

# Параметры вюрцитных кристаллов нитрида галлия, легированных тулием

© В.В. Криволапчук, Ю.В. Кожанова\*, В.В. Лундин, М.М. Мездрогина, С.Н. Родин

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

\* Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,  
195251 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: vlad.krivol@mail.ioffe.ru, margaret.m@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 26 июля 2004 г.)

В окончательной редакции 9 ноября 2004 г.)

Исследовались кристаллы GaN, полученные методами МОС-гидридного и газофазного эпитаксиального роста в открытой хлоридной системе. Тулий вводился с помощью диффузии. Показано, что в полупроводниковой матрице GaN редкоземельный ион Tm играет роль акцептора при наличии в нелегированных кристаллах дефектов, образующих глубокие уровни. Наблюдались внутрицентровые  $f-f$ -переходы, характерные для Tm в коротковолновой и длинноволновой областях спектра. Интенсивность излучения в коротковолновой области спектра больше в кристаллах, полученных методом газофазного эпитаксиального роста в открытой хлоридной системе.

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

## 1. Введение

Широкозонные полупроводники на основе нитридов III группы интенсивно используются в качестве материала для создания светоизлучающих приборов (лазеров, светодиодов) для коротковолновой области спектра. В настоящее время на основе квантово-размерных структур InGaN/GaN изготовлены светодиоды для видимой области спектра [1,2].

Ранее было показано, что при легировании кристаллов GaN редкоземельными металлами (Er, Sm, Eu) наблюдаются внутрицентровые  $f-f$ -переходы, линии излучения которых находятся в видимой —  $0.54-0.56 \mu\text{m}$  (Er, Eu), инфракрасной —  $0.81 \mu\text{m}$  (Sm), далекой инфракрасной —  $1.54 \mu\text{m}$  (Er) — областях спектра [3,4]. Показано также, что редкоземельный ион (РЗИ) в вюрцитных кристаллах GaN может быть как донором, так и акцептором, что определяется суммарной концентрацией дефектов в исходной полупроводниковой матрице. Интенсивность линий излучения, характерных для внутрицентровых  $f-f$ -переходов РЗИ в кристаллах GaN, коррелирует с концентрацией дефектов в исходной полупроводниковой матрице: чем меньше концентрация дефектов, тем больше интенсивность линий внутрицентровых переходов.

Установлено также, что механизмы диффузии и легирования кристаллов РЗИ определяются концентрацией дефектов, положением уровня Ферми в полупроводниковой матрице GaN. В случае положения уровня Ферми при  $T = 77 \text{ K}$  в запрещенной зоне (при малой концентрации дефектов  $< 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) РЗИ, по всей вероятности, встраивается в исходную кристаллическую решетку, вызывая изменение типа связей в ней (от ковалентной, характерной для Ga-N, до ионной — Er-N), поскольку РЗИ является примесью замещения [4]. При увеличении концентрации дефектов в матрице ( $n > 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ,

уровень Ферми при  $T = 77 \text{ K}$  расположен вблизи дна зоны проводимости) РЗИ, по-видимому, встраивается в междоменное пространство мозаичной структуры; в этом случае все изменения параметров кристаллов свидетельствуют об изменениях в данных областях.

Использование легирования РЗИ кристаллов GaN с целью получения структур для изготовления светодиодов можно рассматривать как альтернативную, более экономичную технологию по сравнению с технологией получения гетероструктур InGaN/GaN [5]. Тулий имеет линии излучения (отвечающие внутрицентровым  $f-f$ -переходам), которые расположены в видимой и ближней инфракрасной областях спектра. Tm имеет одно зарядовое состояние ( $3+$ ) (как и  $\text{Er}^{3+}$ ), а два других иона (Eu, Sm) — переменные значения ( $2+$  и  $3+$ ). Дефекты в исходной полупроводниковой матрице образовывали как мелкие (в случае легирования Er), так и глубокие (в случае легирования Sm) уровни в запрещенной зоне GaN. В работе [5] рассматривалось влияние зарядового состояния примесных РЗИ — Eu, Er (как примесей замещения) — на изменение положения в решетке (при различных методах введения в исходную полупроводниковую матрицу, при различных концентрациях и типах дефектов) по отношению к нормальному положению иона Ga.

Цель данной работы является исследование влияния легирования Tm на параметры спектров близкраевой фотолуминесценции (БКФЛ) вюрцитных кристаллов GaN, определение природы примесных центров и обнаружение эффекта геттерирования, а также исследование зависимости интенсивности характерных для Tm внутрицентровых  $f-f$ -переходов ( $477 \text{ nm} — {}^1G_4-{}^3H_6$ ,  $647 \text{ nm} — {}^1G_4-{}^3H_4$ ,  $801 \text{ nm} — {}^3F_4-{}^3H_6$ ) при наличии дефектов, образующих глубокие уровни в исходной полупроводниковой матрице.

## 2. Эксперимент

Как и в работах [3,4], для реализации возможности более широкого варьирования концентрации дефектов в исходной полупроводниковой матрице использовались кристаллы, полученные двумя различными методами: методом разложения металлоорганических смесей (МОС-гидридная технология эпитаксиального роста, МОСVD — тип I) и хлорид-гидридного эпитаксиального роста в открытой системе (HVPE — тип II). В отличие от работы [4], в которой исследовалось влияние легирования Eg на спектры БКФЛ кристаллов GaN с дефектами, образующими мелкие уровни в запрещенной зоне, в настоящей работе были выбраны кристаллы GaN разных типов, дефекты в которых образовывали глубокие уровни.

Как и в [3,4], РЗИ вводились с помощью диффузии: пленка редкоземельного металла на поверхность кристалла наносилась термически, после чего проводился отжиг в атмосфере аммиака в течение 1–1.5 h при температуре, равной 1000–1050°С.

Основными источниками информации о концентрации дефектов в исходных кристаллах, так же как и в [3,4], являются спектры фотолюминесценции (ФЛ) и данные по полуширине кривой дифракционного отражения (при использовании рентгеноструктурного анализа).

При анализе спектров ФЛ основное влияние уделяется интенсивности линии БКФЛ и ее ширине на полувысоте (FWHM). Неоднородное уширение данной линии возникает вследствие того, что длины волн излучения, отвечающие излучательной рекомбинации носителей, локализованных на разных мелких центрах, несколько различны. Причиной этого различия является дисперсия энергии термоактивации мелких доноров  $E_{LT}$ . В свою очередь причина дисперсии  $E_{LT}$  заключается в различных значениях локального потенциала  $V_{loc}$  в местах расположения мелких примесей. Это означает, что разнообразные дефекты, расположенные близко к мелким примесям, изменяют величину внутрикристаллического поля и тем самым оказывают влияние на длину волны излучения. Поэтому существенное различие FWHM линии БКФЛ в исходных образцах определяется разной концентрацией разнообразных дефектов в этих образцах. Интенсивность излучения линии БКФЛ и FWHM зависят от концентрации излучательных и безызлучательных состояний и транспорта носителей к ним. Параметры транспорта носителей определяются хвостами плотности состояний в запрещенной зоне и положением уровня протекания [3]. Отсюда следует, что при одинаковых условиях эксперимента образцы с разной интенсивностью ФЛ различаются прежде всего концентрацией дефектов. Эти дефекты порождают как глубокие уровни (существенно уменьшающие время жизни свободных носителей), так и флуктуации плотности зонных состояний. Как было показано в работе [4], в кристаллах GaN *n*-типа при  $T = 77$  К величина FWHM линии БКФЛ зависит от концентрации носителей и для

исследуемых образцов ( $N_d - N_a > 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) должна быть не менее 30 meV.

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 ФЛ, использовался импульсный азотный лазер (ЛГИ-21) с длиной волны 3371 Å и длительностью импульса (на полуширине)  $\tau \approx 10$  ns. Для корректного сравнения спектров излучения разных кристаллов GaN контролируемые параметры — угол падения луча, интенсивность возбуждающего света, температура — были постоянными.

## 3. Результаты и обсуждение

Спектры ФЛ нелегированных и легированных Tm кристаллов GaN (тип I) приведены на рис. 1.

В нелегированном кристалле GaN наблюдается линия излучения ( $E_{\text{max}} = 3.48 \text{ eV}$  при  $T = 77 \text{ K}$ ). Эта линия отличается (сдвинута в коротковолновую область спектра на 17 meV) от линии экситона на нейтральном доноре  $D^0_x$  ( $E_{\text{max}} = 3.463 \text{ eV}$ ,  $T = 77 \text{ K}$ ), которая обычно наблюдается в кристаллах GaN, выращенных методом МОСVD [3,4]. Можно предположить, что эта линия излучения соответствует излучению свободного экситона ( $FE$ ) ( $A - E = 3.4789 \text{ eV}$  — или  $B - E = 3.48 \text{ eV}$ ) [6] кристаллов GaN с *N*-поляризованностью. Подобное смещение

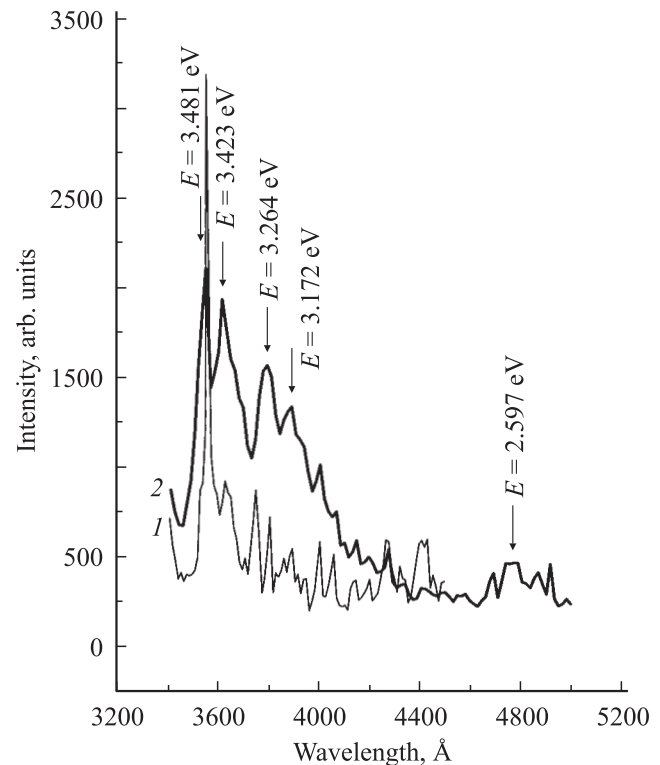
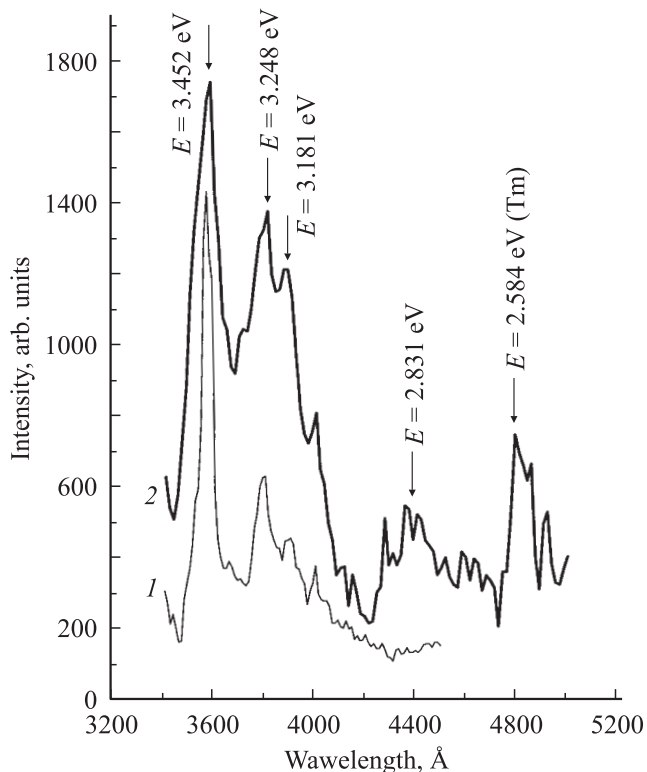


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции нелегированных (1) и легированных Tm (2) кристаллов GaN, полученных методом МОСVD (тип I),  $T = 77$  К.



**Рис. 2.** Спектры фотолюминесценции нелегированных (1) и легированных Tm (2) кристаллов GaN, полученных методом HVPE (тип II),  $T = 77$  K.

данной линии излучения может быть вызвано также и наличием напряжений в исследуемом кристалле. Величина ширины этой линии излучения на полувысоте равна 29 meV, но интенсивность линии излучения невелика.

Существенные изменения спектра БКФЛ наблюдаются после легирования кристалла Tm. Положение линии максимума излучения не меняется и по-прежнему не соответствует излучению экситона, связанного на нейтральном доноре —  $D^0x$  (358 nm — 3.48 eV вместо 3.463 eV). Кроме того, появляются дополнительные линии излучения: 3.423 eV (362 nm) и полоса, соответствующая донорно-акцепторной рекомбинации (ДАР), — 3.264 и 3.17 eV (380 и 390 nm). Имеются линии излучения, характерные для излучения внутрицентрового  $f-f$ -перехода Tm, в видимой области спектра — 477 nm (2.597 eV) — и в ближней инфракрасной области — 798.6, 808, 813 и 820 nm. В работах [3,4] при легировании РЗИ кристаллов GaN, полученных методом MOCVD (GaN (Eu,Sm,Er)), показано, что в результате легирования не наблюдается изменений в форме спектров БКФЛ; изменения регистрируются лишь в кристаллах, полученных методом HVPE, легированных теми же примесями. В данной работе величина FWHM в кристаллах GaN (тип I) меньше, чем в [3,4], однако в случае легирования Tm (GaN (Tm)) имеют место изменения спектров БКФЛ. По всей вероятности, изменения БКФЛ при легировании Tm в кристаллах

типа I с линией (имеющей величину FWHM, равную 29 meV, но малую величину интенсивности) вблизи линии излучения свободного экситона FE обусловлены трансформированием глубоких состояний, присутствующих в исходной полупроводниковой матрице, в мелкие в результате легирования. При этом, так же как и в предыдущих работах, одновременно наблюдается и эффект геттерирования (увеличение интенсивности БКФЛ, появление полосы ДАР). Таким образом, вне зависимости от величин зарядового состояния и ионного радиуса легирующей примеси влияние редкоземельных металлов на изменение вида спектров БКФЛ полупроводниковой матрицы GaN одинаково.

На рис. 2 представлены спектры ФЛ нелегированных и легированных Tm кристаллов GaN типа II.

Обращает на себя внимание тот факт, что в нелегированных кристаллах с  $n$ -типом проводимости (с большой концентрацией мелких доноров) основной линией излучения является линия, характерная для излучения экситона, связанного на нейтральном акцепторе —  $A^0x$  (361 nm, 3.454 eV) и интенсивность полосы излучения, характерной для ДАР (3.25 и 3.17 eV) незначительна (кривая 1 на рис. 2). Приведенная совокупность экспериментальных данных позволяет предположить, что в данном случае имеет место смещение в длинноволновую область спектра линии экситона, связанного на нейтральном доноре ( $D^0x$ ), вследствие наличия напряжений растяжения.

Легирование Tm (кривая 2) кристаллов GaN типа II приводит к изменению вида спектров БКФЛ. Положение линии излучения (по сравнению с положением линии для нелегированного кристалла) не изменяется, однако при этом происходит уширение данной линии и увеличение интенсивности полосы излучения ДАР, появляются линии излучения, характерные для внутрицентрового  $f-f$ -перехода Tm, в коротковолновой (477 nm, 2.597 eV) и длинноволновой (790, 808, 820 nm) областях спектра. Увеличение интенсивности полосы излучения ДАР при легировании GaN(Tm) может свидетельствовать о том, что легирующий компонент является мелким акцептором. Это характерно для кристаллов с дефектами, образующими глубокие уровни в запрещенной зоне исходной полупроводниковой матрицы, как в случае легирования Sm [4].

Кроме того следует отметить большую интенсивность линии излучения, характерной для внутрицентрового  $f-f$ -перехода Tm в кристаллах GaN типа II, по сравнению с интенсивностью той же линии в кристаллах GaN типа I. По всей вероятности, концентрация оптически активных центров  $Tm^{3+}$  в кристаллах GaN типа II больше, чем в кристаллах типа I, вследствие различия в локальном окружении данных центров [7], что и приводит к увеличению интенсивности излучения линий, соответствующих внутрицентровым  $f-f$ -переходам Tm.

Вид времяразрешенных спектров при варьировании времени задержки для нелегированных кристаллов типа II при наличии дефектов, образующих глубокие

уровни, был таким же, как в работе [4], т. е. при наличии дефектов, образующих мелкие уровни в запрещенной зоне полупроводниковой матрицы. Для кристаллов типа I вид времяразрешенных спектров при варьировании времени задержки не отличался от вида времяразрешенных спектров, характерных для кристаллов, имеющих в основном мелкие уровни в запрещенной зоне [8].

#### 4. Заключение

Показано, что при наличии в исходной полупроводниковой матрице GaN дефектов, образующих глубокие уровни (вне зависимости от концентрации), редкоземельный ион Tm играет роль акцептора. Наблюдались внутрицентровые  $f-f$ -переходы, характерные для Tm в коротковолновой и длинноволновой областях спектра, причем интенсивность излучения в коротковолновой области спектра больше в кристаллах типа II, а интенсивность излучения в длинноволновой области спектра одинакова для кристаллов типов I и II.

#### Список литературы

- [1] X.A. Cao, S.F. Leboeuf, L.B. Rowland. *Appl. Phys. Lett.* **82**, 21, 3614 (2003).
- [2] S. Martini, A.A. Quivy, M.J. da Silve, E. Abramoff. *J. Appl. Phys.* **99**, 11, 7050 (2003).
- [3] В.В. Криволапчук, М.М. Мездрогина, А.В. Насонов, С.Н. Родин. *ФТТ* **45**, 1556 (2003).
- [4] В.В. Криволапчук, В.В. Лундин, М.М. Мездрогина, А.В. Насонов, С.Н. Родин, Н.М. Шмидт. *ФТТ* **46**, 5, 814 (2004).
- [5] M. Pan, A.J. Steckl. *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1, 9 (2003).
- [6] V. Kirlyuk, A.R. Zanner, P.C. Christianen, J.R. Wayher, P.R. Hageman, P.K. Lansen. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 17, 2355 (2004).
- [7] А.Н. Георгибиани, А.Н. Грузинцев, М.О. Воробьев, У. Кайзер, В. Рихтер, И.И. Ходес. *ФТП* **35**, 725 (2001).
- [8] В.В. Криволапчук, М.М. Мездрогина. *ФТТ* **46**, 12, 2129 (2004).