

Излучательная рекомбинация нанокристаллов GaN при большой мощности оптического возбуждения

© А.Н. Грузинцев[†], А.Н. Редькин, С. Barthou*

Институт проблем технологии микроэлектроники Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Россия

* Université P. et M. Curie, Paris, France

(Получена 11 января 2005 г. Принята к печати 26 января 2005 г.)

Исследования спектров спонтанной ультрафиолетовой люминесценции нанокристаллов GaN выполнены при различных плотностях мощности оптического возбуждения от 50 Вт/см² до 50 МВт/см². При комнатной температуре обнаружены пики свечения свободных экситонов и рекомбинации электронно-дырочной плазмы. Изучены спектральные характеристики излучения электронно-дырочной плазмы нитрида галлия в широком диапазоне температур от 77 до 550 К.

1. Введение

Современное состояние оптоэлектроники требует поиска материалов с преобладающим излучением в синем и ультрафиолетовом спектральных диапазонах [1]. В настоящее время наиболее перспективными для создания светоизлучающих структур в этой области спектра считаются оксид цинка и нитрид галлия (а также твердые растворы на его основе). Особенно важно получение данных полупроводниковых материалов и структур на их основе с монохроматическим свечением в экситонной или краевой области спектра. Для этого необходимо получение тонких пленок или кристаллов широкозонных полупроводников ZnO и GaN высокого кристаллического качества, поскольку собственные дефекты кристаллической решетки и неконтролируемые примесные доноры или акцепторы могут вызвать длинноволновый сдвиг люминесценции и появление широких неоднородно уширенных полос свечения в так называемой примесной области спектра [2,3].

Нитрид галлия и оксид цинка — прямозонные материалы, гексагональная модификация которых имеет при комнатной температуре ширину запрещенной зоны 3.428 и 3.37 эВ соответственно. Ультрафиолетовое свечение может быть обусловлено рекомбинацией свободных экситонов гексагональной фазы. Согласно литературным данным [4,5], в ZnO энергия связи электрона и дырки в экситоне составляет 60 мэВ, а в GaN — 25 мэВ. Поэтому экситоны в оксиде цинка термически стабильны при комнатной температуре и возможно получение лазерного эффекта при рекомбинации экситонов. Экситонный механизм лазерной генерации довольно эффективен, что позволяет получать низкие пороговые мощности оптической накачки от 24 кВт/см² и выше [6]. В нитриде галлия при комнатной температуре экситоны термически нестабильны, и вынужденное излучение в краевой области получается, как правило, при рекомбинации электронно-дырочной плазмы (ЭДП), что обуславливает резкий рост пороговой мощности накачки до 1.2 МВт/см² и

использование лазерных резонаторов микрометрового размера [7]. Именно поэтому для увеличения энергии связи экситона и понижения порога генерации при создании полупроводниковых лазеров на основе GaN применяют структуры с квантовыми ямами.

Тем не менее изучение механизмов излучательной рекомбинации ЭДП в нитриде галлия представляет большой интерес для создания полупроводниковых лазеров большой мощности, поскольку при существенном превышении пороговых режимов оптической или электрической накачки экситонный механизм лазерной генерации уступает место механизму рекомбинации электронно-дырочной плазмы. Цель данной работы заключалась в исследовании влияния температуры и плотности оптического возбуждения на спектральные характеристики и интенсивность свечения ЭДП в монокристаллах GaN.

2. Эксперимент

Монокристаллы нитрида галлия были синтезированы модифицированным хлоридно-гидридным методом химических транспортных реакций (CVD) [8]. В отличие от традиционной методики, в данном случае в качестве исходных компонентов использовали металлический галлий (99.999%) и хлорид аммония (ОСЧ). Высокоочищенный азот (марки ПНГ) служит газом — носителем. Процесс проводили в двухзонном горизонтальном кварцевом реакторе. В первой зоне осуществлялось взаимодействие галлия, нагретого до температуры 400°С, с хлоридом аммония. Образующиеся при этом пары моноаммиака трихлорида галлия потоком азота переносились во вторую зону, где разлагались с образованием нитрида галлия. Температура пиролиза составляла 950°С. В качестве подложки использовали сапфир (0001). Полученные пленки нитрида галлия, согласно данным электронной микроскопии [8], представляли собой слой мелких (все размером менее 1 мкм) монокристаллов со средними размерами отдельных кристаллитов ~ 0.4 мкм и хорошо выраженной кристаллической огранкой. Они обладали электронным типом проводимости с довольно

[†] E-mail: gran@ipmt-hpm.ac.ru
Fax: (095)9628047

низким удельным сопротивлением, $10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Правильная гексагональная форма нанокристаллов говорила о преобладании гексагональной модификации GaN, что было подтверждено методом рентгеновской дифрактометрии.

Спектры люминесценции регистрировались при возбуждении излучением азотного лазера с длиной волны 337.1 нм (Photonics LN 1000, длительность импульса 0.6 нс , энергия в импульсе 1.4 мДж) или перестраиваемым по длине волны излучением ксеноновой лампы, прошедшим через монохроматор. В обоих случаях возбуждение носило межзонный характер, но если ксеноновая лампа давала малую плотность мощности на образце — 50 Вт/см^2 , то использование азотного лазера с набором поглотителей позволяло получать плотность мощности от 50 кВт/см^2 до 50 МВт/см^2 . Излучение образца собиралось перпендикулярно к поверхности оптическим волноводом, расположенным на расстоянии 10 мм , и анализировалась с помощью спектрометра (Jobin-Yvon Spectrometer HR460) и многоканального детектора (PM Hamamatsu R5600U). Измерения спектров фотолюминесценции (ФЛ) слоев GaN проводились в оптическом криостате при разных температурах от $T = 77$ до 550 К .

3. Результаты и их обсуждение

Два типичных для комнатной температуры спектра фотолюминесценции нанокристаллов GaN на подложке сапфира, зарегистрированные при возбуждении излучением ксеноновой лампы (кривая 1) и азотного лазера (кривая 2), приведены на рис. 1. Как видно, характер спектра ФЛ сильно зависит от плотности оптического возбуждения. При малой мощности возбуждения (50 Вт/см^2) линией 300 нм ксеноновой лампы хорошо различимы два пика люминесценции с максимумами при 1.88 и 2.63 эВ в примесной области спектра и два пика люминесценции с максимумами при 3.2 и 3.4 эВ в краевой спектральной области (рис. 1, кривая 1). С увеличением мощности оптической накачки до 50 кВт/см^2 в спектре ФЛ начинает преобладать одна интенсивная линия с максимумом

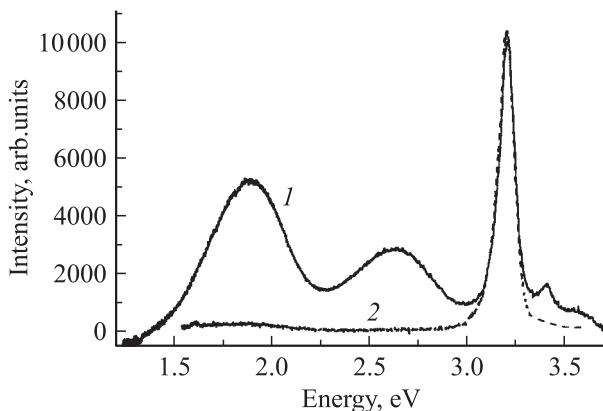


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции нанокристаллов GaN при возбуждении линией 300 нм ксеноновой лампы (1) и линией 337.1 нм азотного лазера (2). $T = 300 \text{ К}$.

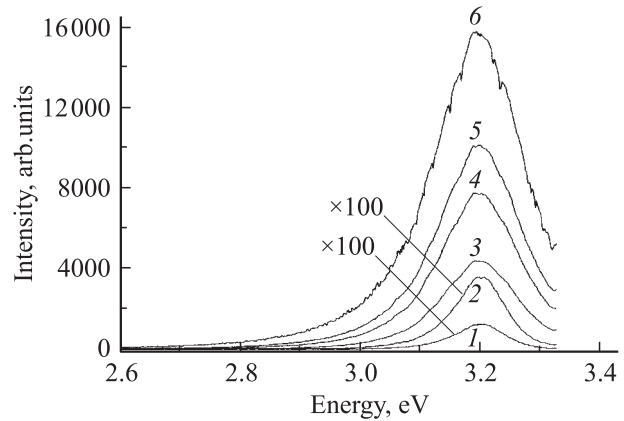


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции нанокристаллов GaN при интенсивностях возбуждения излучением азотного лазера 50 (1), 122 кВт/см^2 (2), 5.87 (3), 15.5 (4), 23.4 (5) и 50 МВт/см^2 (6). $T = 300 \text{ К}$.

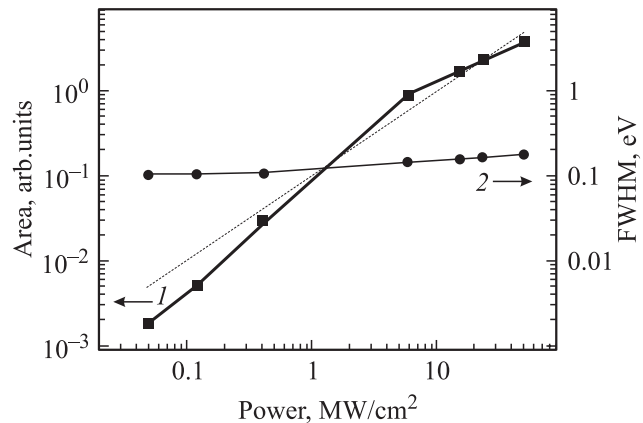


Рис. 3. Зависимости площади под кривой свечения (1) и ширины полосы фотолюминесценции на полувысоте (2) нанокристаллов GaN от плотности мощности возбуждающего излучения азотного лазера. $T = 300 \text{ К}$.

при 3.2 эВ (кривая 2), обусловленная излучательной рекомбинацией ЭДП. Красное и синее свечения в нитриде галлия связаны с протяженными кристаллическими дефектами и вакансиями азота соответственно [9,10]. Самый коротковолновый пик при 3.4 эВ обусловлен рекомбинацией свободных экситонов гексагональной фазы полупроводникового материала GaN. Эта полоса имеет малую интенсивность при комнатной температуре из-за термического развала экситонов.

В данной работе нас больше интересует краевое фиолетовое сечение с максимумом при 3.2 эВ , преобладающее в свечении GaN при больших уровнях накачки импульсами азотного лазера. С целью получения лазерной генерации в краевой области нанокристаллов нитрида галлия будем увеличивать пиковую мощность лазерного возбуждения. На рис. 2 показаны кривые свечения образцов при различных мощностях оптической накачки от 50 кВт/см^2 (кривая 1) до 50 МВт/см^2 (кривая 6).

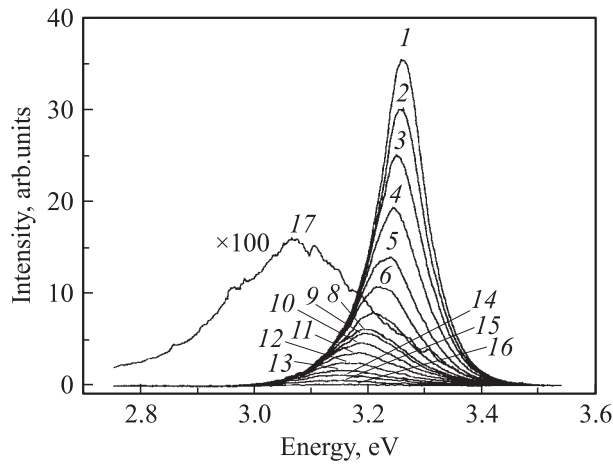


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции нанокристаллов GaN при температуре измерений $T = 77$ (1), 100 (2), 132 (3), 165 (4), 200 (5), 232 (6), 262 (7), 300 (8), 302 (9), 332 (10), 360 (11), 398 (12), 433 (13), 460 (14), 501 (15), 532 (16) и 550 К (17). Плотность мощности возбуждающего излучения азотного лазера 50 МВт/см^2 .

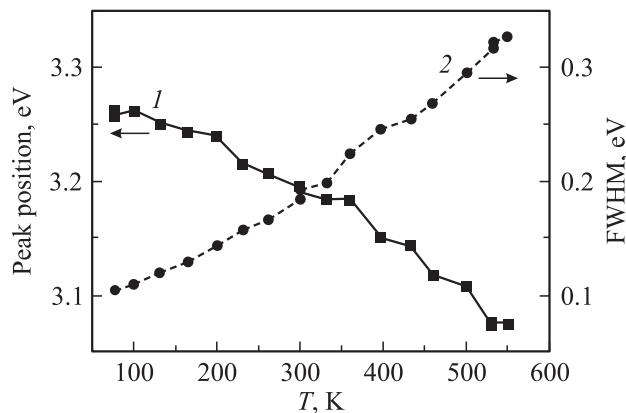


Рис. 5. Зависимости положения максимума кривой свечения (1) и ширины полосы фотолюминесценции на полувысоте (2) нанокристаллов GaN от температуры измерения. Плотность мощности возбуждающего излучения азотного лазера 50 МВт/см^2 .

Видно, что при столь больших плотностях мощности возбуждения в ФЛ нанокристаллов превалирует полоса ЭДП, максимум которой незначительно сдвигается в длинноволновую сторону от 3.2 до 3.19 эВ с увеличением мощности накачки на 3 порядка величины. Характер зависимости площади под кривой свечения и ширины линии люминесценции на полувысоте FWHM (рис. 3) от интенсивности лазерного возбуждения свидетельствуют о ее спонтанном характере во всем диапазоне измерений. Дело в том, что площадь под кривой ФЛ растет почти линейно (пунктирная прямая на рис. 3), а ширина линии плавно возрастает от 0.106 до 0.176 эВ. В случае стимулированной люминесценции рост площади был бы сверхлинейным с явно выраженным пороговым значением, а ширина линии, напротив, уменьшалась бы для надпороговых плотностей мощности [7].

Можно предположить, что краевое свечение нанокристаллов GaN приобретает стимулированный характер при уменьшении температуры. При понижении температуры уменьшается вероятность безызлучательной рекомбинации неравновесных электронов и дырок, а также уменьшается вероятность термического развала свободных или связанных экситонов в материале. На рис. 4 показаны спектры ФЛ нанокристаллов при различных температурах измерения от 77 до 550 К и при максимальной интенсивности возбуждающих импульсов азотного лазера 50 МВт/см^2 . Можно отметить плавный длинноволновый сдвиг максимума краевого свечения GaN от 3.26 до 3.07 эВ с одновременным падением интенсивности люминесценции при росте температуры. Ширина полосы ФЛ, измеренная на полувысоте, при этом существенно возрастает: от 0.1 эВ при 77 К до 0.33 эВ при 550 К (рис. 5). Однако этот рост также носит плавный характер, что свидетельствует об отсутствии изменений механизма свечения во всем интервале температур, т.е. для максимальной мощности лазерного возбуждения в нанокристаллах нитрида галлия преобладает спонтанная люминесценция электронно-дырочной плазмы. Дальнейший рост мощности накачки привел к разрушению (лазерному испарению) исследуемых образцов, причем испарение носило не термический, а взрывной характер в сильном электрическом поле фокуса лазерного излучения.

Таким образом, в нитриде галлия без специального изготовления квантовых ям или лазерных резонаторов не удастся получить стимулированного излучения в краевой области спектра. Иногда в качестве резонаторов оптического излучения высокой добротности могут служить естественные грани микрокристаллов GaN [11]. Часть иллучения, отражаясь от граней кристаллов, возвращается в образец, обуславливая обратную связь лазера. Пороговая мощность оптической накачки в этом случае составляла несколько МВт на 1 см^2 . Длина волны лазерной генерации соответствовала в этом случае положению максимума линии свечения ЭДП в нитриде галлия, которое, как мы видели выше (рис. 1), не сильно зависит от интенсивности возбуждения. В общем случае теоретические расчеты плотности возбужденных состояний носителей в электронно-дырочной плазме довольно сложны. Необходимо учитывать кинетическую энергию электронов и дырок, энергию их обменного взаимодействия и корреляционную энергию [12]. Существуют несколько разных моделей теоретического расчета, дающих различные результаты. Поэтому проще использовать полученные выше спектральные зависимости излучательной рекомбинации ЭДП в нитриде галлия от температуры и уровня накачки для прогнозирования параметров мощных полупроводниковых лазеров на данном материале. Прежде всего видна хорошая стабильность положения максимума свечения от мощности накачки (рис. 1 и 2) в широком диапазоне от 50 Вт/см^2 до 50 МВт/см^2 . Температурный сдвиг положения максимума свечения ЭДП в нанокристаллах GaN (рис. 5) — довольно большой и превышает сдвиг

ширины запрещенной зоны материала. Это связано с сильным температурным уширением линии ФЛ из-за повышения кинетической энергии электронов и дырок в плазме. В общем случае большая ширина линии ЭДП является ее существенным недостатком по сравнению с узкими линиями связанных состояний электронов и дырок (экситонов) в полупроводниках. Однако экситонное свечение в нитриде галлия имеет слабую интенсивность (рис. 1, пик 3.4эВ) при комнатной температуре из-за термического распада экситонов.

Отметим также, что сравнение эффективности краевого свечения нитрида галлия и оксида цинка [13] при одном и том же уровне мощного оптического возбуждения свидетельствует явно не в пользу первого. В оксиде цинка превалирует более эффективное стимулированное излучение ЭДП на пленках и порошках без лазерного резонатора или квантовой ямы. Однако отсутствие низкоомных слоев оксида цинка дырочного типа проводимости не позволяет ему в настоящее время заменить нитрид галлия при создании полупроводниковых ультрафиолетовых источников излучения.

4. Заключение

Таким образом, обнаруженное нами интенсивное ультрафиолетовое излучение нанокристаллов GaN при больших мощностях оптической накачки можно объяснить процессами спонтанной излучательной рекомбинации электронно-дырочной плазмы. С ростом мощности накачки происходит значительное уширение линии люминесценции ЭДП за счет увеличения кинетической энергии электронов и дырок в плазме. При увеличении температуры образца полоса ЭДП сдвигается в длинноволновую область и сильно уширяется, при этом интенсивность свечения падает. Линейная зависимость интенсивности данной полосы от интенсивности возбуждения нитрида галлия обуславливается ее спонтанным характером во всем диапазоне мощностей накачки от 50 Вт/см² до 50 МВт/см². Для получения стимулированного излучения ЭДП в нитриде галлия необходимо использование резонаторов оптического излучения или квантово-размерных структур для пространственной локализации возбужденных носителей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы РАН „Квантовые вычисления“, грантов РФФИ (проект № 04-02-16437) и ИНТАС (проект № 2002-0796).

Список литературы

- [1] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh. Jap. J. Appl. Phys., **30**, L1998 (1991).
- [2] S.J. Xu, G. Li, S.J. Chue. Appl. Phys. Lett., **72**, 2451 (1998).
- [3] E.R. Glaser, T.A. Kennedy, K. Doverspike. Phys. Rev. B, **51**, 13 326 (1995).
- [4] M.H. Huang, S. Mao, H. Feiick, H. Yan, Y. Wu, H. King, E. Waber. Science, **292**, 1897 (2001).

- [5] J.W. Tomm, B. Ullrich, X.G. Qui, Y. Segawa, A. Ohtomo, M. Kawasaki, H. Koinuma. J. Appl. Phys., **87**, 1844 (2000).
- [6] P. Zu, Z.K. Tang, G.K.L. Wong, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, Y. Segawa. Sol. St. Commun., **103**, 459 (1997).
- [7] X.H. Yang, T.J. Schmidt, W. Shan, J.J. Song. Appl. Phys. Lett., **66**, 1 (1995).
- [8] А.Н. Редькин, В.И. Таций, З.И. Маковой, А.Н. Грузинцев, Е.Е. Якимов. Неорг. матер., **40**, 1197 (2004).
- [9] А.Н. Грузинцев, У. Кайзер, И.И. Ходос, В. Рихтер. Неорг. матер., **37**, 1 (2001).
- [10] У. Кайзер, А.Н. Грузинцев, И.И. Ходос, В. Рихтер. Неорг. матер., **36**, 720 (2000).
- [11] S. Bidnyk, B.D. Little, Y.H. Cho, J. Krasinski, J.J. Song, W. Yang. MRS Internet J. Nitride Smicond., **Res. 4S1**, G6.48 (1999).
- [12] A. Yamamoto, T. Kido, T. Goto, Y. Chen, T. Yao, Sol. St. Commun., **122**, 29 (2002).
- [13] A.N. Gruzintsev, V.T. Volkov, C. Barthou, P. Benallou, J.M. Frigerio. Thin Sol. Films, **459**, 262 (2004).

Редактор Л.В. Шаронова

Radiation recombination of the GaN nanocrystals under large density of optical pumping

*A.N. Gruzintsev, A.N. Redkin, C. Barthou**

Institute of Microelectronics Technology Problems,
Russian Academy of Sciences,
142432 Chernogolovka, Russia
* Université P. et M. Curie,
75252 Paris Cedex 05, France

Abstract The investigations of the spontaneous ultraviolet luminescence spectra of the GaN nanocrystals with a different power density of optical pumping from 50 W/cm² to 50 MW/cm² were carried out. The emission peaks, related to the recombination of the free excitons and of the electron-hole plasma (EHP) recombination have been detected at room temperature. Spectral characteristics of the gallium nitride electron-hole plasma emission were studied at temperatures over the 77–550 K range.