

Нелинейный оптический эффект при облучении GaN малыми кластерными ионами

© П.А. Карасев^{*†}, К.В. Карабешкин^{*}, А.И. Титов^{*}, В.Б. Шилов⁺,
Г.М. Ермолаева⁺, В.Г. Маслов^{*}, А.О. Орлова^{•††}

^{*} Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

⁺ «НПК „Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова“»,
199053 Санкт-Петербург, Россия

[•] Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет
информационных технологий, механики и оптики,
197101 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 17 июля 2013 г. Принята к печати 19 августа 2013 г.)

Рассмотрено влияние облучения ускоренными атомарными Р и молекулярными PF₄ ионами с энергией 0.6кэВ/аеи на кристаллическую структуру и оптические свойства монокристаллических пленок GaN. Показано, что облучение малыми кластерами приводит: 1) к более быстрому накоплению структурных дефектов; 2) более сильному подавлению фиолетовой полосы и 3) к меньшим временам затухания ее интенсивности по сравнению с облучением атомарными ионами.

1. Введение

Нитрид галлия (GaN) — широкозонный полупроводниковый материал, который интенсивно исследуется в настоящее время из-за большого потенциала его использования для создания мощных электронных, СВЧ и оптоэлектронных приборов [1,2]. Проводимые в течение последних десятилетий работы позволили существенно продвинуться как в понимании свойств данного материала, так и в очень широком диапазоне практического применения. В то же время для эффективной реализации оптических устройств требуется понимание связи динамики носителей заряда с видами и концентрациями центров рекомбинации. Тогда управление временем жизни носителей можно будет осуществлять путем инженерии дефектов. Контролируемое управление уровнями рекомбинации неравновесных носителей на этапе роста является весьма сложной технологической задачей. Однако существует и другой способ введения рекомбинационных уровней в уже готовый прибор — это облучение ускоренными ионами, поскольку оно всегда сопровождается формированием нарушений структуры кристаллов [3]. Большим преимуществом данного метода является тот факт, что он открывает широкие возможности управления оптическими свойствами варьированием типом иона, дозы и энергии. К настоящему времени установлены основные особенности образования нарушений кристаллической структуры GaN при ионной бомбардировке [1,2,4–10]. В нем имеет место сильный динамический отжиг первичных точечных дефектов в процессе внедрения ионов даже при низких (77 К) температурах бомбардировки [2]. Кроме того, в GaN концентрация дефектов в объемном максимуме на распределении структурных нарушений по глубине насыщается на уровне ~ 0.5 от уровня полной аморфи-

зации, а его положение существенно смещается в глубь материала по мере роста дозы [2,4–10]. При больших дозах облучения и высоких температурах наблюдаются изменение топографии поверхности и свеллинг материала [11–14]. Однако опубликовано всего несколько работ, посвященных исследованию влияния ионного облучения на оптические свойства GaN [15,16]. Соответственно понимание физической природы, как собственно процессов образования радиационно-стимулированных нарушений структуры, так и их связи с оптическими свойствами, далеко от полноты.

Хорошо известно, что при большой плотности выделения энергии тормозящимися ионами эффективность введения устойчивых структурных нарушений увеличивается [17,18]. Это связано с нелинейностью процессов формирования каскадов смещений на стадиях их образования, термализации и формирования из этих каскадов кластеров устойчивых нарушений. К увеличению плотностей каскадов смещений приводит, в частности, бомбардировка молекулярными и кластерными ионами, когда происходит перекрытие каскадов смещений, создаваемых атомными компонентами таких ионов. Так, облучение GaN атомарными и молекулярными ионами висмута [19] и компонентами соединения PF₅ [9] приводят к значительному росту повреждения его структуры в приповерхностной области. Отметим, что в этих экспериментах было только одно различие между бомбардировкой атомарными и молекулярными ионами: атомарные ионы внедрялись в поверхность в случайно распределенных местах, в то время как атомы, составляющие молекулярный ион, попадали на поверхность в одном и том же месте. В дальнейшем условия облучения, обеспечивающие это обстоятельство (подробно рассмотрены в [9,20] и в разд. 2), будем называть корректными условиями сравнения/облучения. В то же время влияние облучения молекулярными ионами на оптические свойства GaN совершенно не изучено. Таким образом,

[†] E-mail: platon.karasev@rphpt.spbstu.ru

^{††} E-mail: a.o.orlova@gmail.com

естественно было исследовать, как переход от облучения атомарными к бомбардировке молекулярными ионами повлияет на гашение фотолюминесценции GaN. Этому и посвящена данная работа.

2. Методика эксперимента

В работе использованы легированные кремнием пленки нитрида галлия, выращенные во ФТИ им. Иоффе методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений на подложках сапфира ориентации (0001) [21]. Толщина пленок составляла 2 мкм. Облучение ионами P и PF₄ с энергией 0.6 кэВ/аеи производилось на промышленном имплантере HVEE (500 кэВ) при комнатной температуре под углом 7° от нормали к поверхности, чтобы избежать эффектов каналирования. Влияние плотности каскадов смещений на любые свойства материала можно изучать, используя указанные ионы, если в ходе облучения поддерживать постоянными следующие параметры [20]: энергию иона в расчете на атомную единицу массы E_{amu} ; дозу ионов $\Phi_{дра}$, нормализованную на число первичных смещений в расчете на атом материала мишени (DPA); ток пучка, нормализованный на $DPA\ c^{-1}$. В наших экспериментах энергия ионов равнялась 0.6 кэВ/аеи (20 и 65 кэВ для ионов P и PF₄ соответственно), а плотность потока соответствовала $3.6 \cdot 10^{-3} DPA\ c^{-1}$. Величины DPA рассчитывались при помощи программы TRIM (версия SRIM-2006.23) [22]. Пороговая энергия смещения принималась равной 25 эВ для обеих подрешеток. Указанные значения DPA определялись как отношение рассчитанной концентрации вакансий в области максимума упругих потерь n_v при внедрении некоторой дозы ионов Φ к атомной концентрации GaN: $DPA = n_v \cdot \Phi / n_{at}$ ($n_{at} = 8.85 \cdot 10^{22} cm^{-3}$). Для оценки числа смещений, произведенных ионами PF₄, концентрации вакансий, создаваемых компонентами молекулы, линейно суммировались ($n_v(PF_4) = n_v(P) + 4n_v(F)$). Степень разупорядочения структуры определялась методом резерфордовского обратного рассеяния (RBS) в сочетании с каналированием быстрых ионов He⁺⁺ с энергией 0.7 МэВ. Детектор располагался под углом 103° к направлению первичного пучка, что позволило улучшить разрешение метода по глубине по сравнению со стандартной геометрией. Распределения структурных нарушений извлекались из экспериментальных спектров при помощи одного из широко используемых алгоритмов [23].

Спектры фотолюминесценции регистрировались при комнатной температуре с накачкой на длине волны 300 нм на спектрофлуориметре „Панорама“. В канал возбуждения после монохроматора дополнительно устанавливался фильтр УФС 2, в канал регистрации — фильтр ЖС17. Измерение кинетики люминесценции осуществлялось с использованием скоростной щелевой камеры „Hamamatsu C-979“ (разрешение во времени 8 пс). Образцы возбуждались вблизи 342 нм излучением оди-

ночных лазерных импульсов. Импульсы вблизи 342 нм формировались в лазерной системе на основе моноимпульсного Nd-YAG-лазера с двумя каскадами компрессии исходного (10 нс) импульса за счет обратных вынужденных бриллюэновского и рамановского рассеяний и генерации оптических гармоник до длительности ~ 2 пс.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Формирование структурных повреждений

Как уже сказано в разд. 1, облучение молекулярными ионами может приводить к усиленному, по сравнению с облучением атомарными, формированию устойчивых дефектов кристаллической структуры. На рис. 1, а приведены распределения структурных нарушений по глубине, извлеченные из спектров резерфордовского обратного рассеяния. Данные получены от образцов GaN, облученных ионами P и PF₄ до эквивалентной дозы 3 DPA ($1.8 \cdot 10^{15}$ и $5.45 \cdot 10^{14} cm^{-2}$ для ионов P и PF₄ соответственно). Общий вид зависимостей похож на описанные ранее [2,4,5,9] для других ионов и энергий. Видно наличие пика на поверхности, обусловленного

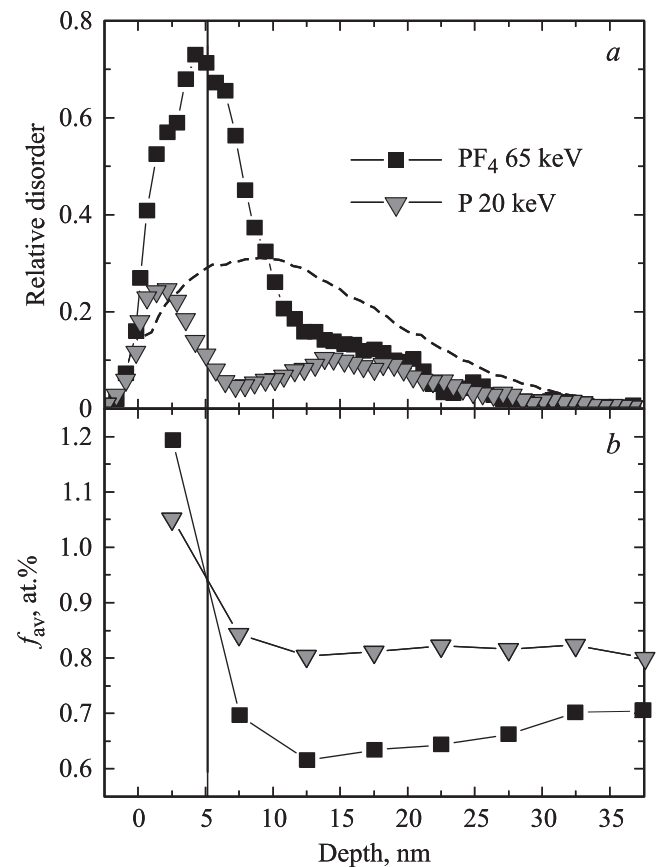


Рис. 1. Извлеченные из RBS спектров распределения устойчивых нарушений по глубине GaN, облученного ионами P и PF₄ с энергией 0.6 кэВ/аеи до дозы 3 DPA (а) и рассчитанные плотности каскадов смещений, создаваемых этими ионами в GaN (б).

формированием тонкого аморфного слоя (см., например, [2]), и второго пика, отражающего наличие сильно разупорядоченной области в глубине образца (~ 15 нм при дозе 3 DPA). Максимум распределения дефектов в объеме располагается значительно глубже максимума упругих потерь энергии ионом. Распределение последних показано на рис. 1 пунктирной кривой, максимум которой находится на глубине ~ 8 нм. Скорость накопления устойчивых дефектов в объеме образца примерно одинакова для обоих типов использованных ионов. При этом площадь поверхностного пика, т.е. толщина поверхностного аморфного слоя, после облучения молекулярными ионами существенно больше, чем после облучения атомарными. Это означает, что при облучении молекулами дефекты вблизи поверхности образуются более эффективно. Мы считаем, что указанное явление вызвано более высокой плотностью индивидуальных каскадов смещений, создаваемых молекулой вследствие перекрытия индивидуальных каскадов ее компонент.

На рис. 1, b приведены результаты расчетов плотности каскадов смещений, выполненных при помощи методики, описанной в [9]. Из рисунка видно, что, действительно, вблизи поверхности в диапазоне глубин до ~ 5 нм плотность усредненного каскада молекулы оказывается выше плотности каскада атомарного иона. Более того, из данных [9] следует, что каскады смещений в GaN становятся существенно нелинейными при их плотности более 0.8 ат%, а (см. рис. 1, b) для ионов PF₄ вблизи поверхности плотность среднего индивидуального каскада в этой области выше указанного порога и достигает 1.2 ат%. Таким образом, экспериментально обнаруженное усиление дефектообразования вызвано именно нелинейностью каскадов смещений, т.е. количество генерируемых ионом первичных смещений реально оказывается выше, чем это следует из предположения о бинарности атомных столкновений в каскаде, которое лежит в основе программы TRIM. В то же время конкретный тип дефектов, формируемых как при атомарном, так и при молекулярном облучении, остается неизвестным. По данным молекулярно-динамического моделирования [24], попадание молекулярного иона вызывает на этапе формирования каскада появление большого количества смещенных атомов по сравнению со случаем попадания того же количества атомарных ионов. Однако при термализации каскада избыточное количество дефектов исчезает в результате динамического отжига. В то же время из расчетов следует, что облучение молекулами приводит к появлению в приповерхностной области мишени кластеров точечных дефектов существенно большего размера, чем при попадании атомарных ионов [25]. К сожалению, дальнейшая эволюция этих дефектных кластеров не исследовалась, и анализ создаваемых ими в запрещенной зоне уровней не проводился. В то же время естественно ожидать, что подобная особенность в образовании структурных нарушений при внедрении молекулярных ионов окажет влияние и на оптические свойства GaN.

3.2. Фотолюминесцентные свойства

Для того чтобы концентрация стабильных нарушений кристаллической структуры стала различимой методом RBS (относительная концентрация ≥ 3%), необходимо провести внедрение довольно больших доз ионов. Количество связанных со структурными дефектами уровней безызлучательной рекомбинации при этом тоже оказывается чрезвычайно высоким. Естественно, люминесценция в столь разупорядоченном материале, как показали измерения, совершенно подавлена из-за высокой концентрации центров безызлучательной рекомбинации. Поэтому для оптических исследований применялись дозы на 3 порядка меньше.

На рис. 2 приведены спектры фотолюминесценции исходной структуры и образцов после облучения различными дозами ионов фосфора (указаны на вставке). Спектр люминесценции включает в себя две полосы с максимумами 369 и 550 нм. Обе полосы являются характерными для GaN *n*-типа. Фиолетовая люминесценция может быть вызвана несколькими различными механизмами: межзонной рекомбинацией, рекомбинацией с участием экситонных состояний и (или) через пары „мелкий донор–мелкий акцептор“.

Желтая люминесценция отражает переходы через глубокие акцепторные уровни в запрещенной зоне. Природа этих уровней пока не ясна и может различаться для образцов, выращенных по разным технологиям [26]. Более подробно вопрос рассмотрен в обзоре [15]. Большинство исследователей согласно во мнении, что в нитриде галлия *n*-типа желтая люминесценция возникает в результате захвата фотовозбужденной дырки на глубокий акцепторный уровень с последующей излучательной рекомбинацией. Таким акцептором может являться вакансия в галлиевой подрешетке, наиболее вероятное зарядовое состояние которой V_{Ga}^{3-} , и углерода в узлах азотной C_N , а также различных комплексов,

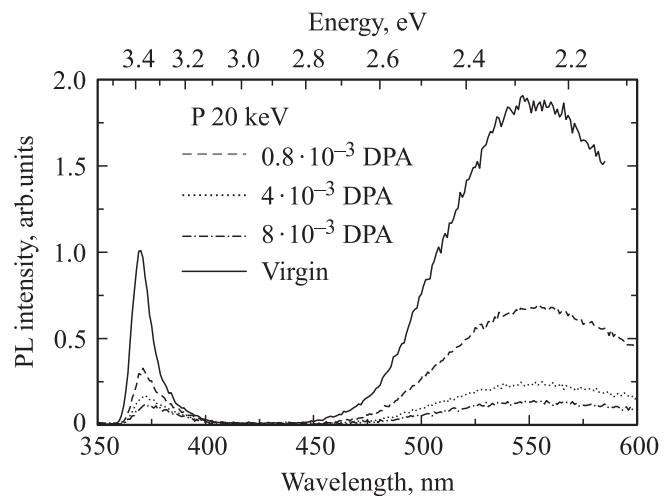


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции GaN до и после облучения ионами фосфора с различными эквивалентными дозами.

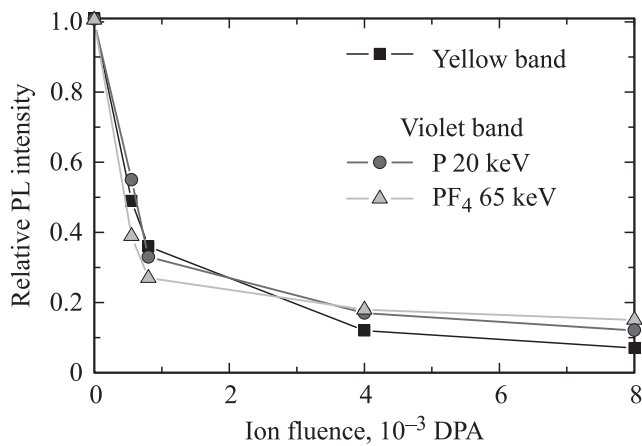


Рис. 3. Относительная величина желтого и фиолетового пиков в спектре фотолюминесценции GaN, облученного ионами P и PF₄, в зависимости от нормализованной дозы.

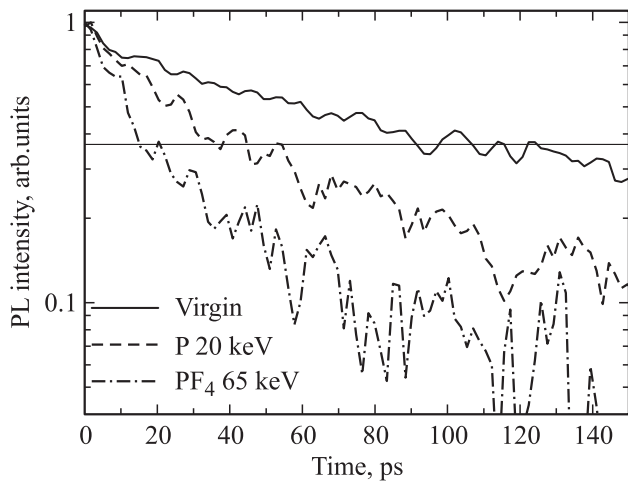


Рис. 4. Затухание интенсивности фиолетовой люминесценции в исходном образце GaN и в пленках, облученных ионами P и PF₄ с эквивалентной дозой $0.8 \cdot 10^{-3}$ DPA.

связанных с этими дефектами. Используемые нами образцы были легированы кремнием, который может образовывать комплексы $V_{Ga}Si_{Ga}$, с энергией перехода $(-/-2-)$, составляющей величину порядка 0.9 эВ [27]. Для того чтобы утверждать, какой из этих дефектов приводит к появлению желтой люминесценции в нашем случае, необходимы более подробные исследования.

Облучение ионами, как и следовало ожидать, приводит к уменьшению интенсивности свечения обеих полос (см. рис. 2). Однако скорость подавления люминесценции может изменяться в зависимости от того, используются ионы P или PF₄. Из рис. 3 видно, что ионно-стимулированное подавление желтой люминесценции происходит одинаково для обоих ионов. Ее интенсивность падает с ростом эквивалентной дозы по степенному закону $I_{YL} \propto \Phi_{дра}^k$, где $k \approx 0.72$. Фиолетовая люминесценция при малых дозах эффективнее подавля-

ется молекулярными ионами, а затем снижение ее интенсивности также перестает зависеть от используемого иона. Положение максимумов обеих полос остается постоянным во всех случаях.

Помимо спектров нами исследовалась зависимость затухания интегральной интенсивности фиолетовой люминесценции (в пределах от 360 до 400 нм) от времени при импульсной накачке. Из рис. 4 видно, что в исходном образце постоянная затухания изменяется в ходе процесса и свечение спадает по биэкспоненциальному закону. Такое поведение авторы работы [15] приписывают люминесценции, управляемой безызлучательной рекомбинацией на насыщающихся центрах. Кроме того, рис. 4 демонстрирует, что облучение молекулярными ионами не только эффективнее подавляет интенсивность фотоотклика, но и приводит к более быстрому затуханию свечения. Действительно, облучение атомарными ионами снижает время релаксации до ~ 40 пс, а та же эквивалентная доза молекулярных ионов приводит к временам ~ 20 пс. Напомним, что единственная разница между этими случаями состояла в том, что каскады смещений атомов мишени, создаваемые компонентами молекулы, перекрывались в приповерхностной области, что приводило как к локальному повышению их плотности, так и к возникновению разных типов нарушений структуры материала.

4. Заключение

Комплекс проведенных экспериментальных исследований выявил следующие основные закономерности. Образование стабильных нарушений структуры при облучении GaN малыми кластерами PF₄ идет более эффективно, по сравнению с облучением атомарными ионами P. Интенсивность желтой полосы люминесценции затухает с ростом дозы ионов по закону $I_{YL} \propto \Phi_{дра}^{0.72}$ вне зависимости от типа иона. В то же время интенсивность линии в районе 360 нм в спектре фотолюминесценции заметно сильнее подавляется облучением молекулярными ионами при одной и той же эквивалентной дозе. Это может быть связано как с увеличением концентрации центров рекомбинации при бомбардировке молекулярными ионами, так и с изменением их типа. Само затухание люминесценции управляется, по-видимому, насыщаемыми центрами, поскольку время ее релаксации изменяется в процессе излучательной рекомбинации.

Авторы благодарят В.В. Лундина из ФТИ им. А.Ф. Иоффе за любезно предоставленные образцы нитрида галлия.

Работа частично поддержана грантами РФФИ 10-08-91751 и 13-08-00666. В.Г.М. и А.О.О. благодарят Министерство образования и науки РФ (проект 14.B25.31.0002) за частичную финансовую поддержку работы.

Список литературы

- [1] S.J. Pearton, J.C. Zolper, R.J. Shul, F. Ren. *J. Appl. Phys.*, **86**, 1 (1999).
- [2] S.O. Kucheyev, J.S. Williams, S.J. Pearton. *Mater. Sci. Eng.*, **R 33**, 51 (2001).
- [3] И.А. Аброян, А.Н. Андронов, А.И. Титов. *Физические основы электронной и ионной технологии* (М., Высш. шк., 1984).
- [4] S.O. Kucheyev, J.S. Williams, C. Jagadish, J. Zou, G. Li, A.I. Titov. *Phys. Rev. B*, **64**, 035 202 (2001).
- [5] S.O. Kucheyev, J.S. Williams, J. Zou, G. Li, C. Jagadish, A.I. Titov. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, **190**, 782 (2002).
- [6] W. Jiang, Y. Zhang, W.J. Weber, J. Lian, R.C. Ewing. *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 021 903 (2006).
- [7] S.O. Kucheyev, J.S. Williams, C. Jagadish, V.S.J. Craig, G. Li. *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 1455 (2000).
- [8] E. Wendler, A. Kamarou, E. Alves, K. Gaertner, W. Wesch. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **206**, 1028 (2003).
- [9] S.O. Kucheyev, A.Yu. Azarov, A.I. Titov, P.A. Karaseov, T.M. Kuchumova. *J. Phys D: Appl. Phys.*, **42**, 085 309 (2009).
- [10] A.I. Titov, P.A. Karaseov, A.Yu. Kataev, A.Yu. Azarov, S.O. Kucheyev. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, **277**, 80, (2012).
- [11] S.O. Kucheyev, J.S. Williams, J. Zou, C. Jagadish, G. Li. *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 3577 (2000).
- [12] S.O. Kucheyev, J.S. Williams, J. Zou, C. Jagadish, G. Li. *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 1373 (2001).
- [13] Y. Gao, C. Lan, J. Xue, S. Yan, Y. Wang, F. Xu, B. Shen, Y. Zhang. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, **268**, 3207 (2010).
- [14] A.I. Titov, P.A. Karaseov, V.S. Belyakov, K.V. Karabeshkin, A.V. Arkhipov, S.O. Kucheyev, A.Yu. Azarov. *Vacuum*, **86**, 1638 (2012).
- [15] M. Reshchikov, H. Morkoc. *J. Appl. Phys.*, **97**, 061 301, (2005).
- [16] A. Pinos, S. Marcinkevičius, M. Usman, A. Hallen. *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 112 108 (2009).
- [17] D.A. Thompson. *Rad. Eff.*, **56**, 105, (1981).
- [18] J.A. Davies. In: J.S. Williams, J.M. Poate (eds). *Ion Implantation and Beam Processing* (Academic Press, Sydney, 1984).
- [19] S.O. Kucheyev, J.S. Williams, A.I. Titov, G. Li, C. Jagadish. *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 2694 (2001).
- [20] К.В. Карабешкин, П.А. Карасев, А.И. Титов. *ФТП*, **47**, 206 (2013).
- [21] В.В. Лундин, А.В. Сахаров, А.Ф. Цацульников, Е.Е. Заварин, А.И. Бесюлькин, А.В. Фомин, Д.С. Сизов. *ФТП*, **38**, 705 (2004).
- [22] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark. *The Stopping and Range of Ions in Solids* (Oxford, Pergamon, 1985) vol. 1, p. 109, www.srim.org
- [23] K. Schmid. *Rad. Eff.*, **17**, 201 (1973).
- [24] M.W. Ullah, A. Kuronen, K. Nordlund, F. Djurabekova, P. Karaseov, A.I. Titov. *J. Appl. Phys.*, **112**, 043 517 (2012).
- [25] M.W. Ullah, A. Kuronen, K. Nordlund, F. Djurabekova, P.A. Karaseov, K.V. Karabeshkin, A.I. Titov, отослано в печать (2013).
- [26] F.J. Xu, B. Shen, L. Lu, Z.L. Miao, J. Song, Z.J. Yang, G.Y. Zhang, X.P. Hao, B.Y. Wang, X.Q. Shen, H. Okumura. *J. Appl. Phys.*, **107**, 023 528 (2010).
- [27] J. Neugebauer, C.G. Van de Walle. *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 503 (1996).

Редактор Т.А. Полянская

Nonlinear optical effect in GaN under small cluster ion irradiation

P.A. Karaseov*, K.V. Karabeshkin*, A.I. Titov*, V.B. Shilov⁺, G.M. Ermolaeva⁺, V.G. Maslov*, A.O. Orlova*

* St. Petersburg State Polytechnical University, 195251 St. Petersburg, Russia
⁺ Vavilov State Optical Institute, 199053 St. Petersburg, Russia
 • St. Petersburg State University of Information Technologies, Mechanics and Optics, 197101 St. Petersburg, Russia

Abstract Influence of irradiation by atomic P and molecular PF₄ ions having energy 0.6 keV/amu on crystalline structure and optical properties of epitaxial GaN films have been studied. It is established that small cluster ion irradiation causes I more rapid defect accumulation; II stronger suppression of violet band luminescence and III faster reduction of violet band decay time comparing to irradiation with atomic ions.