

# Поляризационно-зависимое неоднородное уширение полосы краевой люминесценции гексагонального нитрида галлия

© М.Е. Компан, И.Ю. Шабанов, Ю.В. Жиляев

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

(Поступила в Редакцию 15 ноября 1999 г.)

Наблюдалась зависимость формы линии краевой люминесценции гексагонального нитрида галлия от поляризации возбуждающего света. Эффект интерпретирован как результат существования микрообластей с различными направлениями деформации в плоскости, перпендикулярной оси шестого порядка.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 97-02-18088).

Широкозонный полупроводник нитрид галлия — перспективный материал, свойства которого активно изучаются в последнее время. Существенную часть общего объема исследований составляют работы по люминесценции этого материала как с целью его изучения, так и в связи с возможными применениями GaN для целей оптоэлектроники [1].

Поскольку основная — гексагональная — модификация этого материала оптически анизотропна, исследования поляризационных эффектов в люминесценции затруднены, и в большинстве из существующего потока работ по люминесценции поляризационные свойства люминесценции нитрида галлия не рассматриваются. В то же время имеющийся опыт исследования других полупроводников A3B5 показывает, что поляризация люминесценции и характер ее зависимости от поляризации возбуждения способны нести нетривиальную информацию о характеристиках люминесцирующего материала и о природе рекомбинационных процессов.

В наиболее общем виде влияние поляризации света возбуждения на параметры люминесценции может трактоваться как поляризационная память люминесценции. В случае, когда исследуемый материал изотропен по отношению к поляризационным модам света, используемого для возбуждения люминесценции, проявления оптической поляризационной памяти нетривиальны. Эффект памяти к циркулярной поляризации возбуждения в изотропном материале носит название "оптической ориентации" и изучен на большом количестве полупроводниковых материалов [2]. Память к линейной поляризации возбуждения наблюдалась при исследовании так называемой "горячей люминесценции" [3]; относительно недавно была обнаружена память к линейной поляризации возбуждения у люминесцирующего пористого кремния [4]. Последний эффект интерпретирован как проявление внутренней структуры материала, состоящего из отдельных анизотропных нанометровых элементов. Во всех перечисленных выше случаях поляризационная память проявлялась в поляризации рекомбинационного излучения; изменения спектральных характеристик не были обнаружены.

В данной работе исследовалась линейно поляризованная краевая люминесценция гексагонального нитрида галлия при линейно поляризованном возбуждении. Исследование являлось частью программы по поиску и исследованию спин-зависимых оптических явлений в нитриде галлия. До настоящего времени о наблюдении таких эффектов не сообщалось.

## 1. Исследованные образцы и техника эксперимента

Образцы для исследования получались хлоридной эпитаксией при температуре  $\sim 900^\circ\text{C}$  с использованием аммиака в качестве источника азота на кремниевых и сапфировых подложках. Более совершенные образцы с меньшей плотностью дислокаций  $\sim 10^7\text{ cm}^{-2}$  были получены с использованием технологии латерального зарастания (lateral overgrowth). Материал представлял собой сросшиеся по боковым поверхностям монокристаллы в виде гексагональных колонн с осью  $C$ , перпендикулярной к плоскости подложки. Размеры индивидуальных монокристаллов составляли от 1 до  $200\ \mu\text{m}$ . В тех случаях, когда образцы отделялись от подложек, они представляли собой плоские пластины толщиной  $0.4\text{--}0.5\text{ mm}$ . Отклонения гексагональной оси материала от нормали к плоскости образцов составляли порядка  $5\text{--}10$  угловых минут. Такая ориентация материала позволяла избежать проявления тривиальных эффектов в зависимости параметров люминесценции от поляризации возбуждения.

При неполяризованной регистрации образцы демонстрировали типичные для данного материала параметры краевой люминесценции — положение максимума полосы  $3.47\ (3.22)\text{ eV}$  и полуширину FWHM  $25\ (50)\text{ meV}$  при  $78\ (300)\text{ K}$ .

Для возбуждения люминесценции использовался импульсный лазер на молекулярном азоте с длиной волны  $337\text{ nm}\ (3.69\text{ eV})$  и длительностью импульса  $6\text{ ps}$ . Опыты ставились при температурах  $78$  и  $300\text{ K}$ . Регистрация сигнала люминесценции осуществлялась устройством типа box-car с временным разрешением порядка  $10^{-8}\text{ s}$ ;

тем самым для нитрида галлия с его субнаносекундным масштабом рекомбинационных процессов условия эксперимента соответствовали стационарным условиям возбуждения и регистрации.

## Результаты экспериментов

В ходе исследований было обнаружено, что форма полосы краевой люминесценции при температуре 78 К зависит от соотношения поляризации возбуждающего света и положения анализатора в канале детектирования. При скрещенных линейных поляризаторе и анализаторе (в каналах возбуждения и детектирования соответственно) полоса имела негауссову форму с выделяющимся широким основанием (около 39 meV по уровню 0.1 от максимума). Изменение взаимной ориентации поляризатора и анализатора на параллельную приводило к явному изменению формы полосы: коротковолновый край сжимался с исчезновением широкого основания (до 3–5 meV по уровню 0.1). В некоторых случаях наблюдалось также заметное сужение коротковолнового края полосы и по уровню 0.5. При этом сужение коротковолнового края сопровождалось некоторым увеличением интенсивности полосы в максимуме. В то же время форма и интенсивность длинноволнового края полосы люминесценции строго оставались неизменными. Типичный вид спектров приведен на рисунке.

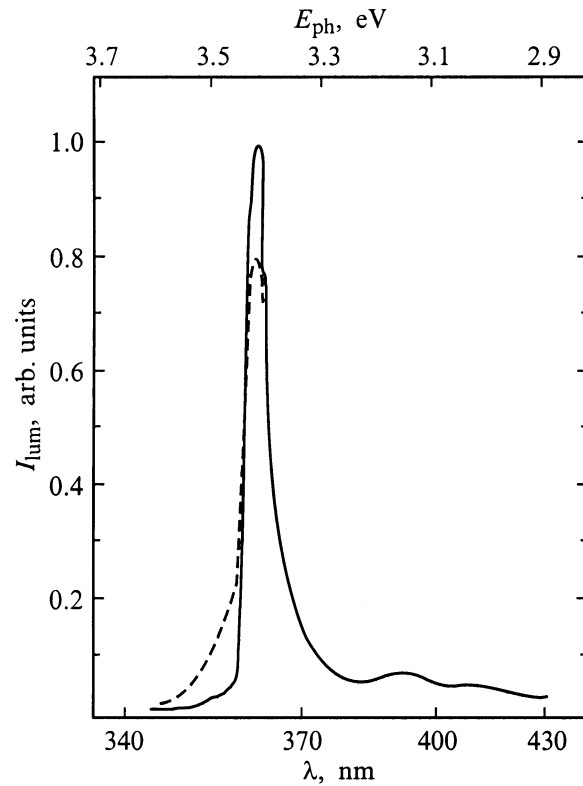
Следует отметить, что различная форма полосы люминесценции в различных поляризациях автоматически означает частичную линейную поляризацию этой полосы, различную для различных ее спектральных компонент. Эффект не проявлялся в экспериментах при комнатной температуре.

Нам неизвестны ни подобные эффекты в других материалах, ни какие-либо публикации по эффектам памяти к поляризации возбуждения в нитриде галлия.

## Обсуждение результатов

Рассмотрим механизмы, которые могли бы быть ответственными за наблюдаемый эффект.

Представляется маловероятным, что обсуждаемый эффект родствен эффектам типа оптической ориентации или выстраивания [2,3], когда память о поляризации фотонов возбуждения сохраняется за счет ориентации квазичастиц, участвующих в рекомбинационных процессах. Согласно существующим представлениям, линейная поляризация люминесценции может возникать при рекомбинации носителей с величиной полного углового момента  $\hbar/2\pi$  и более. Поскольку нитрид галлия имеет простую зону проводимости со спином 1/2, возникновение линейной поляризации люминесценции может быть связано только с ориентацией дырок. Однако, учитывая, что возбуждение осуществляется примерно на 250 meV выше по энергии, чем положение полосы в спектре люминесценции, и крайне высокую эффективность



Спектры люминесценции гексагонального нитрида галлия при 78 К при параллельной ориентации анализатора и поляризатора (сплошная линия) и взаимно перпендикулярной их ориентации (штриховая линия). Первая кривая нормирована на единицу в максимуме интенсивности, вторая приведена с сохранением масштаба относительно первой.

релаксации момента дырок в актах рассеяния, очень маловероятно, что дырки могут сохранить "память" о первоначальном направлении момента от момента рождения электронно-дырочной пары светом до момента рекомбинации.

Ключ к объяснению природы эффекта можно найти в спектральных характеристиках люминесценции. Обнаруженный эффект состоит в изменении (при изменении взаимной ориентации поляризации света возбуждения и детектирования) негауссовых крыльев полосы, т.е. в изменении контура неоднородного уширения. Уменьшение крыла полосы наблюдается только для коротковолнового края, при этом возрастает интенсивность в максимуме, т.е. у основной компоненты полосы. С учетом физического смысла понятия неоднородного уширения наблюдаемые изменения в спектре могут быть сформулированы следующим образом: возбуждения из некоторых областей, ширина запрещенной зоны в которых выше, чем  $E_g$  для основного материала, при определенных условиях мигрируют в области, для которых  $E_g$  соответствует основной массе материала.

Заметим, что приведенная выше трактовка не потребовала никаких дополнительных модельных предположений; однако формулировка эффекта в терминах неод-

народного уширения автоматически объясняет наиболее характерные факты, наблюдающиеся в эксперименте. Уменьшение интенсивности высокоэнергетического крыла и увеличение интенсивности в максимуме соответствует миграции возбуждений по направлению уменьшения  $E_g$  (в основной материал), а сохранение формы и интенсивности низкоэнергетического крыла означает, что из областей с  $E_g$  меньше, чем у основного материала, возбуждения не мигрируют в области с большим  $E_g$ . Более того, при таком подходе автоматически объясняется и тот факт, что эффект не наблюдается при комнатной температуре. Наблюдаемая ширина крыльев полосы составляет порядка 30 meV. При 300 К состояния с энергией на 30 meV выше основного могут быть постоянно заселены за счет теплового заброса, поэтому люминесценция из этих вышележащих состояний регистрируется в эксперименте при 300 К.

Уточним понятия: интерпретируя эксперимент в терминах неоднородного уширения, мы основываемся на том, что наблюдаемые изменения относятся к компонентам в крыльях линии краевой люминесценции, и с большой вероятностью эти компоненты имеют ту же природу, что и центральные компоненты линии. Будем считать, что отличие длины волны компонент в крыльях полосы от длины волны в максимуме связано с наличием в образце неоднородной деформации. Влияние деформации на величину  $E_g$  для нитрида галлия хорошо известно и исследовалось во многих работах, например, в [5]. Объемный нитрид галлия, образованный сросшимися монокристаллами, заведомо содержит неоднородные деформации; наличие их подтверждено экспериментально [6]. Таким образом, предположение о наличии неоднородной деформации в исследуемых образцах достаточно реалистично.

Остается необходимым выяснить, каким образом поляризационные соотношения связаны с наличием или отсутствием миграции возбуждений. С учетом того, что структура деформированных областей неизвестна, детальная интерпретация этого факта невозможна. Однако на качественном уровне наблюдавшийся эффект может быть объяснен из общих соображений.

Напомним, что эксперимент проводится с образцами, ось  $C$  в материале которых ориентирована вдоль оптической оси эксперимента и перпендикулярна плоскости образца. Это означает, что образец в среднем изотропен в плоскости, нормальной к направлению распространения света. Кроме того, как указывалось выше, вероятность потери ориентации дырками также очень велика. Тем самым в материале как бы отсутствуют и микро- и макроскопические факторы анизотропии, которые могли бы привести к поляризации рекомбинационного излучения.

Однако если в локальной области материала имеется деформация в плоскости образца, то различные направления линейной поляризации света возбуждения и люминесценции уже не эквивалентны. Для полосы краевой люминесценции и возбуждения, и рекомбинация

связаны с переходами валентная зона–зона проводимости, при этом правила отбора при оптических переходах одинаковы для поглощения и излучения. Из этого следует, что преимущественная поляризация люминесценции должна совпадать с поляризацией возбуждения. (Отметим еще раз, что мы предполагаем не память о начальном направлении момента дырки, но соотношение между правилами отбора для поглощения и излучения в локальных областях, которые могут характеризоваться дополнительной анизотропией). Тем самым в эксперименте свечение деформированных областей должно эффективно наблюдаться в той же поляризации, в которой был поляризован свет возбуждения; соответствующие компоненты должны быть сдвинуты от центра спектральной полосы.

Для областей, в которых деформация слабая, поляризационные соотношения (по высказанным выше соображениям) не играют существенной роли. Кроме того, и именно по причине слабой деформации, свечение этих областей соответствует центральным, слабо смещенным компонентам полосы люминесценции. Это позволяет объяснить, почему при параллельных анализаторе и поляризаторе миграция возбуждений из областей с увеличенным значением  $E_g$  в основной материал влияет на вид спектра и не влияет на него, если поляризации ортогональны. При регистрации люминесценции в поляризации, параллельной поляризации возбуждения, проявляется миграция по направлению уменьшения  $E_g$ , но только между областями с одинаковым (или близким) направлением деформации. В этом случае миграция может реализоваться в пределах небольшой пространственной области, характеризующейся градиентом деформации, в том числе в пределах одного кристаллита.

В случае, если спектр зарегистрирован с анализатором, перпендикулярным поляризатору, наблюдение проявления миграции должно было означать, что миграция происходит между областями с разными направлениями деформации. Но в этом случае предположение о миграции между областями, деформированными в различных направлениях, подразумевает, что мигрирующие возбуждения должны пересекать границу между такими областями. Поскольку такие граничные области чаще всего просто совпадают с межкристаллитными границами или как минимум содержат повышенную плотность дефектов, такая миграция должна быть затруднена. Если же допустить, что такой компактной границы не существует и в образце отсутствуют значительные градиенты деформации, это автоматически означает, что путь миграции должен быть достаточно протяженным, чтобы локальная деформация могла существенно измениться, в том числе и по направлению. В этом случае уже сама величина требуемого пути явится препятствием для процесса миграции.

В целом представляется, что эффект обусловлен следующей цепочкой причин: материал не вполне однороден; центральная полоса соответствует рекомбинации в основной массе относительно совершенного материала.

Дефектные области характеризуются, во-первых, отклонением величины  $E_g$  от значения, характерного для основной массы материала, а во-вторых, направлением деформации. Возбуждения в областях с уменьшенным значением  $E_g$  остаются и рекомбинируют в месте рождения. Из областей с повышенным значением  $E_g$  возбуждения могут мигрировать в основной материал (в сторону уменьшения  $E_g$ ). Однако миграция между областями с различными направлениями деформации подавлена, так как путь миграции между ними либо должен включать сильно дефектную область с неоднородной деформацией (типа межкристаллитной границы), либо эти области должны быть просто значительно пространственно разнесены.

Таким образом, в наших экспериментах впервые наблюдался эффект поляризационной памяти в кристаллах нитрида галлия. Эффект проявлялся как поляризационно-зависимое неоднородное уширение полосы краевой люминесценции. Эффект обусловлен особенностями миграции возбуждений в гексагональных образцах нитрида галлия. Фактически в такой интерпретации эксперимент представляет собой новую разновидность так называемой "site-selected" люминесцентной спектроскопии по выявлению дефектных областей и может быть использован для изучения материалов с локальными неоднородностями.

## Список литературы

- [1] H. Morcos, S. Strite, G.B. Gao, M.E. Lin, B. Sverdlov, M. Burns. *J. Appl. Phys.* **76**, 1363 (1994).
- [2] Оптическая ориентация / Под ред. Б.П. Захарчени, Ф. Майера. Наука, Л. (1989). 408 с.
- [3] Б.П. Захарченя, Д.Н. Мирлин, В.И. Перель, И.И. Решина. *УФН* **136**, 3, 459 (1982).
- [4] D. Kovalev, M. Ben Chorin, J. Diener, F. Koch, A.L. Efros, M. Rosen, M.A. Gippius, S.G. Tikhodeev. *Appl. Phys. Lett.* **67**, 1585 (1995).
- [5] K.C. Zeng, J.Y. Lin, H.X. Jang. *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1227 (1999).
- [6] F.A. Ponce. *MRS Bulletin* **22**, 2, 51 (1997).