

# Механизмы легирования и интенсивность излучения внутрицентровых $f-f$ -переходов легирующей примеси Eu в структурах с квантовыми ямами $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$

© М.М. Мездрогина<sup>¶</sup>, В.В. Криволапчук, В.Н. Петров, Ю.В. Кожанова\*,  
Э.Ю. Даниловский\*, Р.В. Кузьмин\*

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

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

(Получена 11 июня 2008 г. Принята к печати 26 июня 2008 г.)

Исследовано влияние легирования европием на вид спектров излучения структур с квантовыми ямами на основе  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ , на механизм легирования и интенсивность излучения внутрицентровых  $f-f$ -переходов Eu. По данным мёссбауэровской спектроскопии, в зависимости от концентрации дефектов в структурах с квантовыми ямами легирующая примесь Eu может иметь зарядовое состояние примесного иона  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  или только  $\text{Eu}^{3+}$ . В том случае, когда зарядовое состояние примесного иона равно  $\text{Eu}^{3+}$ , наблюдается излучение внутрицентровых переходов  ${}^5D_0-{}^7F_2$  ( $\lambda = 6220 \text{ \AA}$ ). Если примесный ион может находиться в зарядовых состояниях  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$ , то не наблюдается излучения внутрицентровых переходов, характерных как для  $\text{Eu}^{2+}$ , так и  $\text{Eu}^{3+}$ .

PACS: 61.72.uj, 78.55.Cr, 78.67.De, 78.47.Cd

## 1. Введение

Внутрицентровые переходы примеси редкоземельных элементов, длина волны излучения которых практически не зависит от полупроводниковой матрицы, давно привлекают исследователей с целью создания инжекционных излучателей на дискретной длине волны. В структурах с квантовыми ямами на основе  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  возможен инжекционный механизм возбуждения редкоземельных ионов (РЗИ) путем приложения электрического поля как в обычной  $p-n$ -структуре (при прямом и обратном смещении), так и в латеральной плоскости. Определение механизма легирования, формирования спектров излучения, эффективность работы структур необходимы для решения поставленной проблемы.

Эффективность работы приборов на основе структур  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  с квантовыми ямами (КЯ) определяется влиянием совокупности различных параметров на механизмы формирования излучения в таких структурах. Формирование излучения определяется процессами миграции электронного возбуждения и захвата носителей заряда, плотностью локализованных состояний, в свою очередь связанных с концентрацией, формой различных неоднородностей в слоях  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , GaN, формирующих структуры с квантовыми ямами. Неоднородности в слое InGaN обусловлены способностью In к кластеризованию в твердом растворе InGaN вследствие более слабой связи In-N, чем Ga-N, а в GaN — особенностями технологии получения. Влияние различного рода структурных неоднородностей, в том числе неоднородностей поверхности, на механизм формирования излучения в структурах с КЯ на основе  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  и светодиодов (СД) на их основе для коротковолновой (синей)

области спектра рассматривалось в ряде работ [1–6]. Для структур с квантовыми ямами на основе InGaN/GaN, максимум длины волны излучения которых находится в коротковолновой (голубой) области спектра, показана важность процессов обмена возбуждением между неоднородностями (кластерами) для формирования линии излучения [1], а также влияние процесса самопроизвольного фазового распада (СФР) [2,3], влияние формы, огранки кластеров в структурах на эффективность работы СД, влияние неоднородно распределенных напряжений в латеральной плоскости на длину волны и интенсивность излучения [4–6] структур  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ .

Создание светодиодов (СД) для длинноволновой (синие- и желто-зеленой) области спектра требует решения дополнительных проблем. При росте на сапфире структур  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ , максимум длины волны излучения которых находится в зеленой (и желто-зеленой) области спектра, основная трудность возникает вследствие как кластеризованности In, так и неоднородного распределения этих кластеров по поверхности подложки [6]. Одним из способов решения данной проблемы является использование люминофоров, преобразующих ультрафиолетовое излучение в видимое, что обусловлено согласованием спектров излучения светодиодов и спектров возбуждения люминофоров [7].

Перспективным методом для преобразования коротковолнового излучения СД на основе  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  в фиолетовую, синюю, синие-зеленую и желто-зеленую области спектра является легирование структур редкоземельными элементами — европием и эрбием, длина волны излучения внутрицентровых  $f-f$ -переходов которых находится в видимой области спектра.

Европий является наиболее интенсивно исследуемой примесью в различных полупроводниковых соединениях,

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

в том числе в вюртцитных кристаллах GaN, где он является примесью замещения в катионной подрешетке. Наличие легирующего иона Eu в двух зарядовых состояниях  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  в решетке GaN [8] приводит к реализации двух типов ионных связей Eu–N, отличающихся различной длиной в матрице GaN (вместо ковалентной связи Ga–N, характеризующейся одной величиной длины связи).

Примеси РЗИ в структурах  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  с КЯ, являясь примесями замещения, вследствие различия в размерах ионных радиусов РЗИ и замещаемых компонентов структуры могут быть изовалентными ловушками для носителей заряда. Изовалентные ловушки порождают дополнительные уровни в структурах с КЯ. В результате может реализоваться резонансный механизм передачи возбуждения от полупроводниковой матрицы к комплексу, образованному РЗИ с анионным компонентом или дефектом структуры. Таким образом появляется дополнительный канал миграции электронного возбуждения и захвата неравновесных носителей. При этом необходимо заметить, что детальное исследование влияния РЗИ на механизм переноса и захвата неравновесных носителей в структурах с КЯ может способствовать как разработке более эффективных СД, так и созданию новых лазерных структур (при реализации инжекционного механизма возбуждения) для широкого (от инфракрасного до ультрафиолетового) спектрального диапазона [9].

При исследовании влияния легирования РЗИ на вид спектров излучения структур с квантовыми ямами на основе  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  необходимо найти основной параметр, определяющий механизм, эффективность легирования, оптимальное локальное окружение иона с целью получения максимальной интенсивности излучения внутрицентровых переходов РЗИ, учитывая способность примеси к сегрегации. Результаты подобных исследований позволят выявить особенности миграции электронного возбуждения в структурах, что даст возможность оптимизировать параметры роста и эффективность работы приборов в заданном спектральном диапазоне на основе структур  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ (РЗИ).

Цель данной работы — определение корреляции между параметрами различных по степени неоднородности структур  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ , легированных Eu, с локальным окружением иона Eu, с целью достижения эффективного излучения внутрицентровых  $f-f$ -переходов, определения механизмов легирования и механизмов миграции электронного возбуждения носителей.

## 2. Объекты исследования

Для решения поставленной проблемы варьирования локального окружения иона Eu исследовалось влияние легирования на вид спектров излучения в структурах с квантовыми ямами  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  с различной величиной  $x$  (концентрацией In и с различной концентрацией примесно-дефектных комплексов).

В качестве объектов исследования использовали светодиодные структуры с квантовыми ямами  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ , как исходные, так затем и легированные Eu.

Легирование Eu проводилось с помощью метода диффузии [9,10]. Светодиодные структуры представляли собой выращенный методом MOCVD на подложке из сапфира набор из 5 квантовых ям ( $\sim 2.5$  нм), разделенных барьерами GaN ( $\sim 7.0$  нм). Оптические методы исследования — измерения спектров фотолюминесценции (ФЛ) использовали в качестве контроля влияния легирования на механизм излучения структур  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ . Спектры ФЛ структур изучались как при стационарном, так и при импульсном возбуждении, регистрировались стационарные и время-разрешенные спектры. Оптические измерения проводились на дифракционном спектрометре СДЛ-2 с обратной линейной дисперсией 1.3 нм/мм в области краевой люминесценции GaN. Для измерения время-разрешенных (задержанных) спектров и процессов затухания использовался импульсный азотный лазер типа ЛГИ-21 с длиной волны излучения  $\lambda = 3371$  Å и длительностью импульса (на полуширине)  $\tau \approx 10$  нс, при изменении времени задержки  $t_d$  в интервале  $t_d = 0-80$  мкс и во временном окне длительностью 5–10 мкс. Измерения проводились при температурах  $T = 300, 77, 4.2$  К. Для корректного сравнения спектров излучения разных структур  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  контролируемые параметры — угол падения луча, интенсивность возбуждающего света, температура — были постоянными.

Контроль локального окружения примесного иона осуществляли путем определения зарядового состояния примесного иона Eu с помощью мессбауэровской спектроскопии при  $T = 77, 300$  К с использованием стандартного спектрометра МС-2201.

## 3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Известно, что интенсивность излучения внутрицентровых переходов РЗИ определяется рядом факторов: локальным окружением и концентрацией иона в определенном зарядовом состоянии, заселенностью внутрицентровых  $f-f$ -уровней,  $f-d$ -гибридизацией, сегрегационной способностью примеси, механизмом передачи возбуждения от полупроводниковой матрицы к иону. Комплексный подход к решению всех задач означает прежде всего выяснение механизмов миграции, захвата носителей в исследуемых образцах. Для выяснения особенностей транспорта и энергетической релаксации возбуждений в наноструктурах, содержащих различные неоднородности (в том числе кластеры), как в исходных, так и в легированных структурах исследовались кинетика затухания и время-разрешенные спектры люминесценции. Исследование эволюции время-разрешенных спектров ФЛ позволяет экспериментально наблюдать коррелированное поведение встроенных электрических полей и долгоживущих локализованных состояний [1]. Все полученные данные дают возможность определения влияния механизма легирования РЗИ на спектры излучения структур с квантовыми ямами на основе

Влияние легирования Eu на параметры спектра фотолюминесценции структур A1–A4: изменение положения максимума длины волны излучения  $\Delta\lambda_{\max}$  и интегральной интенсивности излучения  $\delta I$

Структура	$\Delta\lambda_{\max}, \text{\AA}$	$\delta I = I_{\text{Eu}}/I_{\text{st}}$	$I, \text{отн.ед.}$
A1	-90	70	$3.8 \cdot 10^6$
A2	-450	5	$3.0 \cdot 10^7$
A3	-950	13.4	$3.5 \cdot 10^7$
A4	0	1.26	$5.3 \cdot 10^6$

$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ , изменения локального окружения Eu и интенсивности излучения внутрицентровых  $f-f$ -переходов Eu.

Концентрация примеси Eu была одинаковой для всех структур и не превышала концентрации фоновых примесей. Влияние легирования Eu на вид спектров ФЛ исследовалось на структурах с КЯ на основе  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ , имеющих различные концентрации In, примесно-дефектных комплексов, конфигурацию неоднородностей вследствие варьирования технологическими параметрами роста структур. Далее структуры обозначены как структуры А-типа (№ А1–А4 в таблице) с различными значениями максимума длин волн излучения  $4100 < \lambda < 5100 \text{\AA}$  и структуры В-типа. Структуры В-типа отличаются от структур А-типа большей интенсивностью излучения, с максимумами длины волны излучения как в синей ( $\lambda = 4200 \text{\AA}$ ), так и в зеленой спектральной области ( $\lambda = 5200 \text{\AA}$ ).

Спектр ФЛ для всех исследованных структур  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  в случае стационарного возбуждения (He–Cd-лазер,  $\lambda = 3250 \text{\AA}$ ) представляет собой полосу излучения в сине-зеленой области ( $\lambda \approx 4300\text{--}5100 \text{\AA}$ ) достаточно большой интенсивности, отвечающую излучению из квантовых ям. По мере увеличения состава In от структуры А1 к структуре А4 в твердом растворе  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  увеличиваются положение максимума  $\lambda_{\max}$  и интенсивность излучения, а также изменяется форма линии люминесценции [1].

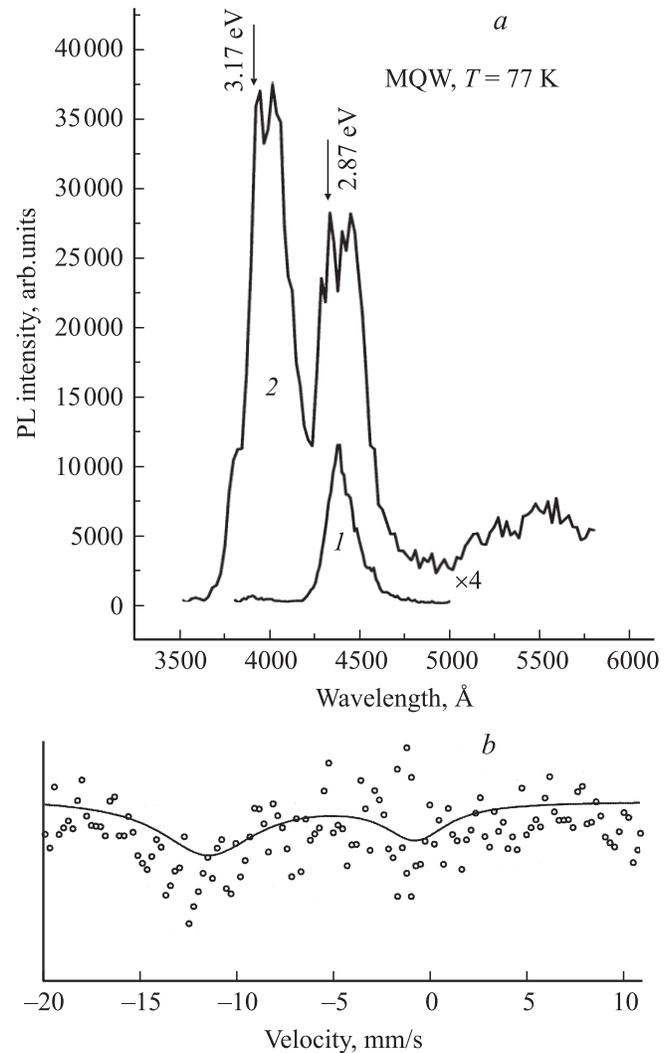
Исследованные в данной работе структуры А-типа были получены при изменении роста слоев InGaN с целью изменения концентрации In; структуры В-типа — при изменении параметров роста слоев GaN и InGaN [2,3]. Было показано, что все приведенные выше изменения технологических параметров роста слоев  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  приводят к существенным изменениям состава твердого раствора и находят отражение в спектрах излучения.

В таблице приведены данные по влиянию легирования Eu на величины интегральной интенсивности излучения и изменения положения максимума длины волны излучения  $\Delta\lambda_{\max} = \lambda_{\max}^{\text{st}} - \lambda_{\max}^{\text{Eu}}$  структур А1–А4.

Особенности легирования Eu структур  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  (при варьировании технологии нанесения слоя InGaN), при изменении состава твердого раствора  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , состоит в том, что при этом меняются свойства слоев GaN. Легирование Eu структуры А1 (рис. 1, кривая 1 — спектр нелегированной структуры,

кривая 2 — легированной) привело к существенному изменению вида спектра ФЛ: появлению пика  $\lambda = 4380 \text{\AA}$ ,  $\Delta\lambda_{\max} = -90 \text{\AA}$ , увеличению интенсивности излучения в 70 раз (рис. 1, кривая 2) по сравнению с интенсивностью излучения на данной длине волны нелегированной структуры А1 (рис. 1, кривая 1). Существенное изменение вида спектра ФЛ структуры, вероятно, связано с тем, что пространственное расположение примеси Eu определяется наличием ее в слоях GaN и аналогично поведению этой примеси в GaP [10]. Eu является изовалентной ловушкой, поведение которой по влиянию на вид спектров ФЛ подобно поведению изовалентной ловушки азота в GaP.

Примесь Eu в структуре может быть как в зарядовом состоянии  $\text{Eu}^{3+}$ , так и  $\text{Eu}^{2+}$ . Ионы  $\text{Eu}^{2+}$  не являются изовалентной примесью. Они могут образовывать комплексы с дефектами структуры или с примесями, имеющимися в структуре, например с углеродом, concentra-



**Рис. 1.** а — влияние легирования Eu на вид спектров фотолюминесценции структур: 1 — нелегированной, 2 — легированной Eu; б — мёссбауэровский спектр структуры А1, легированной Eu.

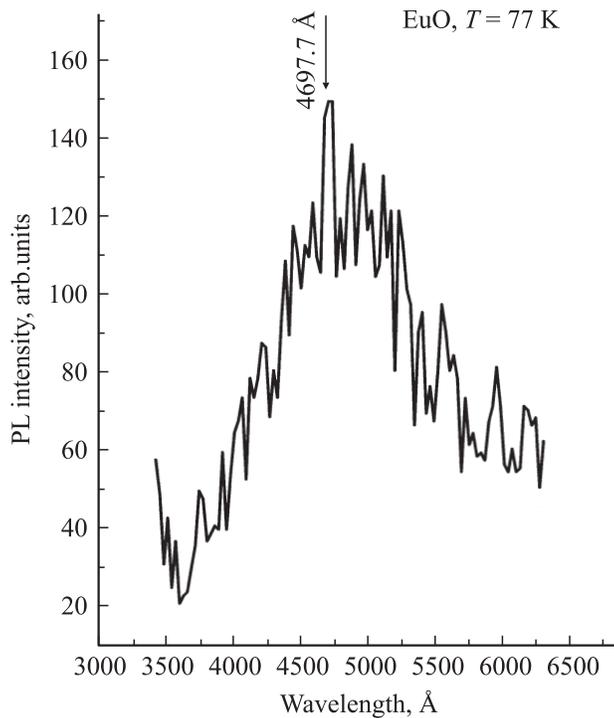


Рис. 2. Спектр фотолюминесценции кристалла EuO.

ция которого и тип связей с дефектами определяются технологическими параметрами (в частности, температурой) осаждения. Спектр ФЛ кристалла EuO (когда Eu находится только в состоянии  $\text{Eu}^{2+}$ ) приведен на рис. 2, длина волны максимума излучения  $\lambda_{\text{max}} = 4900\text{--}5000 \text{ \AA}$ .

В этом случае увеличение интенсивности излучения может быть связано как с излучением полосы донорно-акцепторной рекомбинации, так и с излучением внутрицентровых  $f\text{--}f$ -переходов  $\text{Eu}^{2+}$ , а сдвиг максимума длины волны излучения в коротковолновую область спектра обусловлен наличием напряжений, поскольку размер ионного радиуса  $\text{Eu}^{2+}$  больше, чем у  $\text{Eu}^{3+}$  и чем у Ga. Ранее в работе [11] на примере пленок  $a\text{-Si:H}$ , легированных Eu, было показано, что при концентрации дефектов исходной полупроводниковой матрицы  $N_{\text{D}}\text{--}N_{\text{A}} > 10^{17} \text{ см}^{-3}$  примесный ион находится в одном зарядовом состоянии —  $\text{Eu}^{3+}$ . При увеличении концентрации дефектов  $N_{\text{D}}\text{--}N_{\text{A}} > 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  примесь Eu находится в двух зарядовых состояниях:  $2+$  и  $3+$ . Существование двух зарядовых состояний примеси Eu в данной структуре InGaN/GaN с квантовыми ямами обусловлено концентрацией дефектов и примесей в структуре.

Для определения влияния параметров полупроводниковой матрицы на локальное окружение и на зарядовое состояние примесного иона Eu использовали мёссбауэровскую спектроскопию, в качестве излучателя —  $\text{Eu}^{151}$ , в качестве поглотителя —  $\text{Sm}^{151}$ . На рис. 1, *b* приведен мёссбауэровский спектр структуры A1. Примесный ион Eu находится в двух зарядовых состояниях:  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$ . Для части спектра с изомерным сдвигом  $11.5 \text{ мм/с}$  (что соответствует  $\text{Eu}^{2+}$ ) величина

$\text{FWHM} = 6 \text{ мм/с}$ , что свидетельствует о значительном искажении локального окружения центров Eu, по всей вероятности вследствие наличия дефектов. Концентрация ионов в зарядовых состояниях  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  практически одинакова, а суммарная концентрация — не более  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Интенсивность излучения внутрицентровых  $f\text{--}f$ -переходов  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  мала; следовательно, локальное окружение иона не способствует реализации излучения внутрицентровых  $f\text{--}f$ -переходов.

В то же время для нелегированных структур, для кристаллов GaN, а также для легированных Eu структур в длинноволновой области спектра ФЛ всегда имеется полоса излучения с максимумом  $\lambda = 5870 \text{ \AA}$ , совпадающая с длиной волны излучения внутрицентровых переходов иона  $\text{Eu}^{3+}$  [12]. С целью более точного определения пространственного расположения примеси были легированы Eu слои InGaN. На рис. 3 представлено изменение вида спектра ФЛ слоя InGaN, в котором концентрация In соответствовала концентрации In в слое InGaN в структуре A1 ( $\lambda_{\text{max}} = 4300 \text{ \AA}$ ), легированной Eu. Однако в отличие от структуры A1 интенсивность излучения нелегированного, исходного слоя InGaN (рис. 3, кривая 1) значительно больше, т.е. концентрация дефектов (центров безызлучательной рекомбинации) меньше, чем в слое InGaN в структуре A1. В результате легирования Eu (рис. 3, кривая 2) незначительно увеличилась интенсивность излучения и величина  $\lambda_{\text{max}}$ . В слое InGaN наблюдается сдвиг длины волны максимума излучения в длинноволновую область спектра ( $\Delta\lambda_{\text{max}} = +12 \text{ \AA}$ ). Следовательно, влияние легирования на изменения параметров спектра слоя InGaN

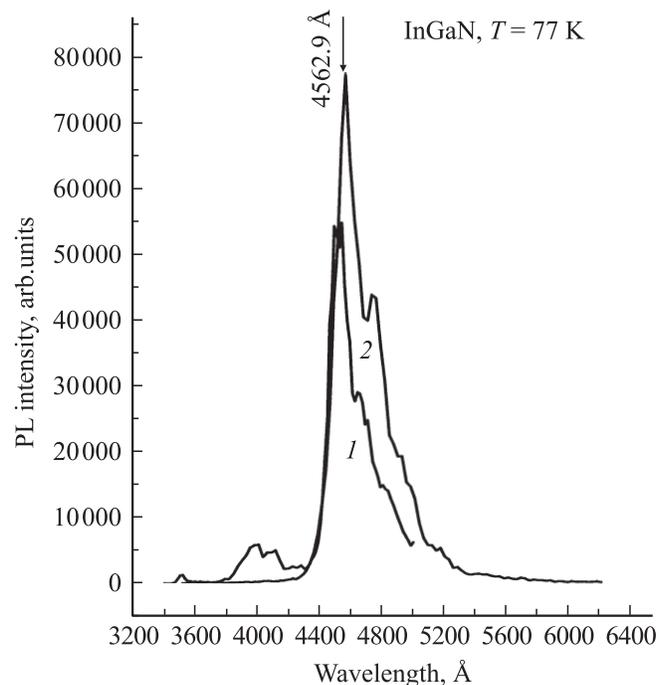
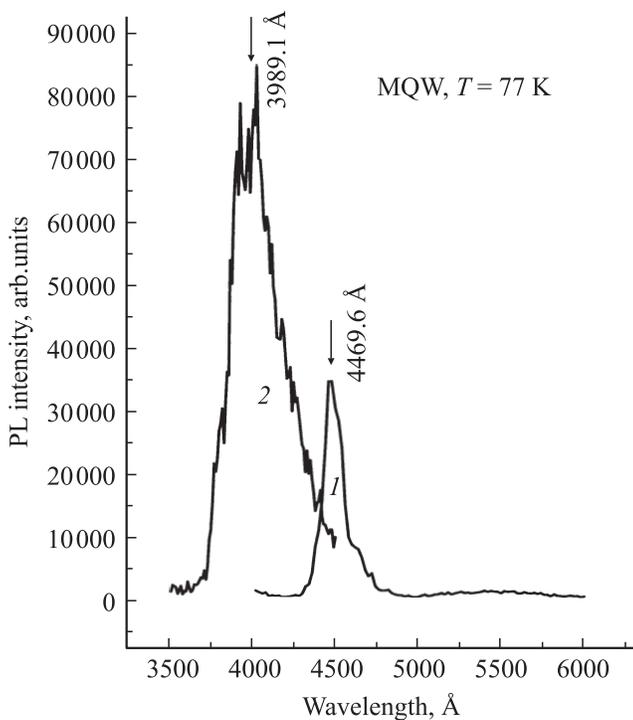


Рис. 3. Влияние легирования Eu на вид спектров фотолюминесценции слоя InGaN: 1 — нелегированного, 2 — легированного Eu.

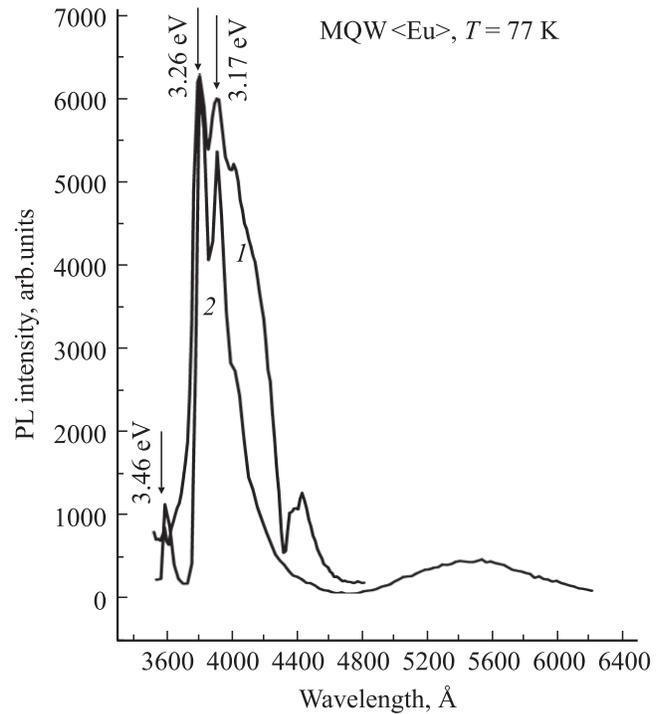
отличается от изменений параметров спектра легированной Eu структуры A1. С наибольшей вероятностью можно предположить, что пространственное расположение легирующей примеси Eu в исследованных в данной работе структурах — в слое GaN.

Для структуры InGaN/GaN A2 легирование Eu привело к существенному увеличению (в 5 раз) интенсивности излучения в области длин волн 3900–4100 Å при резком уменьшении (практически означающем исчезновение) излучения из квантовых ям (рис. 4). Формально это может рассматриваться как существенный ( $\Delta\lambda_{\max} = -450 \text{ \AA}$ ), больший по величине, чем для структуры A1, сдвиг  $\lambda_{\max}$  в коротковолновую область спектра. Однако в действительности это означает появление новой полосы излучения, аналогичной появлению полосы  $B_{RE}$  в результате легирования Eu слоев  $p$ -GaN [10]. Как и в предыдущей структуре A1, излучения внутрицентровых  $f-f$ -переходов Eu не обнаружено.

На рис. 5 представлен вид время-разрешенных спектров ФЛ легированной Eu структуры A2 при варьировании времени задержки от 0.1 до 10 мкс (кривые 1, 2). Величина FWHM монотонно убывает при увеличении времени задержки  $t_d$ . Следует отметить, что данные изменения касаются лишь изменений в полосе излучения  $\lambda = 3800\text{--}4200 \text{ \AA}$ , т. е. в области излучения, характерной для излучения экситонов, связанных на изовалентной примеси, именуемой в работе [10] как полоса  $B_{RE}$ . Изменения величины FWHM при увеличении времени задержки аналогичны изменениям данной величины в



**Рис. 4.** Влияние легирования Eu на вид спектров фотолюминесценции структуры A2: 1 — нелегированной, 2 — легированной Eu.

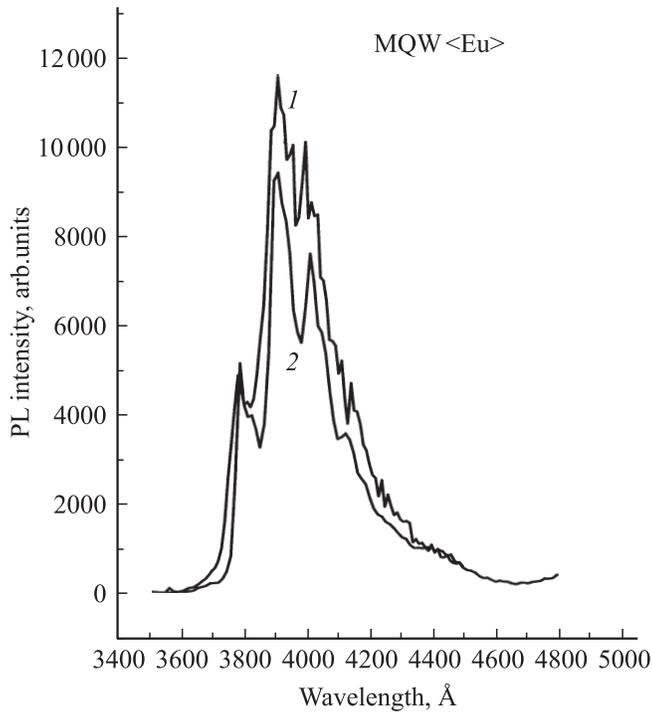


**Рис. 5.** Влияние времени задержки  $t_d$  на вид время-разрешенных спектров фотолюминесценции структуры A2, легированной Eu: 1 —  $\Delta t_d < 0.1 \text{ мкс}$ , 2 —  $\Delta t_d = 10 \text{ мкс}$ .

кристаллах  $n$ -GaN, легированных РЗИ [12], и свидетельствуют о равномерности распределения дефектов (центров безызлучательной рекомбинации) в структуре в результате легирования, т. е. влияние легирования Eu сводится к пространственному упорядочению дефектов структуры.

Для коротковолновой области спектра изменениями вида спектров при варьировании времени задержки можно пренебречь вследствие их малости. Изменения величины спектрального интервала при увеличении времени задержки в легированной Eu структуре A2 не наблюдается. С целью исследования влияния пьезоэлектрических полей, имеющихся, как правило, в структурах  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ , была измерена температурная зависимость спектров ФЛ. На рис. 6 представлено изменение вида спектра ФЛ легированной Eu структуры A2 при  $T = 77$  (кривая 1) и 4.2 К (кривая 2). Видно, что уменьшение температуры измерения приводит к уменьшению интенсивности излучения, что связано с влиянием имеющихся в структуре пьезоэлектрических полей, а также напряжений, величина которых при уменьшении температуры увеличивается.

Для структуры  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  A3 с уменьшенной температурой роста слоя  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  изменение вида спектра ФЛ в результате легирования Eu и последующего отжига представлено на рис. 7. Кривая 1 — спектр ФЛ нелегированной структуры, состоящий из 3 пиков; кривая 2 — спектр ФЛ для легированной Eu структуры A3. Излучения в области внутрицентровых  $f-f$ -переходов иона Eu не обнаружено. Таким образом, как и



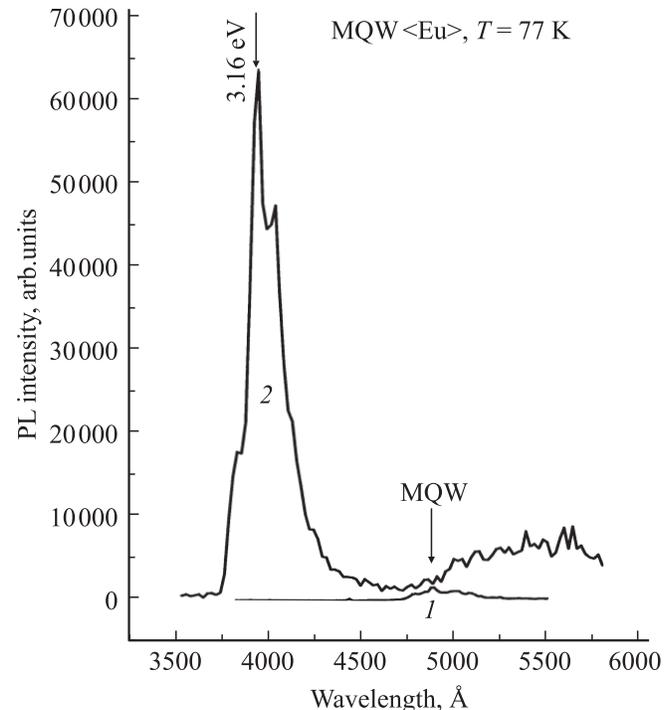
**Рис. 6.** Влияние температуры измерения на вид спектра фотолюминесценции структуры A2, легированной Eu.  $T$ , К: 1 — 4.2, 2 — 77.

в структурах A1, A2, не выполнены выше приведенные необходимые условия для реализации излучения внутрицентровых  $f-f$ -переходов Eu. Видно, что, как и для структур A1, A2, легирование Eu структуры A3 привело к увеличению (более чем на порядок по сравнению с интенсивностью излучения нелегированной структуры) интенсивности излучения в области длин волн 3900–4100 Å — полоса  $B_{RE}$ . Максимум интенсивности излучения, как и в структурах A1, A2, соответствует излучению экситона, связанного на изоэлектронной ловушке; как и в предыдущих структурах A1, A2, пространственное расположение примеси Eu — в слоях GaN. По всей вероятности, справедливо предположение о существовании в барьерном слое GaN примеси Eu в двух зарядовых состояниях:  $Eu^{2+}$  и  $Eu^{3+}$ , причем по сравнению с предыдущими структурами сдвиг  $\Delta\lambda_{max} = -950$  Å стал еще больше.

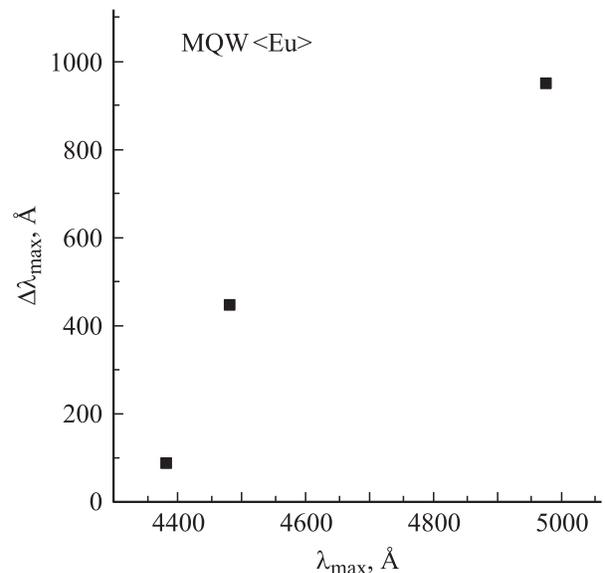
На рис. 8 приведена зависимость изменения  $\Delta\lambda_{max}$  в структурах A1–A3, легированных Eu, от величины  $\lambda_{max}$  для исходных (нелегированных) структур  $In_xGa_{1-x}N/GaN$ . Видно, что величина изменения волны  $\Delta\lambda_{max}$  увеличивается с увеличением  $\lambda_{max}$  исходной нелегированной структуры, т. е. с увеличением содержания In в твердом растворе InGaN и с увеличением неоднородности (кластерирования) исходной полупроводниковой матрицы.

Для структуры A4 с реализованным процессом спонтанного фазового распада [2] спектр ФЛ нелегированной структуры был неоднородно уширен и состоял из 3 пиков. Легирование Eu, в отличие от предыдущих структур

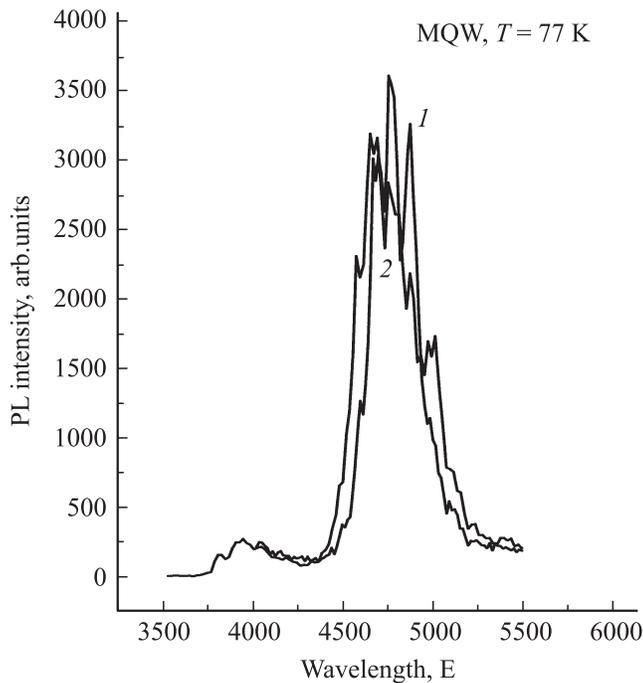
(A1–A3), привело к незначительному увеличению интенсивности излучения и к практическому отсутствию изменения  $\lambda_{max}$  ( $\Delta\lambda_{max} = 0$ ) в коротковолновую область спектра. Никаких изменений в коротковолновой области спектра не наблюдалось (см. рис. 9, кривые 1 и 2). Если предположить, как и для структур A1–A3, что пространственная примесь Eu располагается в слое GaN, то, как



**Рис. 7.** Влияние легирования Eu на вид спектра фотолюминесценции структуры A3: 1 — нелегированной, 2 — легированной Eu.



**Рис. 8.** Зависимость изменения  $\Delta\lambda_{max}$  в структурах A1–A3, легированных Eu, от величины  $\lambda_{max}$  для исходных нелегированных структур  $In_xGa_{1-x}N/GaN$ .



**Рис. 9.** Влияние легирования Eu на вид спектров фотолюминесценции структуры A4: 1 — нелегированной, 2 — легированной Eu.

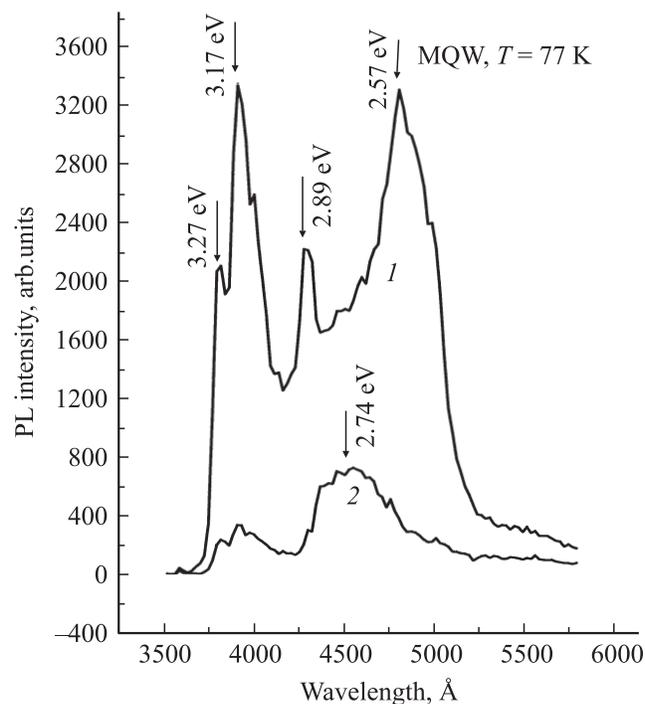
было показано в работе [10], легирование Eu слоя  $n$ -GaN с малой концентрацией мелких примесей, при наличии глубоких примесей (в спектре ФЛ имелось излучение в желто-зеленой области  $\lambda = 5200 \text{ \AA}$ ), не приводит к изменению спектров ФЛ. Таким образом, аналогично поведению примесей Al, In в GaP введение глубокой примеси Eu в слой GaN не приводит к изменению вида спектров ФЛ.

Можно предположить, что плотность локализованных состояний носителей в легированной структуре после последовательно проведенных процессов нанесения Eu — отжига — была больше, чем в предыдущих структурах, интенсивность излучения также больше. Кроме того, в результате легирования Eu может происходить изменение конфигурации и взаимного расположения неоднородностей, возникающих вследствие разницы в размерах ионных радиусов компонентов структуры и легирующей примеси, что приводит к изменению спектра ФЛ, обусловленной особенностями функции пространственно-энергетического распределения излучающих локализованных состояний разных типов. Несмотря на все варьирования параметров осаждения и изменения спектров ФЛ нелегированных структур, в них не наблюдалось излучение внутрицентровых переходов Eu, поскольку велика концентрация примесно-дефектных комплексов. Таким образом, необходимым условием увеличения интенсивности излучения в области края ФЛ является увеличение плотности локализованных состояний — центров излучательной рекомбинации, а для реализации внутрицентровых переходов РЗИ необходимо выполнение условия: оптимизация концен-

трации примесно-дефектных комплексов. Поэтому для увеличения интенсивности излучения внутрицентровых переходов РЗИ, как правило, вводятся дополнительные примеси (ко-допанты) [10,13].

На рис. 10 (кривые 1,2) приведены время-разрешенные спектры ФЛ легированной структуры A4 (InGaN/GaN(Eu)) при варьировании времени задержки. В отличие от вида время-разрешенных спектров ФЛ структуры A2, наиболее существенные изменения вида спектра при увеличении времени задержки наблюдаются для полосы излучения, соответствующей излучению слоя InGaN (формирующего яму), — как и в работе [1], сдвиг максимума излучения во время-разрешенных спектрах при увеличении времени задержки, — в коротковолновую область спектра. Для слоя GaN (формирующего барьер) изменения формы спектра меньше и сдвиг максимума происходит в длинноволновую область спектра, т.е. наблюдается изменение величины спектрального интервала при увеличении времени задержки.

Легирование Eu структур с КЯ на основе  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ , полученных при варьировании технологических параметров нанесения слоя InGaN, с различными концентрациями In, механизмами роста слоев, с различными параметрами спектра ФЛ исходных структур, по всей вероятности, приводит к тому, что пространственное расположение примеси происходит в слое GaN, где примесь является изовалентной ловушкой, причем локальное окружение и концентрация ионов примеси Eu таковы, что излучение внутрицентровых  $f-f$ -переходов не наблюдается. Примесь Eu, как изовалентная ловушка, является причиной существенного

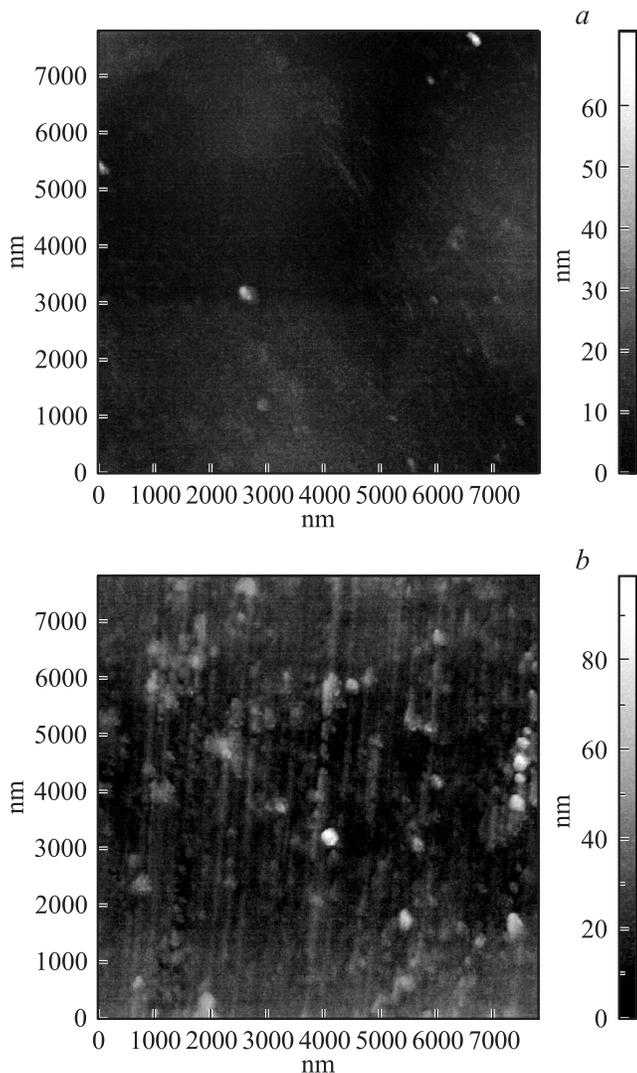


**Рис. 10.** Влияние времени задержки  $t_d$  на вид время-разрешенных спектров фотолюминесценции структуры A4, легированной Eu.  $\Delta t$ , мкс: 1 — 0,1, 2 — 10.

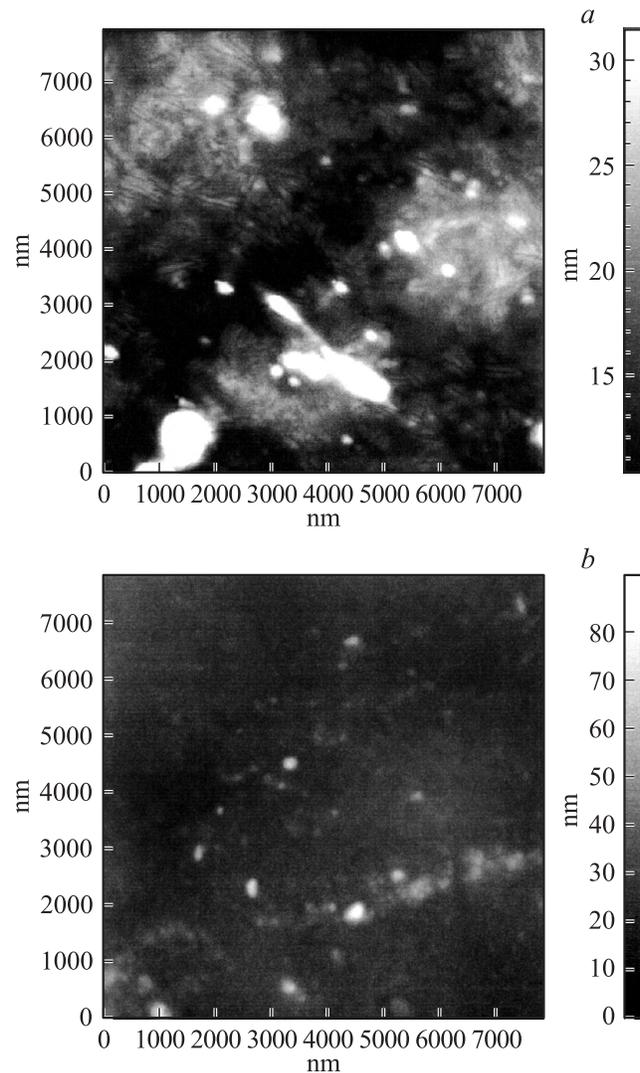
сдвига максимума излучения структуры  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  в коротковолновую область спектра, с одновременным существенным увеличением интенсивности излучения, т.е. ее влияние аналогично влиянию изовалентной ловушки N в GaP.

Изменения морфологии поверхности в результате легирования Eu структур  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  коррелируют с изменениями спектров ФЛ. По данным исследований электронной микроскопии, в легированных структурах A1–A3 увеличивается неоднородность поверхности в результате легирования (рис. 11, *a, b*); в структуре A4 неоднородность поверхности в результате легирования уменьшается (рис. 12, *a, b*). Подобного рода изменения морфологии поверхности структур вызваны варьированием параметров роста структур, концентрацией In, вследствие чего меняются процессы образования кластеров.

Влияние легирования Eu на вид спектров ФЛ структур В-типа —  $\text{InGaN}/\text{GaN}$  с  $\lambda_{\text{max}} = 4300 \text{ \AA}$ , имеющих интен-



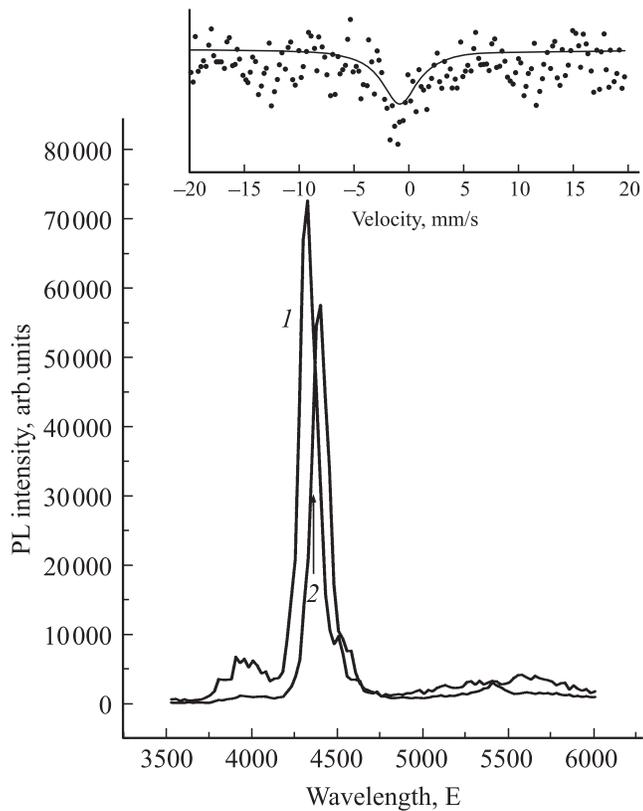
**Рис. 11.** Данные исследований АСМ по влиянию легирования Eu на морфологию поверхности структуры A2: *a* — нелегированной, *b* — легированной Eu.



**Рис. 12.** Данные исследований АСМ по влиянию легирования Eu на морфологию поверхности структуры A4: *a* — нелегированной, *b* — легированной Eu.

сивность излучения бóльшую, чем интенсивность излучения рассмотренных выше структур А-типа, а величины FWHM меньше, представлено на рис. 13 (кривые 1, 2). В спектрах структур В-типа имеется полоса излучения в желто-зеленой области спектра ФЛ ( $\lambda = 5200\text{--}5400 \text{ \AA}$ ). Было показано, что одной из причин появления излучения в желто-зеленой полосе (в нелегированных кристаллах *n*-GaN) являются акцепторы, обусловленные наличием вакансий  $V_{\text{Ga}}\text{O}_\text{N}$  [14]. Возможно, другой причиной является наличие следов примеси меди (линия излучения  $\lambda = 5870 \text{ \AA}$ ). Исследования спектров ФЛ безметалльных фталоцианинов Pc и фталоцианинов с медью PcCu позволили сделать вывод о том, что излучение данной полосы  $\lambda = 5870 \text{ \AA}$  обусловлено присутствием меди в исходных материалах, по всей вероятности в Ga.

Влияние легирования Eu на вид спектров ФЛ данных структур подобно изменениям вида спектра ФЛ структуры A4. Легирование Eu структур В-типа при-



**Рис. 13.** Влияние легирования Eu на вид спектра фотолюминесценции структуры В-типа с максимумом излучения  $\lambda = 4300 \text{ \AA}$ : 1 — нелегированной, 2 — легированной структуры. На вставке — мёссбауэровский спектр структуры A1 (InGaN/GaN), легированной Eu.

водит к уменьшению интенсивности излучения в области  $3800 < \lambda < 4900 \text{ \AA}$  (рис. 13), полоса излучения в желто-зеленой области спектра полностью отсутствует. Изменения вида спектра ФЛ легированной структуры в области  $3800 < \lambda < 5200 \text{ \AA}$  состоят в отсутствии излучения в барьерном слое GaN, а в области спектра  $5200 < \lambda < 5500 \text{ \AA}$  — в отсутствии излучения желто-зеленой полосы.

Кроме возможного наличия точечных дефектов (вакансий), являющихся причиной появления полосы излучения в желто-зеленой области спектров в исходных структурах, можно предположить, что другими примесями могут быть комплексы C–H, Cu–N, концентрация и тип связей которых с имеющимися в структурах дефектами, а также с введенной примесью определяются температурой осаждения структур.

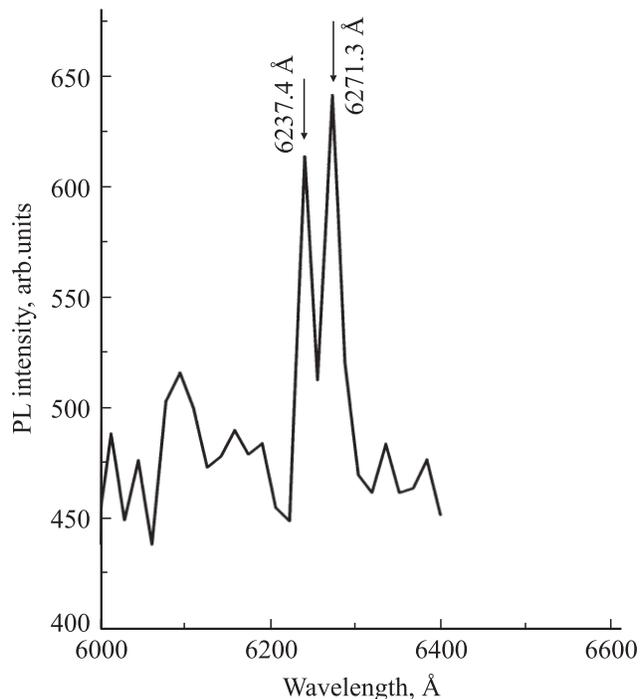
В результате может быть справедливым утверждение о том, что в данных структурах локальное окружение иона Eu может иметь тетраэдрическую симметрию вследствие возможного образования комплексов Eu–N–C, Eu–Cu, являющихся центрами безызлучательной рекомбинации в коротковолновой области спектра.

На вставке к рис. 13 приведен мёссбауэровский спектр структуры В-типа. Из вида мёссбауэровского спектра следует, что примесный ион Eu находится в одном

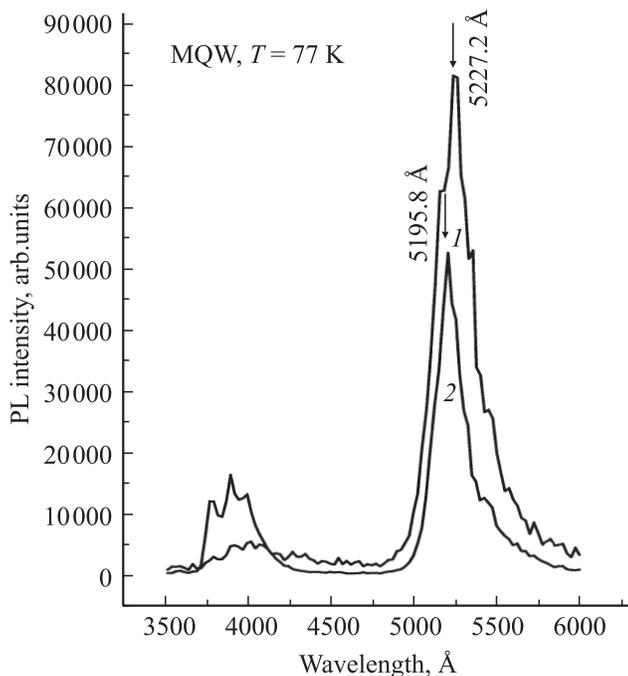
зарядовом состоянии —  $\text{Eu}^{3+}$ , а симметрия локального окружения близка к кубической, соответствующей симметрии локального окружения  $C_{4v}$ . Известно, что для реализации излучения внутрицентровых переходов, формирования поля лигандов и локального окружения РЗИ вводят различные примеси и используют термообработку. В пленках аморфного гидрированного кремния ( $a\text{-Si:H}$ ) такой примесью является кислород, для пленок ZnO используется термообработка для формирования симметрии локального окружения иона РЗИ —  $C_{4v}$  [15]. Именно такая симметрия оптимальна для реализации излучения внутрицентровых переходов  $\text{Eu}^{3+}$ , что и наблюдается на рис. 14. Наличие примесного иона Eu преимущественно в одном зарядовом состоянии  $3+$  обусловлено малой концентрацией дефектов в исходной полупроводниковой матрице, а наличие фоновых примесей приводит к организации оптимального (для реализации излучения внутрицентровых переходов) локального окружения. В длинноволновой области спектра изменения локального окружения подобного рода могут приводить к наличию излучения внутрицентровых  $f-f$ -переходов Eu.

На рис. 14 представлен спектр ФЛ той же легированной структуры В-типа в длинноволновой области спектра. Видно, что в спектре ФЛ легированной структуры имеется излучение с  $\lambda = 6220 \text{ \AA}$ , что соответствует внутрицентровым  $f-f$ -переходам  $\text{Eu } ^5D_0 - ^7F_2$ .

В работах [16,17] высказывалось предположение о том, что примесь Eu может занимать в соединениях  $A^{III}B^V$  не положение замещения, а другое положение, и в таком случае примесь может не быть изоэлектрон-



**Рис. 14.** Спектр фотолюминесценции структуры В-типа, имеющей  $\lambda_{\text{max}} = 4300 \text{ \AA}$  в длинноволновой области спектра.



**Рис. 15.** Влияние легирования Eu на вид спектров фотолюминесценции структуры В-типа с максимумом излучения  $\lambda = 5250 \text{ \AA}$ : 1 — нелегированной, 2 — легированной Eu.

ной ловушкой, а образует комплексы с имеющимися в матрице примесями и дефектами.

Исследовалось влияние легирования Eu на вид спектров InGaN/GaN-структур В-типа, имеющих максимум излучения  $\lambda_{\text{max}} = 5227 \text{ \AA}$ , обладающих большой интенсивностью излучения, величиной FWHM = 250 мэВ. Спектр ФЛ структуры приведен на рис. 15 (кривая 1 — спектр ФЛ исходной структуры; кривая 2 — легированной структуры). В результате легирования Eu уменьшились: интенсивность излучения, величина FWHM = 200 мэВ,  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\Delta\lambda = 25 \text{ \AA}$ ).

Исследованы время-разрешенные спектры структуры В-типа — нелегированной, а также легированной европием при варьировании времени задержки. В нелегированной структуре, как и в предыдущих структурах, при увеличении времени задержки наиболее сильны изменения в длинноволновой полосе излучения. Наблюдается уменьшение спектрального интервала при увеличении времени задержки. В легированной Eu структуре изменения величины спектрального интервала меньше, чем в нелегированной структуре, т.е., как и в структурах А-типа, в результате легирования наблюдается пространственное упорядочение структуры. При одной и той же величине времени задержки уменьшение спектрального интервала в нелегированной структуре больше.

На основании полученных результатов можно сделать вывод о наличии в этих исходных структурах кластеров, ответственных за большую величину центров излучательной рекомбинации, концентрация (или величина) которых уменьшается в результате легирования Eu. Можно связать все наблюдаемые изменения с изменением

концентрации безызлучательных центров рекомбинации и с изменением конфигурации имеющихся неоднородностей их концентрации [18].

Таким образом, легирование Eu структур InGaN/GaN приводит к различным изменениям вида спектров ФЛ — к существенным изменениям спектров для структур с относительно малой величиной интенсивности излучения (структуры А-типа), в которых примесь является изоэлектронной ловушкой, с формированием дополнительных центров излучательной рекомбинации, но с малой интенсивностью излучения внутрицентровых переходов иона Eu. Влияние легирования на вид спектров ФЛ структур (В-типа) с большой интенсивностью излучения приводит к появлению излучения, характерного для внутрицентровых переходов  $\text{Eu}^{3+}$ , причем примесь находится в одном зарядовом состоянии  $\text{Eu}^{3+}$ .

## 4. Заключение

1. Исследовано влияние легирования Eu на параметры стационарных и время-разрешенных спектров фотолюминесценции (ФЛ) структур с квантовыми ямами на основе  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  (с различной величиной  $x$ ) при изменении в спектрах максимума длины волны излучения  $4100 < \lambda_{\text{max}} < 5400 \text{ \AA}$ . Легирование Eu (концентрация примеси была постоянной) вышеупомянутых структур  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  привело к существенным изменениям вида спектров ФЛ, характер которых определяется типом (А или В) структур, концентрацией примесно-дефектных комплексов. Обнаружено, что пространственное расположение легирующей примеси Eu в слое GaN и интенсивность излучения внутрицентровых  $f-f$  переходов Eu определяются концентрацией примесно-дефектных комплексов в исходной структуре.

2. Увеличение концентрации In (при одинаковой концентрации введенной примеси Eu) в структурах  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  А-типа приводит к существенному изменению спектрального положения линии излучения с одновременным увеличением интенсивности излучения. В структурах  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  с меньшей концентрацией дефектов (В-типа) вне зависимости от концентрации In изменения положения максимума длины волны и интенсивности излучения существенно меньше.

3. Методом мёссбауэровской спектроскопии обнаружено, что в структурах с малой концентрацией примесно-дефектных комплексов, с большой интенсивностью излучения примесный ион Eu находится только в одном зарядовом состоянии  $\text{Eu}^{3+}$ , что коррелирует с наличием характерного для внутрицентровых  $f-f$  переходов излучения  $\text{Eu}^{3+}$  ( $\lambda_{\text{max}} = 6220 \text{ \AA}$ ), т.е. для переходов  ${}^5D_0 - {}^7F_2$ . В структурах с меньшей интенсивностью излучения, с большей концентрацией примесно-дефектных комплексов ион Eu находится в двух зарядовых состояниях:  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$ , интенсивность излучения внутрицентровых переходов отсутствует.

Авторы признательны В.В. Лундину за предоставленные структуры.

Работа выполнена при поддержке грантами РФФИ № 07-02-00854, президиума РАН „Сильно коррелированные электроны в полупроводниках, металлах, сверхпроводниках и магнитных материалах“ и СПб НЦ РАН-08.

## Список литературы

- [1] В.В. Криволапчук, М.М. Мездрогина. ФТТ, **48** (11), 2067 (2006).
- [2] Д.С. Сизов, Е.Е. Заварин, Н.Н. Леденцов, В.В. Лундин, Ю.Г. Мусихин, В.С. Сизов, Р.А. Сурис, А.Ф. Цацульников. ФТП, **40** (5), 594 (2008).
- [3] С.О. Усов, А.Ф. Цацульников, В.В. Лундин, А.В. Сахаров, Е.Е. Заварин. Н.Н. Леденцов. ФТП, **42** (2), 187 (2008).
- [4] L.W. Wu, S.J. Chang, Y.K. Su, R.W. Chuang, Y.P. Hsu, C.H. Kuo, W.C. Lai, T.C. Wen, J.M. Tsai, J.K. Sheu. Sol. St. Electron., **47**, 2027 (2003).
- [5] J.K. Sheu, C.M. Tsai, M.L. Leo, S.C. Shei, W.C. Lai. Appl. Phys. Lett., **88**, 113 505 (2006).
- [6] T.V. Chong, J.Y. Park, M.S. Kumo, Ch.H. Hong, E.K. Su, M.J. Jeng. Jpn. J. Appl. Phys., pt 2, **40** (5), 1348 (2007).
- [7] Н.А. Гальчина, Л.М. Коган, Н.П. Социн, С.С. Широков, А.Э. Юнович. ФТП, **40** (9), 1143 (2007).
- [8] J.U. Hite, G.T. Thaler, R. Khanna, C.R. Abemany, S.J. Pearton, J.H. Park, A.J. Steckl, J. Zavada. Appl. Phys. Lett., **89**, 132 119 (2006); M. Pan, A.J. Steckl. Appl. Phys. Lett., **83** (1), 9 (2003).
- [9] М.М. Мездрогина, В.В. Криволапчук, В.Н. Петров, С.Н. Родин, А.В. Черенков. ФТП, **40** (12), 1412 (2006).
- [10] В.В. Криволапчук, М.М. Мездрогина, Ю.В. Кожанова. ФТП, **42** (2), 157 (2008).
- [11] М.М. Мездрогина, Е.И. Торуков, Н.П. Серегин, П.П. Серегин, И.Н. Трапезникова, Ф.С. Насрединов. ФТП, **36**, 1252 (2002).
- [12] М.И. Гайдук, В.Ф. Золин, Л.С. Гейгерова. *Спектры люминесценции европия* (М., Наука, 1974).
- [13] S. Kim, S.J. Rhese, X. Li, J.J. Colemann, S.G. Bishop. Appl. Phys. Lett., **76** (17), 2403 (2000).
- [14] A. Reschikov, H. Morcos. J. Appl. Phys., **97**, 061 301 (2005).
- [15] M. Ishi, Sh. Komuro, T. Morikawa, Y. Aoyagi. J. Appl. Phys., **89** (7), 3679 (2001).
- [16] H.J. Lozykowski. Phys. Rev. B, **48** (24), 17 758 (1993).
- [17] H.J. Lozykowski, W.M. Jadwisieniczak, I. Brown. Sol. St. Commun., **110**, 253 (1999).
- [18] Н.Н. Леденцов, В.М. Устинов, В.А. Щукин, П.С. Копьёв, Ж.И. Алфёров, Д. Бимберг. ФТП, **32** (4), 385 (1998).

Редактор Т.А. Полянская

## Mechanism of doping and the radiation intensity of the Eu-impurity intracentral $f-f$ transitions in the $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ structures with quantum well

M.M. Mezdrogina, V.V. Krivolapchuk, V.N. Petrov, Ju.V. Kozhanova\*, E.Yu. Danilovski\*, R.V. Kus'min\*

loffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia  
\* St. Petersburg Polytechnical University,  
195251 St. Petersburg, Russia

**Abstract** It has been investigated the effect of Eu doping on the emission spectra of the structures InGaN/GaN with quantum wells (MQW), on the mechanism doping and on the emission intensity of the Eu intracentral  $f-f$  transitions. There are two charge states of Eu as doped impurity —  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  or only  $\text{Eu}^{3+}$  in MQW depending on defects concentrations according date of Messbauer spectroscopy. It was observed the emission intracentral  $f-f$  transition  ${}^5D_0-{}^7F_2$  ( $\lambda = 6220 \text{ \AA}$ ) if the charge state of Eu ion is only  $\text{Eu}^{3+}$  in MQW. The emission intracentral  $f-f$  transitions  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  were not observed in the case of charge states both of  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  in MQW.