Интенсивность излучения внутрицентровых $4f$-переходов в пленках a-Si : H, ZnO и GaN, легированных редкоземельными ионами

© М.М. Мездрогина, М.В. Еременко, Е.И. Теруков, Ю.В. Кожанова*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия
* Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 28 декабря 2011 г. Принята к печати 13 января 2012 г.)

Показано, что интенсивность излучения внутрицентровых $4f$-переходов в аморфных пленках a-Si : H, кристаллических пленках GaN, ZnO, легированных редкоземельными ионами, определяется локальным окружением ионов легирующих примесей. В случае a-Si : H наличие псевдооктаэдрона точечной группы C_{4V} реализуется за счет нанокристаллитов, что обеспечивает локальное окружение редкоземельных ионов. В случае гексагональной кристаллической решетки в кристаллических пленках GaN, ZnO реализация локальной симметрии редкоземельных ионов, введенных в полупроводниковую матрицу методом диффузии, с псевдооктаэдром точечной группы C_{4V} происходит вследствие напряжений, вызываемых встраиванием в узлы кристаллической решетки комплекса редкоземельный ион–O с бóльшим радиусом, чем замещаемые ими ионы исходной решетки.

В пленках ZnO в отличие от пленок GaN имеет место интенсивное излучение как в длинноволновой области спектра, характрное для внутрицентровых $4f$-переходов редкоземельных ионов, так и существенное увеличение интенсивности излучения при легировании Tm, Sm, Yb в коротковолновой области спектра ($\lambda = 368-370$ нм). В пленках GaN в этой области спектра при легировании редкоземельными ионами имеется лишь наличие неоднородно уширенной полосы излучения, обусловленной наличием полосы излучения, характерной для донорно-акцепторной рекомбинации.

1. Введение

Легирование широкозонных полупроводников редкоземельными металлами интенсивно исследуется в настоящее время с целью создания новых оптоэлектронных приборов. Редкоземельные ионы (РЗИ) в полупроводниковой матрице являются не только исследуемым объектом, но и инструментом исследования, оптическим зондом, позволяющим детектировать параметры полупроводника. Наиболее исследуемыми в полупроводниках РЗИ примесями являются Er, Eu вследствие наличия у Er внутрицентрового $4f$-перехода $^4I_{13/2}-^4I_{15/2}$ ($\lambda = 1540$ нм), у Eu наличия перехода $^5D_1-^7F_1$ ($\lambda = 623$ нм). Обширные исследования легирования Eu широкозонного прямозонного кристаллического GaN (GaN⟨Eu⟩) привели к наблюдению лазерного эффекта, созданию светодиодов на длину волны $\lambda = 622$ нм, которая необходима при изготовлении светодиодов белого цвета [1,2].

Другой широкозонный полупроводник ZnO [3] с энергией связи свободного экситона, равной $E = 60$ мэВ, является перспективным материалом для наблюдения лазерного эффекта при комнатной температуре. Легирование пленок ZnO примесью Eu при использовании Y_2O_3⟨Eu⟩ : ZnO привело к возможности наблюдения лазерного эффекта [4], а введение трех РЗИ — к созданию светодиода белого цвета [5].

Наибольшее число работ, посвященных исследованиям возможности увеличения интенсивности излучения внутрицентрового Er $4f$-перехода $^4I_{13/2}-^4I_{15/2}$ ($\lambda = 1540$ нм) в пленках аморфного гидрированного кремния — a-Si : H, легированного Er (a-Si : H⟨Er⟩), выполнялось вследствие перспективы использования этого полупроводника в системах для оптоволоконной связи [6] в связи с возможностью интегрирования в кремниевую технологию.

Для выяснения механизма формирования спектров люминесценции РЗИ в ZnO, GaN, a-Si : H необходимо оценить: 1) положение РЗИ в полупроводниковой матрице, взаимодействие РЗИ с дефектами и примесями; 2) расположение энергетических уровней РЗИ относительно валентной зоны и зоны проводимости полупроводников; 3) механизмы возбуждения и кинетические модели для описания люминесценции внутрицентровых $4f$-состояний РЗИ; 4) процессы гашения люминесценции РЗИ; 5) влияние концентрации РЗИ, введенных в полупроводник, и дополнительно введенной примеси (ко-допанта) на спектры фотолюминесценции.

Решению ряда проблем, перечисленных выше, были посвящены работы по a-Si : H⟨Er⟩ [6–8]. В работах [6,7] были представлены основные результаты исследований влияния локального окружения РЗИ в аморфной матрице a-Si : H, процессов самоорганизации (размеров кластеров). Полученные результаты используются и при исследованиях кристаллических полупроводниковых матриц GaN⟨Eu,Er⟩, ZnO⟨Eu,Er⟩.

Цель данной работы — исследование возможности увеличения интенсивности излучения внутрицентровых $4f$-переходов Er, Eu в аморфных пленках a-Si : H, в кристаллических пленках ZnO, GaN.

2. Эксперимент

Пленки a-Si:H были выращены методами магнетронного распыления и высокочастотного распыления. Легирующие компоненты (металлические и газовые) вводились в процессе роста пленок.

Монокристаллические пленки ZnO были получены методом магнетронного распыления на переменном токе мишени ZnO, металлические легирующие компоненты вводились методом диффузии, газовые примеси (азот) методом высокочастотного отжига пленок в смеси аргона и азота.

Вюрцитные кристаллы GaN были получены методом MOCVD-разложения металлорганических смесей, металлические легирующие компоненты вводились методом диффузии.

Определение концентрации металлических примесей в исходных нелегированных исследуемых пленках проводилось с помощью рентгеновского флуоресцентного анализа на установке „XP1-Apt“ при температуре $T = 300$ K. Для рентгеноструктурного анализа пленок ZnO использовалась установка УРС-69.

Оптические измерения спектров фотолюминесценции (ФЛ) проводились на дифракционном спектрометре СДЛ-2 с обратной линейной дисперсией 1.3 нм/мм в области краевой и примесной люминесценции аморфных и кристаллических пленок, исследуемых в данной работе. Спектральное разрешение (щели) при записи спектров равно 2.6 Å.

В качестве источника излучения, возбуждающего фотолюминесценцию, использовалось несколько типов лазеров. Для возбуждения фотолюминесценции в стационарном режиме:

1) непрерывный He–Cd-лазер с длиной волны излучения $\lambda = 325$ нм и мощностью излучения 15 мВт (межзонное возбуждение GaN, ZnO);

2) непрерывный аргоновый лазер типа ЛГ-106М с мощностью излучения 0.5 Вт и селекцией длины волны излучения с помощью поворотной призмы, установленной на месте глухого зеркала, что позволяло получать генерацию на длине волны $\lambda = 488$ нм (межзонное возбуждение a-Si:H), а также для подсветки внутрицентровых переходов редкоземельных ионов;

3) импульсный азотный лазер типа ЛГИ-21 с длительностью импульса $\tau = 7$ нс на полувысоте импульса, частотой следования 100 Гц, средней мощностью 3 мВт и длиной волны излучения $\lambda = 3371$ Å. Плотность энергии в импульсе при расфокусированном пучке ~ 10 кВт/см^2.

Для корректного сравнения спектров излучения различных пленок: a-Si:H, GaN, ZnO контролируемые параметры — угол падения луча, интенсивность возбуждающего света, температура — были постоянными. Измерения спектров ФЛ в пленках a-Si:H$\langle$Er$\rangle$ проводились при $T = 77$, 300 K; GaN, ZnO — при $T = 15$, 77 K.

Для идентификации зарядового состояния РЗИ примеси использовали мессбауэровскую спектроскопию. В случае идентификации зарядового состояния Er использовали мессбауэровский изотоп ^{169}Tm, в случае Eu — ^{151}Eu.

В случае пленок a-Si:H мессбауэровские источники получали путем облучения пленок потоком тепловых нейтронов, интенсивность потока — $5 \cdot 10^{18}$ см$^{-2}$. В результате реакции захвата теплового нейтрона ^{168}Er$(n, \gamma)-^{169}$Er и последующего β-распада ^{169}Er в узлах Er оказывается мессбауэровский зонд ^{169}Tm. Мессбауэровские спектры ^{169}Tm измерялись при $T = 295$ K с поглотителем в виде этилсульфата туллия.

В металлической примеси Eu имеется мессбауэровский изотоп ^{151}Eu. В таком случае $^{151}Sm_2O_3$ служил поглотителем, $T = 295$ K.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

На основании данных комплексных измерений спектров ФЛ, концентрации РЗИ, зарядового состояния примеси Er показано, что в пленках a-Si:H$\langle$Er$\rangle$ излучающими центрами являются кластеры Er–O, а локальная симметрия ионов Er^{3+} аналогична симметрии в Er_2O_3. Показано, что размер кластеров, образованных комплексами [Er_2O_3], оказывает существенное влияние на интенсивность ФЛ при передаче энергии экситонов от матрицы a-Si:H к ионам Er. Роль окислов [Si–O], т.е. концентрации кислорода, состоит в формировании оптимальной концентрации и размеров [Si–O] комплексов.

На основании данных работ по использованию метода мессбауэровской эмиссионной спектроскопии на изотопе ^{169}Er(^{169}Tm) показано, что излучающими центрами ФЛ являются кластеры Er_2O_3. Показано также, что при увеличении концентрации примеси Er до 1.08% и одновременном увеличении концентрации O наблюдается увеличение интенсивности излучения внутрицентрового $4f$-перехода Er: $^4I_{13/2}-^4I_{15/2}$ ($\lambda = 1540$ нм). Дальнейшее увеличение концентрации примесей приводит к уменьшению интенсивности излучения перехода с $\lambda = 1540$ нм. На рис. 1 представлено влияние концентрации примеси Er на вид микроструктуры пленок a-Si:H$\langle$Er$\rangle$. При концентрации Er до 1.08% видно наличие кристаллической фазы по микродифракционной картине. Показано, что межплоскостные расстояния на дифракционной картине соответствуют межплоскостным расстояниям в соединении Er_2O_3. С помощью микроструктурного анализа определен размер кристаллитов — от 5 до 50 нм, плотность частиц — $5 \cdot 10^{10}$ см$^{-2}$. Уменьшение концентрации Er до 0.79% приводит к увеличению размеров кристаллитов до 50–250 нм, уменьшению плотности частиц до $5 \cdot 10^9$ см$^{-2}$. Пленка меняет структуру — становится ячеистой, причем в ячейках кристаллизуется новая фаза, повторяющая форму ячеек. На микродифракционной картине этой пленки также имеются рефлексы от Er_2O_3. Дальнейшее уменьшение

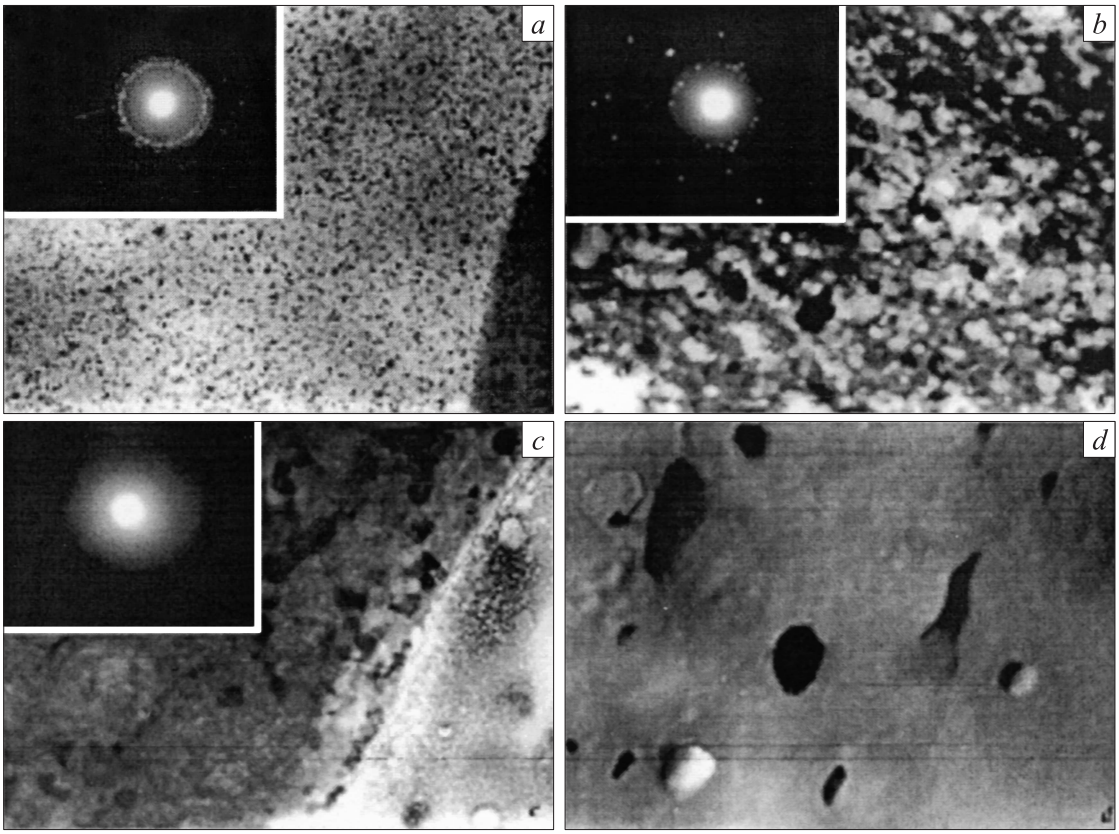

Рис. 1. Микроструктура пленок a-Si:H⟨Er⟩ с концентрациями эрбия, C_{Er}, %: a — 1.08; b — 0.79; c, d — 0.34. На вставках — микродифракционная картина.

концентрации до 0.34% приводит к появлению пористости пленки.

На рис. 2 представлено влияние концентрации примеси Er на интенсивность излучения полосы $\lambda = 1540$ нм. Видно, что изменения размеров кристаллитов и структуры пленок (см. рис. 1) коррелируют с изменениями спектров ФЛ: уменьшение размеров нанокристаллитов приводит не только к увеличению интенсивности излучения ФЛ, но и к сдвигу максимума излучения в коротковолновую область спектра. Если рассматривать ионы Er^{3+} в ближайшем окружении, то комплексы $[Er^{3+} + O]$ обладают более низкой симметрией, чем 6-координированный $[Er^{3+} + Si]$. $[Er^{3+} + O]$ слабо связаны с неупорядоченной структурной сеткой a-Si:H вследствие наличия сильной внутренней связи [6]. Процессы самоорганизации (формирование в аморфной матрице нанокристаллов) приводят к увеличению интенсивности излучения полосы $\lambda = 1540$ нм и к ее слабому температурному гашению. Наличие нанокристаллитов является необходимым условием передачи энергии возбуждения ионами Er, поскольку энергия возбуждения передается из экситонов в нанокристаллитах Er_2O_3 ионам Er, причем имеет место излучательная рекомбинация, в результате которой наблюдается излучение внутрицентрового $4f$-перехода Er с $\lambda = 1540$ нм.

Для реализации задач инжекционной накачки необходимо решить сложную технологическую проблему оптимизации концентраций легирующих компонентов: Er и O.

Исследовалось влияние Eu (мессбауэровские спектры сняты для ^{151}Eu) на вид спектров ФЛ аморфных пленок a-Si:H⟨Eu⟩. В зависимости от режимов получения пленок (температуры подложки) мессбауэровский спектр предствлял собой наложение линий Eu^{3+} (менее интенсивная линия) и Eu^{2+} (более интенсивная линия) при максимальной температуре осаждения — $T_S = 380^\circ$C. Уменьшение температуры осаждения до $T_S = 280^\circ$C приводит к тому, что в спектре имеются только центры Eu^{2+}. По данным электрофизических измерений показано, что введение примеси Eu приводит к сдвигу максимума излучения в длинноволновую область, но наличия интенсивного излучения внутрицентровых $4f$-переходов Eu^{3+} ($\lambda = 622$ нм) не наблюдалось [9].

В настоящее время наиболее интенсивно исследовались механизмы формирования спектров излучения Er, Eu в вюрцитных кристаллах GaN, в структурах с квантовыми ямами на основе InGaN/GaN. Было показано, что РЗИ в GaN являются изовалентными примесями, замещая Ga в кристаллической решетке. В таком случае образуются тригональные центры, у которых три

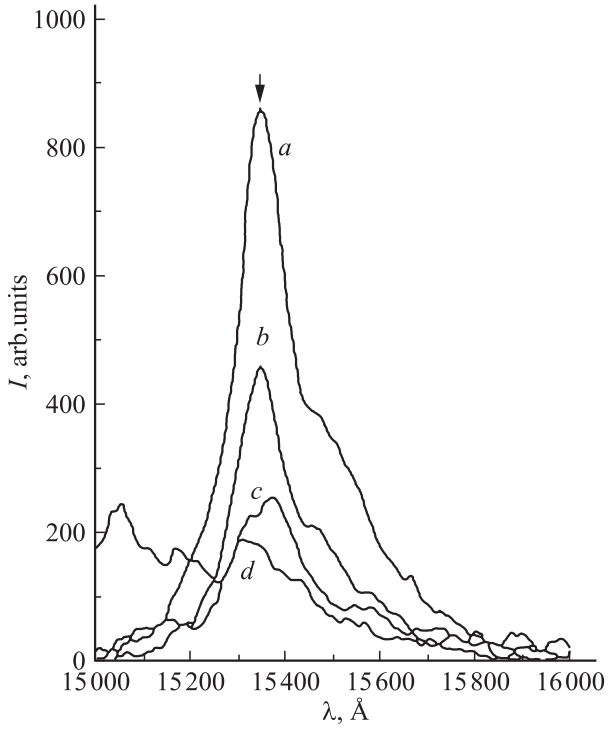

Рис. 2. Изменение интенсивности фотолюминесценции для пленок a-Si:H⟨Er⟩ с концентрациями эрбия, C_{Er}%: a — 1.08; b — 0.79; c, d — 0.34.

связи эквивалентны (с длиной 2.21, 2.14 и 2.15 Å для Eu^{3+}, Er^{3+} и Tm^{3+}) и одна связь вдоль оси с GaN длиной ~ 0.03 нм Эти длины с точностью до 3% совпадают с данными, полученными с помощью EXAFS [10]. Причем установлено, что длина связи Ga–N (1.95 Å) отличается от длины связи Er–N (2.14 Å), что свидетельствует о наличии напряжений в кристаллической решетке. С другой стороны, было [11] продемонстрировано, что в нелегированных образцах GaN присутствуют напряжения сжатия. Следовательно, можно говорить о некоторой компенсации кристаллических напряжений при ваведении РЗИ в полупроводниковую матрицу GaN. При легировании РЗИ кристаллических пленок GaN наблюдается изменение типа связи с ковалентно-ионной (Ga–N) на ионную (Er–N) [10]. РЗИ в матрицу GaN вводились как во время роста кристаллов (MOCVD, MBE), так и методами имплантации, диффузии [10,11]; концентрацию РЗИ меняли в широких пределах с целью определения оптимальной величины концентрации и оптимального положения примесного иона в кристаллической решетке для получения максимальной интенсивности излучения внутрицентровых $4f$-переходов. Было показано, что в том случае, когда положение РЗИ близко к положению электрически активных (n-типа) дефектов структуры GaN, наблюдается максимальная интенсивность излучения внутрицентровых переходов [12].

Метод эмиссионной мессбауэровской спектроскопии использовался как для определения зарядового состояния Eu в пленках GaN, так и в структурах с квантовыми ямами InGaN/GaN при варьировании концентрации примесно-дефектных комплексов в исследуемых структурах. Если легирующий ион Eu в кристаллической матрице GaN находится в одном зарядовом состоянии Eu^{3+}, то наблюдается излучение внутрицентрового $4f$-перехода Eu^{3+} с $\lambda = 622$ нм, при наличии двух зарядовых состояний Eu^{2+} и Eu^{3+} не наблюдается полосы излучения с $\lambda = 622$ нм, а наблюдается эффект геттерирования дефектов РЗИ. В то же время, если примесный ион Eu в GaN находится в зарядовом состоянии Eu^{2+}, то при приложении магнитного поля наблюдается магнитное упорядочение, появляются петли гистерезиса.

Мехинизм передачи энергии от полупроводниковой матрицы GaN к РЗИ рассмотрен в работе [13]. Для широкозонных материалов можно выделить четыре основных типа передачи возбуждения.

Первый тип передачи возбуждения относится к тому случаю, когда РЗИ образуют комплексный дефект, который приводит к появлению донорного уровня в запрещенной зоне полупроводника. В качестве такого дефекта может выступать $RE_{\mathrm{Ga}} + V_{\mathrm{N}}$ [14]. В этом случае электрон может быть захвачен на донорный уровень комплексного дефекта с участием РЗИ и рекомбинировать с дыркой на акцепторном уровне, вызванном наличием некой сторонней примеси. Энергия рекомбинации может посредством оже-процесса передаваться на внутренние $4f$-оболочки РЗИ. Данный механизм передачи энергии носит резонансный характер. Возможно небольшое рассогласование между энергией возбужденного состояния РЗИ и рекомбинационной донорно-акцепторной энергией (Д–А), так как избыток (недостаток) энергии может быть скомпенсирован рождением (поглощением) нескольких (1–3) оптических фононов [15]. Но, как и всякий резонансный процесс, он может протекать в обе стороны, что приведет к гашению люминесценции РЗИ. В связи с этим при низких температурах небольшое превышение энергии рекомбинации (Д–А) над энергией возбужденного состояния может сыграть положительную роль в подавлении процессов гашения.

Второй тип процессов существен в случае, когда РЗИ образует комплекс с другими дефектами или примесями, создающий в запрещенной зоне акцепторный уровень, например, комплекс $RE_{\mathrm{Ga}} + V_{\mathrm{Ga}}$ [15]. В этом случае возможен оже-процесс передачи энергии к внутренним состояниям РЗИ при рекомбинации электрона на стороннем доноре и дырки на акцепторном уровне комплексного дефекта с участием РЗИ.

Третий механизм связан с передачей энергии при рекомбинации электрона и дырки, связанных на примесных доноре и акцепторе. Эффективность всех трех вышеперечисленных механизмов, по всей видимости, должна сильно зависеть от расстояния между рекомбинирующими дыркой и электроном, т. е. от расстояния между соответствующими примесями в кристалле. Это связано с тем, что между электроном и дыркой есть кулоновское взаимодействие, зависящее от расстояния r

как $1/r^2$. Отсюда можно сделать вывод, что чем больше расстояние, тем меньше энергия их связи и тем ниже вероятность их рекомбинации с последующей передачей энергии к РЗИ. В случае реализации третьего механизма существенным становится также расстояние между донорной и акцепторной примесями и редкоземельным ионом. С увеличением этого расстояния вероятность оже-передачи энергии, по всей вероятности, должна падать.

Наконец, четвертый тип механизмов возбуждения представляет собой передачу энергии от свободного экситона к РЗИ (что существенно при низких температурах) и передачу энергии при рекомбинации электрона с глубокого уровня в валентной зоне.

Все эти процессы — резонансные, но условия одного только резонанса не достаточно для реализации эффективной передачи энергии к внутрицентровым состояниям РЗИ. Требуется еще обеспечить малую вероятность обратных процессов переноса энергии. Добиться этого можно, в частности, правильным подобором времен жизни носителей на донорных и акцепторных примесных уровнях, участвующих в процессах передачи энергии. Ситуация отчасти подобна случаю трех- и четырехуровневых лазерных схем, когда есть долгоживущее и короткоживущее состояния, между которыми происходит генерация и отсутствуют процессы поглощения энергии. Все вышесказанное дает ключ к пониманию эффекта кодопирования (введения дополнительных примесей) РЗИ в полупроводниковых матрицах.

Интенсивность излучения внутрицентровых $4f$-переходов РЗИ в полупроводниковой матрице, как известно, обратно пропорциональна концентрации дефектов в ней, при прочих равных условиях. В пленках n-GaN, полученных методом хлорид-гидридного эпитаксиального роста в открытой системе (HVPE), $10^{18} < N_d - N_a < 10^{19}$ см$^{-3}$ [16], легирование Eu приводило лишь к геттерированию дефектов, наличия излучения, характерного для внутрицентровых переходов Eu^{3+}, не наблюдалось. В n-GaN, полученных методом MOCVD, $10^{17} < N_d - N_a < 10^{18}$ см$^{-3}$, легированных РЗИ, наблюдалось излучение внутрицентровых переходов РЗИ. Спектры внутрицентровых переходов Sm, Eu, Er, Tm представлены на рис. 3. Видно, что интенсивность излучения внутрицентровых $4f$-переходов РЗИ разная при одинаковых концентрациях примесей, дефектов в матрице GaN: в случае Sm, Tm больше, чем интенсивность излучения Eu, Er. Было показано, что примесь Er склонна к сегрегации [17]. Введение дополнительных примесей O, Eu, Zn [18] приводит к увеличению интенсивности излучения внутрицентровых $4f$-переходов. Необходимо также отметить, что, как правило, в вышеупомянутых пленках имеется полоса излучения в области $\lambda = 520-540$ нм, что свидетельствует о наличии мелкого донорного и глубокого акцепторного центра из-за присутствия дефекта $V_{Ga}O_N$, где V_{Ga} — вакансия Ga, а O_N — кислород на месте N. Если концентрация этих дефектов велика, то интенсивность излучения внутрицентровых $4f$-переходов РЗИ будет мала [19], т.е. необходима оптимальная концентрация дефектов в полупроводниковой матрице. Микроструктура пленок GaN, легированных РЗИ и дополнительно введенной примесью, по данным исследований, с помощью электронной микроскопии (рис. 4, *a, b*) и AFM (рис. 4, *c, d*), имеет кластеры [19]. На рис. 4, *c, d* представлен вид морфологии поверхности в GaN$\langle$Mg + Er + Zn$\rangle$, спектр излучения представлен на рис. 3, *c*.

В структурах с квантовыми ямами GaN/InGaN все упомянутые четыре типа механизмов возбуждения не теряют актуальности. Однако наличие квантовых ям можно рассматривать как дополнительный резервуар носителей с энергиями, определяемыми дизайном гетероструктуры. Благодаря этому возможен еще пятый тип передачи энергии к РЗИ с участием носителей из ямы. Так как для каждого редкоземельного иона спектр люминесценции внутрицентровых $4f$-состояний уникален и сильно зависит от локального окружения иона, можно предположить, что для возбуждения различных РЗИ требуются различные по размерам и составу квантовые ямы.

Основные механизмы гашения возбужденных внутрицентровых $4f$-состояний редкоземельных ионов в монокристаллах GaN и гетероструктурах на его основе можно разделить на четыре типа.

Первый тип связан с оже-процессами безызлучательной рекомбинации. Такие процессы могут протекать при взаимодействии РЗИ с возбужденными внутрицентровыми $4f$-состояниями, с электроном, связанным на другой РЗИ-ловушке (комплексе РЗИ + дефект/фоновая примесь) [15]. Следующие два процесса происходят с участием РЗИ-ловушки, с возбужденными внутрицентровыми состояниями, и электрона (дырки) на неком нейтральном доноре (акцепторе) [20]. При высоких температурах и во время действия лазерного возбуждения для широкозонных полупроводников важную роль играет оже-гашение с участием свободных носителей [20]. В гетероструктурах с множественными квантовыми ямами (MQW) на основе GaN/InGaN, таких как квантовые ямы, возможны также процессы гашения при взаимодействии между РЗИ с возбужденными внутрицентровыми состояниями и $2D$-носителями, локализованными в квантовых ямах.

Вторым типом механизмов безызлучательной рекомбинации возбужденных состояний локализованных центров в полупроводниках являются многофононные процессы релаксации [21]. Как показывают многие исследования, наиболее критичный параметр, влияющий на скорость многофононного испускания, — это величина энергетического зазора до ближайшего низлежащего уровня. Если этот зазор достаточно широк, то вероятностью многофононных процессов можно пренебречь, по сравнению с излучательными процессами.

Третий и четвертый типы механизмов — это резонансная миграция возбуждения на некую примесь, в том числе другой РЗИ [22], и кросс-релаксация между двумя

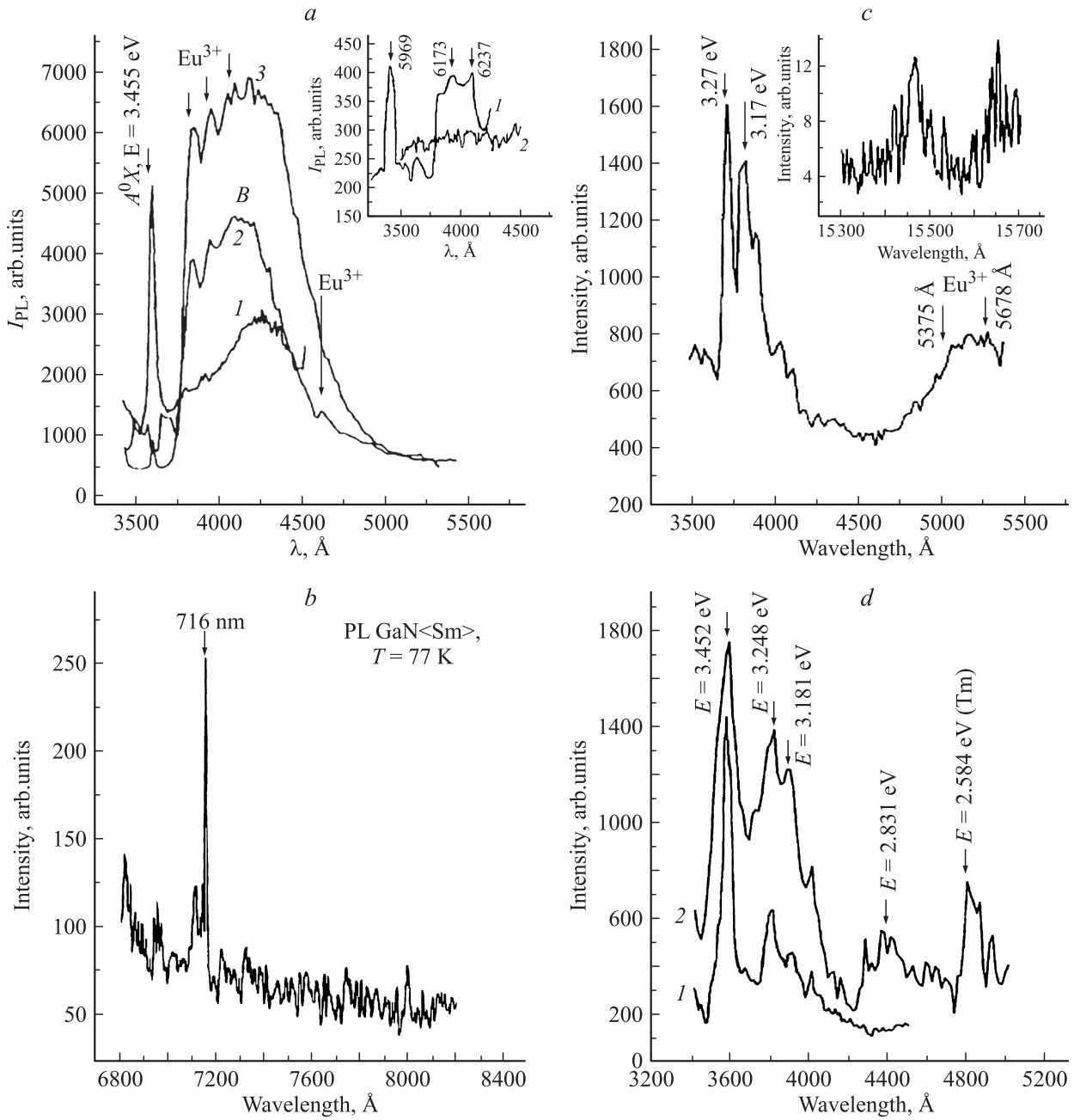

Рис. 3. Спектры внутрицентровых $4f$-переходов в пленках GaN, $T = 78$ K: *a* — Eu, *b* — Sm, *c* — Er, *d* — Tm.

РЗИ [23,24]. Эти механизмы, вкупе с безызлучательной оже-рекомбинацией, ответственны за так называемое „концентрационное“ тушение люминесценции РЗИ в полупроводниковой матрице GaN и гетероструктурах на его основе.

Наряду с изучением структурных особенностей РЗИ в полупроводниковой матрице, механизмов энергопереноса к внутрицентровым состояниям РЗИ и процессов гашения люминесценции РЗИ важным является вопрос о влиянии концентрации РЗИ, введенных в полупроводник, на спектры люминесценции, что было рассмотрено выше на примере a-Si:H⟨Er⟩. Важным экспериментальным фактом при легировании GaN примесью РЗИ (Eu) является зависимость относительных интенсивностей излучения трех пиков излучения ($\lambda = 618-624$ нм) от концентрации Eu, которые значительно изменяются при варьировании концентрации Eu от 2 до 3.5% и почти не меняются при концентрациях 4% < Eu < 10%. Такое поведение связано, по мнению авторов, со структурным фазовым переходом от монокристаллической к поликристаллической структуре при изменении концентрации 2–3.5%. Увеличение интенсивности излучения линии $\lambda = 622$ нм при изменении концентрации РЗИ 0.6–1.8% может быть связано с ростом числа излучающих цен-

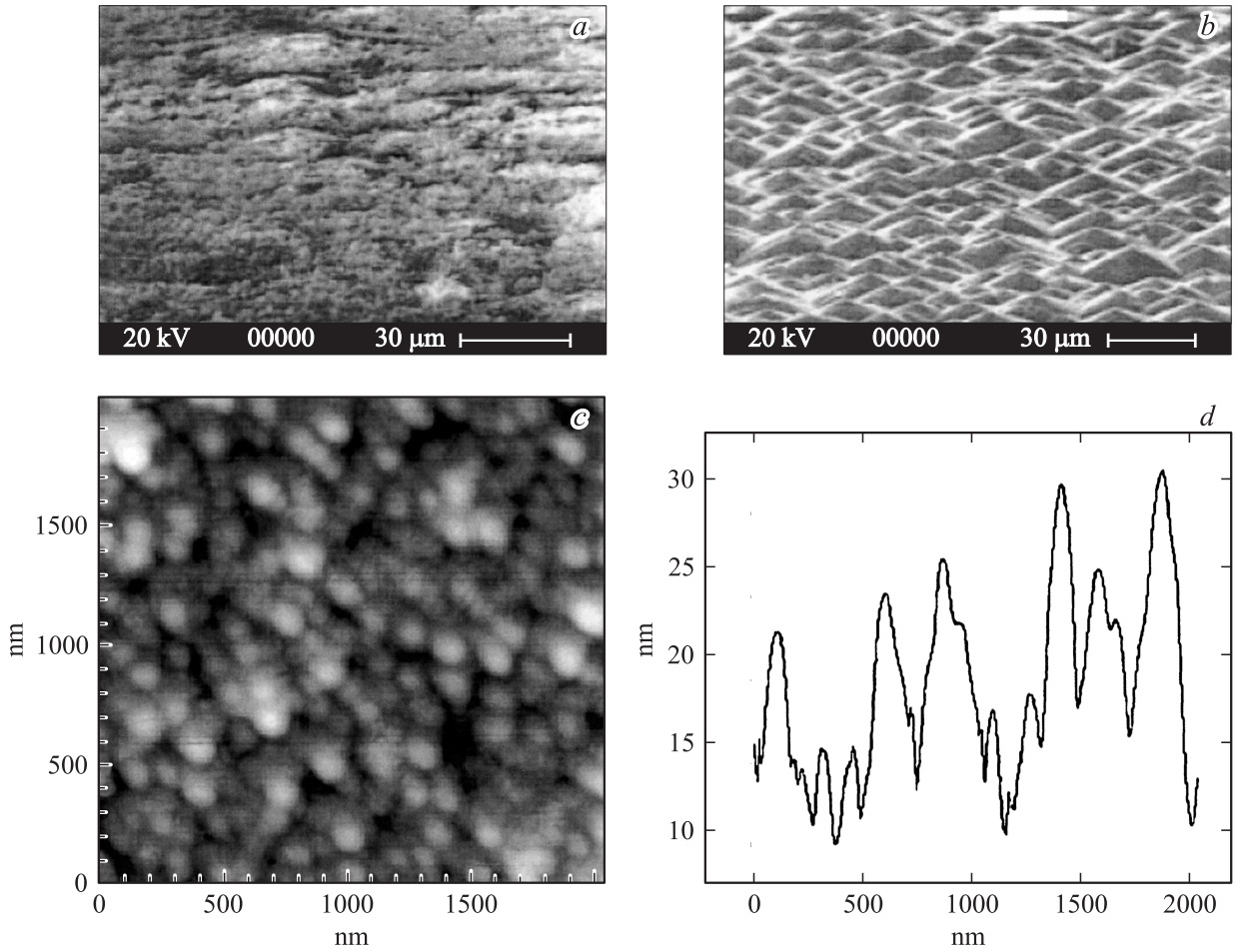

Рис. 4. Морфология поверхности и высота микронеоднородностей пленок n-GaN (a, b — по данным электронной микроскопии; c, d — по данным AFM), $T = 300$ K: a — n-GaN⟨Eu⟩, b — n-GaN⟨Eu + Zn⟩, c — GaN⟨Mg + Er + Zn⟩, d — высота микронеоднородностей в пленке GaN⟨Mg + Er + Zn⟩.

тров, а резкий спад при увеличении концентрации 4–8% связан с процессами концентрационного тушения.

Аналогичные результаты наблюдались в работе [25]. При превышении концентрации Eu > 2% наблюдалось концентрационное тушение излучения внутрицентровых $4f$-переходов Eu^{3+}. При концентрации 16% данные RHEED показали наличие фазы EuN, являющегося непрямозонным полупроводником.

Влияние концентрации дефектов полупроводниковой матрицы на интенсивность излучения внутрицентровых переходов было исследовано на структурах с квантовыми ямами (MQW) на основе InGaN/GaN, легированных Sm, Eu, Er [26]. При малой концентрации дефектов имеет место излучение внутрицентровых переходов РЗИ, увеличение концентрации дефектов приводит к эффекту геттерирования дефектов, так же как и в кристаллических пленках GaN.

Особенностью светодиодов (LED) на основе GaN, легированных РЗИ (GaN⟨RE⟩), является наличие „острого пика“ излучения, т. е. малой величины FWHM спектра, что исключает использовние фильтров. Интенсивность излучения внутрицентровых $4f$-переходов увеличивается при увеличении тока накачки.

Спектры излучения монокристаллических пленок ZnO подобны спектрам объемных кристаллов ZnO, исследованных авторами в работе [30], и сравниваются по величинам интенсивности излучения I, ширины на полувысоте FWHM, положению максимума линии излучения λ_{max}.

Для реализации эффективного излучения внутрицентровых $4f$-переходов, кроме необходимой высокой концентрации оптически активных РЗ ионов, необходимо обеспечить эффективные пути переноса энергии возбуждения от матрицы к ионам, минимальную концентрацию примесно-дефектных комплексов. Известно, что РЗИ, возможно, могут занимать положение примеси, расположенной по границам и внутри зерен ZnO. В ряде работ [31] предполагается, что РЗИ, как правило, находятся на поверхности кристаллитов ZnO, и интенсивность излучения внутрицентровых переходов в основном определяется концентрацией ловушек V_0. Наличие окислов РЗИ-O — источник излучения внутрицентровых

$4f$-переходов РЗИ. В то же время вследствие малой концентрации РЗИ примесей, находящихся на поверхности кристаллитов, интенсивность излучения $4f$-переходов невелика, что и имеет место в работах [30].

Наличие дефекта-вакансии ионизованного кислорода V_O и межузельных атомов Zn дает вероятность положения РЗИ как примеси замещения в виде комплекса РЗИ–V_O. Процесс возбуждения РЗИ вне зависимости от его положения (на границе зерен или как примесь замещения) с передачей энергии возбуждения может быть реализован как с переносом заряда, так и без переноса заряда, с различной интенсивностью излучения. Согласно данным работы [32], вероятнее всего, реализуется механизм возбуждения с переносом заряда, поскольку всегда в матрице имеется соответствующий примесный уровень, который служит в качестве первого этапа передачи энергии. Ион (на примере Eu) может находиться в двух различных зарядовых состояниях: Eu^{3+} и Eu^{2+} и передача энергии идет с переносом заряда через ловушечный уровень с $E = 3.02$ эВ. Несмотря на рассмотрение механизма с переносом заряда в случае легирования Eu [30], полосы́ излучения, характерной для внутрицентровых переходов Eu^{2+} ($\lambda = 469.7$ нм), не наблюдается, имеются линии излучения, характерные для Eu^{3+}.

Что же касается дополнительно введенных примесей (ко-допантов), способствующих увеличению интенсивности излучения внутрицентровых переходов РЗИ, то целесообразно рассмотреть механизм взаимодействия примесей — *kick-out* или механизм диссоциации. Изменения параметров решетки после введения одной примеси будут определять характер влияния последующей примеси, в частности, определять предел растворимости последней в полупроводниковой матрице. Влияние РЗИ как ко-допантов подробно рассматривается на примере передачи возбуждения от Yb к Er [32,33], приводится схема переходов в разных полупроводниковых матрицах.

Все спектры ФЛ внутрицентровых $4f$-переходов РЗИ в монокристаллических пленках ZnO является неоднородно уширенными. Неоднородное уширение линии излучения, которое характеризуется величиной FWHM, возникает вследствие того, что длины волн излучения отвечающих излучательной рекомбинации носителей, локализованных на разных центрах, несколько раличаются. Причиной этого различия является дисперсия энергии термоактивации уровней ΔE_{DT} вследствие различных значений локального потенциала V_{loc} в местах расположения связанных с РЗИ дефектов. Следовательно, чем больше величина FWHM линий, характерных для внутрицентровых $4f$-переходов, тем больше вероятность различного положения примеси в матрице. Поэтому по виду спектров ФЛ, в частности величине FWHM полосы излучения внутрицентровых переходов, оценивалась вероятность различных положений РЗИ в легированных монокристаллических пленках ZnO. По всей вероятности, полупроводниковая матрица пленок ZnO на подложке Si/SiC дает возможность реализации для сенсибилизации излучения внутрицентровых $4f$-переходов РЗИ.

Интенсивность излучения внутрицентровых $4f$-переходов, введенных в полупроводниковую матрицу, определяетя локальным окружением РЗИ на основании сравнения механизмов формирования спектров излучения внутрицентровых $4f$-переходов в аморфных пленках a-Si:H, в кристаллических пленках GaN, ZnO, легированных РЗИ. В случае a-Si:H наличие псевдоэктаэдрона точечной группы C_{4V} реализуется за счет нанокристаллитов, что обеспечивает локальное окружение РЗИ. В случае гексагональной кристаллической решетки в кристаллических пленках GaN, ZnO реализация локальной симметрии РЗИ с псевдоэктаэдроном точечной группы C_{4V} происходит вследствие напряжений, вызываемых встраиванием в узлы кристаллической решетки комплекса РЗИ-O с радиусом, большим, чем у замещаемых ими ионов исходной решетки.

Механизм оже-рекомбинации передачи возбуждения от полупроводниковой матрицы к РЗИ предполагает наличие дефектов в матрице, обеспечивающих необходимую концентрацию центров излучательной рекомбинации. В кристаллах ZnO может иметь место дефект $V_{ZnO\text{-}O}$ — глубокий акцептор, с полосой излучения $\lambda = 520-540$ нм, что приводит к вероятности излучения $4f$-переходов РЗИ. В ZnO кислород находится в ионизованном состоянии, в GaN — в нейтральном, вследствие чего вероятность появления РЗИ-O комплексов в ZnO больше, чем в GaN. Если концентрация вышеупомянутых дефектов велика, то интенсивность излучения внутрицентровых $4f$-переходов мала, что и наблюдалось ранее [30].

В данной работе метод диффузии использовали при введении РЗИ в матрицу ZnO, что позволяло вносить минимальные изменения в кристаллическую структуру исходной полупроводниковой матрицы. Для легирования РЗИ методом диффузии использовались пленки ZnO, полученные магнетронным распылением мишени из ZnO в газовой смеси Ar + O.

Вид спектра ФЛ исходных пленок ZnO приведен на рис. 5, *a*, спектр ФЛ уширен в области БКФЛ ($\lambda_{max} = 368$ нм), т. е. максимум излучения соответствует положению B-экситона (D^0, X_B), связанного на нейтральном доноре, величина FWHM = 37 мэВ. В спектре ФЛ имеется полоса излучения в длинноволновой области спектра с $\lambda_{max} = 520-540$ нм, но нет линий излучения, характерных для линий фононного повторения B-экситона (D^0, X_B).

По данным рентгеноструктурного анализа, исследуемые пленки ZnO являются монокристаллическими, ось $Z(1111)$ перпендикулярна плоскости пленок. По данным рентгеновского флуоресцентного анализа, в исследуемых пленках ZnO имеется примесь Fe, что, согласно данным работы [30,31], может приводить к уменьшению интенсивности излучения в области БКФЛ, что и наблюдается в данном случае. В то же время, по данным работы [34], на примере GaN⟨Fe,Eu⟩ наличие

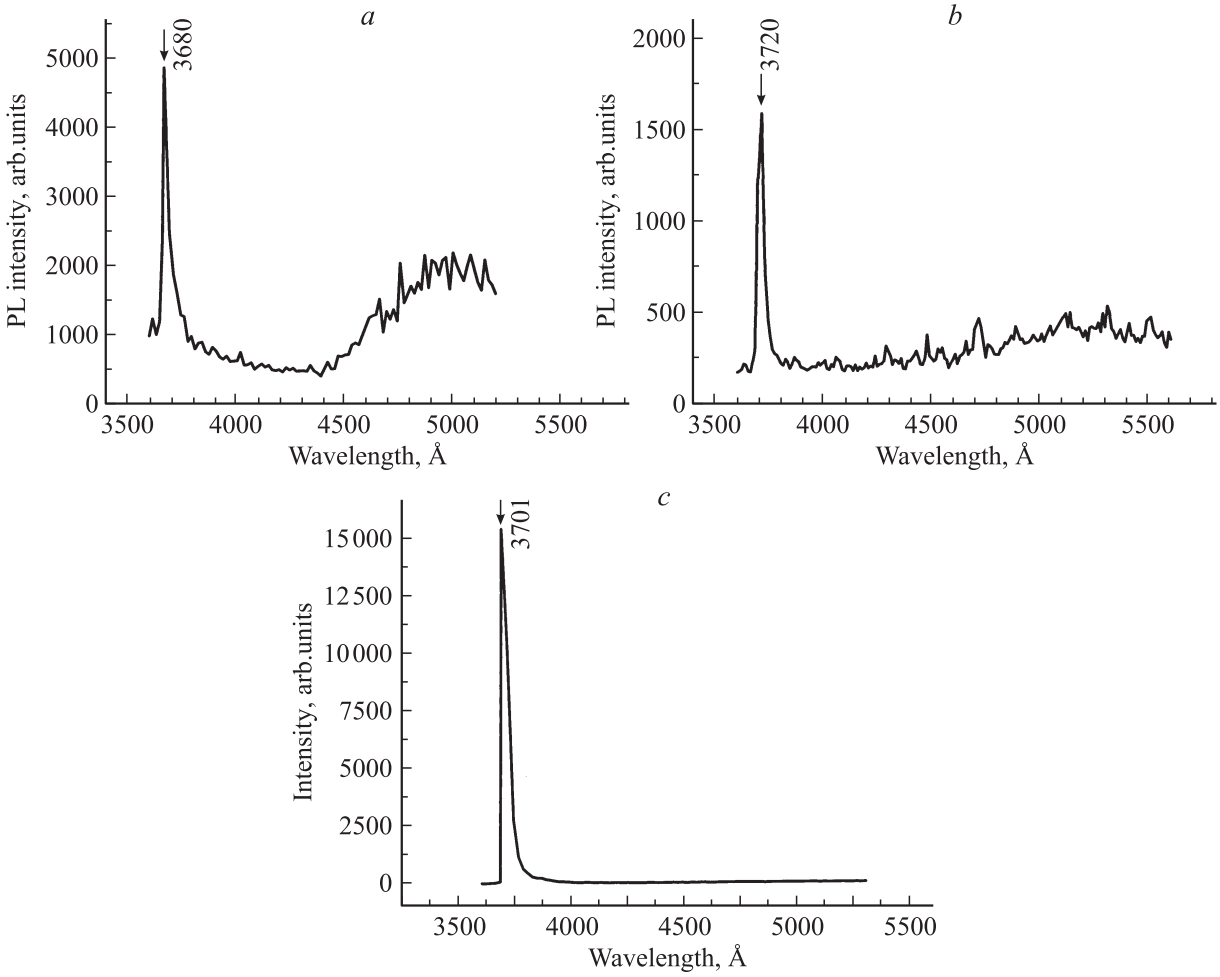

Рис. 5. *a* — спектр ФЛ исходной пленки ZnO, $T = 78$ K. *b* — влияние отжига в ионизованном азоте на вид спектров ФЛ пленок ZnO, $T = 78$ K. *c* — спектр ФЛ пленок ZnO после отжига в азотной плазме при $T = 15$ K.

фоновой примеси Fe может быть причиной сенсибилизации излучения внутрицентровых $4f$-переходов Eu вследствие изменения локального окружения РЗ иона. Перед введением РЗИ пленки ZnO, используемые в данной работе, отжигались в среде ионизованного азота, в высокочастотном разряде газовой смеси Ar + N с целью уменьшения интенсивности излучения полосы с $\lambda_{\max} = 520-540$ нм.

На рис. 5, *b* представлено влияние отжига в ионизованном азоте на вид спектров ФЛ пленок ZnO, $T = 78$ K, $\lambda = 325$ нм: наблюдается сдвиг в длинноволновую область спектра на 4 нм ($\lambda_{\max} = 372$ нм), что соответствует положению *A* экситона, связанного на нейтральном доноре — D^0, X_A; уменьшение величины FWHM = 35 мэВ, что соответствует существенному уменьшению интенсивности излучения в длинноволновой области спектра с $\lambda_{\max} = 520-540$ нм.

Предполагается, что существенные изменения вида спектров ФЛ пленок ZnO в результате отжига определяются не только уменьшением концентрации дефектов $V_{\mathrm{ZnO-O}}$, концентрацией введенного азота, но и перестройкой кристаллической структуры, вероятно, уменьшением напряжений несоответствия, о чем свидетельствуют смещения положения $\lambda_{\max}$ после отжига в длинноволновую область спектра. Следует отметить, что в качестве подложек для пленок ZnO использовали кремний Si с нанесенным на нем методом твердофазных реакций 6*H*-SiC, что и определяет величину напряжений несоответствия, а следовательно, и величину сдвига $\lambda_{\max}$ в длинноволновую область спектра для пленок ZnO после отжига в среде ионизованного азота.

Спектр ФЛ пленок ZnO после отжига в азотной плазме при $T = 15$ K представлен на рис. 5, *c*. Видно, что уменьшение температуры измерений по сравнению с $T = 78$ K привело к уменьшению $\lambda_{\max} = 370.1$ нм, FWHM = 36.9 мэВ, увеличению интенсивности излучения, практически полному отсутствию излучения в длинноволновой области спектра с $\lambda_{\max} = 520-540$ нм.

На рис. 6 приведены спектры ФЛ пленок ZnO при легировании Eu (кривая *a*), Er (*b*), Sm (*d*), Yb (*e*), Tm (*c*). На рис. 6, *a* приведены спектры ФЛ пленок при легировании Eu ($T = 78$ K, $\lambda = 325$ нм). Приведен вид ФЛ для области спектра, характерной для $4f$-переходов Eu, величина FWHM = 42 мэВ для $\lambda = 590$ нм

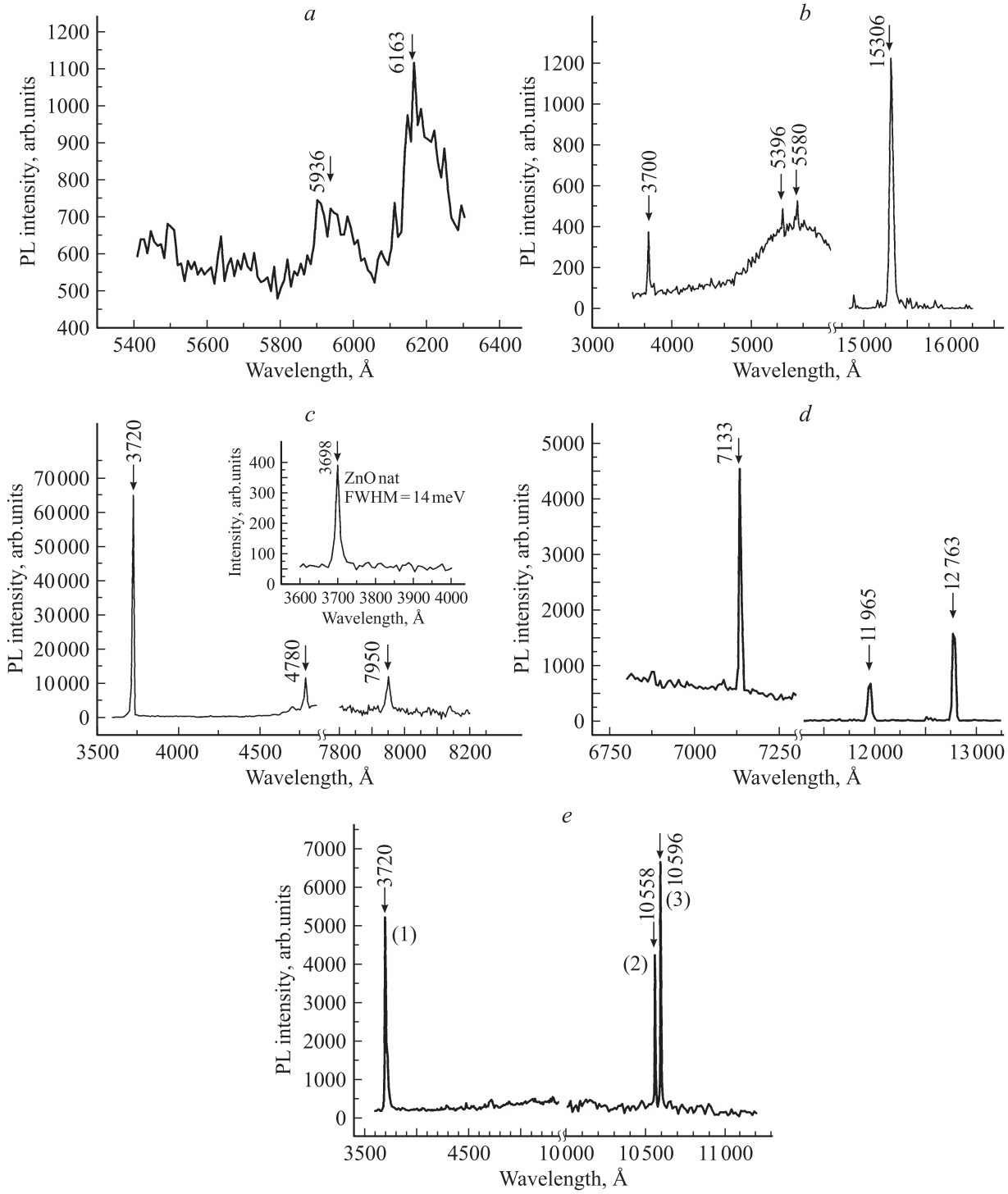

Рис. 6. Влияние легирования РЗИ на вид спектров ФЛ пленок ZnO, $T = 78$ K: *a* — Eu; *b* — Er; *c* — Tm; на вставке — спектр исходной, нелегированной пленки ZnO в области БКФЛ; *d* — Sm; *e* — Yb.

перехода $^5D_0 - ^7F_1$, для линии излучения $\lambda = 623$ нм перехода $^5D_1 - ^7F_1$ величина FWHM = 38 мэВ.

На рис. 6, *b* приведен вид спектра ФЛ для легированных Er пленок ZnO в коротко- и длинноволновой областях спектра.

В ИК-области спектра видна полоса излучения $\lambda = 1530$ нм (FWHM = 10 мэВ), характерная для внутрицентровых $4f$-переходов Er :$^4I_{15/2} - ^4I_{13/2}$ лишь при дополнительном введении ко-допанта Ce, а также при дополнительной подсветке Ar-лазером ($\lambda = 488$ нм).

Интенсивность излучения внутрицентровых $4f$-переходов РЗИ (Eu,Er) при легировании одной примесью пленок ZnO мала, что может быть обусловлено как малой величиной концентрации легирующих примесей

(рис. 6, *a* и *b*), так и сегрегацией примесей Eu, Er, не оптимальным локальным кристаллическим (лигандным) окружением. Ранее в работе [30] также были обнаружены с малой интенсивностью линии излучения, характерные для внутрицентровых переходов Er, но пленки ZnO не подвергались постростовой обработке в высокочастотном разряде газовой смеси Ar + N, к тому же концентрация ($C_{\mathrm{Er}} < 10^{17}$ см$^{-3}$) была недостаточной для реализации интенсивного излучения, характерного для внутрицентровых $4f$-переходов Er.

По сравнению с интенсивностью излучения внутрицентровых переходов Eu, Er интенсивность внутрицентровых $4f$-переходов Sm, Tm в пленках ZnO достаточно велика (рис. 6, *c* и *d*). Ранее на примере вюрцитных кристаллов *n*-GaN, легированных Sm, Tm, было показано, что интенсивность излучения, характерного для внутрицентровых $4f$-переходов этих РЗИ, бóльшая, чем интенсивность излучения для Er, Eu при одинаковой концентрации введенных примесей. Причина увеличения интенсивности излучения объяснялась малой сегрегационной способностью Sm, Tm [13].

В видимой области спектра ФЛ пленок ZnO, легированных Sm или Tm, наблюдается существенное увеличение интенсивности излучения в области БКФЛ по сравнению с интенсивностью излучения нелегированной пленки, т. е. наблюдается эффект геттерирования. Кроме того, уменьшается величина FWHM, что наряду с увеличением интенсивности излучения пленок ZnO в области БКФЛ в результате легирования Sm, Tm может приводить к реализации лазерного эффекта.

На рис. 6, *c* приведен вид спектра ФЛ пленки ZnO, легированной Tm, в видимой области спектра. Видна полоса излучения в области БКФЛ и полоса излучения с $\lambda = 478$ нм, для которой FWHM = 11 мэВ, характерная для внутрицентровых $4f$-переходов Tm (переход $^1G_4 - {}^3H_6$). На вставке к рис. 6, *c* представлен вид спектра ФЛ исходной ZnO нелегированной пленки (FWHM=40 мэВ), интенсивность излучения которой в области БКФЛ невелика. В результате легирования Tm в области БКФЛ величина FWHM стала равной 16 мэВ, интенсивность излучения увеличилась более чем на 2 порядка (в 150 раз), что свидетельствует о геттерировании РЗИ дефектов полупроводниковой матрицы [15]. Положение $\lambda_{\max} = 372$ нм осталось таким же, как в нелегированной пленке ZnO.

На рис. 6, *d* представлен вид спектра ФЛ пленок ZnO, легированных Sm, в видимой области спектра.

В видимой области спектра интенсивность излучения внутрицентровых $4f$-переходов Sm (рис. 6, *d*) $\lambda = 713.3$ нм (величина FWHM = 4.5 мэВ), как и в *n*-GaN [13], свидетельствует как о достаточно высокой концентрации оптически активных примесных ионов, так и об оптимальном локальном окружении иона Sm^{3+}. В длинноволновой области спектра (рис. 6, *d*) представлено влияние подсветка на интенсивность излучения $4f$-переходов Sm в ближней ИК-области спектра $\lambda = (1195, 1276)$ нм, для которых величина FWHM = 3.14 мэВ.

Ранее было показано, что интенсивность излучения внутрицентровых $4f$-переходов Sm, введенных в структуры с квантовыми ямами на основе InGaN/GaN, была незначительна. Легирующая примесь была расположена в барьерном слое *n*-GaN [14], что дает возможность предположить о достаточно большой концентрации дефектов в барьерном слое структур. Таким образом, при введении РЗИ как оптического зонда возможно по интенсивности излучения внутрицентровых $4f$-переходов судить о параметрах полупроводниковой матрицы.

На рис. 6, *e* представлено влияние другого РЗИ-активатора Er на вид спектра ФЛ пленки ZnO, легированной Er + Yb, в ближней ИК-области спектра $\lambda = 1059.4$ нм с FWHM = 1.2 мэВ, и полосы $\lambda = 1055.8$ нм (FWHM = 1.2 мэВ).

4. Заключение

На основании сравнения механизмов формирования спектров излучения внутрицентровых $4f$-переходов в аморфных пленках *a*-Si:H, в кристаллических пленках GaN, ZnO, легированных РЗИ, показано, что интенсивность излучения внутрицентровых $4f$-переходов определяется локальным окружением РЗИ в полупроводниковой матрице. В случае *a*-Si:H наличие псевдоэктаэдрона точечной группы C_{4V} реализуется за счет нанокристаллитов РЗИ-О. В случае гексагональной решетки в кристаллических пленках GaN, ZnO реализация локальной симметрии РЗИ с псевдоэктаэдроном точечной группы C_{4V} происходит вследствие напряжений, вызываемых встраиванием в узлы кристаллической решетки РЗИ-О комплекса с бóльшим радиусом, чем замещаемые ими ионы исходной решетки. Механизм оже-рекомбинации, передачи возбуждения от полупроводниковой матрицы к РЗИ предполагает наличие дефектов в матрице, обеспечивающих необходимую концентрацию центров излучательной рекомбинации. Предполагается, что такими дефектами в кристаллических пленках GaN, ZnO являются дефекты оптимальной концентрации, ответственные за появление полосы излучения $\lambda = (520-540)$ нм и связанные с наличием кислорода, т. е. тот же механизм, что и в пленках *a*-Si:H.

Следует также учесть, что в пленках ZnO в отличие от пленок GaN имеет место интенсивное излучение как в длинноволновой области спектра, характерное для внутрицентровых переходов РЗИ, так и существенное увеличение интенсивности излучения при легировании Tm, Sm, Yb в коротковолновой области спектра ($\lambda = 368-370$ нм). В пленках GaN в этой области спектра при легировании РЗИ имеется лишь наличие неоднородно уширенной полосы излучения, обусловленной наличием полосы излучения, характерной для донорно-акцепторной рекомбинации.

Наличие интенсивного излучения с малой величиной FWHM в разных областях спектра делает ZnO перспективным материалом при создании оптоэлектронных приборов не только для ИК-, но и для УФ-областей спектра.

Работа выполнена при поддержке программы президиума РАН „Сильно коррелированные системы“.

Авторы выражают благодарность Н.Н. Сырниковой за рентгеноструктурные исследования пленок ZnO.

Список литературы

[1] J.H. Park, A.J. Steckel. Appl. Phys. Lett., **85**, 4588 (2004).
[2] Y. Fujywara, A. Nishikawa, Y. Terray. *Advanced Display Technologies International Symposium, St. Petersburg State of Technology* (Technical University), Sept. 27–Oct. 1 (St. Petersburg, 2010) p. 210.
[3] M. Zamfierscu, A. Kavokin, B. Gil, G. Malpuech, M. Kaliteevski. Phys. Rev. B, **65**, 165 205 (2002).
[4] M.K. Chong, A.P. Abiyassa, K. Pita, S.F. Yu. Appl. PHys. Lett., **95**, 151 105 (2008).
[5] Y. Liu, Ch. Xu, Q. Jang. J. Appl. Phys., **105**, 084 701 (2009).
[6] В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насрединов, П.П. Серегин, Е.И. Теруков, М.М. Мездрогина. ФТП, **32** (6), 708 (1998).
[7] М.М. Мездрогина, М.П. Аннаоразова, Е.И. Теруков, И.Н. Трапезникова, Н. Назаров. ФТП, **33** (10), 1260 (1999).
[8] М.М. Мездрогина, Г.Н. Мосина, Е.И. Теруков, И.Н. Трапезникова. ФТП, **35** (6), 714 (2001).
[9] Ж. Атаев, В.А. Васильев, И.А. Елизаров, М.М. Мездрогина. ФТП, **29** (7), 799 (1995).
[10] P.H. Citrin, P.A. Northrup, R. Birkhahn, A.J. Steckel. Appl. Phys. Lett., **78**, 2865 (2000).
[11] Ю.В. Жиляев, В.В. Криволапчук, М.М. Мездрогина, С.Д. Раевский, Ш.А. Юсупова. *Тез. докл. Междунар. конф. „Фото- и электролюминесценция в полупроводниках и изоляторах“* (СПб., 2001) с. 21.
[12] T. Andreev, N.Q. Liem, Y. Hori, M. Tanaka, O. Oda, D.L.S. Dang, B. Daulnet. Phys. Rev. B, **73**, 195 203 (2006).
[13] M.M. Mezdrogina, E.Yu. Danilovskii, R.V. Kuzmin. Inorg. Mater., **47** (13), 1450 (2011).
[14] J.-S. Filhol, R. Jones, M.J. Shaw, P.R. Briddon. Appl. Phys. Lett., **84** (15), 2841 (2004).
[15] H.J. Lozykowski. Phys. Rev. B, **48**, 17 758 (1993).
[16] В.В. Криволапчук, М.М. Мездрогина. ФТТ, **46** (12), 2129 (2004).
[17] S.O. Kucheyev, J.E. Bradly, S. Ruffelt, C.P. Li, T.E. Felter, A.V. Hamza. Appl. Phys. Lett., **90**, 221 901 (2007).
[18] М.М. Мездрогина, В.В. Криволапчук. ФТТ, **48** (7), 1182 (2006).
[19] М.М. Мездрогина, В.В. Криволапчук, В.Н. Петров, С.Н. Родин, А.В. Черенков. ФТП, **40** (12), 1412 (2006).
[20] P.D. Dapkus, W.H. Hackett, Jr.O.G. Lorimor, R.Z. Bachrach. J. Appl. Phys., **45**, 4290 (1974).
[21] H.W. Moos. J. Luminecs., **1–2**, 106 (1970).
[22] B.A. Wilson, W.M. Yen, J. Hagarty, G.F. Imbusch. Phys. Rev. B, **19**, 4238 (1979).
[23] H. Wu, C.B. Poitras, M. Lipson, M.G. Spenser, J. Hunting, F.J. DiSalvo. Appl. Phys. Lett., **88**, 011 921 (2006).
[24] R. Wang, A.J. Steckel, E.E. Brown, U. Hommerlich, J. Zavada. J. Appl. Phys., **105**, 043 107 (2009).
[25] H. Bang, S. Morishima, J. Sawahata, J. Seo, M. Takigushi, M. Tsunemi, K. Okamoto, M. Nomura. Appl. Phys. Lett., **85**, 227 (2004).
[26] М.М. Мездрогина, В.В. Криволапчук, В.Н. Петров, С.Н. Родин, Ю.В. Кожанова, Э.Ю. Даниловский, Р.В. Кузьмин. ФТП, **43** (4), 467 (2009).
[27] R. Birkahn, M. Garter, A.J. Steckel. Appl. Phys. Lett., **74** (12), 2161 (1999).
[28] L. Huang. J. Labis, S.C. Ray. Appl. Phys. Lett., **96**, 062 112 (2010).
[29] Zh. Zhou, N. Matsunami. Appl. Phys. Lett., **86**, 041 107 (2005).
[30] М. Мездрогина, В.В. Криволапчук, Н.А. Феоктистов, Э.Ю. Даниловский, Р.В. Кузьмин, С.В. Разумов, С.А. Кукушкин, А.В. Оспиов. ФТП, **42** (9), 782 (2008).
[31] М.М. Мездрогина, М.В. Еременко, С.М. Голубенко, С.В. Разумов. ФТТ, **54** (6), (2012).
[32] Y. Liu, Ch. Xu, Q. Yang. J. Appl. Phys., **104**, 064 701 (2008).
[33] A.S.S. deCamargo, E.R. Botero, E.R.M. Andreeta, D. Garcia, J.A. Eiras, L.A.O. Nunes. Appl. Phys. Lett., **86**, 241 112 (2005).
[34] М.М. Мездрогина, Э.Ю. Даниловский, Р.В. Кузьмин. ФТП, **44** (3), 328 (2010).

Редактор Л.В. Беляков

Luminescent intensity of intracentral $4f$ transitions in amorphous a-Si:H films, in crystalline films ZnO and GaN doped with rare-earth ions

*M.M. Mezdrogina, M.V. Eremenko, E.I. Terukov, Yu.V. Kozhanova**

Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia
* St. Petersburg State Polytechnical University,
195251 St. Petersburg, Russia

Abstract In was shown the intensity of luminescence the intracentral $4f$ transitions in amorphous films a-Si:H, crystalline films GaN, ZnO, doped by rare-earth ions, depends on the local surrounds of impurities. The local surrounds of impurities are the pseudoectahedron of the point groups C_{4V} which realized due to nanocrystallites (REI_2-O_3) in the amorphous films a-Si:H. As to crystalline films GaN, ZnO with hexagonal crystalline cells the lical surrounds of impurities with the pseudoectahedron of the point groupe C_{4V} realized due to the tensile under substitution for complex REI-O to the atoms of crystalline cells. These complexes as a rule have the greater sizes than the sizes of atoms in the undoped cells. Diffusion method was used for REI doping of crystalline films ZnO, GaN.

Was observed the intensive luminescence in ZnO, doped by REI, as in the long-wave area of spectra due to intracentral transitions of REI, as in the short-wave area of spectra ($\lambda = 368-370$ nm) under Tm, Sm, Yb doping. It was found as to GaN in this area ($\lambda = 368-370$ nm) of spectra under REI doping there was broad region of illulmination due to the existence of donor–acceptor recombination.