

非掺杂 n 型氮化镓外延层的光致发光

彭长涛^{1,2} 陈诺夫¹ 林兰英¹ 柯俊²

(1 中国科学院半导体研究所 半导体材料科学实验室, 北京 100083)

(2 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘要: 研究了热处理对非掺杂 n 型氮化镓外延层光致发光谱的影响和光谱中各发光带强度与温度之间的关系。热处理后, 光谱中的带边峰和黄光峰的强度较热处理前都有明显降低。黄光峰强度随温度升高的衰减速度要比带边峰慢得多。由这些实验结果得出结论: 光谱中的带边峰是由自由激子和束缚在一浅施主能级的束缚激子的谱线重合而成, 这个浅施主能级很有可能是由氮空位产生; 黄色荧光的机制应为自由电子或施主能级向深受主能级的跃迁, 并且黄色荧光肯定和氮化镓中的一内部缺陷产生的深受主能级有关, 该内部缺陷很有可能是镓空位。

关键词: 氮化镓; 光致发光; 热处理

PACC: 8160C; 7855; 8140G

中图分类号: TN304.2^{1,3}

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2001)04-0431-04

1 引言

GaN 是一种非常有前景的半导体材料, 具有禁带宽度大($\sim 3.4\text{eV}$)、电子漂移饱和速度高、介电常数小、导电性能好、击穿电压高和高温化学稳定性好等特点, 它的带隙又是直接型, 所以它非常适合制作抗辐射、高频、大功率、耐高温和高密度集成的电子器件。而利用其特有的禁带宽度, 还可以制作蓝、绿光和紫外光的发光器和光探测器, 有人称其为第三代半导体材料的曙光^[1]。近年来, 由于用外延法能生长出表面平整的 GaN 薄膜, 使 GaN 的应用迅速得到了推广, 相继有 GaN 高亮度蓝色发光管、蓝色脉冲激光器、蓝色连续波激光器研制成功。

GaN 在光电器件上的广泛应用及 GaN 蓝色发光管(LEDs)的商品化, 使得 GaN 的发光特性、能带结构及深能级行为的研究变得十分有现实意义。近年来, 有关 GaN 光致发光的文献报道浩如烟海, 但至今对 GaN 光致发光谱的特征和发光来源都还没有定论。在众多文献中, 不同的样品测出来的光致发光谱不尽相同; 对同一发光带, 不同文献对它的来源的解释也有不同, 也就是说至今人们对 GaN 的发光特性及其来源的认识都不彻底。为进一步加深人们

对 GaN 光致发光特性及其内在机理的了解, 本文在这方面作了一些研究, 对 MOCVD 法生长的非故意掺杂的 n 型 GaN 外延层的光致发光谱作了较细致的分析, 根据分析结果和一些文献中的成果, 对在实验中所观察到的发光带的来源提出了自己的看法, 以供同行们参考。

2 实验及其结果

本实验所用样品是以蓝宝石为衬底, 采用 MOCVD 法生长的非故意掺杂 n 型 GaN 样品, 其载流子浓度在 10^{17}cm^{-3} 数量级上, 而杂质浓度的数量级只有 10^{16}cm^{-3} 。电子迁移率为 $248\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, 外延层厚度为 $0.9\mu\text{m}$ 。

实验测量了样品热处理前后在三个温度点(15、77 和 150K)的光致发光谱, 结果如图 1—3 所示。

光致发光实验的激发光源为 He-Cd 激光器, 功率 30mW , 激光光子的能量为 3.8eV (波长为 325nm)。热处理实验的条件是 850°C 、流动氮气保护, 时间为 30min 。热处理时, 为防止样品表面被破坏及氮的扩散溢出, 样品的氮化镓外延层表面贴在一块较大的蓝宝石衬底上。为了能观察到样品的光致发光谱因热处理而产生的变化情况, 须保证激光

彭长涛 男, 1978 年出生, 硕士研究生, 现从事 GaN 材料内部缺陷的研究。

陈诺夫 男, 研究员, 现从事半导体磁性材料和空间材料的研究。

2000-06-08 收到, 2000-10-23 定稿

©2001 中国电子学会

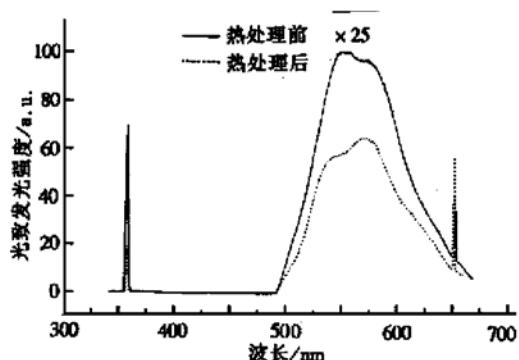


图 1 样品在 15K 热处理前后的光致发光谱

FIG. 1 Photoluminescence Spectra of Sample at 15K Solid Line: Before Annealing; Dash Line: After Annealing

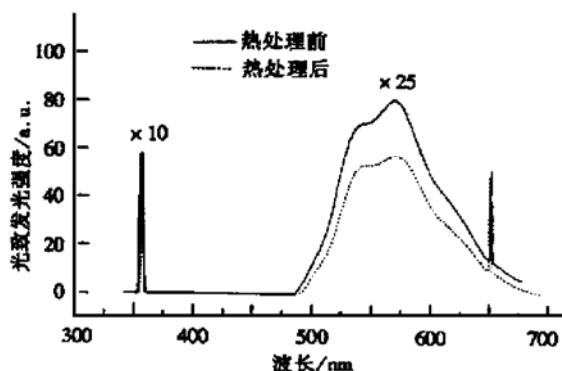


图 2 样品在 77K 热处理前后的光致发光谱

FIG. 2 Photoluminescence Spectra of Sample at 77K Solid Line: Before Annealing; Dash Line: After Annealing

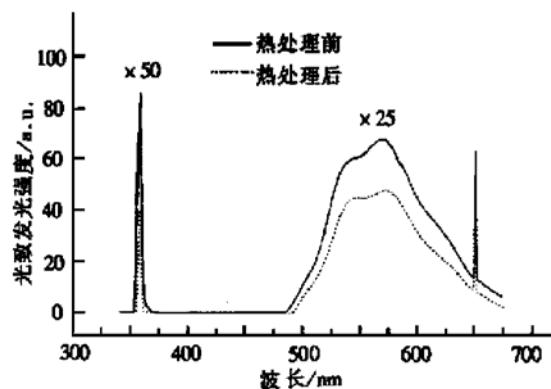


图 3 样品在 15K 热处理前后的光致发光谱

FIG. 3 Photoluminescence Spectra of Sample at 150K Solid Line: Before Annealing; Dash Line: After Annealing

光源强度及测量点位置前后保持一致。实验中所用的激光器性能优越, 发光强度稳定, 足以满足实验要求。为了使测量点位置前后一致, 实验中根据样品的

外形特征在样品架上标志了其放置位置, 消除了光源强度及样品生长不均匀性对光谱带来的干扰。

每个光谱中都包含两个发光带: 一个在 350—370nm 之间, 本文称之为带边峰; 一个在 480—700nm 之间, 本文称之为黄光发光带。需要说明的是在黄光发光带中 650nm 左右有一个锐峰, 这是激光器的二级谱峰(激光波长为 325nm, 二级谱位置应为 650nm), 它不是由样品产生的。激光器的二级谱位置本应是固定的(不随温度而变), 但图 1—3 中各光谱的二级谱位置不一致, 这是由半自动化的光致发光谱测量系统的起始误差造成的。激光器的二级谱位置可用来校正光致发光谱。图 1—3 中的激光二级谱线的位置偏离 650nm 甚微, 所以未作校正处理。

表 1、2 中的数据分别对应着各光谱中的带边峰、黄光发光带在不同温度时的强度。峰的强度都是用峰的最高值来表征, 单位都经过归一化。

表 1 带边峰的强度

Table 1 Intensity of Edge Peak

	15K	77K	150K
热处理前(I_{e1})	1747.13	145.32	43.1
热处理后(I_{e2})	480.38	51.8	20.04
I_{e2}/I_{e1}	0.2750	0.3565	0.4650

表 2 黄光发光带的强度

Table 2 Intensity of Yellow Peak

	15K	77K	150K
热处理前(I_{y1})	101.34	80.71	68.15
热处理后(I_{y2})	65.06	57.31	48.15

3 分析与讨论

3.1 带边峰

本文认为带边峰是由自由激子的谱线和束缚在一浅施主能级上的束缚激子谱线重合而成。得出该结论的实验根据有三个:(1) 样品热处理前后同一温度的带边峰强度相差很大;(2) 上述差别的大小随温度的升高而减小;(3) 样品热处理前后的带边峰强度都是随温度的升高而减小, 且衰减速度很快。如图 1—3 和表 1 所示。

价带中的电子在激光光子作用下脱离价带, 但是由于空穴对电子的静电吸引作用, 使电子不能成为真正的自由电子, 而与空穴形成激子。激子可以在晶体中自由运动, 称为自由激子。也可被浅施主束缚

成为束缚激子。非掺杂氮化镓属于n型，载流子浓度高达 10^{17}cm^{-3} ，而杂质浓度不过 10^{16}cm^{-3} ，人们已达成共识，氮化镓中的某种内部缺陷可产生一浅施主能级，以致氮化镓的载流子浓度如此之高。一般认为产生这一浅施主能级的内部缺陷是氮空位^[2,3]。由于不平衡的生长条件，使得某些内部缺陷（如氮空位）可达到很高的浓度（也将在 10^{17}cm^{-3} 数量级上）。也就是说氮空位产生的浅施主有很高的浓度，从而使束缚激子有较高的浓度。从实验结果可知，低温时，束缚激子起主导作用。样品经热处理后，氮空位的浓度将会大幅度降低（趋向平衡状态），所以带边峰的强度会大幅度降低。随着温度的升高，激子挣脱浅施主束缚的可能性将会增大，这样束缚激子的浓度将会大量减小，从而使自由激子的作用越来越明显。自由激子浓度只和激发强度与温度有关，而和浅施主浓度无关，所以前面所述的带边峰强度的差别就会随温度的升高而减小。由于热电离的缘故，束缚激子和自由激子的浓度都是随温度升高而减小，所以各样品的带边峰强度随温度升高而减小。且由于束缚激子和自由激子的能级位置都很浅（离导带底很近），其中的电子很容易被热电离成自由电子，所以带边峰强度随温度升高的衰减速度很高。

已有多篇文献认为带边峰是由激子产生^[3-6]，但也有文献简单地认为它是由带-带跃迁产生^[7,8]。鉴于以上实验事实，本文支持前者。

3.2 黄光发光带

黄光发光带比较复杂，是一个非常宽的发光带，包含有多个发光峰，从实验得到的谱线形状可看出，至少包含5个峰，这说明黄光发光带是由多个跃迁过程产生。从各篇文献中报道的黄光发光带可看出，黄光发光带出现的范围大体是一致的（1.8—2.5eV），但是黄光发光带的谱线形状却是各式各样。由此可看出，黄光发光带和生长工艺与生长条件有密切关系。生长工艺的不同或生长工艺不成熟造成的每次生长条件的不同，使不同的样品，对应黄光发光带的各跃迁过程对黄光发光带的贡献不同，从而使不同文献报道的黄光发光带谱线形状相差甚远。

对于黄光发光带的解释，各文献也有不同的看法。归纳起来，文献中提出了两种黄色光致发光的机制：第一种机制是从导带或浅施主能级向一个深受主能级的跃迁^[4,7-9]；第二种是深施主能级向浅受主能级的跃迁^[3,6]。也就是说肯定和深中心有关。许多

内在缺陷或杂质被认为是引起黄色荧光的深中心，如镓空位^[5,10]、氮空位^[3]、镓间隙^[6]、氮反位^[9]、碳杂质^[7]和表面态^[8]。还有人认为可能是镓空位与碳或氧形成的复合深受主中引起了黄色荧光^[4,7]。由图1—3和表2，可观察到以下几个实验规律：

(1) 样品热处理后的黄光发光带强度比热处理前有较大的降低。这说明黄光发光带也和氮化镓基体中的内部缺陷有关。在不平衡生长条件下生长出来的样品，内部缺陷的浓度肯定会偏高，经热处理后，因为要向平衡状态靠近，内部缺陷的浓度会降低。所以肯定有一内部缺陷与黄色荧光有关，它在热处理后浓度的减小引起了黄光发光带强度的降低。

(2) 样品热处理前后的黄光发光带强度都是随温度的升高而降低，其衰减速度比带边峰得要慢得多。由于热电离的缘故，未电离的与黄色荧光有关的缺陷或杂质的浓度随温度升高而减小，所以黄光发光带强度随温度升高而降低。黄光发光带强度的衰减速度比带边峰要慢得多，说明对黄色荧光起决定作用的能级是深能级。因为能级比较深，不易被热电离，所以由深能级决定的黄光发光带强度随温度升高的衰减速度就很慢了。

在黄色光致发光的两种机制中，都涉及到自由电子或施主与受主之间的跃迁。在n型氮化镓中，自由电子或施主的浓度要比受主的浓度高出2—3个数量级，所以不管是哪种机制对黄色光致发光起决定作用的都应是受主。这样看来，实验结果支持第一种黄色光致发光机制，即自由电子或浅施主向深受主的跃迁。另外，不排除有深施主向深受主跃迁的可能性，因为黄光发光带的低能侧1.9eV附近还有一个峰，文献[3]中指出氮空位可产生一双重深能级（氮空位是三重施主能级）位置在 $E_{\text{c}} - 0.3\text{eV}$ 或 $E_{\text{c}} - 0.6\text{eV}$ 附近。而氮化镓中的深受主能级在 $E_{\text{c}} - 2.2\text{eV}$ ^[11]或 $E_{\text{c}} - 2.5\text{eV}$ ^[4]左右。它们二者的跃迁正好产生1.9eV左右的那个发光峰。

引起黄光发光带强度在热处理前后有明显变化的那个内部缺陷，前面已经说明它应该是一深受主，本文认为最有可能的是镓空位，已有多篇文献报道镓空位与黄色光致发光有关^[4,5,7,10]。镓空位能产生深受主能级并在氮化镓中有一定的浓度。

综上所述，可得出结论：黄色光致发光的机制应该是自由电子或施主能级向深受主能级的跃迁。其中肯定有一内部缺陷产生的深受主能级与黄色光致发光有关，这个内部缺陷很有可能是镓空位。黄色光

致发光和多个跃迁过程有关, 这些跃迁过程的复合作用及交互影响造成了黄色荧光的无穷变化。

4 结论

通过分析热处理对非故意掺杂 n 型氮化镓外延层光致发光谱的影响及各发光带强度随温度的变化, 得出结论: 光谱中的带边峰是由自由激子和束缚在一浅施主能级(由氮空位产生)的束缚激子的谱线重合而成。黄色荧光的机制应为自由电子或施主能级向深受主能级的跃迁, 并且黄色光致发光肯定和氮化镓中的一内部缺陷(很有可能是镓空位)产生的深受主能级有关。

致谢 中国科学院半导体研究所陆大成、韩培德、刘祥林、王承新等提供了氮化镓样品, 樊志军帮助进行了光致发光实验, 吴让元帮助进行了热处理实验, 在此一并表示感谢!

参考文献

[1] LIANG Chunguang and ZHANG Ji, Chinese Journal of Semi-

conductors, 1999, **20**(2): 89[梁春广, 张冀, 半导体学报, 1999, **20**(2): 89].

- [2] P. Boguslawski, E. L. Briggs and J. Bernholc, Phys. Rev. B, 1995, **51**(23): 17255.
- [3] E. R. Glaser, T. A. Kennedy, K. Doverspike *et al.*, Phys. Rev. B, 1995, **51**(19): 13326.
- [4] E. Calleja, F. J. Sánchez, D. Basak *et al.*, Phys. Rev. B, 1997, **55**(7): 4689.
- [5] Gyu-Chul Yi and Bruce W. Wessels, Appl. Phys. Lett., 1996, **69**(20): 3028.
- [6] D. M. Hofmann, D. Kovalev, G. Steude *et al.*, Phys. Rev. B, 1995, **52**(23): 16702.
- [7] Toshio Ogino and Masaharu Aoki, Jpn. J. Appl. Phys., 1980, **19**(12): 2395.
- [8] I. Shalish, L. Kronik, G. Segal *et al.*, Phys. Rev. B, 1999, **59**(15): 9748.
- [9] H. M. Chen, Y. F. Chen, M. C. Lee and M. S. Feng, Phys. Rev. B, 1997, **56**(11): 6942.
- [10] X. Zhang, P. Kung, A. Saxler *et al.*, Acta Phys. Pol. A, 1995, **88**: 601.
- [11] P. Hacke, H. Okushi, T. Kuroda *et al.*, Journal of Crystal Growth, 1998, **189/190**: 541.

Photoluminescence of Undoped n-Type GaN Epilayer

PENG Chang-tao^{1,2}, CHEN Nuo-fu¹, LIN Lan-ying¹ and KE Jun²

(1 Laboratory of Semiconductor Materials Science, Institute of Semiconductors,
The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

(2 Institute of Material Science and Technology, Beijing University of Science and Technology, Beijing 100083, China)

Abstract: The influence of annealing on the photoluminescence of the undoped n-type GaN epilayer as well as the relations between the temperature and the intensity of every emission band in the photoluminescence spectra have been investigated. After annealing, the intensity of both the edge peak and the yellow peak decreases obviously compared with that before annealing; the attenuation degree of the edge peaks intensity after annealing reduces with the temperature increasing at a higher decay rate than that of the yellow peak. According to these results, it is concluded that the edge peak in the spectra is a overlap of the free exciton and the shallow-donor-bound exciton spectra. The shallow donor level is likely generated due to the V_N . The mechanism of the yellow luminescence is the transition of the conduction band or donor levels to the deep acceptor levels, while the yellow luminescence surely correlates with the deep acceptor states that are generated due to an intrinsic defect, possibly V_{Ga} , in the GaN.

Key words: GaN; photoluminescence; annealing

PACC: 8160C; 7855; 8140G

Article ID: 0253-4177(2001)04-0431-04

PENG Chang-tao male, was born in 1978. He is engaged in the research on intrinsic defect in GaN material.

CHEN Nuo-fu male, researcher. He is engaged in the research on semiconductor magnetic material and space materials.

Received 8 June 2000, revised manuscript received 23 October 2000

©2001 The Chinese Institute of Electronics