

GaN 蓝光二极管杂质发光的近场光谱研究*

凌 勇 周赫田 朱 星 黄贵松 党小忠 张国义

(北京大学物理系 人工微结构与介观物理国家重点实验室 北京 100871)

摘要 运用近场光谱方法研究了在蓝宝石衬底上用低压MOCVD方法外延生长的GaN蓝光二极管的杂质发光光谱。研究结果表明近场光谱能够给出样品表面微区空间分辨的局域光谱信息,为研究样品表面微观发光机理提供了一个有力的手段。对近场光谱中各发光峰的强度随注入电流(电压)变化曲线的研究结果揭示出GaN蓝光二极管的能带中的施主能级,在GaN蓝绿光二极管的发光中和受主深能级同样都起着重要的作用。

PACC: 6116P, 0765, 8115H, 7860

1 引言

近年来, GaN 作为一种宽带隙的 III-V 族半导体材料, 已引起了人们广泛的关注, 对 GaN 材料的吸收和荧光光谱的研究工作已有大量报道^[1,2]。作为宽带隙半导体发光材料, 人们最感兴趣的是利用 GaN 研制波长范围在紫外光、蓝光和蓝-绿光的短波长的电致发光器件。在电致发光 GaN 系统双异质结构的高亮度蓝光发光二极管(LED)的基础上, 最近制备出的单量子阱结构的蓝光LED的发光强度已达到 $2\text{cd}^{[2]}$ 。然而到目前为止对 GaN 这种高缺陷密度材料的发光微观机理的研究还处于探索阶段, 对 GaN 发光光谱的研究主要集中在宏观的荧光光谱。由于受到衍射极限的限制, 通常的光学仪器无法分辨开两个间隔在二分之一波长内的发光点, 因而不能对纳米微区不同发光点的光谱进行研究。

扫描近场光学显微镜(SNOM)采用了非辐射场探测原理, 将孔径小于入射光波长 λ 的探针置于样品表面小于 λ 的近场内扫描成像, 而使得其光学分辨率突破了常规的衍射极限, 通常情况下它的形貌和光学分辨率可以达到波长的十分之一^[3,4], 并且可以对样品的纳米尺度微区光谱进行研究^[5]。而运用SNOM研究GaN薄膜光致发光的报道尚不多。本文报道我们利用近场光谱技术在近场范围内, 对在蓝宝石衬底上用低压MOCVD异质外延生长制备的

* 国家自然科学基金资助项目(19674004)

凌 勇 男, 1964 年出生, 博士后, 现从事近场光谱研究

朱 星 男, 1950 年出生, 博士生导师, 从事扫描探针显微学、近场光学研究

张国义 男, 1950 年出生, 副教授, 从事MOCVD、蓝光发光器件制备与性能研究

1997-10-08 收到, 1998-11-20 定稿

GaN 蓝光 LED 在室温下电致杂质发光的初步研究结果 我们研究了各杂质峰的强度与注入电流强度的变化关系, 在研究中发现 LED 中杂质发光点的近场微区光谱从谱形上清楚地显示出与远场宏观光谱之间的差异, 同时并对实验结果给予解释

2 实验方法

实验装置由自行研制的扫描近场光学显微镜^[6], SPEX-340S 光谱仪和 TE/CCD-1100-PB 背照射式 CCD 阵列探测器组成 近场局域光谱是用一端被拉尖的单模光纤来探测 光纤

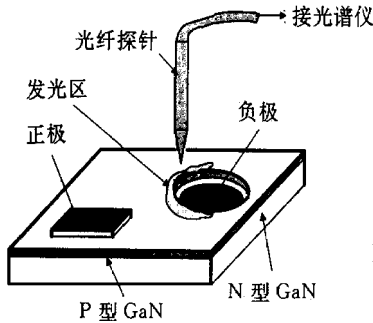


图 1 GaN 蓝光二极管电致发光的近场光谱探测原理图

探针用 Sutter Instruments 公司的 P-2000 光纤拉伸仪制备, 通常光纤的尖端孔径可达 60nm. 为了提高光纤探针针尖处光强的传输率, 以保证光谱测量有足够强的信号到达 CCD 探测器, 我们在制备光纤探针时使针尖的孔径为 $1\mu\text{m}$ 左右 光纤的另一端经光纤耦合器与光谱仪连接 (原理图见图 1). GaN p-n 结蓝光 LED 是通过低压 MOCVD 方法在蓝宝石衬底上生长的 主要制备过程是首先在衬底上生长厚度为 $1.5\mu\text{m}$ 的掺 Si n 型 GaN, 然后再生长厚度为 $0.3\sim 0.5\mu\text{m}$ 掺 Mg GaN 层; 将生长完毕后的基片在 N_2 中经过 1040 下快速退火使 Mg GaN 转变为 p 型, 而构成 GaN p-n 结^[7]. 为了能够直接测量发

光区域的近场光谱, LED 样品没有进行封装, 表面裸露; 样品的尺寸约为 $1.5 \times 1.5\text{mm}^2$, 电极从顶部用金丝引出

首先在光学显微镜下观察样品在一定的注入电流(电压)下的发光情况 在这个样品中可以注意到: 样品的发光区集中在圆形的 n 电极边缘, 由许多尺寸约 $1\sim 2\mu\text{m}$ 的发光点组成; 靠近电极边缘的发光点不仅发光亮度明显强于远离电极发光点的强度, 而且包含着更多的短波长(蓝光)成分 将光纤探针移动到感兴趣的发光点上方, 并使针尖和样品的间隔保持在近场范围内, 在不同的注入电流强度(电压)下通过光纤收集发光点的近场光谱 为了比较近场与宏观远场光谱的差别, 在相同的实验条件下我们收集了单个发光点的近场光谱和整个样品的远场光谱 远场光谱是将样品直接放置于光谱仪的狭缝前测量得到

3 结果和讨论

由于这个样品的发光区是由众多的发光点组成, 因而该样品属于杂质缺陷发光 图 2 比较了 GaN 样品中单个杂质发光点的微区近场光谱图 a 和宏观远场光谱图 b, 我们在收集微区近场光谱时选择的是靠近电极边缘的发光点 图中微区近场光谱与远场光谱之间的主要差别是在远场光谱中 $500\sim 600\text{nm}$ 波长峰的相对强度大大高于近场光谱中相应峰的相对强度 导致这个结果的原因是由不同发光点处电场强度的差异造成 由于我们测量的发光点靠近圆形电极边缘, 因而此处的电场强度要高于平均电场强度, 这也就导致了图 2 中的上述现象 图 3 是同一发光点上相邻的两个不同位置的近场光谱图, 两点的空间间隔约小于 $1\mu\text{m}$. 图中清楚地显示了两条谱线在峰位及谱形上的差异, 这个差异表明近场光谱能够提供样品

表面亚微米尺度的空间分辨光谱 结合 SNOM 所给出纳米尺度空间分辨的形貌图, 扫描近场技术为研究表面微观发光机理提供了一个新的有力手段

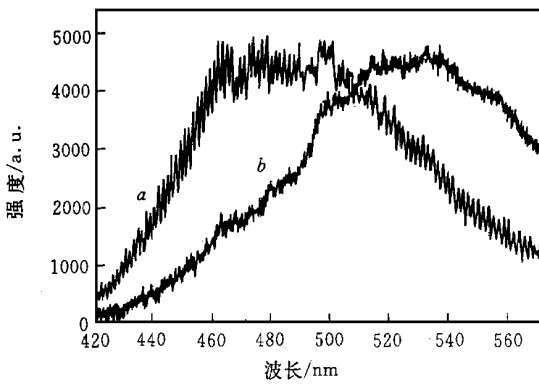


图 2 GaN 蓝光二极管电致发光的近场 a 与远场 b 光谱比较

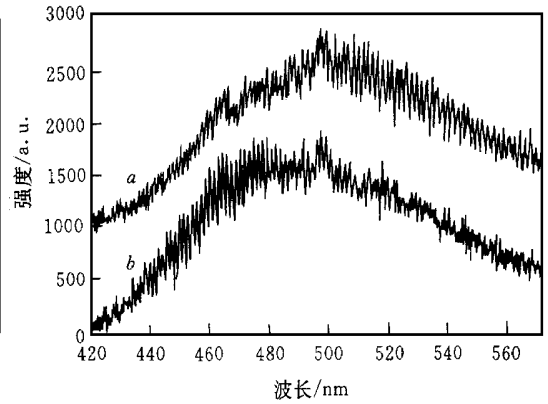


图 3 同一发光源上相距不足 1 微米的两点 a 与 b 的近场光谱

从不同注入电流下所得到的系列近场光谱图中可以注意到发光点的谱线是由四个谱峰组成; 这四个峰的峰位分别在 460nm、500nm、520nm 和 560nm 处, 所对应的能隙宽度分别约为 2.7eV、2.5eV、2.4eV 和 2.2eV. 同时还可以注意到在整个谱线上叠加有许多间隔近似相等(约 1.6nm)的小峰(见图 2a). 对于这些小峰所包含的新的近场光学信息, 我们将在另外文章中加以讨论 对于 460nm 和 520nm 的杂质峰, 现在人们倾向认为是 GaN 中 Mg 杂质的深能级所致^[8,9]; 560nm 的杂质峰则是由 GaN 中 C 杂质的深能级所产生^[10], 因而当 560nm 峰的强度低时常常被作为 GaN 样品质量较高的标准

光谱中各发光峰强度与注入电流强度之间的关系显示在图 4 中: 从图中的各峰强度随电流(电压)变化的曲线中, 我们注意到以下现象: 在低电压时首先是波长较长的 560nm 和 520nm 峰具有相对较强的强度; 随着电压升高, 波长较短的 500nm 和 460nm 峰以更快的速率迅速增强而成为发光主体; 随着电压的继续升高, 各峰的强度达到各自的最大值; 继续升高电压, 所有峰的强度将随电压的升高迅速下降, 其中各峰强度下降斜率的大小与峰的波长相反

图 4 曲线中存在极大值的原因是由于样品温度的上升. 在通常情况下随注入电流的增加, 杂质发光峰将继续增强并趋于饱和^[11]. 但我们实验中所用的样品尺度很小, 在注入电流 80mA 时, 整个样品的输入功率约 2W, 这时样品的温度在无散热条件下估计超过 500 . 在载流子跃迁中, 存在着辐射跃迁和无辐射跃迁两种方式, 其中无辐射跃迁的几率随温度升高呈指数上升关系, 即无辐射跃迁几率~ $e^{-\Delta E/KT}$. 因此,

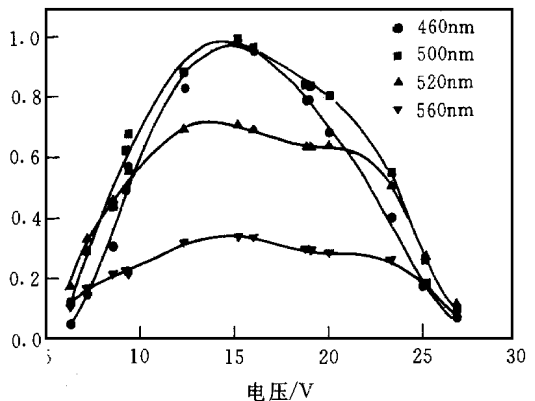


图 4 四个典型发光峰: 460、500、520、560nm 的发光强度随注入电流的变化

当样品的温度超过一定的值后, 由于无辐射跃迁几率的增加而使得所有发光峰的强度迅速衰减 图 4 的结果还表明: 由于温度升高使无辐射跃迁几率增加对波长短的发光的峰的影响比对长波长发光峰的影响要大

由各杂质发光峰的强度随电压变化的曲线(图 4)可以看出, 在曲线上升区各曲线上升速率(由快至慢)的顺序是 460nm、500nm、520nm 和 560nm, 它表明参与较短波长跃迁电子的数量随激发电压升高的增加速率相对于较长波长更快 这个现象可能说明在 GaN 杂质发光中其激发态是由多个施主能级构成, 即施主杂质能级在 GaN 蓝-绿光发光中起到重要作用, 因而在进行理论研究时仅仅假设的激发能级是由导带组成是不够的^[11].

4 结 语

我们利用 SNOM 和近场光谱初步研究了 GaN 蓝光发光二极管的杂质发光, 结果表明近场光谱能够提供表面微区新的局域光谱信息, 并可以给出纳米尺度空间分辨的近场光谱 通过对 GaN 各杂质峰的强度与注入电流强度变化关系曲线的讨论, 我们认为曲线中极大值的存在是由于样品温度的升高所引起的无辐射跃迁几率的增加所导致, 曲线中各发光峰强度变化速率的不同可能是由于多个施主能级存在

参 考 文 献

- [1] Akasaki I , Amano H . , Inter Symp. Blue Laser & Light Emitting Diodes, 1996, 11.
- [2] Nakamura S , Senoh M . , Iwasa N . , Appl Phys Lett , 1995, **67**: 1868
- [3] Betzig E , Trautman J. K , Harris T. D. *et al* , Science, 1991, **251**: 1468
- [4] 朱星, 北京大学学报(自然科学版), 1997, **33**: 94
- [5] Hess H. F , Betzig E , Harris T. D. *et al* , Science, 1994, **264**: 1740
- [6] Zhu Xing, Huang G. S , Zhou H. T. *et al* , Solid State Commun , 1996, **98**: 661
- [7] 党小忠, 北京大学理学博士论文, 1997.
- [8] Amano H , Kitoh M . , Akasaki I , J. Electrochem. Soc., 1990, **137**: 1639
- [9] Sun C. J , Yang J. W . , Lim B. W. *et al* , Appl Phys Lett , 1997, **70**: 1444
- [10] Wetzel C , Voln D . , Meyer B. K. *et al* , Appl Phys Lett , 1994, **65**: 1033
- [11] Singh R . , Molnar R. J . , Unlu M. S. *et al* , Appl Phys Lett , 1994, **64**: 336

Near-Field Spectroscopy Study of Impurity Light Emission in GaN Blue Diode

Ling Yong, Zhou Hetian, Zhu Xing, Huang Guisong,
Dang Xiaozhong, Zhang Guoyi

*(Department of Physics, State Key Laboratory for Mesoscopic Physics,
Peking University, Beijing 100871)*

Received 8 October 1997, revised manuscript received 20 November 1997

Abstract Using near-field spectroscopy method, we have studied the electro-emission spectrum of GaN blue diode fabricated on sapphire substrate by using low pressure MOCVD epitaxy technique. The results show that the near-field spectroscopy can provide spatially resolved local spectrum of the sample surface and hence provide a new technique to study the mechanism of light emission at nanometer scale. The dependence of light emission intensities vs injection currents in near-field spectra reveals the donor levels of the energy bands in GaN blue diode, the donor levels play equally important roles as the acceptor deep levels in the light emission process of GaN blue-green diodes.

PACC: 6116P, 0765, 8115H, 7860