

Донорно-акцепторная фотолюминесценция слабо компенсированного GaN:Mg

© В.Ю. Некрасов, Л.В. Беляков, О.М. Сресели[¶], Н.Н. Зиновьев

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

(Получена 21 мая 1999 г. Принята к печати 23 июня 1999 г.)

Представлен анализ время-разрешенных спектров фотолюминесценции легированных магнием слоев нитрида галлия, выращенных методом молекулярной эпитаксии на подложках из GaAs и сапфира. Обнаружены новые характерные особенности примеси Mg и ее взаимодействия с собственными дефектами, проявляющиеся благодаря механизму донорно-акцепторной рекомбинации. Теоретически рассмотрены оптические переходы донор-акцептор в легированном слабо компенсированном широкозонном полупроводнике в предположении неслучайного распределения примесей. Количественный анализ спектров донорно-акцепторной фотолюминесценции, выполненный для различных образцов эпитаксиальных слоев GaN:Mg, обнаружил в распределении доноров и акцепторов обеднение на близких расстояниях и (или) наличие преимущественного расстояния между примесями (сингулярности) в зависимости от условий роста слоев. Из сравнения расчетных и экспериментальных зависимостей время-разрешенной фотолюминесценции определены: форма межпримесной функции распределения, концентрация легирующей примеси, энергии связи акцепторов (атомов Mg) и активных доноров.

1. Введение

Несмотря на существенные успехи в прикладных разработках светоизлучающих приборов на основе нитрида галлия, остается много неясного в механизме влияния легирования GaN на его люминесцентные свойства. Получаемые в отсутствие легирования слои GaN характеризуются электронным типом проводимости. Как и для других широкозонных соединений, легирование нитрида галлия примесями акцепторного типа является сложной задачей. К настоящему времени единственной легирующей примесью, дающей относительно стабильный и воспроизводимый *p*-тип проводимости в GaN, является магний. Введение магния (как и других примесных элементов) сопровождается рождением значительного количества собственных дефектов и, возможно, появлением сопутствующих примесей. Очевидно, что внедрение в кристалл таких центров оказывает существенное влияние на оптические и электрические свойства нитрида галлия. В частности, появление в спектре фотолюминесценции (ФЛ) GaN широкой полосы в области $2.8 \div 3.3$ эВ приписывается донорно-акцепторной (ДА) рекомбинации [1,2]. Обнаруживаемые значительные различия в деталях спектра ДА ФЛ различных образцов GaN:Mg (спектральное положение максимума, форма линии, а также необычная для ДА рекомбинации кинетика затухания) [1–3] требуют как более глубокого понимания процессов легирования и взаимодействия примеси акцепторного типа с собственными дефектами в нитриде галлия, так и дальнейшего исследования собственно ДА рекомбинации в условиях неоднородного распределения примесей.

Основы теории и эксперимента в области донорно-акцепторной рекомбинации были заложены давно [4,5]. Они базируются на модели бездефектного кристалла

со случайным распределением примесей. Рекомбинация электронов и дырок, локализованных на пространственно разделенных примесных центрах, определяется процессами туннелирования и кулоновского взаимодействия между отдельными примесями. С другой стороны, ДА полоса ФЛ является результатом усреднения вкладов излучательных переходов между отдельными центрами. В силу этих обстоятельств измеряемая полоса ДА рекомбинации занимает широкий спектральный диапазон и может иметь сложную форму. Максимум полосы находится в интервале между энергией, определяемой суммарной рекомбинационной энергией донорно-акцепторной пары,

$$E_{\text{DAP}}(\infty) = E_G - (\Delta E_D + \Delta E_A) \quad (1)$$

(E_G — ширина запрещенной зоны; ΔE_D , ΔE_A — энергии ионизации донорного и акцепторного центров), что соответствует бесконечному расстоянию между донорами и акцепторами, и энергией

$$E_{\text{DAP}} = E_{\text{DAP}}(\infty) + E_C, \quad (2)$$

где $E_C = e^2/4\pi\epsilon\epsilon_0 r$. Отметим, что величина кулоновского вклада E_C не зависит ни от типа ДА пар, ни от среднего расстояния между примесями, пропорционального $n_{D,A}^{1/3}$ ($n_{D,A}$ — концентрация доноров, акцепторов), а целиком определяется случайной переменной r — расстоянием между донором и акцептором. Вследствие взаимодействия между примесями и собственными дефектами в процессе роста возможны определенные корреляции в относительном расположении примесей в решетке. Такие ассоциации примесей, если они возникают, должны оказывать определяющее влияние на кинетику донорно-акцепторной рекомбинации и могут быть охарактеризованы посредством исследования кинетики ФЛ ДА пар. Такие возможности открывают новые перспективы в исследовании материала, недоступные для других методов.

[¶] E-mail: olga.sreseli@pop.ioffe.rssi.ru

Большая вероятность излучательных межзонных переходов в прямозонных полупроводниках приводит к тому, что спектральное положение полосы ДА ФЛ не достигает равновесных значений, определяемых (1). Это происходит вследствие того, что значительная часть электронов и дырок, связанных на примесях, рекомбинирует посредством туннельных переходов между ближайшими соседями. Ввиду отмеченного неравновесного характера ДА рекомбинации оценка характерных рекомбинационных энергий по (1) из положений максимумов линии ДА пар может привести к ошибочной идентификации примесных переходов в экспериментах, выполненных в условиях стационарного возбуждения.

Таким образом, не только спектроскопические энергии примесей могут быть определены из исследований ДА ФЛ, но и функция корреляции в расположении легирующей примеси и собственных компенсирующих дефектов. В связи с этим особую важность приобретают исследования кинетики ДА рекомбинации. В настоящей работе представлены результаты исследования время-разрешенных спектров ФЛ и кинетики затухания импульса ФЛ при импульсном возбуждении в нитриде галлия, слабо легированном магнием. Феноменологически рассмотрен процесс ДА ФЛ в условиях корреляции в расположении доноров и акцепторов при произвольном соотношении боровских радиусов доноров и акцепторов. Посредством сопоставления рассчитанных зависимостей кинетики ДА ФЛ и экспериментальных данных определен ряд важных численных характеристик, таких как концентрация основной примеси, энергии связи примесей обоих типов, характер межпримесных корреляций, рекомбинационные вероятности и др.

2. Методика эксперимента

В настоящей работе исследованы образцы GaN, слабо легированные магнием (концентрация магния $1.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ — по SIMS), с концентрацией ионизованных акцепторов $n_A = 1.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, измеренных по эффекту Холла. Образцы в виде пленок толщиной $0.5 \div 2.0 \text{ мкм}$ были выращены методом молекулярно-пучковой эпитаксии на подложках GaAs и сапфира в группе проф. Фоксона в университете Ноттингема. Технология роста описана в [6]. Фотолюминесценция (ФЛ) исследовалась на комбинированной спектроскопической установке, включающей одинарный и двойной монохроматоры с дифракционными решетками, систему счета фотонов, работающей во время-разрешенном режиме (boxcar), криостат с регулировкой температуры от 4.2 до 300 К и компьютерную систему управления и регистрации. Возбуждение ФЛ производилось импульсным азотным лазером с энергией фотона $h\nu = 3.678 \text{ эВ}$, длительностью импульса 6 нс и частотой $\sim 400 \text{ Гц}$. При диаметре лазерного луча на образце $\sim 1 \text{ мм}$ обеспечивался уровень возбуждения менее 1000 Вт/см^2 , что позволяло избежать наложения нелинейных эффектов, связанных с высокой интенсивностью возбуждения и стимулированного излучения. Для изменения интенсивности

возбуждения использовался набор калиброванных нейтральных фильтров. Вспомогательные измерения ФЛ в стационарных условиях производились при возбуждении He-Cd-лазером ($h\nu = 3.8 \text{ эВ}$) с регистрацией сигнала в режиме фазочувствительного детектирования. Экспериментальные спектральные зависимости представлены с учетом спектральной чувствительности измерительной системы (фотоумножителя и монохроматора).

3. Результаты эксперимента

На рис. 1 представлены время-разрешенные спектры ФЛ образца слабо легированного нитрида галлия (*p*-GaN:Mg, подложка GaAs), полученные при $T = 77 \text{ К}$. Выбор температуры $T = 77 \text{ К}$ обусловлен тем, что ФЛ ДА пар слабо зависит от температуры при $T < 100 \text{ К}$ и в то же время в области температур $T > 40 \text{ К}$ спектральные особенности, связанные с экситонно-примесными комплексами, не ввалируют закономерности ДА ФЛ. С целью выделить только временную зависимость спектрального распределения ФЛ приведенные на рис. 1 спектры нормированы на интенсивность ФЛ при энергии $E_{\text{PL}} = E_{\text{DAP}}(\infty)$ (жирная стрелка на рис. 1). Подробно значение энергии $E_{\text{DAP}}(\infty)$ будет обсуждаться в разд. 5.

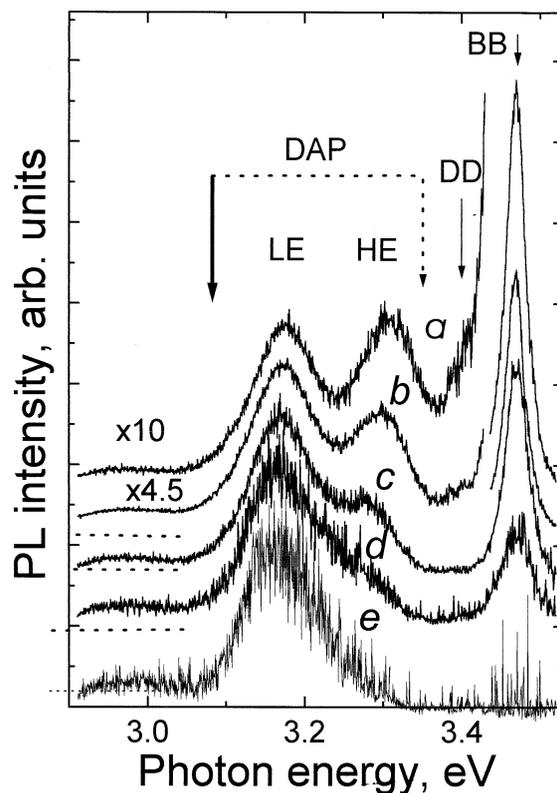


Рис. 1. Время-разрешенные спектры фотолюминесценции (PL) слабо компенсированного GaN:Mg на подложке из GaAs (образец mg521). Задержка времени регистрации спектра относительно импульса возбуждения t_d , нс: a — 0, b — 10, c — 40, d — 200, e — 1000.

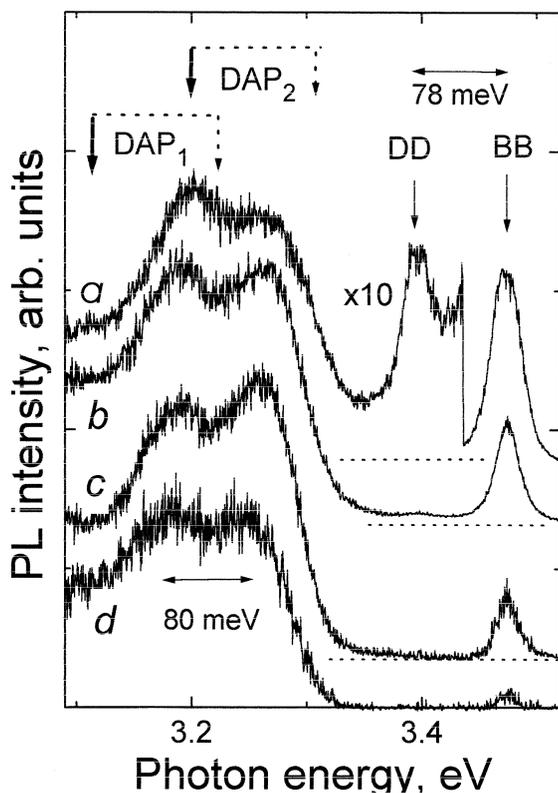


Рис. 2. Время-разрешенные спектры фотолюминесценции (PL) слабо компенсированного GaN:Mg на подложке из сапфира (образец mg389). Задержка времени регистрации спектра относительно импульса возбуждения t_d , нс: a — 0, b — 50, c — 200, d — 2000.

Пик ВВ при $E_{PL} = 3.47$ эВ $\approx E_G$ мы приписываем межзонной рекомбинации свободных носителей от двух перекрывающихся каналов: мелкий донор — валентная зона и свободные экситоны (эмиссия связанных экситонов, как отмечено выше, гасится при температурах выше $40 \div 50$ К). Полуширина ВВ-пика составляет ~ 30 мэВ и слабо уменьшается при понижении температуры. Небольшая особенность на низкоэнергетической стороне основного пика ФЛ, пик DD, вызвана, по нашему мнению, рекомбинацией глубокий донор–валентная зона и будет обсуждаться ниже более подробно. С увеличением времени задержки пик ВВ практически не изменяет своего энергетического положения, в то время как его амплитуда резко падает в течение первых 10 нс после импульса возбуждения.

Основное отличие спектров, полученных при небольших задержках, $t_d \ll 1$ мкс, от квазистационарных ($t_d > 1$ мкс) и известных из литературы стационарных спектров — это сложный характер полосы, приписываемой ДА рекомбинации. Как видно из рис. 1, полоса ДАР состоит из двух пиков — LE и HE. Низкоэнергетическая компонента LE слабо зависит от времени регистрации спектра относительно возбуждающего импульса, тем не менее наблюдается небольшой воспроизводимый сдвиг в

область малых энергий. Параметры новой высокоэнергетической компоненты HE, напротив, сильно зависят от времени задержки t_d . С увеличением t_d полоса довольно быстро сдвигается в красную область спектра, ее амплитуда уменьшается значительно быстрее, чем амплитуда компоненты LE. На спектрах, снятых при больших задержках и соответствующих квазистационарным условиям (кривая e на рис. 1), остается одна полоса LE.

На рис. 2 представлены время-разрешенные спектры для еще одного образца p -GaN:Mg примерно с той же степенью компенсации, но выращенного на другой подложке, Al_2O_3 . Основные особенности в спектрах ФЛ, на первый взгляд, сохранились — две полосы ДА рекомбинации (DAP₁ и DAP₂), крайняя полоса ВВ, низкоэнергетическое плечо DD. Однако в кинетике ФЛ наблюдаются существенные отличия. Прежде всего высокоэнергетическая компонента ДА ФЛ не исчезает при больших задержках измерения спектра относительно возбуждающего импульса, она слабо сдвигается с увеличением времени задержки, и ее кинетика весьма похожа на поведение низкоэнергетической полосы. Увеличение интенсивности полосы DD варьируется от образца к образцу. Сдвиг в положении пика ВВ $E_{PL} = 3.475$ эВ на ~ 5 мэВ в область высоких энергий связывается нами

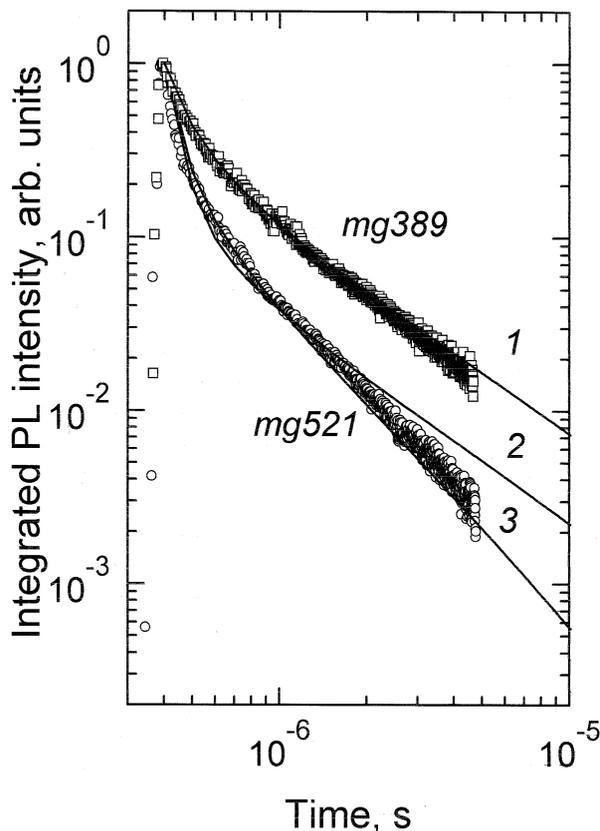


Рис. 3. Кинетика донорно-акцепторной полосы фотолюминесценции (PL) для образцов mg521 и mg389. Точки — экспериментальные данные, сплошные кривые — компьютерный расчет для концентрации $9 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (1, 2), $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (3), функции распределения $G_2(r)$ (1), $G_1(r)$ (2, 3).

с иным характером напряжений на границе GaN–сапфир, чем для границы GaN–GaAs. Необходимо заметить, что отмеченное выше поведение ДА полосы является характерным не только для слоев на сапфире. Так, очень схожее поведение наблюдалось также и для одного из образцов GaN, выращенных на подложке из GaAs.

На рис. 3 приведены временные зависимости спада интенсивности ДА полосы ФЛ, измеренные в интервале энергий $3.05 \div 3.37$ эВ, для обоих образцов. Наблюдаемые различия весьма наглядны. Если для первого образца (mg521) можно выделить участок быстрого спада ФЛ на малых временах, то временная зависимость второго образца (mg389) характеризуется монотонным спадом. Зависимость интенсивности ДА ФЛ от времени на больших временах имеет сильно неэкспоненциальный, близкий к степенному, характер — показатель степени $\sim (-2)$.

Исследования зависимости время-разрешенных спектров от интенсивности возбуждающего света I_{exc} показали, что изменение I_{exc} в пределах нескольких порядков слабо влияет на спектральные особенности ДА рекомбинации. Тем не менее относительное перераспределение интенсивностей ФЛ в спектре между ДА ФЛ и межзонной ФЛ при увеличении I_{exc} наблюдается вполне отчетливо с ожидаемым доминированием полосы ВВ при больших накачках.

Приведенные экспериментальные данные показывают высокую чувствительность спектров ДА ФЛ к характерным особенностям слоев GaN в зависимости от изменений в характеристиках роста и различных подложках. Образцы GaN:Mg с примерно одинаковой степенью легирования обнаруживают два типа спектров ДА полосы ФЛ с весьма различной кинетикой.

4. Рекомбинация в условиях межпримесных корреляций

Количественное решение задачи ФЛ ДА пар было рассмотрено в работах [4,5] в приближении равномерного распределения примесей. Результаты этой феноменологической теории качественно описывают поведение ДА рекомбинации в ряде традиционных полупроводников (A^{IV} , $A^{\text{III}}B^{\text{IV}}$, $A^{\text{II}}B^{\text{VI}}$) с высоким совершенством кристаллической структуры, хотя всестороннее сопоставление теории и эксперимента практически ограничивается работой [4]. Тем не менее в некоторых случаях было замечено, что экспериментально наблюдаемые особенности отличаются от закономерностей, предсказываемых теорией [4]. Для GaN отметим наблюдения работы [3], оставшиеся необъясненными, и наши экспериментальные данные, приведенные в предыдущем разделе.

В данном разделе мы рассмотрим модель ДА рекомбинации со следующими существенными обобщениями, отличающимися от рассмотренных в [4]. Во-первых, мы предполагаем произвольное распределение примесей в решетке и вводим корреляционную функцию $G(r)$, определяющую плотность распределения примесей, доноров

и акцепторов, в пространстве межпримесных расстояний r . Во-вторых, в задаче о рекомбинации локализованных на соседних центрах электрона и дырки мы принимаем произвольное соотношение боровских радиусов (a_D) и акцепторов (a_A). Действительно, грубая оценка соотношения боровских радиусов в GaN предполагает скорее $a_D \sim (3 \div 5)a_A$, чем $a_D \gg a_A$.

Рассчитаем скорость рекомбинации донорно-акцепторных пар, следуя начальным положениям [4]. Предположим, что нейтральный донор находится в начале координат в окружении N_A акцепторов, расположенных в положениях r_i . Пусть $N_A > N_D$, т.е. акцепторы являются основной легирующей примесью, а доноры — неосновная примесь, компенсирующая эффект легирования акцепторами. Для каждого донора имеется N_A параллельных каналов рекомбинации с акцепторами, и вероятность рекомбинации электрона (e), находящегося на донорном центре, с дыркой (h), связанной с i -м акцепторным центром, зависит от расстояния между ними r_i . Обозначая фактор заполнения доноров электронами Q , а вероятность излучательной рекомбинации связанной e - h -пары, разделенной в пространстве расстоянием r_i , как $W(r_i)$, запишем скорость изменения фактора заполнения как

$$\frac{dQ}{dt} = -Q \sum W(r_i). \quad (3)$$

Это уравнение имеет решение

$$Q(t) = \exp \left[- \sum W(r_i) t \right]. \quad (4)$$

Усредненный по всем возможным межпримесным конфигурациям r_i фактор ($Q(t)$) получаем, умножая (4) на вероятность данной конфигурации и суммируя по всем возможным конфигурациям:

$$\langle Q(t) \rangle = \left[\frac{1}{V} \int G(r) \exp[-W(r)t] d^3r \right]^{N_A}. \quad (5)$$

Величина d^3r/V есть вероятность нахождения примеси в объеме d^3r при равномерном распределении доноров (акцепторов) в объеме V , а корреляционная функция $G(r)$ есть плотность распределения вероятностей, характеризующая относительное распределение донорно-акцепторных пар в пространстве межпримесных расстояний r . Налагая следующее условие нормировки на функцию $G(r)$:

$$\frac{4\pi}{V} \int_0^\infty G(r) r^2 dr = 1,$$

после простых преобразований получаем

$$\langle Q(t) \rangle = \exp \left[4\pi n_A \int_0^\infty G(r) \left\{ \exp[-W(r)t] - 1 \right\} r^2 dr \right]. \quad (6)$$

Здесь $n_A = N_A/V$. Интенсивность ФЛ как функция времени, $I_{PL}(t)$, определяется скоростью изменения фактора $\langle Q(t) \rangle$:

$$I_{PL}(t) = -\frac{d\langle Q(t) \rangle}{dt} = 4\pi n_A \int_0^\infty G(r)W(r) \exp[-W(r)t] r^2 dr \times \exp \left[4\pi n_A \int_0^\infty G(r) \{ \exp[-W(r)t] - 1 \} r^2 dr \right]. \quad (7)$$

Важно обратить внимание, что (7) описывает изменение интегральной ФЛ ДА пар, но не интенсивности отдельной полосы в спектре ФЛ. Последняя также может быть легко вычислена с учетом того обстоятельства, что отдельная пара, разделенная расстоянием r_1 , излучает квант с энергией $E_1 = e^2/4\pi\epsilon\epsilon_0 r_1$, отсчитываемой от положения $E_{PL}^0 = E_{DAP}(\infty) = E_G - (\Delta E_D + \Delta E_A)$. С учетом этого фактор заполнения состояния выделенной ДА пары определяется как

$$Q_{E_1}(t) = \exp[-W(r_1)t] \exp \left[-\sum_{i \neq 1} W(r_i)t \right]. \quad (8)$$

Индекс "1" в (8) обозначает выделенную пару. Скорость высвечивания этого выделенного состояния и определяет спектральную интенсивность ФЛ, которая после усреднения по ансамблю ДА пар приводится к виду

$$J_E(t) = W(r_1) \exp[-W(r_1)t] \exp \left[-\sum_{i \neq 1} W(r_i)t \right] \approx W(r) \exp[-W(r)t] \cdot \langle Q(t) \rangle. \quad (9)$$

При усреднении в (9) игнорируется различие между ансамблями из $N_A - 1$ и N_A пар, что справедливо в приближении $N_A \gg 1$. После усреднения, опуская индекс "1" ($r_1 \Rightarrow r$) и определяя число акцепторов в слое между r и $r + dr$ как $dN = G(r)N_A 4\pi r^2 dr$, мы получаем интенсивность ФЛ в полосе энергий между E и $E + dE$, которая после перехода от пространственной координаты к рекомбинационной энергии E посредством соотношения $r = e^2/4\pi\epsilon\epsilon_0 E = A_C/E$ выражается в виде

$$\frac{dI_E(t)}{dE} = 4\pi n_A A_C^3 G \left(\frac{A_C}{E} \right) \frac{1}{E^4} W \left(\frac{A_C}{E} \right) \times \exp \left[-W \left(\frac{A_C}{E} \right) t \right] \cdot \langle Q(t) \rangle. \quad (10)$$

Для вычисления спектров ФЛ в рамках этой модели необходимо найти зависимость $W(r)$, которая в свою очередь определяется квадратом интеграла перекрытия волновых функций электрона на доноре и дырки на акцепторе. В предыдущих работах [4,5] в качестве $W(r)$ использовалось выражение, полученное в простейшем приближении, когда боровские радиусы акцептора и донора сильно различаются. В этом случае

$W(r) = W_0 \exp(-2r/r_B)$, где $r_B = \max(a_D, a_A)$ является боровским радиусом наиболее слабо связанного центра. Однако боровские радиусы мелких водородоподобных примесей, как правило, различаются всего лишь в несколько раз, что существенно модифицирует значения $W(r)$ в наиболее важной области изменения переменной $r \sim 0 \div \max(a_D, a_A)$. Поведение $W(r)$ в этой области в основном определяет всю кинетику ДА ФЛ. В предположении, что основное состояние электрона и дырки на примеси может быть описано функцией s -типа, интеграл перекрытия выражается равенством

$$I_{D-A}(r) = \frac{1}{\pi(a_D, a_B)^{3/2}} \times \int_0^\infty \exp \left(-\frac{R}{a_A} \right) \exp \left(\frac{|R-r|}{a_D} \right) d^3 R. \quad (11)$$

Вычисление этого интеграла при произвольном соотношении между a_D и a_A приводит к следующему выражению для вероятности туннельной рекомбинации связанных электрона и дырки $W(r)$:

$$W = \text{const} \cdot 64 \left\{ \beta^3 \left\| \left[\beta(1-\beta^2) + 4 \frac{\beta(1-e^\rho)}{\rho} \right] e^{-\rho} + \left[1 - \beta^2 - 4 \frac{\beta(1-e^{\beta\rho})}{\rho} \right] e^{-\beta\rho} \right\|^2 / (1-\beta^2)^6 \right\}. \quad (12)$$

Здесь $\beta = a_A/a_D$, $\rho = r/a_A$ и $\beta\rho = r/a_D$ соответственно. Заметим, что $\text{const} \cdot 64\beta^3$ есть в точности величина W_0 в выражении для $W(r)$, используемом в [4] и последующих работах.

5. Обсуждение экспериментальных результатов

Перейдем к сопоставлению зависимостей, рассчитываемых по (7), (10) и (12), с данными эксперимента. Параметрами расчета являются концентрация основной примеси, n_A , боровские радиусы донора и акцептора, a_D и a_A соответственно, и корреляционная функция $G(r)$. Аналитический вид зависимостей (7), (10) и (12) позволяет свести вычислительную задачу к безразмерным параметрам $a_A^3 n_A$, β (или W_0) и координате ρ . Для сравнения теоретических результатов с экспериментом было проведено итерационное компьютерное моделирование спектров и временных зависимостей ФЛ по следующей самосогласованной процедуре. Одновременно рассчитывались временные зависимости ДА ФЛ (7) и спектральные серии время-разрешенных спектров (10) для различных времен задержек t_d с типичным количеством спектров в каждой серии $\sim 5 \div 10$. При этом параметры a_D , a_A , β и W_0 , будучи константами материала, при конечных итерациях фиксировались постоянными для

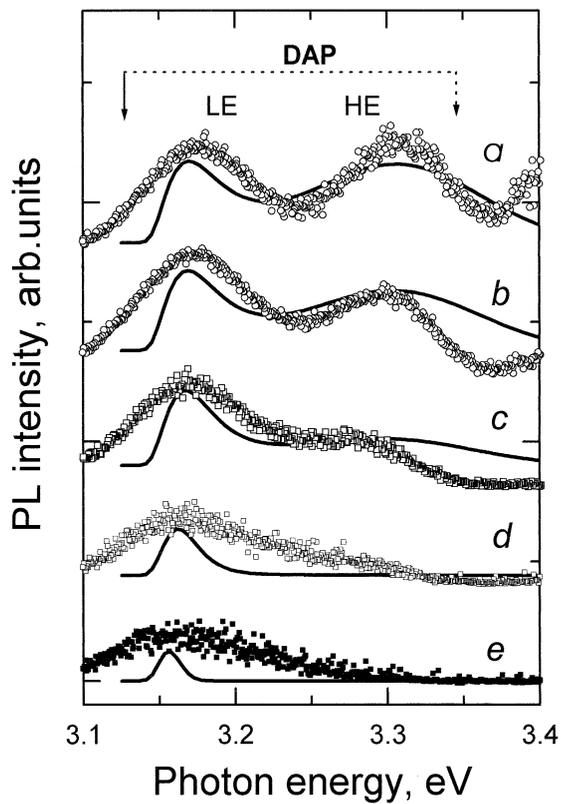


Рис. 4. Расчетные (сплошные кривые) и экспериментальные (точки) время-разрешенные спектры донорно-акцепторной фотолюминесценции (PL) образца 1-го типа mg521 (рис. 1). t_d , нс: $a - 0$, $b - 10$, $c - 40$, $d - 200$, $e - 1000$.

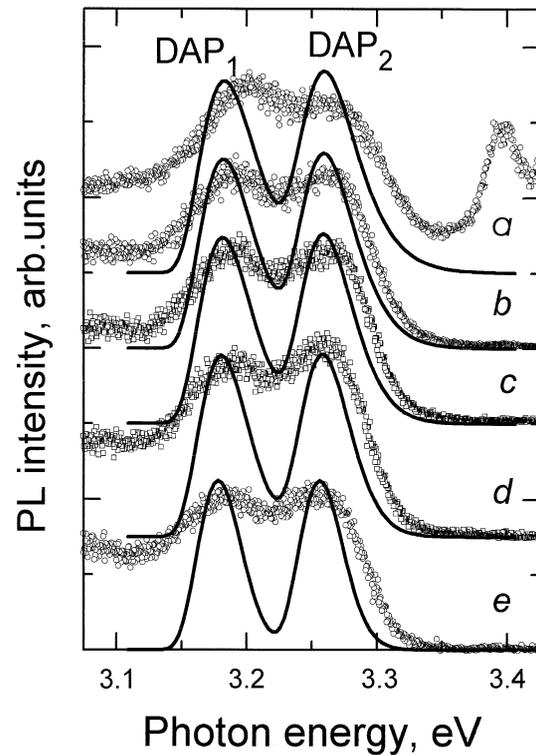


Рис. 5. Расчетные (сплошные кривые) и экспериментальные (точки) время-разрешенные спектры донорно-акцепторной фотолюминесценции (PL) образца 2-го типа mg389 (рис. 2). t_d , нс: $a - 0$, $b - 50$, $c - 100$, $d - 200$, $e - 500$.

всех исследуемых образцов. Таким образом, переменными параметрами для различных образцов на последнем этапе расчета являлись концентрация основной примеси n_A и функция распределения $G(r)$, вариацией которых и достигалось наилучшее совпадение теоретических зависимостей с экспериментальными.

Сравнение расчета и экспериментальных спектров в области ДА ФЛ, представленных на рис. 1 и 2, проводится на рис. 4 и 5 соответственно. Отметим не только хорошее совпадение расчетных кривых с экспериментальными зависимостями, но и повторение в расчетных кривых динамики изменения пика HE со временем для образца 1-го типа. Сложная форма спектра ДА ФЛ, так же как и различная трансформация со временем спектров ДА ФЛ, полученные для различных образцов GaN:Mg, определяются фактически функцией распределения $G(r)$ (рис. 6). Наличие пика HE на ряде образцов обусловлено максимумом функции $G_1(r)$, приходящимся на $r \approx 7 \text{ \AA}$. В этих образцах относительная доля примесей, располагающихся на больших расстояниях друг от друга, довольно мала. Отмеченные корреляции подразумевают возникновение некоторого преимущественного ближнего порядка в распределении примесей. Наличие этого максимума в относительном распределении при-

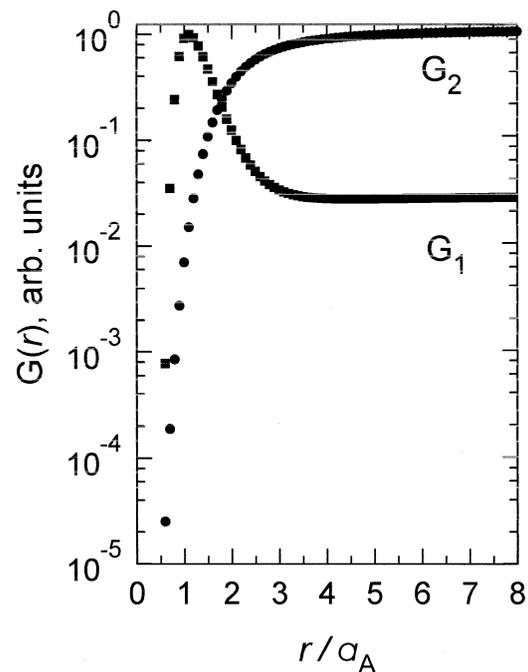


Рис. 6. Функция распределения ДА пар $G(r)$ для образцов GaN:Mg: G_1 — образец mg521 (рис. 1, 4); G_2 — образец mg389 (рис. 2, 5).

месей, по-видимому, связано с оригинальным механизмом самокомпенсации Mg — комплексообразование с собственными дефектами, образующимися при введении основной примеси. При этом мы обращаем внимание на то, что как характер, так и величина эффекта самокомпенсации вводимой акцепторной примеси зависит от параметров роста, т.е. в конечном счете от степени отклонений от идеальной стехиометрии [6]. Функция корреляции $G_2(r)$ для образцов 2-го типа, характеризующихся двумя полосами медленной ДА ФЛ, также не является постоянной при любых r . Однако в отличие от образцов 1-ой группы в рассматриваемом случае наблюдается обеднение примесями на малых расстояниях (рис. 6, кривая 2). Такое поведение означает более слабую компенсацию вводимой примеси, обусловливаемую нейтрализацией собственными дефектами.

Быстрая составляющая во временной зависимости ДА ФЛ $I_{PL}(t)$ образца 1-го типа (mg521) на малых временах (рис. 3) также обусловлена корреляцией в расположении акцепторов и компенсирующих собственных дефектов (доноров). Эта особенность — быстрая составляющая в $I_{PL}(t)$ на малых временах — впервые наблюдалась в [3], но осталась необъясненной.

Данные, полученные на большой серии образцов GaN:Mg, показывают соответствие между характерными особенностями спектральных и временных измерений на образцах, в спектре ФЛ которых высокоэнергетическая полоса не исчезает при больших задержках, не наблюдается и быстрая составляющая в кинетике затухания ДА ФЛ (см. рис. 3, кривая 1). Для таких образцов $I_{PL}(t)$ целиком характеризуется степенной функцией. Таким образом, особенности $G(r)$ проявляются как в сериях время-разрешенных спектров, так и во временной зависимости ДА ФЛ.

Определяемые по методу спектроскопии вторичных ионов (SIMS) значения концентрации (n_{Mg}^{SIMS}) [6] неплохо совпадают с величинами, определяемыми посредством сопоставления теоретических и экспериментальных зависимостей (n_{Mg}^{PL} , $n_{Mg}^{PL}/n_{Mg}^{SIMS} \sim 1 \div 2$). Некоторое систематическое отклонение в большую сторону величины n_{Mg}^{PL} , полученное в данной работе, по сравнению с данными по SIMS [6] может быть связано с некоторой неоднозначностью калибровки SIMS-спектрометра, основанной на использовании вторичного, "эталонного", образца.

Возвращаясь к спектрам ДА рекомбинации, обратим внимание на своего рода "дублетную" структуру, особенно четко проявляющуюся на 2-й группе образцов при больших задержках, — на всех исследованных образцах спектральное расстояние между пиками двойного максимума полосы ДА ФЛ составляет величину ~ 80 мэВ. Это как раз та самая энергия, которую мы наблюдаем как энергетический зазор между полосами DD и BB. Наличие двух полос ДА ФЛ мы связываем с двумя различными семействами ДА пар. Первое образуется из мелкого донора и Mg-акцептора, второе — из глубокого донора и Mg-акцептора. Таким образом, репликативность

ДА полосы обусловлена участием двух разных доноров в донорно-акцепторных переходах. Известно, что при умеренно низких температурах основной вклад в пик BB вносит рекомбинация свободных экситонов и носителей при переходах мелкий донор–валентная зона. Мы полагаем, что центр тяжести линии BB расположен ниже истинного края зоны проводимости на $\Delta E \sim 30$ мэВ, где $\Delta E \sim \Delta E_D, R_X$, ΔE_D — энергия связи донора (мелкого), R_X — энергия связи свободных экситонов в GaN.

Во всех спектрах также наблюдается пик DD, расположенный на ~ 80 мэВ ниже основного пика. Этот пик имеет характерные времена спада, подобные наблюдаемым для пика BB и повторяющие предел временного разрешения системы ($\sim 10^{-9}$ с). Такое поведение полосы DD характерно для рекомбинации типа примесь–зона. Оптическая энергия пика DD может быть отнесена к энергии связи глубокого донора, которая оценивается нами как $\Delta E_{DD} \sim (100 \pm 3)$ мэВ. В качестве таких глубоких доноров могут выступать, например, собственные дефекты. Относительная амплитуда пика DD по отношению к основной полосе BB изменяется от образца к образцу, но всегда остается различимой на его фоне. Заметим, что достигнутое совпадение расчетных и экспериментальных временных зависимостей, продемонстрированное выше на рис. 4 и 5, получено при боровских радиусах глубокого донора и обычного донора соответственно $a_{DD} \approx 14$ Å и $a_D \approx 25$ Å. Необходимо подчеркнуть, что форма и характер рассчитываемой временной зависимости очень чувствительны к значению этих параметров. Определяемая таким путем величина боровского радиуса донора соответствует энергии связи донора $\Delta E_{DD} \sim 100$ мэВ, что заметно превышает энергию связи мелкого водородоподобного донора в GaN [7], но неплохо соответствует определяемой из спектров энергии связи участвующего в ДА переходах глубокого донора, связываемого с DD-полосой. С учетом изложенного мы можем оценить оптические энергии связи участвующих собственных донорных дефектов в следующей примерной классификации: глубокий донор $\Delta E_{DD} \sim (100 \pm 3)$ мэВ, мелкий донор $\Delta E_D \sim (30 \pm 3)$ мэВ. Используя полученные значения энергий участвующих в ДА переходах доноров, можно определить оптические энергии связи участвующих в рекомбинации акцепторных центров Mg. Прежде всего из предельного значения спектрального положения ДА полосы при $t \rightarrow \infty$ в расчетном спектре определялась "нулевая" энергия $E_{PL} = E_{DAP}(\infty) = E_G - (\Delta E_D + \Delta E_A)$. Величина ΔE_D оценивалась как на основании определяемых параметров a_D и a_{DD} , так и по положению пиков BB и DD соответственно. Полагая, что возникающие при легировании собственные дефекты — это две группы доноров с энергией ~ 30 мэВ [7] и ~ 100 мэВ, получаем уровень Mg-акцептора $\Delta E_A^{Mg} \sim (240 \pm 10)$ мэВ, что неплохо коррелирует с известными энергиями связи магния в GaN $150 \div 300$ мэВ (см., например, [8–11]). Заметим, что определение этих энергий осуществлялось нами на осно-

вании сопоставления серии время-разрешенных спектров ФЛ с рассчитываемыми по (12) спектрами, где выбор "нулевой" энергии $E_{PL} = E_{\text{ДАР}}(\infty) = E_G - (\Delta E_D + \Delta E_A)$ производился исходя из предельного значения спектрального положения ДА полосы при $t \rightarrow \infty$ в расчетном спектре.

6. Заключение

Исследованы время-разрешенные спектры и кинетика донорно-акцепторной рекомбинации в легированном магнием нитриде галлия *p*-типа проводимости. Определен спектр корреляций комплексов Mg-акцептор-собственные дефекты путем сопоставления экспериментальных данных с сериями расчетных спектров и временных зависимостей, полученных на основании модифицированного варианта теории [4] в предположении произвольного распределения примесей и произвольного соотношения боровских радиусов доноров и акцепторов, разработана методика определения параметров легирующей примеси и ее взаимодействия с собственными дефектами, определены энергии связи акцепторов Mg (240 мэВ) и двух собственных донорных дефектов: глубокого (100 мэВ) и мелкого (30 мэВ).

Работа выполнена при финансовой поддержке INTAS, грант 94-2608.

ННЗ благодарен Монозону Б.С. за обсуждение теоретической части работы.

Список литературы

- [1] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, I. Akasaki. *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 1639 (1990); I. Akasaki, H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu. *J. Luminescence*, **48&49**, 666 (1991).
- [2] T. Detchprohm, K. Hiramatsu, N. Sawaki, I. Akasaki. *J. Cryst. Growth*, **145**, 192 (1994).
- [3] M. Ilegems, R. Dingle. *J. Appl. Phys.*, **44**, 4234 (1973); R. Dingle, M. Ilegems. *Solid State Commun.*, **9**, 175 (1973).
- [4] D.G. Thomas, J.J. Hopfield, W.M. Augustyniak. *Phys. Rev.*, **140**, 202 (1965); C.H. Henry, R.A. Faulkner, K. Nassau. *Phys. Rev.*, **183**, 798 (1969); P.J. Dean. *Progress in Solid State Chemistry*, ed. by J.O. McCaldin and G. Somorjai (Oxford, Pergamon Press, 1973), v. 8, p. 1.
- [5] F. Williams. *Phys. St. Sol.*, **25**, 493 (1968).
- [6] T.S. Cheng, C.T. Foxon, N.J. Jetts, D.J. Dewsnip, L. Flannery, J.W. Orton, S.V. Novikov, B.Ya. Ber, Yu.A. Kudriavtsev. *MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research*, **2**, article 13 (1997).
- [7] W. Götz, N.M. Johnson, C. Chen, H. Liu, C. Kuo, W. Imler. *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 3144 (1996).
- [8] W. Götz, N.M. Johnson, J. Walker, D.P. Bour, H. Amano, I. Akasaki. *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 2666 (1995).
- [9] W. Götz, N.M. Johnson, D.P. Bour. *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 3470 (1996).
- [10] P. Hacke, H. Nakayama, T. Detchprohm, K. Hiramatsu, N. Sawaki. *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 1362 (1996).

- [11] M. Smith, G.D. Chen, J.Y. Lin, H.X. Jiang, A. Salvador, B.N. Sverdlov, A. Botchkarev, H.M. Morkoç, B. Goldenberg. *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 1883 (1996).

Редактор Л.В. Шаронова

Donor–acceptor photoluminescence of lightly compensated GaN:Mg

V.Yu. Nekrasov, L.V. Belyakov, O.M. Sreseli, N.N. Zinov'ev

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

Abstract We report on the analysis of time-resolved photoluminescence of Mg-doped *p*-GaN layers grown by MBE on GaAs and sapphire substrates. Novel characteristic signatures of impurities and their interactions with other defects have been found in photoluminescence due to donor–acceptor pair mechanism. Theoretical consideration of donor–acceptor optical transitions in a doped lightly compensated wide band gap semiconductor has been performed under the assumption of a non-random donor–acceptor distribution accounting for associations of impurities. The quantitative analysis of donor–acceptor photoluminescence performed on a variety of MBE-grown GaN:Mg samples reveals the effects of depletion and singular behaviour of donor–acceptor distribution depending on growth regimes. By overall comparison between the calculated and experimental dependencies of time-resolved photoluminescence we have determined the shape of inter-impurity distribution function, concentration of doping impurities, the binding energies of Mg acceptors and participating donors.