

Собственная и активированная примесями Zn, Ce, Tb, Er, Sm и Eu фотолюминесценция псевдоаморфных тонких пленок GaN и InGaN

© А.А. Андреев

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

(Поступила в Редакцию 10 июня 2002 г.)

Тонкие пленки псевдоаморфного GaN (*a-nc*-GaN), а также его сплавов с индием $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0.04$ и 0.16) были приготовлены методом магнетронного распыления металлической мишени в плазме реактивной атмосферы смеси азота с аргоном. Пленки *a-nc*-GaN кодопировались акцепторной примесью Zn и набором РЗМ-примесей: Ce, Tb, Er, Sm и Eu. Спектры фотолюминесценции (ФЛ), возбуждаемой азотным лазером с длиной волны $\lambda = 337$ nm, были измерены для всех составов и набора примесей при комнатной температуре и 77 К. Показано, что псевдоаморфная (*a-nc*) матрица GaN имеет высокоэнергетический край ФЛ при тех же значениях энергии, что и кристаллический (эпитаксиальный) *c*-GaN. Акцепторная примесь Zn, как и в *c*-GaN стимулирует голубое излучение, однако спектр ФЛ существенно более размыт, температурное гашение ФЛ практически отсутствует. Введение In в количестве 16 at.% приводит к высокоинтенсивной ФЛ с размытым пиком при 2.1–2.2 eV; ФЛ сплава обнаруживает температурное гашение, составляющее 3–4 раза в интервале 77–300 К. Время спада ФЛ-ответа увеличивается до 50 μs . РЗМ-примеси входят в аморфную сетку GaN в виде трехвалентных ионов и дают узкополосные (за исключением Ce) спектры высокой интенсивности, что свидетельствует как о высокой растворимости РЗМ-примесей в *a-nc*-GaN, так и о формировании анионной подрешеткой GaN эффективного кристаллического поля с локальной симметрией, способствующей ослаблению правил запрета на внутрицентровые $f-f$ -переходы.

Нитрид галлия (*c*-GaN) является широкозонным полупроводниковым материалом ($E_g = 3.45$ eV), исследования на котором получили большой научный резонанс главным образом в связи с созданием лазеров голубого излучения на квантовых точках на основе многослойных структур GaN–InGaN [1]. Стимулированное данным открытием дальнейшее изучение этих материалов показало их перспективность в широком диапазоне оптоэлектронных приложений [2]. В связи с этим представляется актуальным исследование и аморфной фазы GaN и InGaN, которая может быть получена в виде тонких пленок. Модификация структурной сетки, т.е. ее частичное разупорядочение, которое происходит при аморфизации, может приводить к существенным изменениям в излучательной рекомбинации вследствие локализации электронных состояний в хвостах зон. Локализация затрудняет обмен энергией между состояниями и соответственно ведет к ослаблению потерь энергии через конкурирующие безызлучательные каналы рекомбинации. В результате в аморфных материалах наблюдается резкое снижение температурного гашения излучательной рекомбинации.

В настоящей работе ставится задача оценки эффективности излучательной рекомбинации при комнатной и азотной температурах в аморфных (или, точнее, как будет показано далее, в псевдоаморфных) пленках нитрида галлия в следующих случаях: 1) фотолюминесценции (ФЛ) собственного материала и ФЛ, обусловленной введением акцепторной примеси Zn, которая активировывает высокоэнергетическое крыло собственной ФЛ благодаря интенсификации донорно-акцепторных излучательных переходов; 2) ФЛ в твердых растворах $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0.04$ и 0.16),

для которых в кристаллическом состоянии наблюдается сдвиг фотолюминесцентного излучения в видимый диапазон; 3) ФЛ примесей редкоземельных металлов (РЗМ): Ce, Tb, Er, Sm и Eu, которые образуют особый класс внутрицентровых узкополосных излучателей. Широкозонная матрица GaN прозрачна для излучения примесей РЗМ в видимом диапазоне. Характерные энергии излучения РЗМ-примесей перекрывают почти весь видимый диапазон. Таким образом, открывается возможность подбором примеси задавать длину волны ФЛ. Особенности ФЛ примесей РЗМ еще мало изучены в полупроводниковых матрицах, тем более в аморфном GaN.

Из перечисленного следует, что в настоящей работе в неявной форме ставится еще одна задача — исследование возможностей управления эмиссией света из аморфной матрицы GaN различными способами; это обстоятельство делает целесообразным рассмотрение результатов разнообразных исследований как единой проблемы.

1. Экспериментальная часть

Тонкие пленки аморфного нитрида галлия готовились методом магнетронного распыления на постоянном токе. Ранее в [3] было показано, что методом катодного распыления можно получить достаточно качественные слои GaN. Магнетронное распыление обеспечивает режимы нанесения пленок с меньшим уровнем ионной бомбардировки, что делает этот метод более предпочтительным. Металлическая мишень — жидкий галлий — размещалась в концентрической лодочке, выполненной из графита или из нержавеющей стали, поверхность

которой предварительно покрывалась нитридом титана в качестве антидиффузионного барьера. Форма лодочки (и форма расплава галлия) выбиралась в соответствии с конфигурацией магнитного поля магнетрона таким образом, чтобы получить зону наиболее интенсивного разряда плазмы, а следовательно, и зону распыления непосредственно над поверхностью жидкого галлия. Для снижения роли возможных источников загрязнения применялись маскирование и электростатическое экранирование краевых зон мишени. В процессе оптимизации режимов роста пленок были испытаны различные комбинации набора параметров магнетронного разряда. В результате был выбран режим „низкого давления“, при котором длина свободного пробега атома галлия, выбитого из мишени, примерно равна дистанции мишень–подложка. Давление газовой смеси $\text{Ag} + \text{N}_2$ при этом равно (или меньше) $7.0 \cdot 10^{-4}$ Torr, соотношение парциальных давлений $\text{Ag}/\text{N}_2 = 3/2$. Мощность разряда соответствовала минимальной, при которой горение плазмы остается еще устойчивым. Контроль за процессом роста осуществлялся лазерным интерферометром. Скорость роста пленки не превышала $3\text{--}4 \text{ \AA}/\text{s}$. В качестве подложек использовались плавленый кварц и пластины кремния. Максимальная толщина пленок достигала $5 \mu\text{m}$. Зависимость структурных свойств пленок от температуры подложки T_s была изучена в интервале $300\text{--}480^\circ\text{C}$. Экспериментально было установлено, что наиболее устойчивые к спонтанной кристаллизации пленки получаются при $T_s \cong 300\text{--}330^\circ\text{C}$. Именно поэтому все ростовые процессы были проведены при этих значениях T_s .

Примеси Zn и PЗМ вводились путем размещения малых пластинок удлиненной формы и заданной площади, выдвинутых одним концом на контролируемую величину в зону разряда над поверхностью жидкого галлия. Пластины Zn ввиду его высокого коэффициента распыления помещались в зоне слабого разряда. Пленки сплавов $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ получали путем замены расплава Ga на соответствующий расплав In–Ga. Ввиду постепенного истощения расплава по содержанию In в процессе роста мишень эксплуатировалась ограниченное время. Это позволяло минимизировать ошибки в составе сплава.

Количество вводимой примеси подбиралось по оптимальному эффекту проявления примеси в спектрах люминесценции, т.е. по максимальной яркости свечения при комнатной температуре. По оценкам абсолютное значение концентрации для Er равнялось $5.0 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ [4], что составляет 1 at.%. Условия распыления остальных примесей PЗМ были примерно такими же. Учитывая близкие значения коэффициентов распыления PЗМ, можно полагать, что вводимые концентрации указанных выше примесей PЗМ были того же порядка. Столь высокая растворимость PЗМ-примесей связана с двумя факторами.

1) PЗМ-примеси так же как и Zn, имеют катионный радиус, лишь незначительно превышающий радиус Ga,

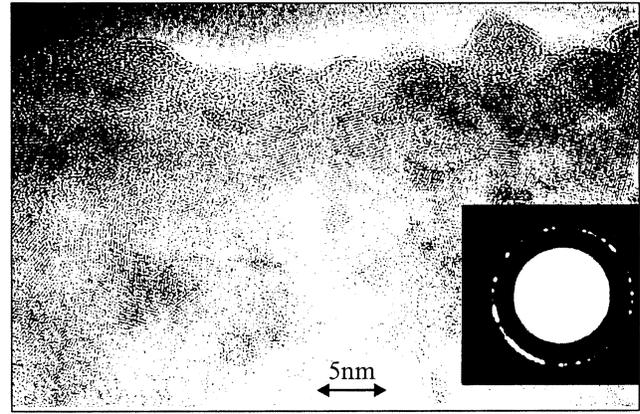


Рис. 1. Фотография микроструктуры псевдоаморфного (*a-nc*) GaN, полученная методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM). Участки с упорядочением атомных плоскостей соответствуют нанокристаллам. На вставке — дифракционная электронограмма для упорядоченных областей. Электронограмма для аморфной матрицы имеет вид гало без рефлексов.

и по этой причине, возможно, эффективно замещают Ga [5].

2) Растворимость в аморфной матрице всегда выше, чем в кристаллической, в силу лабильности структурной сетки аморфного материала.

С целью оптимизации свойств пленок и оптической активации примесей производились термические отжижки в вакууме, азотно-аргоновой и азотно-кислородной атмосферах. При одноступенчатом отжиге T_{ann} выбиралась равной 650°C , при повторном — 750°C . Необходимо подчеркнуть, что отжижки не являлись регулярной составляющей технологии и проводились лишь в тех случаях, когда это приводило к улучшению ФЛ-ответа.

Структурные свойства пленок контролировались рентгеновской и электронной дифракцией, просвечивающей электронной микроскопией высокого разрешения (HRTEM) и рамановской спектроскопией. Результаты этих исследований были опубликованы ранее [6], в данной статье приводятся лишь основные итоги. Как видно из рис. 1, на котором приведено изображение микроструктуры, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии,¹ пленки представляют собой непрерывную аморфную матрицу, в которую включены наноразмерные области с кристаллическим упорядочением и хаотической ориентацией. Картина электронной дифракции от этих областей, показанная на вставке, позволяет определить межплоскостные расстояния в решетке нанокристаллита, которые с достаточной точностью соответствуют межплоскостным расстояниям гексагонально-упакованного GaN. Объемная фракция *nc*-GaN достигает 10% для образцов непосредственно

¹ Фотография HRTEM представлена Н.Р. Strunk (Университет Эрлангена, Германия).

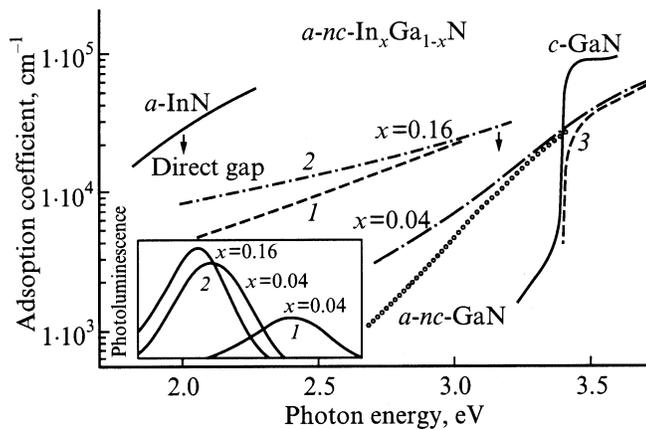


Рис. 2. Оптическое поглощение в псевдоаморфном GaN и $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0.04, 0.16$) до (1) и после отжига при 650°C (2) и в InN. Для сравнения приведены краевое поглощение для $c\text{-GaN}$ и расчетная кривая (3) поглощения $\alpha = \alpha_0(h\nu - E_g)^{0.5}$, где $\alpha_0 = 1.1 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ и $E_g = 3.4 \text{ eV}$. На вставке — положение пиков фотолюминесценции для сплавов с индием до (1) и после отжига при 650°C (2).

после приготовления и увеличивается до 35% после отжига. Аморфный характер структуры и тенденцию к кристаллизации при отжиге полностью подтверждают рамановские спектры, полученные Давыдовым [6,7].

Результаты измерения собственного оптического поглощения, представленные на рис. 2, подтверждают данные структурных исследований. Нетрудно видеть, что край поглощения, определенный по уровню $\alpha = 2.0 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1,2}$ для $c\text{-GaN}$ и $a\text{-nc-GaN}$ соответствует примерно одной и той же энергии, что возможно только в случае общности ближнего порядка этих материалов. Затянутый в область низких энергий хвост поглощения в $a\text{-nc-GaN}$ описывается правилом Урбаха ($\alpha \sim \exp(h\nu/E_0)$), при этом $E_0 \approx 170 \text{ meV}$. Урбаховский хвост поглощения является типичным явлением в аморфных телах. В сплаве $\text{In}_{0.04}\text{Ga}_{0.96}\text{N}$ константа Урбаха растет ($E_0 \approx 190 \text{ meV}$), тогда как сдвиг края поглощения практически незаметен. Оптическое поглощение в сплаве $\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$ становится еще более размытым. Оценка положения края поглощения представляется чисто ориентировочной. Неожиданным является факт увеличения константы Урбаха при высокотемпературном отжиге (650°C). В классической ситуации отжиг залечивает дефекты и константа Урбаха падает. Для $a\text{-InN}$, приготовленного нами для сравнения, крутизна края увеличивается. Обсуждение оптических данных приведено далее.

Измерения спектров ФЛ проводились с помощью монохроматора SPM с кварцевой призмой, оснащенного ФЭУ 79. Возбуждение осуществлялось азотным

² Уровень $2.0 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ дает наилучшее совпадение с величиной края поглощения, определяемой с помощью аппроксимации прямых оптических переходов $\alpha \approx \alpha_0(h\nu - E_g)^{0.5}$, где $\alpha_0 = 1.1 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ и $E_g = 3.4 \text{ eV}$.

импульсным лазером ЛГИ-21 ($\tau = 10 \text{ ns}$, $\lambda = 337 \text{ nm}$). Аппаратура регистрации сигнала содержала широкополосный МШУ, блок импульсного фазового детектора и систему измерения вариации спектра во времени.

2. Собственная фотолюминесценция и фотолюминесценция, стимулированная Zn

На рис. 3 приведены данные по ФЛ образцов собственного $a\text{-nc-GaN}$, $a\text{-nc-GaN}$, легированного Zn, и сплава $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0.16$) при комнатной и азотной температурах. Измерения были выполнены на множестве образцов. Но поскольку результаты для подобных групп образцов не отличаются качественно, на рис. 3 представлены наиболее типичные зависимости, не усредненные, а соответствующие реальным образцам.

С целью выявить те изменения в спектрах ФЛ, которые связаны с аморфизацией структурной сетки, были измерены спектры ФЛ высококачественного эпитаксиального образца $c\text{-GaN}$, которые также приведены на рис. 3. Из сопоставления спектров ФЛ эпитаксиального и псевдоаморфного GaN, как собственного, так и легированного Zn, можно сделать следующие выводы.

1) Высокоэнергетические границы спектров ФЛ для кристаллической и аморфной фаз в первом приближении совпадают. Этот результат, как и оптические данные и данные прямых структурных исследований, свидетель-

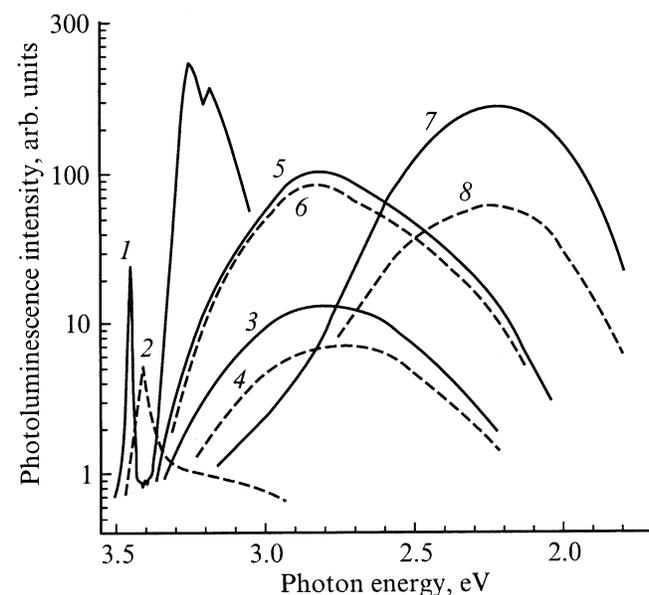


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции в кристаллическом (эпитаксиальном) $c\text{-GaN}$ (1, 2), собственном $a\text{-nc-GaN}$ (3, 4), $a\text{-nc-GaN}$, легированном Zn (5, 6), и сплаве $\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$ (7, 8) при 77 K (сплошные линии) и комнатной температуре (штриховые линии). Возбуждение осуществлялось азотным лазером ($\lambda = 337 \text{ nm}$).

ствует о сохранении локальной атомной структуры GaN при аморфизации.

2) Имеется, однако, существенное различие в структуре края ФЛ кристаллического и аморфного образцов. Для *c*-GaN отчетливо видна тонкая структура спектра, образованная излучением экситона (краевая полоса 3.45 eV при 77 K и 3.4 eV при 300 K) и двумя связанными более широкими пиками, которые в литературе интерпретируются как донорно-акцепторный переход и его фононная реплика [8]. Для аморфной фазы как собственного, так и легированного Zn материала выделить тонкую структуру невозможно. Факт потери такой структуры является принципиальным следствием аморфизации. Размытие распределения электронных состояний вблизи края зоны вследствие разупорядочения структуры слишком велико, что и приводит к значительному по интенсивности, плавно затянутому в область низких энергий спектру ФЛ. Можно даже представить наблюдаемый спектр ФЛ, точнее его высокоэнергетическое крыло, как остаточный след тонкой структуры ФЛ кристалла, размытый до такой степени, что все детали теряются. При этом интегральная яркость ФЛ остается высокой, так как состояния хвоста зоны являются сильно локализованными и удерживают электроны от миграции к каналам безызлучательной рекомбинации. Это фундаментальное свойство аморфной структуры приводит к резкому ослаблению или даже полному отсутствию температурного гашения ФЛ. Этот эффект представляется особенно важным для приложений, так как делает *a-nc*-GaN материалом, эффективно излучающим при комнатных температурах.

3) Все выше сказанное для собственного GaN можно отнести и к материалу, легированному Zn. Цинк в *c*-GaN обычно формирует широкий и яркий пик голубого излучения ($\lambda \approx 450$ nm). В аморфной матрице этот пик трудно увидеть, так как он, во-первых, существенно уширен, а во-вторых, маскируется затянутым краевым излучением. Из сравнения данных для собственного и легированного материалов становится ясно, что введение примеси Zn „интенсифицирует“ высокоэнергетическое крыло ФЛ примерно на порядок величины. Это означает, что Zn существенно не разрушает структурную сетку GaN и соответственно не вносит дефектов. Это возможно, если цинк замещает галлий в узельных позициях. В этом случае, будучи элементом второй группы, он выполняет роль акцептора и стимулирует донорно-акцепторные переходы, что и ведет к увеличению яркости ФЛ.

4) Отжиги при $T = 650^\circ\text{C}$ снижают эффективность излучения высокоэнергетического крыла ФЛ. Из этого факта следует, что отжиги разрушают непрерывную аморфную сетку и вносят дефекты, однако не в такой степени, чтобы формирующиеся нанокристаллы GaN стали играть сколько-нибудь заметную роль в люминесцентном излучении. Следовательно, собственная и обусловленная цинком ФЛ является исключительным свойством аморфной матрицы.

3. Фотолюминесценция в сплавах $\text{In}_{0.04}\text{Ga}_{0.96}\text{N}$ и $\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$

Особенностью спектра сплавов является резкий спад высокоэнергетического крыла ФЛ и появление интенсивного излучения с отчетливо выраженным максимумом при энергиях 2.1–2.2 eV, что значительно ниже края. Важно подчеркнуть, что для сплава с $x = 0.04$ излучение с максимумом при 2.1 eV появляется только после высокотемпературного отжига. До отжига наблюдается слабый максимум при 2.4 eV (см. вставку на рис. 2). Для сплава с $x = 0.16$ отжиг увеличивает интенсивность ФЛ более чем на порядок. В результате интенсивность ФЛ сплава почти на два порядка превышает интенсивность ФЛ собственного образца *a*-GaN. При прямом визуальном наблюдении ФЛ сплава с $x = 0.16$ при мощности возбуждения 3 mW трудно отличима от белого свечения микролампочки накаливания. Заметим здесь, что отжиг аморфных пленок GaN также приводит к усилению ФЛ в низкоэнергетической (2.3–2.0 eV) области, связываемому с излучением собственных дефектов, однако интенсивность этой ФЛ никогда не достигает такого высокого уровня.

Другой новой особенностью ФЛ сплавов с индием является значительное увеличение времени спада ФЛ после снятия возбуждения (τ достигает 50 μs). Для *a-nc*-GaN время спада ФЛ мало и не разрешается нашей аппаратурой. Наконец, для сплавов с индием наблюдается заметное температурное гашение ФЛ (достигающее 4-х раз) в интервале 77–333 K.

Вся совокупность экспериментальных данных заставляет предполагать, что в данном случае мы сталкиваемся с новым явлением. Основания для таких предположений состоят в следующем. В определенной области значений x в системе сплавов $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ имеет место явление несмешиваемости компонентов (InN и GaN) или фазовый распад — эвтектического типа разделение вещества по составу [9,10]. В результате такого распада возникают структурные образования — „капли“ (или островки), более обогащенные In, чем основная матрица, в которую эти островки включены. В термодинамически равновесном случае состав „капель“ должен соответствовать InN, обогащенному Ga в пределе растворимости, а состав матрицы — GaN, обогащенному In также в пределе растворимости. Поскольку ширина запрещенной зоны (E_g) для таких „капель“ меньше, чем E_g матрицы, „каплям“ в энергетической картине сплавов следует сопоставить глубокие потенциальные ямы (≈ 0.5 eV как для электронов, так и для дырок). Потенциальные ямы являются точками стока для неравновесных электронов, возбуждаемых лазером с $h\nu > E_g$ матрицы, поэтому излучательная рекомбинация в основном должна протекать в таких ямах, т.е. в пределах „капель-островков“ InN. Поскольку E_g InN ≈ 2.0 eV, максимум ФЛ позиционируется при этом значении. В пользу модели фазового распада и генерации „капель“ InN свидетельствует и тот факт, что

сплавы разного состава ($x = 0.04$ и 0.16) после отжига дают одну и ту же позицию максимума ФЛ. Различие в этих двух случаях состоит в плотности „капель“. Для $x = 0.04$ эта плотность должна быть меньше и ФЛ слабее, что и наблюдается экспериментально. Возможно, что „капли“ InN обуславливают и дополнительное поглощение света в области малых энергий (рис. 2). Такой же эффект отжига был замечен и в случае c -InGaN [11].

Из кривой плотности состояний аморфного GaN [12] следует, что энергетическая щель в „капле“ InN соответствует минимальной плотности состояний в запрещенном зазоре матрицы GaN. Это приводит к тому, что излучательная рекомбинация через „капли“ InN происходит практически без потерь, что и объясняет высокую яркость излучения.

Температурное гашение, по-видимому, обусловлено переносом при высоких температурах части неравновесных носителей в безызлучательные каналы рекомбинации.

Увеличение времени спада ФЛ, т.е. большое время жизни в ямах, может быть связано с относительно большим размером „капель“ InN (за пределом требований квантового ограничения). В этом случае возмущением потенциала дна ямы структурным разупорядочением уже нельзя пренебречь. Соотношение для времени жизни излучательной рекомбинации для прямых переходов становится неприменимым. Предположительно оптические переходы должны быть непрямыми бесфононными [13]. Теоретический анализ времени излучения для таких переходов еще не выполнен, однако качественно можно представить следующую физическую картину. В результате синхронной деформации (изгиба) краев зоны проводимости и валентной зоны вследствие флуктуаций силового поля следует со всей очевидностью ожидать, что электрон и дырка будут разделяться в пространстве в пределах ямы. Это должно понизить вероятность излучательной аннигиляции электронно-дырочной пары, захваченной каплей InN. Соответственно растет время затухания ФЛ. Ситуация в какой-то степени аналогична процессу донорно-акцепторной рекомбинации на компактных парах примесных центров, хорошо изученному в полупроводниках [14]. Параметры этого процесса — времена излучения и температурное гашение (см., например, [15]) — очень близки к наблюдаемым в настоящей работе.

Гетерогенная модель „капель“ InN в GaN очевидно требует дополнительных подтверждений; здесь она рассмотрена как вероятная.

4. РЗМ-примеси Ce, Tb, Er, Sm, Eu в матрице a -nc-GaN

РЗМ-примеси образуют качественно новый класс излучательных центров в полупроводниковых матрицах. Специфика этих центров состоит в том, что излучатель-

ные переходы в ионах РЗМ могут быть осуществлены в пределах замкнутой электронной оболочки $4f$, которая экранирована внешней $5s^25p^6$ -оболочкой от матрицы. В результате переходы $4f-4f$ формируют узкие линии люминесценции с шириной $\Delta \cong 5-15$ nm, позиция которых в первом приближении является температурно-независимой. Эффективная люминесценция с РЗМ-примесью может быть получена только при определенных условиях: 1) квантовые правила запрета на электронные переходы в пределах замкнутой электронной оболочки должны быть хотя бы частично сняты; 2) должны существовать достаточно эффективные пути переноса энергии возбуждения от матрицы к РЗМ-иону; 3) концентрация оптически активных центров должна быть высокой.

Частичного снятия правил запрета на внутрицентровые $4f$ -переходы удается достичь путем подбора необходимой симметрии и силы кристаллического поля, в которое помещается ион РЗМ в матрице. Кристаллическое поле осуществляет штарковское расщепление энергетических уровней оболочки $4f$ и, как следствие этого, производит слабое смешивание волновых функций набора $4f$ -мультиплетов, что и ведет к частичному ослаблению правил запрета. Само кристаллическое поле создается электроотрицательными ионами анионной подрешетки (лигандами). Ион азота по степени электроотрицательности является вторым после кислорода. По этой причине можно полагать, что матрицы с азотной анионной подрешеткой в принципе должны формировать сильное кристаллическое поле. Вопрос симметрии поля лигандов, в частности требование отсутствия центра инверсии, крайне важен для снятия правил запрета. Проблему симметрии кристаллического поля в какой-то степени можно решать посредством выбора матрицы с соответствующей структурой и подбором технологических условий, влияющих на размещение РЗМ-ионов в требуемой позиции. Так, метод легирования, последующий отжиг могут создать благоприятные условия для катионного замещения или межузельного положения примеси. Можно также изменить ионное окружение вокруг примесного атома посредством кодирования другими анионами, например кислородом.

Наконец, чтобы достичь высокой концентрации примеси, нужно повлиять на процесс растворимости. Это можно осуществить, например, при аморфизации матрицы. В аморфной структуре вследствие отсутствия жестких требований к структурной организации, накладываемых дальним порядком в кристаллах, растворимость инородных атомов всегда выше. Но увеличение концентрации примеси имеет свои пределы, поскольку избыточная плотность примесных центров может привести к концентрационному тушению вследствие их взаимодействия.

Весь комплекс поставленных выше проблем решался в настоящей работе при введении в a -nc-GaN таких РЗМ, как Ce, Tb, Er, Sm и Eu. Эти РЗМ были выбраны с целью получения излучения в различных областях

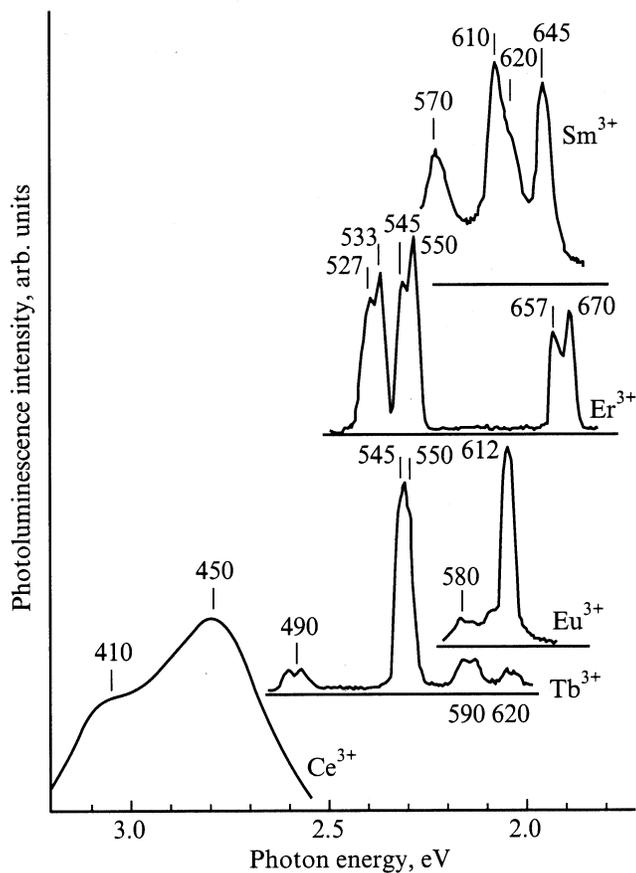


Рис. 4. Спектры видимой фотолюминесценции РЗМ-примесей в матрице *a-nc-GaN*. Спектры нормированы по пику максимальной интенсивности для каждого РЗМ-иона.

видимого спектра: Се — в сине-голубой, Tb и Er — в зеленой, Eu и Sm — в красной и красно-оранжевой. После подбора чисто экспериментальным путем оптимальной концентрации и, если в этом была необходимость, проведения оптической активации посредством отжига в различной атмосфере (вакуум, азот, азот–кислород), кумулятивного отжига (многоступенчатого отжига с последовательным ростом температуры) или использования вариации параметров ростового процесса и введения сенсibilизирующих добавок удалось получить яркость ФЛ, достаточную для наблюдения невооруженным глазом, при возбуждении матрицы фотонами с энергией выше края зоны и средней мощности лазера 3 мВт. Нормированные спектры излучения приведены на рис. 4. Для всех спектров с применением метода разложения спектра по гауссовским функциям выполнено вычитание широкополосной ФЛ собственно матрицы. Если собственная ФЛ существенно искажала спектр РЗМ-иона, выполнялись измерения с разрешением по времени, т. е. спектр РЗМ-иона снимался с задержкой по времени, когда интенсивность ФЛ матрицы заметно убывала в силу большей скорости затухания межзонных излучательных переходов по отношению к „призакрытым“

правилами запрета и, следовательно, имеющим более медленную кинетику спада *f–f*-переходам. Спектры излучения однозначно идентифицируются как спектры трехвалентных ионов РЗМ [16].

Наиболее высокоэнергетические пики ФЛ (410 и 450 nm) свойственны Ce^{3+} и соответствуют переходам $^2D(5d) \rightarrow ^2F_{5/2}, ^2F_{7/2}(4f)$. Ce^{3+} является единственным в ряду РЗМ-иона, имеющим в качестве основных межоболочечные *d–f*-переходы. В свободном ионе эти переходы соответствуют $\lambda \cong 320\text{--}340$ nm. Смещение в область меньших энергий и относительно большая ширина пиков ($\Delta = 40$ nm) связаны, скорее всего, с высокой плотностью примеси церия в матрице и с взаимодействием ионов, не ведущим, однако, к концентрационному гашению. Эффект понижения энергии *d–f*-переходов при высокой плотности церия наблюдался и ранее в полупроводниковых матрицах A^2B^6 [17] или в CeF_2 , где Се составляет основу вещества. Следует также заметить, что влияние Се на увеличение яркости высокоэнергетического крыла ФЛ *a-nc-GaN* даже сильнее, чем влияние примеси замещения Zn. Можно полагать, что Се внедряется в структурную сетку GaN, не разрушая ее. Это в принципе возможно, если трехвалентный церий замещает галлий. При этом не возникает проблемы компенсации заряда, что также повышает интенсивность ФЛ. Важно и то, что переходы *5d–4f* в Ce^{3+} происходят между разными электронными оболочками и, следовательно, являются разрешенными. Это обстоятельство не выдвигает дополнительных требований к симметрии поля лигандов.

Главный пик ($\Delta = 10$ nm) спектра Tb^{3+} попадает в зеленую область (545–550 nm); спектр содержит также ряд хорошо наблюдаемых пиков-спутников значительно меньшей интенсивности и обусловлен переходами внутри *4f*-оболочки между нижним невозбужденным состоянием *5D*-мультиплета 5D_4 и состояниями *4F*-мультиплета $^4F_{6,5,4,3}$ (490, 545, 585 и 620 nm соответственно). Внутрицентровые переходы в Tb^{3+} остаются частично „призакрытыми“ и имеют время жизни $\tau \approx 500 \mu\text{s}$.

Основной по интенсивности пик ФЛ Eu^{3+} позиционирован в красной области — 612 nm ($\Delta = 10$ nm) — и обусловлен переходом $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, имеющим $\tau \approx 200 \mu\text{s}$. Экспериментально обнаружено, что интенсивность оптических переходов как для Tb^{3+} , так и для Eu^{3+} не критична к процессу отжига. Отсюда следует, что позиции ионов с симметрией лигандного поля, обеспечивающей оптическую активность ионов, формируются уже в процессе роста пленок.

Для ионов Er^{3+} ситуация резко отличается. Оптическая активность иона достигается только в результате многоступенчатого отжига. Возможно, это связано с тем фактом, что основным правилом запрета для *f–f*-переходов в ионе Er^{3+} является правило запрета по четности (тогда как для Tb^{3+} и Eu^{3+} это запрет по спину) и частично снятие этого запрета выставляет

более жесткие требования к симметрии поля лигандов. Принимая во внимание то, что длительные высокотемпературные отжиги способствуют диффузии остаточного кислорода в матрице, и то, что ионы РЗМ, в том числе и Er^{3+} , являются высокоактивными геттерами кислорода, можно предполагать, что лигандное поле Er^{3+} формируется кислородным окружением. Спектр Er^{3+} , как это видно из рис. 4, содержит группу пиков 523, 527, 533, 545, 555, 657 и 670 nm, соответствующих переходам с возбужденных состояний $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$ и $^4F_{9/2}$ на основное состояние $^4I_{15/2}$ ($\tau < 10 \mu\text{s}$). Визуально свечение эрбия воспринимается как светло-зеленое. Излучение эрбия в ИК-диапазоне изучено в [4].

Спектр ФЛ Sm^{3+} образован группой из трех относительно широких и близких по амплитуде пиков (570, 610 и 645 nm), соответствующих переходам $^4S_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2,7/2,9/2}$, $\tau \approx 40 \mu\text{s}$. ФЛ Sm^{3+} воспринимается глазом как красно-оранжевая.

Излучательная способность РЗМ-примесей в *a-nc-GaN* оказывается высокой. Поскольку азотный лазер, используемый для возбуждения, не может передать энергию кванта накачки РЗМ-иону непосредственно, так как ионы не имеют резонансных уровней поглощения с частотой лазера, можно сделать вывод, что полупроводниковая матрица, которая поглощает энергию лазера благодаря межзонным переходам электронов в зону проводимости, играет роль трансформатора энергии кванта возбуждения и передатчика этой энергии примесному иону. Очевидно, что энергия кванта азотного лазера термализуется к зонному краю и затем передается локализованным состояниям хвоста зоны. В широком распределении локализованных состояний хвоста зоны всегда имеют место совпадения энергий локализованных состояний и резонансных уровней поглощения ионов РЗМ. Следовательно, передача энергии возбуждения от лазера к иону становится возможной.

Таким образом, в настоящей работе были получены следующие результаты.

1) Нитрид галлия может быть получен в аморфном состоянии в виде тонких пленок на кварцевых и кремниевых подложках. Детальный анализ микроструктуры показывает, что аморфная фаза содержит хаотически ориентированные отдельные нанокристаллиты размером до 5–7 nm и объемной долей 10%. По этой причине корректно определить полученные пленки как псевдо-аморфные (*a-nc-GaN*).

2) Исследования оптического поглощения и краевой ФЛ свидетельствуют о том, что ширина запрещенной зоны для аморфного и кристаллического материалов примерно одинакова.

3) При аморфизации теряется тонкая структура краевой ФЛ. Экситонные линии исчезают. Вместе с тем интенсивность высокоэнергетического крыла, включая и сине-голубую область спектра, увеличивается. Этот рост ФЛ особенно четко выражен при введении примеси Zn. Температурное гашение ФЛ практически отсутствует.

4) Введение In до 16 at.% приводит к снижению E_g и появлению широкого и интенсивного пика ФЛ при 2.1–2.3 eV. Яркость этого пика более чем на порядок превышает яркость ФЛ собственного материала. Визуально люминесценция при мощности возбуждения 3 mW ($\lambda = 337 \text{ nm}$) воспринимается как белое свечение, практически неотличимое от свечения микролампочки накаливания.

5) Пленки *a-nc-GaN* являются превосходной матрицей для примесей РЗМ. Растворимость РЗМ достигает $5.0 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. При этом примесь входит в матрицу в виде трехвалентных ионов. Азотная анионная подрешетка создает достаточно сильное кристаллическое поле и обеспечивает тем самым оптическую активацию внутризонных *f–f*-переходов. В случае Er^{3+} оптическая активность достигается только после многоступенчатого отжига. Этот экспериментальный факт дает основания предполагать, что лигандное окружение требуемой симметрии в случае эрбия формируется диффузией остаточного кислорода.

Ce^{3+} обеспечивает относительно широкий спектр ФЛ (390–480 nm), воспринимаемый глазом как сине-голубой. Люминесценция Ce^{3+} осуществляется на переходах $5d–4f$ и возможна в синей области лишь при очень высоких концентрациях.

Tb^{3+} Eu^{3+} формируют на *f–f*-переходах узкие (10–15 nm) пики с $\lambda = 545–550 \text{ nm}$ и 610–615 nm соответственно. Яркость линий тербия (зеленая) и европия (красная) достаточна для визуального наблюдения в освещенной комнате.

Er^{3+} и Sm^{3+} имеют спектры сложной структуры с размещением пиков в широкой области длин волн и воспринимаются как светло-зеленый и красно-оранжевый соответственно.

Список литературы

- [1] S. Nakamura, G. Fasol. The Blue Laser Diode. GaN based Light Emitters and Lasers. Springer, Berlin–Heidelberg (1997). P. 129.
- [2] A.J. Steckl, J. Heikenfeld, M. Garter, R. Birkhalm, D.S. Lee. Comp. Semicond. **6**, 1, 48 (2000).
- [3] K. Kubota, Y. Kobayashi, K. Fujimoto. J. Appl. Phys. **66**, 7, 2984 (1989).
- [4] A.A. Андреев. ФТТ **44**, 2, 239 (2002).
- [5] P.H. Citrin, P.A. Northrap, R. Birkhalm, A.J. Steckl. Appl. Phys. Lett. **76**, 20, 2865 (2000).
- [6] S.B. Aldabergenova, M. Albrecht, A.A. Andreev, C. Inglefield, J. Viner, V.Yu. Davydov, P.C. Taylor, H.P. Strunk. J. Non-Cryst. Sol. **283**, 1–3, 173 (2001).
- [7] V.Yu. Davydov, Yu.E. Kitaev, J.N. Goncharuk, A.M. Tsaregorodtsev, A.N. Smirnov, A.O. Lebedev, V.M. Botnaru, Yu.V. Zhilyaev, M.B. Smirnov, A.P. Mirgorodsky, O.K. Semchinova. J. Cryst. Growth. **189/190**, 656 (1998).
- [8] T. Matsumoto, M. Aoki. Jap. J. Appl. Phys. **13**, 11, 1804 (1974).

- [9] K. Osamura, S. Naka, Y. Murakami. *J. Appl. Phys.* **46**, 8, 3432 (1975).
- [10] A. Wakahara, T. Tokuda, X.Z. Dang, S. Noda, A. Sasaki. *Appl. Phys. Lett.* **77**, 18, 906 (1997).
- [11] M.D. McCluskey, L.T. Romano, B.S. Krusor, D.P. Bour, S. Brennan. *Appl. Phys. Lett.* **72**, 14, 1730 (1998).
- [12] P. Stumm, D.A. Drabold. *Phys. Rev. Lett.* **79**, 4, 677 (1997).
- [13] N.F. Mott, E.A. Davis. *Electron Processes in Non-Crystalline Materials*. 2nd ed. Clarendon Press, Oxford (1979). [Электронные процессы в некристаллических веществах. Мир, М. (1982). Т. 1. С. 329.]
- [14] T.S. Moss, G.J. Burrell, B. Ellis. *Semiconductor Opto-Electronics*. Butterworth & Co (Publishers) Ltd. (1973). [Полупроводниковая оптоэлектроника]. Мир, М. (1976). С. 217.
- [15] А.Л. Гурский, Е.В. Луценко, Н.К. Морозова, Г.П. Яблонский. *ФТТ* **34**, 11, 3530 (1992).
- [16] А.А. Каминский. *Лазерные кристаллы*. Наука, М. (1975). С. 14.
- [17] Y. Tamura, J. Ohwaki, H. Kozawaguchi, B. Tsujiyama. *Jap. J. Appl. Phys.* **26**, 2, 105 (1986).