

03,08

# Идентификация вакансии азота в монокристалле AlN: исследования методами ЭПР и термолюминесценции

© В.А. Солтамов, И.В. Ильин, А.А. Солтамова, Д.О. Толмачев, Е.Н. Мохов, П.Г. Баранов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: ivan.ilyin@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 12 ноября 2010 г.)

С помощью совместных исследований электронного парамагнитного резонанса и термолюминесценции установлена электронная структура вакансии азота в специально не легированных монокристаллах нитрида алюминия и определена глубина залегания донорного уровня этой вакансии в запрещенной зоне, равная  $\sim 75$  meV.

Работа поддержана Министерством образования и науки РФ (государственные контракты № 02.740.11.0108 и 14.740.11.0048), Программами Российской академии наук „Спин-зависимые эффекты в твердых телах и спинтроника“, „Фундаментальные исследования нанотехнологий и наноматериалов“ и „Поддержка инноваций и разработок“, Российским фондом фундаментальных исследований (гранты № 09-02-01409 и 09-02-00730).

## 1. Введение

Широкозонные полупроводники типа нитридов III–V групп (GaN, AlGaN и AlN) [1] являются наиболее перспективными материалами для создания светодиодов и лазерных диодов, работающих в ультрафиолетовой области. Нитрид алюминия (AlN) является прямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны порядка 6.3 eV при комнатной температуре. Кристаллы InN, GaN и AlN со структурой вюрцита образуют непрерывный ряд смешанных соединений с шириной запрещенной зоны, непрерывно изменяющейся от 0.7 до 6.3 eV, т.е. на основе этих соединений могут быть созданы оптические приборы, работающие на длинах волн от инфракрасного до далекого ультрафиолетового диапазонов [2]. Эти материалы также представляют большой интерес для применений в приборах, работающих при повышенных температурах и мощностях. Большая энергия связи между атомами кристаллической решетки нитридов III–V групп делает их весьма устойчивыми к влиянию различных дефектов на оптические и электрические характеристики, что является чрезвычайно важным их преимуществом перед другими типами широкозонных полупроводников.

Номинально чистые кристаллы AlN проявляют проводимость *n*-типа, однако характеризуются высоким электрическим сопротивлением, что свидетельствует о наличии дефектов с глубокими уровнями, которые не ионизированы при комнатной температуре и компенсируют или ионизируют мелкие доноры. Сообщалось о наблюдении ряда дефектов с уровнями 0.17, 0.5 и 0.81 eV ниже зоны проводимости [3]. Выяснение природы дефектов и глубины залегания их уровней в запрещенной зоне AlN является чрезвычайно важной задачей современных исследований.

Известно, что электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) является одним из наиболее эффективных методов исследования структуры дефектов в полупроводниках. Корреляция результатов ЭПР с другими методами — оптическими, термолюминесценции (ТЛ), проводимости — дает возможность получить информацию о глубине залегания уровней дефектов, идентифицированных с помощью ЭПР, внутри запрещенной зоны кристалла. Настоящая работа посвящена совместным исследованиям ЭПР и ТЛ дефекта с глубоким донорным уровнем, идентифицированного как вакансия азота в решетке монокристалла AlN.

В работах [4–6] методами ЭПР и оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР) был зарегистрирован дефект с разрешенной сверхтонкой структурой, обусловленной сильным взаимодействием с одним атомом алюминия, и было высказано предположение, что этот дефект находится в азотной подрешетке. В работах [4,5] предполагалось, что наблюдавшиеся спектры ЭПР и ОДМР принадлежат нейтральному донору в виде атома кислорода, замещающего азот  $O_N^0$ , либо вакансии азота  $V_N^0$ . В [6] исходя из того, что мелкий донор кислорода был достаточно надежно идентифицирован в работе [7], сделан вывод о принадлежности наблюдаемого спектра ЭПР вакансии азота  $V_N^0$ .

## 2. Методика эксперимента

Объемные монокристаллы AlN выращены сублимационным сандвич-методом в печи сопротивления с аксиально-симметричными графитовыми нагревательными элементами. Ключевая особенность этой техники роста — использование танталового контейнера, предварительно карбонизированного путем высокотемпературного отжига совместно с графитом. Процедура предварительной карбонизации детально описана в работе [8],

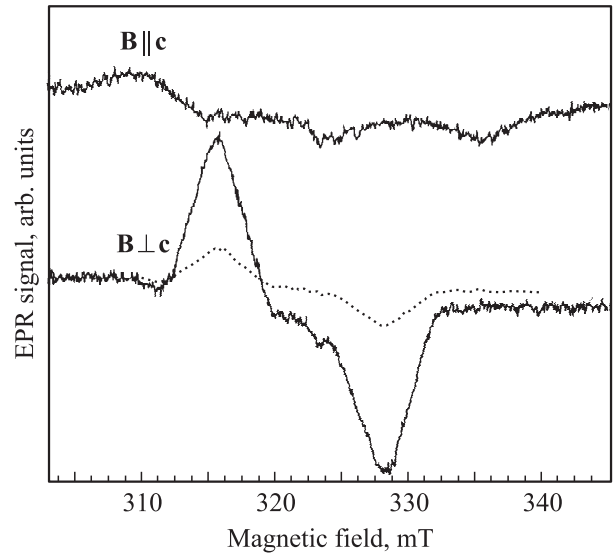
При выращивании образцов источником AlN служил промышленный порошок AlN полупроводниковой чистоты, предварительно отожженный в высоком вакууме при температуре 1800°C с целью уменьшения содержания кислорода до  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  и спеченный в атмосфере азота при 2200°C с последующей ресублимацией. Подложкой при росте образцов служили монокристаллы карбида кремния 6H-SiC (Si-грань (0001)) в виде пластинки толщиной 0.3–0.5 mm. Температура подложки составляла 1950–2150°C. Подложки SiC были вырезаны из выращенных нами объемных монокристаллов SiC, механически и химически полированных и прикрепленных к крышке ростовой ячейки. Выращенные на подложке SiC слои AlN толщиной 0.3–0.5 mm (Al-грань (0001)) использовались для последующего роста монокристаллов AlN, исследовавшихся в настоящей работе.

Измерения проводились на спектрометре ЭПР, работающем в X-диапазоне (9.4 GHz) в непрерывном режиме. Для рентгеновского облучения образцов использовалась трубка с молибденовым анодом. Выбор рентгеновского излучения определялся потребностью в высоких энергиях облучения для возбуждения зона–зона. Облучение проводилось в течение 5–10 min при токе трубки 15 mA и напряжении 55 kV.

Изучение термолюминесценции осуществлялось в два этапа. В первом случае образец облучался рентгеновскими лучами при температуре жидкого азота, затем помещался в криостат, где медленно (0.13 K/s) нагревался от 77 до 300 K. Во втором случае образец облучался при комнатной температуре, затем помещался на нагревательный элемент и нагревался от 300 до 540 K со скоростью 0.25 K/s. Для регистрации термолюминесценции использовался фотоумножитель и монохроматор.

### 3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены спектры ЭПР, зарегистрированные при 9 K в X-диапазоне в монокристалле AlN, облученном рентгеновскими лучами при 300 K. Спектры приведены для двух ориентаций магнитного поля относительно гексагональной оси кристалла *c*: магнитное поле параллельно оси *c* (**V** || *c*); магнитное поле перпендикулярно оси *c* (**V** ⊥ *c*). Пунктиром показан сигнал ЭПР, наблюдавшийся в ориентации **V** ⊥ *c* до рентгеновского облучения. Видно, что рентгеновское облучение существенно увеличивает интенсивность спектра ЭПР. Как уже упоминалось во Введении, в работе [6] был сделан вывод о том, что этот центр принадлежит нейтрально заряженной вакансии азота  $V_N^0$  и имеет сравнительно глубокий уровень внутри запрещенной зоны, при этом волновая функция неспаренного электрона донора главным образом локализована на одном атоме алюминия. Суперпозиция шести линий сверхтонкой структуры, обусловленных взаимодействием неспаренного электрона (центр характеризуется электронным спином  $S = 1/2$ ) с одним атомом алюминия (ядерный



**Рис. 1.** Спектры ЭПР, зарегистрированные при 9 K в X-диапазоне в монокристалле AlN, облученном рентгеновскими лучами при 300 K. Спектры приведены для двух ориентаций магнитного поля относительно гексагональной оси кристалла *c*, пунктиром условно показан сигнал ЭПР, наблюдавшийся до рентгеновского облучения.

спин  $I = 5/2$ ), приводит к наблюдаемой сложной форме линии ЭПР.

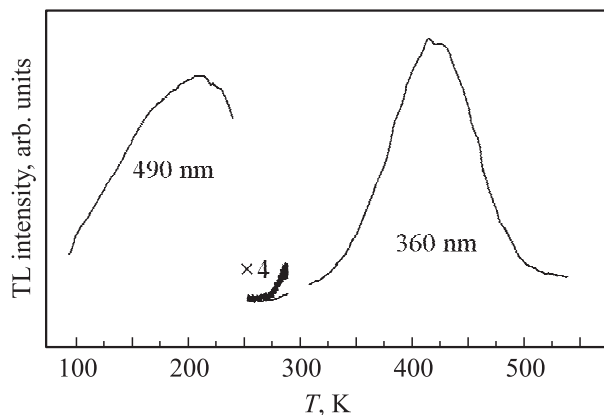
Гамильтониан, описывающий наблюдаемые спектры ЭПР, имеет вид

$$H = g_{\parallel} \mu_B B_z S_z + g_{\perp} \mu_B (B_x S_x + B_y S_y) + \mathbf{SAI}. \quad (1)$$

Здесь  $S = 1/2$ ,  $\mathbf{A}$  — тензор сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона с одним атомом алюминия. В работах [4–6] были получены следующие параметры спинового гамильтониана:  $g_{\parallel} = 2.002$ ,  $g_{\perp} = 2.006$ ,  $A_{\parallel} = 4.0 \text{ mT}$ ,  $A_{\perp} = 1.9 \text{ mT}$ .

Нами было обнаружено, что нагревание облученных рентгеном кристаллов AlN приводит к сильной термолюминесценции, сопровождающейся резким уменьшением интенсивности спектров ЭПР. В результате после полного высвечивания интенсивность спектра ЭПР вакансий азота возвращается к исходной, наблюдавшейся до облучения (пунктирная линия на рис. 1).

Термолюминесценция — это свечение вещества, предварительно облученного светом или ионизирующим излучением, возникающее в процессе его нагревания [9]. Облучение кристалла приводит к запасанию энергии в виде пространственно разделенных неравновесных носителей заряда — электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне, которые затем захватываются на глубоких энергетических уровнях, обусловленных наличием собственных или примесных дефектов кристаллической структуры. Повышение температуры приводит к увеличению вероятности термического высвобождения захваченных электронов (дырок) и их избирательной рекомбинации с ионизированными в процессе облучения центрами свечения, что проявляется в виде пиков



**Рис. 2.** Температурная зависимость интенсивности термоллюминесценции кристалла AlN после рентгеновского облучения при 77 и 300 К.

высвечивания в видимом, ультрафиолетовом (УФ) или инфракрасном диапазонах.

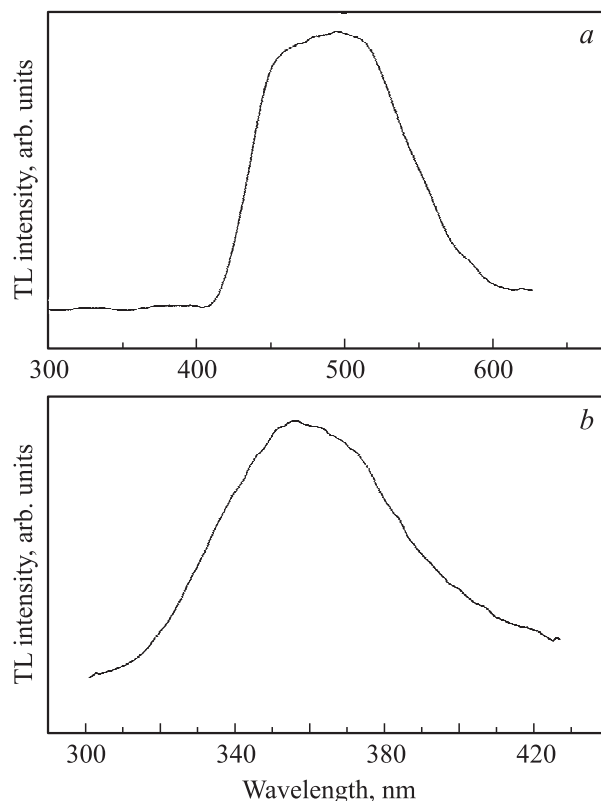
Положение максимумов термоллюминесценции на кривых зависимости интенсивности свечения от температуры дает информацию об энергетической глубине залегания уровней центров захвата относительно зоны проводимости (валентной зоны). Спектр термоллюминесценции позволяет определить положение уровней глубоких центров, на которых происходит рекомбинация электронов из зоны проводимости (валентной зоны).

На рис. 2 показана температурная зависимость интенсивности ТЛ в кристалле AlN в низкотемпературной области (нагревание в области температур ниже комнатной) и высокотемпературной области (нагревание выше комнатной температуры). В экспериментах по низкотемпературному нагреванию предварительное рентгеновское облучение производилось при температуре 77 К, в экспериментах по высокотемпературному нагреванию — при 300 К. Рассмотрим сначала ТЛ после облучения при 77 К. На рис. 2 зависимость интенсивности ТЛ от температуры показана в области температур 100–300 К, при этом зависимость состоит из двух участков, в которых ТЛ регистрировалась в виде полос в оптическом диапазоне: в области температур 100–250 К ТЛ регистрировалась на длине волны 490 нм, при этом сигнал ТЛ достигал максимума при температуре примерно 200 К и затем резко спадал практически до нуля в области комнатной температуры. В то же время в области 270–300 К появлялась полоса ТЛ, которая регистрировалась на длине волны 360 нм (на рисунке показана только начальная часть этого сигнала ТЛ). Такая же полоса ТЛ наблюдалась и после рентгеновского облучения при 300 К и именно эта ТЛ представлена в правой части рис. 2 в области температур 300–500 К.

На рис. 3 представлены спектры низкотемпературной части ТЛ (а) и высокотемпературной части ТЛ (b). Видно, что спектрально эти две части существенно различаются: максимум низкотемпературной ТЛ лежит в зеленой области оптического диапазона, тогда как

высокотемпературная часть ТЛ регистрируется с максимумом в ближнем УФ-диапазоне. Поскольку спектральный диапазон характеризует положение уровней глубоких центров относительно дна зоны проводимости, на которых происходит рекомбинация электронов из зоны проводимости (мы предполагаем, что центры с глубокими уровнями захватывают дырку в процессе рентгеновского облучения), можно по спектрам термоллюминесценции определить глубину залегания этих уровней.

Анализ температурной зависимости и спектров ТЛ в образце, облученном при 77 К, показывает, что происходит рекомбинация между сравнительно мелкими ловушками электронов вблизи зоны проводимости и дефектом с глубоким уровнем с глубиной залегания примерно 2.5 эВ. При нагревании выше температуры 250 К начинается новый процесс рекомбинации с другим дефектом с глубиной залегания примерно 3.4 эВ, т.е. с уровнем, который находится вблизи середины запрещенной зоны. При этом дефект с уровнем 2.5 эВ больше не участвует в рекомбинационных процессах, так как ТЛ в видимой области с максимумом 490 нм не наблюдается в процессе нагревания выше 300 К. По-видимому, произошла полная рекомбинация электронов, захваченных



**Рис. 3.** а) Спектр термоллюминесценции, наблюдающийся при низкотемпературном отжиге в интервале 100–250 К кристалла AlN, предварительно облученного при 77 К. Спектр зарегистрирован при температуре 200 К. б) Спектр термоллюминесценции, наблюдающийся при высокотемпературном отжиге в интервале 250–500 К кристалла AlN, предварительно облученного при 300 К.

на мелких уровнях, с дырками, захваченными на дефект с уровнем 2.5 eV.

Низкотемпературный отжиг не приводит к существенным изменениям спектров ЭПР вакансий азота, интенсивность которых также увеличивается при рентгеновском облучении при 77 К. Спектров ЭПР новых центров, образующихся при низкотемпературном облучении, комбинация которых приводит к ТЛ в видимой области спектра, обнаружить не удалось.

Следующей задачей является определение положения уровней донорного центра  $V_N^0$  внутри запрещенной зоны. Эффективный метод определения этого уровня состоит в постепенном повышении температуры, что позволяет по пикам ТЛ разделить различные уровни захвата электронов и установить энергетическую глубину залегания (может быть также найден частотный фактор высвобождения электронов из ловушек, но в этом случае необходимо проводить дополнительные исследования, в частности определение концентрации дефектов и ловушек).

Для численного анализа температурной зависимости ТЛ, представленной на рис. 2, использовалась так называемая классическая модель термолюминесценции [9,10]. В рамках этой модели рассматриваются один тип электронных ловушек и один тип рекомбинационных центров. За счет линейного нагрева образца (температура  $T = T_0 + \beta t$ , скорость нагрева  $\beta$ ) электроны высвобождаются из ловушек в зону проводимости и затем рекомбинируют с дырками на дефектах. Рекомбинация типа зона–зона, так же как и центр–центр, не рассматривается. Кинетика такой модели может быть описана следующими дифференциальными уравнениями [9,10]:

$$\left[ \frac{dn_c}{dt} \right] = np - n_c(N - n)A - n_c n_h A_r, \quad (2)$$

$$\left[ \frac{dn}{dt} \right] = -np + n_c(N - n)A, \quad (3)$$

$$\left[ \frac{dn_h}{dt} \right] = -n_c n_h A_r. \quad (4)$$

Условие зарядовой нейтральности в данном случае записывается в виде  $n_c + n = n_h$ . В приведенных уравнениях  $n_c$  — концентрация электронов в зоне проводимости,  $n_h$  — концентрация дырок на центрах рекомбинации,  $N$  — концентрация ловушек данного типа,  $n$  — количество электронов в этих ловушках,  $p = s \exp(-E_a/kT)$  — вероятность высвобождения электрона из ловушки в единицу времени,  $s$  — частотный фактор,  $A$  — коэффициент захвата электронов электронными ловушками,  $A_r$  — коэффициент рекомбинации электронов из зоны проводимости с дырками на центрах рекомбинации. Для получения аналитического решения используются следующие ограничения: 1) концентрация свободных носителей в зоне проводимости много меньше концентрации захваченных в ловушки электронов:  $n_c \ll n$ ; 2) скорость изменения концентрации свободных электронов много меньше скорости изменения концентрации

электронов в ловушках:  $dn_c/dt \ll dn/dt$  (можно считать, что  $dn_c/dt \sim 0$ ). Это приближение хорошо выполняется для широкозонных полупроводников, каким является AlN [9].

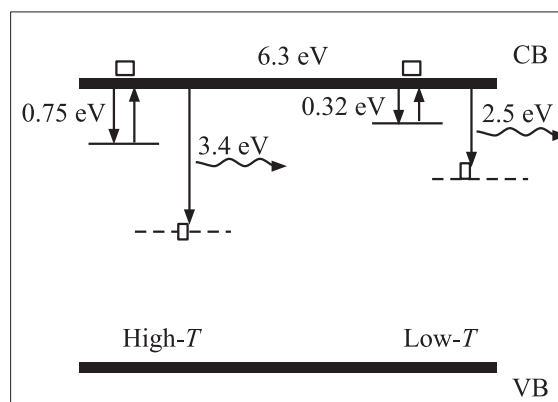
Учитывая условия 1 и 2 и помня, что в момент времени  $t = t_0$  температура  $T = T_0$  и концентрация  $n = n_0$ , решение системы уравнений (2)–(4), представляющее собой зависимость интенсивности ТЛ от температуры, запишем в виде

$$I(T) = n_0 s \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \exp\left(-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) dT\right), \quad (5)$$

где  $n_0$  — равновесная концентрация электронов,  $\beta$  — постоянная скорость нагрева (в нашем эксперименте 0.25 K/s для высокотемпературной ТЛ и 0.13 K/s для низкотемпературной ТЛ),  $E_a$  — термическая энергия активации электронов в ловушках.

Так как экспериментальная кривая термолюминесценции представляет собой огибающую нескольких зон термолюминесценции, точное определение энергии активации  $E_a$ , соответствующей ловушкам уровня  $V_N^0$ , не представляется возможным. Однако, пользуясь формулой (5), можно оценить энергию термической активации высокотемпературной термолюминесценции: от 0.6 до 0.9 eV (при значениях частотного фактора  $s = 2 \cdot 10^6$  и  $1 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$  соответственно). Так как наибольший спад сигнала ЭПР происходил при нагревании образца в температурном диапазоне от 370 до 415 К, можно оценить энергию активации ловушек  $V_N^0$ :  $E_a = 0.75 \pm 0.05 \text{ eV}$  (используемое значение  $s = 2 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ ). Аналогичный расчет для низкотемпературной ТЛ дает энергию активации ловушек  $E_a = 0.32 \pm 0.05 \text{ eV}$  ( $s = 2 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ ).

На рис. 4 показана упрощенная схема энергетических уровней для кристалла AlN, а также процесс термического опустошения ловушек, созданных в результате



**Рис. 4.** Упрощенная диаграмма энергетических уровней для кристалла AlN и процесс термического опустошения ловушек, созданных в результате рентгеновского облучения при 300 К (high-T) и 77 К (low-T) и последующая рекомбинация электронов с глубоким центром.

рентгеновского облучения. В левой части рисунка показана схема энергетических уровней для высокотемпературной ТЛ (high- $T$ ) после рентгеновского облучения при 300 К. Глубина залегания ловушек  $\sim 0.75$  eV, положение глубокого центра рекомбинации  $\sim 3.4$  eV ниже дна зоны проводимости. В правой части рисунка показана схема энергетических уровней для низкотемпературной ТЛ (low- $T$ ) после рентгеновского облучения при 77 К. Глубина залегания ловушек  $\sim 0.32$  eV, положение глубокого центра рекомбинации  $\sim 2.5$  eV ниже дна зоны проводимости.

#### 4. Заключение

Таким образом, в настоящей работе проведены комплексные исследования электронного парамагнитного резонанса и термолюминесценции вакансии азота  $V_N^0$  в специально не легированных монокристаллах нитрида алюминия. Наблюдалось резкое увеличение интенсивности сигналов ЭПР  $V_N^0$  после облучения образца рентгеновскими лучами при температуре 300 К. Последующее нагревание облученных кристаллов AlN приводит к сильной термолюминесценции, сопровождающейся резким уменьшением интенсивности спектров ЭПР. В результате после полного высвечивания интенсивность спектра ЭПР вакансий азота возвращается к исходной, наблюдавшейся до облучения. Исследование температурной зависимости термолюминесценции позволило определить глубину залегания донорного уровня  $V_N^0$  в запрещенной зоне, которая равна  $\sim 75$  meV.

Проведены исследования ТЛ в кристалле, облученном рентгеновскими лучами при  $T = 77$  К. Обнаружен сигнал ТЛ, соответствующий донорному центру с уровнем, лежащим на  $\sim 32$  meV ниже дна валентной зоны. Выяснение микроскопической структуры этого центра требует дальнейших исследований.

#### Список литературы

- [1] Y. Taniyasu, M. Kasu, T. Makimoto. Nature **441**, 325 (2006).
- [2] B. Monemar, P.P. Paskov, J.P. Bergman, A.A. Toropov, T.V. Shubina. Phys. Status Solidi B **244**, 1759 (2007).
- [3] Properties of group III nitrides / Ed. J.H. Edgar. IEE EMIS Datareviews Series N 11. INSPEC publ., London (1994).
- [4] S.M. Evans, N.G. Giles, L.E. Halliburton, G.A. Slack, S.B. Schujman, L.J. Schowalter. Appl. Phys. Lett. **88**, 062 112 (2006).
- [5] P.M. Mason, H. Przybylinska, G.D. Watkins, W.J. Choyke, G.A. Slack. Phys. Rev. B **59**, 1937 (1999).
- [6] V.A. Solmatov, I.V. Piyin, A.A. Solmatova, E.N. Mokhov, P.G. Baranov. J. Appl. Phys. **107**, 113 515 (2010).
- [7] S.B. Orlinskii, J. Schmidt, P.G. Baranov, M. Bickermann, B.M. Epelbaum, A. Winnacker. Phys. Rev. Lett. **100**, 256 404 (2008).
- [8] E.N. Mokhov, O.V. Avdeev, I.S. Barash, T.Y. Chemekova, A.D. Roenkov, A.S. Segal, A.A. Wolfson, Yu.N. Makarov, M.G. Ramm, H. Helava. J. Cryst. Growth **281**, 93 (2005).
- [9] Th. Stiasny, R. Helbig. J. Appl. Phys. **79**, 4152 (1996).
- [10] A. Halperin, A.A. Braner. Phys. Rev. **117**, 408 (1960).