

УДК 621.315.592

Влияние кратковременных высокотемпературных отжигов на фотолюминесценцию легированного эрбием GaN в области длин волн 1.0–1.6 мкм

© В.Ю. Давыдов, В.В. Лундин, А.Н. Смирнов, Н.А. Соболев, А.С. Усиков, А.М. Емельянов[†], М.И. Маковийчук*, Е.О. Паршин*

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

[†] Санкт-Петербургский государственный технический университет, 195251 Санкт-Петербург, Россия

* Институт микроэлектроники Российской академии наук, 150007 Ярославль, Россия

(Получена 20 апреля 1998 г. Принята к печати 23 апреля 1998 г.)

Исследовано влияние условий кратковременного отжига и дополнительной соимплантации ионов кислорода на фотолюминесценцию ионов эрбия, имплантированных с энергией 1 МэВ и дозой $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ в пленки GaN, выращенные методом газофазного осаждения из металлоорганических соединений. Интенсивность эрбиевой фотолюминесценции на длине волны $\sim 1.54 \text{ мкм}$ возрастает с повышением температуры изохронного (в течение 15 с) отжига от 700 до 1300°С. Соимплантация ионов кислорода позволяет увеличить интенсивность эрбиевой фотолюминесценции при температурах отжига из указанного диапазона, меньших 900°С. Методом рамановской спектроскопии исследована трансформация кристаллической структуры образцов в результате имплантации ионов эрбия и последующих отжигов.

Введение

Растущий интерес к исследованию люминесценции полупроводников, легированных редкоземельными элементами, обусловлен перспективами их использования в устройствах оптоэлектроники. Одним из таких перспективных материалов является нитрид галлия. К настоящему времени наибольший объем исследований выполнен на GaN, легированном эрбием. Это обусловлено тем, что излучательные переходы электронов с первого возбужденного состояния $^4I_{13/2}$ иона Er^{3+} в основное состояние $^4I_{15/2}$ лежат в области длин волн λ , соответствующих минимальным потерям и дисперсии в световодах ($\lambda \sim 1.54 \text{ мкм}$), используемых в устройствах волоконно-оптической связи.

В большинстве работ эрбий вводился в GaN методом ионной имплантации. Значительная фотолюминесценция (ФЛ) Er^{3+} в GaN наблюдалась только после высокотемпературных отжигов имплантированных образцов. Исследование влияния условий таких отжигов на ФЛ Er^{3+} ранее проводилось при температурах отжига $T_0 \leq 1000^\circ\text{C}$ и при значительных длительностях отжига (порядка нескольких десятков минут) [1–7]. Как отмечено в [2], отжиги при температуре выше 1000°С не использовались из-за возможности повреждения поверхности GaN. Анализ работ [1–4] по влиянию условий отжига показывает, что по мере увеличения T_0 образцов GaN с имплантированным Er (GaN:Er) имеет место возрастание ФЛ Er^{3+} вплоть до $T_0 = 1000^\circ\text{C}$. Если кроме Er в GaN проводилась имплантация кислорода (образцы GaN:(Er, O)) с концентрацией, в 5 ÷ 10 раз превышающей концентрацию Er, то на зависимостях

интенсивности ФЛ (I^{PL}) Er^{3+} от T_0 наблюдался максимум при $T_0 = 800^\circ\text{C}$ [1,3,4]. Цель настоящей работы заключалась в исследовании ФЛ в области длин волн $\lambda \sim 1.0 \div 1.6 \text{ мкм}$ образцов GaN:Er и GaN:(Er, O) после более кратковременных отжигов и в более широком, чем в предшествующих работах, температурном интервале 700 ÷ 1300°С.

Экспериментальные условия

Нелегированные пленки GaN n -типа проводимости с концентрацией носителей заряда $n \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и толщиной 1.2 мкм выращивались на поверхности (0001) сапфировых подложек методом газофазного осаждения из металлоорганических соединений (MOCVD). Процедура выращивания включала в себя осаждение буферного слоя GaN толщиной около 200 нм при низкой температуре (500°С) с последующим ростом эпитаксиального слоя GaN при более высокой температуре (1040°С) [8]. Ионы эрбия с энергией $E = 1 \text{ МэВ}$, дозой $D = 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ и кислорода с $E = 0.115 \text{ МэВ}$, $D = 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ имплантировались при комнатной температуре. Расчетная величина проецированного пробега ионов составляет $\sim 0.25 \text{ мкм}$. Имплантированные образцы отжигались в печи для быстрого термического отжига при $T_0 = 700 \div 1300^\circ\text{C}$ в течение времени $t = 15 \div 400 \text{ с}$ в потоке азота. Разогрев образцов осуществлялся галогеновыми лампами. Поэтому в наших экспериментах время разогрева до заданной температуры было всегда много меньше длительности отжига.

Для возбуждения ФЛ использовалось излучение галогеновой лампы, выделяемое полосовым фильтром из

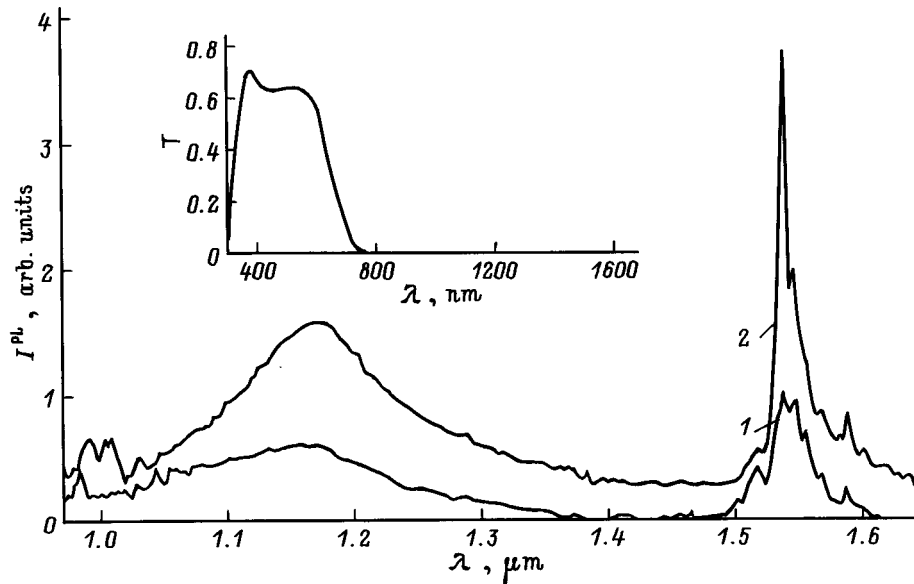


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции образца GaN:Er после отжига при температуре 1300°C в течение 400 с. Температура измерения, К: 1 — 300, 2 — 80. Для удобства спектр 2 смещен вверх на 0.25 отн.ед. На вставке — спектр пропускания T светофильтра из оптического стекла СЗС-24.

оптического стекла СЗС-24. Спектр пропускания (T) светофильтра в диапазоне длин волн $0.3 \div 1.65$ мкм представлен на вставке к рис. 1. Мощность излучения, сфокусированного линзовой системой на образце, во всех экспериментах поддерживалась постоянной и составляла ~ 50 мВт. Для регистрации ФЛ использовался монохроматор при разрешении 3 нм и InGaAs-фотоприемник, работающий при комнатной температуре. Световой поток от галогеновой лампы модулировался секторным прерывателем с частотой 18 Гц. Импульсы фототока приемника преобразовывались в переменное напряжение, которое регистрировалось с помощью селективного вольтметра. Кристаллическая структура имплантированных эрбием образцов исследовалась методом рамановской спектроскопии. Эта методика является одной из немногих, позволяющих регистрировать изменения в кристаллической решетке исследуемых объектов как в ближнем, так и в дальнем порядке. Рамановские спектры были измерены на автоматизированной спектральной установке на базе двойного решеточного монохроматора. Возбуждение осуществлялось линией аргонового лазера $\lambda = 488$ нм, мощность возбуждающего излучения на образце составляла 30 мВт в пятне диаметром 50 мкм. Все поляризованные спектры были записаны в "геометрии отражения назад" при комнатной температуре. В качестве детектора использовался охлаждаемый фотоумножитель, совмещенный с системой счета фотонов.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены измеренные при 300 и 80 К спектры ФЛ образца GaN:Er, подвергнутого отжигу при 1300°C в течение 400 с. Помимо пика излучения с

максимумом при $\lambda = 1.538$ мкм, обусловленного переходами электронов с первого возбужденного состояния ${}^4I_{13/2}$ на основной уровень ${}^4I_{15/2}$ ионов Er^{3+} , в спектрах присутствует широкая полоса люминесценции в области $\lambda \sim 1.0 \div 1.4$ мкм с максимумом при $\lambda \approx 1.17$ мкм, а также ряд небольших пиков вблизи $\lambda \approx 1$ мкм, которые могут быть обусловлены переходами электронов из второго возбужденного состояния ${}^4I_{11/2}$ иона Er^{3+} в основное состояние ${}^4I_{15/2}$ [2]. Широкая полоса излучения в области $\lambda \sim 1.0 \div 1.4$ мкм связана с ФЛ на дефектах в GaN, поскольку наблюдается после имплантации как ионов эрбия, так и неодима [2] или хрома [5]. Отметим, что нами не зарегистрировано значительных различий в характере спектров ФЛ образцов GaN:Er и GaN:(Er, O). Для представленного на рис. 1 образца интенсивность ФЛ на $\lambda = 1.538$ мкм увеличивалась в 3.5 раза при понижении температуры от 300 до 80 К. Для аналогично отожженного образца GaN:(Er, O) указанная интенсивность увеличивалась в 3.9 раза. Интенсивность полосы, обусловленной дефектами, в максимуме при охлаждении от 300 до 80 К увеличивалась более чем в 2 раза для обоих типов образцов.

На рис. 2 приведены измеренные при 300 К зависимости интенсивности ФЛ ионов Er^{3+} при $\lambda = 1.538$ мкм и дефектов при $\lambda = 1.17$ мкм от температуры отжига при длительности отжига $t = 15$ с для образцов GaN:Er и GaN:(Er, O). Из рис. 2 видно, что интенсивность ФЛ Er^{3+} возрастает при увеличении T_0 от 700 до 1300°C. При $T_0 < 900^\circ\text{C}$ ФЛ в образце GaN:(Er, O) выше, чем в образце GaN:Er, а при $T_0 > 900^\circ\text{C}$ наблюдается обратное соотношение интенсивностей. Значительное излучение дефектов начинает проявляться при $T_0 > 1100^\circ\text{C}$ и увеличивается по мере роста температуры отжига.

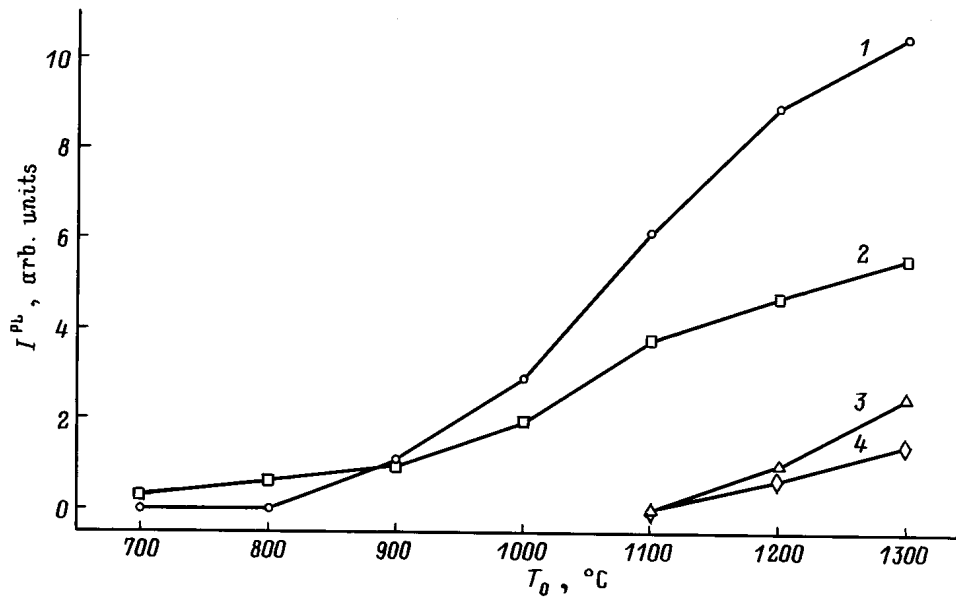


Рис. 2. Зависимости интенсивности фотолюминесценции при 300 К на $\lambda = 1.538$ мкм (1, 2) и $\lambda = 1.17$ мкм (3, 4) от температуры изохронного отжига образцов GaN:Er (1, 3) и GaN:(Er, O) (2, 4). Время отжига $t = 15$ с.

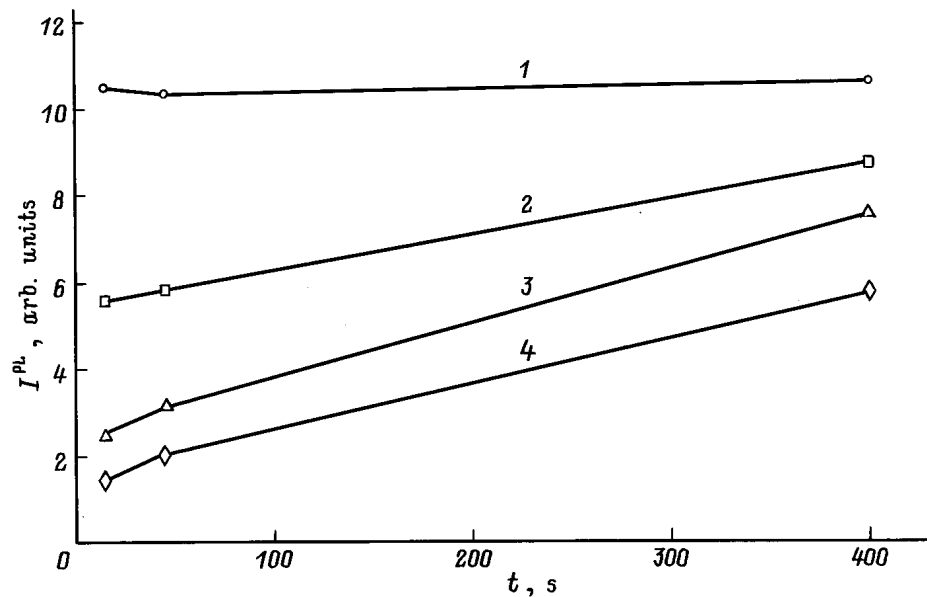


Рис. 3. Зависимости интенсивности фотолюминесценции при 300 К на $\lambda = 1.538$ мкм (1, 2) и $\lambda = 1.17$ мкм (3, 4) от времени отжига образцов GaN:Er (1, 3) и GaN:(Er, O) (2, 4). Температура отжига $T_0 = 1300$ °C.

На рис. 3 для образцов GaN:Er и GaN:(Er, O) приведены измеренные при 300 К зависимости интенсивности ФЛ на $\lambda = 1.538$ и 1.17 мкм от времени отжига образцов при 1300 °C. Видно, что для образца GaN:Er максимальный сигнал ФЛ на $\lambda = 1.538$ мкм наблюдается уже при $t = 15$ с, а для образца GaN:(Er, O) интенсивность ФЛ растет с увеличением времени отжига. Для обоих типов образцов с увеличением времени отжига при 1300 °C происходит значительный рост интенсивности люминесценции, связанной с дефектами.

Полученные в работе рамановские спектры позволили проследить трансформацию структуры имплантированного слоя по мере увеличения температуры отжига. На рис. 4 (кривая 1) представлен рамановский спектр неимплантированного образца GaN. Согласно правилам отбора для рамановского спектра гексагонального GaN в геометрии рассеяния, используемой в эксперименте, (здесь ось z совпадает с оптической осью слоя GaN) должны наблюдаться три линии. Две из них соответствуют неполярным оптическим фононам симметрии E_2 и их

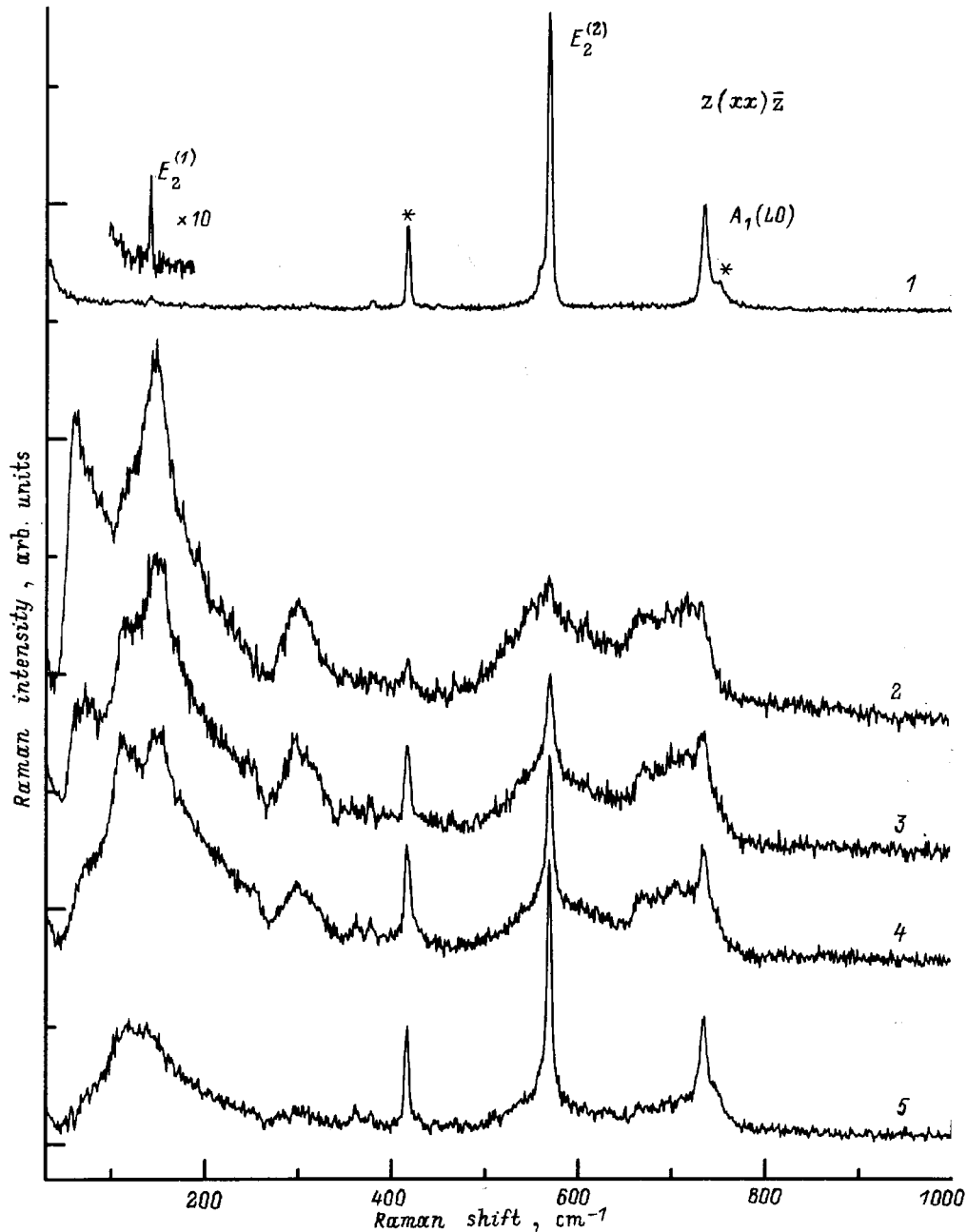


Рис. 4. Спектры рамановского рассеяния: 1 — неимплантированный образец GaN, звездочками отмечены линии подложки Al_2O_3 ; 2 — образец GaN:Er до отжига; (3–5) — образец GaN:Er после отжига при $T_0 = 700^\circ\text{C}$ и $t = 15$ с (3), $T_0 = 1000^\circ\text{C}$ и $t = 15$ с (4), $T_0 = 1300^\circ\text{C}$ и $t = 400$ с (5).

частоты для слоя GaN в отсутствие деформации соответственно равны: $E_2^{(1)} = 145 \text{ см}^{-1}$, $E_2^{(2)} = 568 \text{ см}^{-1}$ [9]. Третья линия соответствует продольному компоненту полярного фона симметрии $A_1(LO)$. Ее частота близка к $A_1(LO) = 735 \text{ см}^{-1}$ для образцов с концентрацией носителей заряда $n \sim 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и возрастает с увеличением концентрации носителей в образце. Рамановский спектр, представленный кривой 1, полностью согласуется с правилами отбора для спектра 1-го порядка гексагонального GaN. Исследования, проведенные в

других геометриях рассеяния, также выявили хорошее согласие полученных экспериментальных результатов с правилами отбора для гексагональной модификации. Таким образом, исследованный образец может быть классифицирован как эпитаксиальный слой гексагонального GaN с оптической осью, направленной по нормали к плоскости подложки. В то же время небольшой сдвиг частот фононов в высокочастотную сторону свидетельствует о наличии в GaN напряжения порядка 0.3 ГПа, имеющего характер напряжения сжатия в плоскости

слоя. Оценка концентрации носителей, полученная из положения линии $A_1(LO) = 740 \text{ см}^{-1}$, дает величину $n = 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Различие в величинах n , полученных из вольт-фарадных измерений и оцененных из рамановских данных, указывает на неоднородность в распределении концентрации носителей по объему образца.

Кривая 2 на рис. 4 представляет рамановский спектр образца GaN:Er. Этот спектр очень сильно отличается от кривой 1, он характеризуется наличием широких полос в диапазоне $50 \div 750 \text{ см}^{-1}$ вместо резких линий, соответствующих спектру неимплантированного образца. Известно, что при имплантации трансляционная симметрия кристаллической решетки с увеличением дозы постепенно теряется. Как следствие, происходит релаксация правил отбора по волновому вектору и в спектрах имплантированных образцов появляются полосы, связанные с фононными модами, активированными беспорядком. Одновременно наблюдается прогрессирующее уменьшение интенсивности рамановских фононных мод 1-го порядка. В конечном итоге при больших дозах рамановский спектр имплантированных образцов отражает плотность колебательных состояний исследуемого материала [10]. Фононная плотность состояний является одной из фундаментальных характеристик материала. Как правило, сведения о ней получают из данных по рассеянию нейтронов. Однако в настоящее время в литературе нет таких данных в связи с тем, что отсутствуют монокристаллы GaN требуемых размеров для проведения нейтронных экспериментов. В работе [11] из первых принципов проведен расчет дисперсии фононных ветвей по зоне Бриллюэна для гексагонального GaN и приведена фононная плотность состояний, восстановленная на основе полученных данных для дисперсии фононов. Сопоставление кривой 2, изображенной на рис. 4, с функцией плотности фононных состояний, приводимой в работе [11], выявило очень хорошую корреляцию между обеими кривыми в области дисперсии как акустических, так и оптических фононов. Тот факт, что рамановский спектр, полученный от образца GaN:Er, фактически отражает однофононную функцию плотности состояний GaN, является свидетельством полной релаксации правил отбора по волновому вектору вследствие высокого уровня дефектности кристаллической решетки.

Кривые 3–5 на рис. 4 представляют рамановские спектры, полученные от образца GaN:Er, подвергнутого отжигу в течение $t = 15 \text{ с}$ при температурах $T_0 = 700, 1000^\circ\text{C}$ и в течение $t = 400 \text{ с}$ при $T_0 = 1300^\circ\text{C}$ соответственно. Хорошо видно, что отжиг при температуре $T_0 = 700^\circ\text{C}$ уже приводит к появлению в рамановском спектре резких линий вблизи 568 и 740 см^{-1} , которые можно соотнести с фононами симметрии E_2^2 и $A_1(LO)$ в центре зоны Бриллюэна. Появление в рамановском спектре линий, соответствующих длинноволновым фононам, указывает на начало восстановления дальнего порядка в кристаллической решетке в результате процедуры отжига. При дальнейшем повышении температуры отжига (см. кривые 4 и 5) происходит дальнейшее увеличение

интенсивности фононных линий симметрии E_2^2 и $A_1(LO)$ и уменьшение интенсивности полос, связанных с фононными модами, активированными беспорядком в кристаллической решетке. Однако из сравнения кривых 1 и 5 видно, что даже отжиг при $T_0 = 1300^\circ\text{C}$ в течение 400 с не полностью восстановил кристаллическую структуру. На это указывает наличие в спектре 5 полосы в области акустических фононов с максимумом вблизи 130 см^{-1} . Эту полосу можно соотнести с появлением в рамановском спектре 1-го порядка запрещенных акустических фононов на границе зоны Бриллюэна вследствие нарушения идеальной кристаллической решетки дефектами. В области дисперсии оптических фононов ($500 \div 750 \text{ см}^{-1}$) также наблюдаются следы полос, связанных с фононными модами, активированными беспорядком в кристаллической решетке.

Трансформация спектров образцов GaN:(Er, O), подвергнутых отжигу, в целом очень близка к картине, представленной на рис. 4. Однако следует отметить, что в спектре образцов GaN:Er, начиная с температуры $T_0 = 1000^\circ\text{C}$, на частоте вблизи 360 см^{-1} возникает линия, которая растет по интенсивности с увеличением температуры отжига. В спектрах отожженных образцов GaN:(Er, O) проявление этой особенности почти на порядок слабее. Отметим, что указанная линия отсутствует в спектре исходного образца, однако мы наблюдали возникновение точно такой же особенности в спектрах образцов GaN:Mg (энергия облучения 100 кэВ , доза $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$), подвергнутых отжигу в атмосфере азота при $T_0 = 1000^\circ\text{C}$ и выше. В настоящее время природа и особенности поведения рамановской линии вблизи 360 см^{-1} , возникающей в спектре отожженного GaN, подвергнутого имплантации различными ионами, находится в стадии исследования.

Заключение

Таким образом, результаты работы показывают, что кратковременные (порядка нескольких десятков секунд) послеимплантационные отжиги при температурах $1000 < T_0 \leq 1300^\circ\text{C}$ могут быть использованы для создания светоизлучающих структур на основе GaN, легированного эрбием. Максимальный сигнал ФЛ на $\lambda \sim 1.54 \text{ мкм}$ получен в образце без дополнительной соимплантации кислорода после отжига при $T_0 = 1300^\circ\text{C}$ и $15 \leq t \leq 400 \text{ с}$. Насыщение интенсивности эрбиевой ФЛ достигается при условиях отжига, когда нарушения кристаллической структуры, вызванные имплантацией эрбия, не полностью устранены.

Работа выполнена при частичной поддержке International Science and Technology Center (грант 168) и INTAS–РФФИ (грант 95-0531).

Список литературы

- [1] J.T. Torvik, C.H. Qiu, R.J. Feuerstein, J.I. Pankove, F. Namavar. *J. Appl. Phys.*, **81**, 6343 (1997).
- [2] E. Silkowski, Y.K. Yeo, R.L. Hengehold, B. Goldenberg, G.S. Pomrenke. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **422**, 69 (1996).
- [3] E. Silkowski, Y.K. Yeo, R.L. Hengehold, L.R. Everitt. *Mater. Sci. Forum*, **258–263**, 1577 (1997).
- [4] J.T. Torvik, R.J. Feuerstein, C.H. Qiu, M.W. Leksono, J.I. Pankove, F. Namavar. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **422**, 199 (1996).
- [5] S. Kim, S.J. Rhee, D.A. Turnbull, E.E. Reuter, X. Li, J.J. Coleman, S.G. Bishop. *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 231 (1997).
- [6] S. Kim, S.J. Rhee, D.A. Turnbull, X. Li, J.J. Coleman, S.G. Bishop. *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 2662 (1997).
- [7] Myo Thaik, U. Hömmerich, R.N. Schwartz, R.G. Wilson, J.M. Zavada. *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 2641 (1997).
- [8] W.V. Lundin, B.V. Pushnyi, A.S. Usikov, M.E. Gaevski, A.V. Sakharov. *Inst. Phys. Conf. Ser.* (1997) N 155, ch. 3, p. 319.
- [9] V.Yu. Davydov, N.S. Averkiev, I.N. Goncharuk, D.K. Nelson, I.P. Nikitina, A.S. Polkovnikov, A.N. Smirnov, M.A. Jacobson, O.K. Semchinova. *J. Appl. Phys.*, **82**, 5097 (1997).
- [10] M. Cardona. In: *Light Scattering in Solids II*, ed. by M. Cardona and G. Gubtherodt [*Topics in Applied Physics* (Springer, Berlin, 1982) v. 50, p. 117].
- [11] K. Karch, J.-M. Wagner, F. Bechstedt. *Phys. Rev. B*, **57**, 7043 (1998).

Редактор Л.В. Шаронова

Effect of the high temperature rapid thermal annealing on the erbium-doped GaN photoluminescence in the 1.0–1.6 μm range

V.Yu. Davydov, W.V. Lundin, A.N. Smirnov,
N.A. Sobolev, A.S. Usikov, A.M. Emel'yanov[†],
M.I. Makovijchuk*, E.O. Parshin*

A.F. Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St.Petersburg, Russia

[†]St.Petersburg State Technical University,
195251 St.Petersburg, Russia

*Institute of Microelectronics,
150007 Yaroslavl', Russia

Abstract Effect of rapid thermal annealing and additional oxygen ion implantation on the erbium ion photoluminescence has been studied. Erbium ions at 1 MeV energy and $5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ dose were implanted into GaN films grown by metal organic chemical vapor deposition. The erbium-related photoluminescence intensity at the wavelength of 1.54 μm increases with increasing isochronous (for 15 sec) annealing temperature from 700 to 1300°C. The oxygen ion coimplantation enhances the erbium-related photoluminescence intensity after annealing at temperatures below 900°C. The changes of the crystal structure of the samples due to erbium ion implantation and subsequent annealing were studied by Raman spectroscopy.

Fax: (812) 2471017 (N.A. Sobolev)

E-mail: N.Sobolev@pop.ioffe.rssi.ru