

# Влияние дополнительной примеси Zn на вид спектров фотолюминесценции вюрцитных кристаллов GaN, легированных редкоземельным ионом Eu

© М.М. Мездрогина, В.В. Криволапчук

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

E-mail: margaret.m@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 24 июня 2005 г.

В окончательной редакции 28 октября 2005 г.)

Введение дополнительной примеси Zn (ко-допанта) существенно увеличивает интенсивность излучения в коротковолновой области спектра в кристаллах GaN, легированных Eu. Существенное увеличение интенсивности излучения ( $\lambda = 400\text{--}450\text{ nm}$ ) в кристаллах, имеющих *p*-тип проводимости, связано с излучением внутрицентровых *f*–*f*-переходов, характерных для иона  $\text{Eu}^{3+}$ . Для кристаллов *n*-GaN с большой степенью компенсации мелкими примесями дополнительное легирование Zn приводит лишь к увеличению интенсивности донорно-акцепторной полосы (полосы DAR).

Работа выполнена при поддержке программы Президиума РАН „Низкоразмерные квантовые структуры“.

PACS: 78.55.-m, 78.55.Cr, 71.35.-y

## 1. Введение

Изучение кристаллов GaN, легированных редкоземельными ионами (РЗИ), привлекает внимание широкого круга исследователей вследствие возможности создания светоизлучающих приборов для различных областей спектра: коротковолновой при легировании тулием (470 nm), видимой длинноволновой при легировании эрбием (525 nm), европием (536, 622 nm) и самарием (781 nm), а также инфракрасной при легировании Ег (1540 nm) [1–3]. GaN(Eu) в настоящее время рассматривается как один из наиболее перспективных материалов для создания светодиодов в длинноволновой (видимой) области спектра (622 nm) [3].

Наличие широкозонной полупроводниковой матрицы GaN позволяет использовать *p*–*i*–*n*-структуры на основе данных материалов при комнатной температуре или выше, поскольку температурное гашение фотолюминесценции тем меньше, чем больше ширина запрещенной зоны полупроводника [1].

Несмотря на обширные исследования в данной области, вплоть до настоящего времени не было известно ни о процессах формирования оптически активных центров РЗИ, ни о величине оптимальной концентрации РЗИ, при которой наблюдается максимальная интенсивность *f*–*f*-переходов, ни о роли различных дополнительно введенных компонентов (ко-допантов), ни о том, каков механизм возбуждения РЗИ. Имеется ряд работ, в которых исследуется влияние длины волны и интенсивности возбуждения, дополнительного введения акцептора (Mg) на длину волны и интенсивность внутрицентрового *f*–*f*-перехода Eu [4] в GaN(Eu). Показано, что интенсивность внутрицентровых переходов РЗИ определяется не только оптимальной концентрацией оптически активных центров, транспортом

неравновесных носителей заряда от полупроводниковой матрицы к редкоземельному иону, интенсивностью и длиной волны возбуждения, но и введением дополнительных примесей, способствующих образованию комплексов РЗИ-примеси с большим сечением захвата носителей. Кроме того, легирование РЗИ приводит к изменению собственного излучения кристаллов. В работе [1] на основании исследования изменения спектров фотолюминесценции объемных кристаллов GaN при легировании Eu обнаружен эффект геттерирования дефектов (по всей вероятности, за счет уменьшения количества оборванных связей и трансформации глубоких состояний в мелкие, а также мелких состояний в глубокие) в исходной матрице *n*-GaN в результате возникновения акцепторных состояний. Было обнаружено, что различные зарядовые состояния введенного  $\text{Eu-Eu}^{2+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  (или только  $\text{Eu}^{3+}$ ) — реализуются в зависимости от концентрации дефектов в исходной матрице. При наименьшей концентрации мелких уровней и наибольшей концентрации глубоких уровней реализуется одно зарядовое состояние примесного иона —  $\text{Eu}^{3+}$ , а при обратном соотношении концентраций мелких и глубоких уровней реализуются два зарядовых состояния иона —  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{2+}$ . Поэтому тип акцептора (мелкий или глубокий), вероятно, определяется величиной зарядового состояния РЗИ. В работе [5] рассматривалось влияние зарядового состояния примесного РЗИ — Eu, Ег (как состояния, характерного для примесей замещения) — на изменение положения в решетке (при различных методах введения в исходную полупроводниковую матрицу, при различных концентрациях и типах дефектов) относительно нормального положения иона Ga. Два различных зарядовых состояния Eu обуславливают два различных значения длин связей Eu–N.

Эффективным экспериментальным методом, позволяющим получать разнообразную информацию о кинетике неравновесных носителей заряда в кристаллах, является изучение спектров фотолюминесценции кристаллов вблизи края собственного поглощения (близкокраевой фотолюминесценции — БКФЛ). К спектру БКФЛ следует отнести линии излучения экситонов, связанных на мелких донорах ( $D^0, x$ ) и акцепторах ( $A^0, x$ ), а также излучение, отвечающее донорно-акцепторной рекомбинации (на мелких примесях) (DAR). Характеристики спектра (наличие тех или иных линий, их форма, интенсивность, полуширина, время затухания) люминесценции достаточно полно отражают динамику неравновесных носителей заряда в кристаллах. Поэтому для описания процессов с участием разнообразных примесных центров (дефектов) используются спектры фотолюминесценции и их эволюция при различных внешних воздействиях (в том числе при легировании различными элементами) и тем самым оценивается корреляция взаимного влияния различных подсистем примесей.

При анализе спектров фотолюминесценции основное внимание уделяется интенсивности линий БКФЛ и их ширине на полувысоте (FWHM). Существенное различие FWHM линии БКФЛ в образцах определяется различными типами дефектов и их концентрациями. Интенсивность излучения БКФЛ и значение FWHM зависит от концентрации излучательных и безызлучательных состояний и транспорта носителей к ним. Параметры транспорта носителей определяются в свою очередь хвостами плотности состояний в запрещенной зоне и положением уровня протекания [2]. Отсюда следует, что при одинаковых условиях эксперимента образцы с разной интенсивностью БКФЛ различаются прежде всего концентрацией дефектов. Эти дефекты порождают как глубокие уровни (существенно уменьшающие время жизни свободных носителей), так и флуктуации плотности зонных состояний. Кроме того, в кристаллах GaN  $n$ -типа при  $T = 77$  К величина FWHM линии БКФЛ зависит от концентрации носителей определенным образом [2] и для исследуемых образцов ( $N_d - N_a > 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) должна быть не менее 30 meV.

Целью настоящей работы является выяснение влияния дополнительного введения примеси Zn на изменение вида спектров БКФЛ кристаллов GaN, легированных многозарядной примесью Eu.

## 2. Эксперимент

Для решения поставленной задачи использовались кристаллы GaN как с  $n$ -, так и с  $p$ -типом проводимости, полученные методом разложения металлоорганических смесей (МОС-гидридной эпитаксии, МОСVD). Как и в работах [1,2], РЗИ были введены с помощью метода диффузии: термически наносилась пленка Eu. В случае дополнительного легирования пленка Zn наносилась на поверхность кристалла методом высокочастотного распыления Zn-мишени после нанесения пленки Eu,

затем проводился отжиг в атмосфере аммиака при температуре 1000–1050°C в течение 1–1.5 h.

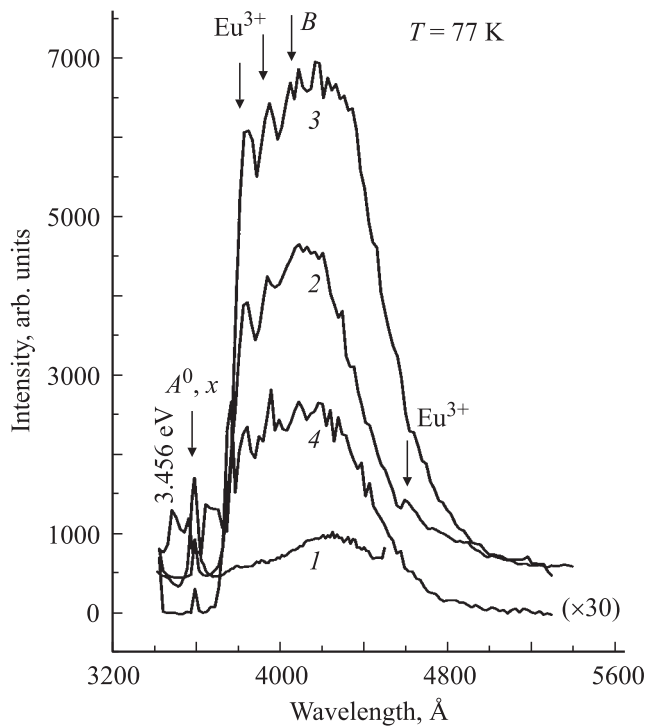
В настоящей работе концентрация и тип дефектов в исходных и легированных Eu, Zn, Eu + Zn кристаллах GaN оценивались с помощью оптических измерений. В спектрах фотолюминесценции анализировались интенсивности и положения линий излучения, характерных для оптических переходов валентная зона–экситон на мелком донорном ( $D^0, x$ ) или акцепторном ( $A_0, x$ ) уровне.

Оптические измерения проводились на дифракционном спектрометре СДЛ-2 с обратной линейной дисперсией 1.3 nm/mm в области краевой люминесценции GaN. В качестве источника излучения, возбуждающего фотолюминесценцию в стационарном режиме, использовался He–Cd-лазер (длина волны 3250 Å), для регистрации времязрешенных спектров использовался импульсный азотный лазер ЛГИ-21 (длина волны 3371 Å, длительность импульса на полуширине 10 ns). С целью детектирования уровней, расположенных ниже дна зоны проводимости, осуществлялась регистрация спектров (импульсное возбуждение азотным лазером) при одновременной дополнительной подсветке непрерывным излучением аргонового лазера ( $\lambda = 4880, 5145$  Å). Для корректного сравнения спектров излучения разных кристаллов GaN контролируемые параметры (угол падения луча, интенсивность возбуждающего света, температура) были постоянными.

## 3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Для выяснения влияния дополнительно введенной примеси Zn на фотолюминесценцию кристаллов GaN, легированных Eu, исследовались спектры вблизи края собственного поглощения. Поскольку результат легирования зависит от характеристик исходных кристаллов, использовались кристаллы GaN как с  $p$ -, так и с  $n$ -типом проводимости (различались по величине  $N_d - N_a$ , т.е. имели разную степень компенсации по мелким состояниям). При этом в кристаллах с  $n$ -типом проводимости концентрация носителей заметно различалась; следовательно, различалось и положение квазиуровня Ферми.

На рис. 1 представлены спектры кристаллов GaN  $p$ -типа проводимости (легированных мелкой акцепторной примесью — Mg). Концентрация носителей заряда после легирования измерялась по методике Ван-дер-Пау и была равной  $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . В спектре фотолюминесценции данных кристаллов (кривая 1 на рис. 1) имеется линия излучения с длиной волны  $\lambda = 3587.84$  Å ( $E = 3.456$  eV), которая соответствует положению экситона, связанного на нейтральном акцепторе ( $A^0, x$ ), с величиной FWHM, равной 47 meV. Имеется также полоса излучения с максимумом при  $\lambda = 4245.35$  Å ( $E = 2.916$  eV). Данная полоса излучения соответствует рекомбинации носителей, локализованных на состояниях, отвечающих оборванным Ga-связям [2]. После леги-



**Рис. 1.** Спектры фотолюминесценции кристаллов GaN (*p*-тип проводимости, возбуждение импульсным N<sub>2</sub>-лазером). 1 — исходный кристалл (GaN(Mg)), 2 — легированный европием (GaN(Mg + Eu)), 3 — легированный дополнительной примесью цинка (GaN(Mg + Eu + Zn)), 4 — времязадержанный спектр ( $\Delta t = 20 \mu s$ ) фотолюминесценции легированного кристалла GaN(Mg + Eu + Zn).

рования кристалла GaN(Mg) европием (GaN(Mg + Eu)) (кривая 2 на рис. 1) появляется интенсивная синяя полоса излучения (*B*) с положением максимума на длине волны  $\lambda = 4245 \text{ \AA}$  ( $E = 2.915 \text{ eV}$ ) и выраженными особенностями (максимумами) при  $\lambda = 3830, 4000, 4601 \text{ \AA}$ . При этом наблюдается заметное уменьшение интенсивности излучения линии с  $E = 3.456 \text{ eV}$ , т.е. линии экситона, связанного на нейтральном акцепторе ( $A^0, x$ ), и уменьшение величины FWHM линии  $A^0, x$  до  $16 \text{ meV}$ . Значительное уменьшение величины интенсивности и FWHM связано с тем, что ион  $\text{Eu}^{3+}$  выступает в роли уровня захвата, из-за чего ухудшается транспорт носителей к излучающим состояниям мелкого акцептора, определяющим интенсивность и FWHM линии  $A^0, x$ . Таким образом, легирование кристаллов GaN(Mg) европием (GaN(Mg + Eu)) (кривая 2 на рис. 1) приводит к существенному уменьшению интенсивности излучения в области излучения экситона, связанного на нейтральном акцепторе ( $A^0, x$ ), и уменьшению величины FWHM. Одновременно происходит увеличение (в 5 раз) интегральной интенсивности (в спектральной области  $\lambda = 3800\text{--}4500 \text{ \AA}$ ) полосы излучения *B* с максимумом на длине волны  $\lambda = 4245 \text{ \AA}$ , которая соответствует оборванным Ga-связям. Необходимо отметить, что эта область длин волн соответствует излучению, отвечающему

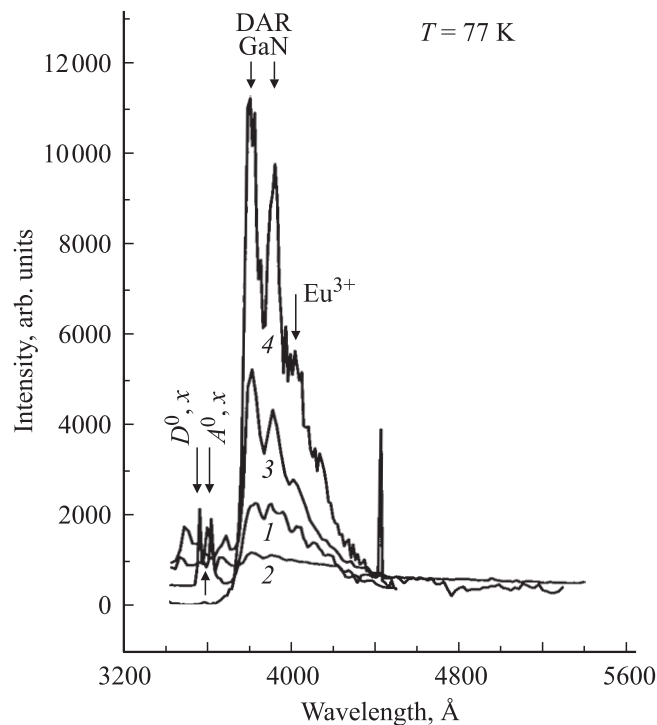
донорно-акцепторной рекомбинации (DAR) кристаллов GaN. Кроме того, на фоне полосы *B* появляются максимумы ( $\lambda = 4000, 4601 \text{ \AA}$ ).

Такие изменения в спектре излучения обусловлены следующими обстоятельствами. Ранее в работе [6] на примере Er в GaN было показано, что РЗИ являются примесями замещения и, следовательно, могут быть в данной полупроводниковой матрице донором или акцептором. Как было показано на примере GaN(Er), это является следствием изменения типа связей: от ионно-ковалентной связи Ga–N к ионной связи Er–N (в данном случае Eu–N). Поэтому можно полагать, что европий замещает галлий и „залечивает“ оборванные связи. В результате происходит перераспределение каналов захвата неравновесных носителей в пользу мелких примесей с формированием полосы DAR. Таким образом, из вида спектра следует, что полоса *B* является сложной композицией, вклад в формирование которой вносят неоднородно уширенные линии внутрицентрального излучения Eu и обусловленная также Eu донорно-акцепторная рекомбинация.

Введение дополнительной примеси Zn в кристаллы GaN(Mg + Eu) приводит к существенному увеличению интегральной интенсивности (в 11 раз по сравнению с исходным спектром) основной полосы излучения *B* (кривая 3 на рис. 1). Кроме того, в данном случае в области спектра  $3800\text{--}4500 \text{ \AA}$  сохранились линии излучения с максимумами при  $\lambda = 3830, 4000 \text{ \AA}$  и появились пики с  $\lambda = 4030, 4070 \text{ \AA}$ . Все эти пики соответствуют оптическим внутрицентровым  $f\text{--}f$ -переходам  $\text{Eu}^{3+}$  (центров  $C_{2v}$  во флюорите [7]). Интенсивность их излучения также увеличилась по сравнению со случаем легирования только Eu (GaN(Mg + Eu)). Можно предположить, что подобное изменение вида спектра фотолюминесценции связано с образованием комплексов примеси Eu с Zn с большим сечением захвата носителей. Это приводит к существенным структурным преобразованиям и, по всей вероятности, возникновению каких-либо неоднородностей, появление которых способствует уменьшению концентрации центров безызлучательной рекомбинации и увеличению концентрации центров излучательной рекомбинации. Данное обстоятельство указывает также на то, что Zn (являющийся в соединениях  $A^3B^5$  мелким акцептором) не только участвует в формировании полосы DAR, но и способствует передаче возбуждения на ионы  $\text{Eu}^{3+}$  или комплексы, образованные с его участием. Предполагается, что механизм возбуждения РЗИ в матрице GaN обусловлен передачей энергии локализованным состояниям хвоста зоны проводимости, в которых могут иметь место совпадения энергий локализованных состояний и резонансных уровней поглощения РЗИ. Для определения кинетики неравновесных носителей заряда в легированных кристаллах исследовались времяразрешенные спектры фотолюминесценции. В работе [8] было показано, что в задержанных спектрах происходит уменьшение неоднородной ширины линий излучения БКФЛ вследствие ограничений на транспорт носителей. Времяразрешенный спектр

легированного кристалла GaN(Mg + Eu + Zn) (время задержки  $\Delta t = 20 \mu\text{s}$ ; кривая 4 на рис. 1) представляет собой полосу, в которой также имеются пики с  $\lambda = 3780, 3830, 4030, 4075 \text{ \AA}$ . Как видно из рисунка, форма полосы по сравнению с незадержанным спектром практически не изменяется, что указывает на отсутствие каких-либо ограничений на транспорт неравновесных носителей (перенос возбуждения). В связи с этим следует отметить интенсивное послесвечение не только в области пятна возбуждения ( $150 \mu\text{m}$ ), но и по всей площади кристалла, что характерно для структур с квантовыми ямами на основе InGaN/GaN. После выключения лазера интенсивное излучение кристалла наблюдается в течение 10 min.

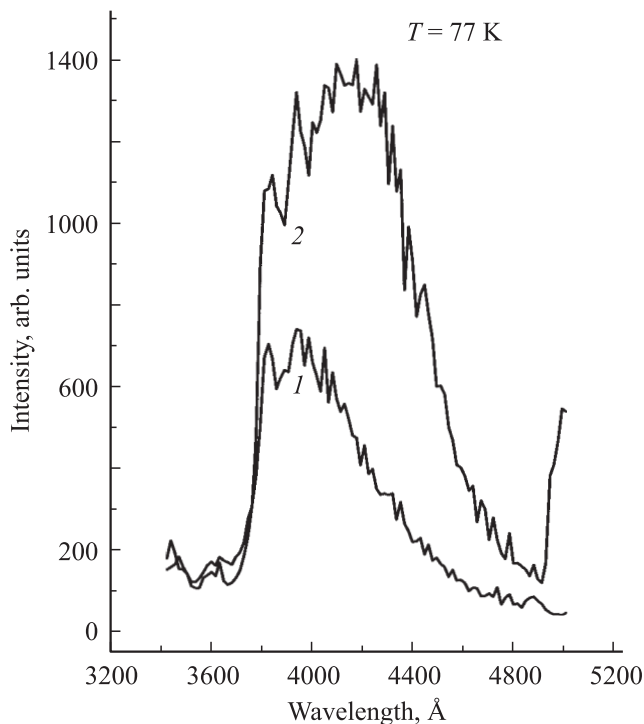
Спектр фотолюминесценции кристалла *n*-типа, также легированного Mg (GaN(Mg)), но с большей степенью компенсации и, следовательно, с большой концентрацией мелких акцепторов, представлен на рис. 2. Вследствие большой степени компенсации в спектре наблюдается две линии излучения — экситона, связанного на нейтральном доноре при  $E = 3.485 \text{ eV}$  ( $D^0, x$ ) и на нейтральном акцепторе при  $E = 3.451 \text{ eV}$  ( $A^0, x$ ) (кривая 1 на рис. 2). Имеется также широкая полоса в области DAR ( $E = 3.25\text{--}3.17 \text{ eV}$ ), интенсивность которой сопоставима с интенсивностью линий излучения экситонов, связанных на нейтральном акцепторе ( $A^0, x$ ) и нейтральном доноре ( $D^0, x$ ).



**Рис. 2.** Спектры фотолюминесценции компенсированных кристаллов GaN(Mg) (возбуждение импульсным  $\text{N}_2$ -лазером). 1 — исходный кристалл GaN(Mg), 2 — легированный европием (GaN(Mg + Eu)), 3 — легированный дополнительной примесью цинка (GaN(Mg + Eu + Zn)), 4 — легированный дополнительной примесью цинка (GaN(Mg + Eu + Zn)) (возбуждение He—Cd-лазером).

После легирования этого кристалла Eu (GaN(Mg + Eu)) величина интенсивности излучения заметно уменьшается (кривая 2 на рис. 2) по сравнению с интенсивностью излучения исходного кристалла, по-видимому вследствие увеличения концентрации центров безызлучательной рекомбинации. После введения в этот кристалл дополнительной примеси Zn (GaN(Mg + Eu + Zn)) наблюдается существенное (по сравнению с начальной интенсивностью почти на порядок) увеличение интенсивности излучения, особенно в спектральной области DAR (кривая 3 на рис. 2), но при этом линии излучения, характерные для внутрицентровых  $f-f$ -переходов  $\text{Eu}^{3+}$ , в данной области спектра не наблюдаются. Вероятно, в этом случае введение Zn приводит, во-первых, к дополнительному увеличению концентрации акцепторов и, во-вторых, к уменьшению роли центров безызлучательной рекомбинации. Последнее подтверждается тем, что при использовании He—Cd-лазера с большей, чем у  $\text{N}_2$ -лазера, средней мощностью центры безызлучательной рекомбинации насыщаются. Вследствие этого большая часть носителей попадает на центры, участвующие в излучательной рекомбинации, и интенсивность излучения полосы DAR возрастает примерно в 3 раза (кривая 4 на рис. 2), появляются два пика при  $\lambda = 4009$  и  $4601 \text{ \AA}$  (с малой величиной интенсивности излучения), характерные для внутрицентровых  $f-f$ -переходов  $\text{Eu}^{3+}$ . В случае легирования примесью Eu компенсированных кристаллов GaN, имеющих в спектрах БКФЛ линии излучения, соответствующие  $A^0, x$  и  $D^0, x$ , наблюдается уменьшение концентрации акцепторов (кривая 2 на рис. 2), т.е. Eu в таких кристаллах играет роль акцепторной примеси. Дополнительное введение примеси Zn (Eu + Zn) не приводит к образованию комплексов с большим сечением захвата носителей: интенсивность  $f-f$ -переходов, характерных для  $\text{Eu}^{3+}$ , мала. Исследовалось также влияние легированных примесью Eu, Zn на вид спектров кристаллов GaN, выращенных тем же методом (MOCVD), но не содержащих Mg и имеющих самую низкую концентрацию носителей ( $n = 7 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ). В спектре фотолюминесценции исходного (нелегированного) кристалла имеется лишь интенсивная полоса излучения в желто-зеленой области ( $2.2\text{--}2.5 \text{ eV}$ ). Излучение в этой области спектра, согласно данным работы [1], связано с наличием мелких донорных и глубоких акцепторных центров. В спектрах БКФЛ кристаллов GaN (имеющих полосу излучения с  $E = 2.0\text{--}2.5 \text{ eV}$  — желто-зеленую полосу излучения) легирование Eu не привело к изменениям, т.е. эффект геттерирования дефектов не наблюдался.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что легирование Eu кристаллов GaN (различающихся по параметру  $N_d - N_a$ ) как с дополнительной примесью Zn, так и без нее приводит к различным проявлениям в спектрах излучения этих кристаллов. Это означает, что Eu и Zn (и содержащие их комплексы) имеют локализованные состояния, расположенные в



**Рис. 3.** Влияние дополнительной подсветки Ar-лазером на вид спектра фотолюминесценции кристалла (GaN(Mg + Eu + Zn)). 1 — без подсветки, 2 — при подсветке Ar-лазером ( $\lambda = 5145 \text{ \AA}$ ).

запрещенной зоне и различающиеся по энергетическому положению. Действительно, дополнительная подсветка Ar-лазером ( $\lambda = 5145 \text{ \AA}$ ) привела (в случае GaN *p*-типа) к существенному увеличению интенсивности излучения полосы *B* (рис. 3), включая максимумы с  $\lambda = 4000, 4600 \text{ \AA}$ . Подсветка нелегированных кристаллов GaN не меняет интенсивности БКФЛ. Предполагается, что при подсветке с  $\lambda = 5145 \text{ \AA}$  дополнительная концентрация носителей, формирующих безызлучательные каналы рекомбинации, меньше, чем при подсветке с большей энергией ( $\lambda = 4889 \text{ \AA}$ ), т.е. энергетическое положение примесных центров (Eu + Zn) в данных кристаллах GaN с *n*-типом проводимости отличается от энергетического положения примесных центров в кристаллах GaN *p*-типом проводимости.

#### 4. Заключение

Легирование кристаллов *p*-GaN (GaN(Mg)) многозарядной глубокой примесью Eu и дополнительно введенной мелкой примесью Zn приводит к резкому увеличению и интенсивности излучения в области спектра  $\lambda = 3800\text{--}4200 \text{ \AA}$  (сопоставимой с величиной интенсивности фотолюминесценции в квантово-размерных структурах с квантовыми ямами на основе InGaN/GaN).

#### Список литературы

- [1] В.В. Криволапчук, Ю.В. Кожанова, В.В. Лундин, М.М. Мездрогина, С.Н. Родин, Ш.А. Юсупова. ФТП **38**, 11, 1308 (2004).
- [2] В.В. Криволапчук, М.М. Мездрогина, А.В. Насонов, С.Н. Родин. ФТГ **45**, 9, 1556 (2003).
- [3] H.Y. Peng, C.W. Lee, H.O. Everitt, A.J. Steckel, J.M. Zavada. Appl. Phys. Lett. **86**, 051 110 (2005).
- [4] S. Kim, S.J. Phee, X. Li, J.J. Colemann, S.G. Bishop. Appl. Phys. Lett. **76**, 2403 (2000).
- [5] C.L. Wu, I.-J. Chou, S. Gwo. Appl. Phys. Lett. **85**, 11, 2071 (2004).
- [6] М.М. Мездрогина, М.П. Аннаорова, Е.И. Теруков, И.Н. Трапезникова, Н. Назаров. ФТП **33**, 10, 1260 (1999).
- [7] М.И. Гайдук, В.Ф. Золин, Л.С. Гайгерова. Спектры люминесценции европия. Наука, М. (1974).
- [8] P. Sutter, M.G. Logally. Phys. Rev. Lett. **84**, 4637 (2000).