

# Пространственное распределение дефектов и кинетика неравновесных носителей заряда в вюрцитных кристаллах GaN, легированных Sm, Eu, Er, Tm и дополнительно введенной примесью Zn

© М.М. Мездрогина<sup>¶</sup>, В.В. Криволапчук, Ю.В. Кожанова\*

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

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

(Получена 31 мая 2007 г. Принята к печати 13 июня 2007 г.)

На основании анализа время-разрешенных и стационарных спектров фотолюминесценции установлено, что пространственное распределение примеси редкоземельных ионов в вюрцитных кристаллах GaN, легированных Sm, Eu, Er, Tm, определяется как типом и концентрацией дефектов в исходной полупроводниковой матрице, так и типом (сегрегационной особенностью) примеси. Легирование многозарядной примесью редкоземельных ионов и дополнительно введенной примесью Zn приводит к сенсбилизации излучения. Для рассмотрения эффекта сенсбилизации излучения в случае кристаллов GaN с *n*- и *p*-типами проводимости использована модель изоэлектронных ловушек.

PACS: 71.55.Eq, 78.47.+p, 78.55.Cr

## 1. Введение

Обширные исследования влияния редкоземельных ионов (РЗИ) на интенсивность и длину волны излучения III-нитридов позволили сделать заключение о возможности использования данных материалов в различных областях: в оптоэлектронике — при создании дисплеев, в микроэлектронике — при создании светоизлучающих приборов, как монохроматических в широком спектральном диапазоне — от коротковолновой (при легировании Tm) вплоть до ближней инфракрасной (при легировании Eu, Sm, Er) области спектра, так и светодиодов белого цвета.

Вместе с тем имеются нерешенные проблемы, связанные с реализацией интенсивного излучения из широкозонной полупроводниковой матрицы GaN благодаря внутрицентровым *f*–*f*-переходам в РЗИ, поскольку приходится удовлетворять ряд противоречивых требований. Необходимо обеспечить, во-первых, максимальную концентрацию оптически активных ионов, но без появления второй фазы и без концентрационного тушения излучения; во-вторых оптимальное окружение редкоземельного (РЗ) иона с точки зрения передачи энергии от полупроводниковой матрицы к иону; в-третьих, обеспечить заселенность *f*–*f*-уровней. Решение данных проблем предлагается в ряде работ [1–5]: использование кристаллов III-нитридов с минимально возможной концентрацией дефектов; различные методы введения РЗИ в полупроводниковую матрицу; использование дополнительных примесей Zn, Mg; введение РЗИ в квантово-размерные структуры (структуры с квантовыми точками или с квантовыми ямами вместо обычных *p*–*n*-переходов), послеростовой отжиг. К настояще-

му времени удалось наблюдать интенсивное излучение (лазерный эффект), характерное для внутрицентровых *f*–*f*-переходов только для Eu [1,2] при интенсивности возбуждения, большей чем 10 кВт/см<sup>2</sup>.

Вюрцитные кристаллы GaN, легированные РЗИ, могут быть, вероятно, использованы и как радиационно стойкие материалы — как полупроводниковая широкозонная матрица с глубокими примесными уровнями. Кроме того, при легировании европием кристаллов GaN, как было показано в работе [3], возникает магнитное упорядочение вследствие существования примеси в зарядовом состоянии 2<sup>+</sup> (EuO), что может расширить функциональные возможности данного материала как широкозонного магнитного полупроводника.

Ранее было показано также, что дополнительное введение Zn [6,7] приводит к сенсбилизации излучения в коротковолновой области спектра кристаллов *n*-GaN, легированных Eu (*n*-GaN(Eu)), сопоставимой с интенсивностью излучения в структурах с квантовыми ямами на основе InGaN/GaN.

Известно, что РЗИ являются изовалентными примесями замещения в GaN, которые могут образовывать мелкие связанные состояния для неравновесных носителей с высокой эффективностью излучательной рекомбинации. Таким образом, основную роль в процессах формирования спектров фотолюминесценции вблизи края оптического поглощения играют особенности разных типов состояний примесных центров и корреляция между параметрами этих центров. Захват на центры в GaN ограничен транспортом носителей, в частности скоростью пространственной диффузии. Вследствие этого пространственное расположение центров определяет миграцию возбуждения неравновесных носителей заряда, т. е. эффективность излучения.

<sup>¶</sup> E-mail: margaret.m@mail.ioffe.ru

Цель данной работы — определение влияния концентрации и типа дефектов исходной полупроводниковой матрицы как нелегированных вюрцитных кристаллов GaN, так и легированных РЗИ, на пространственное распределение и концентрацию дефектов и кинетику неравновесных носителей. Предполагается также выяснить влияние локального окружения РЗИ при дополнительно введенной примеси Zn на интенсивность излучения внутрицентровых  $f-f$ -переходов в РЗИ на примере Sm и Eu, имеющих два разных зарядовых состояния  $2^+$  и  $3^+$ , а также Er и Tm, имеющих одно зарядовое состояние  $3^+$ .

## 2. Методика эксперимента

Исследовались время-разрешенные (при варьировании времени задержки) и стационарные спектры фотолюминесценции вблизи края собственного поглощения (БКФЛ) с использованием He–Cd-лазера и импульсного  $N_2$ -лазера (для регистрации время-разрешенных спектров). Анализировались особенности внутрицентровых  $f-f$ -переходов РЗИ по интенсивности и положению максимумов. Концентрация носителей заряда измерялась по методу Ван-дер-Пау (эффект Холла). Для реализации возможности более широкого варьирования концентрации дефектов в исходной полупроводниковой матрице использовали кристаллы GaN  $n$ - и  $p$ -типа проводимости, полученные двумя различными методами:

- 1) хлорид гидридной газофазной эпитаксией в открытой системе (HVPE) — образцы типа 1;
- 2) разложением металлорганических соединений (MOCVD) — образцы типа 2.

Кристаллы GaN  $p$ -типа проводимости (типа 1 и 2) были выращены на подложках SiC — в случае кристаллов типа 1 и на подложках  $Al_2O_3$  (сапфира) — кристаллы типа 2. Концентрация электронов в материалах с  $n$ -типом проводимости в кристаллах типа 1 составляла  $10^{18} < N_D - N_A < 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , в кристаллах типа 2  $10^{15} < N_D - N_A < 10^{17} \text{ см}^{-3}$  [5].

Как и в работе [5], РЗИ были введены с помощью метода диффузии — термически наносились пленки РЗИ. Для уменьшения вероятности образования кластеров (сегрегации) редкоземельной примеси вводили дополнительную примесь Zn. Пленку Zn наносили на поверхность кристалла методом высокочастотного распыления (Zn-мишень, в атмосфере Ar, частота электромагнитного поля  $f = 13.56 \text{ МГц}$ ) после нанесения пленки РЗИ, после чего проводился отжиг в потоке аммиака при температуре, равной  $1000\text{--}1050^\circ\text{C}$ , в течение  $1\text{--}1.5 \text{ ч}$ .

Зарядовое состояние примесного иона определялось с помощью метода мёссбауэровской спектроскопии при  $T = 77$  и  $300 \text{ К}$  с использованием стандартного спектрометра MC-2201.

Оптические измерения проводились на дифракционном спектрометре СДЛ-2 с обратной линейной дисперсией  $1.3 \text{ нм/мм}$  в области краевой и примесной люминесценции GaN. Время-разрешенные спектры регистрировались при изменении времени задержки  $t_d$  в инте-

рвале  $t_d = 0\text{--}60 \text{ мкс}$  и во временном окне длительностью  $10 \text{ мкс}$ . Измерения проводились при температурах  $T = 300, 77, 4.2 \text{ К}$ . Для корректного сравнения спектров излучения разных кристаллов контролируемые параметры в каждой серии экспериментов — угол падения луча, интенсивность возбуждающего света, температура — были постоянными.

С помощью оптической спектроскопии оценивался тип дефектов в исходных и легированных РЗИ кристаллах GaN — по интенсивности и положению линий излучения связанных экситонов на нейтральных донорах ( $D^0, x$ ) и акцепторах ( $A^0, x$ ), по ширине линий на полувысоте (FWHM), по эволюции спектров фотолюминесценции вблизи края собственного поглощения (БКФЛ) при варьировании интенсивности возбуждения.

## 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

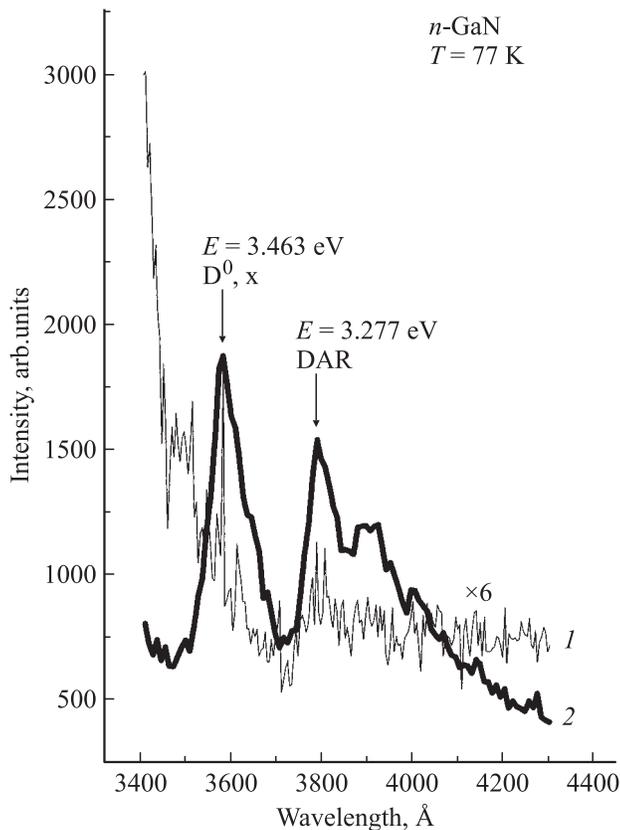
Как и в работе [5], при анализе спектров БКФЛ кристаллов GaN (исходных и легированных РЗИ) основное внимание уделяется интенсивности линий БКФЛ и величине ширины на полувысоте (FWHM) этих линий.

В работе [8] рассматривалось влияние зарядового состояния примесных РЗИ Eu и Er (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 в исходных кристаллах) по отношению к нормальному положению иона Ga. Было показано, что Eu образует два отличающихся по длине типа связей Eu–N, в то время как Er в кристаллах GaN образует лишь один тип связи Er–N.

Известно, что характерной особенностью РЗИ является незаполненная  $4f^k$ -оболочка ( $k = 6$  для Sm,  $k = 7$  для Eu,  $k = 12$  для Er,  $k = 13$  для Tm) и два значения зарядового состояния  $2^+$  или  $3^+$  для ионов Sm, Eu, но только одно зарядовое состояние  $3^+$  для ионов Er, Tm. Интенсивность излучения внутрицентровых  $f-f$ -переходов в РЗИ незначительна, но существенно увеличивается при оптимизации локального окружения РЗИ и при реализации  $d-f$ -гибридизации. Увеличение интенсивности внутрицентровых переходов в спектрах РЗИ возникает вследствие „подмешивания“ разрешенных переходов между молекулярными орбиталями комплекса, которые определяются достаточно большим сродством к электрону РЗИ. Сродство к электрону среди используемых в данной работе РЗИ у Eu — наибольшее, у Sm несколько меньшее, у Er, Tm наименьшее.

## 4. Легирование кристаллов $n$ -GaN самарием (GaN(Sm))

На рис. 1 кривой 1 представлен вид спектра БКФЛ исходного кристалла  $n$ -GaN, полученного методом HVPE (образец типа 1), имеющего одну линию излучения с



**Рис. 1.** Влияние легирования Sm на вид спектров фотолюминесценции кристаллов *n*-GaN типа 1 (HVPE): 1 — исходный кристалл *n*-GaN; 2 — *n*-GaN, легированный Sm.

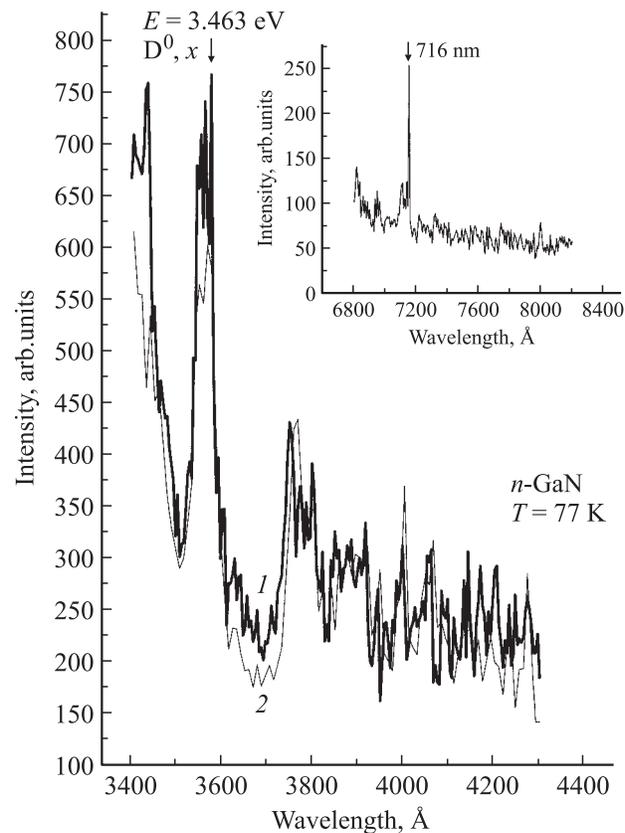
$E = 3.463$  эВ, что соответствует излучению экситона, связанного на нейтральном доноре  $D^0, x$ . Интенсивность излучения мала, величина FWHM = 8.5 мэВ, что, по-видимому, обусловлено наличием дефектов, образующих в запрещенной зоне глубокие уровни, а мелкие доноры расположены выше уровня протекания, и поэтому в формировании этой линии излучения участвует малое количество доноров [5].

Легирование данного кристалла *n*-GaN самарием приводит к существенному увеличению интенсивности излучения в коротковолновой области спектра. При этом линия излучения с  $E = 3.463$  эВ остается как и в нелегированном кристалле, но появляются довольно интенсивные полосы излучения с  $E = 3.277$  и 3.18 эВ, что, как правило, приписывают наличию донорно-акцепторной рекомбинации (рис. 1, кривая 2, линия DAR). Такая же полоса излучения (как указывалось в работе [9]) возникает при легировании Mg кристаллов GaN, полученных методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Имеющаяся в настоящее время точка зрения о том, что РЗИ в III-нитридах являются изоэлектронными ловушками [10,11], может быть использована для выяснения причин появления полосы донорно-акцепторной рекомбинации (ДАР) и увеличения интенсивности излучения в коротковолновой области спектра.

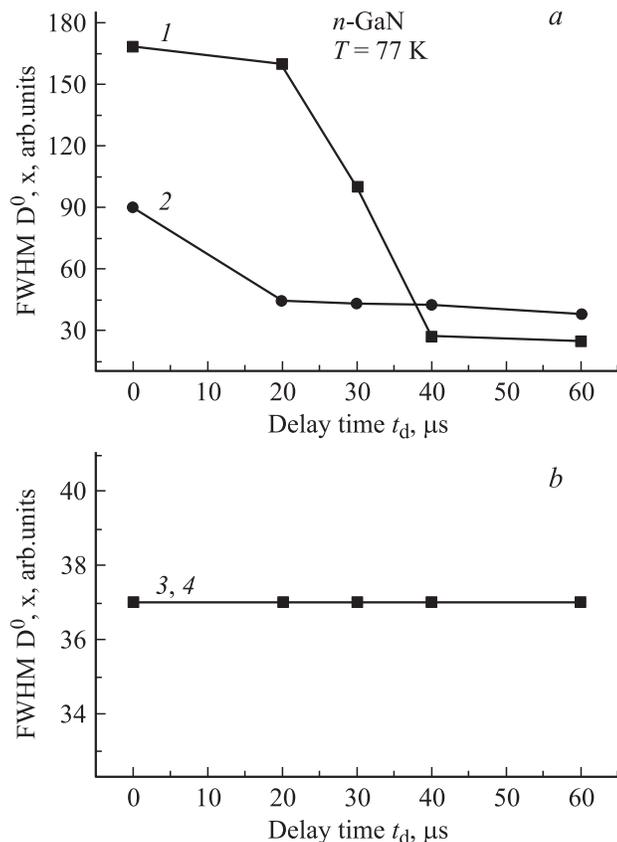
Ион Sm ( $Sm^{3+}$ ), как изоэлектронная ловушка в кристаллах *n*-GaN, захватывает электрон, а при генерации электронно-дырочных пар при оптическом возбуждении захватывает и дырку, стимулируя появление мелких излучательных локализованных состояний. В результате эти электронно-дырочные пары с большим радиусом локализации формируют эффективный канал излучательной рекомбинации.

Появление ДАР может быть вызвано и тем, что ион  $Sm^{2+}$  может создавать дефекты, которые являются акцепторами. Кроме того, размер ионного радиуса примесного иона значительно больше, чем у Ga, что может вызывать локальные напряжения сжатия, взаимодействующие с имеющимися в кристалле „ростовыми“ напряжениями растяжения. Таким образом, изменения вида спектров БКФЛ кристалла *n*-GaN в результате легирования Sm, а также эффект геттерирования дефектов могут быть вызваны суммарным воздействием вышеприведенных факторов.

В кристаллах типа 2, полученных методом MOCVD, имеющих *n*-тип проводимости, практически не наблюдалось изменения вида спектра фотолюминесценции (ФЛ) (рис. 2, кривые 1 и 2), следовательно, в результате легирования не изменялась концентрация носителей заряда. О присутствии легирующего компонента Sm в кристал-



**Рис. 2.** Влияние легирования Sm на вид спектров фотолюминесценции кристаллов *n*-GaN типа 2 (MOCVD): 1 — исходный кристалл *n*-GaN; 2 — *n*-GaN, легированный Sm. На вставке — длинноволновая область спектра для *n*-GaN(Sm).



**Рис. 3.** Влияние легирования Sm на вид время-разрешенных спектров фотолюминесценции кристаллов *n*-GaN. Изменение величины FWHM при варьировании времени задержки  $t_d$ : *a* — для кристаллов типа 1 (HVPE), *b* — типа 2 (MOCVD). Зависимости 1, 3 — для исходных кристаллов *n*-GaN, 2, 4 — для *n*-GaN(Sm).

лах *n*-GaN типа 2 свидетельствует наличие излучения в длинноволновой области спектра ( $\lambda \approx 7160 \text{ \AA}$ ), что соответствует длине волны излучения внутрицентровых  $f-f$ -переходов  $\text{Sm}^{3+}$  (см. вставку к рис. 2). Поскольку  $\text{Sm}^{3+}$ , как было замечено выше, является изоэлектронной ловушкой в кристаллах GaN, а при легировании не изменяется вид спектров ФЛ, можно предположить, что концентрация примесных центров мала. При оптическом возбуждении электронно-дырочных пар малая концентрация дополнительно захваченных на ловушку электронов не изменяет суммарную концентрацию каналов с излучательной рекомбинацией. В длинноволновой области спектра ( $\lambda = 7160 \text{ \AA}$ ) наблюдается излучение, вызванное внутрицентровыми  $f-f$ -переходами иона Sm. Таким образом, Sm в данном случае играет роль оптического зонда, позволяющего идентифицировать наличие примеси в кристаллах GaN, имеющих *n*-тип проводимости, при малых величинах  $N_D - N_A$ .

С целью определения пространственного распределения дефектов и изменения их концентрации в исходных (нелегированных) и в легированных кристаллах регистрировались время-разрешенные спектры БКФЛ. Опре-

делялось влияние варьирования времени задержки  $\Delta t_d$  на вид время-разрешенных спектров кристаллов типов 1 и 2 — на изменение величины FWHM линии излучения  $D^0$ ,  $x$  (рис. 3). Для кристаллов *n*-GaN типа 1, легированных Sm, во время-разрешенных спектрах наблюдаются значительно меньшие изменения величины FWHM, чем изменения данной величины в спектрах нелегированных кристаллов *n*-GaN (рис. 3, *a*). Причиной меньшего изменения во времени данной величины FWHM является уменьшение пространственной неоднородности дефектов, обусловленное эффектом геттерирования примесно-дефектных комплексов (ПДК) при введении Sm в исходную полупроводниковую матрицу *n*-GaN. Такое упорядочение возрастает вследствие оптимизации локального окружения  $\text{Sm}^{3+}$  определяет интенсивность внутрицентровых  $f-f$ -переходов, поэтому тип и концентрация дефектов исходной полупроводниковой матрицы, т.е. метод введения РЗИ, определяют интенсивность и длину волны излучения внутрицентровых переходов.

В отличие от кристаллов типа 1 легирование самарием не привело к изменениям указанной выше величины в спектрах кристаллов типа 2 при варьировании времени задержки (рис. 3, *b*). Это можно объяснить большей степенью упорядоченности и малой величиной концентрации ПДК в исходной полупроводниковой матрице. Поэтому интенсивность внутрицентровых  $f-f$ -переходов Sm, наблюдаемая в кристаллах типа 2 *n*-GaN(Sm), больше, чем в *n*-GaN(Sm) типа 1.

На основании полученных экспериментальных данных можно сделать следующие выводы:

- 1) в кристаллах типа 1 *n*-GaN, по всей вероятности, наблюдается два зарядовых состояния примесного иона самария:  $\text{Sm}^{2+}$  и  $\text{Sm}^{3+}$ . Одно из них, по-видимому  $\text{Sm}^{2+}$ , может быть акцептором, а другое —  $\text{Sm}^{3+}$  — изовалентной ловушкой;
- 2) интенсивность излучения внутрицентровых  $f-f$ -переходов Sm определяется концентрацией и типом дефектов в кристаллах *n*-GaN: интенсивность излучения различна в кристаллах типов 1 и 2 вследствие разницы в локальном окружении иона Sm, а также механизмов транспорта носителей;
- 3) введение РЗИ в кристаллы *n*-GaN приводит к уменьшению концентрации дефектов и к уменьшению пространственной неоднородности их распределения.

## 5. Легирование кристаллов GaN европием (GaN(Eu))

Исследования влияния легирования Eu на свойства кристаллов полупроводников и окислов являются наиболее обширными, поскольку существенны изменения оптических, электрофизических и магнитных параметров легированных Eu материалов. Вследствие этого Eu, как и другие РЗИ, можно рассматривать как спектроскопическую метку [12].

На первом этапе работы для легирования Eu были использованы кристаллы *n*-GaN типа 1 с  $10^{18} < N_D - N_A < 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , с наибольшей концентрацией дефектов. В спектрах БКФЛ таких кристаллов *n*-GaN, легированных Eu, возникают изменения в коротковолновой области спектра. Эти изменения аналогичны изменениям спектров БКФЛ кристаллов *n*-GaN при легировании Sm: наблюдалось увеличение интенсивности полосы ДАР, что может свидетельствовать как об акцепторной природе иона  $\text{Eu}^{2+}$  или дефектов создаваемых примесным ионом, так и о том, что ион Eu (как и Sm) является изовалентной ловушкой. Проблема нахождения примесного иона Eu в исследуемых кристаллах GaN(Eu) в различных зарядовых состояниях при большой концентрации дефектов была решена путем использования мёссбауэровской спектроскопии.

Для образцов *n*-GaN, легированных Eu, в спектрах БКФЛ которых были видны вышеизложенные изменения, определяли зарядовое состояние примесного иона Eu. Измерения проводились на изотопе  $^{151}\text{Eu}$  на стандартном спектрометре MC-2201 при комнатной температуре. Поглотителем служили исследуемые кристаллы GaN(Eu), источником —  $^{151}\text{Sm}_2\text{O}_3$ . Спектры кристаллов GaN(Eu) представляли собой наложение двух линий, относительные интенсивности которых заметно изменяются от образца к образцу. Линия с изомерным сдвигом 0.2 мм/с отвечает ионам трехвалентного  $\text{Eu}^{3+}$ , а линия с изомерным сдвигом 9.5 мм/с отвечает ионам двухвалентного европия  $\text{Eu}^{2+}$ . Спектры заметно уширены (экспериментальная ширина 2.8 мм/с) по сравнению с удвоенной естественной шириной (1.36 мм/с), что типично для мёссбауэровских спектров  $^{151}\text{Eu}$ . Таким образом, в кристаллах GaN(Eu) примесный ион находится в двух разных зарядовых состояниях,  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$ , и может иметь в спектрах различные линии излучения, соответствующие этим состояниям.

Наличие двух зарядовых состояний Eu в кристаллах GaN(Eu) подтверждается данными работы [3]. В работе [3] на основании измерений ФЛ и кривой намагничивания также делается вывод о том, что примесный ион Eu в кристаллах GaN может быть в двух зарядовых состояниях,  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$ , причем комплекс  $(\text{Eu}^{2+}-\text{O})$  является причиной появления магнитного упорядочения в кристаллах GaN(Eu). Ранее методом мёссбауэровской спектроскопии на пленках *a*-Si:H (*n*-тип проводимости,  $N_D - N_A < 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ) [13] было показано, что реализуется лишь одно зарядовое состояние  $\text{Eu}^{3+}$ , а при увеличении  $N_D - N_A > 10^{18} \text{ см}^{-3}$  реализуются два зарядовых состояния примесного иона  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$ .

С целью детектирования линий излучения, соответствующих  $\text{Eu}^{2+}$  в спектрах излучения кристаллов GaN(Eu), был измерен спектр фотолюминесценции (ФЛ) кристалла EuO, выращенного в парах Eu из окисла  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (рис. 4). Спектр ФЛ (возбуждение He-Cd-лазером,  $T = 77 \text{ K}$ ) кристалла EuO неоднородно уширен и в коротковолновой области имеет максимум с  $\lambda \approx 4650 \text{ \AA}$ . Наблюдаемая ранее в работе [5] линия излучения с  $\lambda = 4340 \text{ \AA}$ , вероятно, связана с существованием

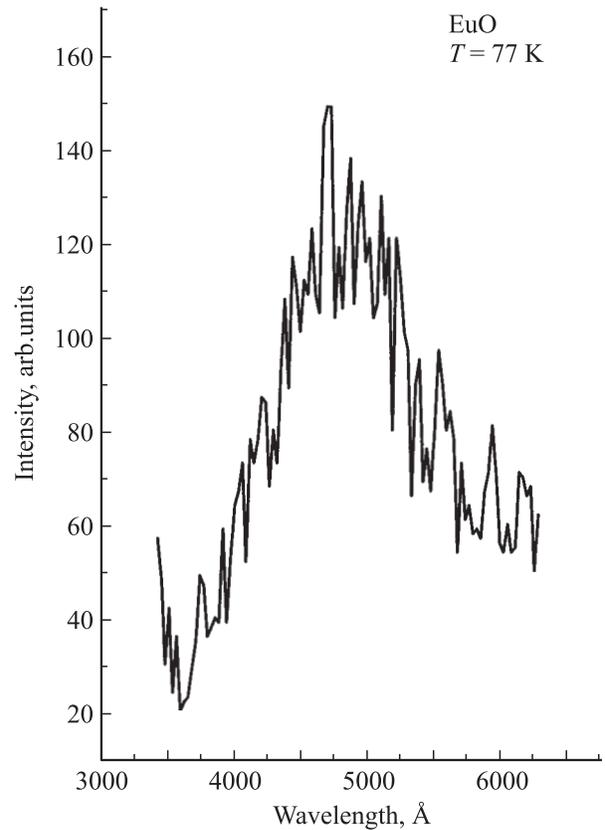


Рис. 4. Спектр фотолюминесценции кристалла EuO.

комплексов ( $\text{Eu}^{2+}$ —вакансия N), а не с существованием комплекса ( $\text{Eu}^{2+}$ —O).

Известно, что для обеспечения миграции электронных возбуждений к излучающим центрам важны как оптимальная концентрация легирующей примеси, так и оптимальное локальное окружение примесного иона. Для увеличения интенсивности излучения, соответствующего внутрицентровым *f*—*f*-переходам Eu, для реализации оптимального локального окружения РЗИ в данной работе использовалось дополнительное введение примеси Zn. При этом важным является выяснение механизмов, определяющих влияние Zn на изменение вида спектров БКФЛ кристаллов GaN, предварительно легированных многозарядной примесью Eu. Известно, что результат легирования зависит от концентрации и типа дефектов исходной полупроводниковой матрицы. Поэтому в данной работе использовались кристаллы GaN как *p*-, так и *n*-типа проводимости, которые отличались по величине  $N_D - N_A$ , и с разной степенью компенсации по мелким состояниям.

Исходные кристаллы *n*-GaN типа 1 были с различной концентрацией дефектов, с различной неоднородностью структуры поверхности. Для кристаллов с **наиболее однородной по морфологическим характеристикам поверхностью** в спектре ФЛ (см. кривую *I* на рис. 1 из работы [6]) имеется линия излучения с малой величиной  $\text{FWHM} = 47 \text{ мЭВ}$  в коротковолновой области спектра —

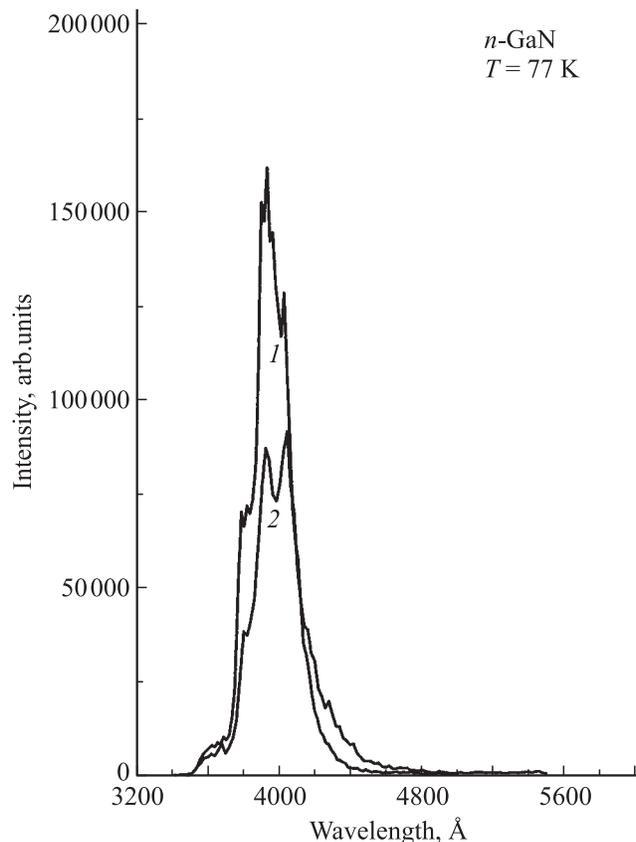
$\lambda = 3470 \text{ \AA}$  ( $E \approx 3.54 \text{ эВ}$ ), а также линия излучения, соответствующая излучению экситона, связанного на нейтральном доноре —  $D^0, x$  ( $E = 3.46 \text{ эВ}$ ), с малой величиной интенсивности. В спектре БКФЛ исходного кристалла присутствовала также интенсивная полоса излучения  $\lambda = 3700\text{--}3800 \text{ \AA}$  с  $\text{FWHM} = 106 \text{ мэВ}$ , что соответствует полосе излучения донорно-акцепторной рекомбинации ДАР ( $E \approx 3.26 \text{ эВ}$ ).

Изменение вида спектров БКФЛ кристаллов  $n\text{-GaN}$  в результате легирования Eu (см. кривую 2 на рис. 1 из работы [6]) было обычным для данного типа образцов: наличие одной линии излучения, соответствующей излучению экситона, связанного на нейтральном доноре —  $D^0, x$  ( $E = 3.46 \text{ эВ}$ ,  $\text{FWHM} = 120 \text{ мэВ}$ ). Полоса ДАР отсутствует, следовательно, примесный ион Eu не является изоэлектронной ловушкой. Концентрация донорно-акцепторных пар в результате легирования уменьшилась, уменьшилась и интенсивность излучения в соответствующей области спектра. Введение дополнительной примеси Zn в такой кристалл ( $\text{GaN}\langle\text{Eu} + \text{Zn}\rangle$ ) привело к существенному увеличению интенсивности излучения (см. кривую 3 на рис. 1 из работы [6]) по сравнению с величиной интенсивности излучения при легировании только Eu ( $\text{GaN}\langle\text{Eu}\rangle$ ) и к появлению новых линий излучения. Таким образом, дополнительное введение Zn в кристаллы  $n\text{-GaN}\langle\text{Eu}\rangle$  позволило наблюдать эффект сенсбилизации в кристаллах  $n\text{-GaN}\langle\text{Eu} + \text{Zn}\rangle$  [6].

Кристаллы  $n\text{-GaN}$  типа 1 с **большой неоднородностью рельефа поверхности**, т.е. с меньшими размерами кристаллитов, имеют, как правило, одну линию излучения в спектре ФЛ (см. спектр 1 на рис. 2 из работы [6]).<sup>1</sup> Влияние легирования примесями Eu и Eu + Zn на изменение вида спектра таких кристаллов состоит в том, что после легирования Eu появляются линии излучения ( $\text{FWHM} = 83 \text{ мэВ}$ ), соответствующие излучению экситона, связанного не только на нейтральном доноре  $D^0, x$  ( $E = 3.461 \text{ эВ}$ ), но и на нейтральном акцепторе  $A^0, x$  ( $E = 3.439 \text{ эВ}$ ) и полоса ДАР с весьма малой интенсивностью (см. спектр 2 на рис. 2 из работы [6]), т.е. Eu в таких кристаллах является изоэлектронной ловушкой. После дополнительного введения Zn ( $\text{GaN}\langle\text{Eu} + \text{Zn}\rangle$ ) величины интенсивности линий излучения, соответствующих  $A^0, x$  и  $D^0, x$ , резко увеличиваются и увеличивается интенсивность полосы ДАР (см. спектр 3 на рис. 2 из работы [6]), т.е. наблюдается эффект сенсбилизации, как и в предыдущем случае. Увеличение интенсивности излучения в данных кристаллах в работе [6] объяснялось появлением на поверхности кристалла упорядоченной структуры, состоящей из пирамид.

Для выяснения роли неоднородностей поверхности в увеличении интенсивности БКФЛ были выращены кристаллы  $n\text{-GaN}$  типа 1 без буферного слоя. Кристаллы имели значительно большую неоднородность морфологии поверхности по сравнению с предыдущими

<sup>1</sup> В работе [6] кристаллы, полученные методом HVPE при использовании водорода в качестве газа-носителя, поименованы кристаллами II типа.



**Рис. 5.** Влияние легирования Eu на вид фотолюминесценции кристаллов  $n\text{-GaN}$  типа 1 (HVPE): 1 — исходный кристалл  $n\text{-GaN}$ , выращенный без буферного слоя; 2 —  $n\text{-GaN}\langle\text{Eu}\rangle$ .

кристаллами, полученными тем же методом, и значительно большую интенсивность излучения БКФЛ (рис. 5, спектр 1). Причиной увеличения интенсивности может быть большая гетерогенность морфологии поверхности, вследствие чего увеличение интенсивности излучения связано с многократным рассеиванием света неоднородностями. Появление структур с малыми размерами зерен происходит благодаря реализации трехмерного роста кристаллов GaN из-за наличия упругих напряжений вследствие разницы в размерах параметров кристаллических решеток сапфировой подложки и растущего слоя GaN.

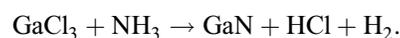
Легирование таких кристаллов GaN европием приводит к изменениям вида спектра БКФЛ (рис. 5, спектр 2), но в отличие от упомянутых ранее изменений вида спектров легированных кристаллов с однородной поверхностью наблюдается уменьшение интенсивности излучения и не наблюдается излучения, характерного для внутрицентровых  $f-f$ -переходов Eu. Причиной малой интенсивности излучения  $f-f$ -переходов Eu в кристаллах GaN с явно выраженной гетерогенностью микроструктуры (поверхность кристалла не является зеркально-гладкой) служит, вероятно, концентрационное тушение, поскольку малые размеры зерен в полупроводниковой матрице уменьшают вероятность сегрегации

Eu и эффективная концентрация примеси становится больше. Известно, что увеличение концентрации Eu приводит к концентрационному тушению как излучения в коротковолновой области спектра, так и интенсивности излучения внутрицентровых  $f-f$ -переходов [12]. Изменения вида и величины FWHM во время-разрешенных спектрах для исходных, нелегированных кристаллов  $n$ -GaN и легированных Eu при варьировании времени задержки  $t_d$  аналогичны изменениям данной величины при легировании кристаллов  $n$ -GaN типа 1 самарием (см. рис. 3 кривые 1, 2).

Характерными особенностями время-разрешенных спектров ФЛ всех нелегированных кристаллов  $n$ -GaN типа 1 при увеличении времени задержки  $t_d$  от 0 до 60 мкс являются резкое уменьшение как интенсивности излучения в основном с длинноволновой стороны спектра, так и величины FWHM линии  $D^0$ ,  $x$ , а также значительное (по сравнению с линией  $D^0$ ,  $x$ ) уменьшение интенсивности полосы ДАР. Вне зависимости от величины FWHM линии  $D^0$ ,  $x$  при  $t_d = 0$  (от 47 до 120–200 мэВ) в спектрах кристаллов  $n$ -GaN вышеуказанные тенденции изменений время-разрешенных спектров (длительное послесвечение) остаются одинаковыми при увеличении времени задержки.

Таким образом, сравнение затухания интенсивности излучения для различных образцов, отличающихся степенью гетерогенности микроструктуры, позволяет полагать, что мозаичность структуры не влияет на формирование длительного послесвечения. Однако степень пространственной неоднородности распределения дефектов оказывает, по всей вероятности, влияние на транспортные параметры неравновесных носителей заряда в кристаллах  $n$ -GaN. Это обусловлено тем, что транспортные параметры дырок связаны с существованием потенциальных барьеров в  $n$ -GaN, имеющем мозаичную гетерогенную микроструктуру, обусловленную большой плотностью дислокаций. Действительно, эпитаксиальные слои GaN представляют собой мозаичную структуру из кристаллитов относительно неплохого материала (с меньшей концентрацией дефектов), разделенных границами, образованными из несросшихся кристаллитов, вследствие чего они не являются топологически односвязными областями. Процессы диффузии (все РЗИ вводились этим методом) в исследуемых кристаллах определяются свойствами пространства между кристаллитами. В этом случае РЗИ можно рассматривать и как спектроскопический зонд [13], позволяющий оценивать как качество структуры, так и состояние исследуемых ионов. Действительно, на интенсивность и положение  $f-f$ -внутрицентровых переходов в ионах влияет как структура полупроводниковой матрицы, определяющая как локальное окружение иона, так и механизм передачи энергии к нему от полупроводниковой матрицы, т.е. механизм миграции возбуждения. Существование потенциальных барьеров на границах кристаллитов приводит к пространственной неоднородности распределения как акцепторов, так и доноров. Характер послесвечения в

$n$ -GaN может характеризовать степень топологического беспорядка (связности) в данном материале. Причина появления неоднородности распределения дефектов и наличия полосы ДАР в нелегированных кристаллах типа 1 обусловлены кинетикой роста этих кристаллов, при которой горизонтальная составляющая роста существенно меньше вертикальной. В методе HVPE в процессе роста имеется достаточная концентрация водорода (в частности, вследствие реакции разложения  $NH_3$  и использования водорода в качестве газа-носителя) для взаимодействия с GaN. В настоящее время нет детального описания кинетики роста кристаллов GaN методом HVPE, рассматриваются только процессы массопереноса как лимитирующие стадии процесса [14]. Кинетика роста GaN в присутствии водорода может быть представлена следующим образом. Количество зародышей на растущей поверхности определяется диффузионной длиной компонентов поверхностных реакций



Диффузионная длина в свою очередь зависит от степени покрытия поверхности молекулярным водородом, — чем больше степень покрытия, тем больше вероятность увеличения количества зародышей микрокристаллитов GaN [15]. Возможно также подтравливание растущей поверхности слоев и, как следствие этого процесса, уменьшение скорости роста GaN, что было показано в работе [16].

Можно предположить, что на растущих поверхностях GaN образуются два типа химических связей. Поверхность первого типа содержит связи Ga–Ga–N и одну ненасыщенную связь между Ga и N, торчащую из поверхности. Этот тип связи можно обозначить как Ga–N вне зависимости от действительного числа этих связей в элементарной ячейке — от 1 до 5. Второй тип поверхности состоит из конгломератов, образованных галлиевыми атомами, имеющими только одну ненасыщенную Ga-связь (Ga–Ga–). На поверхностях этого типа не происходят переходы из верхней, богатой азотом поверхности к нижележащей поверхности, имеющей уже преобразованные насыщенные связи Ga–N. При росте одновременно большого числа микрокристаллитов второй тип поверхности, зависящий от концентрации оборванных галлиевых связей, определяет вертикальную составляющую роста, а именно, избыток Ga по отношению к N, т.е. нарушение стехиометрического соотношения. Вертикальная составляющая роста определяет морфологию поверхности, в то время как первый тип поверхности определяет горизонтальную составляющую роста кристаллов GaN.

Увеличение горизонтальной составляющей роста может быть достигнуто несколькими приемами — увеличением температуры роста, подбором оптимального соотношения потоков  $GaCl_3$  и  $NH_3$ , типом газа-носителя ( $H_2$ , Ar,  $N_2$ ) либо каталитическим воздействием границы раздела подложка–растущий GaN. Последнее определяет механизм и лимитирующую стадию роста кристаллов

при использовании конкретного метода выращивания. Следует также учитывать паразитные реакции в газовой фазе с образованием GaN [16], которые могут приводить к увеличению вертикальной составляющей скорости роста.

Известно, что лимитирующей стадией процесса роста *n*-GaN по методу HVPE является транспорт 2-го рода продуктов реакции к растущему кристаллу, что определяется процессами диффузии. Кинетические (определяемые температурой) процессы химических реакций, происходящие на поверхности подложки, могут играть меньшую роль, определяя кристаллическое совершенство и концентрацию примесно-дефектных комплексов (ПДК).

Особенности кинетики роста находят отражение в заметном отличии вида спектров БКФЛ для *n*-GaN, полученных различными методами газозафазного роста: HVPE (кристаллы типа 1), MOCVD (кристаллы типа 2), MBE. Известно, что в спектрах БКФЛ кристаллов *n*-GaN, полученных методами MOCVD и MBE, интенсивность излучения полосы ДАР, как правило, значительно меньше, чем интенсивность излучения экситона, связанного на нейтральном доноре ( $E = 3.46$  эВ) [17]. Морфология поверхности этих кристаллов GaN, как правило, однородна, поверхность — зеркально-гладкая. В нелегированных кристаллах *n*-GaN типа 1, как правило, поверхность кристаллов не является зеркально-гладкой, структура поверхности неоднородна. При увеличении структурной неоднородности поверхности интенсивность излучения полосы ДАР существенно больше интенсивности излучения линии  $D^0, x$  ( $E = 3.46$  эВ). Сравнение спектров БКФЛ нелегированных кристаллов *n*-GaN типа 1 (рис. 5 и рис. 1, 2 из работы [6]) показывает, что увеличение гетерогенности микроструктуры поверхности приводит к увеличению интенсивности излучения полосы ДАР по сравнению с интенсивностью линии излучения экситона, связанного на нейтральном доноре  $D^0, x$

Температура роста кристаллов GaN при использовании метода MOCVD (кристаллы типа 2) равна температуре роста ( $T = 1050^\circ\text{C}$ ) при использовании метода HVPE (кристаллы типа 1), но, как правило, в спектрах БКФЛ кристаллов типа 2 отсутствует полоса ДАР. При использовании метода MBE температура роста значительно меньше ( $700^\circ\text{C}$ ), чем температура роста в методах HVPE, MOCVD, и интенсивность полосы ДАР меньше, чем интенсивность излучения линии  $E = 3.46$  эВ. Все особенности процесса HVPE — большая скорость роста, изменение во времени потока хлорида галлия (истощение источника) — определяют особенности параметров выращенных данным методом кристаллов GaN по сравнению с параметрами GaN того же типа проводимости, выращенных методами MOCVD, MBE. Легирование *n*-GaN типа 1 Eu и Eu + Zn приводит к более однородному пространственному распределению и уменьшению концентрации дефектов в данных кристаллах [6,7].

Исследовалось влияние легирования примесями Eu, Zn на вид спектров кристаллов *n*-GaN типа 2 (MOCVD),

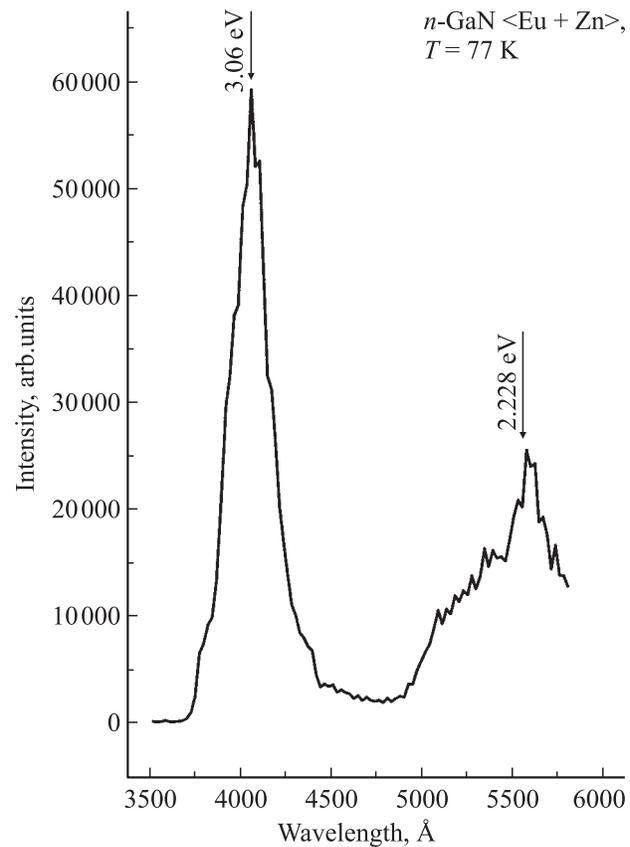
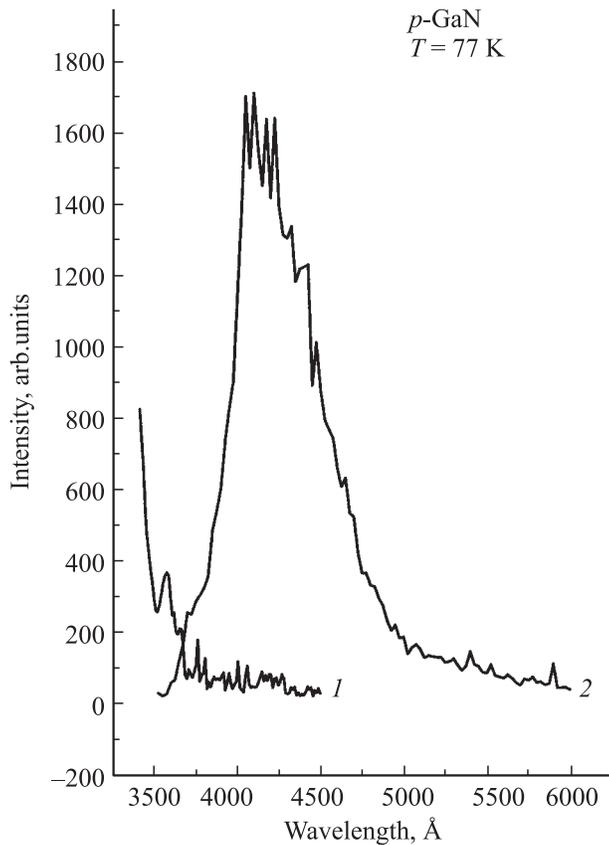


Рис. 6. Спектр фотолюминесценции кристалла *n*-GaN(Eu + Zn) типа 2 (MOCVD).

имеющих самую низкую концентрацию носителей  $n = 7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . В спектре ФЛ исходного (нелегированного) кристалла *n*-GaN имеется лишь интенсивная полоса излучения в желто-зеленой области  $E = 2.2\text{--}2.5$  эВ. По данным работы [18], излучение в данной области спектра связано с наличием мелких донорных и глубоких акцепторных центров  $V_{\text{Ga}}\text{O}_\text{N}$ . Легирование европием таких кристаллов *n*-GaN не привело к изменениям спектров излучения, т. е. эффект геттерирования дефектов не наблюдался. При дополнительном введении Zn в такие кристаллы *n*-GaN(Eu) появилась интенсивная полоса излучения в коротковолновой области спектра, что можно считать проявлением эффекта сенсibilизации (рис. 6).

С целью исследования влияния типа проводимости на изменение вида спектра ФЛ при легировании Eu использовали кристаллы с *p*-типом проводимости: *p*-GaN типа 1 (HVPE), на подложке из карбида кремния. Использование SiC в качестве подложки обусловлено меньшей величиной рассогласования параметров решеток SiC и растущего слоя GaN, хорошей теплопроводностью и электропроводностью. Кристаллы были легированы Mg (GaN(Mg)), концентрация Mg (по данным метода SIMS) составляет  $3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . В исходном кристалле *p*-GaN(Mg) типа 1 интенсивность излучения ФЛ мала (см. рис. 7, кривая 1). По-видимому, большая часть легирующей примеси Mg образовала дефекты,



**Рис. 7.** Влияние легирования Eu на вид спектров фотолюминесценции кристалла *p*-GaN типа 1 (HVPE): 1 — спектр исходного кристалла *p*-GaN(Mg); 2 — спектр *p*-GaN(Mg + Eu).

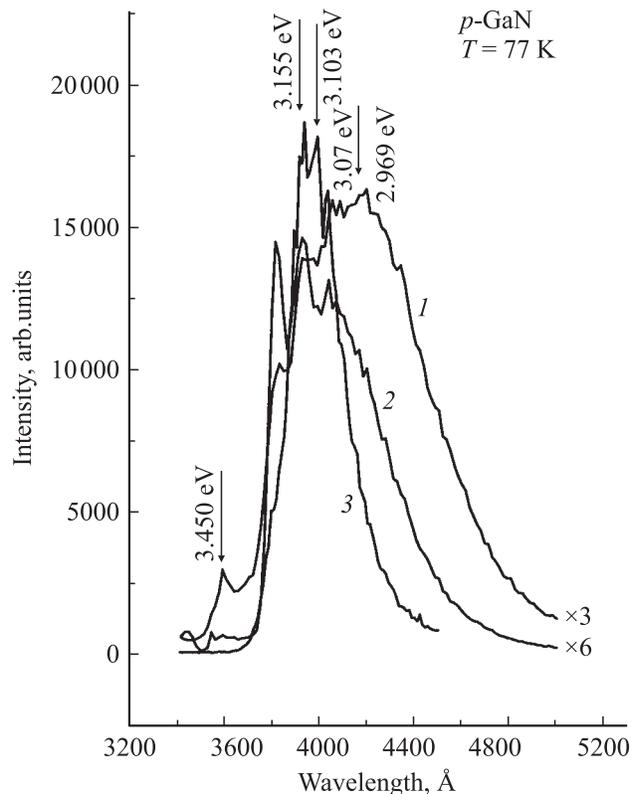
являющиеся безызлучательными центрами, поскольку не наблюдалась линия излучения с  $E = 3.452$  эВ, т.е. линия излучения экситона, связанного на нейтральном акцепторе  $A^0$ , х, которая должна была бы быть в спектрах кристаллов *p*-GaN. После легирования Eu кристаллов *p*-GaN (*p*-GaN(Mg + Eu)) существенно возросла интенсивность (на несколько порядков) излучения в области  $\lambda = 3900\text{--}4200$  Å и появилась полоса, названная полосой *B* ( $\lambda = 3900\text{--}4200$  Å), являющаяся сложной композицией. Вклад в формирование полосы *B* дают неоднородно уширенные линии внутрицентрового  $f\text{--}f$ -излучения Eu и обусловленная также Eu полоса излучения ДАР (рис. 7, кривая 2).

Причиной существенного увеличения интенсивности излучения в области  $\lambda = 3900\text{--}4200$  Å для кристаллов *p*-GaN(Mg + Eu) является наличие изоэлектронной ловушки  $Eu^{3+}$ , которая захватывает электрон и становится отрицательно заряженной. Поскольку кристалл *p*-типа проводимости, концентрация дырок и до момента оптического возбуждения достаточна для того, чтобы ловушка, подобно акцептору, притягивала бы дырку и таким образом становилась бы изоэлектронным акцептором. Изоэлектронные ловушки имеют сильно локализованный характер потенциала и являются глубокими центрами.

Имеется и другая точка зрения, согласно которой с нейтральной примесью Eu связан экситон. Поэтому увеличение интенсивности излучения в кристаллах *p*-GaN, легированных Eu, может быть вызвано, как и в кристаллах *n*-типа проводимости (*n*-GaN), увеличением интенсивности излучения полосы ДАР (полоса *B*), но в случае кристаллов *p*-типа основной вклад в излучение вносят связанные экситоны, в то время как в случае *n*-типа — мелкие уровни с большим радиусом локализации.

Исследовано влияние легирования на параметры спектров кристаллов *p*-GaN типа 2 (GaN(Mg), MOCVD, подложка — сапфир). Концентрация носителей заряда после легирования, измеренная по методу Ван-дер-Пау, составляла  $5 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup>. В спектре ФЛ этих кристаллов имеется линия излучения, соответствующая положению экситона, связанного на нейтральном акцепторе  $A^0$ , х с величиной ширины на полувысоте  $FWHM = 47$  мэВ. Имеется также полоса излучения с максимумом  $\lambda = 4245$  Å ( $E = 2.916$  эВ,  $FWHM = 247$  мэВ).

Влияние легирования кристалла *p*-GaN европием (GaN(Mg + Eu)) и дополнительно введенной примесью Zn при возбуждении импульсным N<sub>2</sub>-лазером (необходимым при исследовании время-разрешенных спектров) подробно описано в работе [6]. На рис. 8 приведено сравнение форм спектров кристалла *p*-GaN(Mg + Eu + Zn) при импульсном (N<sub>2</sub>-лазер, кривая 2) и непрерыв-

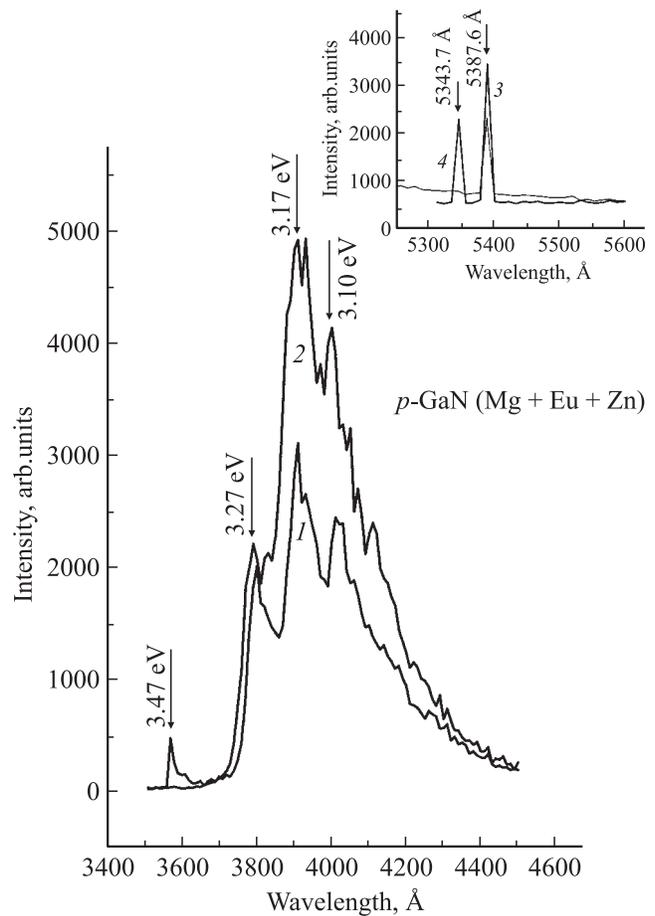


**Рис. 8.** Сравнение вида спектров фотолюминесценции кристалла *p*-GaN(Mg + Eu + Zn) типа 2 (MOCVD) при возбуждении непрерывным He–Cd-лазером (спектр 3) и импульсным N<sub>2</sub>-лазером (спектр 2). Кривая 1 — время-разрешенный спектр *p*-GaN(Mg + Eu + Zn), время задержки  $t_d = 10$  мкс.

ном возбуждении (кривая 1). При возбуждении непрерывным He–Cd-лазером форма спектров ФЛ кристаллов  $p\text{-GaN}(\text{Mg} + \text{Eu} + \text{Zn})$ , как правило, симметрична (см. рис. 8, кривая 3). Спектры ФЛ имеют структурные особенности, максимум излучения сдвигается в коротковолновую область спектра (по сравнению с видом спектра того же кристалла при импульсном возбуждении), появляются пики  $\lambda = 3928, 3994, 4046 \text{ \AA}$ . Причины существования интенсивной полосы излучения (полоса  $B$ ) в данной области спектра описаны выше. Имеется линия излучения с  $\lambda = 4100 \text{ \AA}$ , характерная для внутрицентрового  $f-f$ -перехода иона Eu. Следует отметить не только отличия в положении максимумов, величинах интенсивности излучения, но и в величинах FWHM: 157.4 мэВ (при возбуждении He–Cd-лазером) и 391.3 мэВ (рис. 8, кривая 2, при возбуждении импульсным  $\text{N}_2$ -лазером). Это позволяет сделать предположение о том, что сравнение вида спектров БКФЛ при различном типе возбуждения (импульсном и непрерывном) дает возможность оценки подвижности и времени жизни носителей заряда в кристаллах  $p\text{-GaN}$ . При возбуждении непрерывным He–Cd-лазером исчезает область спектра  $\lambda = 4200\text{--}4800 \text{ \AA}$ , как и во время-разрешенных спектрах [6] при увеличении времени задержки (рис. 8, кривая 3) до  $t_d > 5 \text{ мкс}$ , что, как было указано выше, свидетельствует о том, что в формировании этой части спектра ( $\lambda = 4200\text{--}4800 \text{ \AA}$ ) принимают участие метастабильные состояния, время жизни которых можно оценить как  $\tau > 5 \text{ мкс}$ , т. е. долгоживущие состояния.

Уменьшение температуры измерения до  $T = 4.2 \text{ K}$  (при возбуждении непрерывным He–Cd-лазером) приводит к изменениям интенсивности излучения и положения пиков. Величина FWHM увеличивается на 13 мэВ: 157.4 мэВ при  $T = 77 \text{ K}$ , 170.3 мэВ при  $T = 4.2 \text{ K}$  (рис. 9). Вероятно, в данном температурном интервале понижение температуры приводит к увеличению напряжений в решетке GaN, вследствие чего изменяются подвижность и время жизни носителей. При температуре  $T = 300 \text{ K}$  (вне зависимости от вида возбуждения — импульсным или непрерывным лазером) интенсивность полосы  $B$  резко падает. По всей вероятности, вклад в интенсивность этой полосы от излучения, характерного для излучения внутрицентровых  $f-f$ -переходов Eu, невелик из-за неподходящего локального окружения иона.

В длинноволновой области спектра ФЛ кристаллов  $p\text{-GaN}(\text{Mg} + \text{Eu} + \text{Zn})$  при введении дополнительной примеси Zn существенно увеличилась интенсивность излучения, характерная для внутрицентровых  $f-f$ -переходов  $\text{Eu}^{3+}$ . Изменение локального окружения — введение дополнительной примеси Zn (снижение симметрии окружения) — играет существенную роль в повышении интенсивности излучения внутрицентровых  $f-f$ -переходов Eu в кристаллах GaN, как  $n$ -, так и  $p$ -типа. Кроме того, увеличение интенсивности излучения внутрицентровых переходов Eu может возникнуть вследствие существования комплексов Eu–N, что приводит к „подмешиванию“ интенсивности излучения из



**Рис. 9.** Температурные зависимости интенсивности излучения кристалла  $p\text{-Ga}(\text{Mg} + \text{Eu} + \text{Zn})$  типа 2 (MOCVD):  $T, \text{ K}$ : 1 — 4.2, 2 — 77. На вставке — интенсивность излучения внутрицентровых  $f-f$ -переходов Eu при температуре  $T, \text{ K}$ : 3 — 300, 4 — 77.

разрешенных переходов между молекулярными орбиталями комплекса. При увеличении температуры измерения до 300 K интенсивность излучения данного образца в длинноволновой области спектра увеличивается, в то время как интенсивность излучения в коротковолновой области полосы  $B$  ( $\lambda = 3800\text{--}4500 \text{ \AA}$ ) с увеличением температуры до  $T = 300 \text{ K}$  уменьшается.

Приведенные выше экспериментальные данные свидетельствуют о том, что легирование Eu кристаллов GaN (отличающихся по параметру  $N_D - N_A$ ) как с использованием ко-допанта (Zn), так и без него приводит к различным проявлениям изменений в спектрах излучения этих кристаллов. Это означает, что Eu и Zn (и содержащие их комплексы) создают локализованные состояния, расположенные в запрещенной зоне, различающиеся по энергетическому положению, о чем свидетельствуют данные дополнительной подсветки Ag-лазером ( $\lambda_l = 5145 \text{ \AA}$ ) [6,7]. Таким образом, в зависимости от энергетического положения уровня Eu, определяемого типом проводимости исходной полупроводниковой матрицы, интенсивность внутрицентровых

$f-f$ -переходов иона Eu изменяется. Наиболее интенсивными для кристаллов  $p$ -GaN являются переходы  $^5D_0 - ^7F_2$  ( $\lambda = 6175-6200 \text{ \AA}$ ), что, возможно, позволит реализовать подобного рода кристаллы как материал для светодиодов в красной области спектра вместо структур с квантовыми ямами на основе InGaN/GaN. Кроме того, имеет место реализация излучения внутрицентровых  $f-f$ -переходов Eu в коротковолновой области спектра, а наличие магнитного упорядочения [3] существенно расширяет области применения прямого зонного широкозонного полупроводника GaN(Eu).

## 6. Легирование кристаллов GaN эрбием (GaN(Er))

Интенсивно исследуемым РЗИ, вводимым в широкозонную полупроводниковую матрицу GaN, является Er [3,4,7]. Длина волны излучения GaN(Er) с  $\lambda = 1.54 \text{ мкм}$ , определяемого внутрицентровыми  $f-f$ -переходами в Er  $I^{13/2} - I^{15/2}$ , совпадает с длиной волны, соответствующей минимальным потерям кварца в системах с волоконно-оптической связью. Это стимулировало обширные исследования по определению локального окружения и оптимальной концентрации Er, влиянию дополнительно вводимых примесей Mg, Eu, Yb и концентрации дефектов в исходном кристалле с целью найти условия, которые могли бы увеличить интенсивность излучения на длине волны  $\lambda = 1.54 \text{ мкм}$ .

Наиболее полно исследовано влияние дополнительно введенных кислорода O<sub>2</sub> и фосфора P на уменьшение сегрегации Er и увеличение интенсивности излучения 1.54 мкм в Si [19]. Введение O<sub>2</sub> в кристаллы GaN возможно лишь методом ионной имплантации, т.е. при одновременном увеличении концентрации дефектов. В то же время, несмотря на интенсивные исследования вплоть до настоящего времени, не удалось наблюдать лазерный эффект ни в кристаллах GaN(Er), ни в  $p-i-n$ -структурах, ни в квантовых ямах на основе GaN/InGaN, ни в квантовых ямах AlGaAs/GaAs, легированных Er, в то время как лазерный эффект удалось наблюдать в кристаллах GaN(Eu), выращенных на подложках  $c$ -Si [2]. Известно, что локальная точечная симметрия оптически активного иона Er является группа  $C_{4v}$ , в то время как для почти всех РЗИ в матрице GaN характерна точечная симметрия  $C_{3v}$ . Следует также принимать во внимание, что химическая активность Er, меньше, чем у Eu, следовательно, вероятность увеличения интенсивности излучения внутрицентровых  $f-f$ -переходов за счет „подмешивания“ интенсивности излучения из разрешенных переходов между орбиталями комплексов Er-N меньше, чем у Eu-N.

В данной работе, как и в случае с Eu, исследовалось влияние дополнительно введенных примесей (кодопантов) Eu и Zn на вид спектров БКФЛ кристаллов GaN и интенсивность излучения внутрицентровых  $f-f$ -переходов Er с длинами волн  $\lambda = 5400$  и  $15400 \text{ \AA}$ .

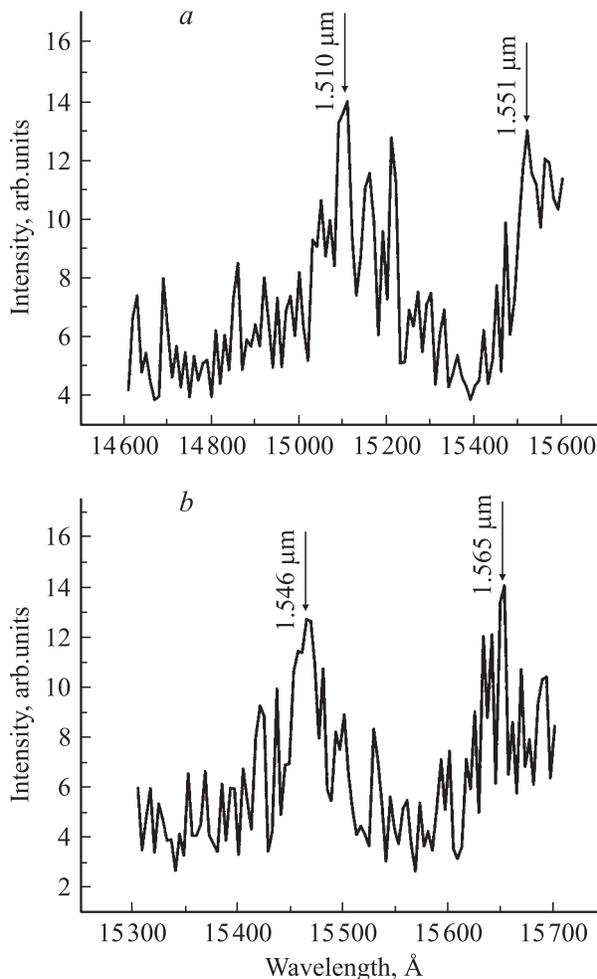


Рис. 10. Интенсивность излучения в области  $\lambda = 1.54 \text{ мкм}$  для кристалла  $n$ -GaN(Eu + Zn + Er) (возбуждение He-Cd-лазером) при температуре  $T, \text{ K}$ :  $a - 300$ ,  $b - 77$ .

Были использованы кристаллы  $n$ -GaN, выращенные HVPE (типа 1) на сапфире (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), и кристаллы  $p$ -GaN, легированные Mg, выращенные как по методу HVPE (типа 1) на подложке из SiC, так и методом MOCVD на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — кристаллы типа 2.

Влияние легирования на вид спектров БКФЛ кристаллов  $n$ -GaN, полученных методом HVPE, нелегированных и легированных Er, подробно описано в работах [7,20]. Было показано, что в зависимости от концентрации дефектов при сравнении спектров легированного и исходного кристаллов  $n$ -GaN введение Er приводило к появлению полосы излучения в коротковолновой области спектра ( $\lambda = 3600 \text{ \AA}$ ), но значительно большая интенсивность излучения наблюдалась у полосы с  $\lambda = 3800-3900 \text{ \AA}$ , что соответствует ДАР.

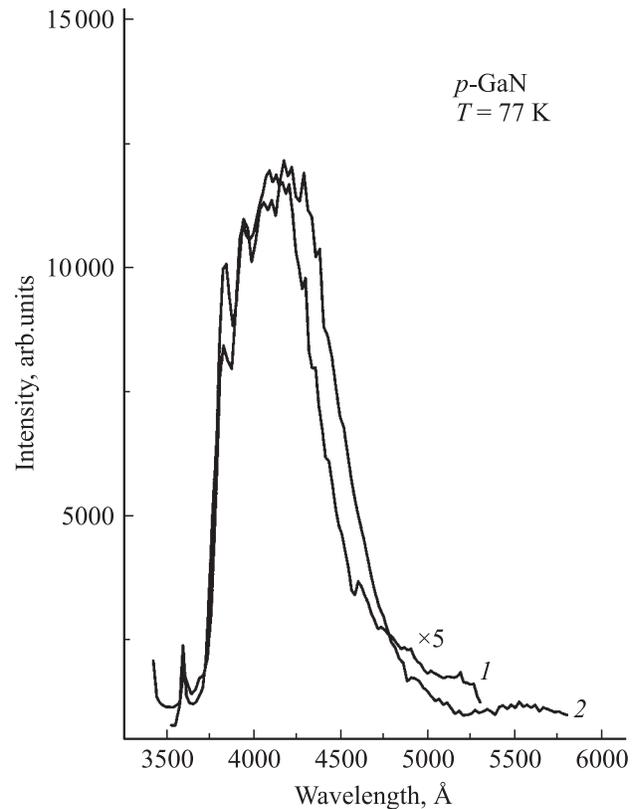
При введении Er в кристаллы  $n$ -GaN типа 1, предварительно легированные Eu + Zn (GaN(Eu + Zn + Er)), наблюдаются линии излучения в области  $\lambda = 1.54, 1.56 \text{ мкм}$  [20], что соответствует излучению внутрицентровых  $f-f$ -переходов в Er  $I^{13/2} - I^{15/2}$  (рис. 10). Вместе с тем в спектрах таких образцов присутствует и по-

лоса ДАР, интенсивность которой больше интенсивности излучения в полосе  $\lambda = 5300\text{--}5600\text{ \AA}$ , связанной, по данным работы [18], с акцепторными центрами  $V_{\text{Ga}}\text{O}_{\text{N}}$ . Появление полосы ДАР, по всей вероятности, связано с тем, что  $\text{Er}^{3+}$  является изоэлектронной ловушкой (как и в случае  $\text{Eu}^{3+}$ ). Другой причиной появления полосы ДАР может быть появление напряжений сжатия, поскольку величина ионного радиуса примесного иона  $\text{Er}^{3+}$  превышает величину ионного радиуса замещаемого атома  $\text{Ga}^{3+}$  в 2 раза ( $1.21\text{ \AA}$  —  $\text{Er}^{3+}$  и  $0.62\text{ \AA}$  —  $\text{Ga}^{3+}$ ) [21]. Таким образом, введение ко-допантов приводит к увеличению интенсивности на длине волны  $\lambda = 1.54\text{ мкм}$ , несмотря на присутствие в спектре БКФЛ полосы ДАР, что отличается от данных, полученных ранее в работе [20], т.е. наличие дополнительно введенных примесей ( $\text{Eu} + \text{Zn}$  в кристаллах  $n\text{-GaN}$ ) приводит к изменению локального окружения иона Er. Следует отметить, что для всех исследованных нами образцов GaN, легированных Er, интенсивность излучения в видимой области спектра ( $\lambda = 5200\text{--}5700\text{ \AA}$ ) коррелирует с интенсивностью в ИК области.

С целью исследования влияния типа проводимости на изменение вида спектра БКФЛ и интенсивность линии излучения  $\lambda = 1.54\text{ мкм}$  при легировании Er использовали кристаллы GaN, выращенные методом HVPE на подложке из карбида кремния SiC, имеющие  $p$ -тип проводимости, легированные Mg. Концентрация Mg (по данным метода SIMS) составляет  $3 \cdot 10^{19}\text{ см}^{-3}$ . В исходном кристалле  $p\text{-GaN}\langle\text{Mg}\rangle$  интенсивность излучения БКФЛ мала (рис. 4 из работы [7], спектр 1), но после легирования Er существенно возрастает (на несколько порядков) в области  $\lambda = 3900\text{--}4200\text{ \AA}$  (полоса B), см. рис. 4 из работы [7], спектр 2, как и в случае легирования Eu. Полоса B является сложной композицией, вклад в формирование которой дают как неоднородно уширенные линии внутрицентрового  $f-f$ -излучения  $\text{Er}^{3+}$ , так и обусловленная наличием изоэлектронной ловушки  $\text{Er}^{3+}$  полоса ДАР.

Введение дополнительной примеси Zn (ко-допанта) и влияние Zn на вид спектров БКФЛ кристалла  $\text{GaN}\langle\text{Mg} + \text{Er} + \text{Zn}\rangle$  приводит к уменьшению интенсивности излучения полосы B [7]. На рис. 4 из работы [7], кривой 3 представлен спектр кристалла  $p\text{-GaN}\langle\text{Mg}\rangle$ , легированного Er + Zn. Видно, что введение только Er приводит к большему увеличению интенсивности излучения полосы B, чем легирование двумя примесями — глубокой (Er) и мелкой (Zn).

В спектре БКФЛ кристалла  $p\text{-GaN}\langle\text{Mg} + \text{Er}\rangle$ , изготовленного по методу MOCVD (с аналогичными параметрами, что и при легировании Eu,  $p = 5 \cdot 10^{17}\text{ см}^{-3}$ ) после легирования Er, как и в случае легирования этих кристаллов Eu, наблюдается интенсивная полоса излучения B с положением максимума на длине волны  $\lambda = 4162.3\text{ \AA}$  ( $E = 2.98\text{ эВ}$ ) и выраженными особенностями (максимумами) при  $\lambda = 3823, 3923.65, 4281, 4420\text{ \AA}$  (рис. 11). При этом наблюдается заметное уменьшение интенсивности излучения линии с  $E = 3.456\text{ эВ}$ ,



**Рис. 11.** Сравнение вида спектров фотолюминесценции кристаллов  $p\text{-GaN}$  типа 2 (MOCVD)  $p\text{-GaN}\langle\text{Mg} + \text{Eu}\rangle$  (спектр 1) и  $p\text{-GaN}\langle\text{Mg} + \text{Er}\rangle$  (спектр 2) при возбуждении непрерывным He—Cd-лазером.

т.е. линии экситона, связанного на нейтральном акцепторе  $A^0$ ,  $x$ , и уменьшение величины FWHM этой линии до  $16\text{ мэВ}$ . Этот эффект связан с тем, что ион  $\text{Er}^{3+}$ , как и  $\text{Eu}^{3+}$ , выступает в роли уровня захвата, из-за чего ухудшается транспорт носителей к излучающим состояниям мелкого акцептора  $A^0$ ,  $x$ , определяющим интенсивность и величину FWHM линии излучения  $A^0$ ,  $x$  в спектрах ФЛ  $p\text{-GaN}\langle\text{Mg} + \text{Er}\rangle$ . Одновременно происходит увеличение интегральной интенсивности (в 5 раз) в спектральной области излучения  $\lambda = 3800\text{--}4500\text{ \AA}$  (полоса B) с максимумом на длине волны  $\lambda = 4162\text{--}4281\text{ \AA}$ . Следует отметить, что для данного кристалла  $p\text{-GaN}$  вид спектров вне зависимости от примесного иона Er или Eu (возбуждение  $\lambda_i = 3371\text{ \AA}$ ,  $T = 77\text{ К}$ ) изменяется незначительно (рис. 11), но значительно возрастает интенсивность излучения. Спектр 1 на рис. 11 для  $p\text{-GaN}\langle\text{Mg} + \text{Er}\rangle$  отнормирован по интенсивности излучения в кристалле  $p\text{-GaN}\langle\text{Mg} + \text{Eu}\rangle$  (спектр 2). Спектры 1 и 2 на рис. 11 почти не отличаются друг от друга, за исключением сдвига в коротковолновую область спектра для  $p\text{-GaN}\langle\text{Mg} + \text{Er}\rangle$  относительно спектра для  $p\text{-GaN}\langle\text{Mg} + \text{Eu}\rangle$ . Этот сдвиг может быть обусловлен наличием в  $\text{GaN}\langle\text{Mg} + \text{Eu}\rangle$  иона Eu в зарядовом состоянии  $2+$ . Этим же можно объяснить и 5-кратное увеличение интенсивности излучения в коротковолновой

области спектра для  $p\text{-GaN}(\text{Mg} + \text{Er})$  по сравнению со спектром для  $p\text{-GaN}(\text{Mg} + \text{Eu})$ .

Приведенные выше экспериментальные данные свидетельствуют о том, что легирование Er, как и Eu, кристаллов GaN (отличающихся по параметру  $N_D - N_A$ ) как с использованием ко-допанта (Zn), так и без него приводит к различным проявлениям изменений в спектрах излучения этих кристаллов. Это означает, что Er и Zn (и содержащие их комплексы) создают локализованные состояния, расположенные в запрещенной зоне, различающиеся по энергетическому положению.

Интенсивность излучения в области  $\lambda = 1.54$  мкм для кристаллов  $p\text{-GaN}(\text{Mg} + \text{Er})$ ,  $p\text{-GaN}(\text{Mg} + \text{Er} + \text{Zn})$  вне зависимости от температуры измерения одинакова.

## 7. Легирование кристаллов GaN тулием ( $\text{GaN}(\text{Tm})$ )

Спектры фотолюминесценции нелегированных и легированных Tm кристаллов  $n\text{-GaN}$  вне зависимости от типа кристаллов (типов 1 или 2) отличаются так же, как и при легировании Eu, Sm, Er, в зависимости от концентрации и типов дефектов в исходной полупроводниковой матрице.

Имеются линии излучения, характерные для излучения внутрицентрального  $f-f$ -перехода Tm, — в видимой области спектра  $4770 \text{ \AA}$  ( $E = 2.597 \text{ эВ}$ ) и в ближней инфракрасной области  $7980, 8080, 8130$  и  $8200 \text{ \AA}$ . Следует отметить большую интенсивность линии излучения, характерной для внутрицентрального  $f-f$ -перехода Tm в кристаллах GaN (типа 2), по сравнению с интенсивностью той же линии в кристаллах GaN типа 1. По всей вероятности, концентрация оптически активных центров  $\text{Tm}^{3+}$  в кристаллах GaN типа 2 больше, чем в кристаллах типа 1, вследствие разницы в локальном окружении данных центров [21], что и приводит к увеличению интенсивности излучения линий, соответствующих внутрицентровым  $f-f$ -переходам Tm. Такая же особенность была приведена ранее для кристаллов  $n\text{-GaN}$ , легированных Sm. Таким образом, для Tm и Sm, введенных в кристаллы GaN, наблюдается излучение, характерное для внутрицентровых переходов без введения дополнительных примесей, что свидетельствует о том, что в отличие от Eu и Er эти ионы в меньшей степени способны к образованию димеров и тримеров [10,11], т.е. обладают меньшей склонностью к образованию кластеров и к сегрегации.

При легировании Tm кристаллов GaN, как и при легировании Sm, Eu, Er, одновременно наблюдается и эффект геттерирования — увеличение интенсивности ближней фотолюминесценции, — и появление полосы ДАР, поскольку ион Tm, как и ионы Sm, Eu, Er, является изоэлектронной ловушкой.

Вид время-разрешенных спектров кристаллов  $n\text{-GaN}$ , легированных Tm, при варьировании времени задержки не отличался от вида время-разрешенных спектров, характерных для кристаллов, легированных другими РЗИ.

## 8. Заключение

В результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы.

1) Легирование GaN редкоземельными элементами позволяет управлять миграцией электронных возбуждений и открывает дополнительные возможности в создании излучающих приборов, работающих в широком спектральном диапазоне.

2) Комплексные исследования пространственного распределения дефектов, концентрации и кинетики носителей заряда дают возможность сделать корректные оценки параметров широкозонных кристаллов GaN с помощью оптических бесконтактных методов измерений.

3) Редкоземельные элементы (РЗИ) являются примесью замещения в кристаллах GaN — изоэлектронной ловушкой. В случае  $n$ -типа проводимости полупроводниковой матрицы они образуют в запрещенной зоне мелкие состояния с большим радиусом локализации, в случае  $p$ -типа исходной полупроводниковой матрицы — глубокие состояния с малым радиусом локализации.

4) На основании результатов данных исследований можно предположить наличие процесса пространственного упорядочения дефектов в кристаллах GaN(РЗИ).

5) Легирование многозарядовой примесью Eu и дополнительно введенной примесью Zn (для уменьшения вероятности сегрегации редкоземельной примеси) кристаллов GaN (MOCVD)  $p$ -типа проводимости (легированных Mg) приводит к резкому увеличению 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. Эффект сенсбилизации излучения наиболее отчетливо наблюдается в вюрцитных кристаллах GaN  $p$ -типа проводимости также при легировании Eu и Zn, увеличивая интенсивность внутрицентровых  $f-f$ -переходов в области спектра ( $\lambda = 5900\text{--}6230 \text{ \AA}$ ).

6) Интенсивность излучения, характерная для внутрицентровых  $f-f$ -переходов Sm и Tm, введенных в матрицу GaN, в отличие от интенсивности излучения  $f-f$ -переходов, характерных для Eu и Er, определяется только концентрацией дефектов исходной полупроводниковой матрицы. Вероятность сегрегации для ионов Sm, Tm меньше, чем для Eu и тем более для Er.

7) Интенсивность внутрицентровых  $f-f$ -переходов, характерных для  $\text{Er}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ , введенных в кристаллы  $n\text{-GaN}$ , увеличивается с возрастанием температуры от 77 до 300 К.

8) Интенсивность внутрицентровых  $f-f$ -переходов, характерных для  $\text{Er}^{3+}$ , введенных в кристаллы  $p\text{-GaN}$ , не изменяется при введении Zn.

Авторы выражают благодарность С.В. Родину за предоставленные образцы. Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант 02-07-00854) и программы ООФА „Сильно коррелированные электроны...“.

## Список литературы

- [1] J.H. Park, A.J. Steckl. Appl. Phys. Lett., **85** (20), 4588 (2004).
- [2] J.H. Park, A.J. Steckl. J. Appl. Phys., **98**, 056 108 (2005).
- [3] J.U. Hite, G.T. Thaler, R. Khanna, C.R. Abemanthu, S.J. Pearton, J.H. Park, A.J. Steckl, J. Zavada. Appl. Phys. Lett., **89**, 132 119 (2006).
- [4] S. Kim, S.J. Rhese, X. Li, J.J. Colemann, S.G. Bishop. Appl. Phys. Lett., **76** (17), 2403 (2000).
- [5] В.В. Криволапчук, М.М. Мездрогина, А.В. Насонов, С.Н. Родин. ФТТ, **45** (9), 1556 (2003).
- [6] В.В. Криволапчук, М.М. Мездрогина, Ю.В. Кожанова, С.Н. Родин. ФТП, **40** (9), 1033 (2006).
- [7] М.М. Мездрогина, В.В. Криволапчук, В.Н. Петров, С.Н. Родин, А.В. Черенков. ФТП, **40** (12), 1412 (2006).
- [8] C.L. Wu, J.-Y. Hen, S. Gao. Appl. Phys. Lett., **85** (1), 2071 (2004).
- [9] В.Ю. Некрасов, Л.П. Беляков, О.М. Сресели, Н.Н. Зинovieв. ФТП, **33**, 1428 (1999).
- [10] H.J. Lozukowsky. Phys. Rev. B, **48** (24), 17758 (1993).
- [11] J.B. Gruber, B. Zandi, H.J. Lozukowsky. J. Appl. Phys., **91** (5), 2929 (2002).
- [12] М.И. Гайдук, В.Ф. Золин, Л.С. Гейгерова. *Спектры люминесценции европия* (М., Наука, 1974).
- [13] P.P. Seregin, M.M. Mezdrogina, F.S. Nasredinov, Zh. Abdu-manarov. Phys. Status Solidi B, **155** (2), 107 (1989).
- [14] A.S. Segal, A.V. Kondratyev, S.Yu. Karpov, D. Martin, V. Wagner, M. Illegems. J. Cryst. Growth, **270** (3–4), 800 (2004).
- [15] A. Asano. Appl. Phys. Lett., **56** (5), 533 (1990).
- [16] В.В. Лундин, А.Е. Николаев, Е.Е. Заварин, М.А. Сеницын, А.В. Сахаров, С.О. Усов, А.Ф. Цацуньников. *Тез. докл. 5-й Всеросс. конф. „Нитриды галлия, индия и алюминия — структуры и приборы“* (31 января–2 февраля, М., 2007) с. 14.
- [17] А.Н. Семенов, В.Н. Жмерик, А.М. Мизеров, С.В. Иванов. *Тез. докл. 5-й Всеросс. конф. „Нитриды галлия, индия и алюминия — структуры и приборы“* (3–5 июля, СПб., 2005) с. 56.
- [18] M. Reshnikov, H. Morkos. J. Appl. Phys., **97**, 061301 (2005).
- [19] S. Coffa, G. Franzo, F. Priolo, A. Polman, R. Serna. Phys. Rev. B **49**, 1613 (1994).
- [20] В.В. Криволапчук, М.М. Мездрогина, А.В. Насонов, С.Н. Родин, Н.М. Шмидт. ФТТ, **46** (5), 814 (2004).
- [21] Ж.П. Сюше. *Физическая химия полупроводников* (М., Металлургия, 1969).

Редактор Т.А. Полянская

## Space distribution of defects and the kinetic of nonequilibrium charge carries in the wurtzite crystals GaN doped by Sm, Eu, Er, Tm and co-dopant Zn

M.M. Mezdrogina, V.V. Krivolapchuk, J.V. Kozhanova\*

loffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia

\* St. Petersburg State Polytechnical University,  
195251 St. Petersburg, Russia

**Abstract** Based on analysis of the time-resolved and stationary photoluminescence spectra, it was found that the space distribution of rare-earth ions Sm, Eu, Er, Tm in GaN wurtzite crystals depends on the type and concentration of defects in the semiconductors matrix as well as on the impurity type (the segregation particularity of impurity). The GaN doping by the multi-charge impurity of rare-earth ions and co-dopant Zn leads to the sensitizing of light emission. For considering of this effect in the case GaN crystals with *n*- and *p*-type conductivity, the model of the isoelectronic traps has been used.