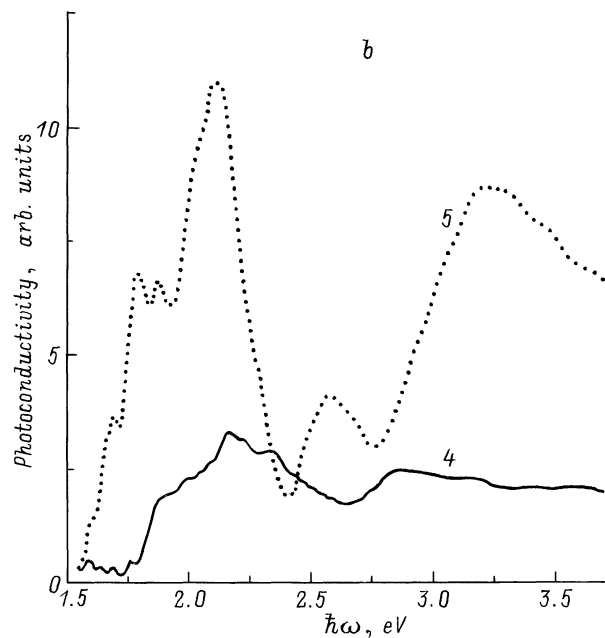
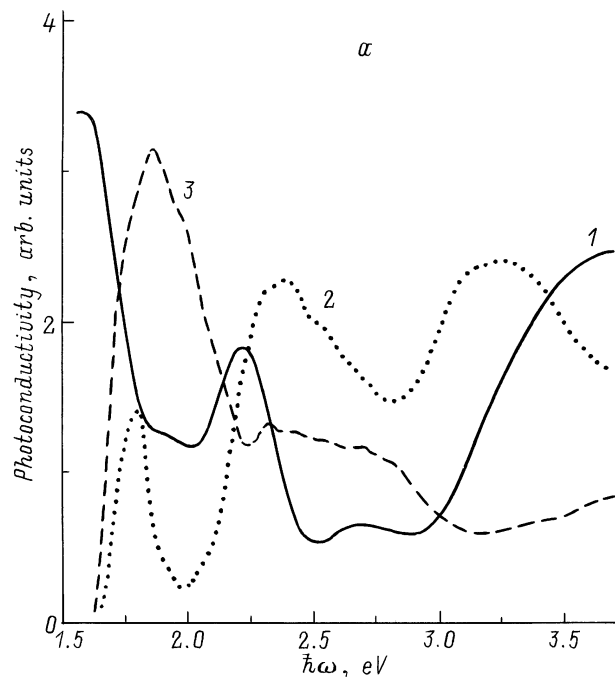


Рис. 2. Спектры фотопроводимости пленок GaN:Zn. *a* — исходные пленки (1) и отожженные в плазме азота при температурах 400 (2) и 500°C (3). *b* — пленки GaN:Zn, отожженные в плазме азота при температурах 600 (4) и 700°C (5). Температура измерения $T = 300$ К.

приведены результаты измерения удельного сопротивления (ρ) пленок после отжига. Наблюдается увеличение удельного сопротивления с ростом температуры отжига. При этом все пленки по данным измерения термоэдс сохраняли электронный тип проводимости. Следовательно, в процессе отжига происходит активация акцепторных

центров. Однако в данном случае идет не традиционный разрыв связей между цинком и водородом [5], неизбежно присутствующим в материале при осаждении пленок с использованием металлоорганических соединений. В наших пленках, полученных методом молекулярно-лучевой эпитаксии, не было избыточного водорода. Исследования примесной фотопроводимости говорят об изменении состава собственных и примесных дефектов нитрида галлия. Даже низкотемпературные отжиги (рис. 2, *a*) существенным образом изменяют кривые ФП. Отметим появление интенсивного пика примесной фотопроводимости с максимумом при $\hbar\omega = 2.0$ эВ в результате отжига при 400°C. Самый высокотемпературный отжиг (700°C) дает, кроме того, увеличение фоточувствительности пленок в ультрафиолетовой области при $\hbar\omega = 3.26$ эВ почти на порядок величины (рис. 2, *b*, кривая 5).

Полученные спектральные зависимости фотолюминесценции и фотопроводимости свидетельствуют об изменении состава точечных дефектов в пленках в процессе

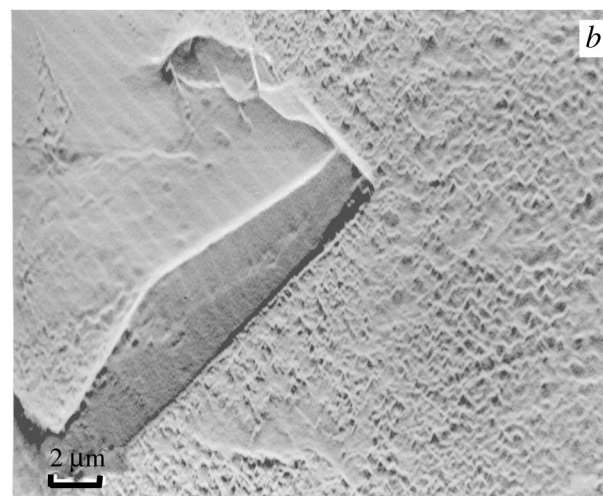
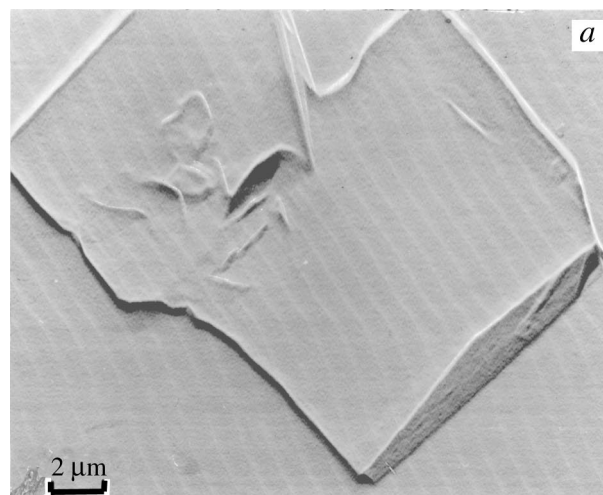


Рис. 3. Изображение поверхности неотожженных (*a*) и отожженных (*b*) при 700°C в плазме пленок GaN:Zn, полученное в режиме регистрации вторичных электронов.

Зависимость удельного сопротивления пленок GaN:Zn от температуры отжига в плазме азота

№ образца	1	2	3	4	5	6
$T_a, ^\circ\text{C}$	(исходный)	300	400	500	600	700
$\rho, \text{Ом} \cdot \text{см}$	10^6	$1.3 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^6$	$2.3 \cdot 10^6$	$4.3 \cdot 10^6$	$17.8 \cdot 10^6$

их отжига в плазме азота. Однако в процессе отжига может изменяться и морфология поверхности пленок. Для проверки этого явления мы наблюдали картину поверхности пленок в электронном сканирующем микроскопе (рис. 3) до и после отжига. Видно, что до отжига пленки GaN:Zn имели гладкую поверхность с выступающими гладкими зернами размером 10–20 мкм. Шероховатость поверхности была ~ 1 нм. После высокотемпературного отжига в плазме азота при 700°C поверхность пленки начинает портиться за счет реиспарения материала (рис. 3, *b*). Из рис. 3, *b* хорошо видны латеральные размеры образующихся островков нитрида галлия — от 100 до 500 нм. Режим модуляции и сканирование поверхности под различными углами позволяют найти шероховатость отожженных пленок, она составляет 5–10 нм. Таким образом, отжиг при большой температуре приводит к образованию на поверхности пленки мелкозернистой островковой структуры. Однако из-за относительно невысокой температуры (700°C) увеличение шероховатости существенно ниже, чем в случае кратковременного высокотемпературного отжига [8]. В нашем случае поверхность пленки остается оптически гладкой и не приводит к увеличению внешнего выхода люминесценции, что особенно важно при создании волноводных резонаторных структур полупроводниковых лазеров.

Обсуждение результатов

Полученные результаты свидетельствуют, что отжиг в плазме азота пленок GaN:Zn оказывает более сильное влияние на состав точечных дефектов, чем отжиг в вакууме или в парах азота. Ранее [11] в пленках GaN:Zn наблюдали лишь синюю люминесценцию с максимумом $\hbar\omega = 2.88$ эВ, интенсивность которой увеличивалась после кратковременного высокотемпературного отжига. Свечение обусловлено рекомбинацией носителей внутри донорно-акцепторной пары, донором в которой является вакансия азота. Что касается акцептора в этой паре, то им может служить как примесь цинка, так и собственный дефект. Именно благодаря многообразию типов акцепторов и различным расстояниям между донором и акцепторами в паре голубое свечение нитрида галлия имеет вид неоднородно уширенной полосы [5]. Ширина данной линии и положение максимума, как правило, зависит от условий роста пленок, а в наших исследованиях (рис. 1) — от температуры отжига, так как от этого зависит состав точечных дефектов полупроводника.

При росте температуры отжига происходит развал донорно-акцепторных пар (ДАП) с участием вакансий азота и увеличение их коэффициента диффузии. Учитывая, что плазма азота дает максимальное из всех возможных парциальное давление азота на поверхности пленки, можно предположить, что вакансии азота при выходе на поверхность замещаются атомами азота. Практически только при отжиге в этих условиях стехиометрия нитрида галлия может смещаться в сторону избытка азота. Число вакансий азота начинает уменьшаться, вместе с этим уменьшается число донорно-акцепторных пар и интенсивность голубого свечения $\hbar\omega = 2.88$ эВ. Вместе с тем появляется новое ультрафиолетовое свечение с максимумом $\hbar\omega = 3.27$ эВ (рис. 1, *b*, кривая 5). В формировании соответствующих центров свечения, очевидно, может участвовать освобожденная после развала комплексов цинк-водород и ДАП цинк-(вакансия азота) (центры синего свечения) примесь цинка.

Изолированный дефект — (цинк на месте галлия) дает акцепторный уровень, расположенный вблизи валентной зоны. Поэтому ультрафиолетовая краевая полоса люминесценции с максимумом $\hbar\omega = 3.27$ эВ может быть обусловлена переходами электронов из зоны проводимости на акцепторный уровень цинка. По аналогии с широкозонным соединением CdS, имеющим также гексагональную кристаллическую решетку, околозонная краевая люминесценция может быть обусловлена не только изолированными акцепторами, но и их комплексами с собственными дефектами, когда последние расположены в соседних узлах кристалла [12]. Учитывая, что уровень определяет положение максимума свечения, и для того чтобы доказать участие именно примеси цинка в ультрафиолетовом свечении пленок CaN:Zn, мы проделали аналогичный отжиг в плазме азота пленок нитрида галлия, легированного другой акцепторной примесью — GaN:Mg. Из рис. 1, *b* (кривая 6) хорошо видно, что в последнем случае в спектре люминесценции также преобладает ультрафиолетовое краевое свечение. Однако в этом случае максимум ультрафиолетовой полосы имеет другое положение — 3.24 эВ, а ее полуширина существенно больше.

Следовательно, положение полосы краевого ультрафиолетового свечения зависит от типа внедренной примеси, т.е. акцепторный уровень непосредственно участвует в рекомбинации электронов. Здесь можно отметить, что ранее авторы [9] связали ультрафиолетовый пик 3.285 эВ ($T = 5$ К) краевой люминесценции сильно легированных пленок GaN:Mg ($6 \cdot 10^{19} \text{см}^{-3}$) с излучательным

переходом электронов из зоны проводимости на уровень изолированного магния. В нашем случае механизм рекомбинации — аналогичный, только акцепторный уровень дает примесь цинка. Создается интересная ситуация при легировании пленок нитрида галлия акцепторами второй группы. Увеличение дозы легирования или активирующий отжиг в избытке (плазме) азота гасит синее свечение 2.88 эВ и дает ультрафиолетовую краевую люминесценцию. Следовательно, оптимальные излучающие светодиодные структуры на основе нитрида галлия должны давать не голубое, а ультрафиолетовое свечение с максимумом в области $\hbar\omega \approx 3.27$ эВ. Это излучение не является рекомбинацией связанных экситонов из-за времени жизни последних в сильно легированном материале *p*-типа проводимости. Так, в нашем случае (рис. 1, *b*, кривая 5) интенсивность линии связанного экситона $\hbar\omega = 3.49$ эВ резко падает при возрастании краевого свечения.

Увеличение числа уровней изолированных акцепторов цинка в запрещенной зоне нитрида галлия после высокотемпературного отжига в плазме азота приводит к преобладанию в спектрах фотопроводимости (рис. 2) ультрафиолетовой полосы с максимумом 3.26 эВ. Она может быть обусловлена переходами электронов в зону проводимости с акцепторных центров. При этом фоточувствительность материала в примесной области возрастает почти на порядок величины по сравнению с неотожженными пленками. До сих пор известно использование нитрида галлия в детекторах ультрафиолетового излучения с длиной волны менее 350 нм. Однако наши исследования показали, что полуизолирующие и изолирующие пленки GaN:Zn обладают полосами фотопроводимости и в видимом диапазоне спектра. Положения максимумов полос соответствуют энергетическому расстоянию соответствующих уровней собственных и примесных дефектов от дна зоны проводимости. Управляя в процессе отжига стехиометрией материала, можно регулировать его фоточувствительность в примесной спектральной области.

Заключение

Таким образом, мы показали, что отжиг в плазме азота пленок GaN:Zn приводит не только к активации акцептора за счет развала комплексов цинк–водород, образующихся в материале в процессе роста, но и к смещению стехиометрии нитрида галлия в сторону избытка азота. При этом происходит уменьшение количества донорно-акцепторных пар с участием вакансии азота в качестве донора, обуславливающих синюю полосу свечения GaN:Zn с максимумом 2.88 эВ. Превалирующей становится рекомбинация электронов прямо из зоны проводимости на уровни акцепторов Zn_{Ga}, обуславливающая ультрафиолетовую краевую полосу люминесценции с максимумом $\hbar\omega = 3.27$ эВ. Именно краевое свечение определяет минимальную длину волны свечения диод-

ных структур на основе сильно легированного акцепторами нитрида галлия.

Показано, что за счет активации акцепторов после отжига в плазме азота пленки становятся более изолирующими и имеют *n*-тип проводимости (таблица). При этом возрастает их фоточувствительность в примесной области спектра. Впервые показана фоточувствительность нитрида галлия не только в ультрафиолетовой, но и в видимой спектральной области за счет перехода электронов с локальных уровней в зону проводимости.

Обнаружено, что проведенный нами активирующий отжиг в плазме азота даже при температуре 700°C существенно меньше ухудшает морфологию поверхности пленок по сравнению с кратковременным высокотемпературным отжигом [8]. Размеры возникающих микронеровностей 1–10 нм оставляют поверхность пленок оптически гладкой, что важно для создания целого ряда светоизлучающих структур.

Список литературы

- [1] S. Nakamura, S. Nagahama, N. Iwasa, M. Senoh, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto. Appl. Phys. Lett., **68**, 2105 (1996).
- [2] S. Nakamura, S. Nagahama, N. Iwasa, M. Senoh, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto. Appl. Phys. Lett., **68**, 3269 (1996).
- [3] S. Nakamura, S. Nagahama, N. Iwasa, M. Senoh, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto. Appl. Phys. Lett., **69**, 1477 (1996).
- [4] S. Nakamura, N. Iwasa, M. Senoh, T. Mukai. Japan. J. Appl. Phys., **31**, L1258 (1992).
- [5] S. Nakamura, M. Senoh, T. Mukai. Japan. J. Appl. Phys., **31**, L139 (1992).
- [6] У. Кайзер, А.Н. Грузинцев, И.И. Ходос, В. Рихтер. Неорг. матер., **6**, 458 (2000).
- [7] J.C. Zolper, M. Hagerott, A.J. Howard, J. Ramer, S.D. Hersee. Appl. Phys. Lett., **68**, 200 (1996).
- [8] Н.И. Кацавец, G.M. Laws, I. Harrison, E.C. Larkins, T.M. Benson, T.S. Gheng, C.T. Foxon. ФТП, **32**, 1175 (1998).
- [9] Y. Li, Y. Lu, H. Shen, M. Wraback, C.Y. Hwang, M. Schurman, W. Mayo. Mater. Res. Symp. Proc., **395**, 369 (1996).
- [10] Т.В. Бутхузи, А.Н. Георгобiani, Е. Заде-Улы, Б.Т. Эльгазаров, Т.Г. Хулордава. Тр. ФИАН, **182**, 140 (1987).
- [11] H. Amano, I. Akasaki, T. Kozawa, N. Sawaki, K. Ikeda. J. Luminesc., **4**, 121 (1988).
- [12] A.N. Georgobiani, A.N. Guzintsev, A.V. Zayats, I.M. Tiginanu. Semicond. Sci. Technol., **6**, 165 (1991).

Редактор Л.В. Шаронова

The edge ultraviolet luminescence of the plasma-activated GaN : Zn films

A.N. Georgobiani, A.N. Gruzintsev*, U.A. Aminov,
M.O. Vorobiev, I.I. Khodos*

P.N. Lebedev Physical Institute,
Russian Academy of Sciences,
117333 Moscow, Russia

* Institute of Microelectronics Technology,
Russian Academy of Sciences,
142432 Chernogolovka, Russia

Abstract Some detail investigations of the influence of the annealing in nitrogen plasma on the photoluminescence spectra, photoconductivity and morphology of GaN:Zn films were carried out. The new edge ultraviolet band of emission at 376 nm was detected after the high temperature annealing in N₂ plasma. There was also a certain decreasing of the intensity of the blue donor-acceptor and exciton photoluminescence after that annealing.