

# Тонкая структура краевой ультрафиолетовой люминесценции активированных в плазме азота пленок GaN:Mg и электролюминесцентные гетероструктуры ZnO–GaN:Mg на их основе

© А.Н. Георгобиани, А.Н. Грузинцев<sup>¶\*</sup>, М.О. Воробьев, У. Кайзер<sup>†</sup>, В. Рихтер<sup>†</sup>, И.И. Ходос<sup>\*</sup>

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

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

<sup>†</sup> Научно-исследовательский институт твердого тела,  
01171 Дрезден, Германия

(Получена 10 ноября 2000 г. Принята к печати 21 ноября 2000 г.)

Проведены исследования влияния отжига в плазме азота легированных магнием пленок нитрида галлия на спектры их фотолуминесценции, фотопроводимости и тип проводимости. Обнаружен ряд узких полос свечения с максимумами 3.06, 3.17 и 3.27 эВ в ультрафиолетовой области спектра GaN:Mg после низкотемпературного отжига в плазме азота. Получены электролюминесцентные гетероструктуры ZnO–GaN:Mg с максимумами свечения в ультрафиолетовой экситонной области нитрида галлия — при энергии 3.44 эВ и красной области нитрида галлия — при энергии 3.26 эВ.

## 1. 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 фотона 2.8 эВ, при этом донором является вакансия азота в одном из своих зарядовых состояний. Следовательно, для повышения стехиометрии нитрида галлия требуется отжиг в азотной атмосфере. Можно отметить, что кратковременный высокотемпературный отжиг (КВТО) в атмосфере азота не приводит к желаемому результату из-за разрушения поверхности пленки и улетучивания азота из нитрида галлия [7,8]. Требуется увеличение эффективного давления атомарного азота над пленкой GaN при одновременном снижении температуры отжига для уменьшения испарения материала. Это возможно при отжиге пленок в плазме азота, где доля атомарного азота существенно выше (на 4–5 порядков), чем при отжиге в атмосфере азота в тех же условиях.

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 их компенсации приводит к формированию высокоомного материала. Лишь использование облучения электронным пучком после роста пленок GaN:Mg позволило авторам [4] получить низкоомный материал *p*-типа проводимости. Они обнаружили, что отжиг изначально изолирующих пленок GaN:Mg при температуре  $T_a = 700^\circ\text{C}$  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 процессов активации акцепторной примеси на люминесцентные свойства пленок. Из-за меньшей подвижности дырок излучательная рекомбинация носителей в светодиодной структуре происходит 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 о повышении степени кристаллическости и улучшении морфологии пленок в процессе отжига при одновременном изменении их стехиометрии. В работе [8] отжиг в тех же условиях, напротив, ухудшал морфологию пленок и приводил к возрастанию интенсивности всех полос свечения.

<sup>¶</sup> E-mail: gran@ipmt-hpm.ac.ru

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:Mg. Использование плазмы азота дает возможность максимально изменять стехиометрию пленки в сторону избытка азота и улучшать ее кристаллическую структуру при сравнительно небольших температурах отжига. На основе отожженных пленок GaN:Mg  $p$ -типа проводимости были получены диодные гетероструктуры ZnO–GaN:Mg. Близкая кристаллическая и зонная структура этих двух материалов гексагональной симметрии позволяет надеяться на перспективность структур такого типа в создании электролюминесцентных приборов.

## 2. Методика эксперимента

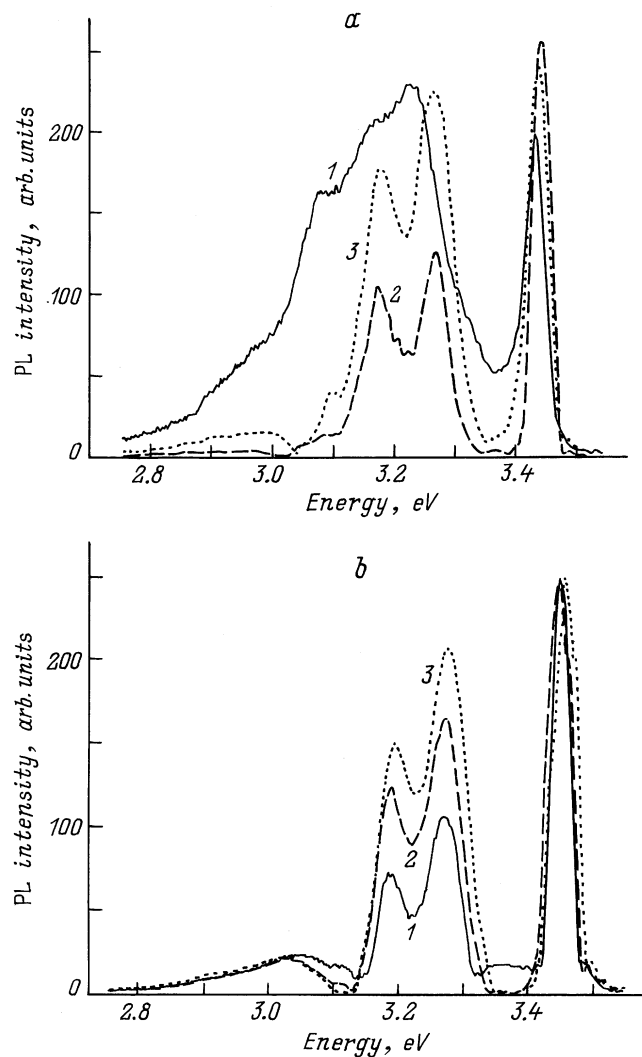
В нашей работе исследовались пленки GaN:Mg  $p$ -типа проводимости с концентрацией дырок  $p = 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ , удельным сопротивлением  $\rho = 5.6 \cdot 10^4 \text{ Ом} \cdot \text{см}$  и толщиной 0.1 мкм. Холловские измерения показали, что в неотожженных пленках подвижность носителей составляет 100–150  $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ . Данные пленки были выращены методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МБЕ) на сапфировых подложках ориентации (0001). Слои оксида цинка получались окислением пленок цинка толщиной 0.5 мкм на поверхности нитрида галлия при 550°C в атмосфере кислорода. Отжиг пленок GaN:Mg в течение 2 ч при температурах в интервале  $T_a = 300\text{--}700^\circ\text{C}$  в плазме азота осуществлялся в установке радикало-лучевой эпитаксии, подробно 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. Концентрация нейтральных атомов азота в данном методе на 4–5 порядков превышала их концентрацию в неактивированной атмосфере при тех же давлении и температуре отжига.

Для возбуждения фотолюминесценции (ФЛ) использовался импульсный азотный лазер ИЛГИ-503 с длиной волны излучения 337.1 нм и длительностью импульса 10 нс (средняя мощность излучения составляла 10 кВт). 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 платины. 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:Mg использовался электронный просвечивающий микроскоп Джеол-2000.

## 3. Результаты эксперимента

На рис. 1 представлены спектры ФЛ пленок GaN:Mg до и после отжига в атмосфере неактивированного и активированного азота при различных температурах. Следует отметить хорошую начальную стехиометрию наших пленок, о чем свидетельствует практически отсутствие голубой полосы с максимумом 2.88 эВ (рис. 1, *a*, кривая 1), связанной с вакансиями азота в нитриде галлия. В спектре свечения неотожженных пленок имеется широкая краевая полоса с максимумом 3.23 эВ и узкий



**Рис. 1.** Спектры фотолюминесценции (PL) пленок GaN:Mg при температуре 80 К. *a* — исходные образцы (1), отожженные в атмосфере азота (2) и в плазме азота (3) при температуре  $T_a = 700^\circ\text{C}$ . *b* — образцы, отожженные в плазме азота при температурах  $T_a = 400$  (1), 500 (2) и 600°C (3).

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

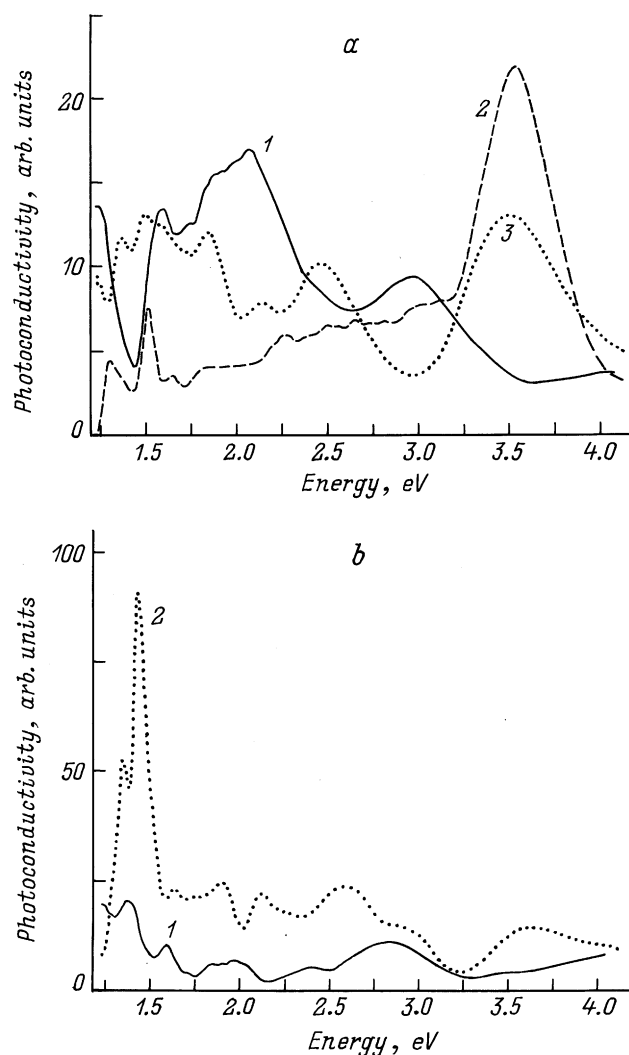
№ образца	$T_a$ , °C	$\rho$ , $10^4$ Ом · см
1	(Исходный)	5.6
2	300	5.5
3	400	5
4	500	2.3
5	600	1.3
6	700	0.58

пик связанных экситонов с максимумом 3.44 эВ. Можно отметить наличие в краевом свечении в длинноволновой области неявной структуры в виде нескольких плеч. Это свидетельствует о присутствии в этой области свечения нескольких перекрывающихся элементарных полос, связанных с различными акцепторными центрами.

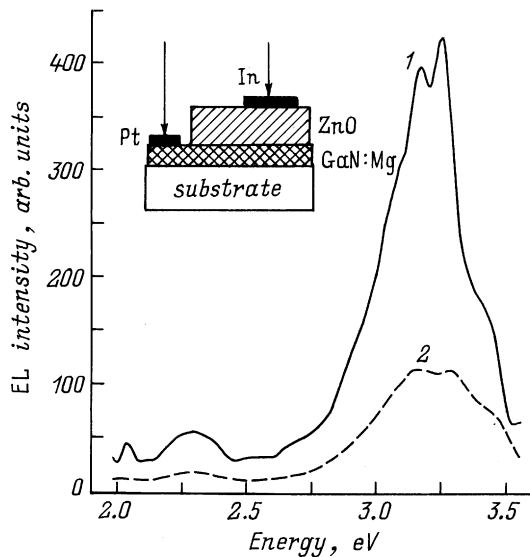
Отжиг в азотной атмосфере приводит к существенному сужению краевой люминесценции за счет уменьшения интенсивности ее длинноволновых составляющих (рис. 1, *b*). При этом интенсивность экситонного свечения увеличивается, что говорит об улучшении кристаллической структуры материала в процессе отжига. После отжига в краевой области спектра ФЛ пленок GaN:Mg становятся явно выраженными три пика с максимумами при 3.06, 3.17 и 3.27 эВ. С увеличением температуры отжига в плазме азота (рис. 1, *b*) интенсивность первых двух полос люминесценции увеличивается, в то время как интенсивность полосы с максимумом 3.06 эВ остается практически неизменной. Интенсивность экситонного пика также остается практически неизменной.

Используемый нами отжиг в плазме азота сдвигает стехиометрию нитрида галлия в сторону избытка азота, т.е. преобладающими становятся дефекты акцепторного типа. Поэтому следует ожидать увеличения *p*-типа проводимости исследуемых пленок GaN:Mg после проведенного отжига. В таблице приведены удельные сопротивления пленок до и после отжига в плазме при различных температурах. Видно, что после высокотемпературного отжига происходит увеличение проводимости материала почти на порядок величины. Интересно посмотреть влияние отжига на фотопроводимость пленок GaN:Mg. На рис. 2 показаны спектры ФП исходных и отожженных пленок. В исходном материале можно выделить широкую полосу фотопроводимости в примесной области спектра с максимумом 1.55–2.07 эВ. Низкотемпературный отжиг (рис. 2, *a*) при  $T_a = 400^\circ\text{C}$  обуславливает появление интенсивного узкого пика с максимумом 3.53 эВ, связанного с межзонными переходами носителей в нитриде галлия. С увеличением температуры отжига (рис. 2, *b*) этот пик пропадает, что может быть обусловлено ухудшением морфологии поверхности пленок [11]. При этом происходит увеличение фоточувствительности пленок GaN:Mg в красной области спектра 1.38–1.46 эВ.

Как уже говорилось, отжиг приводит к увеличению дырочной проводимости пленок GaN:Mg. Преобладающие ультрафиолетовые полосы люминесценции в пленках данного типа позволяет надеяться на возможность создания на их основе светоизлучающих диодных структур ультрафиолетового свечения. В качестве слоя *n*-типа проводимости мы использовали низкоомные слои окиси цинка толщиной 0.5 мкм, полученные окислением цинка, нанесенного на поверхность пленок GaN:Mg. Оксидные слои имели высокое кристаллическое совершенство и содержали в спектре свечения лишь узкие линии связанных экситонов. При приложении со стороны нитрида галлия положительного, а со стороны окиси цинка — отрицательного постоянного напряжения возникала электролюминесценция диодной структуры. На рис. 3 показан спектр электролюминесценции данных структур, измеренный при напряжении 10 В и температуре жидкого



**Рис. 2.** Спектры фотопроводимости пленок GaN:Mg при температуре  $T = 300$  К. *a* — исходные образцы (1) и отожженные в плазме азота при температурах  $T_a = 400$  (2) и  $500^\circ\text{C}$  (3). *b* — образцы, отожженные в плазме азота при температурах  $T_a = 600$  (1) и  $700^\circ\text{C}$  (2).



**Рис. 3.** Спектр электролюминесценции (EL) диодных гетероструктур ZnO–GaN:Mg при температуре  $T = 80$  (1) и 300 К (2). На вставке — схематическое изображение диодной структуры.

азота. Видны характерные для пленок GaN:Mg полосы ультрафиолетового свечения — экситонного с максимумом 3.44 эВ и краевого с максимумами 3.17 и 3.27 эВ. Это говорит о том, что излучательная рекомбинация носителей происходит в основном в области дырочной проводимости нитрида галлия, хотя незначительный по интенсивности пик зеленого свечения с максимумом 2.30 эВ исследуемых структур может быть связан с люминесценцией оптически возбужденных ультрафиолетовым излучением слоев окиси цинка.

Изучение вольт-амперных характеристик полученных диодных структур говорит о наличии барьера Шоттки в области  $p$ – $n$ -перехода, что объясняет довольно высокие ( $-10$  В) рабочие напряжения полученных электролюминесцентных источников ультрафиолетового свечения. Однако низкие температуры получения слоев окиси цинка  $n$ -типа проводимости позволяют исключить взаимную диффузию компонентов гетерослоев, о чем свидетельствует схожесть спектров фотолюминесценции пленок GaN:Mg и электролюминесценции гетероструктур.

#### 4. Обсуждение результатов

Полученные результаты свидетельствуют, что отжиг в плазме азота пленок GaN:Mg оказывает более сильное влияние на состав точечных дефектов, чем отжиг в вакууме или в парах азота. Ранее [9] в сильно легированных магнием пленках GaN:Mg наблюдали ультрафиолетовую люминесценцию с максимумами 3.455 эВ — для экситонной и 3.285 эВ — для краевой линии, интенсивность которой резко падала после кратковременного высокотемпературного отжига при  $T_a = 700^\circ\text{C}$  в избытке

азота. Такое свечение, по мнению авторов, обусловлено рекомбинацией носителей из зоны проводимости на акцепторный уровень марганца. Однако краевое свечение имеет широкую полосу с явно выраженной структурой, что говорит о наличии нескольких акцепторных центров в GaN:Mg. Ширина линии и положение максимума, как правило, зависят 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 увеличение концентрации акцепторных центров и увеличение интенсивности связанных с ними полос люминесценции (рис. 1). Учитывая, что плазма азота дает максимальное из всех возможных парциальное давление атомарного азота на поверхности пленки, вакансии азота при выходе на поверхность заполняются атомами азота. Практически только при отжиге в этих условиях стехиометрия нитрида галлия может смещаться в сторону избытка азота. Число собственных акцепторов — вакансий галлия начинает расти. В краевой области ультрафиолетовое свечение имеет три явно выраженных максимума — 3.06, 3.17 и 3.27 эВ (рис. 1, б). В формировании соответствующих центров свечения, очевидно, может участвовать примесь магния и вакансии галлия в двух различных зарядовых состояниях.

Изолированный дефект — магний на месте галлия,  $\text{Mg}_{\text{Ga}}$  — дает акцепторный уровень, расположенный вблизи валентной зоны. Поэтому ультрафиолетовая крайняя полоса люминесценции с максимумом 3.27 эВ может быть обусловлена переходами электронов из зоны проводимости на акцепторный уровень магния. При этом по аналогии с широкозонным соединением CdS, имеющим также гексагональную кристаллическую решетку, околозонная крайняя люминесценция может быть обусловлена не только изолированными акцепторами, но их комплексами с собственными дефектами, когда последние расположены в соседних узлах кристалла [12]. Однако акцепторный уровень определяет положение максимума свечения. Акцепторы, связанные с вакансиями галлия, дают в GaN:Mg более глубокие электрически неактивные уровни. Поэтому в спектре ФЛ с ними могут быть связаны более длинноволновые линии краевого свечения с максимумами 3.06 и 3.17 эВ.

Здесь можно отметить, что ранее [11] мы связали ультрафиолетовый пик с максимумом 3.30 эВ ( $T = 80$  К) краевой люминесценции сильно легированных пленок GaN:Zn ( $6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ) с излучательным переходом электронов из зоны проводимости на уровень изолированного цинка. В нашем случае механизм рекомбинации — аналогичный, только акцепторный уровень дает примесь магния и вакансии галлия. Создается интересная ситуация при легировании пленок нитрида галлия акцепторами второй группы. Увеличение дозы легирования или активирующий отжиг в избытке (плазме) азота [13] гасит синее свечение 2.88 эВ и дает ультрафиолетовую крайнюю люминесценцию. Следовательно, оптимальные

излучающие светодиодные структуры на основе нитрида галлия должны давать не голубое, а ультрафиолетовое свечение с максимумом в области 3.18–3.26 эВ.

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) красных полос с максимумами 1.38–1.46 эВ. Они могут быть обусловлены переходами дырок из валентной зоны на глубокие акцепторные центры. 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 фотодетекторах ультрафиолетового излучения с длиной волны менее 350 нм. Однако наши исследования показали, что пленки GaN:Mg обладают полосами фоточувствительности и в видимом диапазоне спектра. Положения максимумов полос соответствуют энергетическому расстоянию соответствующих уровней собственных и примесных дефектов от валентной зоны. Управляя в процессе отжига стехиометрией материала, можно регулировать его фоточувствительность в примесной спектральной области. При высокой температуре отжига пики фотопроводимости, связанные с межзонными переходами, исчезают из-за ухудшения поверхности пленок GaN:Mg.

## 5. Заключение

Таким образом, мы показали, что отжиг в плазме азота пленок GaN:Mg приводит 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:Mg с максимумом 2.88 эВ. Превалирующей становится рекомбинация электронов прямо из зоны проводимости на уровни акцепторов  $Mg_{Ga}$ , ответственная за ультрафиолетовую красную полосу люминесценции с максимумом 3.27 эВ, и на уровни акцепторов — вакансий галлия, обуславливающая полосы с максимумами 3.06 и 3.17 эВ. Именно краевое свечение определяет минимальную длину волны свечения диодных структур ZnO–GaN:Mg на основе нитрида галлия, сильно легированного акцепторной примесью.

Показано, что за счет активации акцепторов после отжига в плазме азота пленки остаются материалом *p*-типа и проводимость возрастает (см. таблицу). При этом возрастает их фоточувствительность в примесной области спектра. Обнаружена фоточувствительность GaN:Mg не только в ультрафиолетовой, но и видимой спектральной области за счет перехода электронов с локальных уровней в валентную зону.

Показано, что проведенный нами активирующий отжиг пленок GaN:Mg в плазме азота с последующим нанесением на их поверхность слоев окиси цинка позволяет получать диодные электролюминесцентные структуры с ультрафиолетовым спектром свечения. Интенсивность ультрафиолетовой люминесценции отожженных в плазме пленок GaN:Mg существенно выше по сравнению с кратковременным высокотемпературным отжигом в избытке азота [10], 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**, 1258 (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, J. Grawford, 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. Cheng, 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. Эльтазаров, Т.Г. Хулордава. Тр. ФИАН, **182**, 140 (1987).
- [11] А.Н. Георгобiani, А.Н. Грузинцев, У.А. Аминов, М.О. Воробьев, И.И. Ходос. ФТП, **35** (2), 149 (2001).
- [12] A.N. Georgobiani, A.N. Gruzintsev, A.V. Zayats, I.M. Tigiyanu. Semicond. Sci. Technol., **6**, 165 (1991).
- [13] M. Ilegems, R. Dingle. J. Appl. Phys., **44**, 4234 (1973).

Редактор Л.В. Шаронова

## **A fine structure of the edge ultraviolet luminescence of the nitrogen plasma activated GaN : Mg films and the ZnO–GaN : Mg electroluminescent heterostructures on their base**

A.N. Georgobiani, A.N. Gruzintsev\*, M.O. Vorobiev,  
U. Kaiser†, W. Richter†, I.I. Khodos\*

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

\* Institute of Microelectronics Technology  
and High Purity Materials,  
Russian Academy of Sciences,  
142432 Chernogolovka, Russia

† Institut für Festkörperphysik,  
Friedrich-Schiller-Universität,  
Jena D-07743, Germany

**Abstract** Detailed investigations have been made on the influence of the nitrogen plasma annealing on the photoluminescence spectra, photoconductivity, type of conductivity and morphology of GaN films doped with Mg. The new three edge ultraviolet bands of emission with maximums at 3.06, 3.17 and 3.27 eV were detected after the low temperature annealing in the nitrogen plasma. ZnO–GaN:Mg heterostructures with the electroluminescent maximums in the ultraviolet exciton region (3.44 eV) and edge region (3.26 eV) of GaN were obtained.