

Сенсибилизация люминесценции вюрцитных кристаллов GaN, легированных Eu и дополнительно введенной примесью Zn

© В.В. Криволапчук[¶], М.М. Мездрогина^{¶¶}, Ю.В. Кожанова*, С.Н. Родин

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

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

(Получена 11 января 2006 г. Принята к печати 18 января 2006 г.)

Исследовалась возможность увеличения интенсивности внутрицентровых переходов иона Eu в кристаллах GaN путем введения дополнительной примеси для изменения локального окружения редкоземельного иона. Вюрцитные кристаллы *p*-GaN исходно были легированы Mg, а затем — европием. Введение дополнительной примеси Zn приводит к существенному увеличению интенсивности фотолюминесценции в области 3580–4250 Å и в длинноволновой области спектра 5400–6237 Å. Это можно объяснить проявлением сенсибилизации люминесценции оптически-активных внутрицентровых *f*–*f*-переходов Eu³⁺ вследствие введения дополнительной примеси, способствующей образованию комплексов редкоземельного иона с большим сечением захвата носителей заряда.

PACS: 61.72.Vv, 61.72.Yx, 78.47.+p, 78.55.Cr

1. Введение

Исследование кристаллов GaN, легированных редкоземельными ионами (РЗИ), привлекает внимание широкого круга исследователей вследствие возможности создания светоизлучающих приборов для различных областей спектра. Кристаллы GaN, легированные Eu (GaN(Eu)), в настоящее время рассматриваются как один из наиболее перспективных материалов для создания светодиодов в длинноволновой видимой области спектра $\lambda = 622$ нм [1–3]. Наличие широкозонной полупроводниковой матрицы GaN дает возможность работать *p*–*i*–*n*-структурам на основе этих материалов при комнатной температуре или значительно выше, поскольку температурное гашение фотолюминесценции тем меньше, чем больше ширина запрещенной зоны полупроводника [1]. Вместе с тем эффективность излучения внутрицентровых *f*–*f*-переходов Eu мала вследствие малой концентрации их в полупроводниковой матрице, а также из-за большой концентрации центров безызлучательной рекомбинации, вследствие чего мала заселенность *f*–*f*-уровней. Известны методы увеличения интенсивности излучения: выращивались квантовые точки GaN(Eu) [2], оптимизировалась концентрация легирующего компонента [3], вводилась дополнительная примесь — Mg [4], Er [5].

Интенсивность и положение линии излучения, характерной для внутрицентровых *f*–*f*-переходов Eu³⁺, зависят от типа и концентрации дефектов в исходной полупроводниковой матрице GaN. Это было установлено в результате исследований объемных вюрцитных кристаллов GaN, полученных методом газофазной эпитаксии легированных редкоземельной (многозарядной) примесью Eu [1]. Было показано, что природа электрической активности, т.е. будет ли Eu акцептором или донором,

так же как и обнаружение эффекта геттерирования тоже зависят от концентрации дефектов в исходной полупроводниковой матрице.

В настоящее время имеется ряд работ, в которых исследуется влияние как длины волны и интенсивности возбуждения, так и дополнительного введения акцептора Mg на интенсивность и положение в спектре линии излучения, связанной с внутрицентровыми *f*–*f*-переходами Eu³⁺ в GaN [4]. Было показано, что интенсивность внутрицентровых переходов РЗИ определяется не только тремя факторами — оптимальной концентрацией оптически активных центров, транспортом неравновесных носителей заряда от полупроводниковой матрицы к РЗИ, интенсивностью и длиной волны возбуждения, но и введением дополнительных примесей, способствующих образованию комплексов РЗИ с большим сечением захвата носителей заряда. Вместе с тем для достижения максимального эффекта при уменьшении концентрации дефектов в полупроводниковой матрице важно обеспечение не только оптимальной величины концентрации легирующего компонента, но и обеспечение оптимального локального окружения РЗИ, что, в частности, определяет положение и интенсивность линии излучения внутрицентровых *f*–*f*-переходов, характерных для РЗИ.

Цель данной работы — выяснение влияния дополнительно введенной мелкой примеси Zn на изменение вида спектров близкокравой фотолюминесценции (БКФЛ) кристаллов GaN с *p*- и *n*-типами проводимости, легированных глубокой многозарядной примесью Eu, а также на интенсивность излучения, обусловленного внутрицентровыми *f*–*f*-переходами редкоземельного иона.

2. Методика эксперимента

Для решения поставленной задачи использовали кристаллы GaN, полученные методом HVPE (хлорид-гидридной газофазной эпитаксии в открытой системе) [1] с

[¶] E-mail: Vlad.Krivol@mail.ioffe.ru

^{¶¶} E-mail: margaret.m@mail.ioffe.ru

n-типом проводимости, и кристаллы GaN, полученные методом МOCVD (разложением металлорганических смесей), легированные Mg, имеющие *p*-тип проводимости. Как и в работе [1], РЗИ были введены с помощью метода диффузии: термически наносилась пленка Eu. В случае дополнительного легирования ко-допантом пленку Zn наносили на поверхность кристалла методом высокочастотного распыления (Zn-мишень) после нанесения пленки Eu, после чего проводился отжиг в атмосфере аммиака при температуре равной 1000–1050°С в течение 1–1.5 ч.

Фотолюминесценция (ФЛ) возбуждалась азотным импульсным лазером ($\lambda_l = 3371 \text{ \AA}$) или гелий-кадмиевым непрерывным лазером ($\lambda_l = 3250 \text{ \AA}$) [1]. Оптические измерения проводились на дифракционном спектрометре СДЛ-2 с обратной линейной дисперсией 1.3 нм/мм в области краевой люминесценции GaN. Измерения проводились при температурах $T = 300$ и 77 К. Для корректного сравнения спектров излучения разных кристаллов контролируемые параметры в каждой серии экспериментов — угол падения луча, интенсивность возбуждающего света, температура — были постоянными.

С целью идентификации энергетического положения многозарядовой глубокой примеси Eu исследовалось влияние дополнительной подсветки Ar-лазером при варьировании длины волны ($\lambda_l = 4880, 5145 \text{ \AA}$) на изменение вида спектров фотолюминесценции в кристаллах GaN с разными типами проводимости.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Кристаллы GaN, полученные методом HVPE при использовании аргона в качестве газа-носителя, обозначаются далее как кристаллы I типа; кристаллы, полученные при использовании водорода, — II типа. Вид спектра ФЛ нелегированного (исходного) кристалла I типа, имеющего минимальные размеры неоднородностей поверхности, представлен на рис. 1 кривой 1. В спектре ФЛ имеется линия излучения с малой шириной на полувысоте пика $\text{FWHM} = 47 \text{ мЭВ}$ в коротковолновой области спектра $\lambda = 3470 \text{ \AA}$ ($E = 3.54 \text{ эВ}$). Кроме того, просматривается линия излучения малой интенсивности, соответствующая излучению экситона, связанного на нейтральном доноре D^0X , с энергией $E = 3.46 \text{ эВ}$, а также интенсивная полоса излучения $\lambda = 3700\text{--}3800 \text{ \AA}$ ($E = 3.26 \text{ эВ}$), соответствующая полосе излучения донорно-акцепторной рекомбинации (ДАР). После легирования Eu вид спектра БКФЛ изменился (см. рис. 1, кривая 2). Имеется только одна линия с положением максимума, соответствующая излучению экситона, связанного на нейтральном доноре D^0X ($E = 3.46 \text{ эВ}$, $\text{FWHM} = 120 \text{ мЭВ}$), что совпадает с данными, полученными в работе [1].

Дополнительное легирование кристалла цинком (GaN(Eu + Zn)) привело к существенному увеличению

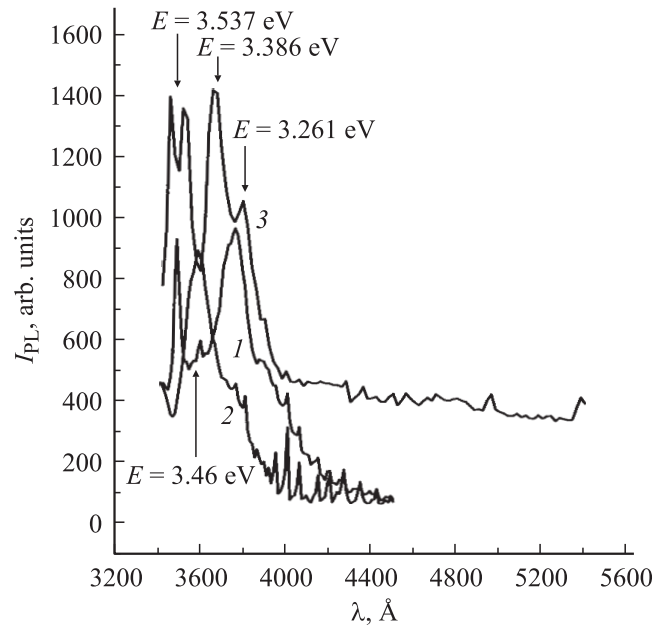


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции кристаллов GaN I типа: 1 — нелегированного, 2 — легированного Eu, 3 — легированного Eu + Zn. $T = 77 \text{ К}$.

интенсивности излучения (рис. 1, кривая 3), к появлению дублета в коротковолновой области спектра ($\lambda = 3480 \text{ \AA}$, $\text{FWHM} = 27 \text{ мЭВ}$, $\lambda = 3560 \text{ \AA}$, $\text{FWHM} = 34 \text{ мЭВ}$), а также линии $\lambda = 3700 \text{ \AA}$ ($E = 3.386 \text{ эВ}$, $\text{FWHM} = 80 \text{ мЭВ}$), интенсивность которой равна интенсивности дублета. Кроме того, имеется линия с $\lambda = 3830 \text{ \AA}$ ($E = 3.261 \text{ эВ}$), совпадающая по длине волны с линией излучения в нелегированном кристалле и соответствующая ДАР, но интенсивность ее незначительна. В длинноволновой области спектра были обнаружены пики $\lambda = 4600, 4800, 5300 \text{ \AA}$ с весьма малой интенсивностью, характерные для внутрицентровых $f-f$ -переходов Eu^{3+} , соответствующие переходам ${}^5D_2-{}^7F_0$, ${}^5D_2-{}^7F_1$, ${}^5D_1-{}^7F_0$ центра C_{2v} с компенсацией кислорода O^{2-} [6]. Наличие кислорода в ближайшем окружении иона Eu^{3+} может быть связано с присутствием его как в исходной полупроводниковой матрице, так и в легирующем компоненте Eu.

Таким образом, введение дополнительной мелкой примеси Zn привело к существенному увеличению интенсивности излучения в кристаллах GaN(Eu + Zn) I типа по сравнению с величиной интенсивности излучения при легировании только Eu и к появлению новых линий излучения. Но увеличения интенсивности излучения в области спектра, характерного для внутрицентровых $f-f$ -переходов, не обнаружено. Можно предположить о наличии лишь эффекта геттерирования и большой концентрации безызлучательных центров рекомбинации при легировании, что является причиной малой интенсивности излучения внутрицентровых $f-f$ -переходов Eu^{3+} в данной полупроводниковой матрице.

Кристаллы II типа имеют, как правило, одну линию излучения ФЛ ($E = 3.477 \text{ эВ}$, $\text{FWHM} = 73 \text{ мЭВ}$), которая

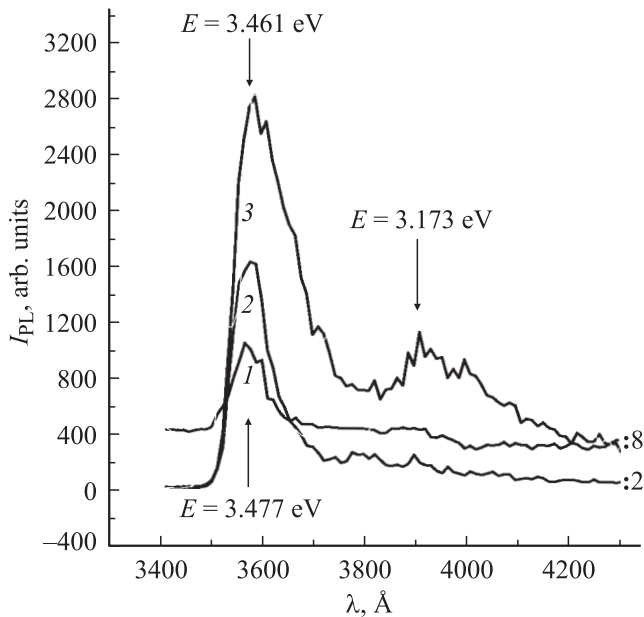


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции кристаллов GaN II типа: 1 — нелегированного, 2 — легированного Eu, 3 — легированного Eu + Zn. $T = 77$ K.

не соответствует положению экситона, связанного на нейтральном доноре ($E = 3.461$ эВ). Влияние легирования Eu и Eu + Zn на вид спектров ФЛ кристаллов GaN II типа представлено на рис. 2. Спектр исходного кристалла — кривая 1. После легирования Eu (спектр 2) появляются линии, соответствующие излучению экситона, связанного на нейтральном доноре D^0X ($E = 3.461$ эВ, FWHM = 83 мэВ), а также на нейтральном акцепторе A^0X ($E = 3.439$ эВ), и полоса ДАР с весьма малой интенсивностью. После дополнительного введения Zn величина интенсивности БКФЛ увеличивается. Резко возрастает интенсивность линий A^0X и D^0X и увеличивается интенсивность полосы ДАР (рис. 2, кривая 3), что может свидетельствовать о проявлении эффекта сенсибилизации.

В видимой области спектра имеются линии излучения с $\lambda = 5900$ и 6182 Å, что соответствует внутрицентровым $f-f$ -переходам Eu^{3+} (центры C_{3v} с компенсацией O^{2-}). Известно, что данное положение линий излучения характерно для ионов Eu^{3+} в окружении кислорода [6]. В кристаллах GaN основным компонентом окружения иона Eu^{3+} должен быть азот. Однако данных о влиянии локального окружения ионами азота на положение линий излучения Eu^{3+} нет, вследствие чего было проведено моделирование на массивных и пленочных образцах фталоцианина, легированного Eu, где основным окружением иона Eu^{3+} является азот. В длинноволновой области спектра наблюдалась наиболее интенсивная линия излучения $\lambda = 6182$ Å, что соответствует внутрицентровому $f-f$ -переходу Eu^{3+} [6], находящемуся в окружении иона кислорода. Имеется также линия $\lambda = 5900$ Å, характерная для излучения Eu^{3+} , с меньшей интенсивностью излучения. Таким образом,

линии излучения $\lambda = 5900$ и 6182 Å наблюдаются независимо от природы локального окружения иона Eu^{3+} — кислород или азот.

Зарядовое состояние иона Eu^{3+} определялось с помощью мёссбауэровской спектроскопии. Мёссбауэровские спектры кристаллического фталоцианина европия при $T = 295$ и 77 K представляют собой одиночные уширенные линии (FWHM = 3.3 ± 0.3 мм/с). Их изомерный сдвиг относительно спектра соединения Eu_2O_3 не зависит от температуры (0.36 ± 0.07 мм/с при 295 и 77 K). Спектры соответствуют положению Eu^{3+} в структуре соединения, когда в локальном окружении иона Eu^{3+} находятся только атомы азота. Мёссбауэровские спектры пленочных образцов того же соединения, полученных методом вакуумного напыления, также представляют собой одиночные линии, параметры которых практически совпадают с параметрами спектров кристаллических образцов. Для пленочного соединения FWHM = 3.6 ± 0.5 мм/с и изомерный сдвиг составляет 0.4 ± 0.1 мм/с. Это свидетельствует о тождественности валентного и координационного состояний атомов европия в кристаллических и пленочных образцах фталоцианина. В спектре фотолюминесценции фталоцианина при $T = 77$ K имеется линия излучения $\lambda = 6175$ Å, соответствующая внутрицентровым $f-f$ -переходам иона Eu^{3+} , что подтверждается данными мёссбауэровской спектроскопии (спектры измерены при той же температуре, что и спектры ФЛ — при $T = 77$ K). Таким образом, проведенное моделирование позволяет предположить, что и в исследуемых кристаллах GaN(Eu + Zn) ион европия имеет заряд +3 и находится в окружении азота и кислорода.

Необходимо отметить, что в результате комплексного легирования исходных кристаллов GaN(Mg) европием и цинком трансформируется морфология поверхности полученного материала. Ранее в работе [7] отмечалось об изменениях морфологии поверхности кристаллов GaN при легировании эрбием Er, но при легировании Eu и дополнительно введенной мелкой примесью Zn данные неизвестны. Морфология поверхности кристаллов, спектры ФЛ которых приведены на рис. 2 (кривые 2, 3), после легирования Eu и Eu + Zn показана на рис. 3. Видно, что дополнительное введение Zn существенно меняет вид поверхности кристалла — приводит к образованию микро- и нанокластеров, имеющих форму пирамид. Как видно, размеры пирамид разные, но соотношения высот пирамид к размерам основания остаются практически одинаковыми. Образование таких кластеров, по всей вероятности, является следствием процессов взаимодействия Eu, имеющего малую величину поверхностной энергии, и Zn, величина поверхностной энергии которого больше. Таким образом, по аналогии с кинетикой роста квантовых точек слой Eu можно рассматривать как „wetting layer“, а дополнительно нанесенный методом высокочастотного распыления верхний слой Zn образует регулярно расположенные кластеры в форме пирамид. Подобная морфология поверхности наблюдалась в работах [8,9]. По всей вероятности, увеличение интенсивности ФЛ и обусловлено появлением данных образований,

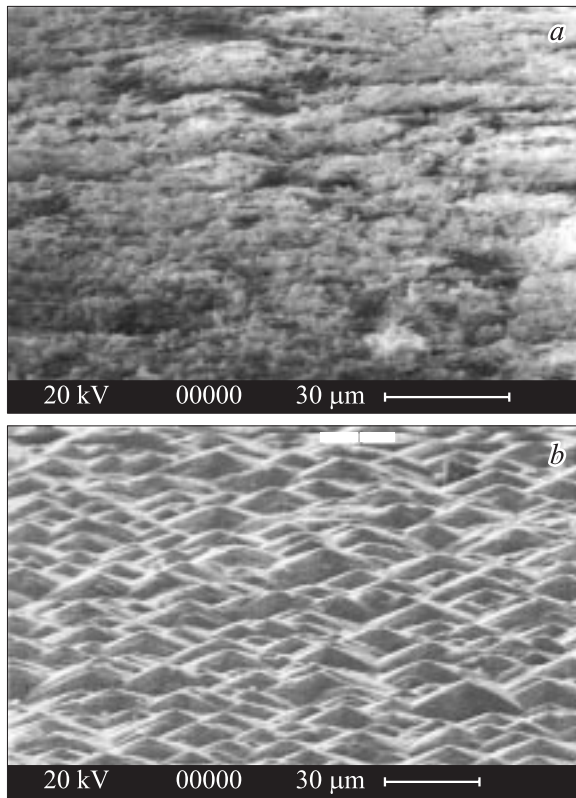


Рис. 3. Влияние дополнительно введенной примеси на морфологию поверхности кристаллов. Вид морфологии поверхности: *a* — GaN(Eu), *b* — GaN(Eu + Zn).

ибо их наличие способствует уменьшению концентрации центров безызлучательной рекомбинации, в частности, вследствие возможного уменьшения плотности дислокаций или изменения их направления, вплоть до вывода от нормали к поверхности кристалла в плоскость эпитаксиального слоя. Известно, что кристаллы GaN, полученные методом HVPE, имеют большую концентрацию носителей заряда $n = 8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Толщина слоя, определяющего вид спектра БКФЛ, значительно меньше толщины всего кристалла, и уменьшение плотности протяженных дефектов — дислокаций — может быть ответственно за увеличение интенсивности излучения.

Для кристаллов *p*-типа проводимости GaN(Mg) спектры ФЛ представлены на рис. 4. Концентрация носителей заряда после легирования, измеренная по методике Ван-дер-Пау составляла $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. В спектре ФЛ данных кристаллов (рис. 4, кривая 1) имеется линия излучения с длиной волны $\lambda = 3587.84 \text{ \AA}$ ($E = 3.455 \text{ эВ}$), которая соответствует положению экситона, связанного на нейтральном акцепторе A^0X , с величиной ширины линии на полувысоте $\text{FWHM} = 47 \text{ мэВ}$. Имеется также полоса излучения с максимумом $\lambda = 4245.35 \text{ \AA}$ ($E \approx 2.916 \text{ эВ}$), $\text{FWHM} = 247 \text{ мэВ}$. Данная полоса излучения по данным работы [1] соответствует оборванным галлиевым связям.

После легирования кристалла GaN(Mg) европием наблюдается интенсивная синяя полоса излучения (полоса *B*) с положением максимума (рис. 4, кривая 2)

на длине волны $\lambda = 4245 \text{ \AA}$ ($E = 2.91 \text{ эВ}$) и выражеными особенностями (максимумами) при $\lambda = 3830, 4000, 4601 \text{ \AA}$. Необходимо отметить, что эта область длин волн соответствует излучению, отвечающему донорно-акцепторной рекомбинации в кристаллах GaN, а максимумы $\lambda = 3830, 4000, 4601 \text{ \AA}$ на фоне полосы *B* характерны для внутрицентровых $f-f$ -переходов Eu^{3+} . Наблюдается также заметное уменьшение интенсивности излучения линии с $E = 3.455 \text{ эВ}$, т.е. линии экситона, связанного на нейтральном акцепторе A^0X , и уменьшение величины FWHM этой линии до 16 мэВ . Значительное уменьшение как интенсивности, так и FWHM связано с тем, что ион Eu^{3+} выступает в роли уровня захвата, из-за чего ухудшается транспорт носителей к излучающим состояниям мелкого акцептора, определяющим интенсивность и FWHM линии A^0X .

Такие изменения в спектре излучения *p*-GaN(Mg + Eu) обусловлены следующими обстоятельствами. Ранее в работе [1] на примере Er в GaN было показано, что РЗИ являются примесями замещения и, следовательно, могут быть в данной полупроводниковой матрице донором или акцептором. 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 данном случае Eu–N). Поэтому можно полагать, что европий замещает галлий и „залечивает“ оборванные связи. В результате происходит перераспределение каналов захвата неравновесных носителей в пользу мелких примесей с формированием

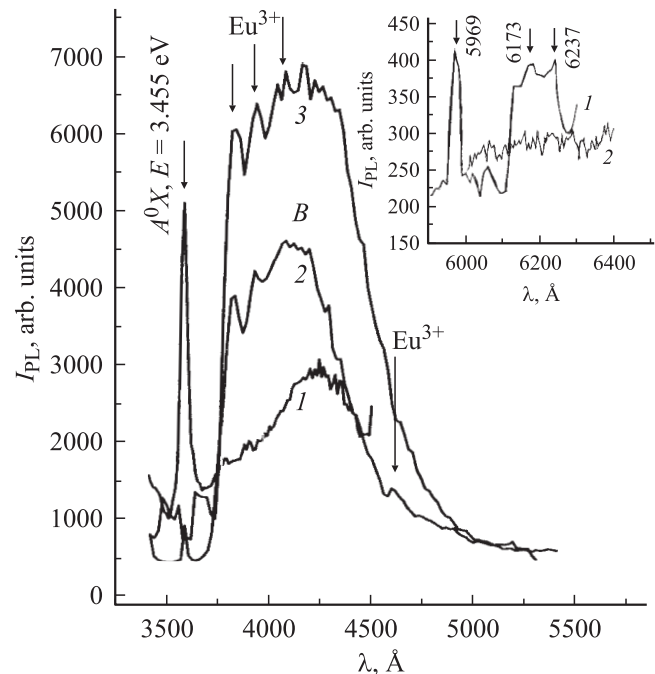


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции кристаллов *p*-GaN: 1 — исходного GaN(Mg), 2 — легированного Eu (GaN(Mg + Eu)), 3 — с дополнительно введенной мелкой примесью Zn (GaN(Mg + Eu + Zn)). На вставке — фотолюминесценция в длинноволновой области спектра: 1 — GaN(Mg + Eu + Zn), 2 — GaN(Mg + Eu).

донорно-акцепторной полосы излучения [1]. Таким образом, из вида спектра следует, что полоса *B* является сложной композицией, вклад в формирование которой дают неоднородно уширенные линии внутрицентрового *f-f*-излучения Eu^{3+} и полоса ДАР, обусловленная также Eu^{3+} .

Введение дополнительной примеси Zn в кристаллы $\text{GaN}\langle\text{Mg} + \text{Eu}\rangle$ приводит к существенному увеличению интегральной интенсивности (в 11 раз по сравнению с исходным спектром) основной полосы излучения *B* (рис. 4, кривая 3). Кроме того, в данном случае в области спектра $\lambda = 3800\text{--}4500 \text{ \AA}$ сохранились линии излучения с максимумами, совпадающими с максимумами $\lambda = 3830, 4000 \text{ \AA}$ и появились пики с $\lambda = 4030, 4070 \text{ \AA}$. Интенсивность их излучения также увеличилась по сравнению со случаем легирования только Eu без дополнительной примеси Zn ($\text{GaN}\langle\text{Mg} + \text{Eu}\rangle$). Можно предположить, что подобное изменение вида спектра ФЛ связано с образованием комплексов примесь Eu с Zn с большим сечением захвата носителей, с существенными структурными преобразованиями и, по всей вероятности, с появлением каких-либо неоднородностей (кластеров), образование которых способствует уменьшению концентрации центров безызлучательной рекомбинации и увеличению концентрации центров излучательной рекомбинации. Кроме того, это указывает на то, что Zn, являющийся в соединениях $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ мелким акцептором, не только участвует в формировании полосы ДАР, но и способствует передаче возбуждения на ионы Eu^{3+} [4,5] или комплексы, образованные с его участием. Предполагается, что механизм возбуждения ФЛ, связанной с РЗИ в матрице GaN, обусловлен передачей энергии локализованным состояниям хвоста зоны проводимости, в которых могут иметь место совпадения энергий локализованных состояний и резонансных уровней поглощения РЗИ.

На вставке рис. 4 представлен спектр излучения $\text{GaN}\langle\text{Mg} + \text{Eu} + \text{Zn}\rangle$ в видимой длинноволновой области спектра (кривая 1). Имеются линии излучения, характерные для внутрицентровых *f-f*-переходов иона Eu при $\lambda = 5969 \text{ \AA}$, и наиболее интенсивная полоса $\lambda = 6173\text{--}6237 \text{ \AA}$, характерная для локального окружения иона Eu в флюорите, ацетилацетонате и в стеклах [6]. Для сравнения на рис. 4 (вставка, кривая 2) представлен вид спектра при легировании данного кристалла только Eu без дополнительного легирования Zn ($\text{GaN}\langle\text{Mg} + \text{Eu}\rangle$). Видно, что при введении дополнительной мелкой примеси Zn существенно увеличилась интенсивность излучения, характерная для внутрицентровых *f-f*-переходов Eu^{3+} в длинноволновой области спектра.

Следует отметить, что при увеличении температуры измерения до 300 К интенсивность излучения данного образца в длинноволновой области спектра ($\lambda = 6173\text{--}6232 \text{ \AA}$) увеличивается, в то время как интенсивность излучения в коротковолновой области полосы *B* ($\lambda = 3800\text{--}4500 \text{ \AA}$) с увеличением температуры

уменьшается. Такая температурная зависимость интенсивности излучения в длинноволновой области свидетельствует о вкладе внутрицентровых *f-f*-переходов иона Eu^{3+} в формирование данной полосы, в то время как вклад внутрицентровых *f-f*-переходов иона Eu^{3+} в формирование полосы *B* меньше и, следовательно, основной вклад в излучение вносит ДАР. Приведенные выше экспериментальные данные свидетельствуют о том, что легирование европием кристаллов GaN (отличающихся по параметру $N_d - N_a$) как с использованием дополнительной примеси Zn, так и без нее приводит к различным изменениям в спектрах излучения этих кристаллов. Это означает, что Eu и Zn (и содержащие их комплексы) создают локализованные состояния, расположенные в запрещенной зоне, различающиеся по энергетическому положению.

Для определения возможных путей заселения и высвобождения состояний в запрещенной зоне, связанных с энергетическим положением уровней легирующих компонентов, использовалась дополнительная подсветка

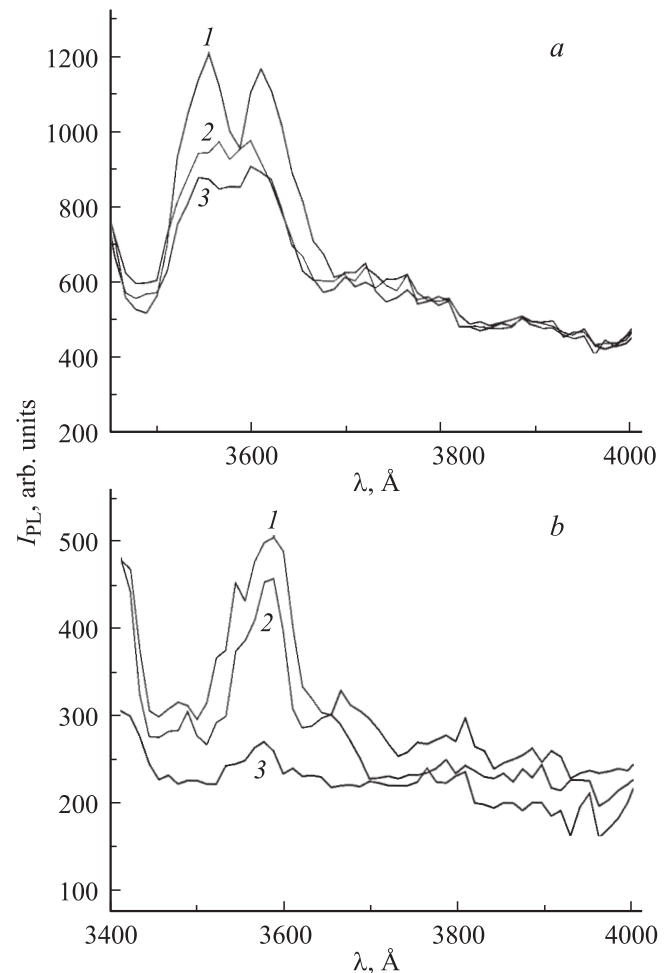


Рис. 5. Влияние дополнительной подсветки Ar-лазером на вид спектров фотолюминесценции кристаллов GaN: *a* — I типа, *b* — II типа. Спектры измерены: 1 — без подсветки; 2, 3 — с подсветкой при длине волны лазера $\lambda_l, \text{ \AA}$: 2 — 5145, 3 — 4880. $T = 77 \text{ K}$.

Аг-лазером ($\lambda_l = 5145$ и 4880 \AA). Влияние подсветки на вид спектров БКФЛ определяется как типом проводимости, так и концентрацией дефектов в исходной полупроводниковой матрице. Подсветка нелегированных кристаллов GaN не изменяет интенсивность БКФЛ. При дополнительной подсветке кристаллов I типа (HVPE, GaN(Eu + Zn)) Аг-лазером независимо от длины волны ($\lambda_l = 5145$ или 4880 \AA) интенсивность уменьшилась, а форма спектра ФЛ изменилась слабо (рис. 5, а). На рис. 5, б приведены спектры БКФЛ кристаллов GaN(Eu + Zn) II типа при дополнительной подсветке Аг-лазером. По всей вероятности, при увеличении длины волны подсветки уменьшается концентрация безызлучательных центров рекомбинации, вследствие чего в отличие от кристаллов I типа интенсивность излучения при подсветке с длиной волны лазера $\lambda_l = 5145 \text{ \AA}$ увеличивается по сравнению с подсветкой $\lambda_l = 4880 \text{ \AA}$. Подобного рода изменения интенсивности излучения при варьировании длины волны подсветки позволяют оценить энергетическое положение примесного уровня Eu^{3+} в кристаллах GaN, имеющих *n*-тип проводимости, т.е. зависимость энергетического положения примесного уровня многозарядной примеси Eu и дополнительно введенной мелкой примеси Zn в зависимости от концентрации дефектов в исходной полупроводниковой матрице (кристаллы I и II типов).

Влияние дополнительной подсветки с длиной волны $\lambda_l = 5154 \text{ \AA}$ на спектр ФЛ (полосы *B*) кристаллов с *p*-типом проводимости GaN(Mg + Eu + Zn) при варьировании мощности подсветки *W* приведено на рис. 6.

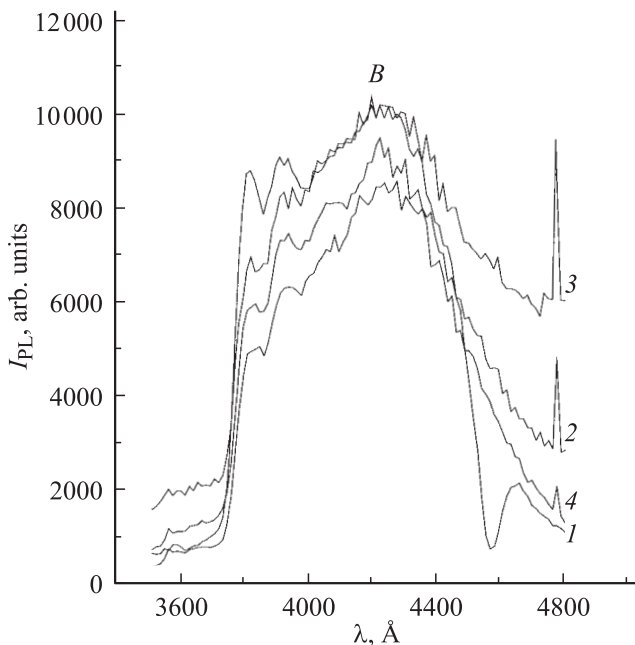


Рис. 6. Влияние дополнительной подсветки Аг-лазером с $\lambda_l = 5145 \text{ \AA}$ при варьировании мощности подсветки *W* на вид спектров фотолюминесценции кристаллов *p*-GaN(Mg + Eu + Zn). Спектры измерены: 1 — без подсветки; 2, 3 — при мощности Аг-лазера *W*, мВ: 2 — 20, 3 — 80; 4 — после выключения подсветки.

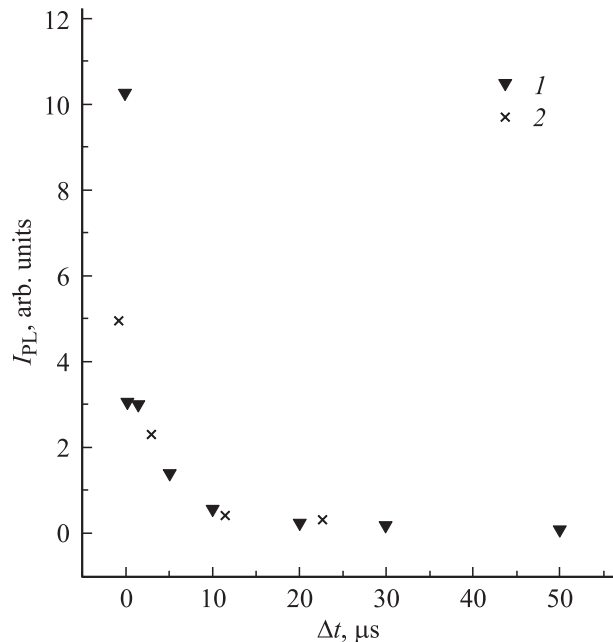


Рис. 7. Спад интегральной интенсивности излучения полосы *B* с $\lambda_{\text{max}} = 4000 \text{ \AA}$ при изменении времени задержки в кристаллах: 1 — GaN(Mg + Eu + Zn), 2 — GaN(Mg + Eu). $T = 77 \text{ K}$.

Как видно из рис. 6, при наличии подсветки интенсивность ФЛ в области полосы *B* увеличивается (включая максимумы при $\lambda = 4000, 4600 \text{ \AA}$), но несущественно. Было обнаружено, что при выключении подсветки интенсивность полосы *B* меняется также незначительно, что свидетельствует о заметном вкладе в формирование этой полосы ФЛ долгоживущих состояний, определяющих кинетику неравновесных носителей заряда.

Для определения кинетики неравновесных носителей заряда в легированных кристаллах исследовались затухание и время-разрешенные спектры фотолюминесценции исходных кристаллов GaN(Mg), кристаллов, легированных только Eu (GaN(Mg + Eu)), и кристаллов, дополнительно легированных Zn (GaN(Mg + Eu + Zn)). На рис. 7 представлено затухание интенсивности полосы *B* ($\lambda_{\text{max}} = 4000 \text{ \AA}$) в интервале времени $\Delta t = 0-50$ мкс для двух вариантов легирования кристалла GaN(Mg). Видно, что закон затухания люминесценции для данных 1 и 2 практически идентичен. Однако эволюция во времени спектров люминесценции в случае легирования исходных кристаллов GaN(Mg + Eu) и дополнительно легированных Zn (GaN(Mg + Eu + Zn)) заметно отличается.

В исследуемом кристалле GaN(Mg + Eu + Zn) величина FWHM полосы *B* при варьировании времени задержки ($\Delta t = 0-50$ мкс) меняется немонотонно (рис. 8, символы 1). На том же рис. 8 символами 2 представлено изменение величины FWHM в кристаллах GaN(Mg + Eu) при $\Delta t = 0-20$ мкс. Видно, что значения FWHM в кристаллах GaN(Mg + Eu) и GaN(Mg + Eu + Zn) при $\Delta t = 0$ и 20 мкс имеют сопоставимые величины.

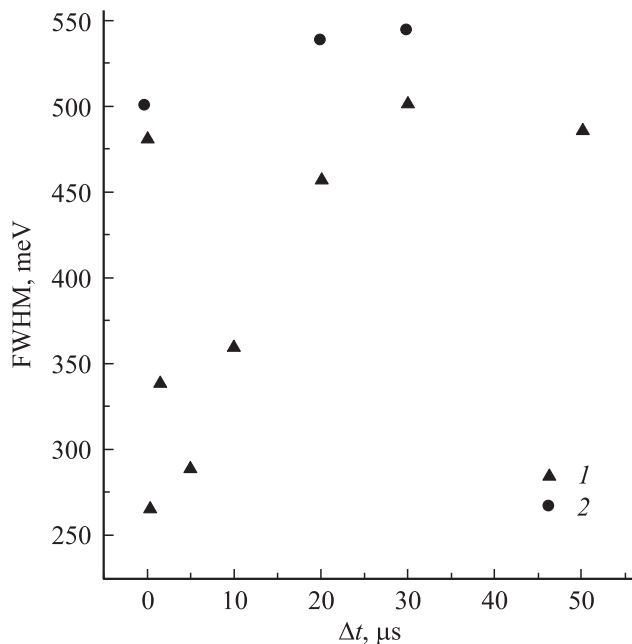


Рис. 8. Изменение величины FWHM для полосы *B* при варьировании времени задержки Δt для кристаллов: 1 — $\text{GaN}\langle\text{Mg} + \text{Eu} + \text{Zn}\rangle$, 2 — $\text{GaN}\langle\text{Mg} + \text{Eu}\rangle$.

В работе [10] было показано, что во время-задержанных спектрах *n*-GaN происходит уменьшение неоднородной ширины линий излучения БКФЛ вследствие ограничений на транспорт носителей. Вид время-разрешенного спектра кристалла *p*- $\text{GaN}\langle\text{Mg} + \text{Eu}\rangle$ при $\Delta t = 20$ мкс (рис. 9, *a*, кривая *b*) не претерпевает изменений по сравнению с видом спектра при $\Delta t = 0$ (рис. 9, *a*, кривая *1*), т.е. имеется интенсивная полоса излучения *B* (с максимумом при $\lambda = 4250 \text{ \AA}$) положение которой не меняется при использовании задержки.

Вид время-разрешенных спектров кристалла, дополнительно легированного Zn ($\text{GaN}\langle\text{Mg} + \text{Eu} + \text{Zn}\rangle$) (рис. 9, *b*), представляет собой полосу, в которой имеются пики с $\lambda = 3830, 3960, 4075 \text{ \AA}$. Как видно из рис. 9, *b*, форма полосы по сравнению с незадержанным спектром ($\Delta t = 0$, спектр 1) изменяется, уменьшается величина FWHM (рис. 8). При увеличении времени задержки в диапазоне $\Delta t = 0.2\text{--}5$ мкс уменьшается интенсивность в длинноволновой части спектра полосы *B*, что характерно и для время-разрешенных спектров в *n*-GaN. При дальнейшем увеличении времени задержки ($\Delta t = 10\text{--}50$ мкс) длинноволновая часть спектра полосы *B* совпадает с видом спектра при $\Delta t = 0$. При возрастании времени задержки $\Delta t = 20, 50$ мкс в коротковолновой области спектра заметно увеличивается относительная интенсивность линии с максимумом на длине волны $\lambda = 3543 \text{ \AA}$ ($E = 3.498 \text{ эВ}$), т.е. совпадает с линией свободного экситона. В таком случае изменение FWHM может быть обусловлено изменением транспорта неравновесных носителей заряда как в полосе *B* ($\lambda = 3800\text{--}4500 \text{ \AA}$), так и изменением транспорта в коротковолновой области спектра ($\lambda = 3400\text{--}3600 \text{ \AA}$).

Такие изменения, по всей вероятности, связаны с существованием как протяженных, так и локальных (кластерных) неоднородностей структуры исследуемых кристаллов. О первых свидетельствует уменьшение величины FWHM при варьировании Δt в диапазоне 0–5 мкс, о вторых — неоднородное уширение спектра в коротко- и длинноволновой областях. Существенное различие эволюции во времени спектров люминесценции кристаллов *p*-типа $\text{GaN}\langle\text{Mg}\rangle$, легированных Eu ($\text{GaN}\langle\text{Mg} + \text{Eu}\rangle$), и кристаллов, дополнительно легированных Zn ($\text{GaN}\langle\text{Mg} + \text{Eu} + \text{Zn}\rangle$), свидетельствует об определяющей роли комплексов Eu + Zn в переносе (миграции) возбуждения в исследуемых кристаллах.

Для оценки вклада миграции возбуждения и последующего захвата носителей в формирование излучения, характеристикой которого является длина пути переноса возбуждения, в кристаллах, дополнительно легированных Zn ($\text{GaN}\langle\text{Mg} + \text{Eu} + \text{Zn}\rangle$), исследовался спад интенсивности излучения в зависимости от расстояния между пятном возбуждения (150 мкм) и областью высвечивания (рис. 10). Как видно из рисунка, в этом

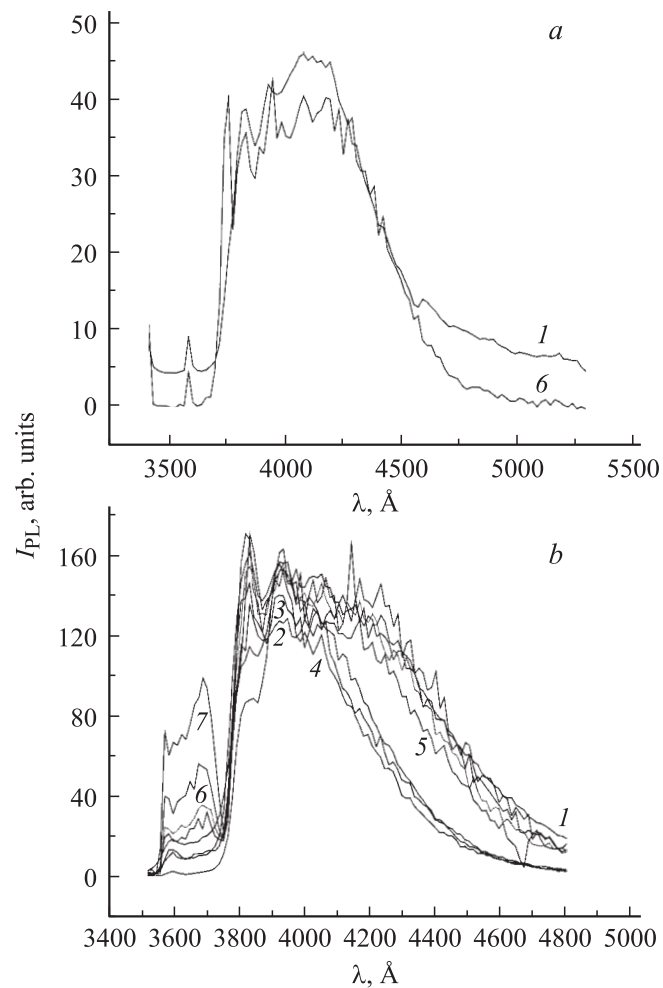


Рис. 9. Время-разрешенные спектры фотолюминесценции кристаллов $\text{GaN}\langle\text{Mg} + \text{Eu}\rangle$ (*a*), и $\text{GaN}\langle\text{Mg} + \text{Eu} + \text{Zn}\rangle$ (*b*) при времени задержки Δt , мкс: 1 — 0, 2 — 0.2, 3 — 1.5, 4 — 5, 5 — 10, 6 — 20, 7 — 50. $T = 77 \text{ K}$.

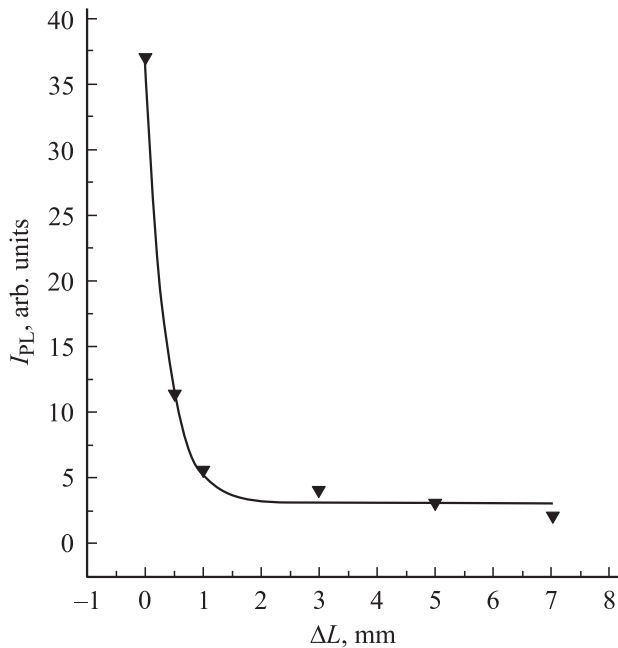


Рис. 10. Спад интегральной интенсивности фотолуминесценции кристаллов $\text{GaN}(\text{Mg} + \text{Eu} + \text{Zn})$ при изменении расстояния между пятном излучения и пятном возбуждения. $T = 77 \text{ K}$.

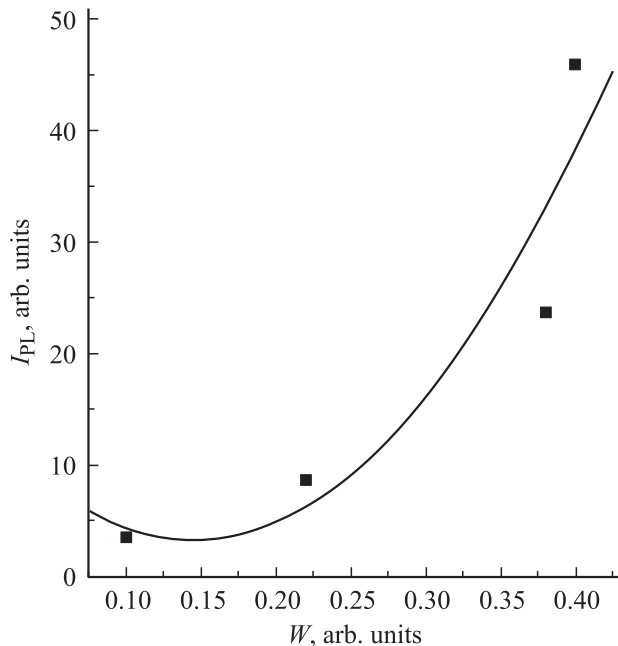


Рис. 11. Зависимость интенсивности фотолуминесценции кристаллов $\text{GaN}(\text{Mg} + \text{Eu} + \text{Zn})$ от интенсивности возбуждения. $T = 77 \text{ K}$.

случае реализуется достаточно эффективный перенос возбуждения на гигантское расстояние (около 1 см).

Исследовалась зависимость интенсивности излучения исследуемого кристалла при варьировании интенсивности возбуждения W для оценки процессов генерации неравновесных носителей в кристаллах

$\text{GaN}(\text{Mg} + \text{Eu} + \text{Zn})$ (см. рис. 11). Экспериментальные данные, обработанные по методу наименьших квадратов, аппроксимируются зависимостью с показателем экспоненты $n = 2$, что дает возможность предположения о бимолекулярном механизме генерации носителей.

Исследовалось также влияние легирования примесями Eu , Zn на вид спектров кристаллов GaN , выращенных тем же методом (MOCVD), но не содержащих Mg и имеющих самую низкую концентрацию носителей $n = 7 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. В спектре ФЛ исходного (нелегированного) кристалла имеется лишь интенсивная полоса излучения в желто-зеленой области — 2.2–2.5 эВ. Излучение в данной области спектра, по данным работы [12], связано с наличием мелких донорных и глубоких акцепторных центров $V_{\text{Ga}}\text{O}_{\text{N}}$, где V_{Ga} — вакансия Ga , O_{N} — кислород на месте азота. В спектрах БКФЛ кристаллов GaN , имеющих полосу излучения с $E = 2.0\text{--}2.5 \text{ эВ}$, т.е. желто-зеленую полосу излучения, легирование Eu не привело к изменениям, т.е. эффект геттерирования дефектов не наблюдался.

4. Заключение

В результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы.

1) Легирование многозарядовой примесью Eu и мелкой примесью Zn кристаллов $p\text{-GaN}(\text{Mg})$ (MOCVD) приводит к резкому увеличению интенсивности излучения в области спектра $\lambda = 3800\text{--}4200 \text{ \AA}$, сопоставимой с величиной интенсивности ФЛ в квантово-размерных структурах с квантовыми ямами на основе InGaN/GaN .

2) Эффект сенсбилизации излучения наиболее отчетливо наблюдается в вюрцитных кристаллах $p\text{-GaN}(\text{Mg})$ при легировании Eu и Zn . Интенсивность внутрицентровых $f\text{--}f$ -переходов европия в области спектра $\lambda = 5900\text{--}6230 \text{ \AA}$ увеличивается при дополнительном введении мелкой примеси Zn .

3) Энергетическое положение примесных уровней легирующих компонентов Eu , $\text{Eu} + \text{Zn}$ определяется типом проводимости исходной полупроводниковой матрицы и концентрацией дефектов в ней.

4) Интенсивность внутрицентровых $f\text{--}f$ -переходов, характерных для Eu^{3+} , увеличивается с увеличением температуры от $T = 77$ до 300 K .

Работа выполнена при поддержке программы президиума РАН „Низкоразмерные квантовые структуры“ и программы фундаментальных исследований СПб НЦ РАН.

Список литературы

- [1] В.В. Криволапчук, М.М. Мездрогина, А.В. Насонов, С.Н. Родин. ФТТ, **45** (9), 1556 (2003).
- [2] Y. Hori, X. Biquard, E. Monroy, D. Jalabert, F. Enjalbert, Le Si Dang, M. Tanaka, O. Oda, B. Daudin. Appl. Phys. Lett., **84** (3), 206 (2004).

- [3] G. Koley, H.Y. Cha, J. Hwang, W.J. Schaff, L.F. Fastman, M.G. Spencer. Appl. Phys. Lett., **86** (5), 052 101 (2005).
- [4] S. Kim, S.J. Phee, X. Li, J.J. Colemann, S.G. Bishop. Appl. Phys. Lett., **76** (17), 2403 (2004).
- [5] Y. Peng, C.W. Lee, H.O. Everitt, D.C. Lee, A.J. Steckl, J.M. Zavada. Appl. Phys. Lett., **86**, 051 110 (2005).
- [6] М.И. Гайдук, В.Ф. Золин, Л.С. Гайгерова. *Спектры люминесценции европия* (М., Наука, 1974).
- [7] В.В. Криволапчук, Ю.В. Кожанова, В.В. Лундин, М.М. Мездрогина, С.Н. Родин, Ш.А. Юсупова. ФТП, **38** (11), 1308 (2004).
- [8] R. Birkhahn, R. Hudgins, D. Lee, A.J. Steckl, R.J. Molnar, A. Saleh, J.M. Zavada. J. Vac. Sci. Technol. B: Microelectron. and Nanometer Structures, **17** (3), 1195 (1999).
- [9] M. Nahko, T. Voeck, A.-K. Gerlitzu, F. Syrowatka, F. Heyroth, R. Koler. Appl. Phys. Lett., **86**, 142 101 (2005).
- [10] В.В. Криволапчук, М.М. Мездрогина. ФТП, **46** (12), 2129 (2004).
- [11] В.В. Криволапчук, М.М. Мездрогина. ФТП, **47** (7), (2005).
- [12] М.А. Reshnikov, H. Morcos. J. Appl. Phys., **97**, 061 301 (2005).

Редактор Т.А. Полянская

A sensitizing luminescence of wurtzite GaN crystals doped with Eu and with an additional impurity Zn

*V.V. Krivolapchuk, M.M. Mezdrogina,
Yu.V. Kozhanova*, S.N. Rodin*

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

* Saint Petersburg's State Technical University,
195251 St. Petersburg, Russia