

Влияние дополнительно введенных примесей Zn и Eu на вид спектров фотолюминесценции кристаллов GaN, легированных Er

© М.М. Мездрогина[¶], В.В. Криволапчук^{¶¶}, В.Н. Петров, С.Н. Родин, А.В. Черенков

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

(Получена 9 июня 2006 г. Принята к печати 15 июня 2006 г.)

Показано, что влияние на спектр люминесценции легирующих примесей определяется типом проводимости исходных кристаллов GaN. Эффект сенсibilизации излучения наблюдается в вюртцитных кристаллах GaN с *p*-типом проводимости при легировании Er. Такой же эффект наблюдался в таких кристаллах ранее при легировании Eu, Zn. В кристаллах GaN с *n*-типом проводимости, последовательно легированных Eu, Zn, Er, наблюдается излучение в видимой ($\lambda = 360\text{--}440, 530\text{--}560$ нм) и инфракрасной областях ($\lambda = 1.54$ мкм) спектра.

PACS: 78.55.Cr, 61.72.Vv

1. Введение

Обширные исследования прямозонного широкозонного полупроводника GaN, выращенного на кремниевой подложке (*c*-Si), легированного редкоземельными ионами (РЗИ), в частности Eu, привели к обнаружению лазерного излучения с $\lambda = 620$ нм при комнатной температуре [1,2]. Актуальность вышеупомянутых работ состоит в том, что легирование различными РЗИ кристаллов GaN, выращенных на *c*-Si-подложке, даст возможность наблюдения лазерного излучения в широком спектральном диапазоне (от ультрафиолетовой области до инфракрасной) при комнатной температуре.

Наличие внутрицентрового *f*–*f*-перехода Er ($I^{13/2} - I^{15/2}$) с $\lambda = 1.54$ мкм, совпадающего с длиной волны, соответствующей минимальным потерям кварца в системах с волоконно-оптической связью, стимулировало обширные исследования по влиянию концентрации Er, вводимого в широкозонную полупроводниковую матрицу GaN (GaN(Er)) [3,4], на интенсивность люминесценции.

В настоящее время известно, что интенсивность внутрицентровых переходов РЗИ определяется следующими факторами: оптимальной концентрацией оптически активных центров, заселением излучающих состояний, обусловленных транспортом неравновесных носителей заряда от полупроводниковой матрицы к РЗИ; интенсивностью и длиной волны возбуждения. При этом следует заметить, что несмотря на активные исследования этой проблемы в течение последнего десятилетия, добиться излучения на этой длине волны ($\lambda = 1.54$ мкм) с интенсивностью, достаточной для практических применений, пока что не удалось. Одной из причин такого положения является сложная и мало контролируемая структура примесных комплексов, содержащих РЗИ и, в частности, Er. Это приводит к тому, что указанные выше факторы (концентрация оптически активных центров, эффективность заселения, сила осциллятора)

также неконтролируемы. Поэтому в ряде работ комплексы, содержащие Er на основании зависимости эффективности их излучения от длины волны возбуждения, классифицируют как „красные“ и „фиолетовые“ [3,4].

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, характерные для РЗИ. Более того, введение РЗИ в исходную матрицу GaN приводит к заметному изменению спектра люминесценции вблизи края собственного поглощения GaN (БКФЛ), причем характер изменения спектра зависит от типа проводимости (*n*- или *p*-) исходного кристалла GaN [5]. Так, в работе [6] на основании исследования изменения спектров ФЛ объемных кристаллов GaN *n*-типа, легированных Eu, обнаружен эффект геттерирования дефектов в исходной матрице *n*-GaN в результате возникновения акцепторных состояний. Впервые 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 реализуется два зарядовых состояния Eu^{3+} и Eu^{2+} . Поэтому тип акцептора (мелкий или глубокий), вероятно, определяется величиной зарядового состояния РЗ иона. В кристаллах GaN *p*-типа проводимости (легированных Mg) легирование многозарядной примесью Eu приводит к заметному увеличению интенсивности излучения в области спектра $\lambda = 380\text{--}420$ нм [5]. При легировании GaN *p*-типа Eu и дополнительно Zn наблюдается эффект сенсibilизации излучения в области спектра $\lambda = 380\text{--}420$ нм [5]. Это свидетельствует о том, что оптимальное локальное окружение РЗИ достигается введением дополнительных

[¶] E-mail: margaret.m@mail.ioffe.ru

^{¶¶} E-mail: vlad.krivol@mail.ioffe.ru

примесей (ко-допантов Mg, Eu, Zn), которые способствуют образованию комплексов РЗИ с большим сечением захвата носителей заряда. Вследствие вышесказанного, актуальны исследования по определению локального окружения, оптимальной концентрации Er, концентрации дефектов в исходном кристалле, что является необходимым условием для увеличения интенсивности излучения на требуемой длине волны, порождаемой переходами, обусловленными состояниями РЗИ.

2. Цель работы

Цель данной работы заключается в исследовании влияния дополнительно введенных примесей (Eu, Zn) на вид спектров фотолюминесценции (ФЛ) кристаллов GaN *n*- и *p*-типа, легированных Er. Кроме того, представляет интерес исследование корреляции интенсивности люминесценции вблизи края собственного поглощения (БКФЛ) с участием РЗИ и интенсивности внутрицентровых *f*–*f*-переходов РЗИ в матрице GaN (с различными типами проводимости и разной концентрацией дефектов).

3. Эксперимент

Были использованы кристаллы GaN *n*-типа проводимости, выращенные методом хлоридгидридного эпитаксиального роста в открытой системе (HVPE) на сапфире, и кристаллы GaN *p*-типа проводимости (легированные Mg), выращенные методом HVPE на подложке из карбида кремния (SiC) и методом разложения металлорганических смесей (MOCVD) на сапфире.

Все используемые в данной работе примеси вводили в кристаллы GaN с помощью метода диффузии и последующего отжига в атмосфере аммиака при $T = 1050^\circ\text{C}$ в течение 1–1.5 ч [5,6].

ФЛ возбуждалась азотным импульсным лазером ($\lambda = 337.1$ нм), гелий-кадмиевым непрерывным лазером ($\lambda = 325$ нм) [5,6]. Импульсный лазер использовали для регистрации время-разрешенных спектров ФЛ при широком варьировании времени задержки Δt . Аргонный лазер с длинами волн $\lambda = 488$ и 514.5 нм использовали для детектирования положения примесного уровня Er, внутрицентровых *f*–*f*-переходов Er в инфракрасной (ИК) области спектра.

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 возбуждения, температура измерения — были постоянными.

4. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Как и в работе [6], при анализе спектров ФЛ основное внимание уделяется интенсивности линии близкраевой фотолюминесценции и ширине линий БКФЛ на полувысоте — FWHM. В работе [6] подробно рассмотрены причины неоднородного уширения линии БКФЛ и связанные с этим изменением величины FWHM.

Спектры БКФЛ кристаллов GaN с *n*-типом проводимости, полученных методом HVPE, нелегированных и легированных Er, представлены на рис. 1. Кривая 1 — спектр БКФЛ нелегированного кристалла, кривая 2 — легированного Er-кристалла. Спектр БКФЛ нелегированного кристалла (кривая 1) неоднородно уширен и имеет одну линию излучения с $\lambda = 358.1$ нм ($E = 3.461$ эВ), что соответствует излучению экситона, связанного на нейтральном доноре (D^0, x) с весьма малой интенсивностью (величина интенсивности излучения кривой 1 увеличена в 15 раз для сопоставления с величиной интенсивности излучения после легирования). Вид спектров БКФЛ подобного рода характерен для кристаллов GaN, имеющих в запрещенной зоне „глубокие“ уровни, являющиеся центрами безызлучательной рекомбинации [6].

При сравнении спектров легированного и исходного кристаллов видно, что введение Er привело к появ-

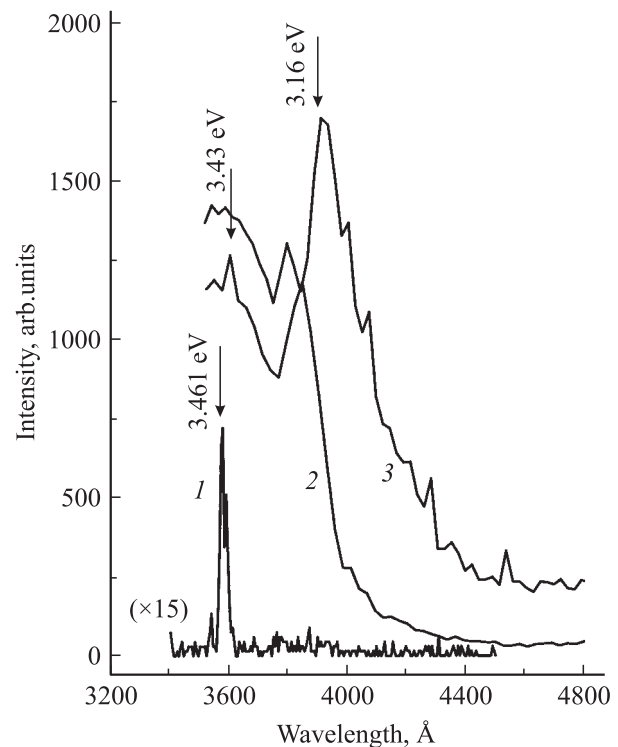


Рис. 1. Влияние легирования Er и Eu на вид спектров близкраевой фотолюминесценции кристалла *n*-GaN (HVPE): 1 — спектр исходного кристалла, 2 — спектр кристалла, легированного Er (GaN(Er)), 3 — спектр кристалла GaN(Er) после дополнительного введения Eu (GaN(Er + Eu)). $T = 77$ К.

лению интенсивной полосы излучения с $\lambda = 360$ нм, что соответствует длине волны излучения экситона, связанного на нейтральном акцепторе — A^0, x . Имеется также полоса с $\lambda = 380-390$ нм, что соответствует донорно-акцепторной рекомбинации (Д-АР) [6]. Интенсивность излучения в коротковолновой области спектра $\lambda = 360$ нм сопоставима с интенсивностью полосы Д-АР, что отличается от данных, полученных ранее в работе [6]. В работе [7] было показано, что при наличии в спектре БКФЛ интенсивной полосы Д-АР интенсивность линии излучения, характерной для внутрицентровых $f-f$ Er ($\lambda = 1.54$ мкм) очень мала. В работе [8] было найдено, что в кристаллах GaN(Eu) введение дополнительной примеси (ко-допанта Zn) приводит к увеличению интенсивности внутрицентровых $f-f$ -переходов вне зависимости от типа проводимости исходных кристаллов.

В данной работе с целью увеличения интенсивности излучения $\lambda = 1.54$ мкм в кристаллах GaN(Er) использовалось дополнительное введение европия — Eu, т.е. примеси, которая может образовывать комплексы, увеличивающие сечение захвата носителей [3,4]. На рис. 1 (кривая 3) приведен вид спектра БКФЛ n -GaN(Er) при дополнительном введении Eu. Как видно из рисунка, спектр БКФЛ после введения в GaN(Er) европия существенно изменился: появилась интенсивная полоса излучения с $E = 3.16$ эВ ($\lambda = 392.3$ нм) и появляется ряд пиков с незначительной величиной интенсивности $\lambda = 406, 410, 430, 450$ нм, при этом сохраняется пик с положением максимума $E = 3.226$ эВ. Наличие пика с $\lambda = 430$ нм на кривой 3, вероятно, связано с наличием зарядового состояния Eu^{2+} иона Eu [8]. В предыдущей работе [8] было показано, что легирование многозарядной примесью Eu и мелкой примесью Zn кристаллов GaN p -типа (легированных Mg) приводит к резкому увеличению интенсивности излучения в области спектра $\lambda = 380-420$ нм. В кристаллах GaN n -типа легирование европием приводит к существенно меньшему увеличению интенсивности излучения в области БКФЛ.

Эволюция спектров люминесценции при последовательном легировании кристаллов GaN n -типа европием (GaN(Eu)), цинком (GaN(Eu + Zn)) и затем эрбием (GaN(Eu + Zn + Er)) представлена на рис. 2. В спектре БКФЛ нелегированного кристалла (рис. 2, кривая 1) имеется линия излучения в коротковолновой области спектра — $\lambda = 347$ нм ($E = 3.54$ эВ) с малой величиной ширины на полувысоте (FWHM = 47 мэВ), а также линия излучения с малой величиной интенсивности, соответствующая излучению экситона, связанного на нейтральном доноре (D^0, x), $E = 3.46$ эВ. Кроме того, наблюдается интенсивная полоса излучения $\lambda = 370-380$ нм, что соответствует полосе излучения донорно-акцепторной рекомбинации ($E = 3.26$ эВ). После легирования Eu вид спектра БКФЛ изменился (GaN(Eu), см. рис. 2, кривая 2), имеется одна линия излучения, соответствующая излучению экситона, связанного на нейтральном доноре D^0, x ($E = 3.46$ эВ,

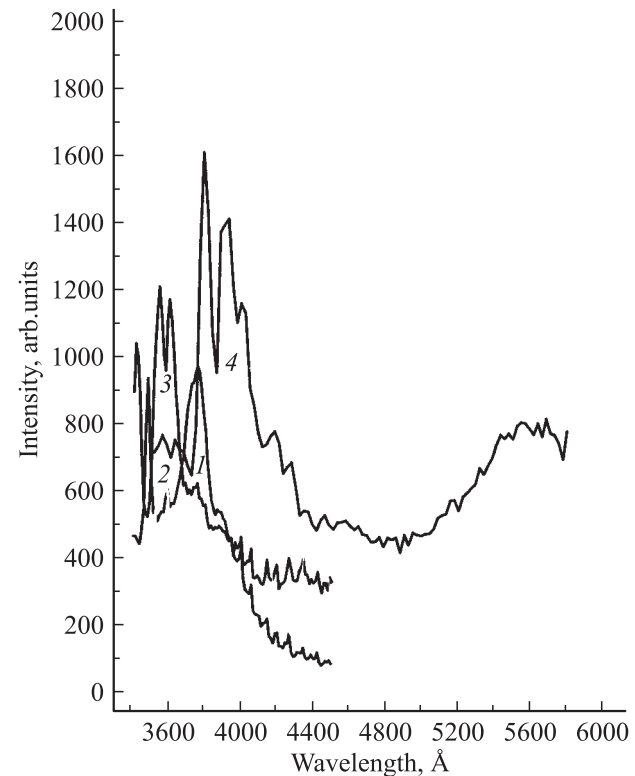


Рис. 2. Спектр БКФЛ кристалла GaN, легированного Eu, Zn, Er (GaN(Eu + Zn + Er)): 1 — спектр исходного кристалла; 2 — спектр кристалла, легированного Eu (GaN(Eu)); 3 — спектр кристалла, легированного Eu и Zn (GaN(Eu + Zn)); 4 — спектр кристалла GaN, последовательно легированного Eu, Zn, Er (GaN(Eu + Zn + Er)). $T = 77$ К.

FWHM = 120 мэВ). Введение ко-допанта — Zn в кристалл (GaN(Eu + Zn)) привело к существенному увеличению интенсивности излучения (рис. 2, кривая 3): к появлению дублета ($\lambda = 348$ нм, FWHM = 27 мэВ; $\lambda = 356$ нм, FWHM = 34 мэВ) в коротковолновой области спектра, а также линии с $\lambda = 370$ нм ($E = 3.386$ эВ, FWHM = 80 мэВ), интенсивность которой равна интенсивности дублета. В спектре имеется также линия излучения с $\lambda = 383$ нм ($E = 3.261$ эВ), совпадающая по длине волны с линией излучения в нелегированном кристалле и соответствующая Д-АР, но интенсивность ее незначительна. В длинноволновой области спектра были обнаружены пики $\lambda = 460, 480, 530$ нм с малой величиной интенсивности излучения, 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 кислородом — O^{2-} [9]. По-видимому, наличие кислорода в ближайшем окружении иона Eu^{3+} может быть связано с присутствием его в легирующем компоненте.

Введение Er привело к дальнейшему изменению вида спектра — увеличению интенсивности полосы Д-АР и появлению интенсивной полосы излучения с $\lambda = 530-560$ нм (рис. 2, кривая 4), что соответству-

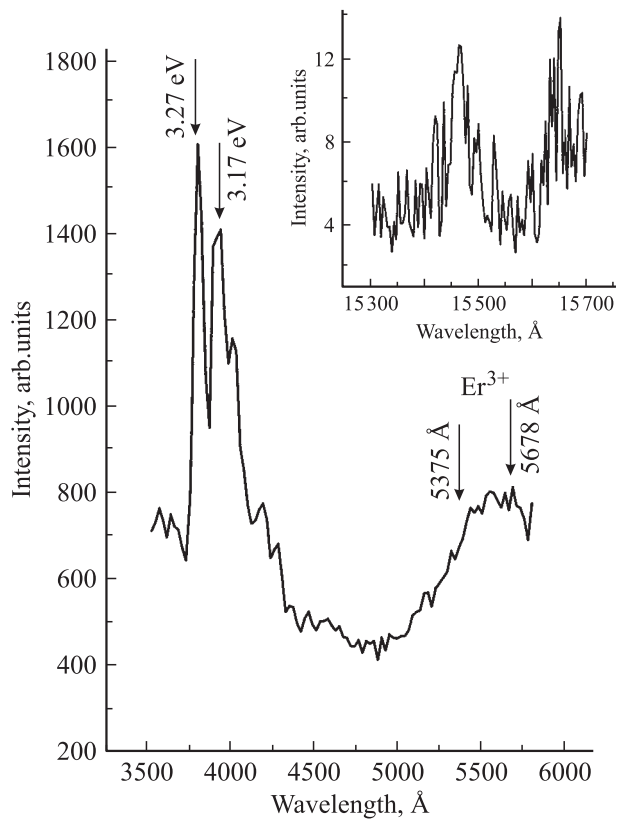


Рис. 3. Спектр ФЛ кристалла GaN(Eu + Zn + Er). Интенсивность в области $\lambda = 356\text{--}560$ нм определяется $f\text{--}f$ -переходами с участием Er. На вставке — спектр излучения вблизи длины волны 1.54 мкм. $T = 77$ К.

ет излучению внутрицентровых $f\text{--}f$ -переходов эрбия $H^{11/2}\text{--}I^{15/2}$. Вместе с тем в спектре присутствует полоса Д-АР, интенсивность которой больше интенсивности излучения $\lambda = 530\text{--}560$ нм (рис. 3). На вставке к рис. 3 приведен вид спектра этого кристалла в ИК-области при возбуждении Ar-лазером ($\lambda = 488$ нм). Для детектирования внутрицентровых $f\text{--}f$ -переходов Er ($\lambda = 1.54$ мкм) в данных кристаллах GaN(Er + Eu) использовали линию 488 нм Ar-лазера. В работе [10] указывалось, что интенсивность излучения при возбуждении Ar-лазером в несколько раз меньше интенсивности излучения при возбуждении He-Cd-лазером (вследствие малой величины поглощения кристаллов GaN в данной области спектра). Тем не менее, видно, что в нашем случае линия излучения с $\lambda = 1.54$ мкм наблюдается. Можно предположить, что введение ко-допантов приводит к увеличению интенсивности излучения на длине волны $\lambda = 1.54$ мкм, несмотря на присутствие в спектре БКФЛ полосы Д-АР; имеется также полоса излучения $\lambda = 530\text{--}560$ нм. Следует отметить, что наличие линий излучения в коротковолновой области спектра, полосы $\lambda = 530\text{--}560$ нм и излучения в ИК-области спектра наблюдается впервые в кристалле GaN(Er) [2].

С целью исследования влияния типа проводимости на изменение вида спектра БКФЛ и интенсивности

линии излучения $\lambda = 1.54$ мкм при легировании Er использовали кристаллы GaN p -типа (легированные Mg), выращенные тем же методом (HVPE), но на подложке из карбида кремния (SiC), имеющие концентрацию Mg — $3 \cdot 10^{19}$ см $^{-3}$ (по данным метода SIMS). В исходном кристалле интенсивность излучения БКФЛ мала, наличие максимальной интенсивности излучения на длине волны $\lambda = 356.27$ нм ($E = 3.48$ эВ) не соответствует положению экситона, связанного на нейтральном доноре D^0, x ($E = 3.463$ эВ). Вид спектра БКФЛ исходного кристалла представлен на рис. 4, кривая 1. После легирования Er (GaN(Mg + Er)) вид спектра изменился (представлен на рис. 4, кривая 2). Как видно из рисунка, на несколько порядков возросла интенсивность излучения в области $\lambda = 390\text{--}420$ нм. В то же время интенсивность излучения в коротковолновой области возросла незначительно (при сдвиге максимума излучения в длинноволновую область $\lambda = 362.16$ нм, $E = 3.423$ эВ), что не соответствует положению экситона, связанного на нейтральном акцепторе ($E = 3.452$ эВ). Ранее в работе [7] было показано, что Er является примесью замещения и, по всей вероятности, является акцептором в полупроводниковой матрице GaN, поскольку в результате легирования появляется полоса Д-АР и экситон, связанный на нейтральном акцепторе A^0, x в кристаллах, которые до

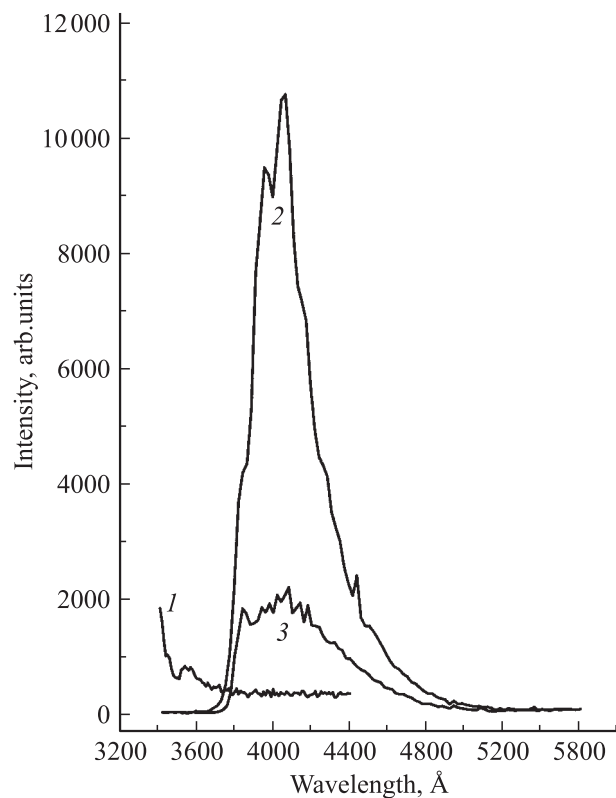


Рис. 4. Влияние легирования Er, Zn на вид спектров БКФЛ кристалла p -GaN (HVPE на подложке SiC): 1 — спектр исходного кристалла GaN(Mg); 2 — спектр кристалла, легированного Er (GaN(Mg + Er)); 3 — спектр кристалла, дополнительно легированного Zn (GaN(Mg + Er + Zn)). $T = 77$ К.

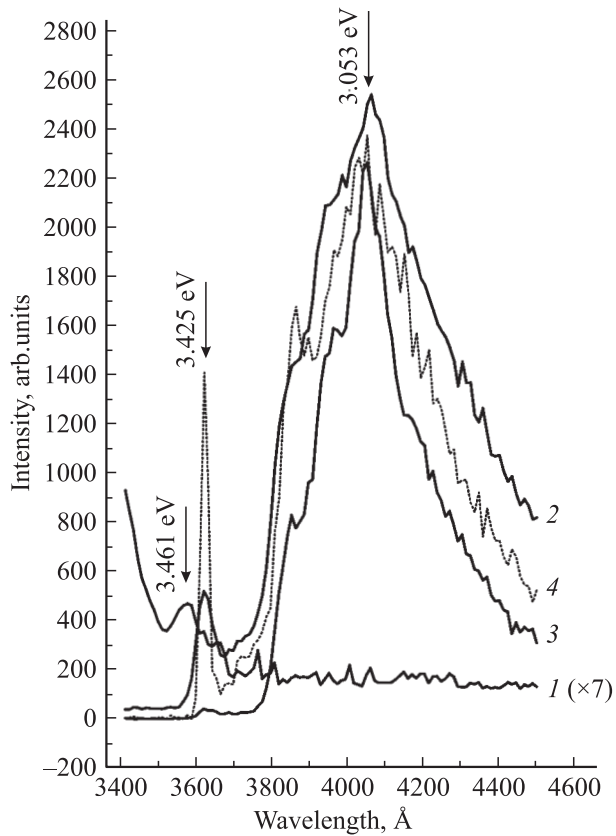


Рис. 5. Эволюция время-разрешенных спектров кристалла GaN(Mg + Er) при варьировании времени задержки Δt , мкс: 1 — 0, 2 — 0.1, 3 — 5, 4 — 10. $T = 77$ К.

легирования были n -типа. В исследуемом кристалле имеется полоса Д-АР, но отсутствует экситон, связанный на нейтральном акцепторе, что, вероятно, связано с неполной компенсацией доноров, имеющих в исходной полупроводниковой матрице. Поэтому интенсивная полоса излучения в области $\lambda = 390\text{--}420$ нм может быть связана с транспортом возбуждения между состояниями Er ($\lambda = 405.65$ нм) [9] и состояниями, формирующими полосу Д-АР. Таким образом, из вида спектра следует, что интенсивная полоса излучения с $\lambda = 390\text{--}420$ нм является сложной композицией, вклад в формирование которой дают неоднородно уширенные линии внутри центрального $f-f$ -излучения Er^{3+} и, обусловленная также Er^{3+} , полоса Д-АР. Дополнительное введение Zn (рис. 4, кривая 3) привело к уменьшению интенсивности ФЛ.

В работе [11] мы использовали время-разрешенные спектры ФЛ для оценки влияния распределения примеси и суммарной концентрации дефектов на транспорт неравновесных носителей. Время-разрешенные спектры данных кристаллов GaN(Mg + Er) при варьировании времени задержки Δt приведены на рис. 5. Параметр FWHM составляет: 1 — 562, 2 — 281, 3 — 323, 4 — 432 мэВ. Все время-разрешенные спектры кристаллов, легированных РЗИ и Zn, нормированы на интенсивность излучения при $\Delta t = 0.1$ мкс. Видно, что

величина FWHM меняется немонотонно при изменении времени задержки — резко падает при малом времени задержки, а затем возрастает. Вероятно, это обусловлено тем, что в данном случае имеются какие-то неоднородности, кластеры, определяющие транспорт носителей заряда. Следует отметить, что подобного рода немонотонность зависимости FWHM при увеличении времени задержки Δt отличается от плавного уменьшения этой величины (FWHM) в кристаллах GaN(РЗИ) n -типа, полученных тем же методом при варьировании времени задержки [10].

Введение дополнительной примеси Zn (ко-допанта) и влияние Zn на вид спектра БКФЛ кристалла GaN(Mg + Er + Zn) представлено на рис. 6 (кривая 1) — $\Delta t = 0$. На том же рисунке представлен вид время-разрешенных спектров этого кристалла при изменении времени задержки. Величина FWHM = 432 мэВ остается постоянной вне зависимости от изменения времени задержки, что отличается от случая легирования данного кристалла только Er, но подобно зависимости изменения данной величины при варьировании времени задержки кристаллов GaN(РЗИ), полученных методом МOCVD [11]. Следует заметить, что вне зависимости от изменения времени задержки при легировании дополнительной примесью — Zn во время-разрешенных спектрах наблюдаются изменения в излучении полосы Д-АР: изменяется положение линии излучения

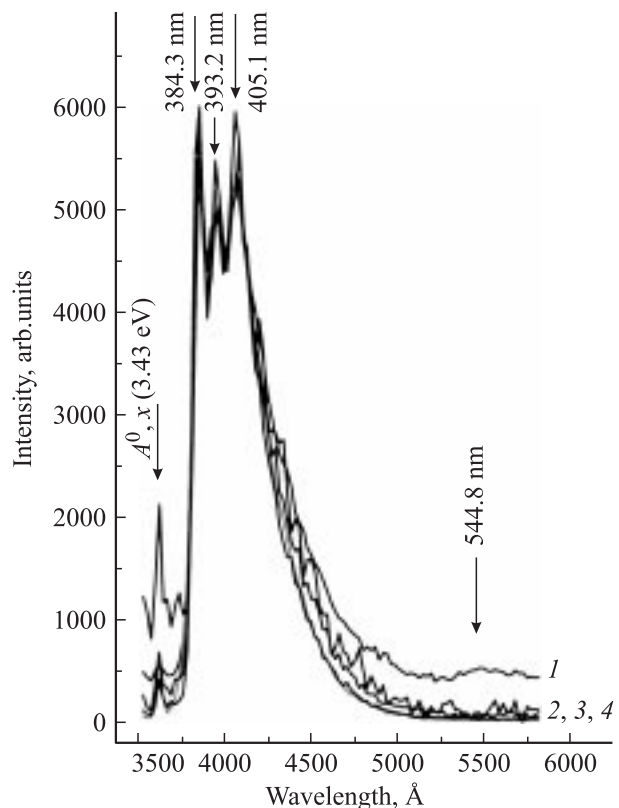


Рис. 6. Эволюция время-разрешенных спектров кристаллов GaN(Mg + Er + Zn) при варьировании времени задержки Δt , мкс; 1 — 0, 2 — 2, 3 — 10, 4 — 40. $T = 77$ К.

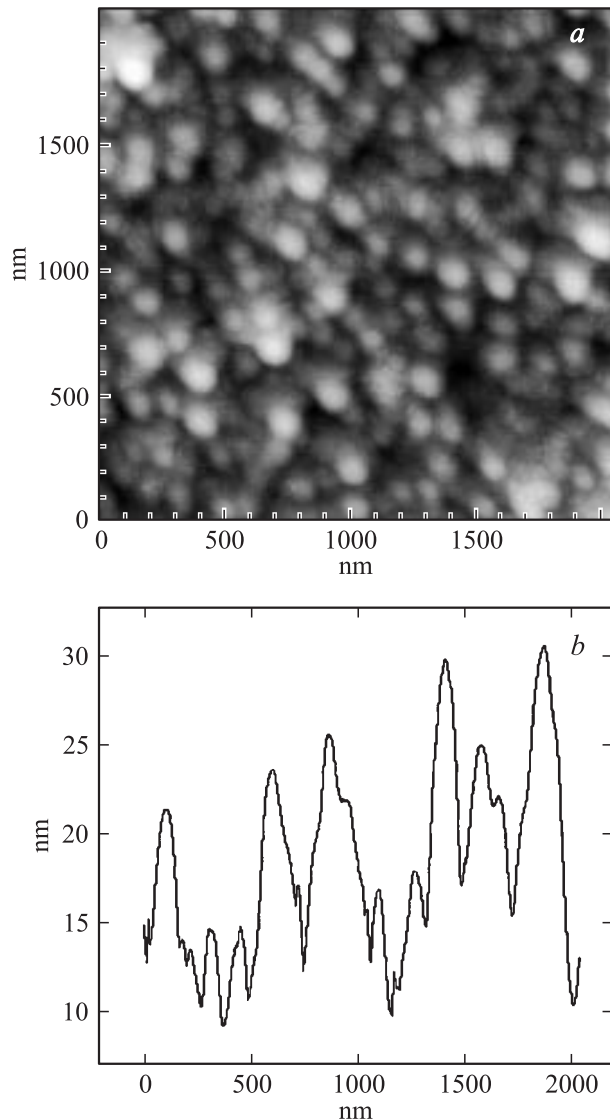


Рис. 7. *a* — морфология поверхности и *b* — высота микрон неоднородностей в кристалле GaN(Mg + Er + Zn) по данным AFM.

$\lambda = 384.32$ нм (вместо 386 нм), изменяется положение линии с $\lambda = 405.1$ нм (вместо $\lambda = 405.65$ нм), появляется линия с $\lambda = 393.2$ нм.

Постоянство величины FWHM = 432 мэВ при варьировании времени задержки свидетельствует об однородном пространственном распределении примеси. Действительно, анализ морфологии поверхности, проведенный на основании атомно-силовой микроскопии (AFM) (вид морфологии поверхности (рис. 7, *a*) и изменение высоты микронеровностей данного кристалла (рис. 7, *b*), не превышающее 15–20 нм), подтверждает данное предположение.

Для кристаллов GaN *p*-типа, полученного методом MOCVD (концентрация носителей заряда после легирования Mg, измеренная по методике Ван-дер-Пау, была равной $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$), спектры ФЛ представлены на

рис. 8. В спектре БКФЛ исходного кристалла (рис. 8, кривая 1) имеется линия излучения с длиной волны, равной $\lambda = 358.78$ нм ($E = 3.456$ эВ), которая соответствует положению экситона, связанного на нейтральном акцепторе (A^0, x), с величиной FWHM = 47 мэВ. Имеется также полоса излучения с максимумом $\lambda = 424.54$ нм ($E = 2.916$ эВ. FWHM = 247 мэВ). Данная полоса излучения, по данным работы [6], соответствует оборванным Ga-связям.

После легирования кристалла GaN эрбием (GaN(Mg + Er)) (рис. 8, кривая 2) наблюдается интенсивная синяя полоса излучения (*B*) с положением максимума на длине волны $\lambda = 416.23$ нм ($E = 2.98$ эВ) и выраженными особенностями (максимумами) $\lambda = 382.3, 392.365, 428.1, 442.0$ нм. При этом наблюдается заметное уменьшение интенсивности излучения линии с $E = 3.456$ эВ, т.е. линии экситона, связанного на нейтральном акцепторе (A^0, x) и уменьшение величины FWHM линии (A^0, x) до 16 мэВ. Значительное уменьшение величины интенсивности излучения экситона на нейтральном акцепторе и FWHM связано с тем, что ион Er^{3+} выступает в роли уровня захвата, из-за чего ухудшается транспорт носителей к излучающим состояниям мелкого акцептора, определяющим интенсивность и FWHM линии (A^0, x).

Таким образом, легирование кристаллов GaN(*p*-типа Er (GaN(Mg + Er)) (рис. 8, кривая 2) приводит к существенному уменьшению интенсивности излуче-

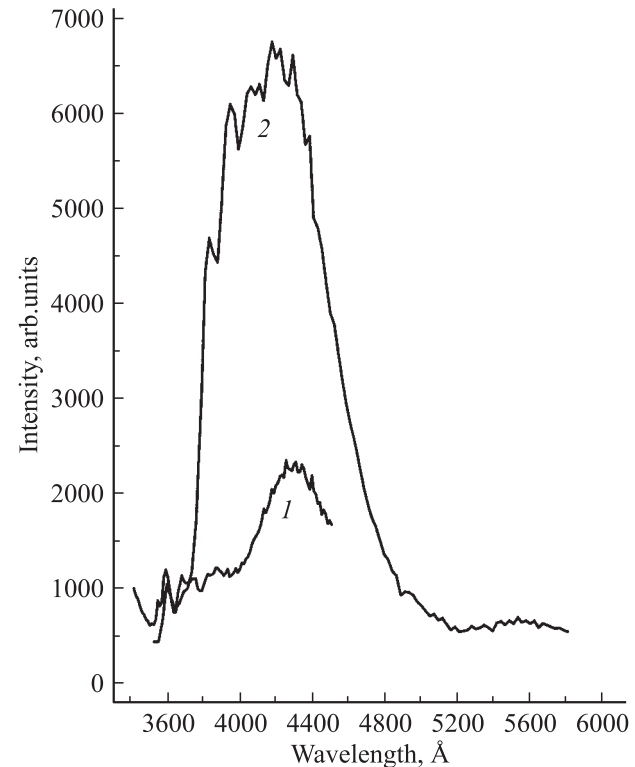


Рис. 8. Влияние легирования Er на вид спектров БКФЛ кристаллов *p*-GaN (MOCVD): 1 — спектр исходного кристалла GaN(Mg), 2 — спектр кристалла GaN(Mg + Er). $T = 77$ К.

ния в области излучения экситона, связанного на нейтральном акцепторе (A^0, x), и уменьшению величины FWHM. Одновременно происходит увеличение интегральной интенсивности (в 5 раз) спектральной области $\lambda = 380\text{--}450\text{ нм}$ излучения (B) с максимумом на длине волны $\lambda = 416.2\text{--}428.1\text{ нм}$. Такие изменения в спектре излучения обусловлены следующими обстоятельствами. Ранее в работе [6] 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. Поэтому можно полагать, что Er замещает галлий и „залечивает“ оборванные связи. В результате происходит перераспределение каналов захвата неравновесных носителей в пользу мелких примесей с формированием донорно-акцепторной полосы излучения [5]. Таким образом, из вида спектра ФЛ следует, что полоса (B) является сложной композицией, вклад в формирование которой дают неоднородно уширенные линии внутрицентрального $f-f$ -излучения Er^{3+} и, обусловленная также Er^{3+} , полоса Д-АР $\lambda = 380\text{--}390\text{ нм}$.

Вид время-разрешенных спектров при варьировании Δt мкс представлен на рис. 9. Изменение вида спектра в области полосы B с $\lambda = 380\text{--}430\text{ нм}$ при увеличении времени задержки до $\Delta t = 6\text{ мкс}$ приво-

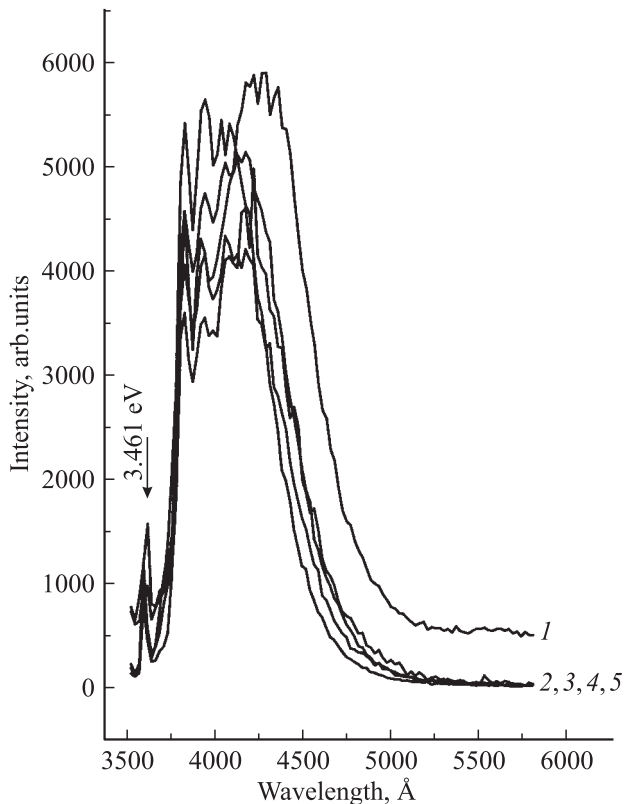


Рис. 9. Эволюция время-разрешенных спектров кристаллов GaN(Mg + Er) при варьировании времени задержки Δt , мкс; 1 — 0, 2 — 0.11, 3 — 6, 4 — 10, 5 — 30. $T = 77\text{ К}$.

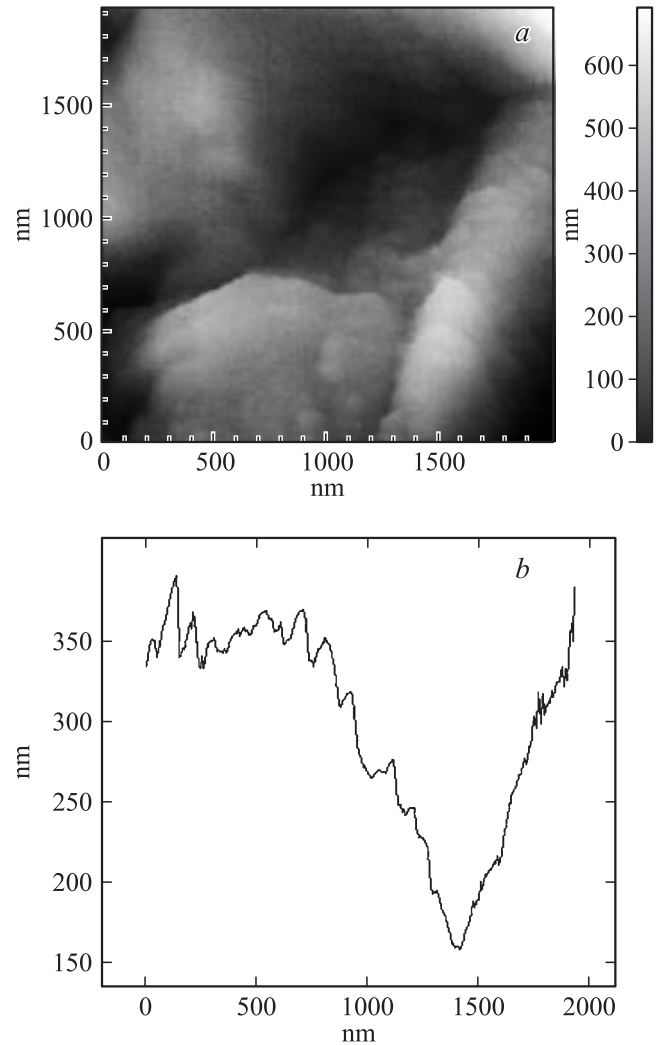


Рис. 10. a — морфология поверхности и b — высота микро-неоднородностей в кристалле GaN(Mg + Er) по данным AFM.

дит к сдвигу линии максимума излучения в коротковолновую, затем в длинноволновую области спектра, при этом положение линии излучения с $\lambda = 358.78\text{ нм}$ ($E = 3.456\text{ эВ}$) не меняется вплоть до $\Delta t = 10\text{ мкс}$. При дальнейшем увеличении $\Delta t = 30\text{ мкс}$ вид спектра резко меняется — спектр весь сдвинут в коротковолновую область и представляет собой набор ряда пиков, одни из которых по-прежнему на $\lambda = 358.7\text{ нм}$, другой — $\lambda = 370\text{ нм}$ с интенсивностью большей, чем первый из них, а затем с меньшей интенсивностью пики $\lambda = 382.3, 390, 406\text{ нм}$. Еще меньшую интенсивность имеют пики $\lambda = 428\text{--}450\text{ нм}$. Причинами такого рода изменения вида спектров могут быть неоднородности в кристалле, кластеры, расположенные на расстоянии друг от друга. Вид морфологии поверхности кристалла GaN(Mg + Er) представлен на рис. 10, a , изменение высоты микро-неровностей данного кристалла на рис. 10, b . Видно, что изменение высоты неровностей может быть больше 0.6 мкм .

Приведенные выше экспериментальные данные свидетельствуют о том, что легирование Er кристаллов GaN (отличающихся по параметру $N_d - N_a$) как с использованием ко-допанта (Zn), так и без него приводит к различным проявлениям изменений в спектрах излучения этих кристаллов. Это означает, что Er и Zn (и содержащие их комплексы) создают локализованные состояния, расположенные в запрещенной зоне, различающиеся по энергетическому положению.

Подсвечивание Ar-лазером ($\lambda = 488$ и 514.5 нм) не привело к изменению вида спектров ФЛ в кристаллах p -типа — GaN(Mg + Er). Подобные результаты были получены и при легировании Eu (GaN(Mg + Eu)).

5. Заключение

1) Эффект сенсibilизации излучения при легировании Er наиболее отчетливо наблюдается в вюрцитных кристаллах GaN p -типа, что ранее наблюдалось при легировании Eu и Zn.

2) Энергетическое положение примесного уровня легирующих компонентов Eu, Eu + Zn определяется типом проводимости и концентрацией дефектов исходной полупроводниковой матрицы.

3) В кристаллах GaN n -типа, последовательно легированных Eu + Zn + Er, наблюдается интенсивное излучение в трех различных областях спектра: $\lambda = 360-400$ нм, $\lambda = 530-560$ нм, а также в ИК-области спектра $\lambda = 1.54-1.56$ мкм, что соответствует внутрицентровому $f-f$ -переходу Er.

Список литературы

- [1] J.H. Park, A.J. Steckl. Appl. Phys. Lett., **85** (20), 4588 (2004).
- [2] J.H. Park, A.J. Steckl. Appl. Phys., **98**, 056 108 (2005).
- [3] S. Kim, S.J. Rhese, X. Li, J.J. Colemann, S.G. Bishop. Appl. Phys. Lett., **76** (17), 2403 (2000).
- [4] V. Dierolf, C. Sandman, J. Zavada, P. Chow, B. Hertog. Appl. Phys., **95** (10), 5464 (2004).
- [5] М.М. Мездрогина, В.В. Криволапчук. ФТТ, **48** (7), 1182 (2006).
- [6] В.В. Криволапчук, М.М. Мездрогина, А.В. Насонов, С.Н. Родин. ФТТ, **45**, 1556 (2003).
- [7] В.В. Криволапчук, В.В. Лундин, М.М. Мездрогина, А.В. Насонов, С.Н. Родин, Н.М. Шмидт, ФТТ, **46** (6), 814 (2004).
- [8] В.В. Криволапчук, Ю.В. Кожанова, М.М. Мездрогина, С.Н. Родин. ФТП, **40** (9), 1033 (2006).
- [9] М.И. Гайдук, В.Ф. Золин, Л.С. Гейгерова. *Спектры люминесценции европия* (М., Наука, 1974).
- [10] Heikenfeld, M. Garter, D.S. Lee, R. Birkhahn, A.J. Steckl. Appl. Phys. Lett., **75** (9), 1189 (1999).
- [11] В.В. Криволапчук, М.М. Мездрогина. ФТТ, **46** (12), 2129 (2004).

Редактор Л.В. Беляков

Effect of additionally introduced Zn and Eu dopants on the photoluminescence spectra of Er-doped GaN crystals

M.M. Mezdrogina, V.V. Krivolapchuk, V.N. Petrov, S.N. Rodin, A.V. Cherenkov

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

Abstract It is shown that the effect of dopants on the photoluminescence spectrum depends on the conductivity type of the initial GaN crystals. Sensitization of emission is observed in the wurtzite p -GaN crystals doped with Er. The same effect was previously observed in such crystals doped with Er and Zn. In the p -type GaN crystals subsequently doped with Eu, Zn, and Er, the emission is observed in the visible ($\lambda = 360-440$ and $530-560$ nm) and IP ($\lambda = 1.54 \mu\text{m}$) spectral regions