ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 11, № 1 (2010) С. 58-61

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 11, № 1 (2010) P. 58-61

УДК 621.315.592

ISSN 1729-4428

М.С. Заяць, П.О. Генцарь, М.В. Вуйчик, І.Б. Янчук

Вплив легування кремнієм на оптичні властивості плівок GaN вирощених на підкладках Al_2O_3

Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України
03028, Київ-28, пр. Науки 41, E-mail: gentsar@isp.kiev.ua

В роботі проведено оптичні дослідження плівок GaN легованих кремнієм (рівень легування $N_{Si} = 1{,}5\cdot10^{19}$ см$^{-3}$), вирощених методом газофазної епітаксії із метал-органічних сполук на підкладках сапфіра, орієнтованих по кристалографічній осі с. Для вирощених плівок отримано фізичні параметри, що характерні для кристалічного GaN. Зафіксовано зсув A_1(LO) фонона гратки GaN в спектрах ІЧ відбивання, який пояснено впливом двох чинників: механічних напружень в плівці і підкладці та легуванням плівки кремнієм.

Ключові слова: GaN, легування, фотолюмінесценція, комбінаційне розсіювання світла, інфрачервона спектроскопія.

Стаття поступила до редакції 01.04.2008; прийнята до друку 15.12.2009.

Вступ

У зв'язку з інтенсивним використанням широкозонних напівпровідників для виробництва оптоелектронних приладів, таких як світлодіоди, лазери, фотоприймачі ультрафіолетової і видимої областей спектру [1-3] доцільне їх подальше дослідження. Нітрид галію (GaN) має ширину забороненої зони, що значно більша в порівнянні з германієм, кремнієм, арсенідом галію, фосфідом галію, карбідом кремнію [4]. Крім того, GaN має високі значення критичного (електричного) поля пробою, високу радіаційну стійкість, механічну міцність, є термостійким і хімічно інертним матеріалом. На його основі створюються світловипромінюючі прилади для видимої області спектра.

Одним із способів керування випромінювальними характеристиками приладів на основі нітриду галію є легування тонких епітаксійних плівок, тому дослідження впливу легування на оптичні властивості плівок і характеристики легованих плівок є актуальним [5-6].

Для отримання інформації про структурні, електронні та оптичні властивості як монокристалів, так і тонких епітаксійних плівок GaN широко і успішно використовують атомно-силову мікроскопію, фотолюмінесценцію, а також інфрачервону (ІЧ) спектроскопію та комбінаційне розсіювання світла.

В даній роботі, з метою отримання фізичних характеристик епітаксійних плівок GaN легованих кремнієм (рівень легування $N_{Si} = 1{,}5\cdot10^{19}$ см$^{-3}$), проведено дослідження фотолюмінесценції, спектрів відбивання в ІЧ області спектру та спектрів комбінаційного розсіювання світла плівок.

I. Методика експерименту

Епітаксійні плівки GaN вирощені методом епітаксії метал-органічних сполук із газової фази. В якості підкладки вибрано кристали сапфіру (Al_2O_3), що орієнтовані по осі *c*. На *c*-сапфірі виростає плівка *c*-GaN, із площиною (0001) поверненою на 30 градусів відносно *c*-площини (0001) сапфіру, що спричиняє зменшенню невідповідності у параметрах граток [3]. Епітаксія проходила при температурі 950°C, при цьому плівки легувались кремнієм до концентрації $N_{Si} = 1{,}5\cdot10^{19}$ см$^{-3}$. Товщина плівок контролювалась за допомогою інтерферометра МИИ-4 і складала від 2 до 2,5 мкм в залежності від зразка.

Для реєстрації фотолюмінесценції при кімнатній та кріогенній температурах плівок GaN легованих кремнієм використано дифракційний гратковий монохроматор МДР-23. Збудження фотолюмінесценції здійснене за допомогою азотного лазера з довжиною хвилі збудження 337 нм.

Реєстрація спектрів відбивання в діапазоні 1,4-25 мкм здійснювалась на інфрачервоному Фур'є спектрометрі "Perkin Elmer" Spectrum BXII. Дослідження спектрів відбивання проведено при кімнатній температурі. Похибка вимірювань спектрів відбивання близько 2 см$^{-1}$.

Спектри комбінаційного розсіювання світла (КРС) плівок GaN/Al_2O_3 зареєстровані за допомогою

подвійного монохроматора ДФС-24 та фотоелектронного помножувача, що працює в режимі лічби фотонів. Для збудження спектрів комбінаційного розсіювання світла використано твердотільний лазер з діодною накачкою і довжиною хвилі збудження 532 нм. Похибка вимірювань спектрів КРС складала біля 1 см$^{-1}$.

II. Результати та обговорення

На рис. 1 показано спектри фотолюмінесценції

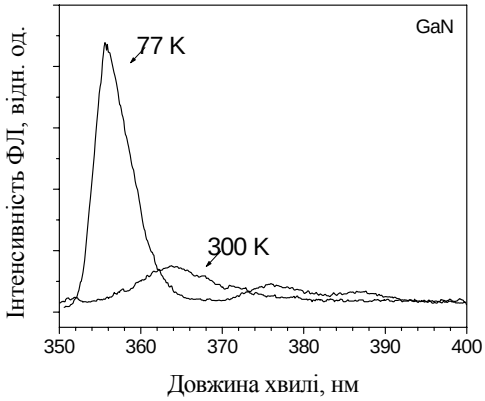

Рис. 1. Спектри фотолюмінесценції плівки GaN на підкладці Al_2O_3 при різних температурах. Довжина хвилі збудження фотолюмінесценції 337 нм.

(ФЛ) епітаксійної плівки GaN, зареєстровані при температурі 77 К та 300 К. При температурі 77 К спостерігається несиметрична смуга з максимумом на 357 нм (3,477 еВ) та напівшириною 47,2 меВ. Згідно літературних даних [3,7-8], зареєстрована ФЛ обумовлена рекомбінаційними процесами за участю екситонів GaN у гексагональній сингонії. Тобто, зареєстрована смуга ФЛ є суперпозицією смуги пов'язаної з рекомбінацією екситону, локалізованого на донорі (D^0X) та смуги вільних екситонів (FX). Зафіксовано також смуги незначної інтенсивності з максимумами на 376 нм (3,298 еВ) та 387 нм (3,204 еВ), які можуть бути пов'язані з рекомбінацією екситона кубічної сингонії, локалізованого на донорі та рекомбінації у донорно-акцепторних парах GaN кубічної сингонії відповідно [3,7-8]. Дуже мале значення інтенсивності останніх смуг вказує на незначну кількість кубічної сингонії в структурі.

При кімнатній температурі також спостерігається екситонна ФЛ епітаксійної плівки GaN з напівшириною смуги випромінювання 92,2 меВ та максимумом на 3,406 еВ (364 нм).

Фотолюмінесценцію в діапазоні 2,0 еВ нами зафіксовано не було. Таким чином, дослідження люмінесцентних властивостей вказує на структурну досконалість отриманих методом MOCVD плівок GaN.

Як відомо, ідеальний кристал GaN має гексагональну структуру вюрциту (просторова група симетрії $C_{6\upsilon}^4$) [4,9-11]. В спектрах КРС активним фононам відповідають моди $A_1(Z)$, $E_1(X,Y)$ і E_2, а B – моди в спектрах не проявляються. В спектрі КРС

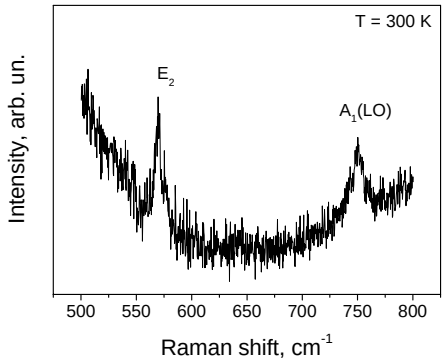

Рис. 2. Спектр комбінаційного розсіювання світла плівки GaN на підкладці Al_2O_3. Довжина хвилі збуджуючого випромінювання 532 нм.

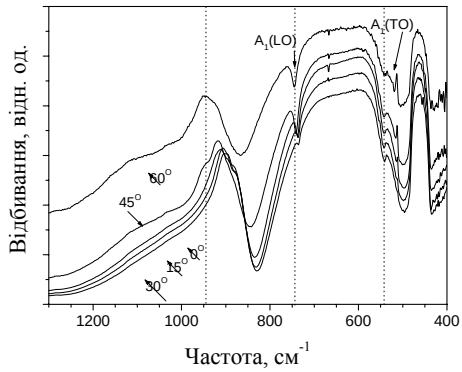

Рис. 3. Спектри ІЧ-відбивання плівки GaN зареєстровані при різних кутах падіння променя. Т = 300 К.

(рис. 2) проявились дві смуги з частотами 569 см$^{-1}$ і 750 см$^{-1}$. До того ж, як можна бачити з рис. 2, смуга з частотою 569 см$^{-1}$ є несиметричною. Цей факт говорить про те, що внесок в цей коливальний спектр дають як фонони поверхні епітаксійної плівки GaN (E_2-мода), так і фонони, обумовлені інтерфейсною взаємодією епітаксійна плівка – підкладка, адже їх частоти дорівнюють 568 см$^{-1}$ і 569 см$^{-1}$ відповідно [9]. Другий зареєстрований пік на 750 см$^{-1}$ можна було б віднести до E_1(LO) моди симетрії Γ_5, частота якої в об'ємному GaN відповідає 743 см$^{-1}$. Однак епітаксійні плівки GaN в процесі росту були леговані кремнієм, що приводить до зміщення частоти A_1(LO) фонона симетрії Γ_1 у високочастотну сторону [10], так як при збільшенні концентрації вільних носіїв частота A_1(LO) фонона збільшується.

На рис. 3 показано спектри відбивання епітаксійної плівки GaN/Al_2O_3 легованої кремнієм в інфрачервоній області спектра. В спектрах відбивання епітаксійних плівок GaN/Al_2O_3 товщиною 2,2 мкм в діапазоні 1,4-25 мкм спостерігається інтерференційна картина в області до 1500 см$^{-1}$

обумовлена плівкою GaN та поверхнею підкладки [12]. В області 1500-400 см$^{-1}$ реєструються смуги відбивання сапфіра та плівки. Потрібно зауважити, що спектр відбивання сапфірової підкладки з епітаксійною плівкою GaN зсунутий в низькоенергетичну область в порівнянні із спектром монокристалічного сапфіру. Цей факт вказує на наявність можливих механічних напружень на інтерфейсі плівка-підкладка.

Із даних рисунка можна бачити, що на фоні смуги відбивання сапфіру наявні смуги коливань плівки GaN на частотах 539 см$^{-1}$ та 735-745 см$^{-1}$. Згідно літературних даних [9-10], смуга, частота максимуму поглинання якої дорівнює 539 см$^{-1}$ відповідає частоті поперечних оптичних фононів A_1(TO) симетрії Γ_1. Як показано вище, смуга на 735 - 745 см$^{-1}$ відповідає частоті поздовжніх оптичних фононів A_1(LO) в легованій структурі тієї ж симетрії.

Дослідження спектру відбивання при різних кутах падіння світла показало, що при збільшенні кута падіння частота A_1(LO)-фононів збільшується. Якщо при нормальному куті падіння частота A_1(LO)-фононів складає 735 см$^{-1}$, то при куті падіння 60°, частота A_1(LO)-фононів вже 745 см$^{-1}$ (див. рис. 4). При цьому частота A_1(TO)-фононів не змінюється, однак змінюється частотне положення смуги сапфіру на ~ 900 см$^{-1}$.

Даний ефект, з одного боку, можна пояснити наявністю двох взаємоконкуруючих процесів в епітаксійній плівці та приповерхневому шарі сапфіру: наявністю механічних напружень та впливом легування на положення A_1(LO)-фононів плівки. Як показано вище, концентрація вільних носіїв зміщує положення A_1(LO) фонона у високоенергетичну сторону, в той же час наявні механічні деформації зміщують A_1(LO) фонон в низькоенергетичну сторону (положення смуги сапфіру на 900 см$^{-1}$ зміщується в високоенергетичний бік). По мірі збільшення кута падіння світла, глибина його проникнення зменшується і, отже, вплив підкладки на положення A_1(LO) фонона зменшується і його частота зростає.

З іншого боку, зміну частотного положення A_1(LO) фонона можна пояснити неоднорідним легуванням плівки по товщині. По мірі збільшення кута падіння світла, глибина його проникнення зменшується, рівень легування зростає і, як наслідок, частота A_1(LO) фонона збільшується.

Частотне положення A_1(TO) фонона не змінюється внаслідок того, що його частота не залежить від концентрації вільних носіїв [13].

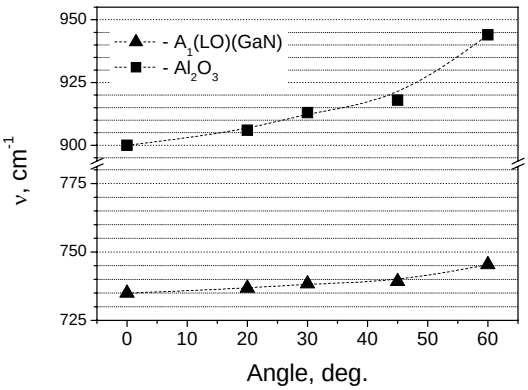

Рис. 4. Залежність частотного положення A_1(LO)-фононів плівки GaN та частотного положення смуги сапфіру від кута падіння променя в спектрах ІЧ-відбивання. T = 300 K.

Наявність двох взаємоконкуруючих процесів підтверджує також і той факт, що частотне положення A_1(LO) фонона епітаксійної плівки GaN в залежності від кута падіння збільшується повільніше ніж частотне положення смуги сапфіру, для якого відсутній вплив легування (рис. 4).

Висновки

Таким чином, із оптичних досліджень, а саме спектрів фотолюмінесценції, комбінаційного розсіювання світла та ІЧ - відбивання можна зробити висновок, що вирощені методом епітаксії метал-органічних сполук із газової фази епітаксійні плівки GaN на підкладках Al_2O_3 і леговані кремнієм до концентрації $1{,}5\cdot10^{19}$ см$^{-3}$ мають гексагональну структуру вюрциту симетрії Γ_1, з параметрами E_0 = 3,44 еВ, піки ІЧ - відбивання ν (TO) = 534 см$^{-1}$ і ν (LO) = 745 см$^{-1}$, піки комбінаційного розсіювання світла E_2 = 569 см$^{-1}$ і A_1(LO) = 750 см$^{-1}$. Виявлено зсув частотного положення A_1(LO) фонона GaN в спектрах ІЧ відбивання в залежності від кута падіння світла. Цей ефект пояснено впливом двох процесів: наявністю механічних напружень в плівці та неоднорідним легуванням кремнієм епітаксійної плівки GaN по товщині.

[1] Ю.Г. Шретер, Ю.Т. Ребане, В.А. Зыков, В.Г. Сидоров. *Широкозонные полупроводники*. Наука, С.-П. 128 с. (2001).

[2] В.Н. Бессолов, Ю.В. Жиляев, Е.В. Коненкова, В.А. Федирко, D.R.T. Zahn. Рамановская и инфракрасная спектроскопии нанокристаллов GaN, выращенных хлорид-гидридной эпитаксией на оксидированном кремнии // *ФТП*, **37(**8), сс. 964-967 (2003).

[3] Г.О. Сукач, В.В. Кідалов, А.С. Ревенко. *Підкладки для епітаксійного росту нітридів III групи*. Четверта хвиля, К. 188 с. (2007).

[4] П.Ю, М. Кардона. *Основы физики полупроводников*. Физматлит, М. 560 с. (2002).

[5] T. Li, C. Simbrunner, M. Wegscheider, A. Navarro-Quezada, M. Quast, K. Schmidegg, A. Bonanni. GaN:δ-Mg grown by MOVPE: Structural properties and their effect on the electronic and optical behavior // *J. Cryst. Grow.* , **310**, pp. 13-21 (2008).
[6] Takehiro Yoshida, Yuichi Oshima, Takeshi Eri, Ken Ikeda, Shunsuke Yamamoto, Kazutoshi Watanabe, Masatomo Shibata, Tomoyoshi Mishima. Fabrication of 3-in GaN substrates by hydride vapor phase epitaxy using void-assisted separation method // *J. Cryst. Grow.* , **310**, pp. 5-7 (2008).
[7] М.Д. Раранський, М.М. Сльотов, І.М. Фодчук, О.М. Сльотов. Структурні і оптичні властивості плівок нітриду галію // *Фізика і хімія твердого тіла*, **3**(1), сс. 143-147 (2002).
[8] M. Benyoucef, M. Kuball, D.D. Koleske, A.E. Wickenden, R.L. Henry, M. Fatemi, M.E. Twigg. Raman scattering, photoluminescence, and X-ray diffraction studies of GaN layers grown on misoriented sapphire substrates // *Materials Science and Engineering B*, **93**, pp. 15-18 (2002).
[9] H. J. Park, C. Park, S. Yeo, S.W. Kang, M. Mastro, O. Kryliouk, T. J. Anderson. Epitaxial strain energy measurements of GaN on sapphire by Raman spectroscopy// *Phys. stat. sol. (c),* **2**(7), pp. 2446-2449 (2005).
[10] C. Wetzel, H. Amano, I. Akasaki, J. W. Ager III, I. Grzegory, B. K. Meyer. DX like behavior of oxygen in GaN // *Physica B*, **302-303**, pp. 23-38 (2001).
[11] V.Y. Davydov, Y.E. Kitaev, I.N. Goncharuk, A.N. Smirnov, J. Graul, O. Semchinova, A.P. Mirgorodsky, R.A. Evaretov. Phonon dispersion and Raman scattering in hexagonal GaN and AlN // *Phys. Rev. B*, **58**(19), pp. 12899(1-6) (1998).
[12] Н.С. Заяц, В.Г. Бойко, П.А. Генцарь, Н.В. Вуйчик, О.С. Литвин, А.В. Стронский, И.Б. Янчук. Структурные и оптические свойства пленок GaN/Al_2O_3 // *Матеріали четвертої міжнародної науково-практичної конференції „Наукові дослідження – теорія та експеримент 2008”*, **9**, сс. 55-59, Україна, (2008).
[13] P. Perlin, J. Camassel, W. Knap, T. Taliercio, J.C. Chervin, T. Suski, I. Gizegory, S. Porowski. Investigation of longitudinal-optical phonon-plasmon coupled modes in highly conducting bulk GaN // *Appl. Phys. Lett.*, **67**, pp. 2524-2526 (1995).

M.S. Zayats, P.O. Gentsar, M.V. Vuichyk, I.B. Yanchuk

Influence of Si-Doped in Optical Properties GaN Thin Films Grown on Al_2O_3 Substrates

V. Lashkarev Institute of Semiconductor Physics National Academy of Science of Ukraine,
03028, Kyiv-28, Nauki av., 41, E-mail: gentsar@isp.kiev.ua

The results optical studies of GaN films doped with silicon (doping level $N_{Si} = 1{,}5\cdot10^{19}$ cm^{-3}) which were grown by the method of gas phase epitaxy from the metal-organic compounds on the sapphire substrates oriented along c axis are presented. For the grown GaN films were obtained the physical parameters characteristic for the crystalline GaN films. Shift A_1(LO) phonon of GaN lattice in the infrared spectra reflection were fixed. One was explained influence mechanical strain in thin films and substrate and inhomogeneous doped of thin films by Si.

Key words: GaN, doping, photoluminescence, Raman scattering, infrared spectroscopy.