

研究快讯

非掺杂 GaN 的黄光发射模型确定*

赖天树 林位株 莫 党

(中山大学超快速激光光谱学国家重点实验室 物理系, 广州 510275)

(2001 年 12 月 30 日收到 2002 年 1 月 28 日收到修改稿)

提出了一种新的光谱——吸收归一化光致发光激发谱,并用这种光谱研究了非掺杂 GaN 的黄光发射.实验上首次直接测量出了黄光发射的初始态的共振吸收峰位,从而解决了长期争论的有关黄光发射的发光模型问题.

关键词: GaN 薄膜, 黄光发射, 吸收归一化光致发光激发谱

PACC: 7855, 7865K, 7850

1. 引 言

GaN 半导体由于具有宽带隙、高热传导率和强的原子键,使得它成为制造高温、高功率紫、蓝、绿发光器件的理想材料,并已报道了基于 GaN 的蓝光发射 LED 和 LD 器件^[1,2].尽管在 GaN 的生长工艺和器件制造方面已取得了巨大的进展,但是对 GaN 的发光性质仍未完全理解,如非掺杂 GaN 薄膜中普遍存在的约 2.2eV 黄色发光(YL)的发光模型和发射能级的起源仍然不完全清楚,这又阻碍了生长工艺和高效率发光器件的发展,因为 YL 会与带间发射竞争^[3],降低了带间发射的效率.

对非掺杂 GaN 薄膜的 YL 的研究已有许多报道^[3-8].普遍认同 YL 的发射性质为施主-受主对(DAP)复合,但对施主、受主能级在带隙中的位置仍有争论.Ogino 等人^[4]使用光致发光谱(PLS)和光致发光激发谱(PLES)研究了低温下非掺杂 GaN 薄膜的 YL,认为 YL 为浅施主-深受主(SD-DA)复合.Glaser 等人^[5]使用 PLS 和光学探测磁共振(ODMR)研究了非掺杂 GaN 薄膜的 YL,认为 YL 起源于深施主-浅受主(DD-SA)复合.Hofmann 等人^[6]也使用 PLS 和 ODMR 研究了非掺杂 GaN 薄膜的 YL,但却认为 YL 起源于浅施主-深施主(或深受主)(SD-DD(DA))复

合.Neugebauer 等人^[7]的基于第一性原理的理论计算和 Reynolds 等人^[8]的实验结果支持 YL 的 SD-DA 模型.出现上述争论的根本原因是不能实验上直接测量 YL 的初始态的能级位置,而只能在某些假设或经验公式下,根据光谱实验数据推断发光初始能级的位置,因而,Glaser 等人^[5]和 Hofmann 等人^[6]即使用相同的 ODMR 光谱方法,但基于不同的 g 值判据得出了不同的 YL 复合模型.要解决 YL 的发射模型之争,必须能够实验上直接测量 YL 的初始能级位置.为此,本文提出一种新的吸收归一化光致发光激发谱(ANPLES),并从实验上直接测量出 YL 的初始态的能级位置.

2. 吸收归一化光致发光激发谱原理

传统的光致发光激发谱被广泛用于研究不同光子能量激发对被探测发光的激发效率.激发光谱定义为样品在单位强度的波长为 λ 的单色光激发下,在某一发射波长 λ_0 处探测到的相对发光强度.设入射到样品上的准单色激发光的光强为 $I(\lambda)$,在波长为 λ_0 ($> \lambda$) 处探测到的相对发光强度为 $EM(\lambda, \lambda_0)$,则光激发谱 $PLES(\lambda, \lambda_0)$ 可表示为

$$PLES(\lambda, \lambda_0) = EM(\lambda, \lambda_0) / I(\lambda). \quad (1)$$

显然,在 λ_0 处探测到的发光强度 $EM(\lambda, \lambda_0)$ 依赖于

* 国家自然科学基金(批准号 69888005, 60178020)和广东省自然科学基金(批准号 970148, 011204)资助的课题.

六个因素:一是准单色激发光强度 $I(\lambda)$,二是样品的被激发能级的吸收率 $A(\lambda)$,三是被激发能级吸收的能量向发射 λ_0 的初始态的能量转移效率 $\eta(\lambda, \lambda_0)$,四是发射 λ_0 的初始态和末态之间的辐射复合概率 $\chi(\lambda_0)$,五是发光收集系统的收集效率 $C(\lambda_0)$,六是色散光谱仪的色散效率 $D(\lambda_0)$.所以,在 λ_0 处实验测量到的发光强度应正比于上述六个因素的乘积,即

$$EM(\lambda, \lambda_0) \propto I(\lambda)A(\lambda)\eta(\lambda, \lambda_0)\chi(\lambda_0)C(\lambda_0)D(\lambda_0), \quad (2)$$

将(2)式代入(1)式得光致发光激发谱为

$$PLES(\lambda, \lambda_0) \propto A(\lambda)\eta(\lambda, \lambda_0)\chi(\lambda_0)C(\lambda_0)D(\lambda_0). \quad (3)$$

由于 $\chi(\lambda_0)$, $C(\lambda_0)$ 和 $D(\lambda_0)$ 与激发波长 λ 无关,所以它的大小只影响整个激发谱的幅度,而不影响激发谱的形状.所以(3)式可进一步简化为

$$PLES(\lambda, \lambda_0) \propto A(\lambda)\eta(\lambda, \lambda_0). \quad (4)$$

(4)式表明传统的激发光谱反映的是被激发能级的吸收率 $A(\lambda)$ 与被激发能级吸收的能量向发射波长 λ_0 的初始态的能量转移效率 $\eta(\lambda, \lambda_0)$ 的乘积,而不是仅反映被激发能级向发射波长 λ_0 的初始态的能量转移效率 $\eta(\lambda, \lambda_0)$.这使得激发谱的分布形式复杂化,解谱变得困难.更为重要的是弱吸收能级的共振激发峰不能在激发谱中显示出来,例如 $A(\lambda_1) = 0.1$, $\eta(\lambda_1, \lambda_0) = 0.9$ 和 $A(\lambda_2) = 0.9$, $\eta(\lambda_2, \lambda_0) = 0.3$.尽管对应 λ_1 波长的共振吸收能级对 λ_0 发光的初始能级的能量转移效率 $\eta(\lambda_1, \lambda_0)$ 大于对应 λ_2 波长的共振吸收能级对 λ_0 发光的初始能级的能量转移效率 $\eta(\lambda_2, \lambda_0)$,即 $\eta(\lambda_1, \lambda_0) > \eta(\lambda_2, \lambda_0)$,但 $A(\lambda_1)\eta(\lambda_1, \lambda_0) \ll A(\lambda_2)\eta(\lambda_2, \lambda_0)$,所以,在传统的光激发光谱中,在 λ_2 处出现激发峰,而在 λ_1 处不出现激发峰,即弱吸收抑制了激发峰.半导体中的杂质或缺陷能级正是弱吸收能级,所以,用传统的光致发光激发光谱很难直接实验观察到杂质或缺陷能级的共振激发峰.这也正是传统的光谱技术很难直接实验测量半导体中的杂质或缺陷能级的原因.

为了消除被激发态的吸收率 $A(\lambda)$ 对激发谱的影响,我们定义吸收归一化光致发光激发谱 ANPLES $(\lambda, \lambda_0) = PLES(\lambda, \lambda_0)/A(\lambda)$.(4)式代入此定义式中,吸收归一化光致发光激发谱表示为

$$ANPLES(\lambda, \lambda_0) \propto \eta(\lambda, \lambda_0). \quad (5)$$

显然,ANPLES 光谱消除了样品的吸收谱 $A(\lambda)$ 对激

发光谱的影响,直接反映被激发能级到被探测能级的能量转移效率 $\eta(\lambda, \lambda_0)$,因此,对于样品的能量弛豫过程研究是非常有用和直观的.此外, $\eta(\lambda, \lambda_0)$ 的最大值显然出现在被探测发射 λ_0 的初始能级被共振激发时.因此,在 ANPLES 光谱中,最强的激发峰位对应于被探测发光的初始态能级.所以,可以使用 ANPLES 光谱直接实验测量任何发光的初始态的能级位置.

3. 非掺杂 GaN 的蓝光发射的实验研究

厚度约 $1.5\mu\text{m}$ 的非掺杂 GaN 薄膜采用低气压 MOCVD 法生长在宝石衬底上,室温电子浓度约为 $1.0 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$.使用 Acton 150 光栅光谱仪在室温下测得 GaN 薄膜样品的反射和透射光谱分别如图 1 中 R 和 T 标注的曲线,并用 $A(\lambda) = 1 - R(\lambda) - T(\lambda)$ 计算得样品的吸收谱如图 1 中 A 标注曲线.图 1 中透射和反射谱中的强振荡是薄膜的多光束干涉效应引起的.使用 Hitachi F-4500 光栅色散荧光光谱仪在室温下实验测得蓝光发射光谱和在 2.25eV (550nm)探测的激发光谱分别如图 2 中插图和曲线 a 所示.显然,激发谱 a 中除了强的导带激发和锐的带边缘吸收变化外,没有给出任何其他信息.因此,不能判断 YL 的性质.

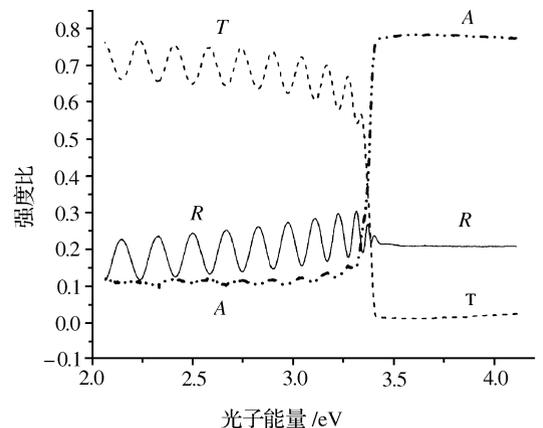


图 1 GaN 薄膜的透射光谱(T)、反射光谱(R)和吸收光谱(A)

用图 2 中的 a 激发谱除以图 1 中的吸收谱 A 得 ANPLES 光谱.如图 2 中曲线 b 所示,在 3.377eV 处出现一个强的激发峰.此激发峰位即为 YL 带的初始态的共振吸收能级,即施主能级.因此,我们使用 ANPLES 光谱首次实验上直接测量出了引起 YL 的施主能级的能量为 3.377eV .

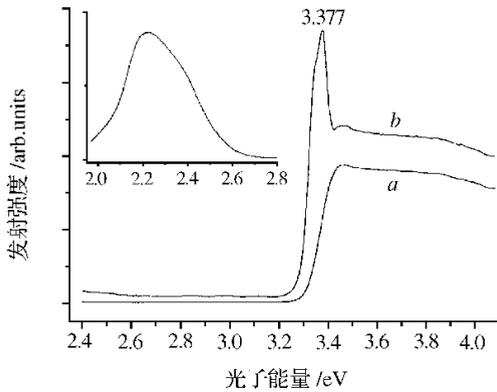


图2 在 2.25eV 探测的 GaN 薄膜的激发光谱(a 为传统的激发光谱; b 为吸收归一化激发光谱; 插图为黄色发光带的发射光谱, 3.377 为激发峰位)

根据 GaN 带隙对温度的依赖关系^[9]

$$E_g(T) = 3.480 - 0.162 \left[\exp(366/T) - 1 \right], \quad (6)$$

计算得 $T = 300\text{K}$ 时 GaN 薄膜的带隙宽度为 $E_g(300\text{K}) = 3.412\text{eV}$. 因此, 引起黄光发射的施主杂质的束缚能 $E_D = 3.412 - 3.377 = 35\text{meV}$. 这比 Ogino 等人^[6]的估算值 25meV 大. Ogino 等人在 4.2K 低温下测得施主约束激子的束缚能为 5meV, 并假定约束激子的施主即为引起黄光发射的施主, 并用海利斯法则 (Haynes' rule) 估算出施主的束缚能为 25meV. 我们认

为本文的测量结果 35meV 更可信. 束缚能仅为 35meV 的杂质或缺陷显然为浅施主型. 因此, 我们的直接实验测量结果确定非掺杂 GaN 的黄光发射模型为 SD-DA(DD)复合.

4. 结 论

本文提出了一种新的吸收归一化光致发光激发谱, 并描述了其工作原理. 这种光谱消除了吸收谱的影响, 直接反映被激发能级到被探测发光的初始能级的能量转移效率, 是研究能量弛豫过程的有力工具. ANPLES 光谱中的最强峰位能量对应于被探测发光的初始态能级. 应用 ANPLES 光谱首次实验测量出了非掺杂 GaN 的 YL 的初始态的共振吸收能级为 3.377eV, 位于导带底下 35meV 处, 为浅施主型. 因此, 确定了 YL 为浅施主-深受主(或深施主)复合发射. 本文的实验结果表明 ANPLES 是一种非常用的光谱. 这种光谱的应用潜力不仅限于半导体发光研究, 对任何无散射或弱散射型物质的发光过程和被探测发光的初始态能级的直接测量都是适用的.

感谢美国 Kansas State University 物理系的 H. X. Jiang 教授提供了 GaN 薄膜样品.

[1] Nakamura S, Senoh M, Iwasa N *et al* 1995 *Jpn. J. Appl. Phys.* **34** (10B) L1332
 [2] Nakamura S, Senoh M, Nagaham S *et al* 1997 *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**(12A) L1568
 [3] Xu H Z, Bell A, Wang Z G *et al* 2001 *J. Crystal Growth*, **222** 96
 [4] Ogino T and Aoki M 1980 *Jpn. J. Appl. Phys.* **19**(12)2395
 [5] Glaser E R, Kennedy T A, Doverspike K *et al* 1995 *Phys. Rev. B* **51** 13326

[6] Hofmann D M, Kovalev D, Steude G *et al* 1995 *Phys. Rev. B* **52** (23) 16702
 [7] Neugebauer J, Van De Walle C G 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 503
 [8] Reynolds D C, Look D C, Jogai B *et al* 1998 *Solid State Commun.* **106**(10) 701
 [9] Chichibu S F, Torii K, Deguchi T *et al* 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 1576

Determination of yellow photoluminescence model in undoped GaN^{*}

Lai Tian-Shu Lin Wei-Zhu Mo Dang

(*State-Key Laboratory of Ultrafast Laser Spectroscopy , Department of Physics , Zhongshan University , Guangzhou 510275 , China*)

(Received 30 December 2001 ; revised manuscript received 28 January 2002)

Abstract

A new spectroscopy—absorption-normalized photoluminescence excitation spectroscopy is proposed and used to study yellow emission of undoped GaN. The resonant absorptive peak position of the initial state responsible for the yellow luminescence has been measured directly in experiment for the first time to our knowledge. Therefore , the emitting model of the yellow luminescence , which was controversial for long time , has been determined.

Keywords : GaN film , yellow luminescence , absorption-normalized photoluminescence excitation spectroscopy

PACC : 7855 , 7865K , 7850

^{*} Projects supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 69888005 and 60178020) and the Natural Science Foundation of Guangdong Province , China (Grant Nos. 970148 and 011204).