

03

Экситонные спектры и электропроводность эпитаксиальных слоев GaN, легированных кремнием

© В.Ф. Агемян¹, Л.Е. Воробьев², Г.А. Мелентьев², Н. Нуканен³, А.Ю. Серов¹,
S. Suihkonen³, Н.Г. Философов¹, В.А. Шалыгин²

¹ Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока Санкт-Петербургского государственного университета, Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, Санкт-Петербург, Россия

³ Aalto University, School of Electrical Engineering, Espoo, Finland

E-mail: vfag@rambler.ru

(Поступила в Редакцию 5 июля 2012 г.)

Исследованы оптические спектры и электропроводность легированных кремнием эпитаксиальных слоев нитрида галлия с концентрациями нескомпенсированных доноров $N_D - N_A$ до $4.8 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ при $T \approx 5 \text{ K}$. Вольт-амперные характеристики показывают, что при уровне легирования $\sim 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ происходит образование примесной зоны, а увеличение концентрации доноров еще на порядок приводит к слиянию примесной зоны с зоной проводимости. Трансформация экситонных спектров отражения свидетельствует о том, что образование примесной зоны приводит к эффективному экранированию экситонов при низких температурах. В образце с $N_D - N_A = 3.4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ спектры люминесценции еще формируются излучением свободных и связанных экситонов. В образце с $N_D - N_A = 4.8 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ кулоновское взаимодействие уже полностью подавлено, и спектр люминесценции состоит из полос, соответствующих излучательным переходам примесная зона–валентная зона и зона проводимости–валентная зона.

1. Введение

Нитрид галлия и разнообразные наноструктуры на его основе относятся к числу широкозонных полупроводниковых систем наиболее востребованных для прикладных и научных целей. В последние два десятилетия энергетическая структура и динамика носителей заряда в нитриде галлия интенсивно изучаются оптическими методами. Большое количество работ посвящено изучению зависимости излучательных и транспортных свойств GaN от типа и уровня легирования (элементы II, IV и VI групп, группы железа и лантана и т.д.) [1–6]. В работе [7] показано, что одновременное легирование нитрида галлия цинком и кремнием позволяет достичь очень высокого квантового выхода люминесценции (излучение донорно-акцепторных пар). Облучение электронами с энергией порядка 10 KeV эффективно подавляет межзонную люминесценцию слоев GaN. Причиной этого может быть усиление безызлучательной аннигиляции вследствие активирования вакансий галлия [8].

Методом рентгеновской дифракции высокого разрешения (HRD) исследована структура слоев GaN с различными уровнями легирования кремнием и германием [9]. Установлено, что при концентрациях германия вплоть до уровня $2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ существенной деформации кристаллической решетки GaN не происходит. Напротив, при концентрации кремния более 10^{19} cm^{-3} решетка деформируется настолько сильно, что рост типа 2D (гладкие слои) сменяется на тип 3D.

Оптические свойства кристаллов GaN со структурой вюрцита определяются переходами между тремя валент-

ными подзонами $\Gamma_9\Gamma_7$ и Γ_7 и зоной проводимости Γ_6 , которым соответствуют экситонные резонансы с большими силами осциллятора (экситоны A, B и C соответственно). Структура энергетических уровней экситонов в GaN подробно исследована в работах [10,11]. Силы осцилляторов экситонных поляритонов и величина их однородного уширения измерены методом времяпролетной спектроскопии [12]. Временные характеристики фазовой и спиновой релаксации экситонов в нитриде галлия недавно изучены методом четырехволнового смешивания [13].

На основе спектров излучения экситонов проведено сравнение качества эпитаксиальных слоев GaN, полученных методами молекулярной пучковой эпитаксии и газофазной эпитаксии [14]. Недавно была реализована технология и построена кинетическая модель роста самоорганизованного массива квантовых нитей GaN на подложке Si (111) [15], что дает новые возможности для практического применения нитрида галлия в оптоэлектронике.

Целью настоящей работы является исследование экситонных спектров и электропроводности эпитаксиальных слоев нитрида галлия в зависимости от уровня легирования кремнием.

2. Экспериментальные детали

Легированные кремнием эпитаксиальные слои гексагонального нитрида галлия, толщиной $4 \mu\text{m}$ выращены методом металлоорганической газофазной эпитак-

сии на c -плоскости сапфира, предварительно покрытой буферным слоем GaN толщиной $2\ \mu\text{m}$. В качестве источников галлия, азота и кремния использовались аммиак, триметил галлия и силан соответственно. При комнатной температуре концентрация электронов n в исследованных образцах № 1–5 составляет $4.1 \cdot 10^{16}$, $3.1 \cdot 10^{17}$, $1.4 \cdot 10^{18}$, $3.4 \cdot 10^{18}$ и $4.8 \cdot 10^{19}\ \text{cm}^{-3}$ соответственно. Указанные значения получены в результате измерений электропроводности и эффекта Холла методом Ван-дер-Пау. В образце № 1, который специально не легировался, донорные состояния образованы кремнием, кислородом и вакансиями галлия. В образцах с невысокими концентрациями атомов Si примесная зона отсутствует, и проводимость при комнатной температуре обусловлена ионизованными донорами, которые составляют 87% от общего числа нескомпенсированных доноров: $n(300\ \text{K}) \approx 0.87(N_D - N_A)$, где N_D и N_A — полные концентрации доноров и акцепторов. Указанное соотношение соответствует глубине залегания основного донорного уровня Si равной $30.2\ \text{meV}$ [5]. При достаточно сильном легировании формируется примесная зона, и тогда $n(300\ \text{K}) = N_D - N_A$.

Фотолюминесценция GaN возбуждалась непрерывным гелий-кадмиевым лазером с энергией квантов $3.83\ \text{eV}$, плотность мощности возбуждения составляла около $10\ \text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$, спектры регистрировались с помощью спектрометра на базе монохроматора МДР-204-2 фирмы ЛОМО Фотоника. Исследование вольт-амперных характеристик (ВАХ) проводилось в импульсных электрических полях (длительность импульса — $2\ \mu\text{s}$, частота повторения — менее $1\ \text{Hz}$), что позволило избежать нагрева образца. Максимальная напряженность электрического поля составляла $10^4\ \text{V/cm}$. Эксперименты проводились при температуре жидкого гелия.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Экситонные резонансы в спектре поглощения (отражения) слоев GaN, выращенных на сапфировой подложке, смещены в сторону низких энергий относительно спектра свободного кристалла. Смещение линии $A_{n=1}$ составляет $17\ \text{meV}$, линии $B_{n=1}$ — $21\ \text{meV}$. Поскольку энергии связи экситонов при деформации решетки изменяются мало, это различие определяется деформационными потенциалами верхних валентных подзон Γ_9 и Γ_7 .

По мере увеличения концентрации доноров N_D полюсы спектра экситонного отражения уширяются и сдвигаются в сторону низких энергий; при $N_D > 3 \cdot 10^{18}\ \text{cm}^{-3}$ линии $A_{n=1}$ и $B_{n=1}$ уже не наблюдаются (рис. 1). Известные значения диэлектрической проницаемости и эффективных масс электрона и тяжелой дырки в GaN дают энергию связи экситона $A_{n=1}$ около $25\ \text{meV}$, что позволяет интерпретировать широкую полосу спектра отражения с энергией около $3.514\ \text{eV}$ как линию экситона $A_{n=2}$. Это подтверждается неизменностью энер-

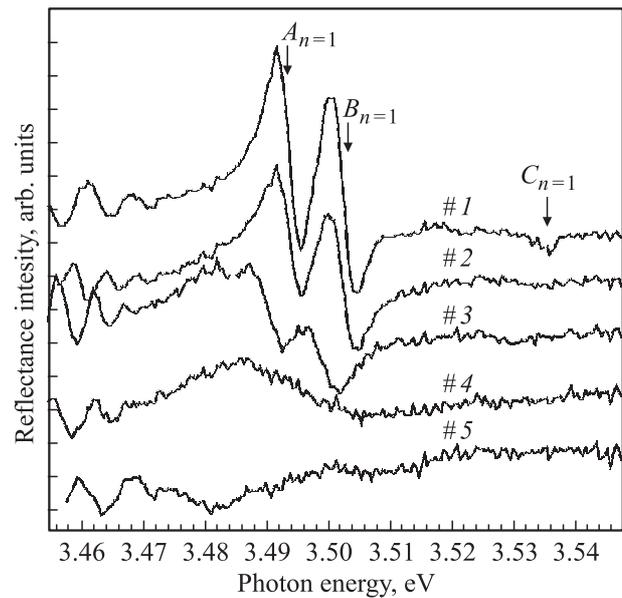


Рис. 1. Спектры отражения слоев GaN с различными уровнями легирования кремнием (образцы № 1–5) при нормальном падении света. $A_{n=1}$, $B_{n=1}$ и $C_{n=1}$ — первые члены экситонных серий, связанных с тремя валентными подзонами. $T = 5\ \text{K}$.

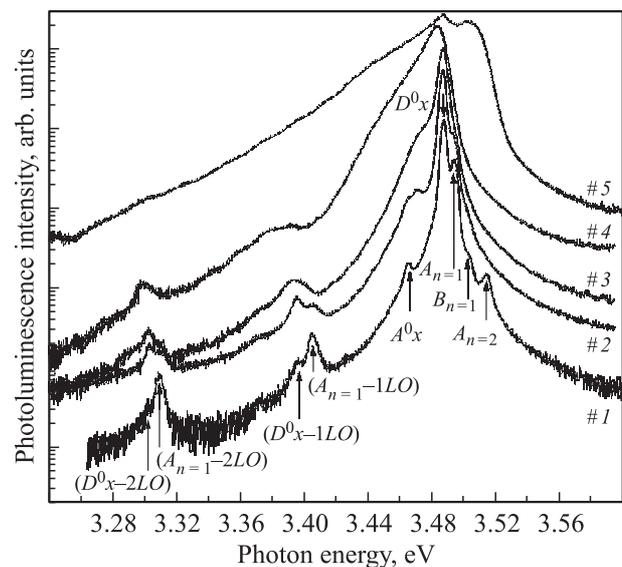


Рис. 2. Спектры люминесценции GaN (образцы № 1–5) в полулогарифмическом масштабе, нормированные по максимуму интенсивности. $A_{n=1}$, $A_{n=2}$, $B_{n=2}$ — свободные экситоны; A^0x , D^0x — экситоны серии A, связанные на нейтральных акцепторах и донорах; $(A_{n=1} - 1LO)$, $(A_{n=1} - 2LO)$, $(D^0x - 1LO)$, $(D^0x - 2LO)$ — фоновые реплики экситонов с испусканием одного и двух продольных оптических фононов. $T = 5\ \text{K}$.

гетического расстояния между этой особенностью и линией $A_{n=1}$ в спектрах свободного и деформированного кристаллов GaN, поскольку деформация слабо влияет на энергию связи экситона.

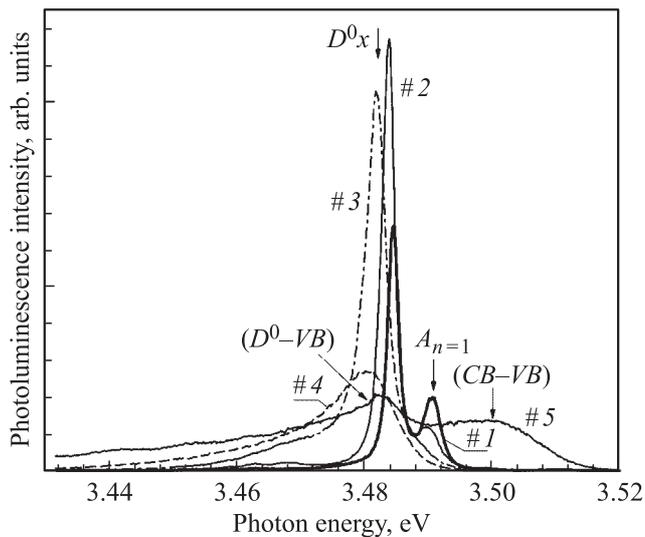


Рис. 3. Спектры люминесценции GaN (образцы № 1–5) в линейном масштабе без нормировки. $(CB - VB)$ — излучение типа зона проводимости–валентная зона, $(D^0 - VB)$ — излучение типа донорная зона–валентная зона. $T = 5$ К.

В спектре излучения образца № 1 присутствуют полосы свободных экситонов $A_{n=1}$, $A_{n=2}$ и $B_{n=1}$, полосы D^0x и A^0x экситонов, связанных на нейтральных донорах и акцепторах, а также фоновые реплики свободных и связанных экситонов, соответствующие испусканию LO-фононов с энергией 91 meV (рис. 2). Отметим, что, судя по полосам A^0x , акцепторные состояния в образцах № 1 и № 2 различны. Люминесценция свободных экситонов в исследованных образцах GaN является неравновесной, интенсивности полос $A_{n=2}$ и $B_{n=1}$ на порядки превышают те значения, которые ожидаются в случае термодинамически равновесного распределения экситонов по соответствующим уровням. О высоком качестве образца № 1 свидетельствует большая интенсивность бесфононных полос свободных экситонов и их фоновых повторений.

По мере увеличения концентрации кремния экситонные полосы в излучении слоев GaN становятся шире, и относительно усиливается вклад широкой фоновой полосы, обусловленной, по-видимому, структурными дефектами, в частности, вакансиями галлия. При этом пиковая интенсивность люминесценции GaN уменьшается на порядок (рис. 3). Тем не менее во всех образцах, кроме образца № 5, люминесценция в основном определяется рекомбинацией экситонов. Даже в спектре излучения образца № 4, несмотря на отсутствие в отражении четко выраженных экситонных резонансов, преобладают излучение экситона, связанного на доноре, и его фоновые повторения.

Исследование ВАХ в широком диапазоне напряженностей электрического поля позволяет проследить, как по мере повышения уровня легирования происходит формирование примесной зоны. Известно, что в полупроводнике n -типа примесная зона образуется, когда

среднее расстояние между нескомпенсированными донорами $d_D = (N_D - N_A)^{-1/3}$ становится сравнимым с борновским радиусом для электрона, локализованного вблизи донора, $a_B = \frac{\epsilon \hbar^2}{m_c e^2}$ (ϵ — статическая диэлектрическая проницаемость полупроводника, m_c — эффективная масса электрона). Для нитрида галлия с решеткой вюрцита величина статической диэлектрической проницаемости зависит от направления электрического поля относительно гексагональной оси: $\epsilon_{\parallel} = 10.4$ и $\epsilon_{\perp} = 9.5$ [16], эффективную массу электронов можно считать изотропной: $m_c = 0.2m_0$ [17]. При этих параметрах эффективный борновский радиус $a_B = 2.6$ nm.

На рис. 4 представлены ВАХ для всех исследованных образцов. В трех образцах с низким уровнем легирования (№ 1–3) на ВАХ можно выделить три характерных участка. В слабых полях ток квадратичен по электрическому полю, что соответствует инжекции электронов через контакт (режим тока, ограниченного пространственным зарядом). Донорные атомы не дают вклада в электропроводность, так как при температуре жидкого гелия они полностью выморожены. С ростом электрического поля начинается более резкое нарастание тока, что связано с увеличением концентрации свободных носителей заряда за счет ударной ионизации доноров горячими электронами. Наконец, наступает примесное истощение, концентрация электронов в зоне проводимости достигает максимального значения $n = N_D - N_A$, и ВАХ становится линейной, а затем и сублинейной. Последнее обстоятельство обусловлено уменьшением подвижности электронов в сильных электрических полях за счет все более интенсивных процессов рассеяния электронов с эмиссией полярных оптических фононов.

В образце № 4 с уровнем легирования $(N_D - N_A) = = 3.4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ расстояние между нескомпенсирован-

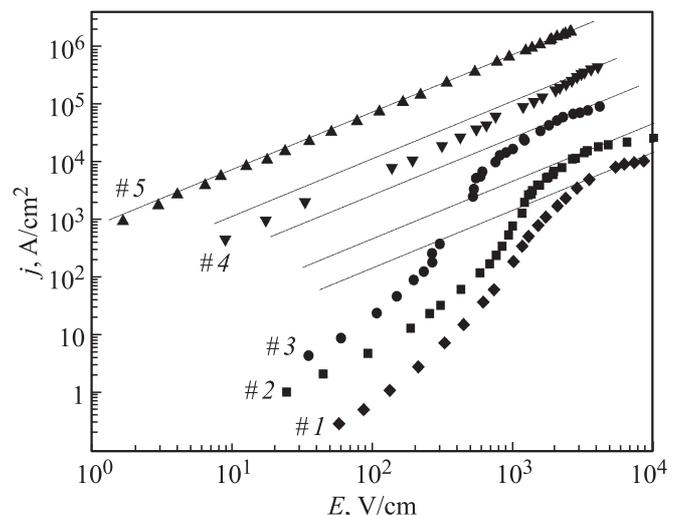


Рис. 4. Вольт-амперные характеристики образцов № 1–5 GaN при $T = 4.2$ К. Прямые линии соответствуют линейной зависимости плотности тока j от напряженности электрического поля E .

ными донорами сравнительно мало: $d_D = 6.7 \text{ nm} = 2.6a_B$. Анализ ВАХ показывает, что этого уже достаточно для формирования примесной зоны в GaN. Действительно, в области слабых и средних полей ($E = 10\text{--}500 \text{ V/cm}$) ВАХ демонстрирует линейный характер, при этом величина электропроводности при гелиевой температуре лишь в 2 раза меньше электропроводности при комнатной температуре. Это позволяет заключить, что при понижении температуры вымораживания свободных носителей заряда не происходит и проводимость при гелиевой температуре осуществляется по примесной зоне. При увеличении электрического поля от 500 до 2500 V/cm электропроводность увеличивается примерно в два раза, что, по-видимому, обусловлено перебросом носителей из примесной зоны в зону проводимости за счет процессов ударной ионизации и тем, что подвижность электронов в зоне проводимости в два раза превышает их подвижность в примесной зоне.

Отметим, что при уровне легирования $N_D - N_A = 1.6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (образец № 3), при котором $d_D = 8.9 \text{ nm} = 3.5a_B$, формирования примесной зоны еще не происходит. Следовательно, можно заключить, что критическое расстояние между нескомпенсированными донорами, при котором происходит переход Мотта в *n*-GaN, составляет величину $(3 \pm 0.4)a_B$. Отметим, что в германии и кремнии переход Мотта наблюдается при относительно более слабом легировании: $d_D \approx 4.8a_B$ [18].

В образце № 5 с максимальным уровнем легирования ($N_D - N_A = 4.8 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) ВАХ линейна во всем исследованном диапазоне электрических полей. Это свидетельствует в пользу того, что при столь высокой концентрации доноров примесная зона сливается с зоной проводимости. В этом образце среднее расстояние между донорами $d_D = 2.8 \text{ nm}$, т. е. приблизительно равно борновскому радиусу.

Рассмотрим оптические спектры слоев GaN с учетом сведений, полученных из ВАХ. Полосы $A_{n=1}$ и $B_{n=1}$ в спектрах отражения образцов № 4 и 5 не проявляются, и экситонный эффект наблюдается лишь как излом в соответствующей области энергий (рис. 1). Причиной этого является установленное по ВАХ образование примесной зоны (образец № 4) и ее слияние с зоной проводимости при концентрации кремния больше 10^{19} cm^{-3} (образец № 5). В примесной зоне образца № 4 донорные электроны делокализованы уже при низкой температуре, и это приводит к существенному экранированию кулоновского взаимодействия, однако, в люминесценции экситонное излучение еще наблюдается. При слиянии донорной зоны с зоной проводимости подвижность электронов возрастает, благодаря чему экранирование экситонов в образце № 5 более эффективно.

Уширение экситонных резонансов в спектре отражения и их сдвиг в сторону низких энергий по мере увеличения концентрации доноров (рис. 1) определяются ухудшением качества решетки [9], экранированием кулоновского взаимодействия и перенормировкой ширины запрещенной зоны в условиях экранирования.

При полном экранировании кулоновского взаимодействия и слиянии зоны доноров с зоной проводимости принципиально изменяется механизм краевого излучения. На рис. 2 и 3 можно проследить постепенную эволюцию спектров люминесценции образцов № 1–4, но спектр образца № 5 от них принципиально отличается. Несмотря на отсутствие энергетического зазора между примесной зоной и зоной проводимости в образце № 5, каждая из этих зон может давать отдельный вклад в излучение вследствие сильного различия плотности состояний. Две полосы в излучении этого образца следует отнести к переходам донорная зона–валентная зона и зона проводимости–валентная зона [$(D^0 - VB)$ и $(CB - VB)$ на рис. 3]. Это согласуется с представлениями, развитыми в работе [19] для спектров краевого излучения сильно легированных кристаллов.

После включения источника оптического возбуждения в образце № 1 происходит заметное перераспределение интенсивности люминесценции — полоса D^0x ослабляется, полоса $A_{n=1}$ усиливается. Этот процесс длится несколько секунд и он не связан с локальным нагреванием образца, которое очень незначительно и происходит гораздо быстрее. Причина, по-видимому, заключается в фотоиндуцированной перезарядке дефектов, которая изменяет излучательную рекомбинацию в пользу свободных экситонов.

Таким образом, в экситонных спектрах и ВАХ эпитаксиальных слоев GaN, легированных кремнием, ярко проявляются образование примесной зоны и ее слияние с зоной проводимости в интервале концентраций кремния от 10^{18} до $5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

Авторы выражают благодарность Л.А. Шелухину за участие в оптических экспериментах.

Список литературы

- [1] D.C. Reynolds, D.C. Look, W. Kim, Ö. Aktas, A. Botchkarev, A. Salvador, H. Morkoç, D.N. Talvar. *J. Appl. Phys.* **80**, 594 (1996).
- [2] M. Reshchikov, H. Morkoc. *J. Appl. Phys.* **97**, 061 031 (2005).
- [3] M. Zhang, T.F. Zhou, Y.M. Zhang, B. Li, S.N. Zheng, J. Huang, Y.M. Sun, G.Q. Ren, J.F. Wang, F. Hu, H. Yang. *Appl. Phys. Lett.* **100**, 041 904 (2012).
- [4] Y. Takagi, T. Suwa, H. Sekiguchi, H. Okada, A. Wakahara. *Appl. Phys. Lett.* **99**, 171 905 (2011).
- [5] V.A. Shalygin, L.E. Vorobjev, D.A. Firsov, V.Yu. Panevin, A.N. Sofronov, G.A. Melentyev, A.V. Antonov, V.I. Gavrilenko, A.V. Andrianov, A.O. Zakharyin, S. Suihkonen, P.T. Törma, M. Ali, H. Lipsanen. *Appl. Phys. Lett.* **106**, 123 523 (2009).
- [6] S. Farvid, M. Hegde, I.D. Hosein, P.V. Radovanovich. *Appl. Phys. Lett.* **99**, 222 504 (2011).
- [7] M.A. Reshchikov, A.G. Willyard, A. Behrends, A. Bakin, A. Waag. *Appl. Phys. Lett.* **99**, 171 110 (2011).
- [8] H. Nykänen, S. Suihkonen, M. Sapanen, F. Tuomisto. *Appl. Phys. Lett.* **100**, 122 105 (2012).
- [9] S. Fritze, A. Dadgar, H. Witte, M. Bügler, A. Rohrbeck, J. Bläsing, A. Hoffmann, A. Krost. *Appl. Phys. Lett.* **100**, 122 104 (2012).

- [10] K. Kornitzer, T.A. Ebner, K. Thonke, R. Sauer, C. Kirchner, V. Schwegler, M. Kamp, M. Leszczynski, I. Grzegory, S. Porowski. *Phys. Rev. B* **60**, 1471 (1999).
- [11] P. Stępniewski, K.P. Korona, A. Wyszomolek, J.M. Baranowski, K. Pakula, M. Potemski, G. Martinez, I. Grzegory, S. Porowski. *Phys. Rev. B* **56**, 15 151 (1997).
- [12] T.V. Shubina, A.A. Toropov, G. Pozina, J.P. Bergman, M.M. Glazov, N.A. Gippius, P. Disseix, J. Leymarie, B. Gil, B. Monemar. *Appl. Phys. Lett.* **99**, 101 108 (2011).
- [13] T. Ishiguro, Y. Toda, S. Adachi. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 011 904 (2007).
- [14] М.Г. Ткачман, Т.В. Шубина, В.Н. Жмерик, С.В. Иванов, П.С. Копьев, Т. Паскова, Б. Монемар. *ФТП* **37**, 552 (2003).
- [15] V.G. Dubrovski, V. Consonni, L. Geelhaar, A. Trampert, H. Riechert. *Appl. Phys. Lett.* **100**, 153 101 (2012).
- [16] A.S. Barker, M. Piegems. *Phys. Rev. B* **7**, 743 (1973).
- [17] V. Bougrov, M.E. Levinshtein, S.L. Rumyantsev, A. Zubrilov. In *Properties of Advanced Semiconductor Materials: GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe*. Eds. Levinshtein M.E., Rumyantsev S.L., Shur M.S. John Wiley & Sons, Inc., N.Y., 2001, p. 1.
- [18] N.F. Mott, W.D. Twose. *Adv. Phys.* **10**, 107 (1961). [Опубликован перевод: Мотт Н.Ф., Туз Н.Д. *УФН* **79**, 691 (1963).]
- [19] А.П. Леванюк, В.В. Осипов. *УФН* **133**, 427 (1981).