

Фотолюминесценция объемных кристаллов GaN, легированных Eu

© В.В. Криволапчук, М.М. Мездрогина, А.В. Насонов, С.Н. Родин

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

E-mail: vlad.krivol@pop.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 30 января 2003 г.)

На основании исследований изменения спектров фотолюминесценции объемных кристаллов GaN, легированных Eu, показано, что в зависимости от суммарной концентрации дефектов в исходной полупроводниковой матрице легирующая примесь может находиться в кристалле в различном зарядовом состоянии. В кристаллах с наименьшей концентрацией дефектов с мелкими уровнями реализуется лишь одно зарядовое состояние иона — Eu^{3+} . Обнаружено, что при увеличении концентрации таких дефектов Eu в матрице GaN может существовать в двух зарядовых состояниях — Eu^{2+} и Eu^{3+} . Наблюдался эффект геттерирования дефектов исходной матрицы GaN редкоземельной примесью.

Создание светоизлучающих приборов, работающих при комнатной температуре, является одной из важнейших задач современной оптоэлектроники. Перспективным материалом для решения данной проблемы является широкозонный GaN, легированный редкоземельными ионами (GaN(PЗИ)). Использование GaN(PЗИ) обусловлено тем, что температурное гашение фотолюминесценции (ФЛ), характерной для внутрицентрового перехода в PЗИ, тем меньше, чем больше ширина запрещенной зоны полупроводниковой матрицы, в которую введен PЗИ [1–3]. Кроме того, в GaN(PЗИ) (по сравнению с кристаллическим кремнием (*c*-Si) и пленками аморфного гидрированного кремния (*a*-Si:H)) возможно существенное увеличение концентрации PЗИ и, следовательно, увеличение интенсивности внутрицентровых переходов. Как было показано на примере GaN(Er), это является следствием изменения типа связей: от ионно-ковалентной связи Ga–N к ионной связи Er–N (в отличие от металлической связи Er–Si в *c*-Si(Er) [4]).

Несмотря на существенные успехи в прикладных разработках светоизлучающих приборов на основе нитрида галлия, остается актуальной проблема, связанная с уменьшением суммарной концентрации дефектов в кристаллах (под дефектами подразумеваются все несовершенства кристаллической структуры материала). Одним из методов уменьшения концентрации дефектов в полупроводниковых материалах является легирование PЗИ [5], в результате чего осуществляется геттерирование. Методы геттерирования широко используются в полупроводниковой технологии. Так, в кристаллическом кремнии с помощью геттерирования удалось уменьшить концентрацию остаточных примесей и дефектов до 10^{11} см^{-3} , что способствовало успешному решению проблемы создания материала для силовых и фотоприемных устройств. В данной работе в качестве легирующего компонента выбран европий (Eu). Такой выбор обусловлен тем, что Eu может находиться в полупроводниковой матрице (GaN) в двух различных зарядовых состояниях — Eu^{2+} и Eu^{3+} . Есть основания полагать, что Eu^{2+} может выступать в роли акцепто-

ра. Это важно, поскольку введение акцепторной примеси оказывает компенсирующий эффект в материале с *n*-типом проводимости, который, как правило, имеют объемные нелегированные кристаллы GaN.

Цель данной работы состояла в исследовании спектров фотолюминесценции объемных кристаллов GaN, легированных Eu, при различной суммарной концентрации дефектов в исходной полупроводниковой матрице.

1. Эксперимент

Объемные исходные кристаллы GaN получены методом хлоридного газофазного эпитаксиального роста. По данным рентгеноструктурного анализа полуширина кривой дифракционного отражения была одинакова во всех исследованных образцах и не превышала 10 min. Морфология поверхности образцов характеризовалась различными размерами неоднородностей от 1 до 10 μm . До настоящего времени PЗИ вводили в матрицу GaN либо в процессе роста методом молекулярно-лучевой эпитаксии [1,2], либо методом имплантации [3] с последующим отжигом. Однако до сих пор не рассматривалось влияние концентрации дефектов в исходной полупроводниковой матрице на спектры ФЛ после легирования. Как и в работах [6,7], метод диффузии использован для введения Eu в GaN, поскольку данная технология введения легирующей примеси (по сравнению с имплантацией, связанной с высокоэнергетическим способом введения легирующего компонента) обеспечивает меньшую концентрацию дополнительных дефектов. Кроме того, метод диффузии в отличие от введения Eu в процессе роста не приводит ни к изменению кинетики роста кристаллов, ни к появлению неконтролируемых сегрегационных образований.

Люминесценция возбуждалась импульсным азотным лазером ($\lambda = 337.1 \text{ nm}$, диаметр пятна на образце равен 150 μm). Регистрация спектров ФЛ осуществлялась методом время-коррелированного счета фотонов с использованием дифракционного спектрометра СДЛ-2. Спектральные измерения проводились при температуре

77 К. Для корректного сравнения спектров излучения разных образцов контролируемые условия эксперимента (температура, плотность возбуждения, спектральное разрешение, угол падения лазерного луча) поддерживались постоянными.

2. Экспериментальные результаты и обсуждение

Спектры ближкрасовой фотолуминесценции (БКФЛ) объемных исходных кристаллов GaN (образцы № 1 и 2) представлены на рис. 1. При сравнении спектров этих образцов обращает на себя внимание большое отличие величины интенсивности, ширины на полувысоте (FWHM) и разное положение максимума этой линии. В образце № 1 энергия максимума $E = 3.463$ eV (358.1 nm) и величина FWHM = 9 meV, а в образце № 2 $E = 3.451$ eV (358.7 nm) и FWHM = 100 meV. Интенсивность линии БКФЛ в образце № 2 на порядок больше, чем в образце № 1. При анализе спектров ФЛ основное внимание уделяется интенсивности линии (БКФЛ) и ее ширине на полувысоте (FWHM). Эта линия имеет неоднородную ширину. Неоднородное уширение возникает вследствие того, что длины волн излучения, отвечающих излучательной рекомбинации носителей,

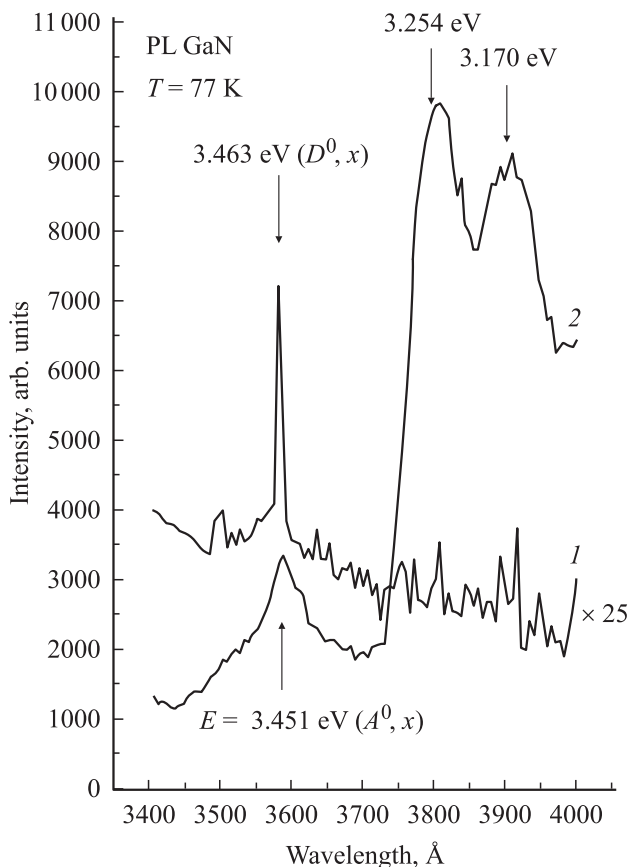


Рис. 1. Спектры фотолуминесценции исходных кристаллов GaN: № 1 (1) и 2 (2).

локализованных на разных мелких центрах, несколько различны. Причиной этого различия является дисперсия энергии термоактивации мелких доноров E_{LT} . В свою очередь причина дисперсии E_{LT} заключается в различных значениях локального потенциала V_{loc} в местах расположения мелких примесей. Это означает, что разнообразные дефекты, близко расположенные к мелким примесям, изменяют величину внутрикристаллического поля и тем самым оказывают влияние на длину волны излучения. Поэтому существенное различие FWHM линии БКФЛ в исходных образцах определяется разной концентрацией разнообразных дефектов в этих образцах. Интенсивность излучения линии БКФЛ и FWHM зависят от концентрации излучательных и безызлучательных состояний и транспорта носителей к ним. Параметры транспорта носителей определяются в свою очередь хвостами плотности состояний в запрещенной зоне и положением уровня протекания [8–11]. Отсюда следует, что при одинаковых условиях эксперимента образцы с разной интенсивностью ФЛ отличаются, прежде всего, концентрацией дефектов. Эти дефекты порождают как глубокие уровни (существенно уменьшающие время жизни свободных носителей), так и флуктуации плотности зонных состояний. Кроме того, в кристаллах GaN n -типа при $T = 77$ К величина FWHM линии БКФЛ зависит от концентрации носителей определенным образом [12] и для исследуемых образцов ($N_d - N_a > 10^{17}$ cm $^{-3}$) должна быть не менее 30 meV.

В образце № 1 линия излучения с энергией $E = 3.463$ eV (358.1 nm) соответствует излучению экситона, связанного на мелком доноре [13]. Вследствие изложенных выше причин уширения линии ФЛ обращает на себя внимание аномально малая величина FWHM в образце № 1. Малая величина интенсивности и FWHM может объясняться тем, что мелкие доноры расположены ниже уровня протекания, поэтому в формировании этой линии излучения участвует малое количество доноров. Образец № 2 имеет меньшую (по сравнению с образцом № 1) концентрацию дефектов. В нем наблюдается достаточно интенсивная БКФЛ и присутствует полоса, отвечающая донорно-акцепторной рекомбинации (ДАР-ФЛ). Наличие полосы ДАР-ФЛ и положение линии БКФЛ $E_{max} = 3.451$ eV (которая приписывается излучению экситона, связанного на нейтральном акцепторе [14]) свидетельствуют о наличии мелких акцепторных уровней.

Вид спектров соответствующих образцов после легирования европием представлен на рис. 2 (кривые a, b). Наблюдаются существенные изменения спектров ФЛ после введения Eu (рис. 2). В образце № 1 по сравнению с нелегированным кристаллом увеличиваются как интенсивность линии излучения $E_{max} = 3.451$ eV (359.2 nm) (в 5 раз), так и значение FWHM (в 7.4 раза), кроме того, появляются интенсивные линии ДАР-ФЛ при $E = 3.254$ (381 nm) и 3.17 eV (391 nm). В образце № 2 наблюдается одна линия при $E_{max} = 3.463$ eV

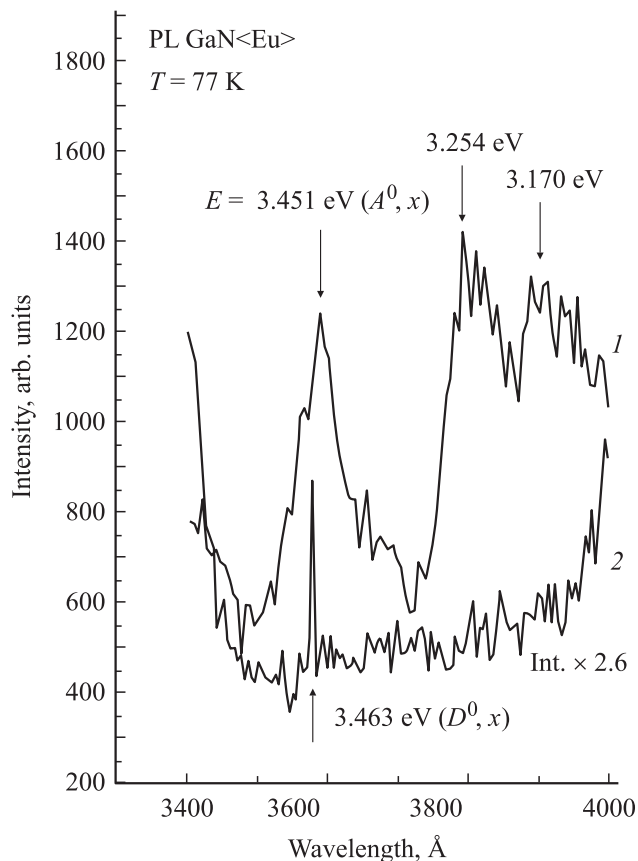


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции кристаллов GaN, легированных Eu: № 1 (1) и 2 (2).

(358.0 nm) со сдвигом максимума излучения в коротковолновую область спектра на 0.7 nm и с величиной FWHM = 9 meV. Интенсивность этой линии по сравнению с нелегированным образцом уменьшилась почти на порядок, а ДАР–ФЛ полностью исчезла. Следует подчеркнуть, что увеличение ДАР–ФЛ, аналогичное отмеченному в образце № 1, наблюдалось при легировании магнием кристаллов GaN, полученных методом молекулярно-пучковой эпитаксии на подложках из GaAs и сапфира с концентрацией ионизованных акцепторов $n_a = 1.5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ [15]. В соответствии с принятой в настоящее время точкой зрения РЗИ в соединениях A^3B^5 [16] порождают изоэлектронные ловушки, однако отсутствуют экспериментальные данные относительно того, будут ли РЗИ играть роль доноров или акцепторов в GaN. В этой связи следует отметить, что появление полосы донорно-акцепторной рекомбинации в GaN(Eu) свидетельствует об акцепторной природе иона Eu^{2+} .

Кроме того, в легированных Eu образцах возникает излучение в длинноволновой области спектра. В спектре образца № 1 появляется лишь полоса с максимумом 660 nm, связанная, по-видимому, с внутрицентровым переходом ${}^5D_1 - {}^7F_3$. В спектре образца № 2 появляются как достаточно широкая полоса с положением максиму-

ма излучения при $E = 2.306 \text{ eV}$ (543 nm), так и полоса с максимумом 660 nm.

При анализе причин изменения вида спектров ФЛ образцов, легированных Eu, следует отметить несколько важных обстоятельств. Как уже упоминалось, исходные образцы отличаются концентрацией дефектов полупроводниковой матрицы и размерами неоднородности поверхности. Как показано в [17] на основании данных по мессбауэровской спектроскопии, ЭПР, измерений электрофизических свойств пленок $a\text{-Si:H(Eu)}$, реализация различного зарядового состояния иона Eu определяется концентрацией дефектов (оборванных и напряженных Si–Si, Si–H-связей — глубоких и мелких уровней) матрицы. В связи с этим следует ожидать, что и в GaN с различной концентрацией дефектов ион Eu также может оказаться в разных зарядовых состояниях (Eu^{2+} , Eu^{3+}). Данное обстоятельство обусловлено тем, что, как известно, величина ионного радиуса Eu^{3+} ($R_i \approx 0.95 \text{ \AA}$) меньше, чем величина ионного радиуса Eu^{2+} ($R_i \approx 1.1 \text{ \AA}$) [18]. Значительное уменьшение величины интенсивности и FWHM в образце № 2 (более чем на порядок) связано с тем, что ион Eu^{3+} выступает в роли глубокого уровня захвата, из-за чего ухудшается транспорт носителей к излучающим состояниям, определяющим интенсивность и FWHM линии БКФЛ. Следует также отметить, что в кристалле № 2 исчезает полоса донорно-акцепторной рекомбинации (отвечающей мелким примесям). Данный факт может свидетельствовать о том, что, по всей вероятности, выявились глубокие акцепторы, вызванные комплексами $\text{Eu}^{2+} + \text{вакансия азота}$ [19]. Вид спектра ФЛ в длинноволновой области спектра этого кристалла подобен спектру ФЛ GaN(Eu), приведенному в работе [20].

В исходном (нелегированном Eu) образце № 1 с наименьшей концентрацией мелких дефектов, но с наибольшей концентрацией глубоких дефектов реализуется (после легирования Eu) преимущественно только одно зарядовое состояние — Eu^{3+} . На это указывает существование в длинноволновой области спектра полосы с максимумом (660 nm), наиболее вероятного для излучения Eu^{3+} . Из вида спектра образца № 1 на рис. 2 следует, что в этом случае линия БКФЛ GaN (3.451 eV) уширяется. Это уширение возникает вследствие появления дополнительных дефектов при легировании РЗИ, которые приводят к увеличению дисперсии энергий E_{LT} мелких состояний и к увеличению концентрации в основном мелких акцепторов, на что указывает появление интенсивной ДАР–ФЛ, возникшей после легирования Eu. Таким образом, можно предположить, что эффект геттерирования сводится к уменьшению количества оборванных или напряженных связей Ga–N [4].

Сравнение спектров ФЛ позволяет сделать вывод о том, что введение Eu в кристаллы $n\text{-GaN}$ приво-

дит к эффекту геттерирования в результате появления мелких акцепторов, обусловленных наличием РЗИ. При этом тип акцептора (мелкий или глубокий) определяется зарядовым состоянием иона Eu ($3+$ и $2+$ соответственно). Реализация различного зарядового состояния РЗИ обусловлена степенью дефектности исходных кристаллов. В свою очередь геттерирование дефектов РЗ ионами существенно различно в случае наличия в кристалле Eu^{3+} и Eu^{2+} . В первом случае (реализация Eu^{3+}) в основном происходит трансформирование глубоких уровней в мелкие. Это приводит к появлению ДАР–ФЛ, увеличению интенсивности БКФЛ и FWHM, а во втором (наличие двух зарядовых состояний Eu^{3+} и Eu^{2+}) реализуется обратный процесс — переход мелких уровней в глубокие, в результате уменьшается как FWHM, так и интенсивность БКФЛ. В то же время при анализе причин изменения величины FWHM линии излучения 358.1 nm (в исходном кристалле), сдвига положения максимума в длинно-волновую область спектра (359.2 nm), увеличения интенсивности БКФЛ, появления полосы ДАН–ФЛ, следует иметь в виду, что, как известно, внутрицентровое излучение ионов Eu^{2+} и Eu^{3+} проявляется в разных спектральных областях. В частности, в интервале длин волн 353–441 nm (в зависимости от материала матрицы) наблюдается излучение, обусловленное только Eu^{2+} . Поэтому появление узкой линии на длине волны 359.2 nm может быть вызвано, вероятно, и внутрицентровым переходом в ионе Eu^{2+} .

Таким образом, на основании исследования изменения спектров ФЛ объемных кристаллов GaN(Eu) обнаружен эффект геттерирования дефектов (по всей вероятности, за счет уменьшения количества оборванных связей и трансформирования глубоких состояний в мелкие и, наоборот, мелких состояний в глубокие) в исходной матрице *n*-GaN в результате возникновения акцепторных состояний. Обнаружено, что различные зарядовые состояния введенного Eu — Eu^{2+} и Eu^{3+} (или только Eu^{3+}) реализуются в зависимости от концентрации дефектов в исходной матрице. При наименьшей концентрации мелких уровней и наибольшей глубоких уровней реализуется одно зарядовое состояние примесного иона — Eu^{3+} , а при обратном соотношении концентрации мелких и глубоких уровней реализуются два зарядовых состояния иона — Eu^{3+} и Eu^{2+} . Поэтому тип акцептора (мелкий или глубокий), вероятно, определяется величиной зарядового состояния РЗ иона.

Авторы признательны Ю.В. Жилиеву и А.П. Скворцову за плодотворную дискуссию и ценные замечания.

Список литературы

- [1] A.J. Steckl, B. Birkhahn. Appl. Phys. Lett. **73**, 1700 (1999).
- [2] A.J. Steckl, M. Garter, B. Birkhahn, J.D. Scofield. Appl. Phys. Lett. **74**, 2101 (1999).
- [3] S. Kim, S.J. Rhee, D.A. Turnbull. Appl. Phys. Lett. **71**, 2662 (1997).

- [4] P.H. Citrtn, P.A. Northrup, R. Birkhahn, A.J. Steckl. Appl. Phys. Lett. **76**, 2865 (2000).
- [5] Л.С. Власенко, А.Т. Гореленок, В.В. Емцев, А.В. Каманин, Д.С. Полоскин, Н.М. Шмидт. ФТП **35**, 2, 184 (2001).
- [6] В.В. Криволапчук, М.М. Мездрогина, С.Д. Раевский, А.П. Скворцов, Ш.А. Юсупова. Письма в ЖТФ **28**, 7, 19 (2002).
- [7] Ю.В. Жилиев, А.С. Адрианов, М.М. Мездрогина, В.А. Некрасов, И.Н. Сафронов. Тез. II Российской конф. по физике полупроводников. Новосибирск (1999). С. 56.
- [8] R.A. Street. Adv. in Phys. **30**, 593 (1981).
- [9] S. Permogorov, A. Reznitsky. J. Lumin. **52**, 201 (1992).
- [10] E. Cohen, M. Sturge. Phys. Rev. B **25**, 3828 (1982).
- [11] A. Klochichin, A. Reznitsky, S. Permogorov, T. Breitkopf, M. Gruen, M. Hetterich, C. Klingshirn, V. Lyssenko, J.V. Hvam. Phys. Rev. B **59**, 12 497 (1999).
- [12] E. Pliopoulos, D. Doppalapudi, H.M. Ng, T.D. Moustakas. Appl. Phys. Lett. **73**, 377 (1998).
- [13] R. Dingle, D.D. Seil, S.E. Stakowsky, M. Ilegems. Phys. Rev. B **4**, 1211 (1971).
- [14] V. Kiroilyuk, P.H. Hageman, M. Zielenski. Appl. Phys. Lett. **79**, 4109 (1999).
- [15] В.Ю. Некрасов, П.В. Беляков, О.М. Сресели, Н.Н. Зиновьев. ФТП **33**, 12, 1428 (1999).
- [16] H.I. Lozykowski. Phys. Rev. B **48**, 17 758 (1998).
- [17] М.М. Мездрогина, И.Н. Трапезникова, Е.И. Теруков, Ф.С. Насрединов, Н.П. Серегин, П.П. Серегин. ФТП **36**, 12, 1252 (2002).
- [18] C.V. Thiel, H. Cruguel, H. Wu, Y. Sun, G.J. Lapeyre, R.L. Cone, R.W. Equal, R.M. Macfarlane. Phys. Rev. B **64**, 085 107 (2001).
- [19] А.Н. Георгобиани, А.Н. Грузинцев, М.О. Воробьев, У. Кайзер, В. Рихтер, И.И. Ходес. ФТП **35**, 6, 725 (2001).
- [20] J. Heikenfeld, M. Garter, D.S. Lee, R. Birkhahn, A.J. Steckl. Appl. Phys. Lett. **75**, 1189 (1999).