

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE
FAKULTA JADERNÁ A FYZIKÁLNĚ INŽENÝRSKÁ
KATEDRA INŽENÝRSTVÍ PEVNÝCH LÁTEK

Obor: Inženýrství pevných látek



**Luminiscenční vlastnosti GaN a
heterostruktur na bázi GaN**
**Luminescence properties of GaN and
GaN based heterostructures**

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Autor: František Hájek
Vedoucí práce: Ing. Jiří Oswald, CSc.
Rok: 2016

Před svázáním místo téhle stránky vložíte zadání práce s podpisem děkana (bude to jediný oboustranný list ve Vaší práci) !!!!

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem svou bakalářskou práci vypracoval samostatně a použil jsem pouze podklady (literaturu, projekty, atd.) uvedené v příloženém seznamu.

V Praze dne

.....

František Hájek

Poděkování

Děkuji Ing. Jirímu Oswaldovi, CSc. za vedení mé bakalářské práce a podnětné návrhy, které ji obohatily.

František Hájek

NÁZEV:

Luminiscenční vlastnosti GaN a heterostruktur na bázi GaN

AUTOR:

František Hájek

KATEDRA:

Inženýrství pevných látek

VEDOUcí PRÁCE:

Ing. Jiří Oswald, CSc.

ABSTRAKT:

Cílem této bakalářské práce je přispět k určení bodových defektů v polovodiči GaN a heterostrukturách InGaN/GaN, které by mělo pomoci k následnému snížení jejich koncentrace při další přípravě těchto materiálů. K tomu bylo využito metod luminiscenční spektroskopie, konkrétně měření emisních luminiscenčních spekter v závislosti na intenzitě excitačního záření. Určení přítomnosti konkrétních defektů z emisního luminiscenčního spektra je obtížné, neboť jejich chování není stále teoreticky dobře popsáno. Typ defektu lze určit podle pozorovaného chování spektra, které je charakteristické pro určité typy zářivých přechodů odpovídajících danému typu defektu. Největší pozornost zde byla věnována tzv. žlutému pásu v GaN, který je dominantní při pokojové teplotě.

Zkoumány byly vzorky nejčastěji vyrobené pomocí metody MOVPE. Obvykle pozorovaný pás ve spektru GaN byl žlutý pás s maximem na energii okolo 2,20 eV, které v samostatném GaN neměnilo svoji pozici v závislosti na intenzitě excitace. U heterostruktur bylo chování tohoto pásu různé, případně zcela chyběl. Z výsledků vyplývá, že s největší pravděpodobností je za žlutý pás v GaN zodpovědný defekt chovající se jako hluboký donor či akceptor, konkrétně zřejmě komplex $C_N O_N$.

Výsledky této práce umožňují určit pravděpodobné typy bodových defektů ve vzorcích GaN. Určení bodových poruch v heterostrukturách InGaN/GaN je problematické, protože chybí teoretické výpočty pro slitinu InGaN.

TITLE:

Luminescence properties of GaN and GaN based heterostructures

AUTHOR:

František Hájek

DEPARTMENT:

Department of Solid State Engineering

SUPERVISOR:

Ing. Jiří Oswald, CSc.

ABSTRACT:

The aim of this bachelor project is contribution to point defect determination in semiconductor GaN and heterostructures InGaN/GaN. It should help to lower the defect concentration in further preparation of these materials. Methods of luminescence spectroscopy were used, namely measurement of emission spectra in dependence on the excitation intensity. Determination of specific point defects by this method is still difficult because their behaviour is not theoretically well-described. It is possible to determine the type of the defect from spectra behaviour which is characteristic for certain optical transitions. Most attention was paid to so called yellow band in GaN which is dominant for the room temperatures.

Samples grown by MOVPE were mostly studied. Yellow band peaking at 2.20 eV was commonly observed. In free-standing GaN position of its maximum was not changing with different excitation intensities. Its behaviour in heterostructures was various, sometimes it was not observed at all. Our results show that defects acting as deep donors or deep acceptors are responsible for yellow band, namely $C_N O_N$ complex.

The results enable to determine most probably types of point defects in GaN samples. Point defect determination in heterostructures InGaN/GaN is questionable because the theoretical calculations are still not available for InGaN alloy.

Obsah

Abstrakt	5
1 Úvod	8
2 Heterostrukтуры	9
2.1 Základní pojmy	9
2.2 Typy heteropřechodů a kvantových jam	10
2.3 Hustota stavů kvantových jam	10
2.4 Kvantová jáma s nekonečnou bariérou	11
2.5 Kvantová jáma s konečnou bariérou	12
3 Nitridy	15
3.1 Krystalová struktura GaN (AlN, InN)	15
3.2 Piezoelektrické vlastnosti AlGaN/GaN, InGaN/GaN heterostruktur	17
3.3 Využití nitridových polovodičů	22
4 Pěstování nízkodimenzionálních nitridů pomocí MOVPE	25
4.1 Metoda MOVPE	25
4.2 Pěstování nitridů III na safírovém substrátu	27
4.3 Kontrola čárových dislokací	29
5 Bodové defekty v GaN	31
5.1 Vliv defektů na vlastnosti GaN	31
5.2 Vznik bodových poruch a jejich energetické hladiny v GaN	31
6 Metody luminiscenční spektroskopie	38
6.1 Rovnovážná fotoluminiscence (RFL)	38
6.2 Časový průběh luminiscence	41
6.3 Vibrační vlastnosti hlubokých defektů	42
6.4 Excitační spektrum fotoluminiscence	44
7 Experimentální výsledky	46
7.1 Chyby měření	46
7.2 Výsledky měření - vzorky GaN	50
7.3 Výsledky měření - vzorky InGaN/GaN obsahující kvantové jámy	51

7.4	Diskuze - vzorky GaN	57
7.5	Diskuze - vzorky InGaN/GaN obsahující kvantové jámy	58
8	Závěr	60

1 Úvod

Skupina nitridů GaN, InN a AlN je jedna z nejslibnějších skupin polovodičů k výrobě opticko-elektronických prvků. Tyto polovodiče mají široký přímý zakázaný pás a krystaly těchto nitridů vykazují silný jev spontánní a piezoelektrické polarizace. [4] Kvantové jámy na bázi těchto materiálů a jejich slitin (např. heterostrukтуры InGaN/GaN) tak mohou emitovat záření v širokém spektrálním oboru od červené po ultrafialovou. Díky tomu jsou tyto materiály vhodné k výrobě UV detektorů, modrých laserů či LED. Dalším očekávaným využitím je vysokofrekvenční a vysokoteplotní elektronika. [18]

Aby byly uvedené aplikace možné, je třeba vyrábět tyto materiály s co nejmenší koncentrací defektů. I přes rozsáhlý výzkum v posledních desetiletích však koncentrace bodových a strukturních defektů setrvávají poměrně vysoké. Vliv jednotlivých defektů na opticko-elektrické vlastnosti zůstává nejasný; obecně lze říci, že snižují výkon a spolehlivost vyrobených součástek. Identifikace přítomných bodových defektů je také důležitá pro zdokonalení teoretických výpočtů energetických struktur.

Velkým problémem při přípravě těchto materiálů je nedostupnost vhodných substrátů při epitaxních metodách pěstování. Rozdíly mřížkových konstant substrátu a pěstovaného krystalu pak způsobují vysoké koncentrace dislokací ($\sim 10^9 \text{ cm}^{-2}$) v těchto materiálech, kvůli kterým tyto polovodiče obsahují i vyšší koncentrace bodových defektů vznikajících při přípravě (pěstování) jejich krystalů. [11]

Často užívanými metodami pro studium defektů jsou metody luminiscenční, zvláště u polovodičů se širokým zakázaným pásem, kde použití jiných metod je omezeno značnými aktivačními energiemi. Tato bakalářská práce se zabývá luminiscenčními vlastnostmi GaN (nejvíce žlutým luminiscenčním pásem, který je nejčastěji pozorovaným pásem při pokojové teplotě [24]). Z naměřených chování spekter se pak snažíme určit typ bodových defektů v jednotlivých vzorcích GaN a InGaN/GaN.

Motivací pro zvolené téma je především skutečnost, že v listopadu 2015 byla zahájena příprava těchto materiálů ve Fyzikálním ústavu Akademie věd ČR (FZÚ). Určení defektů ve vzorcích vyrobených ve FZÚ a srovnání jejich vlastností se vzorky vyrobenými již v zaběhnuté výrobě pomůže k dalšímu zdokonalení přípravy těchto materiálů (optimalizace teploty a tlaku při pěstování, výběr prekurzoru,...). Prvním cílem je zdokonalit přípravu GaN vodivostního typu n (záměrně nedotovaného) a následně začít s přípravou heterostruktur InGaN/GaN a poté i InGaN/AlN. Další výzvou bude pokusit se o výrobu GaN vodivostního typu p pomocí dopování Mg k výrobě p-n přechodů.

Komplikací při studiu těchto nitridových polovodičů jsou nesouhlasné výsledky luminiscenčních měření různých skupin experimentátorů. [23] Velkou roli při měření luminiscenčních spekter hraje výrobní metoda použitá pro daný vzorek. Tato práce se zabývá převážně vzorky GaN a heterostrukturami InGaN/GaN pěstovaných pomocí MOVPE (Metal Organic Vapour Phase Epitaxy). Z experimentálních luminiscenčních metod je zde používána metoda měření emisních luminiscenčních spekter.

2 Heterostruktury

2.1 Základní pojmy

U běžných polovodičových materiálů jsou vlastnosti v podstatě určeny jejich chemickým složením, krystalovou strukturou a případnými defekty. Počet takovýchto stabilních polovodičů je značně omezen. Několik posledních dekad je však pozornost v oblasti polovodičů soustředěna jinam - k polovodičovým heterostrukturám:

Bylo zjištěno, že Bohrov poloměr Wannierova excitonu (světlem vytvořený volný pár elektron-díra) je mnohonásobně větší než mřížková konstanta typického polovodičového krystalu. Bohrovým poloměrem se zde rozumí vzdálenost volného elektronu a díry v základním stavu. Krystal lze tedy v jednom nebo více směrech zmenšit na velikost odpovídající Bohrovu poloměru nebo dokonce menší. V takovýchto rozměrech se začne kromě chemických vlastností krystalu uplatňovat i kvantově-rozměrový jev. To znamená, že kinetická energie částice je kvantována při omezení jejího pohybu do oblasti odpovídající vlnové délce této částice. [1]

Podle toho, zda je krystal zmenšen v jednom, dvou nebo třech rozměrech, dělíme tyto nízkodimenzionální polovodiče na:

1. kvantové jámy (2D struktury)
2. kvantové drátky (1D struktury)
3. kvantové tečky - nanokrystaly (0D struktury)

Nízkodimenzionální polovodiče se však skládají z více komponent různého složení. Hlavní důvody podle [1] jsou:

1. pasivace a ochrana povrchu nanostruktury
2. zabudování nanostruktury do makrostruktury kvůli lepší manipulaci
3. vytvoření vhodné energetické struktury

Takovéto vícekomponentní materiály nazýváme heterostrukturami. Spojením polovodičů o různých šířkách zakázaného pásu vznikne heteropřechod. Výroba heterostruktur se provádí obvykle epitaxi. Při tomto procesu se na podložce (substrátu) vytváří velmi tenká vrstva atomů polovodiče. Pokud je podložka ze stejného polovodiče, jedná se o homoepitaxi, v opačném případě o heteroepitaxi. Aby byla heteroepitaxe vůbec možná, musí být mřížkové konstanty polovodiče a podložky blízké stejně jako vlastnosti chemických vazeb. Navíc může vzniknout mechanické napětí kvůli rozlišnosti struktur podložky a polovodiče, které pak způsobuje deformace struktury. Toho je možné využít pro získání požadovaných vlastností. Epitaxi lze provádět z plynné fáze, kapalně fáze nebo molekulárních svazků.

2.2 Typy heteropřechodů a kvantových jam

Pro chování heterostruktur je důležité odsazení - band offset (nespojitosť energetických pásů - vodivostního a valenčního pásu mezi polovodičem A a B). Přibližně lze pro ně psát:

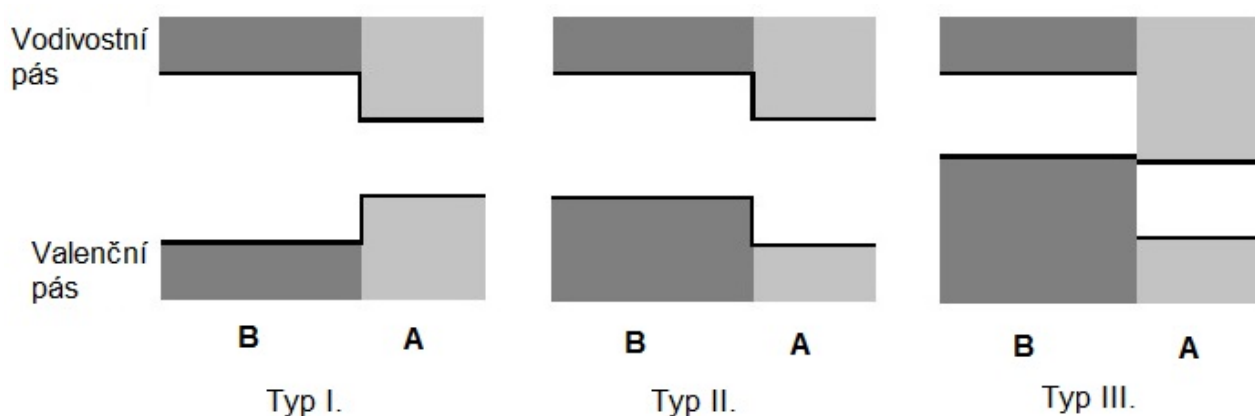
$$\Delta E_c = \chi^A - \chi^B \quad (1)$$

$$\Delta E_v = E_g^A - E_g^B - \Delta E_c = \Delta E_g - \Delta E_c, \quad (2)$$

kde ΔE_c je odsazení vodivostních pásů polovodičů A a B, χ^A a χ^B jsou elektronové afinity polovodičů A, B, E_g^A a E_g^B jsou energetické šířky zakázaného pásu a ΔE_v je odsazení valenčních pásů těchto polovodičů.

Podle typu nespojitosti můžeme rozdělit heteropřechody na tři typy (obr. 1):

1. Typ I. - minimum vodivostního a maximum valenčního pásu leží ve stejné vrstvě
2. Typ II. - posun pásů v reálném prostoru (prostorová separace děr a elektronů)
3. Typ III. - částečné překrytí vodivostních a valenčních pásů (umožní pohyb elektronů a děr, dokud se neustaví rovnováha)



Obrázek 1: Typy heteropřechodů

Vytvořením dvou heteropřechodů vznikne kvantová jáma (dva krajní polovodiče mají širší zakázané pásmo než prostřední). Kvantové jámy můžeme potom dělit stejným způsobem jako heteropřechody. Častá je příprava takzvaných vícenásobných kvantových jam. Jedná o sled jam tak blízko sebe, že částice (elektron nebo díra) se může protunelovat z jámy do jámy díky překryvu vlnových funkcí částic.

2.3 Hustota stavů kvantových jam

Hustotou stavů ρ rozumíme počet povolených energetických stavů elektronu v jednotkovém intervalu energií. Pro kvantovou jámu lze ve 2D odvodit (viz [1]) konstantní

závislost $\rho(E)$ na energii E pro každý parabolický vodivostní pás (parabolický pás získáme Taylorovým rozvojem závislosti energie E podle vlnového čísla k):

$$\rho(E) = g_s \frac{m}{2\pi\hbar^2} \quad (3)$$

kde m je hmotnost elektronu a g_s degenerační faktor (pro fermiony roven 2).

2.4 Kvantová jáma s nekonečnou bariérou

Řešení kvantové jámy je inspirováno odvozením v [1]. Mějme kvantovou jámu v rovině xy s tloušťkou L_z , počátek soustavy ve středu jámy. Potenciální energie $U(z)$ částice je nyní popsána

$$U(z) = \begin{cases} \infty & \text{pro } |z| \geq \frac{L_z}{2} \\ 0 & \text{pro } |z| < \frac{L_z}{2} \end{cases} \quad (4)$$

Schrödingerova rovnice má pro tuto částici tvar:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(z) \right) \psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z) \quad (5)$$

Provedeme separaci proměnných funkce $\psi(x, y, z) = \phi(x, y)\xi(z)$ a rozdělíme Laplaceův operátor, čímž dostaneme 2 rovnice:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\perp}^2 \right) \phi(x, y, z) = E_{\perp} \phi(x, y, z) \quad (6)$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + U(z) \right) \xi(z) = E_z \xi(z) \quad (7)$$

Z první rovnice popisující volnou částici dostaneme známý tvar disperzní relace parabolických pásů

$$E_{\perp} = \frac{\hbar^2}{2m} k_{\perp}^2 \quad (8)$$

Pro směr kolmý k jámě uvnitř jámy, kde $U(z) = 0$, dostáváme

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \xi(z) = E_z \xi(z) \quad (9)$$

a tedy

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} \xi(z) + k_z^2 \xi(z) = 0 \quad (10)$$

Řešení této rovnice hledáme ve tvaru $\xi(z) = A \sin(k_z z) + B \cos(k_z z)$

Z podmínky spojitosti funkce musí $\xi(z)$ být na hranici jámy rovna nule a ze symetrie jámy je řešení buď sudé, nebo liché. Dále pomocí normovací podmínky nalezení částice dostaneme koeficienty A, B .

Výsledné rovnice mají tvar

$$\begin{aligned} \xi^+(z) &= \sqrt{\frac{2}{L_z}} \cos\left(\frac{2\pi(j - \frac{1}{2})}{L_z} z\right), & E_z^+ &= \frac{4(j - \frac{1}{2})^2 \hbar^2 \pi^2}{2mL_z^2}, & j &= 1, 2, 3, \dots \\ \xi^-(z) &= \sqrt{\frac{2}{L_z}} \sin\left(\frac{2\pi j}{L_z} z\right), & E_z^- &= \frac{4j^2 \hbar^2 \pi^2}{2mL_z^2}, & j &= 1, 2, 3, \dots \end{aligned} \quad (11)$$

kde ξ^+ značí sudé řešení a ξ^- liché řešení. Základní stav odpovídá prvnímu sudému řešení.

Celkovou energii dostaneme jako součet:

$$E = E_z + E_{\perp} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{j^2 \pi^2}{L_z^2} + k_{\perp}^2 \right), j = 1, 2, 3, \dots \quad (12)$$

A konečně dvoudimenzionální hustotu stavů z rovnice (3)

$$\rho = \frac{m}{\pi \hbar^2} \sum_j H(E - E_z^j) \quad (13)$$

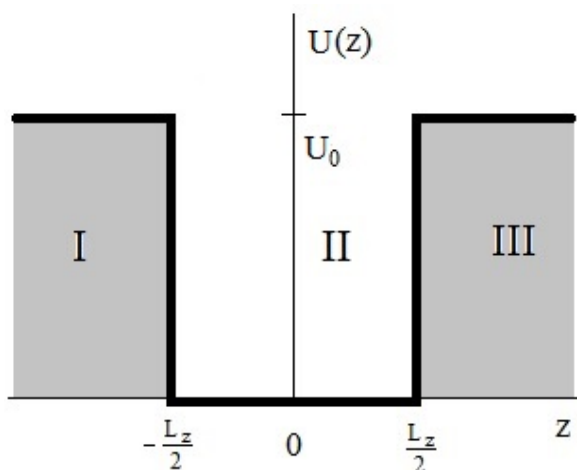
při dosazení 2 za degenerační faktor. $E_z^j = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{j\pi}{L_z} \right)^2$ jsou povolené kinetické energie částice v kolmém směru, H značí Heavisideovu funkci:

$$H(E) = \begin{cases} 1 & \text{pro } E \geq E_z^j \\ 0 & \text{pro } E < E_z^j \end{cases} \quad (14)$$

2.5 Kvantová jáma s konečnou bariérou

Rozdíl oproti jámě s nekonečnou bariérou je v tom, že částice se nyní může nacházet i mimo jámu s nenulovou pravděpodobností. [1] Mějme kvantovou jámu v rovině xy s tloušťkou L_z , počátek soustavy ve středu jámy. Potenciální energie částice $U(z)$ je nyní popsána

$$U(z) = \begin{cases} U_0 & \text{pro } |z| \geq \frac{L_z}{2} \\ 0 & \text{pro } |z| < \frac{L_z}{2} \end{cases} \quad (15)$$



Obrázek 2: Potenciál v kvantové jámě s konečnou bariérou

V oblastech I a III řešíme rovnici

$$\frac{\partial^2 \xi(z)}{\partial z^2} - K_z^2 \xi(z) = 0, \text{ kde } K_z^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (U_0 - E_{\lambda}) \quad (16)$$

Řešení hledáme ve tvaru

$$\text{I: } \xi(z) = Ce^{K_z z}, \quad \text{III: } \xi(z) = De^{-K_z z} \quad (17)$$

neboť chceme, aby vlnová funkce nedivergovala. Nyní navážeme vlny z oblasti I, III na oblast II, která je popsána rovnicí $\xi(z) = A \sin(k_z z) + B \cos(k_z z)$. Pro sudé řešení platí $A = 0$ a $C = D$, pro liché pak $B = 0$ a $C = -D$. Navíc požadujeme spojitě první derivace vlnové funkce (okrajové podmínky). Tudíž dostáváme pro sudá řešení soustavu rovnic:

$$B \cos\left(k_z^+ \frac{L_z}{2}\right) = C \exp\left(-K_z^+ \frac{L_z}{2}\right) \quad (18)$$

$$-k_z^+ B \sin\left(k_z^+ \frac{L_z}{2}\right) = -K_z^+ C \exp\left(-K_z^+ \frac{L_z}{2}\right) \quad (19)$$

Druhou rovnicí vydělíme první a vynásobíme -1 :

$$k_z^+ \operatorname{tg}\left(k_z^+ \frac{L_z}{2}\right) = K_z^+ \quad (20)$$

a dosadíme $k_z^+ = \sqrt{\frac{2mE_z^+}{\hbar}}$ a $K_z^+ = \sqrt{\frac{2m(U_0 - E_z^+)}{\hbar^2}}$, čímž získáme

$$\sqrt{E_z^+} \operatorname{tg}\left(\sqrt{\frac{mE_z^+}{2\hbar^2}} L_z\right) = \sqrt{V_0 - E_z^+}, \quad (21)$$

kteřá však nemá analytické řešení. Zavedeme bezrozměrnou proměnnou Θ a parametr Θ_0 :

$$\Theta = \sqrt{\frac{mE_z^+}{2\hbar^2}} L_z \quad \text{a} \quad \Theta_0 = \sqrt{\frac{mU_0}{2\hbar^2}} L_z \quad (22)$$

Potom chceme numericky řešit rovnici

$$\operatorname{tg}(\Theta) = \sqrt{\frac{\Theta_0^2}{\Theta^2} - 1} \quad (23)$$

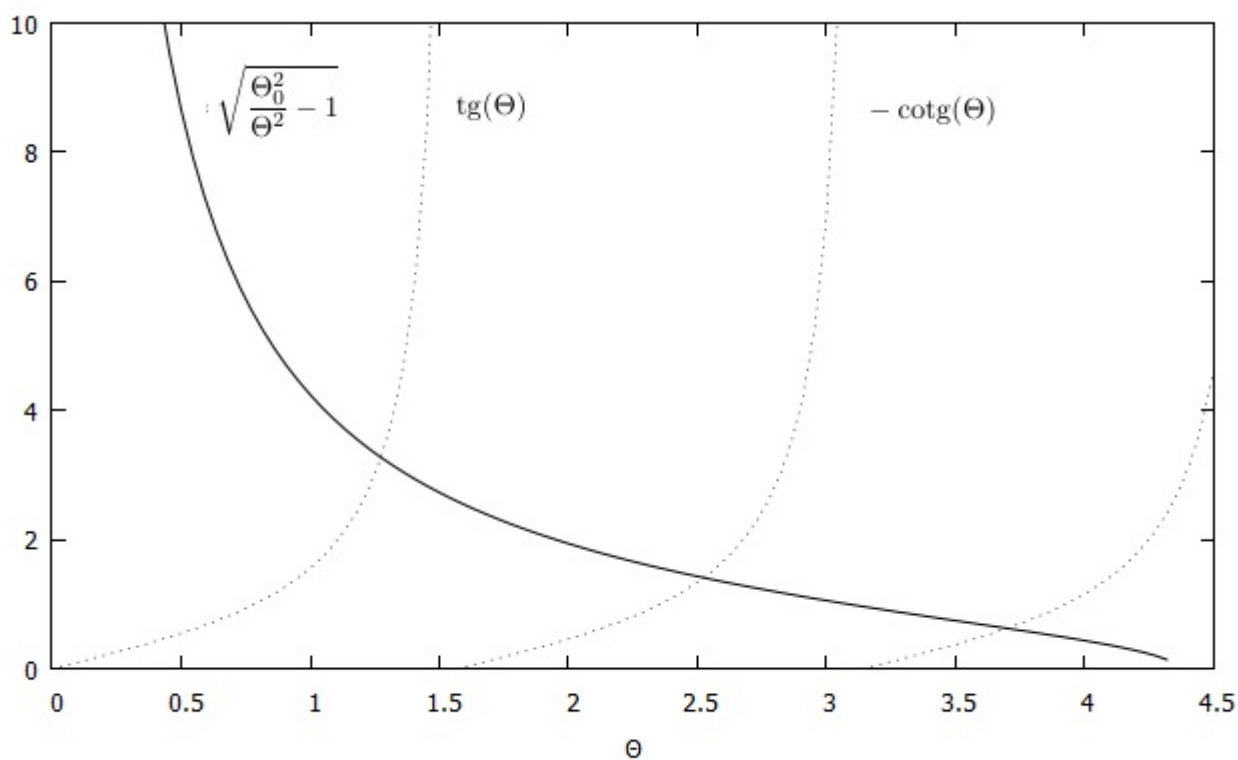
Podobným způsobem se dostaneme k rovnici pro lichá řešení:

$$-\operatorname{cotg}(\Theta) = \sqrt{\frac{\Theta_0^2}{\Theta^2} - 1} \quad (24)$$

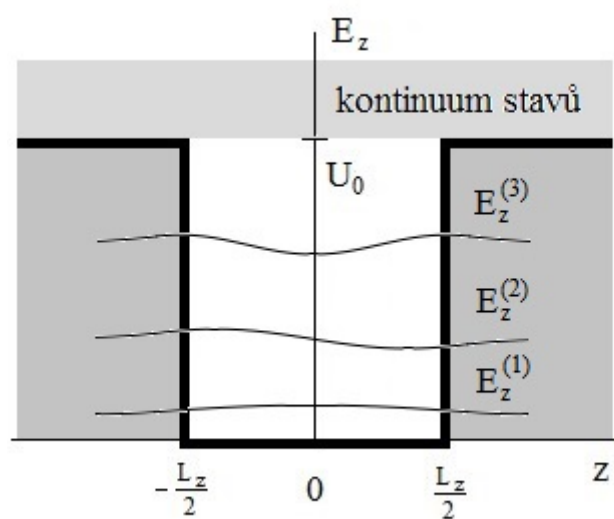
Grafické řešení ukazuje obr. 3, kde jsou zobrazeny průběhy funkcí $\operatorname{tg}(\Theta)$, $\operatorname{cotg}(\Theta)$ a $\sqrt{\frac{\Theta_0^2}{\Theta^2} - 1}$

Počet řešení závisí na velikosti bariéry U_0 . Kvůli zápornému znaménku u funkce cotg budou liché stavy existovat jen pro $\Theta_0 > \frac{\pi}{2}$. Průběhy celých vlnových funkcí pro různé stavy částice jsou na obr. 4:

Čím více se bude jáma blížit idealizované jámě s nekonečnou bariérou, tím menší bude přesah vlnových funkcí mimo jámu. V celé kapitole jsme neuvážovali interakci částic – šlo o řešení jednočásticové vlnové funkce bez zahrnutí Coulombovských sil.



Obrázek 3: Řešení rovnic (22), (23). Hodnotu Θ lze určit jako souřadnici x průsečíků funkce $\sqrt{\frac{\Theta_0^2}{\Theta^2} - 1}$ s $\text{tg}(\Theta)$ a $\text{cotg}(\Theta)$. Hodnota Θ_0^2 zvolena 19.



Obrázek 4: Vlnové funkce pro tři stavy v kvantové jámě s konečnou bariérou

3 Nitridy

Nitridy jsou dvousložkové chemické sloučeniny obsahující atom dusíku N. V této kapitole se budeme zabývat krystalovou strukturou nitridů, ternárními slitinami nitridů, ve kterých se nachází galium Ga, indium In a hliník Al (např. indium galium nitrid $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$) a heteropřechody na rozhraní ternární slitiny a galium nitridu GaN (např. InGaN/GaN).

3.1 Krystalová struktura GaN (AlN, InN)

Není-li uvedeno jinak, informace v této podkapitole jsou převzaty z [14]. Prvky B, Al, In a Ga tvoří s dusíkem sloučeniny $\text{A}^{\text{III}}\text{N}$, přičemž chemická vazba je především kovalentní. Díky vysokému rozdílu elektronegativit těchto prvků a dusíku je významný příspěvek též vazby iontové. Nitridy AlN, GaN a InN mohou krystalovat v těchto krystalových strukturách:

1. wurtzitová
2. sfaleritová
3. NaCl struktura,

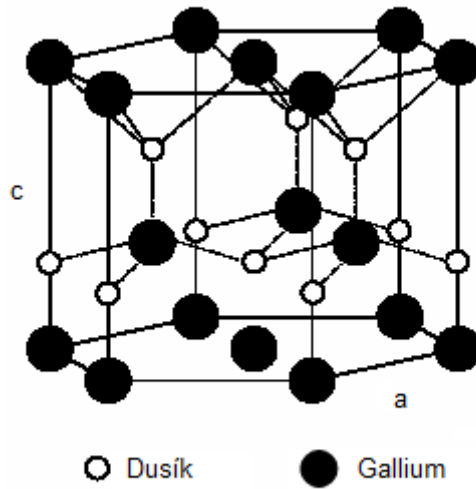
ovšem jen wurtzitová struktura je termodynamicky stabilní. Při vysokých tlacích dochází k přechodu ke struktuře NaCl. Krystaly odpovídající struktuře sfaleritu je možné vypěstovat heteroepitaxními metodami na substrátech jako např. Si, GaAs, MgO, bohužel kvalita takovýchto krystalů je špatná (mimo jiné i kvůli velkému rozdílu v mřížkových konstantách GaN a substrátu), což vede i k obecně horším optickým a dalším vlastnostem v porovnání s wurtzitovým GaN. Z tohoto důvodu se tato kapitola bude věnovat především struktuře wurtzitu u nitridů GaN, AlN a InN. Ještě před tím je třeba zmínit, že BN se od AlN, GaN a InN podstatně liší mechanickými, strukturálními i dalšími vlastnostmi a v oblasti elektroniky je mu věnována mnohem menší pozornost (stejně jako v této kapitole).

Wurtzitovou strukturu lze chápat jako dvě hexagonální nejtěsněji uspořádané podmřížky obsazené jedním druhem atomů, které jsou vzájemně posunuté ve směru trojčetné osy c . Symetrie krystalu typu wurtzitu je dána prostorovou grupou $P6_3mc$, neekvivalentní pozice atomů jsou $(0; \frac{1}{3}; \frac{2}{3})$ a $(0,375; \frac{1}{3}; \frac{2}{3})$ (podle význačných směrů z [15]).

Pro reálné nitridové krystaly existují dvě délky vazby (mezijaderné vzdálenosti) $R(1)$, $R(2)$. To je způsobeno tím, že ve skutečnosti jsou obě mřížky lehce pokroucené (každá však jinak). Tyto délky vazby lze popsat:

$$R(1) = u \cdot c, \quad R(2) = a \left[\frac{1}{3} + \left(\frac{1}{2} - u \right)^2 \left(\frac{c}{a} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (25)$$

kde u je vnitřní parametr buňky (projekce vektoru směřujícího od dusíku k jeho nejbližšímu kovovému atomu do směru $[0001]$). Pro ideální krystal je $R(1)$ rovno $R(2)$,



Obrázek 5: Krystalová struktura typu wurtzitu [29]

skutečná odchylka souvisí s fázovou stabilitou krystalu (při určité odchylce od ideálního krystalu se wurtzitová struktura stane nestabilní).

Nitridy mající strukturu wurtzitu nemají střed symetrie, což způsobuje silnou krystalografickou polaritu: základní (bazální) rovina (0001) se liší od roviny (000 $\bar{1}$). To má potom vliv na plasticitu, piezoelektricitu, tvorbu dislokací, růst krystalu či leptání. Zjišťování mřížkových konstant u těchto nitridů je ztíženo tím, že je v podstatě nemožné vypěstovat jednotlivé krystaly. V následující tabulce jsou uvedeny některé vypočítané vlastnosti (energie vazby, délka vazby a bod tání) a experimentálně zjištěné vlastnosti (energie zakázaného pásu, mřížkové konstanty a , c) GaN, AlN, InN pěstované pomocí heteroepitaxních metod.

Parametr	GaN	AlN	InN
Energie vazby [eV/vazba]	2,20	2,88	1,93
Délka vazby [Å]	1,94	1,89	2,15
Bod tání [K]	2791	3487	2146
Energie zakázaného pásu [eV]	3,39	6,20	1,89
Mřížková konstanta a [nm]	0,318	0,311	0,354
Mřížková konstanta c [nm]	0,518	0,498	0,580

Tabulka 1: Vlastnosti GaN, AlN, InN

Jak již bylo zmíněno, při vyšších tlacích nitridy přecházejí od wurtzitové struktury ke struktuře typu NaCl, čímž se výrazně zvyšuje podíl iontové vazby. Tento posuv znamená, že nitridy s vyšším příspěvkem iontové vazby by se měly snáze transformovat. Strukturální přechod byl zaznamenán při těchto hodnotách tlaku: $p_{\text{GaN}} = 52,2$ GPa $p_{\text{AlN}} = 22,9$ GPa a $p_{\text{InN}} = 12,1$ GPa. Tyto výsledky odpovídají ionizaci odvozené z výpočtů elektronegativity

(Garcia a Cohen, 1993). Ovšem teoreticky předpovězený vztah mezi působícím tlakem a poměrem $\frac{c}{a}$ pozorován nebyl.

Bylo spočítáno, že pro všechny nitridy je základním stavem wurtzitová struktura. Rozdíl energií ΔE mezi základním stavem a strukturou sfaleritu pro GaN, AlN a InN splňuje nerovnosti

$$\Delta E_{\text{GaN}} < \Delta E_{\text{InN}} < \Delta E_{\text{AlN}}, \quad (26)$$

který implikuje, že největší problém fázové čistoty je u GaN. Zajímavé je, že z měření Suzukiho, Ichihary a Takeuchiho (1994) vyplynulo, že odchylka $\Delta \frac{c}{a}$ od ideální hodnoty 1,633 odpovídá stejné sérii nerovností

$$\Delta \frac{c}{a}(\text{GaN}) < \Delta \frac{c}{a}(\text{InN}) < \Delta \frac{c}{a}(\text{AlN}). \quad (27)$$

3.2 Piezoelektrické vlastnosti AlGaIn/GaN, InGaIn/GaN heterostruktur

Důležitou charakteristikou uvedených nitridů je jev pyroelektrické polarizace, který je přítomen v jejich krystalech. To znamená, že krystaly těchto materiálů při změně teploty generují určité napětí uvnitř krystalu čímž dochází k polarizaci krystalu. Všechny pyroelektrické látky jsou navíc zároveň piezoelektrickými, jelikož požadavky na pyroelektrický jev jsou silnější než na piezoelektrický (asymetrie krystalu) [10], [3]. V této kapitole budeme tedy ve všech úvahách a výpočtech užívat obecnější pojem piezoelektrický jev.

Podstata piezoelektrického jevu tkví v tom, že při deformaci krystalu bez středové symetrie dochází také k posunu nabitých částic uvnitř krystalu, které jsou uspořádány nesymetricky a tudíž vzniká dipólový moment uvnitř krystalu. Zmíněné nitridy mají vektor spontánní polarizace vždy ve směru osy $[000\bar{1}]$.

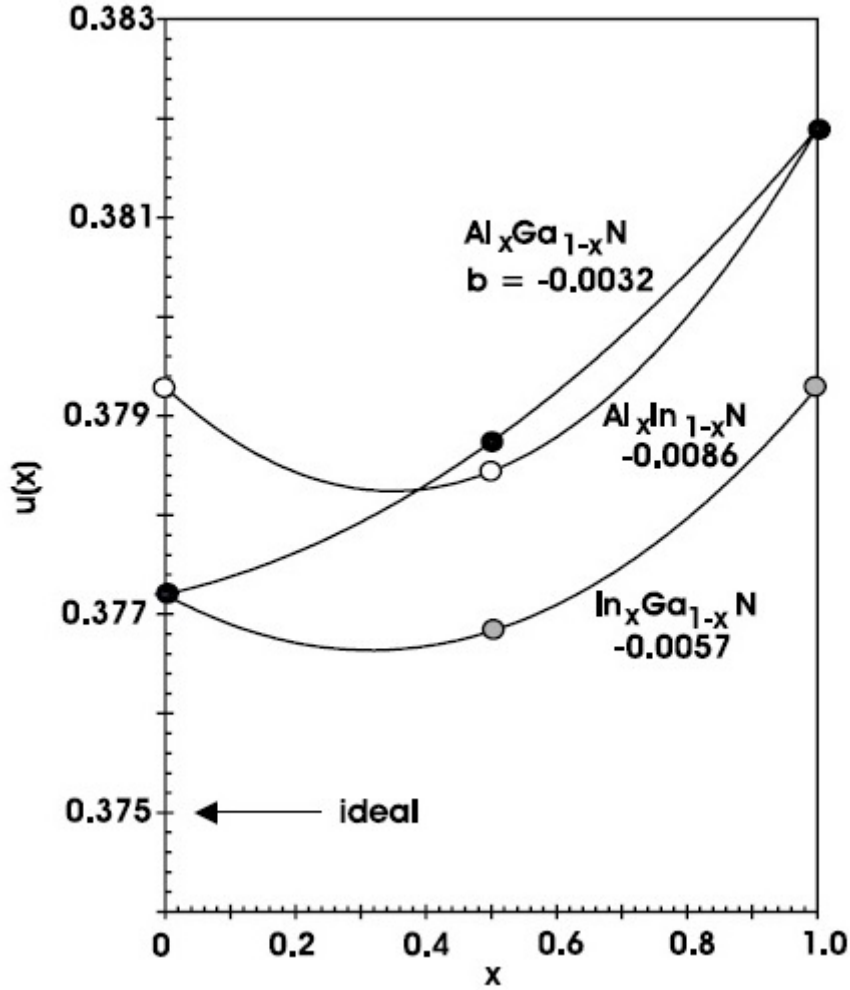
3.2.1 Nelineární spontánní a piezoelektrická polarizace

Dlouhou dobu se při výpočtech konstanty spontánní polarizace a piezoelektrické konstanty u ternárních slitin používala lineární interpolace binárních sloučenin. Tento model však neodpovídá skutečnosti. Tímto problémem se zabývá práce [4]. Pokud chceme vytvořit model určité slitiny $A_xB_{1-x}N$, dokážeme jej přesně udělat pro $x = 0,5$. Pro ostatní molární zlomky použijeme následující kvadratickou rovnici (kvadratický Vegardův zákon):

$$Y_{ABN} = Y_{NA}x + Y_{BN}(1 - x) + bx(1 - x) \quad (28)$$

kde Y_{ABN} je určitá veličina popisující strukturální nebo polarizační vlastnosti slitiny, Y_{NA} a Y_{BN} jsou odpovídající veličiny prvků A a B a $b = 4Y_{ABN}(x = 0,5) - 2(Y_{AN} + Y_{BN})$ je tzv. bowing parameter (parametr ohybu). Platnost této aproximace je ukázána v porovnání s experimentálními daty v [4] např. na vnitřním parametru buňky u a dalších. Shodu pro vnitřní parametr buňky u zachycuje obr. 6.

Vzhledem k tomu, že u splňuje Vegardův zákon a lze předpokládat lineární závislost mezi spontánní polarizací a vnitřním parametrem buňky u , nabízí se otázka závislosti



Obrázek 6: Vnitřní parametr buňky u aproximovaný rovnicí 28. Hodnota 0,375 je pro ideální hexagonální krystal. [4]

spontánní polarizace na x . Vektor spontánní polarizace je podle rovnice (28) určen

$$P_{ABN}^{SP}(x) = P_{AN}^{SP}x + P_{BN}^{SP}(1-x) + bx(1-x) \quad (29)$$

Pokud známe parametr b , můžeme dopočítat spontánní polarizaci pro AlGaIn, InGaIn pro určenou slitinu s GaN. Pro celkovou polarizaci ovšem spontánní polarizace nestačí a je třeba znát i piezoelektrickou polarizaci.

Pro zjištění piezoelektrické polarizace vyjdeme z Hookova zákona:

$$\sigma_{ij} = \sum_{k,l} C_{ijkl} \varepsilon_{kl} , \quad (30)$$

kde σ_{ij} jsou složky tenzoru napětí, C_{ijkl} elastický koeficient a ε_{kl} složky tenzoru deformace. Díky prostorové symetrii lze čtyřrozměrný tenzor C zapsat pomocí matice 6×6 a tím se Hookův zákon zjednoduší na

$$\sigma_i = \sum_j C_{ij} \varepsilon_j \quad (31)$$

a pro wurtzitový krystal matice C vypadá následovně

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \end{pmatrix} \quad (32)$$

Necháme-li heterostrukturu růst podél osy c (osa [0001]) a nepůsobíme-li žádnou silou ve směru růstu, musí být σ_3 nulová a v epitaxní vrstvě jsou napětí σ_1 a σ_2 shodná. Nyní se nám soustava (31) s použitím (32) zmenší na

$$\varepsilon_3 = -\frac{C_{13}}{C_{33}}\varepsilon_1 \quad (33)$$

a

$$\varepsilon_1 = \frac{a - a_0}{a_0} \quad \varepsilon_3 = \frac{c - c_0}{c_0} \quad (34)$$

kde a a c jsou mřížkové konstanty při působení napětí a a_0 a c_0 mřížkové konstanty bez napětí. Pak pro napětí σ_1 platí

$$\sigma_1 = \varepsilon_1(C_{11} + C_{12} - 2\frac{C_{13}^2}{C_{33}}) \quad (35)$$

Dále platí pro piezoelektrickou polarizaci

$$P_i^{PZ} = \sum_l d_{il}\sigma_l \quad i = 1, 2, 3 \quad l = 1, 2, \dots, 6, \quad (36)$$

kde P_i^{PZ} jsou složky vektoru piezoelektrické polarizace a d_{il} jsou piezoelektrické koeficienty. Díky symetrii mezi piezoelektrickými koeficienty ($d_{31} = d_{13}, d_{15} = d_{24}, d_{33} \neq 0$ a ostatní $d_{il} = 0$)[4], se soustava zjednoduší

$$P_1^{PZ} = \frac{1}{2}d_{15}\sigma_5 \quad (37)$$

$$P_2^{PZ} = \frac{1}{2}d_{15}\sigma_4 \quad (38)$$

$$P_3^{PZ} = d_{31}(\sigma_1 + \sigma_2) + d_{33}\sigma_3 \quad (39)$$

Navíc stále uvažujeme $\sigma_3 = 0, \sigma_1 = \sigma_2$ a smykové napětí zanedbáme ($\sigma_4 = \sigma_5 = 0$), čímž získáme pro polarizaci vyjádření

$$P_3^{PZ} = 2d_{31}\sigma_1 = 2d_{31}\varepsilon_1(C_{11} + C_{12} - 2\frac{C_{13}^2}{C_{33}}) \quad (40)$$

Častější popis polarizace je prostřednictvím piezoelektrických konstant e_{kl} . Lze je spočítat jako

$$e_{kl} = \sum_j d_{kj}C_{jl} \quad (41)$$

a pro hexagonální krystal tedy dostaneme soustavu rovnic

$$e_{31} = e_{32} = C_{11}d_{31} + C_{12}d_{32} + C_{13}d_{33} \quad (42)$$

$$e_{33} = 2C_{13}d_{31} + C_{33}d_{33} \quad (43)$$

$$e_{15} = e_{24} = C_{44}d_{15} \quad (44)$$

přičemž ostatní složky jsou nulové. Pro polarizaci pak platí

$$P_k^{PZ} = \sum_l e_{kl}\varepsilon_l \quad l = 1, 2, \dots, 6 \quad k = 1, 2, 3 \quad (45)$$

a jediná nenulová složka tedy je

$$P_3^{PZ} = \varepsilon_1 e_{31} + \varepsilon_2 e_{32} + \varepsilon_3 e_{33} = 2\varepsilon_1(e_{31} - e_{33}\frac{C_{31}}{C_{33}}) \quad (46)$$

Stojí za povšimnutí, že polarizace je kladná pro napětí způsobené tlakem, záporná pro napětí způsobené tahem.

Další část textu se bude zabývat slitinami pěstovanými na InN, GaN a AlN vrstvách. S využitím rovnice (46) a (28) můžeme (experimentálně potvrzeno, že s přesností lepší než 1%) aproximovat polarizaci u všech kombinací ABN/CN, kde A, B, C mohou být prvky Al, In a Ga a interpolací pak získat výsledky pro ternární slitiny. Jako příklad je uveden InGaN/GaN (index 3 u polarizace je vynechán):

$$P_{\text{InGaN/GaN}}^{PZ}(x) = [0,148x - 0,0424x(1 - x)] \text{ Cm}^{-2} \quad (47)$$

Při vyšších napětích však závislost vyjádřená rovnicí (46) přestává platit, závislost piezoelektrické polarizace na napětí není lineární. Podle [4] pak pro binární sloučeniny platí:

$$P_{\text{AlN}}^{PZ} = -1,808\varepsilon + 5,624\varepsilon^2 \quad \text{pro } \varepsilon < 0$$

$$P_{\text{AlN}}^{PZ} = -1,808\varepsilon + 7,888\varepsilon^2 \quad \text{pro } \varepsilon > 0$$

$$P_{\text{GaN}}^{PZ} = -0,918\varepsilon + 9,541\varepsilon^2$$

$$P_{\text{InN}}^{PZ} = -1,373\varepsilon + 7,559\varepsilon^2$$

Pro piezoelektrickou polarizaci slitiny platí

$$P_{\text{ABN}}^{PZ}(x) = xP_{\text{AN}}^{PZ}(\varepsilon(x)) + (1 - x)P_{\text{BN}}^{PZ}(\varepsilon(x)) \quad (48)$$

při značení používaném jako doposud, kde $\varepsilon(x)$ můžeme pro vybranou hodnotu x vypočítat z Vegardova zákona.

3.2.2 Polarizace indukovaná na povrchu a rozhraní

Celková polarizace je dána

$$P_{\text{ABN}} = P_{\text{ABN}}^{SP} + P_{\text{ABN}}^{PZ} \quad (49)$$

Vzhledem k tomu, že polarizace vlastně zvyšuje hustotu náboje vázaného na povrchu nebo rozhraní (uvnitř homogenního polarizovaného dielektrika nejsou volné náboje), získáme

$$\sigma_{\text{ABN}} = \overrightarrow{P_{\text{ABN}}} \vec{n} = P_{\text{ABN}}^{\text{SP}} + P_{\text{ABN}}^{\text{PZ}} \quad (50)$$

$$\sigma_{\text{ABN/GaN}} = \overrightarrow{P_{\text{GaN}}} - \overrightarrow{P_{\text{ABN}}} \vec{n} = P_{\text{GaN}} - P_{\text{ABN}} = (P_{\text{GaN}}^{\text{SP}} + P_{\text{GaN}}^{\text{PZ}}) - (P_{\text{ABN}}^{\text{SP}} + P_{\text{ABN}}^{\text{PZ}}) \quad (51)$$

pro hustotu náboje na povrchu, respektive na rozhraní.

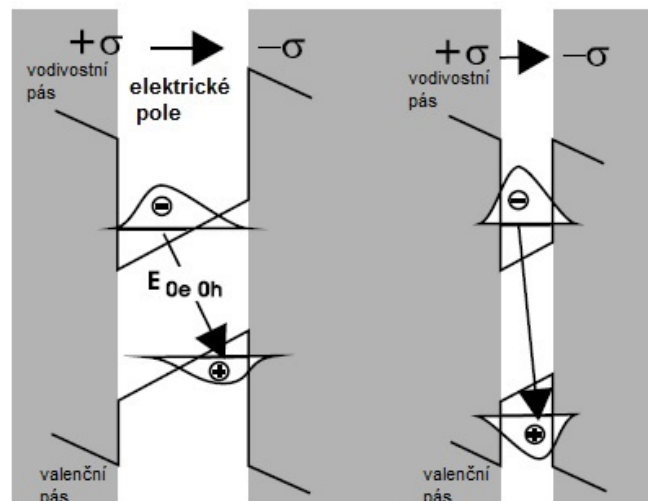
Uvažujme nyní kvantovou jámu bez volných nosičů náboje, např. přechod $\text{In}_{0,12}\text{Ga}_{0,88}\text{N}/\text{GaN}$. Vzhledem k piezoelektrickým efektům a tedy přítomnosti elektromagnetického pole je běžný čtvercový tvar jámy nahrazen tvarem trojúhelníkovým (obr. 7). V této jámě dochází k zářivým rekombinacím páru díra-elektron a tato rekombinace je posunuta červeně v důsledku Starkova efektu. Elektrostatické pole F kvantové jámy závisí na její tloušťce způsobem [6]

$$F = \frac{L_b F_0}{L_b + \frac{\varepsilon_b^s}{\varepsilon_w^s} L_w}, \quad (52)$$

kde $L_{w/b} = N_{w/b} l_{w/b}$. $N_{w/b}$ je počet kvantových jam/bariérových vrstev, $l_{w/b}$ je tloušťka jámy/bariérové vrstvy a $\varepsilon_{w/b}^s$ je statická dielektrická konstanta kvantové jámy. Pro GaN bez napětí lze F_0 spočítat

$$F_0 = \frac{||P_w^{\text{SP}}| - |P_b^{\text{SP}}| - |P_b^{\text{PZ}}||}{\varepsilon_0 \varepsilon_w^s}. \quad (53)$$

Práce [4] ukazuje, že v modelu polarizace se stále objevují nedostatky, při měření vázaných nábojů na přechodu heterostruktur docházelo ke značným odchylkám, tato oblast tedy bude nadále zkoumána.



Obrázek 7: Kvantová jáma trojúhelníkového tvaru [4]

3.3 Využití nitridových polovodičů

Ještě v 90. letech 20. století se polovodiči na bázi GaN zabývalo jen několik málo vědců. Během deseti let však zájem o tento typ polovodiče obrovsky vzrostl. Tento nárůst zájmu však byl způsoben především poptávkou na trhu, ne čistě vědeckou snahou pochopit a vysvětlit vlastnosti a chování GaN (případně AlN, InN a jejich slitin). Nyní se tedy v podstatě nacházíme v situaci, kdy kolem nás najdeme tyto materiály v mnoha aplikacích, avšak podstata některých jejich vlastností nám není známa nebo se o ní vedou spory. Tato kapitola se bude věnovat oněm aplikacím.

3.3.1 LED

Trh s LED (light emitting diodes) je v řádech bilionů dolarů. Největší část tvoří infračervené LED tvořené GaAs/AlGaAs či GaInP, avšak více než třetinu trhu představují zelené a modré LED vyráběné především z materiálů na bázi InGaN. Výhoda diod na bázi InGaN/GaN je ta, že je možno vytvořit diodu svítící v úzkém spektrálním rozmezí na námi zvolených vlnových délkách (od ultrafialové po červenou). [27]

Tyto diody jsou obvykle tvořeny komplikovanou strukturou ve tvaru houby za účelem zvýšení kvantového výtěžku. Toto zvýšení kvantového výtěžku je dáno tím, že úhel pro světelné záření, které vystupuje z GaN do vzduchu, je 24° . Problémem však zůstává, že pouze 8,7 % fotonů dokáže opustit aktivní vrstvu diody. Proto se používá např. zvýšení hrubosti povrchu. Díky takovýmto vylepšením se účinnost těchto LED může zvýšit až nad 50 %. [7]

U diod žluté barvy je využití např. InGaN méně výhodné než doposud převládajícího AlGaInP. Důvod je ten, že kvantový výtěžek klesá se zvyšující se vlnovou délkou a pro žluté spektrum dosahuje pouze 5 %. Tento jev je zřejmě způsoben větším piezoelektrickým polem v kvantových jamách s vyšší koncentrací In. Druhým důvodem by mohlo být zhoršení krystalové kvality ve vrstvách obsahující více In, neboť InN a GaN se jednoduše liší mřížkovými konstantami a jednoduše In ve slitině vytváří komplexy. Na druhou stranu žluté InGaN diody mají tu výhodu, že jejich závislost kvantového výtěžku na teplotě je menší než u AlGaInP. [7]

Bílé LED lze získat např. z modrých LED pokrytím fosforeskující vrstvou a tím dostat barvu modrou, zelenou a červenou. Bílá LED pak může dodávat světlo (s možnou příměsí modré nebo žluté) o ekvivalenci černého tělesa o teplotě 6000°C . V dnešní době se již podařilo vyrobit LED nad hranicí účinnosti 300 lumenů na watt. [30]. V porovnání svítivosti pak 4 W bílá LED může nahradit 40 W klasickou wolframovou žárovku. [31]

Obecně lze říci, že LED mají oproti klasickým zdrojům světla tyto výhody:

1. menší velikost a hmotnost
2. širokou škálu barev
3. nové možnosti designu

4. spolehlivost

Se zvyšujícím se výkonem LED je hlavním problémem prozatím vysoká cena v porovnání např. s halogenovými žárovkami.

3.3.2 Lasery

Požadavky na výrobu laserů s vlnovými délkami 980 nm, 1300 nm, 1480 nm a 1550 nm již velmi dobře splňují materiály založené na GaAs a InP. Pro UV lasery a modré lasery se však jako ideální volba jeví právě InGaN/GaN/AlGaN. VCSEL (vertical-cavity surface-emitting laser) s optickým čerpáním aktivního prostředí se podařilo vyrobit již 1998, avšak při pracovní teplotě 77 K. O dva roky později byl představen již tento typ laseru pracující při pokojové teplotě týmem z Brownovy University, kterému se též podařilo sestavit VCLED (vertical-cavity LED), která je nejslibnějším zdrojem pro elektrické čerpání aktivního prostředí pro VCSEL. Vytvořit GaN VCSEL je stále obtížné, jelikož dodání nosičů náboje (děr) je problematické. To je dáno tím, že GaN typu p, který je k výrobě VCSEL vhodný, má velkou rezistivitu ($1 \Omega\text{cm}$). [7]

Místo na trhu pro GaN lasery je především v oblasti paměti a tisknutí, neboť v těchto aplikacích je požadován kompaktní laser s malým výkonem a krátkou vlnovou délkou. Tento požadavek plyne z difrakce paprsku, která omezuje obrazec vytvořený paprskem (tečku) do oblasti o velikosti λ^2 (čím menší vlnová délka, tím menší tečka). Například při ukládání informací na CD, které používají lasery z AlGaAs (vlnová délka 780 nm), pracujeme s kapacitou asi 0,65 GB. Pro DVD disk se používá InGaN laser s vlnovou délkou 410 nm, přičemž můžeme ukládat až 9,4 GB dat. Alternativou pro InGaN lasery jsou LiNbO₃ lasery, které jsou výkonnější, méně hlučné a mají lepší kvalitu paprsku. Ovšem na výrobu jsou podstatně náročnější a tím i dražší. V levnějších přehrávačích tedy budeme stále zřejmě nacházet InGaN lasery. [7]

V oblasti tisku při standardu 1200 dpi je zapotřebí mít tečku o průměru 17000 nm, čehož je dosaženo laserem o vlnové délce 400 nm. Výkon 5 mW umožňuje tisk rychlostí 60 stran za minutu.

3.3.3 UV detektory

Vzhledem k přímému zakázanému pásu AlGaN, který u této slitiny pokrývá energie v rozsahu 3,43 eV až 6,20 eV v závislosti na koncentraci Al, je AlGaN dobrou volbou pro optickou detekci v rozmezí vlnových délek 200 až 365 nm. Ozon v atmosféře ve výšce mezi 15 až 20 km absorbuje záření o vlnových délkách menších než 300 nm. Díky tomu všechna záření na Zemi s vlnovými délkami od 250 do 300 nm mohou být snadno detekována, neboť nemají šum z okolního záření. [7]

Příkladem využití těchto detektorů může být odhalování vojenských raket, neboť na takovou detekci je zapotřebí velký dosah detektoru a co nejméně šumu na pozadí. Mimovojenské aplikace zahrnují detektory plamene ve velkých kotlích či požární detektory. Tomuto využití však zatím brání především vyšší cena takovýchto zařízení. Další využití

UV detektory našly v systémech pro přistávání letadel, kde se UV světla rozmístí podél ranveje. Výhodou zde je malá vlnová délka, takže UV záření bez problémů proniká mezi deštěm i částicemi mlhy či smogu do dostatečné vzdálenosti. Další samozřejmou aplikací jsou osobní UV A a UV B dozimetry.

3.3.4 Mikrovlnné aplikace

V současné době se v oblasti komunikačních technologií stále nejčastěji používá křemík. Oproti Si, GaAs či InP má však GaN celou řadu výhod:

1. vyšší rychlost pohybu volných nosičů náboje
2. větší rozsah provozních teplot
3. vyšší dielektrická pevnost

V pásmu nižších frekvencí má však Si a GaAs stále navrch oproti GaN v zastoupení na trhu. Díky stále se zvětšující poptávce po mobilních telefonech (pracujících v pásmu mezi 0,9 GHz až 2,1 GHz) se používanost Si a GaAs stále zvětšuje. Pro vysoké frekvence, kde použití GaAs a Si je z technického hlediska velmi komplikované, se jako ideální materiál jeví právě GaN. Tyto frekvence (1,6 – 28 GHz) najdou využití např. v některých vojenských aplikacích a satelitních telefonech. Na druhou stranu, pro nejvyšší frekvence (od 50 GHz) jsou nejvhodnější materiály na bázi InP. [7]

3.3.5 Vysokoteplotní elektronika

V dnešní době je většina elektroniky limitována pracovní teplotou do 200 °C, jelikož SOI (vrstva křemíku na izolovaném substrátu sloužící ke snížení elektrické zátěže) nedokáže při vyšších teplotách fungovat. Avšak tranzistory tvořené GaN při vysokých teplotách pracovat dokáží. Například HBT (tranzistory s bipolárními heteropřechody) fungovaly i při teplotách kolem 400 °C. Dokonce v některých případech HBT dokáží při vysokých teplotách pracovat lépe díky dodání tepelné aktivační energie pro Mg akceptory. Problémem zůstává stabilita materiálu a tedy i spolehlivost těchto součástek. [7]

4 Pěstování nízkodimenzionálních nitridů pomocí MOVPE

4.1 Metoda MOVPE

MOVPE (metalorganic vapor phase epitaxy) je metoda pěstování nízkodimenzionálních polovodičů obsahující sloučeniny prvků skupiny III-V. Při této metodě se používá jako prekurzor organická sloučenina obsahující kovový prvek (např. $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$), pěstovaný materiál obvykle obsahuje Al, Ga, N, In, P či As. Základem této metody je chemická reakce, která neprobíhá ve vakuu, ale v určitém plynu při tlaku v rozmezí asi od 1330 Pa do 85000 Pa. Prekurzor se transportuje v plynném skupenství do žhavé zóny uvnitř růstové komory. Zde se prekurzor disociuje nebo reaguje s jinou složkou a tím se vytvoří tenká vrstva požadovaného prvku nebo slitiny. Nyní tuto metodu popíšeme podrobněji pro výrobu GaN a InGaN/GaN (případně AlN, InN). Technické informace byly převzaty z technického manuálu firmy Aixtron, který není dostupný online.

Informace uváděné v této kapitole jsou převzaty z [13], není-li uvedeno jinak. Pro metodu MOVPE je důležitý výběr prekurzoru Ga, nejčastěji používané jsou tyto (Tab. 2):

Prekurzor	Výhoda	Nevýhoda
$(\text{CH}_3\text{Ga})_3$	kapalný, vysoký tlak	nestabilní, vysoká nežádoucí reaktivita nízký tlak plynu náchylný ke kontaminaci kyslíkem
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ga}$	kapalný, malá kontaminace uhlíkem	
$(\text{CH}_3)_3\text{Al}$	vysoký průtok	
$(\text{CH}_3)_3\text{In}$	kapalný, dlouhodobá stabilita	

Tabulka 2: Používané prekurzory při MOVPE u nitridů GaN, AlN, InN

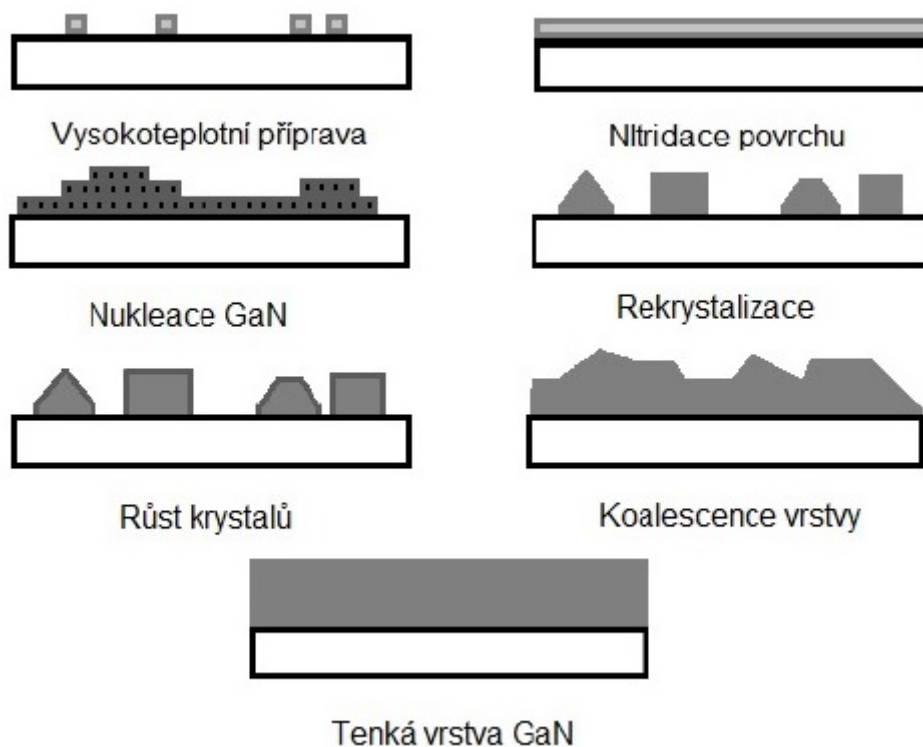
Nízký tlak prekurzního plynu je špatný proto, že s klesajícím tlakem se snižuje koncentrace plynu. Nejčastěji používaný prekurzor dusíku je NH_3 . Jako substrát pro (tenké vrstvy) GaN se obvykle volí některý z těchto:

1. GaN, AlN
2. Safír Al_2O_3
3. Křemík Si
4. Karbid křemíku SiC

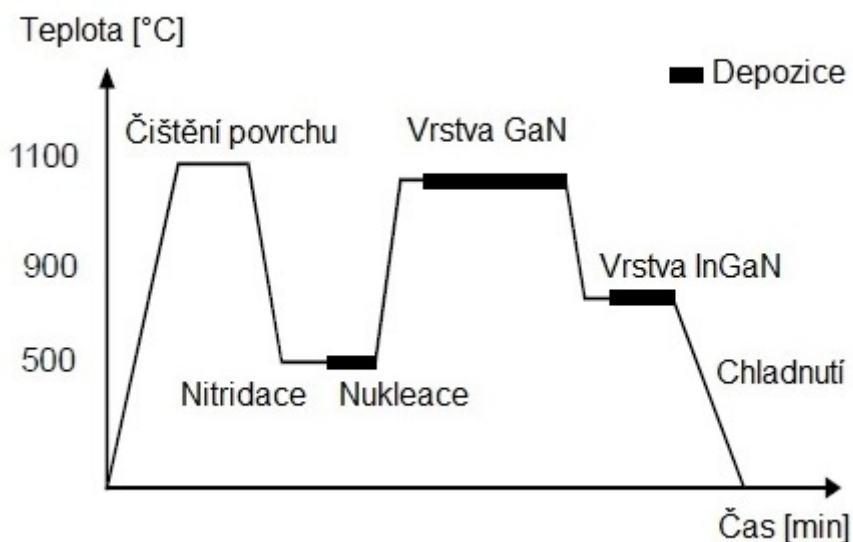
Nevýhodou safíru a křemíku je velký rozdíl mřížkových konstant mezi GaN a substrátem (přes 13%), které pak mohou vést ke zvýšení hustoty dislokací. Použití některého z nitridů je ovšem mnohem dražší, tyto substráty jsou hůře dostupné a zdaleka se nevyřeší problém vzniku dislokací.

Proces pěstování krystalu lze rozdělit na tři kroky: vysokoteplotní vyčištění povrchu, nízkoteplotní nukleace a vysokoteplotní depozice GaN (ilustruje obr. 8).

Teplotní průběh pěstování je zachycen na obr. 9.



Obrázek 8: Pěstování GaN



Obrázek 9: Teplotní průběh pěstování GaN

Čištění probíhá po dobu v řádech desítek minut za přítomnosti H_2 , aby se odstranily nečistoty (např. O_2) z povrchu. Poté probíhá nitridace, kdy je vpuštěn NH_3 a volné vazby na povrchu substrátu se obsazují dusíkem. Nitridační vrstva slouží jako centra pro nukleaci a pomáhá ke snížení nežádoucí žluté luminiscence ve výsledném produktu (snižuje hustotu

defektů). Pokud nitridace však trvá příliš dlouho, amorfni vrstva dusíku začne krystalovat, což způsobí výčnělky na povrchu.

Pokračuje se nukleací, což je proces za nízkých teplot, kdy se vytvoří jádro krystalu. Ideální tloušťka GaN vrstvy je asi 20 až 30 nm. Nukleační vrstva slouží jako ostrovy pro další růst GaN (díky nukleaci krystaly rostou pouze (kvazi)dvourozměrně, růst do výšky je zanedbatelný. Při zvyšování teploty nukleační vrstva rekrystalizuje, aby se minimalizovaly deformace pěstovaného krystalu. Následně se depozituje nejdříve vrstva GaN a potom vrstva InGaN, která vyžaduje nižší teplotu oproti GaN, jelikož je pro tuto slitinu vyžadován vyšší tlak k dosažení termodynamické rovnováhy. Během celého procesu je zapotřebí hlídat tyto parametry, které mají zásadní vliv na kvalitu krystalu:

1. průtok celkového množství transportního plynu, množství prvků skupiny III a poměr jednotlivých prvků
2. teplota povrchu substrátu
3. tlak

Zchlazení se pak provede za přítomnosti NH_3 , aby nedocházelo k disociaci.

Kromě MOVPE je poměrně rozšířená metoda HVPE (hydride vapour phase epitaxy). HVPE je nejstarší (poprvé použita v 60. letech 20. století) epitaxní metodou používanou k pěstování GaN krystalů. Hlavní rozdíl mezi HVPE a MOVPE je ve výběru prekursoru. Při HVPE plynný metalchlorid (např. AlCl , GaCl) reaguje s NH_3 za vzniku požadovaného krystalu a dalších produktů, např. [28], [26]:



Výhodou HVPE je především rychlost růstu, která je až řádově lepší než u MOVPE. U některých sloučenin (AlN , AlGaN) je navíc touto metodou možno vypěstovat silné a kvalitnější krystaly. [26]

GaN lze též pěstovat např. metodou MBE (molecular beam epitaxy) a dalšími, kterými se však tato práce nezabývá.

4.2 Pěstování nitridů III na safírovém substrátu

První krystal GaN se podařilo vypěstovat již v roce 1969 metodou HVPE, přičemž jako substrát byl použit safír. O dva roky později se podařilo poprvé vyrobit misLED (metal insulator semiconductor LED). Nevýhodami pěstování GaN LED pomocí HVPE jsou tyto:

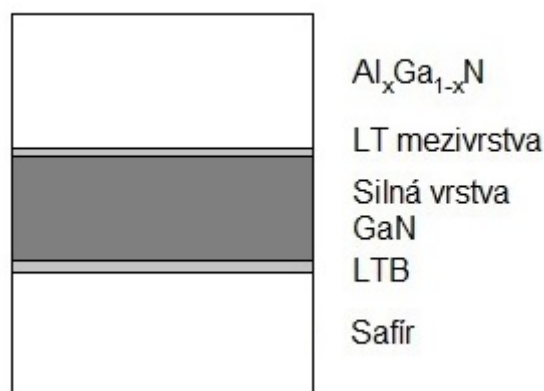
1. produkt může obsahovat mnoho poruch a dislokací, které vedou k trhlinám
2. špatná kontrola tloušťky izolační vrstvy
3. vysoká zbytková koncentrace donorů v nedopovaném GaN (tomu lze přejít výrobou tenkých vrstev).

Očekávalo se, že tyto nedostatky vyřeší metoda MOVPE. První GaN a AlN pomocí MOVPE se podařilo vypěstovat americkému vědci Haroldu M. Manasevitovi. Jako substráty použil 6H-SiC a safír, za prekurzní plyny NH_3 a $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Tím získal polykrystalické vrstvy orientované podél osy c velikosti menší než mikrometr. [8]

Pro zlepšení kvality krystalu se od roku 1986 používá metoda LTB (low-temperature buffer - vrstva sloužící ke zmenšení rozdílů v krystalové struktuře např. mezi substrátem a rostoucím krystalem vložená při nízkých teplotách). Díky LTB se zásadně zmenšuje mozaikovost krystalu. Mozaikovost je v podstatě míra toho, jak jednotlivé skupiny buněk krystalu jsou nerovnoměrně uspořádány. Určuje pomocí difrakce rentgenových paprsků rovinách na (0002) a (10 $\bar{1}$ 0), kterou se zjistí úhel naklonění krystalu od krystalové osy a úhel rotace krystalové osy. [8]

Bylo zjištěno, že pokud se při pěstování LTB nepoužije, je fotoluminiscence u GaN velmi slabá (kvůli velké mozaikovosti). S využitím LTB při pěstování nedopovaného GaN za velmi nízkých teplot je spektrální čára volných excitonů odpovídající štěpení valenčního pásu snadno pozorovatelná vedle čar vázaných donorových a akceptorových excitonů. Díky tomu se podařilo přesně určit strukturu valenčního pásu GaN. Emise volných excitonů převládá i za pokojové teploty. Navíc hustota zbytkových donorů se sníží oproti vzorku bez použití LTB až o dva řády, naopak pohyblivost (driftová rychlost v jednotkovém elektrickém poli) [10] se o řád zvýší. Z těchto výsledků je vidět, že použití LTB zvýší kvalitu krystalu, luminiscenční vlastnosti a zlepší kontrolu vodivostních vlastností.

Kvůli nízké koncentraci donorů se někdy při metodě MOVPE používá dopování SiH_4 nebo Si_2H_6 pro dopování GaN typu n křemíkem Si. Zjistilo se též, že za vhodné donory pro GaN typu n mohou sloužit kyslík, germanium a selen. Za účelem vypěstování GaN typu p se používá Mg jako akceptor, neboť během MOVPE lze snadno kontrolovat jeho prekurzor $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$. Mg je během růstu neaktivní kvůli pasivaci vodíkem, k aktivaci lze použít nízkoenergetické ozáření. V roce 1995 se podařilo vyrobit i InGaN a AlGaIn, u kterých se zjistily protichůdné závislosti aktivační energie Mg (u AlGaIn je přímo úměrná molárnímu AlN v AlGaIn, čímž činí výrobu AlGaIn typu p obtížnou). [8] V porovnání s



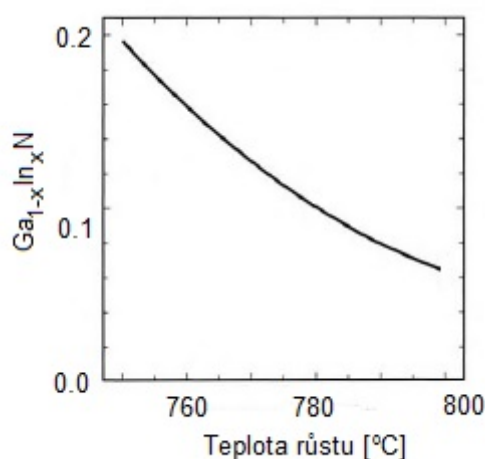
Obrázek 10: Vložení LT mezivrstvy

GaN je vypěstování kvalitního a silného AlGaIn ještě větší problém. Uspořádání AlGaIn

lze hůře kontrolovat kvůli vysoké reaktivitě zdroje hliníku ($\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$) s amoniakem. Ukázalo se, že řešením je provádět MOVPE za sníženého tlaku nebo zvýšeného průtoku. Použití LTB pomůže ke zlepšení kvality krystalu AlGaN pěstovaného na safíru, ovšem kvalita se zhoršuje s rostoucím podílem AlN. Kvalitu AlGaN lze zvýšit pěstováním na GaN, která se provádí následovně (obr. 10):

Pokud bychom chtěli pěstovat AlGaN přímo na GaN, došlo by při překročení určité kritické tloušťky k frakturám krystalu kvůli napětí v důsledku rozdílu mřížkových konstant. Proto se mezi GaN a pěstovanou vrstvou AlGaN vloží LT mezivrstva tvořená AlN (analogicky i u InGaN [25]). Jejím smyslem je právě snížení napětí v tahu během pěstování a počtu dislokací.

Pěstování InGaN má oproti AlGaN jednu výraznou odlišnost. Je jí silná závislost složení InGaN na teplotě, při níž je krystal pěstován. Obr. 11 ukazuje závislost molárního



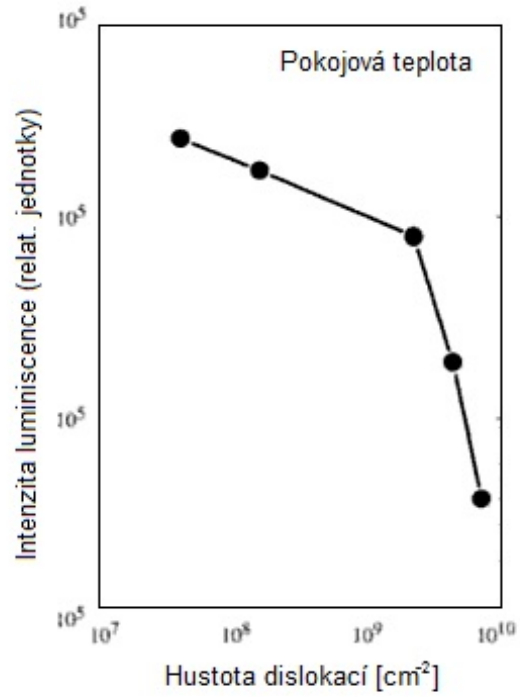
Obrázek 11: Závislost molárního zlomku InN v InGaN na teplotě má-li být zachováno složení [8]

zlomku InN v InGaN na teplotě, je-li zachováno složení. Růst InGaN se zásadně ovlivněn sublimací InGaN a velkým koeficientem přilnavosti In prekurzoru. Vzhledem k průběhu grafu na obr. 11 je zřejmé, že přesná kontrola teploty je nezbytná.

4.3 Kontrola čárových dislokací

Nitridy pěstované na safírovém substrátu obsahují i při použití LTB řádově 10^9 dislokací (všech typů) na 1 cm^{-2} . Pro snížení hustoty čárových dislokací je možné během růstu čárovou dislokaci ohnout nebo použít LTB, která se vloží mezi nitridy pěstované při vysoké teplotě. Tuto metoda lze navíc použít nejen pro GaN ale prakticky i pro všechny molární zlomky AlN v AlGaN.

Při použití těchto vylepšení se podařilo radikálně zvýšit životnost LED či kvantový výtěžek luminiscence v kvantových jámách na bázi AlGaN/GaN. Závislost kvantového výtěžku luminiscence u kvantové jámy $\text{Al}_{0,08}\text{Ga}_{0,92}\text{N}/\text{GaN}$ (přičemž $\text{Al}_{0,08}\text{Ga}_{0,92}\text{N}$ byl pěstován na safírovém substrátu) je ukázána na obr. 12. Také se podařil snížit nežádoucí



Obrázek 12: Závislost luminiscence na hustotě dislokací $\text{Al}_{0,08}\text{Ga}_{0,92}\text{N}/\text{GaN}$ (za pokojové teploty) [8]

proud procházející p-n přechodem v závěrném směru při použití LTB, díky čemuž je možné vyrábět UV detektory s minimálními temnovými proudy. [8]

5 Bodové defekty v GaN

5.1 Vliv defektů na vlastnosti GaN

Běžně může hustota dislokací v GaN dosahovat až 10^{10} cm^{-2} (v GaN pěstovaném na safírovém substrátu). Bodové defekty a další defekty přidružené k dislokacím způsobují značné zhoršení kvality u požadovaných výrobků. U detektorů se projevují jako tzv. temnový proud (dark current), což je proud náhodně generovaných elektronů nebo děr, který je samozřejmě nežádoucí a jedná se právě o důsledek krystalových poruch. Ve zdrojích světla (např. LED) způsobují snížení kvantového výtěžku a životnosti zařízení. Pro elektroniku jsou zase nepříjemné v tom, že zvyšují šum (zvláště u nízkých frekvencí), zhoršují výkonnost laserů či snižují spolehlivost v zařízeních pracujících na principu kontrolování náboje a vysokoenergetického elektromagnetického pole.

Pro zjišťování defektů je vhodným nástrojem luminiscence, zvláště u polovodičů se širokým zakázaným pásem. U GaN je však i dnes identifikace a popsání bodových defektů stále nedostatečně pochopená oblast, k čemuž bohužel přispívají i různí se výsledky měření různých skupin fyziků.

Defekty v krystalu lze dělit na:

1. bodové poruchy - nečistoty, komplexy do velikosti srovnatelné s velikostí atomu
2. objemové, plošné a čárové poruchy - dislokace, shluky, atd. - obvykle nepřispívají k luminiscenci, tudíž se jimi zatím nebudeme zabývat (avšak mohou značně ovlivňovat optické i elektronické vlastnosti)

5.2 Vznik bodových poruch a jejich energetické hladiny v GaN

V celé kapitole se vychází z informací uvedených v práci [11]. Při teoretických výpočtech zaměřených na předpověď a identifikaci luminiscenčních pásem v nedopovaném GaN užíváme první přiblížení, které znamená, že uvažujeme

1. elektrony se dělí na valenční a iontové
2. adiabatická aproximace (ionty jsou nehybné)
3. jednoelektronová aproximace (všude uvažujeme stejný potenciál)

5.2.1 Výpočet formační energie

Formační energie bodové poruchy je energie nutná k vytvoření defektu v ideální krystalové struktuře. Na hodnotě této formační energie závisí koncentrace defektů c vztahem

$$c = N_u \exp\left(\frac{S^f}{k} - \frac{E^f}{kT}\right), \quad (55)$$

kde N_u je koncentrace uzlů, ve kterých může být defekt vytvořen (nedopované GaN $\approx 4,4 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, S^f formační entropie (asi $6k$), k Boltzmannova konstanta, T termodynamická

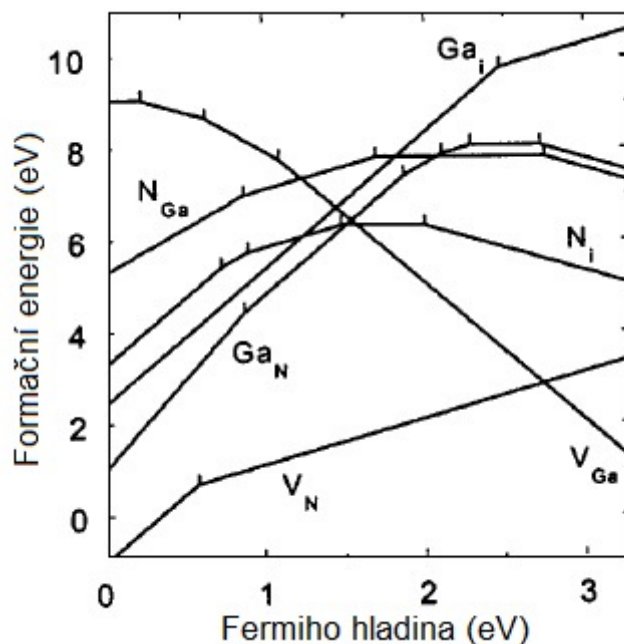
teplota a E^f je právě formační energie. Ve skutečnosti tato rovnice slouží jako horní odhad koncentrace defektů, jelikož předpokládá jejich účast během celého procesu růstu krystalu. Dále se pro usnadnění pracuje s růstem krystalu jako s rovnovážným stavem. Z rovnice též je vidět logicky snadno předvídatelný fakt, že defekty s vyšší formační energií budou mít menší pravděpodobnost výskytu ve struktuře GaN. Formační energii lze spočítat ze vztahu

$$E^f(q, E_F) = E^{tot}(q) - E_{bulk}^{tot} - \sum_i n_i \mu_i + qE_F, \quad (56)$$

kde $E^{tot}(q)$ je energie buňky obsahující 1 defekt s nábojem q , E_{bulk}^{tot} energie buňky bez defektu, n_i je počet atomů typu i v buňce, μ_i jejich chemický potenciál a E^F je Fermiho hladina (chemický potenciál elektronů). Pro chemické potenciály uvažujeme $\mu_{Ga} = \mu_{Ga}^{bulk}$ v případě růstu krystalu za přebytku Ga, $\mu_N = \mu_{N_2}$ v případě růstu za přebytku dusíku, přičemž musí platit $\mu_{GaN} = \mu_{Ga} + \mu_N$. Z rovnice (56) vyplývá, že formační energie kladně/záporně nabitě částice vzrůstá/klesá s tím, jak se Fermiho hladina posouvá od maxima valenčního pásu k pásu vodivostnímu.

5.2.2 Přirozené defekty

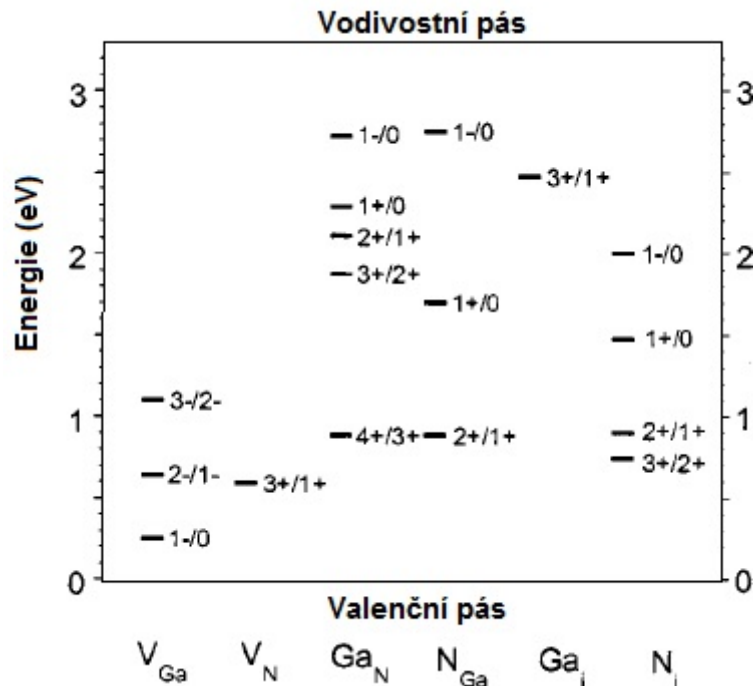
Přirozenými defekty rozumíme taková porušení termodynamické rovnováhy krystalu, která jsou přítomná v každém krystalu (pěstovaném nad bodem absolutní nuly). [9] Obvykle vznikají jako způsob uvolnění napětí, pokud je přítomen příměsový atom, nebo bývají zapříčiněny nerovnovážným růstem. Na obr. 13 je zobrazena závislost formační energie všech přirozených defektů, kterými se budeme v této kapitole zabývat, na Fermiho hladině. Všechny křivky jsou teoreticky vypočítány. Značení na obrázku budeme používat i v dalším textu:



Obrázek 13: Závislost formační energie přirozených defektů na Fermiho hladině [11]

1. Ga_i (resp. N_i) je atom gallia (resp. dusíku) v intersticiální poloze - v poloze mimo pravidelnou krystalovou mřížku
2. V_{Ga} (resp. V_N) je vakance atomu gallia (resp. dusíku) - atom v krystalové mříži chybí
3. Ga_N (resp. Ga_N) je gallium-antisite (resp. dusík-antisite) - porucha, kdy v mřížce je na místě patřící dusíku atom gallia (resp. naopak)

Sklon každé lomené čáry udává náboj defektu. Změny ve sklonu reprezentují energetickou hladinu defektu, kterou lze experimentálně změřit. Z obrázku vyplývá, že intersticiální poruchy a antisite poruchy mají vysokou formační energii a tudíž jsou méně pravděpodobné (alespoň v GaN typu n). V GaN typu n se hojně mohou vyskytovat vakance V_{Ga} , v typu p naopak vakance V_N . Na obr. 14 jsou znázorněny možné hladiny přechodu jednotlivých typů defektů. Hladina přechodu a/b je zde definována jako Fermiho energie, pro niž jsou si formační energie dvou nabitých stavů a , b rovny.



Obrázek 14: Možné hladiny přechodu pro jednotlivé defekty v GaN, odvozené na základě obr. 13 [11]

Vakance gallia má v GaN typu n velkou pravděpodobnost vzniku, pokud Fermiho hladina je blízko vodivostního pásu, neboť potom je formační energie této poruchy malá. Z obr. 14 lze vyčíst, že hladinám V_{Ga} $2 - /3-$, $-/2-$, $0/-$ odpovídají energie 1,10 , 0,64, 0,25 eV (experimentálně však byly zjištěny nepatrně vyšší hodnoty). U V_{Ga}^{3-} je zapotřebí zmínit, že díky nízké migrační bariéře (1,9 eV) je V_{Ga}^{3-} snadno pohyblivá ve velkém rozsahu teplot (např. při pěstování i žíhání).

Aby bylo možné zformování měřitelných koncentrací vakancí dusíku V_N v GaN typu n, je zapotřebí, aby GaN bylo pěstováno za přebytku Ga. V_N se chová jako donor a jeho

jediná stabilní hladina přechodu je $3 + / +$ s energií jen 0,5 eV nad maximem valenčního pásu. Podobně jako u vakancí gallia, i V_N^{3+} má nízkou migrační bariéru (2,6 eV), díky které se může pohybovat a vytvářet stabilnější defekty (zvláště v GaN typu p, kde V_N^{3+} je dominantní). V_N^+ má bariéru vyšší. Vznik divakance $V_{Ga}V_N$ je díky vysoké formační energii nepravděpodobný.

Vznik intersticiálních a antisite defektů se považuje za nepravděpodobný kvůli značnému rozdílu velikostí atomů Ga a N. Za určitých podmínek však jejich vznik možný je (i když v malých koncentracích). Intersticiál gallia Ga_i má vysokou formační energii a je spojen s velkou relaxací mřížky. Jediná stabilní poloha Ga_i je v poloze v oktaedru (atom Ga je umístěn mezi šest atomů rozmístěných ve vrcholech oktaedru). Jeho vznik lze usnadnit ozařováním GaN typu n elektrony, nebo nastolit podmínky nutné k růstu GaN typu p. Ga_i se chová jako donor s rezonanční hladinou $+ / 0$ hluboko uvnitř zakázaného pásu a hladina $3 + / +$ asi 2,5 eV nad maximem valenčního pásu. Migrace Ga_i je podmíněna překonáním bariéry 0,9 eV. Stav $2+$ byl předpovězen jako nestabilní, avšak měření jeho existenci prokázala. Jako vysvětlení se nabízí, že optickou aktivací lze u stavu $2+$ dosáhnout metastability.

Intersticiál dusíku N_i je opět nepravděpodobný kvůli vysoké formační energii. Nejvyšší stabilní hladina $- / 0$ se nachází asi 2 eV nad valenčním pásem, N_i se chová jako akceptor v GaN typu n. Spočítaná migrační bariéra má hodnotu 1,5 eV pro stavy $3+$, takže N_i se může pohybovat i při teplotách blízkých pokojové.

Gallium-antisite Ga_N tvoří 5 hlubokých hladin, z nichž $4 + / 3+$ se očekává asi 0,9 eV nad valenčním pásem. Hlubokou hladinou je míněna hladina přechodu, jejíž energetická vzdálenost od vodivostního pásu je značná. Dusík-antisite může tvořit tři až čtyři hluboké hladiny v zakázaném pásu. V GaN typu n se chová jako akceptor, naopak v typu p jako donor. Formační energie je obecně velmi vysoká, u N_{Ga}^{3-} lze však snížit, pokud se GaN typu n pěstuje za přebytku Ga.

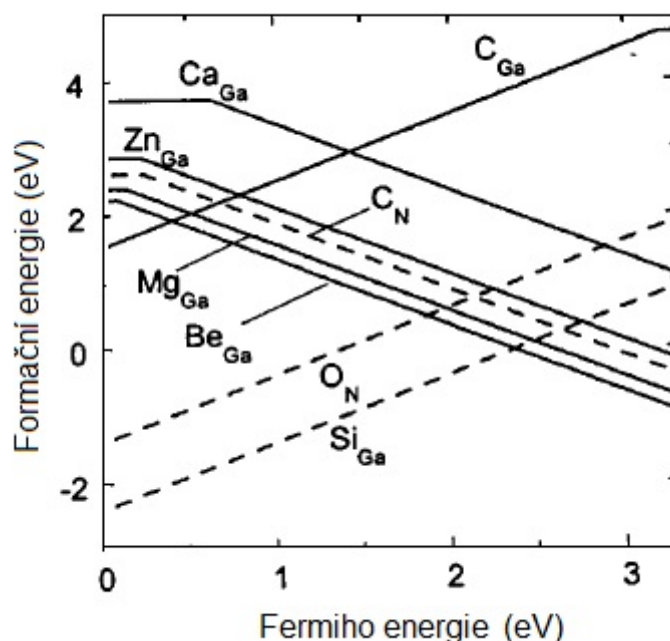
5.2.3 Nečistoty

Mělkými donory rozumíme prvky chovající se jako donory, které v energetické struktuře vytvoří nové hladiny blízko vodivostnímu pásu (analogicky definujeme mělké akceptory).

Jako mělké donory na místě Ga se chovají C, Si, a Ge, stejně jako O, S, a Se na místě N. Roli mělkých akceptorů mají Be, Mg, Ca, Zn, a Cd v uzlu patřícím atomu Ga, podobně C, Si, a Ge na místě patřícím N. Výpočty [12] ukazují, že formační energie jsou nízké (tedy pravděpodobnosti výskytu vysoké) u donorů Si_{Ga} , Ge_{Ga} a O_N . Dále se také zjistilo, že formační energie mělkých donorů lineárně klesá se snižováním Fermiho hladiny, takže můžeme očekávat ještě snadnější tvorbu těchto defektů pro vysokoodporové GaN nebo pro GaN typu p.

Za mělké akceptory v GaN se jako nejlepší kandidáti jeví Be_{Ga} , Mg_{Ga} , C_N a Si_N vzhledem k vypočítaným hodnotám ionizačních energií (které se odvozují od rozdílu elektronegativit mezi akceptorovým prvkem a nahrazovaným atomem). Na obr. 15 jsou znázorněny formační energie jednotlivých substitučních donorů a akceptorů v závislosti na Fermiho

energii E_F . Ukazuje se, že nejmenší formační energii mají Be_{Ga} a Mg_{Ga} . U Be_{Ga} je však problém, že atom Be je příliš malý, a tudíž se může zařadit na intersticiální místo v mřížce, kde se pak chová jako dvojitý donor a technologické zvládnutí dopování beryliem zůstává stále obtížné. Z dalších akceptorů se jako nevhodné jeví Si_{N} a Ge_{N} , protože jejich formační energie jsou poměrně vysoké. U C_{N} se zase vyskytuje ta obtíž, že je-li Fermiho hladina blízko vodivostnímu pásu, C_{N} se může nahradit intersticiálním atomem C. Z obr. 15 lze vidět, že formační energie C_{N} (stejně jako Si_{N}) klesá s Fermiho energií a tudíž se mohou formovat v nedopovaném nebo n dopovaném GaN, pokud jsou tyto nečistoty přítomny během růstu. Pro prvky třídy I (jako K_{Ga} , Na_{Ga}) jsou formační energie příliš vysoké a jejich formace je nepravděpodobná.



Obrázek 15: Formační energie pro jednotlivé mělké donory a akceptory jako funkce Fermiho energie E_F [11]

(Valenční) izoelektrickou příměsí rozumíme prvek, který má stejný počet (valenčních) elektronů a podobnou elektronovou konfiguraci. V GaN lze jako valenční izoelektrickou příměs použít As_{N} a P_{N} . Ty mohou existovat ve stavech 0, + i 2+. Formační energie As_{N} je však i za nejvhodnějších podmínek (Fermiho hladina vyšší než 2,3 eV a pěstování za přebytku Ga) vysoká (4,5 eV). V GaN typu p je při pěstování za přebytku N pravděpodobnější vznik As_{Ga} , který se chová jako dvojitý donor s hladinou 2 + /0 a je 2,5 eV nad maximem valenčního pásu.

Jednoatomový vodík v intersticiální poloze může v GaN existovat ve dvou nabitých stavech jako H^+ a H^- , H^0 je nestabilní. H^+ má nízkou migrační bariéru (0,7 eV), je tudíž pohyblivý i za pokojových teplot, na rozdíl od H^- (migrační bariéra 3,4 eV). H^+ má vysokou pravděpodobnost vzniku v GaN typu p. V typu n, kde existuje H^- , je pravděpodobnost vzniku H^- nižší. Formace molekuly H_2 je v GaN nepravděpodobná. Vzhledem k tomu, že

vodík je přítomný prakticky ve všech metodách pěstování GaN (MOVPE, HVPE, MBE) a snadno se pohybuje (především v typu p), tvoří podle [11] stabilní komplexy s ostatními defekty a značně ovlivňuje materiálové vlastnosti GaN.

5.2.4 Komplexy

Všechny doposud zmiňované nečistoty se v GaN neobjevují ve vysokých koncentracích samostatně, pravděpodobnější je situace, kdy defekty vytvoří komplexy.

Vakance gallia V_{Ga} byla dlouho považována za nejrozšířenější přirozený defekt v GaN typu n a nedopovaném GaN díky nízké formační energii. [11]. Jak bylo zmíněno dříve, V_{Ga} se může snadno pohybovat. V_{Ga} (s nábojem $3-$) jsou přitahovány donory. Pro některé komplexy např. $V_{\text{Ga}}\text{O}_\text{N}$ je jejich vytvoření pravděpodobnější než tvorba samostatných V_{Ga} . V novějším článku [17] je však toto tvrzení zpochybněno: $V_{\text{Ga}}\text{O}_\text{N}$ by měl totiž při emisní luminiscenci (viz.6.1) způsobovat červený pás s maximem okolo 1,40 eV. U většiny vzorků však takovýto pás pozorován nebyl, tedy koncentrace $V_{\text{Ga}}\text{O}_\text{N}$ by měly být zanedbatelné. Ze zmiňovaných donorů O, C a Si nejstabilnějším komplexem je právě $V_{\text{Ga}}\text{O}_\text{N}$ s vazbovou energií 1,8 eV, $V_{\text{Ga}}\text{Si}_{\text{Ga}}$ ji má několikanásobně nižší.

Pro komplexy mělký akceptor-vakance dusíku je v GaN typu p v podstatě stejná jako pro právě zmíněný komplex V_{Ga} v GaN typu n. Pro komplex $\text{Mg}_{\text{Ga}}V_\text{N}$ platí, že jeho formační energie je nižší než součet formačních energií jeho složek Mg_{Ga} a V_N a jeho vznik je tudíž pravděpodobnější. Předpokládá se, že tento komplex je příčinou stálé vodivosti GaN. Nevyřešenou otázkou zde zůstává, kde přesně v zakázaném pásu GaN se nachází energetická hladina $\text{Mg}_{\text{Ga}}V_\text{N}$. Podobně jako Mg_{Ga} se chová Be_{Ga} při dopování GaN pomocí Be.

V GaN typu p se jako možná jeví tvorba Mg_iV_N díky nízké formační energii, je-li Fermiho hladina blízko valenčnímu pásu. Energetická hladina tohoto komplexu se nachází 2,8 eV nad maximem valenčního pásu. Vznik tohoto komplexu je však podmíněn přebytkem Ga během pěstování.

Podobně jako ve většině polovodičů, vodík tvoří v GaN komplexy, jejichž formační energie jsou poměrně nízké. S vakancí gallia tvoří komplexy, z nichž tři se chovají jako donory, poslední jako akceptor: $(V_{\text{Ga}}\text{H})^{2-}$, $(V_{\text{Ga}}\text{H}_2)^-$, $(V_{\text{Ga}}\text{H}_3)^0$ a $(V_{\text{Ga}}\text{H}_4)^+$. $(V_{\text{Ga}}\text{H})^{2-}$ a $(V_{\text{Ga}}\text{H}_2)^-$ mají menší formační energii než samostatná V_{Ga} , jejich energetická hladina se nachází 1,0 eV nad valenčním pásem. $(V_{\text{Ga}}\text{H}_3)^0$ má též malou formační energii, avšak jeho hladina se nachází v těsné blízkosti valenčního pásu. $(V_{\text{Ga}}\text{H}_3)^0$ a $(V_{\text{Ga}}\text{H}_4)^+$ mají menší pravděpodobnost vzniku v GaN typu n, protože vodík zde existuje jako H^- , a tedy se odpuzuje se záporně nabitou V_{Ga} . Vazba mezi $(V_{\text{Ga}}\text{H}_n)$ je silná a zabraňuje disociaci (pokud je tedy tento komplex přítomen při pěstování, při následném žíhání se již nerozkládá).

V GaN typu p vodík pasivuje jak převládající donor Mg_{Ga} , tak akceptor V_N . Během žíhání komplex Mg-H disociuje a vodík putuje na povrch nebo se účastní tvorby rozsáhlých defektů. Opět Be se chová podobně jako Mg. Pokud je Fermiho hladina nízká, formační energie komplexu $(V_\text{N}\text{H})^{2+}$ je nižší než součet formačních energií jednotlivých defektů, avšak jeho vznik je možný jen při pěstování GaN, neboť v případě vzniku difúzní cestou

je překážkou odpuzování H^+ a V_N . Možná je též formace $(V_NH_2)^+$ (na rozdíl od $(V_NH_3)^0$, který je nestabilní). Je také třeba podotknout, že komplexy V_N s vodíkem mohou o svůj vodík přijít během procesu pěstování, chlazení či žhání a $(V_N)^{3+}$ se při žhání mohou poměrně volně pohybovat.

Z ostatních komplexů je třeba zmínit komplexy obsahující O, jelikož O je přítomen během růstu. V GaN má tu nepříjemnou vlastnost, že zaujme-li místo N, chová se jako donor a tím ztěžuje výrobu GaN typu p. Z komplexů, které O tvoří, má nízkou formační energii $Mg_{Ga}O_N$. Tento komplex zřejmě může způsobovat částečnou nevodivost GaN, protože vytlačí hladiny Mg_{Ga} a O_N ze zakázaného pásu. Naštěstí vazební energie tohoto komplexu je nízká (0,6 eV), takže jeho formování je málo pravděpodobné. Je-li GaN dopováno beryliem, může vznikat $Be_{Ga}O_N$ s hladinou 0,14 eV nad valenčním pásem. Při žhání při teplotách okolo 600 °C se však tento komplex rozpadá.

V GaN má na chování bodových defektů vliv také to, zda se nachází v blízkosti dislokací. Výpočty ukázaly, že (navzdory očekáváním) mohou dislokace různých typů tvořit energetické hladiny v zakázaném pásu GaN. Čárové dislokace se zde chovají jako hluboké donory v GaN typu n a naopak jako akceptory v GaN typu p. Z hlediska luminiscence se neočekává, že by dislokace mohly přispívat k luminiscenci bez toho, aniž by se v nich zachytily bodové defekty (záchyt je způsoben velkým mechanickým napětím v okolí dislokací). Proto má smysl zkoumat především chování bodových defektů zachycených v dislokacích. V okolí čárových hranových dislokací mají nejnižší formační energie komplexy V_{Ga},O_N a jejich komplexy $V_{Ga}O_N$ (mohou obsahovat i více O_N). Jejich formační energie je v okolí dislokací mnohem nižší než ve zbytku GaN. Tyto defekty posouvají energetické hladiny stejným způsobem jako by se nacházely kdekoli jinde ve zbytku GaN, ovšem v menším rozsahu. Z toho tedy vyplývá, že V_{Ga},O_N a jejich komplexy tvoří energetické hladiny ve spodní části zakázaného pásu (mohou tedy být zodpovědné za některé zářivé kanály). V GaN typu p se situace analogická pro V_N a její komplexy.

6 Metody luminiscenční spektroskopie

V kapitole 5 bylo zmíněno, že přítomnost a typ defektu lze určit pomocí luminiscenčních metod. Luminiscenční spektroskopii rozdělujeme na emisní luminiscenci, excitační luminiscenci a kinetiku doznívání luminiscence. Emisní luminiscence zkoumá emisní spektra, což jsou grafická vyjádření závislosti intenzity luminiscence I_{lum} na energii E (nebo na vlnové délce luminiscenčního záření λ_{em}). Excitační luminiscence se zabývá excitačním spektrem, které je grafickým vyjádřením závislosti intenzity fotoluminiscence I_{FL} při pevně dané emisní frekvenci ν_{em} na energii excitačního záření $E = h\nu_{\text{exc}}$ (nebo na vlnové délce excitačního záření λ_{exc}). [2]

6.1 Rovnovážná fotoluminiscence (RFL)

Tato kapitola čerpá z práce [11], není-li uvedeno jinak. Emisní metoda rovnovážné fotoluminiscence spočívá v tom, že pomocí konstantního zdroje excitace (laseru) vytvoříme spojitým buzením rovnovážný stav děr a elektronů. Spektroskopie RFL je obecně hojně využívaná metoda při studiu GaN i jeho slitin. Při RFL se obvykle jako zdroj používá buzení He-Cd laser s vlnovou délkou 325 nm a výkonem 60 mW. Při ozařování je nutné dbát na správnou hustotu excitačního záření, neboť některé defekty se saturují už při hustotách $10^{-2} - 10^{-1} \text{ Wcm}^{-2}$. Při překročení těchto hustot se spektrum fotoluminiscence zkresluje a převládá emisní spektrum excitonů.

Obecně neplatí, že vysoká intenzita fotoluminiscence znamená vysokou kvalitu GaN. Ovšem ne mnoho experimentů zatím bylo zaměřeno na zjišťování absolutní hodnoty intenzity fotoluminiscence a jejího kvantového výtěžku. Kvantový výtěžek se předpokládá méně než 20 % pro tenké vrstvy GaN pěstované pomocí MOVPE a přes 75 % pro GaN pěstované pomocí HVPE. Pro určování zdroje optických přechodů se často používá teplotní závislost intenzity fotoluminiscence defektů; tato metoda může být značně nespolehlivá, protože může docházet k soupeření více fotoluminiscenčních kanálů.

6.1.1 Rekombinační statistiky

Tato část se zabývá teoretickým výpočtem intenzity fotoluminiscence. Uvažujme GaN typu n, v němž máme určitý počet vyzařujících akceptorů A_i s koncentracemi N_{A_i} . Elektron-děrové páry jsou excitovány s generační rychlostí G [$\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$]. Koncentraci děr generovaných opticky ve valenčním pásu označme p , koncentraci elektronů v rovnovážném stavu n_0 a koncentraci opticky generovaných volných elektronů δn . Po optické excitaci jsou díry zachycovány akceptory s frekvencí $C_{p_i} N_{A_i}^- p_i$, kde C_{p_i} je koeficient záchytu díry i -tým akceptorem a $N_{A_i}^-$ je koncentrace ionizovaných akceptorů tohoto typu. Konkurenční proces je vznik excitonů s frekvencí $C_{ex} np$, kde C_{ex} je koeficient popisující efektivitu vzniku excitonu a $n = \delta n + n_0$ je koncentrace elektronů. Některé díry mohou rekombinovat nezářivě, ty popíšeme $C_{p_s} N_{p_s}^- p$, kde C_{p_s} je koeficient průměrného počtu záchytu díry a $N_{p_s}^-$ je koncentrace nezářivých center.

Při vyšších teplotách se díry vázané na akceptoru mohou vracet do valenčního pásu (v

důsledku teplotní aktivace nebo rozpadu excitonu). Pravděpodobnost tohoto procesu Q_i je úměrná $Q_i \sim \exp(-\frac{E_i}{kT})$, kde E_i je energie teplotní aktivace (E_{A_i} pro vyzařující centra, E_s pro nevyzařující centra a E_{ex} je disociační energie excitonu). Pro koncentraci děr p ve valenčním pásu pak platí:

$$\frac{\partial p}{\partial t} = G - \sum_{i=1}^N C_i N_i^- p_i + \sum_{i=1}^N Q_i N_i^0, \quad (57)$$

kde N je počet rekombinačních kanálů, $N_i^0 = N_{A_i}^0, N_s^0$ a N_{ex} jsou po řadě koncentrace děr vázaných na vyzařující akceptor, nevyzařující centrum a koncentrace vznikajících excitonů. Při dostatečně nízkých intenzitách excitací lze psát $N_i^0 \ll N_i^- \approx N_i$ a pro rovnovážný stav rovnice koncentrace děr vázaných na i -tém defektu vypadá následovně:

$$\frac{\partial N_i^0}{\partial t} = C_i N_i^- p_i - \frac{N_i^0}{\tau_{R_i}} - Q_i N_i^0 = 0, \quad (58)$$

kde τ_{R_i} je čas trvání rekombinace. Frekvence záchyty je obvykle mnohem vyšší než frekvence rekombinace a tudíž kvantový výtěžek i -tého rekombinačního kanálu je dán především rychlostí záchyty minoritních nosičů (díry v GaN typu n). Při nízkých teplotách (kdy rozpad excitonů a teplotní aktivace děr je zanedbatelná) je kvantový výtěžek i -tého kanálu $\eta_i(0)$ dán jako podíl frekvence záchyty děr i -tého rekombinačního kanálu ku celkové frekvenci úniku děr z valenčního pásu:

$$\eta_i(0) = \frac{C_i N_i^- p}{\sum_{k=1}^N C_k N_k^- p} = \frac{C_i N_i^-}{\sum_{k=1}^N C_k N_k^-} \quad (59)$$

Za těchto podmínek můžeme psát pro intenzitu fotoluminiscence

$$I_i^{FL} = \frac{N_i^0}{\tau_{R_i}} = \eta_i G = \frac{\eta^*}{1 + (1 - \eta^*) \tau_{R_i} Q_i} G, \text{ přičemž } \eta^* = \eta(0) \left[1 - \sum_{\forall j \neq i}^N \frac{\eta_j(0) \tau_{R_j} Q_j}{1 + \tau_{R_j} Q_j} \right]^{-1} \quad (60)$$

kde η_i je kvantový výtěžek i -tého kanálu (včetně excitonových disociací a teplotní aktivace).

6.1.2 Vliv teploty na fotoluminiscenci

Z rovnice (60) je patrné, že v GaN typu n je závislost fotoluminiscence na teplotě dána především rozpadem excitonů a únikem děr do valenčního pásu vlivem teplotní aktivace. Závislost rozpadu excitonů na teplotě se určuje z experimentálních dat, pravděpodobnost teplotní aktivace děr Q_{A_i} lze určit teoreticky:

$$Q_{A_i} = C_{p_i} g^{-1} N_V \exp\left(-\frac{E_{A_i}}{kT}\right), \text{ kde} \quad (61)$$

$$C_{p_i} = \sigma_{p_i} \nu_p = \sigma_{p_i} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_h}} \text{ a } N_V = 2 \frac{m_h kT^{\frac{3}{2}}}{2\pi \hbar},$$

přičemž g je degenerační faktor akceptorové hladiny, N_V je hustota stavů ve valenčním pásu, m_h je efektivní hmotnost děr ve valenčním pásu, ν_p je rychlost děr a σ_{p_i} je pravděpodobnost

záchytu díry na i -tém akceptoru. Z rovnic (60) a (61) vyplývá, že teplotní závislost fotoluminiscence i -tého akceptoru zahrnuje rozsah tepelného zhášení s aktivací energiemi E_{A_i} při teplotě T splňujících podmínku $(1 - \eta_i^*)\tau_{R_i}Q_i > 0$. Hodnoty E_{A_i} a C_{p_i} lze získat z experimentálních dat fitováním rovnice (60) v oblasti tepelného zhášení luminiscence.

Rovnice (60) a (61) také ukazují, že celková intenzita fotoluminiscence i -tého kanálu závisí na stavu zhášení ostatních kanálů. Proto se očekává, že dojde k několika schodům nahoru na grafu ukazujícím závislost kvantového výtěžku na teplotě v místech odpovídajícím tepelnému zhášení fotoluminiscence. Celkové zhašení luminiscence i -tého kanálu vede k postupnému zvýšení intenzity fotoluminiscence ostatních kanálů R_i -násobně (za předpokladu zanedbání překryvu oblastí zhášení). Z rovnic (60) a (61) dostaneme pro R_i

$$R_i \approx 1 + \frac{\eta_i(0)}{1 - \sum_j \eta_j(0)}, \quad (62)$$

přičemž se sčítá přes všechny kanály, které byly tepelně zhašeny před i -tým kanálem.

Kromě právě popsané analýzy je při zjišťování typu defektu v GaN vhodné zaměřit se na tvar teplotní závislosti fotoluminiscence a polohu maxima této závislosti. Pro luminiscenční pásy vzniklé díky rekombinacím párů donor-akceptor se očekává modrý posun (posun k vyšším energiím fotonů) se zvyšováním teploty. Modrý posun pásů však může být též způsoben defekty se silnou interakcí elektron-fonon (ten odpovídá jejich adiabatickému potenciálu).

Z rovnice (62) je možné získat kvantový výtěžek i -tého kanálu. Relativní $\eta_i(0)$ lze dostat z experimentu při nízkých teplotách jako celkovou intenzitu fotoluminiscence všech pásů. Absolutní hodnotu $\eta_i(0)$ obdržíme z rovnice

$$\eta_i(0) = \left(\frac{1}{R_i - 1} + \frac{\sum_j I_j^{PL}(0)}{I_i^{PL}} \right)^{-1}, \quad (63)$$

sčítá se opět probíhá přes všechny kanály, které byly tepelně zhašeny před i -tým kanálem.

6.1.3 Vliv excitační intenzity na intenzitu fotoluminiscence

Uvažujme nyní situaci, kdy je termalizace děr zachycených na i -tém akceptoru zanedbatelná. Termalizací zde rozumíme proces, při němž díra ztrácí energii v důsledku emise fononů. Dále předpokládejme, že pouze i -tý akceptor může být satureován dírami nacházejícími se v termodynamické nerovnováze v uvažovaném excitačním rozsahu. V analogii s rovnicemi (57) a (58) lze obdržet výraz

$$I_i^{PL} = \frac{N_i^0}{\tau_{R_i}} = \frac{1}{2} \left(G + \frac{N_i}{\eta_i \tau_{R_i}} \right) - \frac{1}{2} \sqrt{\left(G + \frac{N_i}{\eta_i \tau_{R_i}} \right)^2 - \frac{4GN_i}{\eta_i \tau_{R_i}}}, \quad (64)$$

který při $\eta_i \ll 1$ přejde na

$$I_i^{PL} \approx \frac{G}{\frac{G\tau_{R_i}}{N_i} + \frac{1}{\eta_i}}. \quad (65)$$

Pokud platí $G\tau_{R_i} \ll N_i$, je závislost $I_i^{PL}(G)$ na rychlosti generování excitonů G lineární. Při vysokých frekvencích excitace by mělo dojít k úplné saturaci při hodnotě $N_i\tau_{R_i}^{-1}$, místo toho se však pozoruje závislost $I_i^{PL}(G) \sim \sqrt{G}$. Možné důvody jsou např. rekombinace skrz nezářivé donory, které mohou být v GaN přítomné v poměrně vysokých koncentracích (zvláště při povrchu) či reabsorpce UV záření hlubokými defekty (defekty s hlubokou energetickou hladinou).

Nízkoteplotní spektrum fotoluminiscence lze využít k určování poměrů mezi jednotlivými akceptory v GaN typu n, pokud pro ně již známe koeficienty C_{p_i} . Pro poměry platí

$$\frac{N_{A_i}}{N_{A_j}} = \frac{I_i^{PL} C_{p_j}}{I_j^{PL} C_{p_i}}. \quad (66)$$

K určení poměrů je tedy třeba změřit spektrum fotoluminiscence při dostatečně nízké teplotě a excitační intenzitě.

6.2 Časový průběh luminiscence

Měřením intenzity fotoluminiscence při dané hodnotě energie fotonů jako funkce času lze získat důležité poznatky o rekombinačních procesech. Spektrální analýza dokáže poté rozlišit překrývající se fotoluminiscenční pásy a získat vývoj tvaru spektra v čase.

Pokud elektron vázaný na donor rekombinuje s dírou (opticky generovanou), pravděpodobnost zářivé rekombinace W závisí exponenciálně na vzdálenosti mezi donorem a dírou R .

$$W(R) = W(0)\exp\left(-\frac{2R}{a_D}\right), \quad (67)$$

kde a_D je Bohrov poloměr slaběji vázané částice (v GaN poloměr orbitu elektronu mělkého donoru). [2] Z této rovnice vyplývá, že doba života (vázané) díry $\tau = W^{-1}$ je tím větší pro páry donor-díra, čím je větší jejich vzdálenost. Fotoluminiscence závisí na prostorovém rozložení těchto párů. Pro intenzitu $I(t)$ náhodně rozložených párů donor-akceptor platí

$$I(t) \propto N \exp\left\{4\pi N \int_0^\infty (e^{-W(R)t} - 1)R^2 dR\right\} \int_0^\infty W(R)e^{-W(R)t}R^2 dR, \quad (68)$$

kde N je koncentrace převládajících složky (akceptorů nebo donorů). Rovnicemi (67) a (68) je dobře popsáno nízkoteplotní neexponenciální doznívání luminiscence.

Lze očekávat, že s rostoucí ionizační energií akceptoru E_A poroste též $W_{max} = W(0)$. V přiblížení efektivních hmotností dostáváme

$$W_{max} = 64A \left(\frac{a_A}{a_D}\right)^3 \quad \text{kde } a_A = \frac{\hbar}{\sqrt{2m_h E_A}}, \quad (69)$$

přičemž a_A značí Bohrov poloměr pro díru a parametr A závisí na optických vlastnostech polovodiče.

Se vzrůstajícím časem dochází k posuvu k nižším energiím luminiscenčního pásu, který má původ v rekombinacích párů donor-akceptor. Tento efekt je způsoben rychlejší rekombinací blízkých párů, které přispívají k vyšším energiím v pásu díky silnější Coulombovské

interakci. Čím je donor hlubší, tím větší posuv je očekáván (ovšem nepřekročí ionizační energii donoru). Pokud k tomuto posuvu nedochází, může to znamenat, že jsou přítomny mělké donory.

S rostoucí teplotou se elektrony z mělkých donorů dostávají do vodivostního pásu a rekombinace párů donor-akceptor jsou nahrazovány rekombinacemi elektronu z vodivostního pásu a akceptoru (e-A rekombinace). U těchto přechodů e-A je jejich rozpad exponenciální a charakteristická doba rekombinace τ_R je závislá na koncentraci volných elektronů n_0 , pokud předpokládáme $n_0 \ll \delta n$. Koeficient záchyty elektronu C_n lze vyjádřit

$$C_n = \frac{1}{\tau_R n_0}, \quad (70)$$

nebo je možné jej v přiblížení efektivních hmotností aproximovat

$$C_n = 64\pi A a_A^3 \quad (71)$$

V teplotním rozsahu, kde se rovnovážná fotoluminiscence zhasí, doba fotoluminiscence τ_{PL} klesá s aktivační energií (s tím, jak se díry od akceptorů dostávají do valenčního pásu). Celkem se τ_{PL} dá spočítat

$$\frac{1}{\tau_{PL}} = \frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_q} = C_n n_0 + K \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right), \quad (72)$$

kde E_A je ionizační energie akceptoru, τ_q je charakteristická doba nutná k tomu, aby díra unikla do valenčního pásu a K je koeficient udávající závislost záchyty děr na akceptoru.

Podobně jako v (61) definujeme pravděpodobnost záchyty elektronu na akceptoru σ_n jako

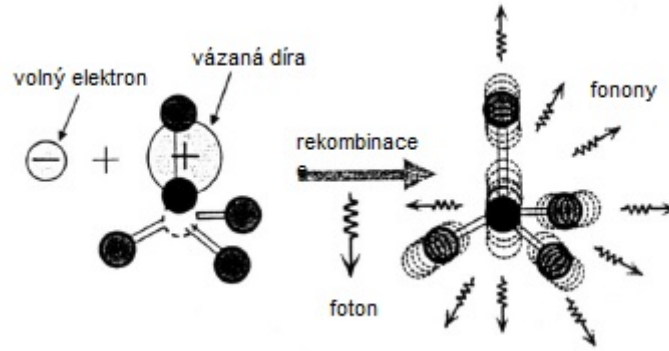
$$\sigma_n = C_n v_n^{-1} \approx C_n \left(\frac{8kT}{\pi m_n}\right)^{-\frac{1}{2}}, \quad (73)$$

kde v_n je rychlost volných elektronů. Bohužel stále není známo, zda σ_n a σ_p jsou závislé na teplotě či nikoliv (neboť neznáme závislost C_n , případně C_p).

6.3 Vibrační vlastnosti hlubokých defektů

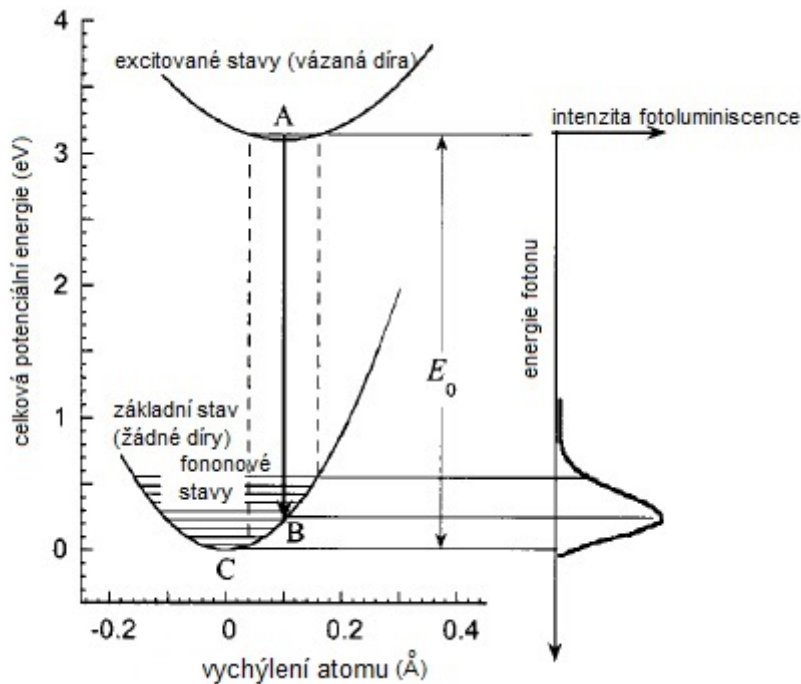
Na rozdíl od mělkých defektů rekombinace nosičů s hlubokými defekty má obvykle za následek široké fotoluminiscenční pásy díky silné elektron-fononové interakci. Mechanismus tohoto procesu je znázorněn na obr. 16: Vlnová funkce díry je lokalizována na určité vazbě a díky této její asymetrické lokaci jsou atomy vychýleny z ideálních pozic. Po rekombinaci díry s elektronem (za vyzáření fotonu) se atomy vracejí do svých ideálních pozic, čímž mřížka začne vibrovat a tedy emitovat fonony. Při různých rekombinačních procesech vznikne rozdílný počet fononů a tudíž fotoluminiscenční pás bude široký. Množství fononů je vyjádřeno pomocí tzv. Huang-Rhysova faktoru S .

K popisu rekombinace lokalizovaného centra se obvykle užívá model konfigurační souřadnice (KS). Lokalizovaným centrem rozumíme opticky aktivní oblast pevné látky (abychom ji odlišili od luminiscence, na níž se podílejí volné částice - např. rekombinace



Obrázek 16: Rekombinace vázané díry a volného elektronu [11]

elektron-děrového páru). Diagram pro KS je na obr. 17. Z tohoto obrázku je patrné, že rovnovážné základní stavy jsou posunuty oproti excitovaným stavům v závislosti na síle interakce elektron-fonon. V nejjednodušším případě stav elektronu interaguje s jediným módem spjatým s určitým defektem o frekvenci ω_0 . Frekvence fononů v základním stavu ω_0^g a v excitovaném stavu ω_0^e se mohou lišit. Při nízkých teplotách ($kT \ll \hbar\omega_0^e$) zářivé přechody probíhají z nulové vibrační hladiny excitovaného stavu a maximum emise E_{max} odpovídá vertikálnímu přechodu ze stavu A do stavu B. Po vyzáření fotonu systém relaxuje na nulovou vibrační hladinu základního stavu C tím, že emituje několik fononů s energiemi $\hbar\omega_0^g$ do krystalu. Pravděpodobnost zářivého přechodu z nulové hladiny excito-



Obrázek 17: Diagram pro model konfigurační souřadnice [11]

vaného stavu do stavu n -té vibrační hladiny je dána Poissonovým rozdělením

$$W_{0 \rightarrow n} = e^{-S} \frac{S^n}{n!} \quad (74)$$

V případě silné elektron-fononové interakce ($S \gg 1$) má S význam střední hodnoty emitovaných fononů pro každý absorpční či emisní proces. Obecně S je rozdílné pro absorpční (S_{ab}) a emisní (S_{em}) proces. Jejich vztah je dán

$$\frac{S_{ab}}{S_{em}} = \frac{\hbar\omega_0^e}{\hbar\omega_0^g} \quad (75)$$

Pološířka spektra (úplná šířka spektra v polovině výšky maxima) FWHM jako funkce teploty je v KS modelu dána pro jednu dimenzi:

$$\text{FWHM}(T) = \text{FWHM}(0) \sqrt{\cotg\left(\frac{\hbar\omega_0^e}{2kT}\right)} = \left(\sqrt{8\ln 2} \frac{S_{em}\hbar\omega_0^g}{\sqrt{S_{ab}}}\right) \sqrt{\cotg\left(\frac{\hbar\omega_0^e}{2kT}\right)} \quad (76)$$

Při vysokých teplotách je závislost šířky pásu úměrná $T^{\frac{1}{2}}$, při nízkých je teplotně nezávislá, takže je možno najít $\text{FWHM}(0)$ a $\hbar\omega_0^e$ z teplotní závislosti pološířky spektra luminiscenčního pásu. Pokud je navíc známa pozice nulfononové čáry E_0 (jediná čára odpovídající nulfononovému přechodu do stavu $n = 0$), lze s přesností $\frac{1}{2}(\hbar\omega_0^g - \hbar\omega_0^e)$ určit $\hbar\omega_0^g S_{em}$

$$\hbar\omega_0^g S_{em} = E_0 - E_{max} + \frac{1}{2}\hbar\omega_0^g \approx E_0 - E_{max} + \frac{1}{2}\hbar\omega_0^e \quad (77)$$

a z rovnic (76) a (75) určit S_{em} , ω_0^g a S_{ab} .

Za předpokladu defektu se silnou elektron-fononovou interakcí můžeme spočítat teplotní posuv $\Delta E_{em} = E_{em}(T) - E_{em}(0)$ širokého fotoluminiscenčního pásu (pro jednu dimenzi)

$$\Delta E_{em} = \left[\frac{\omega_g^2 - \omega_e^2}{\omega_e^2} + \frac{8\omega_e^2}{\omega_e^2(\omega_g^2 + \omega_e^2)} \right] \left(\frac{E_{abs} - E_{em}}{E_{em}} \right) kT \quad (78)$$

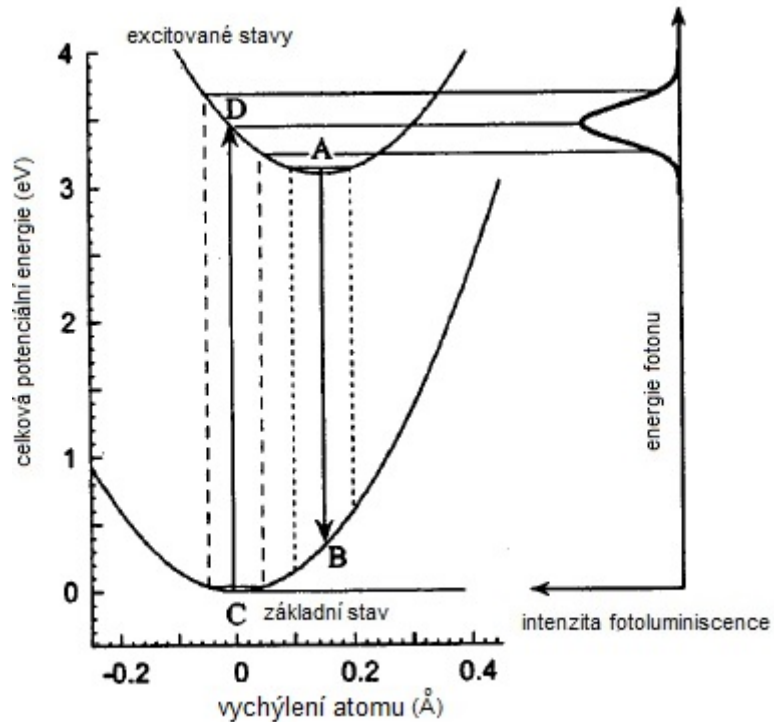
Lze tedy pozorovat posun k vyšším i nižším energiím se vzrůstající teplotou, záleží na konkrétním adiabatickém potenciálu (celková potenciální energie elektronů i jader atomů).

V případě rekombinací e-A a párů donor-akceptor zahrnujících mělké donory je podoba adiabatických potenciálů dána výhradně adiabatickou charakteristikou vlnové funkce akceptoru (protože vlnová funkce je lokalizována). Díky tomu v prvním přiblížení nerozeznáme přechody e-A a párů donor-akceptor.

6.4 Excitační spektrum fotoluminiscence

Excitační spektrum fotoluminiscence se v podstatě shoduje s absorpčním spektrem, u absorpčního však více přechodů zároveň může působit komplikace při spektrální analýze. Fotoionizace defektu je inverzním procesem k luminiscenci. V GaN typu n zahrnuje přechod elektronu z akceptorové hladiny do vodivostního pásu nebo do excitovaného stavu defektu. V GaN typu p se jedná o fotoionizace elektronu z vodivostního pásu k hlubokému donoru, přičemž dojde k rekombinaci tohoto elektronu a volné díry. Fotoionizační spektrum lze získat např. právě měřením fotoluminiscence.

Na obr. 18 je demonstrován fakt, že hluboké defekty se silnou elektron-fononovou interakcí obvykle způsobují široké excitační spektrum fotoluminiscence. Při nízké teplotě



Obrázek 18: Diagram pro model konfigurační souřadnice - silná elektron-fononová interakce má za následek široké excitační spektrum [11]

zůstává v základním stavu a osciluje, optickou absorpcí přejde do excitovaného stavu (na obr. 18) přechod ze stavu C do stavu D) - v našem případě elektron přechází hladiny akceptoru do vodivostního pásu nebo do excitovaného stavu. Uvažujeme přechod elektronu mnohem rychlejší než kmity atomů, tudíž pokud k přechodu dojde v situaci, kdy atom osciluje a není v rovnovážné poloze, absorpční spektrum se rozšíří. Tvar spektra je v tomto případě téměř Gaussovský. Pokud je interakce elektron-fonon slabá, tvar spektra je nesymetrický s ostrou hranicí okolo nul fononové čáry.

Po excitaci systém relaxuje (uvolní určité množství fononů) ze stavu D do stavu A a po jistém časovém úseku se vrací do základního stavu za vyzáření fotonu (přechod do stavu B) a následně do stavu C, přičemž se opět uvolní určité množství fononů.

7 Experimentální výsledky

Náplní experimentální části byla charakterizace připravených vzorků a určení vlivu změny různých parametrů na luminiscenční vlastnosti s cílem snížit koncentraci bodových defektů odpovědných za vznik žlutého luminiscenčního pásu, případně jiným způsobem snížit jeho intenzitu. Měření emisních luminiscenčních spekter a jejich analýza u jednotlivých vzorků vyrobených ve FZÚ (GaN015, GaN016,..., GaN021, 006Bb, 008Bb) mělo určit převládající bodové defekty. Abychom lépe chápali luminiscenční zákonitosti, měřili jsme pro srovnání i vzorky renomovaných výrobců (Aixtron, Kyma Technologies). Díky těmto vzorkům od externích dodavatelů (SK037, AK102, Aixtron 1 a Aixtron 2) bylo možno také odhadnout, na jaké úrovni koncentrace bodových poruch se vzorky z FZÚ pohybují. Rozdělení vzorků je v tab. 3.

	Samostatné GaN	InGaN/GaN
Vyrobena na FZÚ	GaN015, GaN016,..., GaN021	006Bb, 008Bb
Od externího dodavatele	SK037, AK102	Aixtron A1, Aixtron A2

Tabulka 3: Rozdělení vzorků

Všechny tyto vzorky, ať již dotované úmyslně nebo ne, jsou polovodiče typu n. Kromě SK037 a AK102, které byly vyrobeny metodou HVPE, byly vypěstovány pomocí MOVPE. Jako substrát byl užit safír. Experimentální aparatura se skládala ze zdroje excitačního záření (laseru) LD375 s maximálním výkonem 100 mW a vlnovou délkou 375 nm, vzorku, monochromátoru, fotonásobiče FN GaAs a synchronního detektoru 5205. Excitační vlnová délka 375 nm ($\sim 3,3$ eV) byla vybrána, protože při ní dochází k rezonančnímu buzení žlutého pásu (excitace defektů zodpovědných za žlutý pás neprobíhá přes zakázaný pás GaN). Maximální excitační intenzita, které bylo možné se zaostřeným laserem dosáhnout, činila řádově $\sim 10 \text{ Wcm}^{-2}$. Pro obvykle měřené vlnové délky 400 až 725 nm se používala mřížka monochromátoru s 600 vrypy, napětí na fotonásobiči 1 kV. Všechna měření byla prováděna v teplotním rozpětí 8 K okolo hodnoty 306 K, které nemohlo mít vliv na výsledky měření, neboť závislost intenzity fotoluminiscence v této teplotní oblasti je u všech měřených pásů téměř konstantní [11].

7.1 Chyby měření

Jako jediná chyba měření byla uvažována statistická chyba, neboť měřením se určuje pouze relativní intenzita luminiscence a případná chyba měřících přístrojů se tedy bude promítat do všech měřených bodů. Určení statistické chyby je ukázáno na části spektra vzorku A1 v oblasti 425 – 475 nm ($\sim 2,91 - 2,61$ eV), jelikož naměření celého spektra vícekrát je časově příliš náročné. Oproti normálnímu měření, kdy je v rámci jednoho cyklu používáno 15 měření v bodě a z těchto hodnot je automaticky brán průměr jako výstupní hodnota (Postup 1), bylo při určování chyby použito jen jedno měření v bodě a spektrum bylo takto naměřeno desetkrát (Postup 2). Při výpočtu statistické chyby bylo postupováno následovně: Aritmetický průměr hodnot intenzity \bar{x} naměřené v jednom bodě spektra je

dán

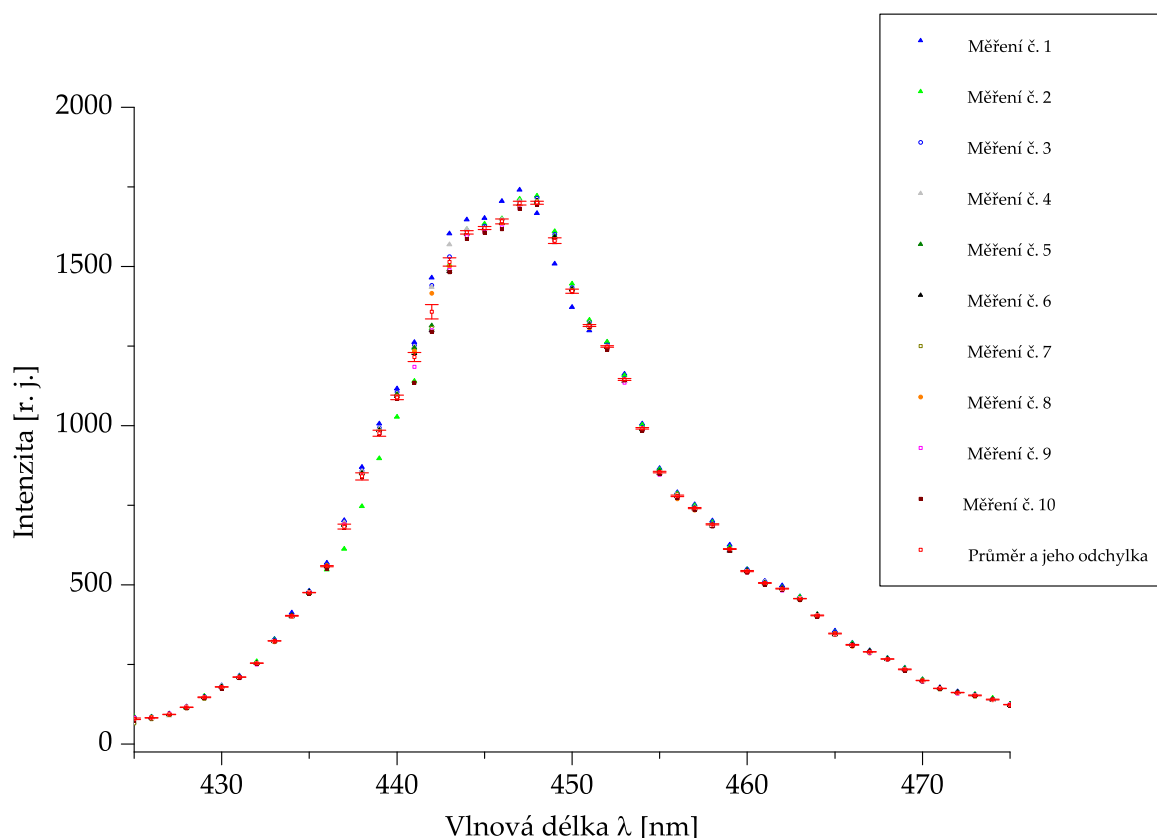
$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i, \quad (79)$$

kde x_i jsou hodnoty měření intenzit v jednom bodě při i -tém měření a N je počet měření v bodě ($N=10$). Chyba aritmetického průměru $\bar{\sigma}$ (střední kvadratická odchylka) je při předpokladu gaussovského rozdělení x_i přibližně rovna

$$\bar{\sigma} \approx \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N(N-1)}}, \quad (80)$$

pro dostatečně velká N . Tyto dvě statistické veličiny byly vypočítány pro každý měřený bod spektra. Spektrum i s velikostí chyb je zachyceno na obr. 19. Z něj je patrné, že měření č.1 by mohlo být vyloučeno ze zpracování, jelikož čtyři body leží mimo interval $(\bar{x} \pm 3\bar{\sigma})$, což je interval, ve kterém by skutečná hodnota intenzity v daném bodě měla ležet s pravděpodobností $P > 99\%$.

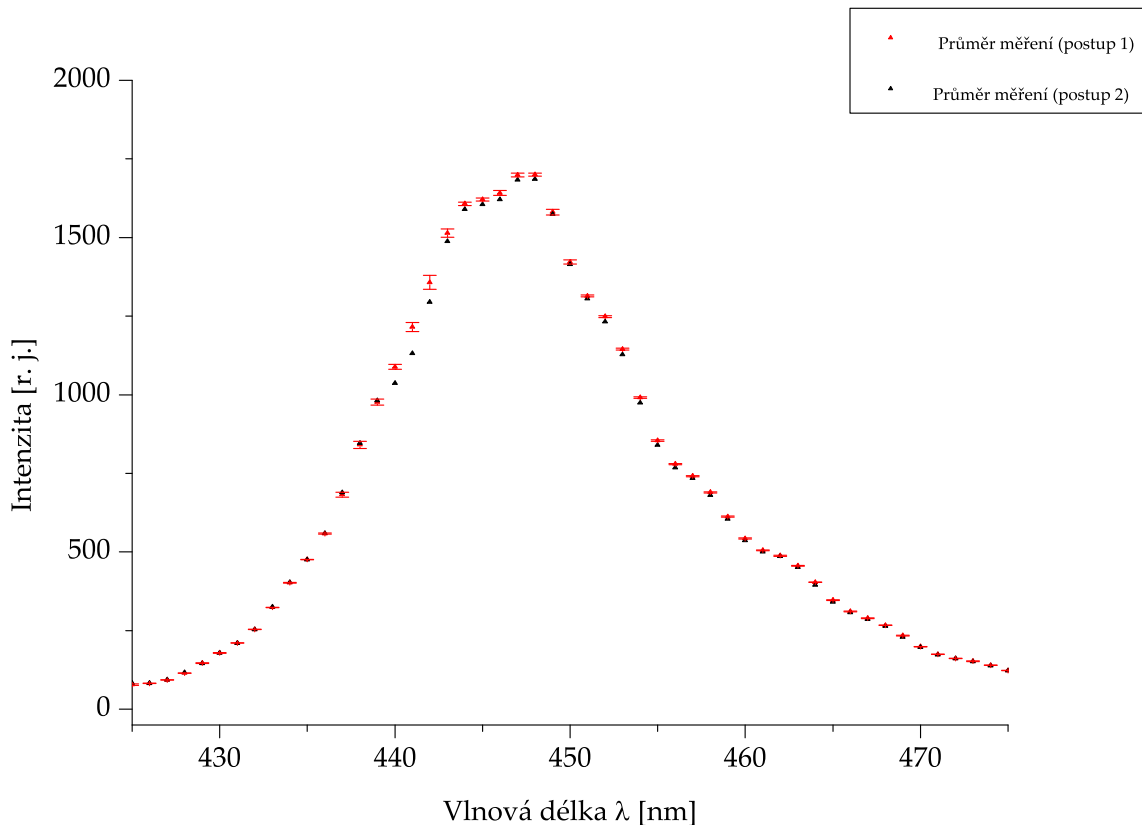
Chyba u měření č.1 je zřejmě způsobena tím, že při prvním měření neměl laser optimální pracovní výkon a stabilizoval se až při dalších měřeních. Z tohoto důvodu je při měření spektra vždy potřeba počítat s prodlevou na ustálení laserového paprsku t_{ust} , experimentálně stanovenou na $t_{\text{ust}} = 20$ minut.



Obrázek 19: Chyby měření emisního spektra vzorku A1

Při porovnání výsledků zprůměrovaných při Postupu 1 a Postupu 2 je vidět (obr. 20),

že výsledky Postupu 1 leží až na dvě výjimky v rozmezí $(\bar{x} \pm 3\bar{\sigma})$, při odebrání měření č.1 však již v tomto rozmezí leží všechny body. Z tohoto tedy vyplývá, že Postup 1 a Postup 2 je v rámci chyby měření ekvivalentní a kvůli mnohem menší časové náročnosti byl pro všechna další měření použit Postup 1.



Obrázek 20: Porovnání chyb u postupu 1 a 2

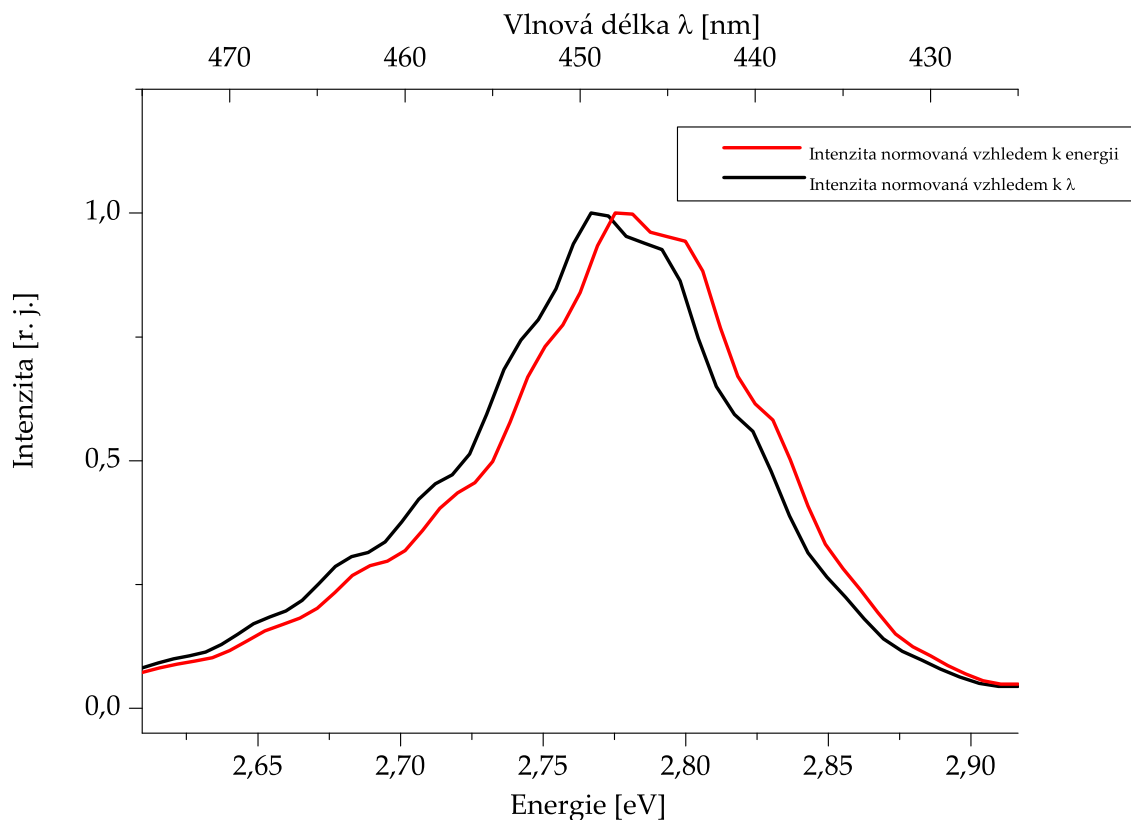
Intenzity byly měřeny vzhledem k vlnovým délkám λ [nm], pro lepší orientaci byly následně přepočítávány vzhledem k energii E [eV]. Pro převod je třeba využít vztah

$$I(h\nu) = \lambda^2 I(\lambda), \quad (81)$$

protože pro interval energií fotonů platí [2]

$$|d(h\nu)| = \frac{hc}{\lambda^2} |d\lambda|, \quad \text{což plyne z} \quad h\nu = h\frac{c}{\lambda}, \quad (82)$$

Tato korekce spektra je zachycena na obr. 21. Na vrchní ose x je vlnová délka a na spodní ose x je k ní příslušná energie přepočítaná podle vztahu $E[eV] = \frac{1239,5}{\lambda[nm]}$. Správný průběh intenzity vzhledem k energii znázorňuje červená křivka, černá křivka ukazuje průběh vzhledem k vlnové délce λ .



Obrázek 21: Korekce spektra při přepočtu vlnová délka - energie (znormováno)

Též byl změřen výkon laseru pro používaná napětí. Naměřené hodnoty jsou v tab. 4 Intenzita I_1 odpovídá výkonu záření, které prošlo filtrem. Filtr by měl propouštět 10 %

I	U [V]	P [mW]
I_0	28,8	12,27
I_0	29,1	12,67
I_0	28,5	11,97
I_0	28,0	11,39
I_0	27,5	10,80
I_0	27,0	30,31
I_0	28,8	12,25
I_1	28,8	1,33

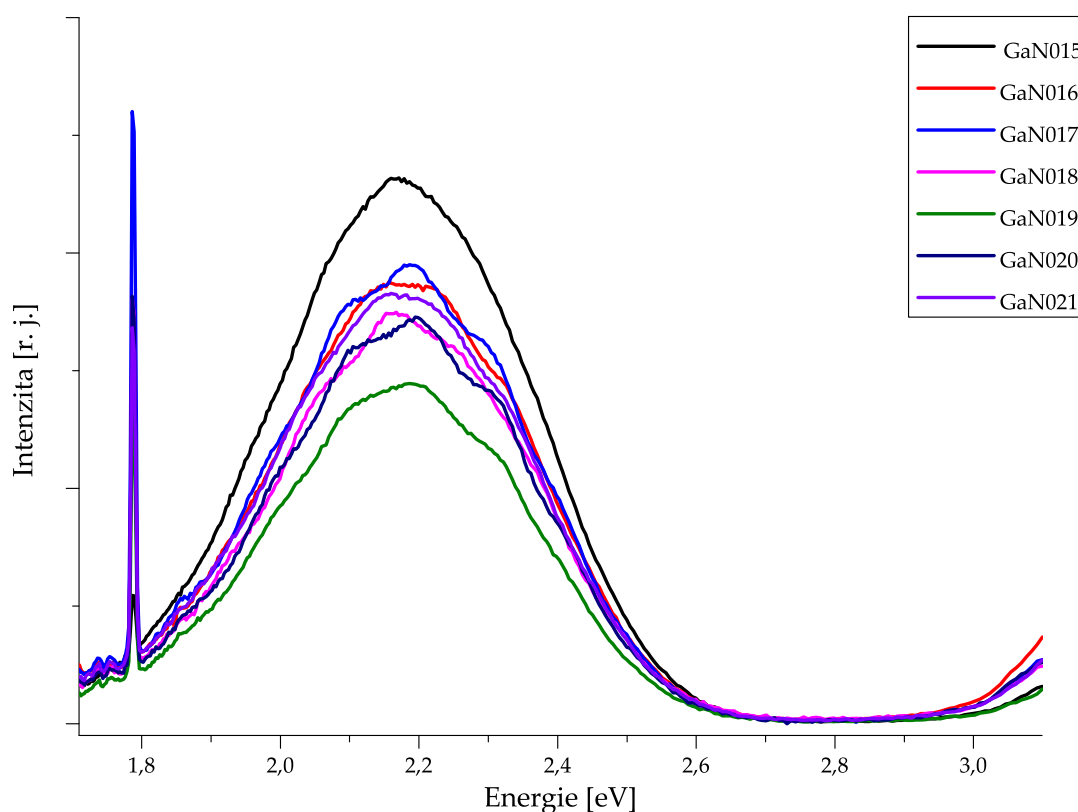
Tabulka 4: Výkon laseru v mW

intenzity (výkon vztažený na plochu). Naměřená hodnota 1,33 mW neodpovídá očekávané hodnotě 1,23, což je způsobeno pravděpodobně tím, že filtr propouští odlišně různé vlnové délky a vlnovou délku laserového záření 375 nm zřejmě propouští více. Vzhledem k tomu, že nás při dalších měřeních zajímá jen řádový poměr intenzit, nebudeme tuto chybu měření uvažovat.

7.2 Výsledky měření - vzorky GaN

Emisní spektra GaN byla měřena v rozmezí 1,709 – 3,099 eV ($\sim 400 - 725$ nm), není-li uvedeno jinak. Intenzita byla měřena v závislosti na vlnových délkách, které byly následně přepočítány na energii podle 81 a intenzita byla ve vybraných případech znormována vzhledem k nejvyšší hodnotě spektra. Normování je výhodné pro identifikaci případného posunu pásů. Obvykle se u těchto vzorků pozoruje široký žlutý pás s maximem okolo 2,20 eV.

7.2.1 Vzorky z FZÚ

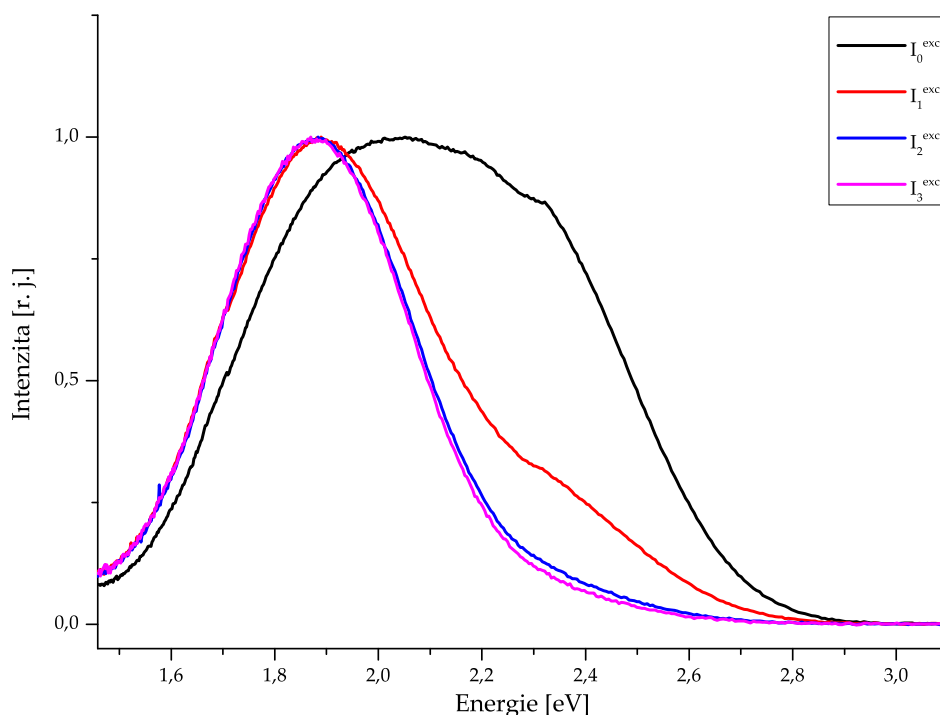


Obrázek 22: Vývoj kvality vzorků z FZÚ

Všechny vzorky vyrobené na FZÚ vykazují očekávaný žlutý pás s maximem 2,18 eV (obr. 22). Maximum tohoto pásu se s měnící se intenzitou neposouvá (tato měření nejsou na obr.22 pro lepší přehlednost zaznamenána). Všechna spektra byla měřena za stejného nastavení aparatury tak, aby bylo možné provést srovnání relativní intenzity žlutého pásu a tedy rozhodnout o případném snížení koncentrace bodových defektů připravených vzorků. Spektra všech vzorků obsahují též různě intenzivní ostrý červený pás s maximem v 1,78 eV. Na konci spektra je vidět další zvyšování intenzity; jde však o spontánní emisi laseru.

7.2.2 AK102

Vzorek AK102 vykazoval nejsilnější závislost tvaru spektra v závislosti na intenzitě excitačního záření ze všech vzorků GaN. Spektrum bylo měřeno v závislosti na intenzitě excitačního záření: I_0^{exc} , $I_1^{exc} = \frac{1}{10}I_0^{exc}$, $I_2^{exc} = \frac{1}{100}I_0^{exc}$ a $I_3^{exc} = \frac{1}{1000}I_0^{exc}$ (obr. 23). Při intenzitě I_0^{exc} bylo maximum intenzity při 2,05 eV, přičemž pás byl velmi široký (pološířka FWHM = 0,79 eV), po snížení se však přesunulo na hodnotu 1,86 eV a pološířka pásu se snížila na FWHM = 0,43 eV při intenzitě I_3^{exc} . Při intenzitě I_1^{exc} lze pozorovat ještě zbytek žlutého pásu, který však při dalším snižování intenzit již není patrný.



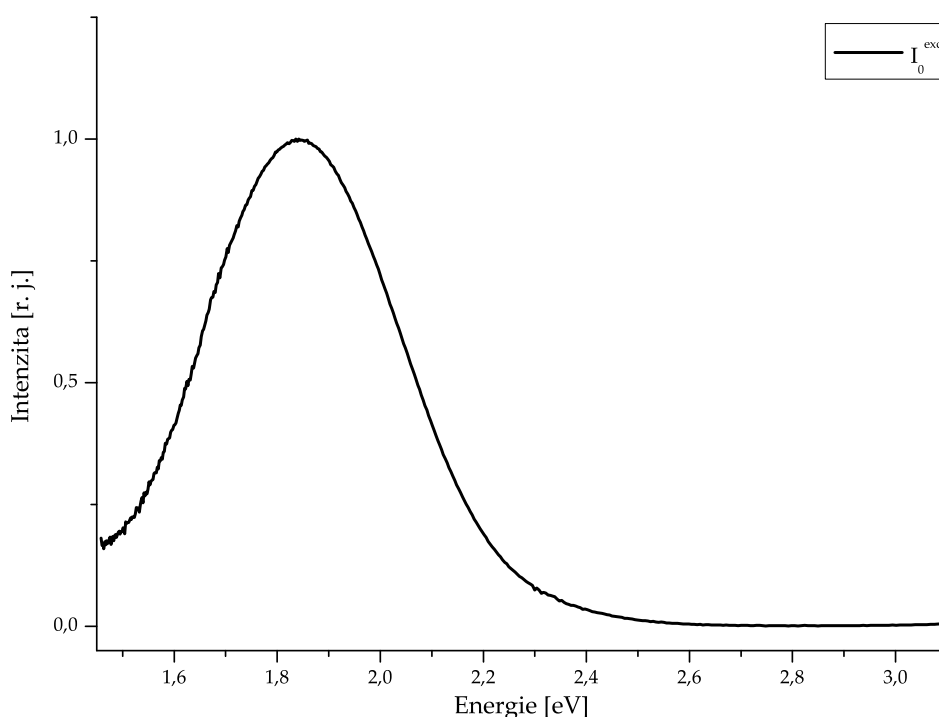
Obrázek 23: Vzorek AK102 - srovnání relativního průběhu intenzity luminiscence v závislosti na intenzitě budícího záření ze strany substrátu

7.2.3 SK037

Vzorek SK037 byl vyroben pomocí metody HVPE a jeho spektrum se výrazně liší od ostatních vzorků. Bylo naměřeno úzké spektrum (obr. 24) s výrazně převládajícím červeným pásem o pološířce 0,44 eV s maximem při 1,84 eV. Žlutý pás zcela chybí.

7.3 Výsledky měření - vzorky InGaN/GaN obsahující kvantové jámy

Luminiscenční spektrum vzorků s kvantovou jámou bylo měřeno v závislosti na intenzitě budícího laseru, která byla měněna pomocí filtrů, případně rozostřením laseru.



Obrázek 24: Vzorek SK037 - relativní průběh intenzity

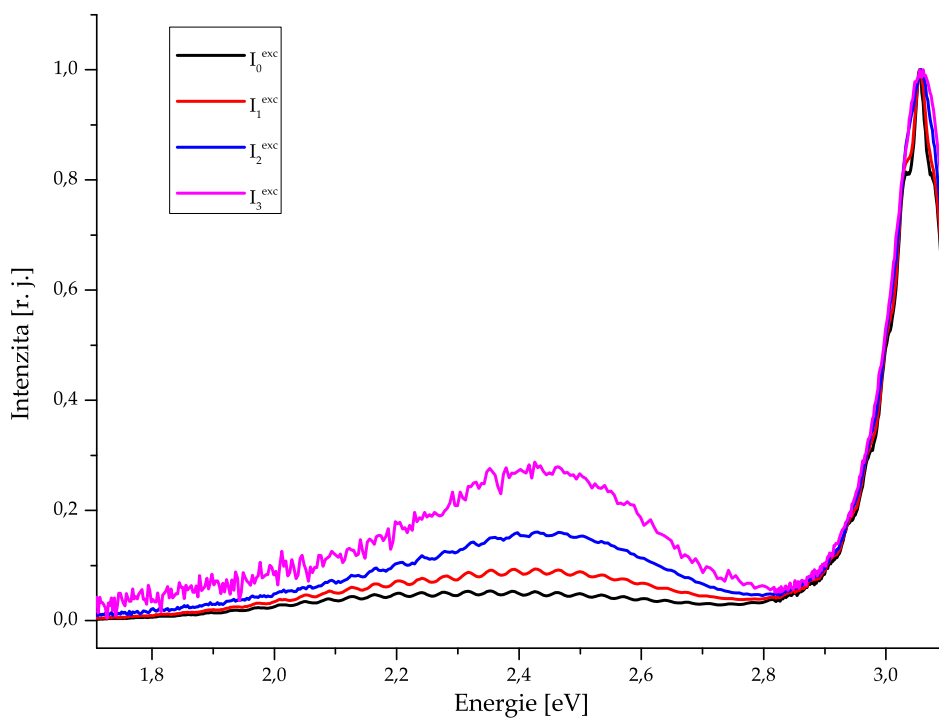
7.3.1 Aixtron 2

Spektrum vzorku A2 bylo měřeno v rozsahu vlnových délek λ od 400 nm do 725 nm, přičemž měření bylo rozděleno na dvě části v hodnotě 440 nm. Interval 400 - 440 nm byl měřen s krokem měření 0,25 nm, protože v tomto intervalu docházelo k prudkým změnám intenzity luminiscence. Intenzita excitace byla postupně snižována I_0^{exc} , $I_1^{exc} = \frac{1}{10}I_0^{exc}$, $I_2^{exc} = \frac{1}{100}I_0^{exc}$ a $I_3^{exc} = \frac{1}{1000}I_0^{exc}$ pomocí filtrů.

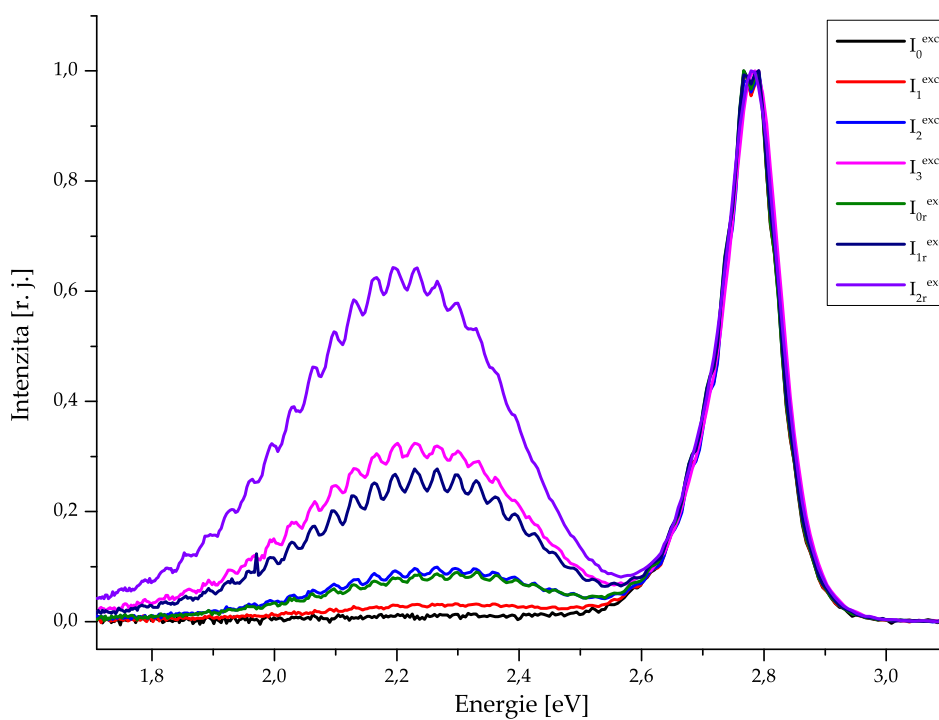
Maximum modrého pásu bylo stanoveno na 3,06 eV, přičemž s měnící se intenzitou budícího záření nedošlo k žádnému posuvu. Se snižující se intenzitou se však začal projevat široký žlutý pás s maximem 2,42 eV (obr. 25).

7.3.2 Aixtron 1

Vzorek A1 byl měřen při 7 různých intenzitách: I_0^{exc} , $I_1^{exc} = \frac{1}{10}I_0^{exc}$, $I_2^{exc} = \frac{1}{100}I_0^{exc}$ a $I_3^{exc} = \frac{1}{1000}I_0^{exc}$, I_{0r}^{exc} , $I_{1r}^{exc} = \frac{1}{10}I_{0r}^{exc}$, $I_{2r}^{exc} = \frac{1}{100}I_{0r}^{exc}$, kde první čtyři intenzity byly dosaženy pomocí filtrů a další tři pomocí rozostření paprsku laseru a následném přidávání filtrů. Vztah intenzity excitace mezi rozostřeným a nerozostřeným laserem byl spočítán pomocí obsahu ozářených ploch jako $I_0^{exc} = 125I_{0r}^{exc}$. Stejně jako u vzorku A2 došlo ke zvýšení relativní intenzity širokého žlutého pásu se snížením intenzity excitačního buzení. Poloha maxima modrého pásu byla určena jako 2,78 eV, žlutého pásu jako 2,22 eV, přičemž při snižování intenzity došlo k posuvu maxima žlutého pásu o 0,03 eV směrem k nižší energii (obr. 26).



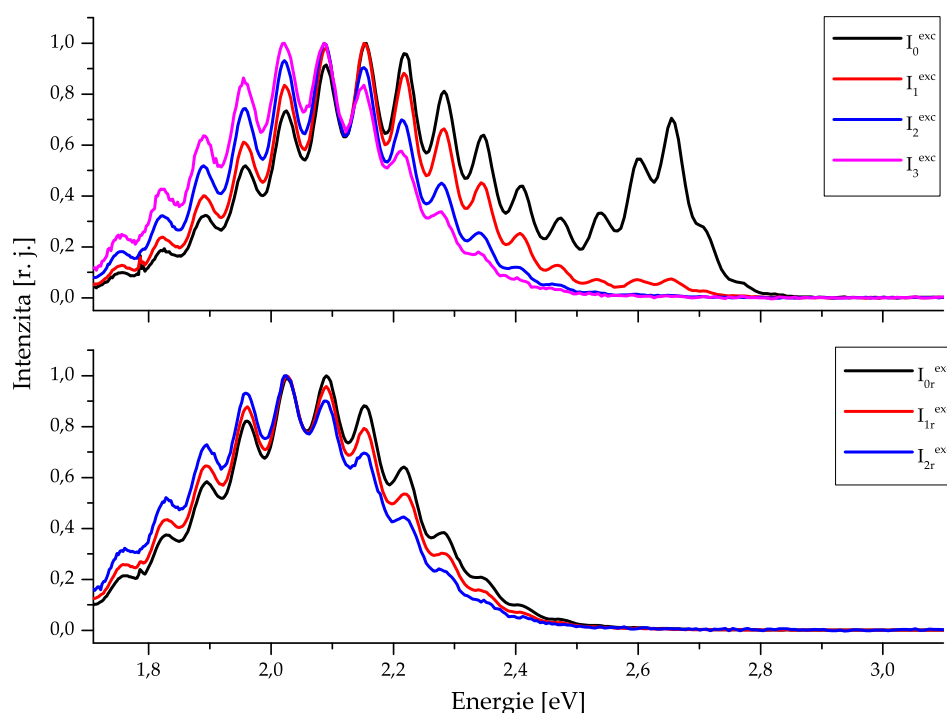
Obrázek 25: Vzorek A2 - srovnání relativního průběhu intenzity luminiscence v závislosti na intenzitě budícího záření



Obrázek 26: Vzorek A1 - srovnání relativního průběhu intenzity luminiscence v závislosti na intenzitě budícího záření

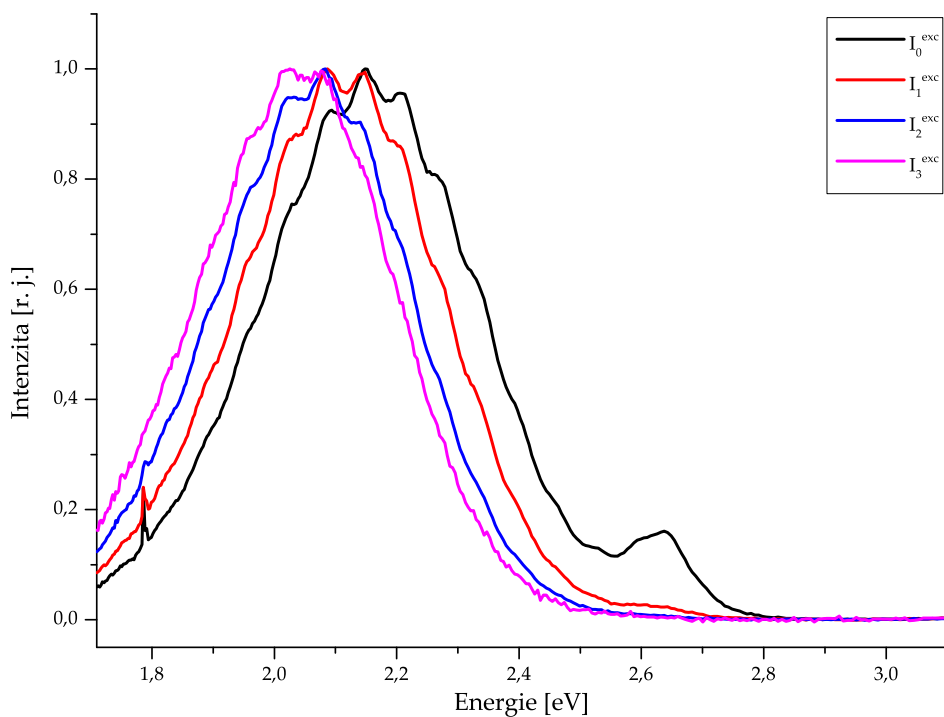
7.3.3 006Bb

U vzorku 006Bb byla měřena intenzita luminiscence ze strany GaN i ze strany substrátu (safir) v závislosti na intenzitě excitace. Intenzita excitace ze strany GaN byla měněna takto: I_0^{exc} , $I_1^{\text{exc}} = \frac{1}{10}I_0^{\text{exc}}$, $I_2^{\text{exc}} = \frac{1}{100}I_0^{\text{exc}}$ a $I_3^{\text{exc}} = \frac{1}{1000}I_0^{\text{exc}}$, I_{0r}^{exc} , $I_{1r}^{\text{exc}} = \frac{1}{10}I_{0r}^{\text{exc}}$, $I_{2r}^{\text{exc}} = \frac{1}{100}I_{0r}^{\text{exc}}$, kde $I_0^{\text{exc}} = 381I_{0r}^{\text{exc}}$, ze strany substrátu I_{0s}^{exc} , $I_{1s}^{\text{exc}} = \frac{1}{10}I_{0s}^{\text{exc}}$, $I_{2s}^{\text{exc}} = \frac{1}{100}I_{0s}^{\text{exc}}$ a $I_{3s}^{\text{exc}} = \frac{1}{1000}I_{0s}^{\text{exc}}$.

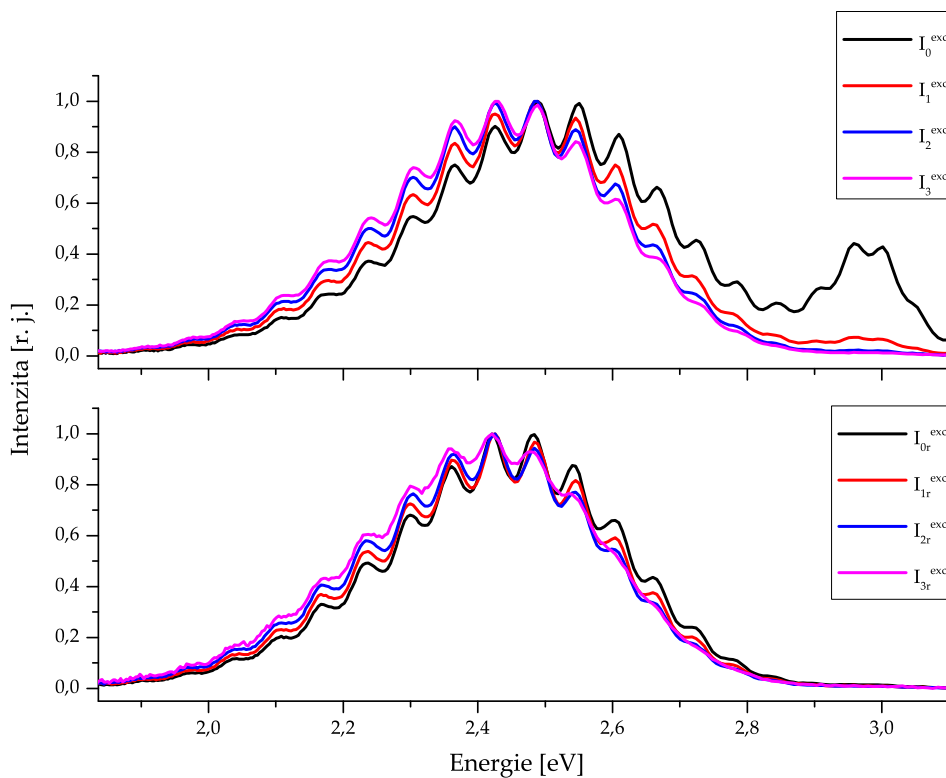


Obrázek 27: Vzorek 006Bb - srovnání relativního průběhu intenzity luminiscence v závislosti na intenzitě budícího záření ze strany GaN

Zvláště z obr. 28 lze jasně určit modrý posun maxima žlutého pásu se zvyšující se intenzitou. Při intenzitě I_0^{exc} byla jeho poloha 2,14 eV, při intenzitě I_{2r}^{exc} však již 2,02 eV. Při intenzitě I_0^{exc} byl dobře patrný modrý pás s maximem při 2,66 eV, při nižších intenzitách však již převládal pouze žlutý pás.



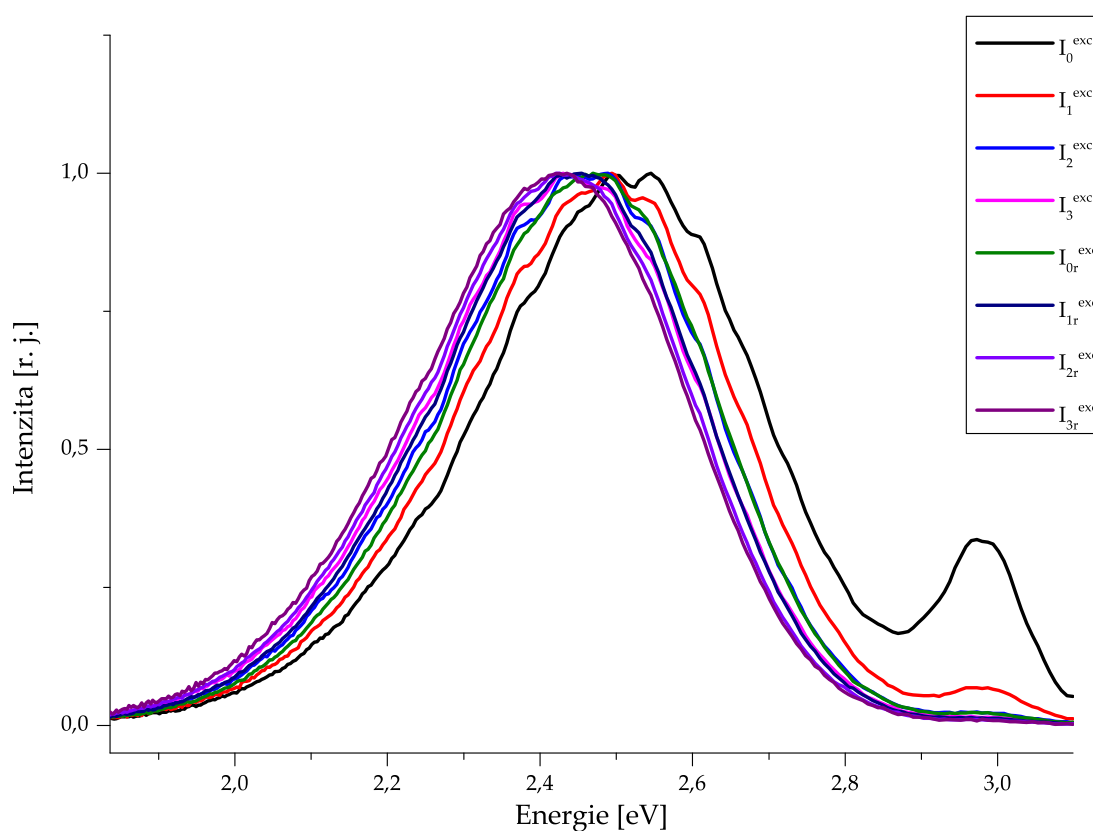
Obrázek 28: Vzorek 006Bb - srovnání relativního průběhu intenzity luminiscence v závislosti na intenzitě budícího záření ze strany substrátu



Obrázek 29: Vzorek 008Bb - srovnání relativního průběhu intenzity luminiscence v závislosti na intenzitě budícího záření ze strany GaN

7.3.4 008Bb

Spektrum vzorku 008Bb bylo měřeno ze strany GaN (obr. 29) i ze strany substrátu (obr. 30) při osmi různých intenzitách pomocí kombinací filtrů a rozostření laseru. Měření byla prováděna do energie 1,836 eV (~ 675 nm), neboť při vyšších vlnových délkách byla již intenzita zanedbatelná. Výrazné snížení intenzity bylo provedeno zejména kvůli snaze odhalit posun maxima zeleného pásu, které lze pozorovat na obr. 30. Jeho maximum odpovídá 2,52 eV při I_0^{exc} a 2,42 při I_{3r}^{exc} . Maximum modrého pásu pozorovatelného při I_0^{exc} je na energii 2,97 eV. Poměry intenzit jsou obdobně jako u 006Bb $I_1^{\text{exc}} = \frac{1}{10}I_0^{\text{exc}}$, $I_2^{\text{exc}} = \frac{1}{100}I_0^{\text{exc}}$ a $I_3^{\text{exc}} = \frac{1}{1000}I_0^{\text{exc}}$, $I_{0r}^{\text{exc}}, I_{1r}^{\text{exc}} = \frac{1}{10}I_{0r}^{\text{exc}}$, $I_{2r}^{\text{exc}} = \frac{1}{100}I_{0r}^{\text{exc}}$, kde $I_0^{\text{exc}} = 381I_{0r}^{\text{exc}}$ při měření ze strany GaN a $I_0^{\text{exc}} \approx 10^2 I_{0r}^{\text{exc}}$ ze strany substrátu.



Obrázek 30: Vzorek 008Bb - srovnání relativního průběhu intenzity luminiscence v závislosti na intenzitě budícího záření ze strany substrátu

7.4 Diskuze - vzorky GaN

Výrazný znak spekter měřených ze strany GaN jsou oscilace intenzit. Jejich vznik je způsoben interferencí luminiscenčního záření. Je-li vzorek vystaven vrstvou GaN k dopadajícímu záření z laseru, interference budou velké, neboť na rozhraní GaN-substrát dochází ke změně indexu lomu a záření vzniklé na substrátu interferuje se zářením z GaN. Při otočení vzorku stranou substrátu k laseru k takto silným interferencím nedochází kvůli rozptylu záření na broušené straně substrátu (záření je méně koherentní). Vzdálenost interferenčních maxim je nepřímo úměrná tloušťce vzorku.

Standardní (očekávané) chování vykazují všechny vzorky vyrobené ve FZÚ. Příčina vzniku širokého žlutého pásu stále není s jistotou určena. Již v práci [16] byl jako příčina považován defekt C_N , ovšem výpočty později ukázaly, že za žlutý pás by měl být zodpovědný přechod z vodivostního pásu k hlubokému akceptoru, zatímco C_N se považoval za mělký akceptor. Jako dobrý kandidát se zdál $V_{Ga}O_N$. V roce 2015 však v článku [17] bylo výpočty ukázáno, že C_N se ve skutečnosti chová jako hluboký akceptor a naopak komplex $V_{Ga}O_N$ by za žlutý pás neměl být zodpovědný, jelikož přechody na hladiny tohoto defektu by měly vytvářet červený pás.

Další možností je komplex C_NO_N , který se chová jako hluboký donor a energie přechodů na hladiny $0/+$, které tento donor tvoří 0,75 na maximem valenčního pásu, je podobná jako u C_N . U defektu C_N jsou však očekávány hladiny $-/0$ a $0/+$, přičemž přechody na první hladinu by měly způsobovat žlutý pás a se zvyšující se intenzitou excitačního záření by měly převládat přechody na hladinu $0/+$ způsobující vznik zeleného pásu (tento jev byl pozorován ve vzorcích GaN pěstovaných pomocí HVPE). [17]. Takovéto chování však žádný ze vzorků nevykazoval. Z toho lze usoudit, že u vzorků GaN015,..., GaN021 (pěstovaných pomocí MOVPE) je žlutý pás způsoben s největší pravděpodobností právě přechody na hladinu $0/+$ komplexu C_NO_N . Nelze ovšem vyloučit další defekty, které k žlutému pásu přispívají v menší míře.

Vzorky jsou značeny chronologicky, tzn. vzorek GaN015 byl vyroben nejdříve, GaN021 jako poslední. Z vývoje patrného na obr. 22 lze říci, že intenzita žlutého pásu se postupně snižuje. Nejlepší je u GaN019, poté se opět mírně zvýší.

U vzorků z FZÚ se vyskytoval různě intenzivní červený pás, který však můžeme s jistotou přisoudit nechtěnému dotování chromem. K dopování došlo při výrobě substrátu (saříru), protože ve stejné aparatuře je vyráběn rubín a mohou v ní tedy zůstat nečistoty chromu. Výrobu substrátu nemůžeme nijak ovlivnit, protože jeho výroba neprobíhá na FZÚ.

Pro vzorek AK102 je typické složení spektra ze dvou pásů - žlutého a červeného. Maxima těchto pásů byla stanovena rozkladem spektra pomocí dvou gaussovských rozdělí jako 2,30 eV a 1,91 eV. Relativní intenzita žlutého pásu klesá se snižující se intenzitou excitačního záření. Z tohoto chování lze usuzovat, že červený pás je způsoben defektem, který je saturován již při mnohem nižší intenzitě než defekt zodpovědný za žlutý pás. Původ červeného pásu je neznámý. Zřejmě se nejedná o přechody párů donor-akceptor (DAP) se slabou elektron-fononovou interakcí, protože v takovém případě by se očekávala

posun maxima červeného pásu se zvyšující se intenzitou excitace (viz (83)). Je možné, že pás je způsoben přechody e-A, k podpoře tohoto tvrzení by však bylo zapotřebí provést např. měření intenzity fotoluminiscence v závislosti na teplotě. Případně by se mohlo též jednat o DAP se silnou elektron-fononovou interakcí, tomuto tvrzení napomáhá též šířka červeného pásu a neměnná pozice maxima při snižování intenzity.

Vzorek SK037 legovaný Si nevykazoval žádný žlutý pás, naopak měl široký pás červený. Možné vysvětlení může být takovéto: Křemík obsadí v mřížce jak místa náležící N (N_{Si}), tak Ga (Ga_{Si}) a vzniknou tedy donor-akceptorové páry. Navíc Si je reaktivnější než C a uhlík tedy nebude moci vytvořit poruchy C_N , což ve shodě s dosud provedenými úvahami povede k potlačení žlutého pásu. Mechanismus luminiscence zůstal zřejmě stejný jako u komplexu $C_N O_N$, čemuž nasvědčuje značná šířka pásu. V práci [21] je tento pás pozorován u vzorků také legovaných Si vyrobených HVPE a jeho původ je přisouzen přechodům od mělkého donoru do vodivostního pásu nebo k hlubokému akceptoru (v závislosti na teplotě). Naopak v práci [22] byl tento pás naměřen u vzorků, které nebyly záměrně legovány, takže lze usoudit, že je za ně zodpovědný defekt prvku, který se přirozeně vyskytuje při pěstování pomocí HVPE. Křemík mezi tyto prvky patří, což podporuje naši domněnku.

7.5 Diskuze - vzorky InGaN/GaN obsahující kvantové jámy

U vzorků obsahující kvantové jámy je určování defektů zodpovědných za žlutý (případně zelený) pás ještě obtížnější než u čistého GaN a zřejmě se jedná o jiné defekty, které vznikají v důsledku přípravy kvantových jam. Toto téma je však zatím nedostatečně prozkoumáno. Z chování pásů u jednotlivých vzorků je možné alespoň pokusit se určit, o jaký typ se jedná.

Obecně lze u těchto vzorků pozorovat zvyšující se relativní intenzitu žlutého pásu vůči modrému v závislosti na snižující se intenzitě záření, což je patrně způsobeno saturací defektů zodpovědných za žlutý luminiscenční pás již při nízkých intenzitách buzení; k saturaci kvantové jámy však nedochází.

Zdánlivá dvě maxima u vzorku A1 v oblasti modrého pásu jsou ve skutečnosti jedno, rozštěpení je způsobeno stejně jako u žlutého pásu interferencí. U vzorku A2 k takto výrazným interferencím nedošlo, protože substrát byl předem částečně zbroušen. Jiná pozice maxima modrých pásů ve vzorcích A1 a A2 je pravděpodobně způsobena různou hloubkou kvantové jámy. Vzorek A2 vykazuje zelený pás na rozdíl od A1, který vykazuje pás žlutý. Rozdíl pozic maxim těchto pásů je 0,17 eV při nejnižší intenzitě excitace.

Vzhledem k tomu, že u vzorku A1 je posuv maxim žlutého pásu se snižující se intenzitou nepatrný, může tento žlutý pás způsobovat komplex $C_N O_N$ stejně jako u vzorků GaN015,..., GaN021. Příčinu zeleného pásu u A2, který nahrazuje typický žlutý pás, je obtížné určit. Obecně může jít o zcela jiný defekt, než který by bylo třeba uvažovat u čistého GaN. Vzhledem k tomu, že se snižující se intenzitou excitace nedochází k žádnému posunu maxim a pás je široký, je pravděpodobně za tento pás zodpovědný stejný mechanismus jako za pás žlutý.

U vzorku 006Bb stojí za povšimnutí především to, že intenzita modrozeleného pásu modrého pásu ze strany substrátu a ze strany InGaN/GaN je v relaci k intenzitě žlutého pásu rozdílná. Tento fakt je zřejmě způsoben průchodem nižší intenzity excitačního záření přes substrát. Kvantová jáma zodpovědná za tento pás není nasycená a je závislá jen na intenzitě excitačního záření. Naopak defekty zodpovědné za žlutý pás jsou již téměř nasyceny a rozdílná intenzita tedy nemá takový vliv na intenzitu žlutého pásu. Tento jev je také vysvětlením toho, proč při nižších intenzitách excitace již nelze pozorovat modrý pás v relaci s pásem žlutým.

U tohoto vzorku došlo k výraznému posuvu maxima žlutého pásu (0,12 eV). Je možné, že tento posun je způsoben rekombinacemi typu DAP se slabou elektron-fononovou interakcí, neboť právě při těchto rekombinacích je očekáván výrazný modrý posun maxim se zvyšující se intenzitou [2]:

Při zvýšení intenzity excitace se zvýší počet blízkých párů donor-akceptor, tím se sníží průměrná vzdálenost těchto párů R a energie uvolněných fotonů při těchto přechodech tedy závisí nejvíce na Coulombovské interakci, která vzniká v důsledku rekombinace, kterou se vytvoří nabitý pár D^+ , A^- :

$$h\nu_{DAP} = E_g - (E_A + E_D) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon R}(-J(R)), \quad (83)$$

kde E_g je šířka zakázaného pásu, E_A a E_D ionizační energie akceptoru a donoru a $(-J(R))$ je korekční člen kvůli překryvu vlnových funkcí.

Vzorek 008Bb vykazoval obdobné chování jako 006Bb, místo žlutého však byl pozorován zelený pás (vzájemný rozdíl pozic maxim při intenzitě I_0^{exc} byl 0,38 eV). Maximum modrého pásu bylo též posunuto k vyšší energii o 0,31 eV v porovnání s maximem modrozeleného pásu u 006Bb při I_0^{exc} . Defekty způsobující zelený pás u 008Bb budou zřejmě stejného typu jako defekty zodpovědné za žlutý pás 006Bb. Při dalším snižování intenzity se vzhledem k vývoji patrném z obr. 30 již výrazný posun žlutého pásu neočekává. U těchto vzorků by v případě ideální výroby měla intenzita modrého pásu z kvantové jámy natolik převyšovat intenzitu žlutého pásu, že by při dostupných intenzitách excitačního záření neměl být vůbec pozorován. To by pak umožnilo využít tyto heterostruktury jako scintilační krystaly. Pro tuto aplikaci je totiž nutné co nejkratší doznívání luminiscence, aby bylo možné pracovat s co nejvyššími frekvencemi obnovování. Z prací např. [19], [20] je však doba doznívání luminiscence žlutého pásu řádově ms, což je zcela nevyhovující. Naopak modrý pás má předpokládanou dobu doznívání řádově ns. V současné situaci je kvalita u všech komerčně vyráběných vzorků stále nedostačující.

8 Závěr

Hlavním cílem bakalářské práce bylo přispět k určení typů defektů zodpovědných za jednotlivé luminiscenční pásy a případně i k určení konkrétního bodového defektu v samostatném GaN a heterostrukturách InGaN/GaN. Vysoké koncentraci bodových defektů (a jejich komplexů) v GaN patrně napomáhá vysoká koncentrace dislokací (10^9 cm^{-2}), při kterých mají bodové defekty nižší formační energie. Pomocí metody emisní luminiscence byla zkoumána spektra sedmi vzorků GaN a dvou vzorků heterostruktur InGaN/GaN vyrobených ve FZÚ a dvou vzorků GaN a InGaN/GaN vyrobených externími firmami. Spektra byla obvykle měřena při více intenzitách excitačního záření, aby bylo možné odhalit případný posun některého z pásů v emisním spektru.

Největší pozornost byla věnována žlutému pásu s maximem okolo 2,20 eV, který byl pozorován u všech vzorků kromě SK037, 008Bb a A2. Ani jeden z posledních tří jmenovaných však není vzorek samostatného GaN pěstovaný pomocí MOVPE. U vzorků 008Bb a A2 je odlišné chování spekter pochopitelné, protože defekty u heterostruktur mohou být obecně jiné než v samostatném GaN. Nahrazení žlutého pásu červeným u vzorku SK037 legovaného křemíkem může být způsobeno vyšší reaktivitou Si oproti C a vytvoření DAP $N_{Si}-Ga_{Si}$. Po uplatnění nejnovějších poznatků týkajících se určování defektů v GaN [17], [18] byly učiněny následující závěry: za žlutý pás, který bývá u GaN nejčastější, je s největší pravděpodobností zodpovědný komplex $C_N O_N$, který se chová jako donor a zářivé přechody zde probíhají mezi hladinami 0/+ . Další defekty mohou ke žlutému pásu také přispívat, ale zřejmě nejsou jeho hlavním zdrojem. U vzorků GaN vyrobených na FZÚ byl pozorován též ostrý červený pás způsobený nechtěným dotováním substrátu chromem.

Jak je patrné z průběhu intenzit vzorků 006Bb a 008Bb oproti A1 a A2, metoda výroby heterostruktur s kvantovými jámami není na FZÚ zdaleka zvládnutá, neboť modrý pás je v porovnání se žlutým pozorovatelný jen při nejvyšší intenzitě excitačního záření a i zde je jeho intenzita násobně nižší než intenzita žlutého pásu. Pro výrobu heterostruktur InGaN/GaN je tedy třeba nejdříve výrazně snížit koncentraci bodových defektů samostatného GaN.

Na druhou stranu ze srovnání dříve a později vyrobených vzorků (GaN015, ..., GaN021) lze pozorovat, že došlo k výraznému snížení intenzity žlutého pásu. Přijatelná kvalita by měla být dosažena u vzorků s pořadovým číslem okolo 100.

Z hlediska určování bodových defektů by bylo v budoucnu vhodné kromě emisní luminiscence využít i jiné metody, např. časově rozlišitelnou luminiscenci, měření luminiscence v závislosti na teplotě či měření intenzit excitačního spektra, které mohou být užitečné pro rozlišení, zda za určité pásy jsou zodpovědné rekombinace DAP se silnou elektron- fononovou interakcí nebo rekombinace typu e-A. Dalším rozšířením dosavadní práce by mělo být studium vzorků vyrobených jinými metodami (HVPE, MBE) a vzorků legovaných příměsemi.

Reference

- [1] Pelant, I.; Valenta, J. *Luminiscenční spektroskopie II.*, 1. vydání; Academia: Praha, 2010.
- [2] Pelant, I., Valenta, J. *Luminiscenční spektroskopie I.*; 1. vydání; Academia: Praha, 2006.
- [3] Frank H. *Polovodiče v teorii a praxi*; Státní nakladatelství technické literatury: Praha, 1955.
- [4] Majewski, J.; Miskys, C.; Link, A.; Hermann, M.; Eickhoff, M.; Stutzmann, M.; Bernardini, F.; Fiorentini, V.; Tilak, V. Pyroelectric properties of Al(In)GaN/GaN hetero- and quantum well structures. *J. Phys.: Condens. Matter* **2002**, *14*, str. 3399–3434.
- [5] Nye, J. F. *Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices*; Oxford Clarendon: Oxford, 1985.
- [6] Pokatilova, E. P.; Nikaa, D. L.; Fominb, V. M.; Devreese, J. T. Excitons in the wurtzite AlGaIn/GaN quantum-well heterostructures. *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 125328.
- [7] Duboz, J.; Garcia, J. GaN or the history of scientific explosion driven by applications and markets. *Low-Dimensional Nitride Semiconductors*; Gil, B.; ed.; Oxford University Press: New York, 2002; str. 1–10.
- [8] Amano, H.; Kamiyama S.; Akasaki, I. Growth optimization of low-dimensional nitrides by metalorganic vapor phase epitaxy and dislocation control. *Low-Dimensional Nitride Semiconductors*; Gil, B.; ed.; Oxford University Press: New York, 2002; str. 105–119.
- [9] Fornani, R. Bulk Crystal Growth of Semiconductors: An Overview. *Comprehensive Semiconductor Science and Technology, Six volume set*, 1.vydání; Bhattacharya, P.; Fornani, R.; Kamimura, H.; ed.; London : Elsevier Science: Amsterdam, 2011; str. 2–32.
- [10] Kittel, Ch. *Úvod do fyziky pevných látek*, 5. vydání; Academia: Praha, 1985.
- [11] Reshchikov, M. A.; Morkoç, H. Luminescence properties of defects in GaN. *J. Appl. Phys.* **2005**, *97* (6), 061301.
- [12] Mattila, T.; Nieminen R. M. Ab initio studies of atomic-scale defects in GaN and AlN. *Material Science Forum* **1997**, *258*, str. 1119–1124.
- [13] DenBaars, S. P.; Keller, S. Metalorganic Chemical Vapor Deposition (MOCVD) of Group III Nitrides. *Gallium Nitride (GaN) I*; Pankove, J. I.; Moustakas, T. D.; ed.; ACADEMIC PRESS: San Diego, 1998; Svazek 50, str. 11–35.
- [14] Trampert, A.; Brandt, O.; Ploog, K. H. Crystal Structure of Group III Nitrides. *Gallium Nitride (GaN) I*; Pankove, J. I.; Moustakas, T. D.; ed.; ACADEMIC PRESS: San Diego, 1998; Svazek 50, str. 167–190.

- [15] Kraus, I. *Struktura a vlastnosti krystalů*; Academia: Praha, 1993.
- [16] Ogino, T.; Aoki M. Mechanism of Yellow Luminescence in GaN. *Japanese Journal of Applied Physics* **1980**, *19* (20), 2395.
- [17] Reshchikov, M. A.; Demchenko, D. O.; Usikov, A.; Helava, H.; Makarov, Yu. Carbon defects as sources of the green and yellow luminescence bands in undoped GaN. *Physical Review B* **2014**, *90* 235203, .
- [18] Lyons J. L.; Janotti A.; Van de Walle C. G. Carbon impurities and the yellow luminescence in GaN. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *97*, 152108.
- [19] Hospodková A.; Nikl M.; Pacherová O.; Oswald J.; Brůža P.; Pánek D.; Foltynski B.; Hulicius E.; Beitlerová A.; Heuken M. InGaN/GaN multiple quantum well for fast scintillation application: radioluminescence and photoluminescence study. *Nanotechnology* **2014**, *25* (45), 455501.
- [20] Lee, CH.-W.; Kim, S.-T.; Lim, K.-S.; Viswanath, A. K.; Lee, J. I.; Lee, H. G.; Yang, G. M.; Lim, K. Y. Photoluminescence Studies of GaN and InGaN/GaN Quantum Wells. *Journal of the Korean Physical Society* **1999**, *35* (3), str. 280–285.
- [21] Reshchikov, M. A.; Usikov, A.; Helava, H.; Makarov Yu. Fine structure of the red luminescence band in undoped GaN. *Applied Physics Letters* **2014**, *104*, 032103.
- [22] McNamara, J. D.; Foussekis, M. A.; Baski, A. A.; Li X.; Avrutin V.; Morkoç H.; Leach, J. H.; Paskova, T.; Uduary, K.; Preble E.; Reshchikov, M. A. Electrical and optical properties of bulk GaN substrates studied by Kelvin probe and photoluminescence. *Phys. Status Solidi C* **2013**, *10* (3), str. 536–539.
- [23] Kempisty, P.; Krukowski S. On the nature of Surface States Stark Effect at clean GaN(0001)surface. *J. Appl. Phys.* **2012**, *112*, 113704
- [24] Demchenko, D. O.; Diallo, I. C.; Reshchikov M. A. Yellow Luminescence of Gallium Nitride Generated by Carbon Defect Complexes. *Physical Review Letters* **2013**, *110*, 087404.
- [25] Yang, Y.; Ma, P.; Wei, X.; Yan, D.; Wang, Y.; Zeng, Y. Design strategies for enhancing carrier localization in InGaN-based light-emitting diodes. *Journal of Luminescence* **2014**, *155*, str. 238–243.
- [26] Paskova, T.; Monemar, B. HVPE-GaN quasi-substrates for nitride device structures. *Low-Dimensional Nitride Semiconductors*; Gil, B.; ed.; Oxford University Press: New York, 2002; str. 79–104.
- [27] Nakamura, S. Applications of LEDs and LDs. *Gallium Nitride (GaN) I*; Pankove, J. I.; Moustakas, T. D.; ed.; ACADEMIC PRESS: San Diego, 1998; Svazek 50, str. 431–457.

- [28] Chang, J.; Hong, S.-K.; Matsumoto, K.; Tokunaga, H.; Tachibana, A.; Lee, S. W.; Cho, M.-W. Growth of ZnO and GaN Films. *Oxide and Nitride Semiconductors: Processing, Properties, and Applications*, vydání 2009; Yao, T.; Hong, S.-K.; ed.; Springer Berlin: Berlin, 2009; svazek 12, str. 67-183.
- [29] Shi, F. *GaN Nanowires Fabricated by Magnetron Sputtering Deposition*. INTECH Open Access Publisher (online), 2011.
- [30] Cree First to Break 300 Lumens-Per-Watt Barrier. <http://www.cree.com/News-and-Events/Cree-News/Press-Releases/2014/March/300LPW-LED-barrier> (cit. 22. 11. 2015).
- [31] Srovnání klasických a LED žárovek (diod). <http://www.t-led.cz/srovnani-zarovek-a-led-diod> (cit. 22. 11. 2015)