

掺铒 GaN 薄膜的背散射/沟道分析和光致发光研究^{*}

宋淑芳¹⁾²⁾ 周生强³⁾ 陈维德¹⁾²⁾ 朱建军¹⁾ 陈长勇¹⁾²⁾ 许振嘉¹⁾²⁾

¹⁾中国科学院半导体研究所,北京 100083)

²⁾中国科学院凝聚态物理中心和表面物理国家实验室,北京 100080)

³⁾北京大学技术物理系,北京 100080)

(2002 年 11 月 28 日收到,2003 年 2 月 19 日收到修改稿)

采用背散射(RBS)沟道(channeling)分析和傅里叶变换红外光谱(FT-IR)研究了掺铒 GaN 薄膜的晶体结构和光致发光(PL)特性.背散射/沟道分析结果表明:随退火温度的升高,薄膜中辐照损伤减少;但当退火温度达到 1000℃,薄膜中的缺陷又明显增加. Er 浓度随注入深度呈现高斯分布.通过沿 GaN 的 <0001> 轴方向的沟道分析,对于 900℃,30min 退火的 GaN:Er 样品,Er 在晶格中的替位率约 76%.光谱研究表明:随退火温度的升高,室温下样品的红外 PL 峰强度增加;但是当退火温度达到 1000℃,样品的 PL 峰强度明显下降;测量温度从 15K 变化到 300K 时,样品(900℃,30min 退火的 GaN:Er)的 1540nm 处 PL 温度猝灭为 30%.

关键词:GaN, Er, 离子束分析, 光致发光

PACC:7280E, 7630K, 4180G, 7855E

1. 引 言

掺稀土半导体材料在光电子领域有广阔的应用前景,因而受到热切的关注^[1-5]. Er³⁺ 在 1540nm 处的发光,对应于光纤通讯中光损失最小的波段,所以大部分研究集中在掺铒半导体材料的研究. Er³⁺ 在 1540nm 处的发光是 Er³⁺ 的 4f 壳层内跃迁的结果,由于受到 5s²5p⁶ 外壳层电子的屏蔽,发光峰的能量位置基本不受基体材料的影响,也不依赖于激发的强度和所处的环境温度^[6]. 上世纪 80 年代,人们为了实现 Si 基材料的光电子集成,重点研究掺 Er 的 Si 基发光材料^[7]. 但是 Er 在 Si 中的固溶度很低(约 10¹⁸ cm⁻³),且在晶体中占据间隙位置,必须有 O 的参与形成 Er-O 发光中心,才能有较强的发光;另一方面, Si:Er 具有温度猝灭大等缺点,很难得到实际应用. 迄今的研究表明,提高 Er³⁺ 在室温下的发光有两个途径:其一是基体材料应具有较宽的带隙,这样可以抑制 Er³⁺ 发光的严重温度猝灭;其二是提高 Er³⁺ 发光中心的数量. GaN 是一种理想的基体材料,室温下其禁带宽度为 3.4eV,远大于 Si 的禁带宽度 1.12eV,所以可以降低温度猝灭^[8]. 在 GaN 中 Er³⁺

的掺杂浓度可以达到 10²⁰ cm⁻³,从而可增加了 Er³⁺ 发光中心^[9]. 因此, GaN 成为 Er³⁺ 发光的理想基体材料之一.

本文研究了注 Er 的 GaN 薄膜的背散射(RBS)沟道分析和光致发光谱,发现样品经过退火(700℃—900℃)处理可以减少晶格缺陷,但不能使晶格缺陷完全消除. 实验证明对于 900℃,30min 退火的 GaN:Er 样品,Er 在 GaN 晶格中的替位率约 76%,随退火温度的升高,室温下样品的红外 PL 峰强度增加;但当退火温度达到 1000℃,样品的 PL 峰明显下降;测量温度从 15K 变化到 300K 时,样品(900℃,30min 退火的 GaN:Er)的 1540nm 处 PL 温度猝灭是 30%.

2. 实 验

利用金属有机物化学气相沉积(MOCVD)方法,在 Al₂O₃(0001)衬底上外延生长 GaN 薄膜,薄膜厚度为 1.5μm. 然后用离子注入方法在薄膜中掺入 Er,室温下注入能量为 400keV,注入剂量为 3 × 10¹⁵ cm⁻². 注入完成后将样品分割成几块,在电阻退火炉、N₂ 气氛中退火,退火的温度范围是 700℃—1000℃,退

^{*} 国家自然科学基金(批准号 60176025)资助的课题.

火时间是 30min^[10]. 用 IFS/20HR 傅里叶变换红外光谱仪测量薄膜室温(300K)和变温(15K—300K)在 1.54 μm 处的光致发光谱,分辨率是 16cm⁻¹. 激发光源是 514.5nm 的 Ar⁺ 激光器,激发功率是 100W. 样品的发光采用 InGaAs 探测器探测,信号经锁相放大器放大,由计算机进行数据采集和处理. 用 2MeV 的 He⁺ 离子进行背散射/沟道分析,背散射的探测方向在 165°,使用三维定角器进行角度扫描.

3. 结果和讨论

3.1. 背散射/沟道技术的分析

在背散射分析中,沟道效应测量主要应用在晶格损伤程度及其深度分布以及杂质原子在晶格中的位替位率.

3.1.1. 退火对晶格损伤的影响

退火处理对铒形成发光中心是必要的. 通过退火可以消除离子注入引入的晶格损伤,减少非辐射复合中心,有利于 Er³⁺ 的发光. 在铒的注入过程中离子轰击对掺杂层晶格造成严重损伤,甚至可以使晶体变为非晶体. 晶格损伤不仅引入大量的缺陷,而且使载流子迁移率等参数减少,严重影响铒离子的发光. 因此,在注入铒离子后,必须经过适当的温度 and 时间的退火处理,使晶格损伤得到消除,形成发光中心.

沟道粒子不能与晶格列上的原子作用而产生近距事件,但能与辐照损伤产生的偏离格位的位移原子作用,因此测量未注入和注入晶体的定向谱并与随机谱比较,可确定在离子注入晶体中辐照损伤产生的无序量.

图 1 是未注入 Er 和注入 Er 后样品经不同退火温度处理后的随机谱和沿 GaN 的 <0001> 晶向的定向图谱. 从图 1 中可知,纯 GaN 薄膜的定向谱只有一个 Ga 峰(A 峰),这是 Ga 的表面峰,而且峰的产额很小,说明样品结晶尚好. 注入 Er 的样品经 700°C 和 900°C 退火的定向图谱的形状基本相同,出现了双峰结构即 A 峰和 B 峰,其中 A 峰是 GaN 的 Ga 表面峰,B 峰是由于 GaN 的晶格损伤层中位移原子 Ga 所引起. 在 700°C—900°C 的温度范围内退火,随退火温度增加 B 峰的产额减少,而且峰的宽度变窄,说明由于注入 Er 引入的晶格损伤逐渐减少,晶格损伤层的厚度也逐渐减小. 适当的退火可以使损伤得到恢复,但是退火温度不能太高,当退火温度达到

1000°C 时,B 峰产额明显增加,这时 GaN 材料已接近非晶态. 出现这一现象可能是由于随温度增加晶格热运动加剧,不仅使 N 逸出,而且使部分 Ga 原子脱离晶格位置,进入间隙位置,从而引起 B 峰产额的增加. 利用随机谱和定向谱,选取晶格损伤区间进行积分,然后用定向谱的积分面积减去退沟道部分的面积(此面积计算用近似方法)再除以随机谱的积分面积可以估算出晶体中辐照损伤的无序率^[11]. 在不同退火温度下,样品的无序率分别为,700°C 时的 34%,900°C 时的 26%,1000°C 时的 51%.

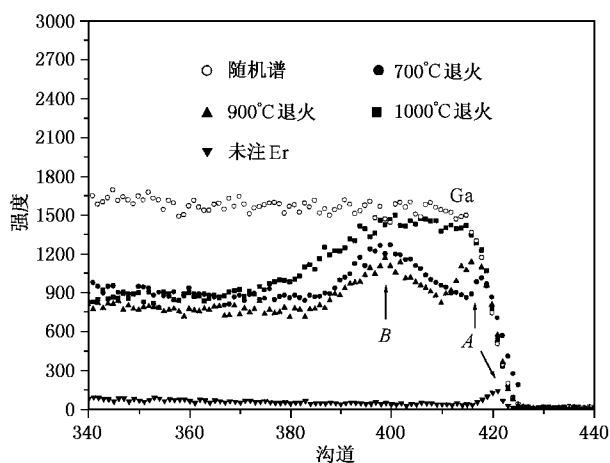


图 1 不同退火温度处理后的随机和沿 GaN <0001> 晶向的 RBS 图谱

3.1.2. Er 的注入深度及浓度分布

利用 TRIM96 程序^[12]计算注入离子的注入深度. 计算得注入投影射程 R_p 是 64nm. 然后利用 RUMP 程序^[13]对随机的 RBS 图谱进行拟合,模拟结果如图 2 所示. 从图中可知,实验结果与模拟曲线基本吻合. 图 3 是利用 RUMP 的模拟数据得到的 Er 的浓度随深度变化的曲线,Er 的浓度随深度呈现高斯分布,注入投影射程为 64nm 时,Er 最大浓度是 $8 \times 10^{20} \text{at}/\text{cm}^3$.

3.1.3 Er 在晶格中得位置

为了定位杂质原子,必须进行两种测量:1) 比较入射粒子沿不同晶向入射的定向谱与随机谱;2) 通过某一晶轴或晶面作角扫描,测量其角分布.

图 4 是经 900°C 退火后样品沿 <0001> 轴的角扫描谱. Ga 的最低产额值为 0.48,轴向半角 $\psi_{1/2}$ 为 0.8°,Ga 的最低产额值说明 GaN 的单晶质量较差,原因是在注入 Er 的过程中引入大量的晶格损伤,即

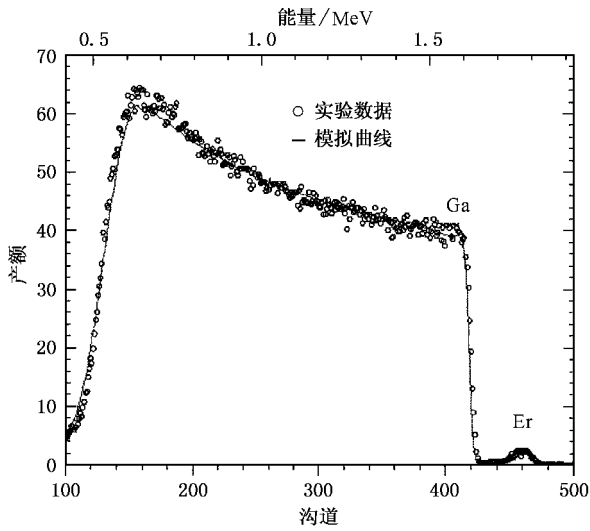


图2 RUMP 模拟曲线和测量随机 RBS 图谱

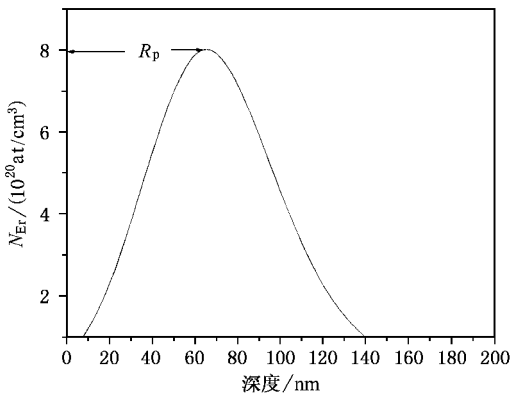


图3 Er 的浓度随深度变化的曲线

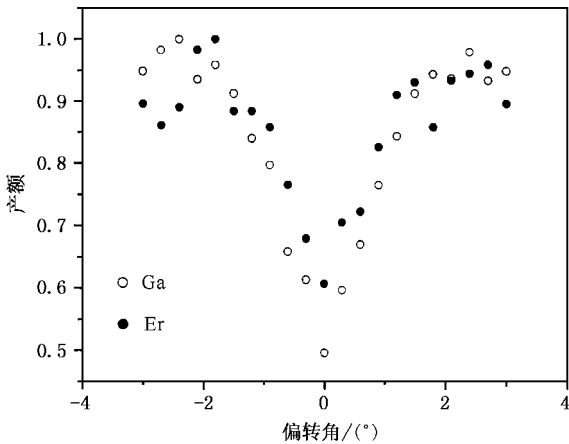


图4 900℃退火后样品沿 <0001> 晶向的角扫描谱

明 Er 原子基本处于晶格的位置. 根据 Er 信号最低产额值 $\chi_{\text{杂质min}} = 0.60$, Er 在 <0001> 轴向的替位率 f 可由下式^[11]得出杂质替位率

$$f = (1 - \chi_{\text{杂质min}})(1 - \chi_{\text{沟道}}) = 76\%$$

其中 $(1 - \chi_{\text{沟道}})$ 为沟道束成分. 我们测定了经 900℃ 退火后样品沿 <0001>, <10 $\bar{1}1$ > 轴的定向谱与随机谱, 如图 5 所示. 沿 <0001>, <10 $\bar{1}1$ > 晶向的产额分别为随机产额的 28%, 38% 左右, 表明至少有 72%, 62% 的 Er 原子位于某一特定的 <0001>, <10 $\bar{1}1$ > 原子列的禁区内, 这一结果与利用公式计算的结果 Er 在 <0001> 轴向的替位率 f 为 76% 基本吻合, 同时也说明有些 Er 原子不是替位的, 可能无规则分布于晶格中, 如位错、沉积等处, 沿 <0001> 晶向的 Er 替位率小于 76%.

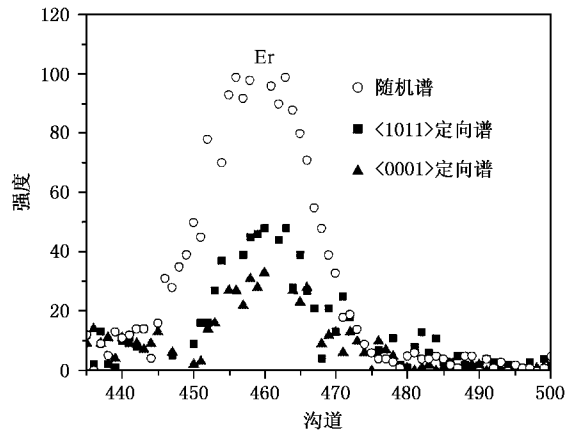


图5 900℃退火后样品的随机和沿 <0001>, <10 $\bar{1}1$ > 晶向的 RBS 图谱

3.2. 光致发光谱(PL)的研究

图 6 为室温下样品经不同温度退火后的光致发光谱. 在图 6 中, 曲线 a, b, c, d 分别表示退火温度为 700℃, 900℃ 和 1000℃ 以及未退火样品的 PL 谱, 激发源功率是 100W. 从图 6 中可知, 700℃ 退火, 已可观察到较强的红外 PL 峰, 说明部分缺陷已被消除. 900℃ 退火, 样品在 1539nm 处的 PL 峰强度最强, 表明损伤缺陷进一步被消除, 非辐射复合中心的数量的减少导致 Er^{3+} 发光的增强. 1000℃ 退火和未退火样品的 PL 谱大体相同, 这是由于此时 GaN 已接近非晶态, 晶体内部缺陷增加, 这些缺陷形成非辐射复合中心不利于 Er 离子的发光, 因此引起 1539nm 处的 PL 峰强度下降. 700℃—900℃ 退火的 PL 图谱, 在 1539nm 处的形状基本相同. 1555nm, 1514nm 处出

使在 900℃ 高温退火后, 仍不能使损伤完全消除. Er 信号角分布的半宽度是 0.75°, 略小于 Ga 的信号, 说

现的两个小峰,是由于晶体场下, Er^{3+} 的 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级中的最低能态到 $^4\text{I}_{15/2}$ 能级中分裂能级之间的跃迁^[14].而且随退火温度的增加,峰的位置不发生移动,说明Er离子的激发机理和发光中心在该退火范围内相同.

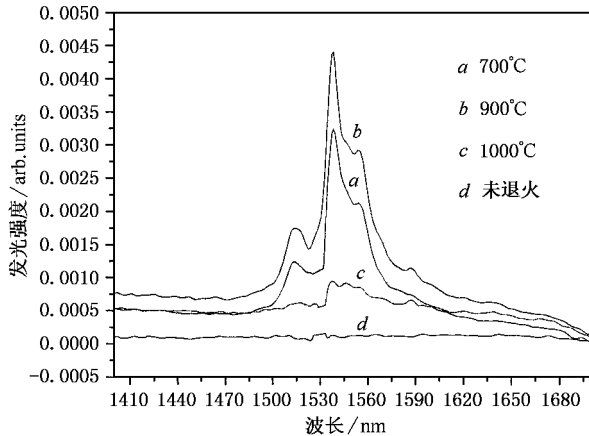


图6 不同退火温度下 GaN:Er/Al₂O₃ 样品的 PL 谱

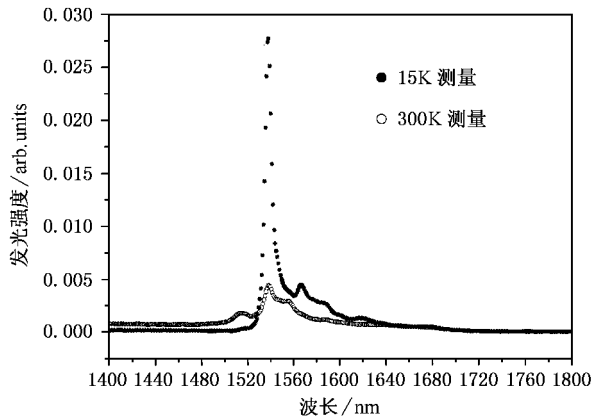


图7 GaN:Er/Al₂O₃ 的 PL 谱图随测量温度的变化

3.3. 温度猝灭

图7是样品(900°C退火)测量温度范围在15K—300K的红外PL谱图,激发功率100mW.从图可知,测量温度增加,1539nm的峰值下降,而且峰变宽.但当测量温度从15K变化到300K时,积分PL强度仅减少30%,远小于掺铒Si的温度猝灭效应.在室温下,由于存在严重的温度猝灭效应往往探测不到掺Er单晶Si的红外PL峰,所以采用GaN作为掺Er的基体材料,使温度猝灭问题得到很大的改善.

4. 结 论

1. 随退火温度的升高,掺Er的GaN薄膜中的辐照损伤得到改善;但当退火温度达到1000°C,薄膜中的完整性被破坏,缺陷又明显增加.

2. 对于GaN:Er样品(Er注入能量为400keV,注入剂量为 $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$),利用Trim96和RUMP程序计算得注入深度 R_p 是64nm,Er最大浓度是 $8.0 \times 10^{20} \text{ at/cm}^3$.

3. 在六角结构的GaN薄膜中,注Er及900°C退火后,Er离子占据替位位置,替位率约76%.

4. 随退火温度的升高,室温下样品的红外PL峰增加;但是当退火温度达到1000°C,样品的PL峰则明显下降,这与非辐射复合中心增加有关.

5. 测量温度从15K变化到300K时,样品(900°C,30min退火的GaN:Er)1540nm处PL强度仅减少30%.

6. 为了提高GaN:Er光致发光的效率与强度,需进一步寻找更好的方法,以便解决由于注Er所引入的辐照损伤.

[1] Torvik J T, Feuerstein R J, Pankove J I et al 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 2098

[2] Steckl A J, Garter M, Birkhahn R et al 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 2450

[3] Chen W D, Liang J J and Hsu C C 1999 *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **562** 107

[4] Liang J J, Wang Y Q, Chen W D et al 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1386 (in Chinese)[梁建军、王永谦、陈维德等 2000 物理学报 **49** 1386]

[5] Liang J J, Chen W D, Wang Y Q et al 2000 *Chin. Phys.* **9** 783

[6] Xu G X < Rare-Earth > P124 Beijing 1995 *Metallurgy Industry Press* (in Chinese)[徐光宪主编,稀土(冶金工业出版社)第124页]

[7] Tang Y S, Heasman K C, Gillin W P et al 1989 *Appl. Phys. Lett.* **55** 432

[8] Wilson R G, Schwartz R N, Abernathy C R et al 1994 *Appl. Phys. Lett.* **65** 992

- [9] Birkhahn R , . Hudgins R , Lee D 1999 *J. Vac. Sci. Technol.* B **17** 1195
- [10] Song S F , Chen W D , Chen C Y *et al.* 2002 *J. Chinese. Rare Earth Society* **20** 535(in Chinese) [宋淑芳、陈维德、陈长勇等 2002 中国稀土学报 **20** 535]
- [11] Chu Wei-Kan , Mayer James W and Niolet Mare-A 1978 *Backscatter-*
ing Spectrometry (Academic Press)
- [12] Ziegler J F , Biersack J P , Littmark U 1985 *The stopping and range of ions in solids* (New York : Pergamon)
- [13] Doolittle Lawrence R 1985 *Nucl. Instr. Meth. Phys.* B **9** 344
- [14] Torvik J T , Feuerstein R J , Qiu C H *et al* 1997 *J. Applied Phys.* **82** 1824

RBS/channeling study and photoluminescence properties of Er-implanted GaN^{*}

Song Shu-Fang^{1,2)} Zhou Sheng-Qiang³⁾ Chen Wei-De^{1,2)} Zhu Jian-Jun¹⁾ Chen Chang-Yong^{1,2)} Xu Zhen-Jia^{1,2)}

¹⁾*Institute of Semiconductors , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100083 , China)*

²⁾*Center for Condensed Matter Physics and State Key Laboratory for Surface Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080 , China)*

³⁾*Department of Technical Physics , Peking University , Beijing 100080 , China)*

(Received 28 November 2002 ; revised manuscript received 19 February 2003)

Abstract

The Raman back scattering/channeling technique was used to analyze the damage recovery at different annealing temperatures and to determine the lattice location of the Er-implanted GaN samples. A better damage recovery was observed with increasing annealing temperature below 1000°C , but a complete recovery of the implantation damage cannot be achieved. For a sample annealed for at 900°C 30 min the Er and Ga angular scans across the <0001> axis was measured , indicating that about 76% of Er ions occupies substitutional sites. Moreover , the photoluminescence (PL) properties of Er-implanted GaN thin films have been also studied. The experimental results indicate that those samples annealed at a higher temperature below 1000°C had a stronger 1539nm PL intensity. The thermal quenching of PL intensity for samples annealed at 900°C measured at temperatures from 15K to 300K is 30% .

Keywords : GaN , erbium , Raman back scattering , photoluminescence

PACC : 7280E , 7630K , 4180G , 7855E

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No.60176025).