

Время-разрешенная фотолюминесценция поликристаллических слоев GaN на металлических подложках

© А.В. Андрианов, К. Ямада*, Х. Тампо*, Х. Асахи*, В.Ю. Некрасов, З.Н. Петровская, О.М. Сресели[†], Н.Н. Зиновьев

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

*Институт научных и промышленных исследований, университет г. Осака, 567-0047 Осака, Япония

(Получена 13 февраля 2002 г. Принята к печати 14 февраля 2002 г.)

Изучена низкотемпературная время-разрешенная фотолюминесценция поликристаллических слоев GaN, выращенных методом молекулярно-пучковой эпитаксии на металлических подложках (Mo и Ta). Наблюдавшиеся спектры фотолюминесценции содержат в ультрафиолетовой области спектра две полосы излучения, одну из которых мы относим к рекомбинационным процессам внутри кубических нанокристаллитов, образующихся в гексагональной поликристаллической матрице нитрида галлия. Рекомбинационное излучение кубических нанокристаллитов усиливается благодаря преимущественному захвату неравновесных электронно-дырочных пар в эти кристаллиты.

1. Введение

Нитриды III группы в настоящее время интенсивно исследуются во многих научных центрах в связи с возможностью их применения в оптоэлектронных приборах, работающих в синей и ультрафиолетовой областях спектра, а также в высокотемпературных электронных приборах. Несмотря на определенные успехи в создании ряда приборов (лазеры голубого и фиолетового диапазона [1], мощные сверхвысокочастотные полевые транзисторы [2]), технология получения нитридов III группы продолжает оставаться сложной и чрезвычайно дорогой. Отчасти это связано с проблемой подложек [3], отчасти со спецификой эпитаксиального роста нитридов III группы [4]. Поэтому поиск путей снижения стоимости получения нитридов III группы и приборов на их основе является чрезвычайно важной задачей как в плане прикладных, так и фундаментальных исследований. Недавние успехи в методике выращивания слоев нитридов III группы методом молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) привели к получению поликристаллических слоев GaN с эффективной фотолюминесценцией (ФЛ) [5,6]. Более того, было продемонстрировано получение слоев *n*- и *p*-типа проводимости [7]. Высококачественные поликристаллические слои GaN получены также на металлических подложках (Mo, Ta, W, Nb) [8]. Эти результаты открывают перспективы для создания сравнительно недорогих фотонных устройств большой площади на основе поликристаллических слоев нитридов. В то же время необходимы дальнейшие исследования причин высокоэффективной люминесценции в поликристаллическом GaN.

В настоящей работе приведены исследования спектров и кинетики затухания ФЛ в поликристаллических слоях GaN, выращенных методом МПЭ на молибденовых и танталовых подложках.

2. Эксперимент

Слои GaN толщиной 0.4–0.5 мкм были выращены на металлических подложках (Mo, Ta) по МПЭ методике, описанной в работе [8]. Результаты исследования полученных слоев методом рентгеновской дифракции и атомно-силовой микроскопии свидетельствуют о том, что слои содержат главным образом гексагональные кристаллиты размерами 400–800 и 100–300 нм для GaN/Mo и GaN/Ta соответственно. Детали, связанные с этими измерениями, могут быть найдены в [8].

Фотолюминесценция исследовалась на спектроскопической установке, включающей двойной решеточный монохроматор ДФС-24, фотоумножитель ФЭУ-100, бокс-кар интегратор ВСИ-280, а также управляющую и регистрирующую компьютерную систему. Спектральное разрешение в измерениях составляло 3 мэВ. Временное разрешение системы порядка 10 нс. ФЛ возбуждалась излучением импульсного азотного лазера ($\lambda = 337$ нм, $\tau_p = 6$ нс). Интенсивность возбуждения составляла $\sim 10^3$ Вт/см². Измерения проводились при температурах 78 и 4.2 К.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены типичные спектры ФЛ, измеренные в максимуме лазерного импульса при $T = 78$ К, для двух типов исследованных эпитаксиальных слоев — GaN/Mo и GaN/Ta. Исследованные образцы давали фотолюминесценцию главным образом в фиолетовой и ближней ультрафиолетовой областях спектра. Интенсивность ФЛ в желто-зеленой области была очень слабой для всех исследованных образцов, и по этой причине здесь мы рассматриваем только высокоэнергетическую часть спектра излучения.

[†] E-mail: Olga.Sreseli@pop.ioffe.rssi.ru

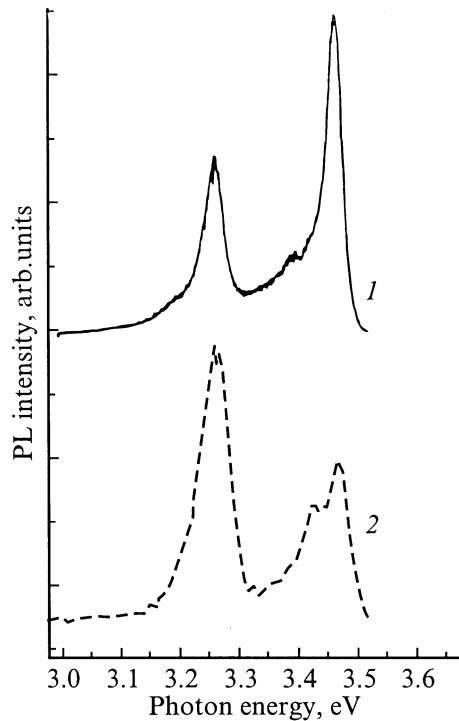


Рис. 1. Время-разрешенные спектры фотолуминесценции эпитаксиальных слоев GaN на металлических подложках при $T = 77\text{ K}$ с нулевой задержкой относительно лазерного импульса. 1 — GaN/Mo, 2 — GaN/Ta.

Спектры характеризуются двумя основными полосами излучения с максимумами при 3.465 и 3.259 эВ в случае GaN/Mo, а также при 3.470 и 3.260 эВ в случае GaN/Ta. Излучение обеих полос ФЛ характеризуется быстрой кинетикой затухания (рис. 2), повторяющей форму лазерного импульса. Это свидетельствует о том, что время затухания ФЛ в обеих полосах меньше нескольких наносекунд. Полосы ФЛ с максимумами 3.465 и 3.470 эВ могут быть отнесены к краевому излучению гексагональных кристаллитов GaN.

Быстрая кинетика второй полосы ФЛ (3.26 эВ) не позволяет связать ее с донорно-акцепторной рекомбинацией (ДАР), как было сделано в работе [8] на основании результатов измерений стационарной ФЛ. Известно [9], что ДАР в GaN характеризуется неэкспоненциальной и относительно медленной кинетикой затухания ФЛ. Кроме того, спектры ФЛ, измеренные с разрешением во времени, не показывают какого-либо изменения в положении и форме этой полосы при увеличении времени задержки между моментом регистрации спектра и максимумом лазерного импульса (рис. 3). Обращает на себя внимание то, что разница в энергиях максимумов ФЛ полос при 3.46–3.47 и 3.26 эВ близка к значению 200–210 мэВ, соответствующему разнице в ширинах запрещенных зон гексагонального (h -GaN) и кубического (c -GaN) нитридов галлия [10]. На основании этих данных мы полагаем, что полоса с максимумом при

3.26 эВ обусловлена краевым излучением из кубических GaN кристаллитов, вызванным в основном экситонной рекомбинацией.

Рентгеновские измерения [8] не обнаруживают кубической фазы в образцах GaN/Mo и GaN/Ta, исследованных в настоящей работе, что может быть объяснено малой объемной долей c -GaN в эпитаксиальных слоях. Однако ФЛ от кубической фазы может быть зарегистрирована, даже если эта фаза занимает намного меньший объем, чем гексагональная (см., например, [11]). Если c -GaN представляет собой небольшие нанокристаллиты, расположенные среди значительно более крупных гексагональных кристаллитов, то возможен преимущественный захват неравновесных носителей заряда, созданных внешним возбуждением, в нанокристаллиты кубической фазы. Вследствие существенно меньшей ширины запрещенной зоны c -GaN, носители будут „скатываться“ из кристаллитов h -фазы в кристаллиты c -фазы. Данная ситуация аналогична преимущественному захвату носителей заряда в квантовые точки, внедренные в широкозонную матрицу (см., например, [12,13]). В результате такого захвата ФЛ кубической фазы может быть значительно усилена.

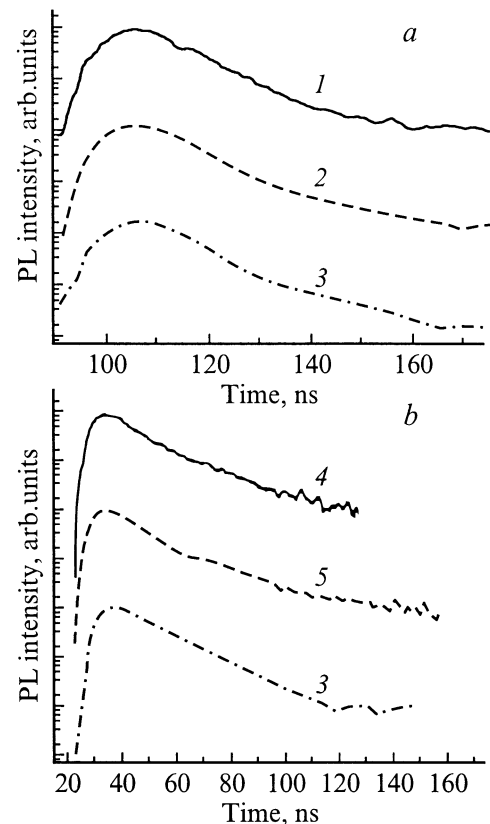


Рис. 2. Кинетика импульсов ФЛ структур GaN/Mo (a) и GaN/Ta (b) при $T = 77\text{ K}$. Длины волн детектирования ФЛ, Å: 1 — 3578, 2 — 3800, 4 — 3610, 5 — 3802; 3 — лазерный импульс. По оси ординат кривые сдвинуты друг относительно друга.

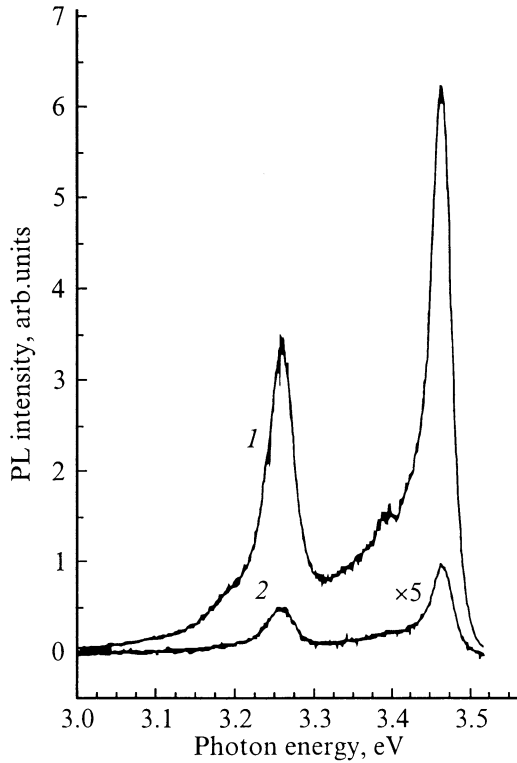


Рис. 3. Время-разрешенные спектры структуры GaN/Мо при $T = 77$ К. 1 — спектр при нулевой задержке между моментом регистрации спектра и максимумом лазерного импульса, 2 — задержка равна 100 нс.

Рассмотрим простую феноменологическую модель, описывающую этот эффект усиления ФЛ.

Запишем уравнения баланса для электронов и экситонов в кристаллитах гексагональной фазы с учетом ухода носителей в соседние кристаллиты c -фазы, полагая границы раздела кристаллитов „идеальными“ (без захвата носителей), а температуру настолько низкой, что можно пренебречь термическим распадом экситонов:

$$\frac{dn_{eh}}{dt} = \alpha J - \beta n_{eh}^2 - \frac{n_{eh}}{\tau_e} - \gamma_e n_{eh}, \quad (1)$$

$$\frac{dn_{xh}}{dt} = \beta n_{eh}^2 - \frac{n_{xh}}{\tau_x} - \gamma_x n_{xh}. \quad (2)$$

Здесь n_{eh} и n_{xh} — концентрации электронов и экситонов в h -фазе соответственно, αJ — темп генерации электронов светом, β — коэффициент связывания носителей в экситон, γ_e — частота захвата электронов в кубические кристаллиты, γ_x — частота захвата экситонов в кубические кристаллиты, τ_x — время жизни экситонов, включая излучательные и безызлучательные рекомбинационные процессы, τ_e — время жизни электронов, учитывающее процессы рекомбинации, иные, чем связывание в экситон. В (1) и (2) предполагается также, что уровень возбуждения высокий и концентрация электронов равна концентрации дырок, а по отношению

к захватам в c -фазу электроны и дырки ведут себя одинаковым образом. Решения уравнений (1) и (2) в стационарном случае и при условии высоких уровней возбуждения ($\alpha J \gg 1/4\beta^2\tau_e^2$) имеют вид

$$n_{eh} = \sqrt{\frac{\alpha J}{\beta}}, \quad (3)$$

$$n_{xh} = \frac{\alpha J \tau_x}{1 + \gamma_x \tau_x}. \quad (4)$$

Если написать аналогичные уравнения баланса для кубической фазы:

$$\frac{dn_{ec}}{dt} = \alpha J - \beta n_{ec}^2 - \frac{n_{ec}}{\tau_e} + \gamma_e n_{eh}, \quad (5)$$

$$\frac{dn_{xc}}{dt} = \beta n_{ec}^2 + \gamma_x n_{xh} - \frac{n_{xc}}{\tau_x}, \quad (6)$$

то, полагая, что свет генерирует электроны и дырки с той же эффективностью, как и в h -фазе, времена жизни для электронов и экситонов не зависят от того, в какой фазе они находятся; и в предположении высоких уровней возбуждения получаем в стационарном случае

$$n_{ec} \cong \sqrt{\frac{\alpha J}{\beta}} \quad (7)$$

и, используя (4),

$$n_{xc} = \alpha J \tau_x \left(1 + \frac{\gamma_x \tau_x}{1 + \gamma_x \tau_x} \right) = \frac{\alpha J \tau_x (1 + 2\gamma_x \tau_x)}{1 + \gamma_x \tau_x}. \quad (8)$$

Из (4) и (8) получаем отношение концентраций экситонов в кубической и гексагональной фазах:

$$\frac{n_{xc}}{n_{xh}} = 1 + 2\gamma_x \tau_x. \quad (9)$$

Полагая, что излучательное время жизни экситонов одинаково для c - и h -фаз, и учитывая разные объемы (V_c и V_h) люминесцирующего материала, получаем следующее отношение интенсивностей экситонной ФЛ I_{pl} в c - и h -фазах:

$$\frac{I_{pl}^c}{I_{pl}^h} = \frac{V_c}{V_h} (1 + 2\gamma_x \tau_x). \quad (10)$$

Произведение $\gamma_x \tau_x$ в (10) есть число захватов экситонов, родившихся в гексагональных кристаллитах, в кубическую фазу за время жизни экситона. Эта величина может быть заменена отношением длины диффузии экситона L_d к размеру гексагонального кристаллита L . Поэтому выражение (10) может быть записано в следующем виде:

$$\frac{I_{pl}^c}{I_{pl}^h} = \frac{V_c}{V_h} \left(1 + 2 \frac{L_d^2}{L^2} \right). \quad (11)$$

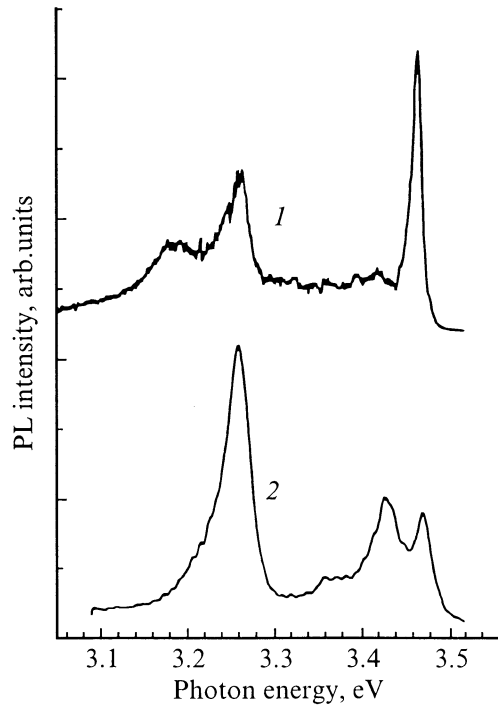


Рис. 4. Спектры фотолуминесценции эпитаксиальных слоев GaN на металлических подложках при $T = 4.2$ К. 1 — GaN/Mo, 2 — GaN/Ta.

Из (11) видно, что при малых размерах кристаллитов и достаточно больших диффузионных длинах экситонов ФЛ кубической фазы может быть сопоставима с ФЛ гексагональной фазы даже в случае малой объемной доли кубических кристаллитов. Как отмечалось выше, размеры гексагональных кристаллитов для слоев GaN/металл, исследованных в настоящей работе, составляют несколько сотен нанометров. Диффузионная длина экситонов в GaN должна быть порядка длины диффузии свободных носителей, которая достигает нескольких микрометров в высококачественных образцах GaN [14]. Поэтому фактор усиления ФЛ из кубических кристаллитов $(1+2(L_d/L)^2)^2$ в выражении (11) может достигать нескольких десятков.

Спектры ФЛ образцов GaN/металл, наблюдаемые при $T = 4.2$ К (рис. 4), дают возможность более точно идентифицировать излучательные переходы.

В случае образцов GaN/Mo в спектре излучения гексагональных кристаллитов доминирует узкая линия ФЛ с максимумом при 3.468 эВ и полушириной ~ 13 мэВ. Спектральное положение и быстрая кинетика ФЛ позволяют отнести эту линию к рекомбинации экситонов, связанных на нейтральных донорах (D^0-X -переход). Некоторый низкоэнергетический сдвиг максимума этой линии (порядка 4–8 мэВ) от величины 3.472–3.476 эВ, известной из литературы для перехода D^0-X в гексагональном GaN [15,16], скорее всего, связан с эффектами напряжения в поликристаллической структуре.

В области излучения кубических кристаллитов можно видеть две линии излучения с максимумами при 3.264 и

3.187 эВ и полуширинами 30 и 60 мэВ соответственно. Линия с максимумом при 3.264 эВ, характеризующаяся временем затухания ФЛ меньше нескольких наносекунд, может быть отнесена к рекомбинации экситонов, связанных на нейтральных донорах (D^0-X) в c -фазе GaN [16,17]. Излучение же линии 3.187 эВ характеризуется существенно неэкспоненциальной и медленной кинетикой ФЛ (сигнал ФЛ спадает от уровня 0.9 до уровня 0.1 за время порядка 400 нс). Кроме того, время-разрешенные спектры ФЛ показывают низкоэнергетическое смещение максимума этой линии с увеличением времени задержки между моментом регистрации спектра и максимумом лазерного импульса. Эти факты свидетельствуют в пользу того, что данная линия обусловлена донорно-акцепторной рекомбинацией в кубических кристаллитах.

В случае образцов GaN/Ta в низкотемпературном спектре ФЛ (рис. 4, кривая 2) видны две линии излучения от гексагональных кристаллитов — при 3.472 и 3.430 эВ — с полуширинами 18 и 30 мэВ соответственно. Обе линии также характеризуются быстрой кинетикой затухания ФЛ. Линию при 3.472 эВ мы относим к рекомбинации экситонов, связанных на нейтральных донорах — D^0-X . Линия же при 3.430 эВ может быть обусловлена рекомбинацией дырки с электроном, связанным на глубоком доноре ($h-D^0$ -переход), имеющим энергию связи порядка 70 мэВ (эту энергию E_i можно оценить из соотношения $h\nu = E_g - E_i + kT/2$, принимая во внимание, что $E_g \sim 3.50$ эВ в h -GaN [10]). Переход $h-D^0$ с участием донора с энергией порядка 80 мэВ наблюдался во многих работах, и данный донор многие авторы связывают с примесью кислорода в GaN (см., например, [18,19]). Возможно, что донорный центр в наших образцах имеет ту же природу, а уменьшение его энергии связи объясняется особенностями поведения примеси кислорода в поликристаллическом GaN.

Излучение кубических кристаллитов в образцах GaN/Ta при 4.2 К представляет собой асимметричную линию с максимумом при 3.261 эВ и полушириной ~ 27 мэВ. Спектральное положение линии позволяет отнести ее к D^0-X -переходам в кубических кристаллитах. Асимметрия этой линии может быть обусловлена вкладом дополнительной более слабой линии излучения с максимумом при 3.24 эВ.

Изменение условий эпитаксиального роста слоев поликристаллического GaN на металлических подложках оказывает сильное влияние на структуру кристаллитов GaN. На рис. 5 приведены спектры ФЛ при 78 К для двух образцов GaN/Mo — $N1$ и $N2$. Образец $N1$ выполнен по методике, описанной в [8], и рассмотрен ранее. Для $N2$ были изменены условия роста: источник активированного азота (N_2 для $N1$ и NH_3 для $N2$), температура и толщина буферного слоя ($N1$ — 3 нм при 400°C, $N2$ — 40 нм при 550°C). Можно видеть, что изменение условий роста в случае образца $N2$ привело к практически полному исчезновению полосы при 3.26 эВ и появлению плеча с максимумом при 3.43 эВ у линии

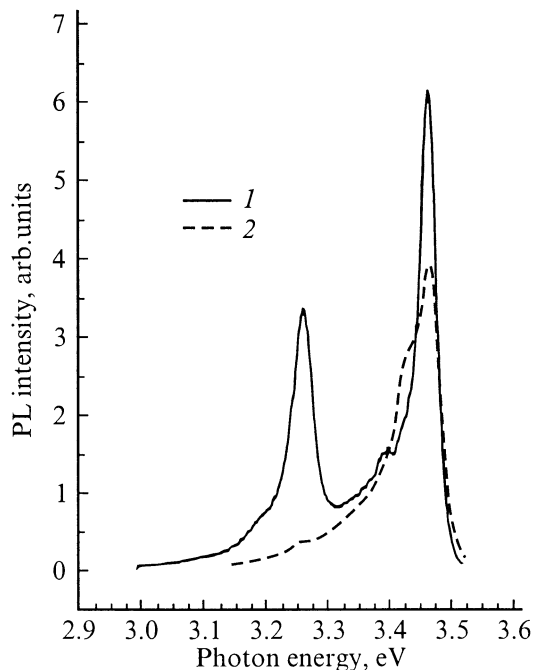


Рис. 5. Спектры ФЛ двух образцов GaN/Мо при $T = 77$ К. 1 — образец N1, 2 — образец N2.

3.465 эВ. Излучение как при 3.43 эВ, так и при 3.465 эВ характеризуется быстрой кинетикой затухания. Эти изменения в спектрах излучения могут быть объяснены тем, что изменения условий роста привели к практически полному исчезновению кубических кристаллитов, но при этом существенно возросла концентрация примесных центров в гексагональных кристаллитах (линия при 3.43 эВ есть $h-D^0$ -переход, обусловленный примесью кислорода, что обсуждалось выше).

4. Заключение

Таким образом, проведены исследования кинетики фотолюминесценции поликристаллических слоев GaN, выращенных методом молекулярно-пучковой эпитаксии на металлических подложках. Эти исследования позволили дифференцировать рекомбинационные процессы в GaN. Наблюдавшиеся спектры ФЛ содержат в ультрафиолетовой области спектра две полосы излучения, одну из которых мы относим к рекомбинационным процессам внутри кубических нанокристаллитов, образующихся в гексагональной поликристаллической матрице нитрида галлия, другую к рекомбинации внутри гексагональных кристаллитов. Излучение из кубических кристаллитов GaN оказывается усиленным, что дает возможность наблюдать сигнал ФЛ от кубической фазы, несмотря на ее малую объемную долю в исследованных слоях GaN. Усиление рекомбинационного излучения кубических нанокристаллитов обуславливается преимущественным за-

хватом неравновесных электронно-дырочных пар в эти кристаллиты.

Работа выполнена при частичной поддержке программы Министерства промышленности и науки „Физика твердотельных наноструктур“ и гранта РФФИ „Научная школа“ (№ 00-15-96750).

Список литературы

- [1] S. Nakamura, G. Fasol. *The Blue Laser Diode* (Springer Verlag, Berlin, 1997).
- [2] N.Q. Zhang, B. Moran, S.P. DenBaars, U.K. Mishra, X.W. Wang, T.P. Ma. *Phys. St. Sol. (A)*, **188**, 213 (2001).
- [3] S. Strite, M. Marcoc. *J. Vac. Sci. Technol.*, **B10**, 1237 (1992).
- [4] F.A. Ponce. *MRS Bull.*, **22**, 51 (1997).
- [5] K. Iwata, H. Asahi, K. Asami, R. Kuroiwa, S. Gonda. *J. Cryst. Growth*, **188**, 98 (1998).
- [6] M. Hikori, H. Asahi, H. Tampo, K. Asami, S. Gonda. *J. Cryst. Growth*, **209**, 209 (2000).
- [7] H. Asahi, K. Iwata, H. Tampo, R. Kuroiwa, M. Hiroki, K. Asami, S. Nakamura, S. Gonda. *J. Cryst. Growth*, **201/202**, 371 (1999).
- [8] K. Yamada, H. Asahi, H. Tampo, Y. Imanishi, K. Ohnishi, K. Asami. *Proc. IWN2000*, Sept. 24–27 (Nagoya, Japan, 2000) p. 553; *IPAP Conf. Ser.*, **1**, 556.
- [9] R. Dingle, M. Ilegems. *Sol. St. Commun.*, **9**, 175 (1971); В.Ю. Некрасов, Л.В. Беляков, О.М. Сресели, Н.Н. Зиновьев, *ФТП*, **33** (12), 1428 (1999).
- [10] B. Monemar. *Phys. Rev. B*, **10**, 676 (1974); G. Ramirez-Flores, H. Navarro-Contreras, Lastras-Martinez, R.C. Powell, J.E. Greene. *Phys. Rev. B*, **50**, 8433 (1994).
- [11] A.V. Andrianov, D.E. Lacklison, J.W. Orton, D.J. Dewsnip, S.E. Hooper, C.T. Foxon. *Semicond. Sci. Technol.*, **11**, 366 (1996).
- [12] S. Marcinkevicius, R. Leon. *Phys. Rev. B*, **59**, 4630 (1999).
- [13] L. Zhang, Thomas F. Boggess, K. Gundogdu, Michael E. Flatte, D.G. Deppe, C. Cao, O.B. Shehkin. *Phys. Rev. B*, **79**, 3320 (2001).
- [14] L. Chernyak, A. Osinsky, H. Temkin, Y.W. Yang, Q. Chen, M. Asif Khan. *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 2531 (1996).
- [15] G.D. Chen, M. Smith, J.Y. Lin, H.X. Jiang, S.H. Wei, M. Asif Khan, C.J. Sun. *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 2784 (1996).
- [16] J. Menniger, U. Jahn, O. Brandt, H. Yang, K. Ploog. *Phys. Rev. B*, **53**, 188 (1996).
- [17] A.V. Andrianov, D.E. Lacklison, J.W. Orton, T.S. Cheng, C.T. Foxon, K.P. O'Donnell, J.F.H. Nicholls. *Semicond. Sci. Technol.*, **12**, 59 (1997).
- [18] B.C. Chung, M. Gershenson. *J. Appl. Phys.*, **72**, 651 (1992).
- [19] G.D. Chen, M. Smith, J.Y. Lin, H.X. Jiang, S.H. Wei, M. Asif Khan, C.J. Sun. *J. Appl. Phys.*, **78**, 2675 (1995).

Редактор Л.В. Беляков

Time-resolved photoluminescence of GaN polycrystalline layers on metal substrates

A.V. Andrianov, K. Yamada*, H. Tampo*, H. Asahi*,
V.Yu. Nekrasov, Z.N. Petrovskaya, O.M. Sresel[†],
N.N. Zinov'ev

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

*Institute of Scientific and Industrial Research,
Osaka University,
567-0047 Osaka, Japan

Abstract MBE grown polycrystalline GaN layers on Mo and Ta metal substrates have been studied by low-temperature time-resolved photoluminescence. Observed spectra contain two bands in the ultraviolet region. One of them we attribute to recombination processes inside of cubic nanocrystallites, that are occurring in the hexagonal polycrystalline matrix of GaN. Recombination radiation of cubic crystallites becomes stronger due to preferential capture of non-equilibrium electron-hole pairs into the crystallites.