

GaN 的宽带黄光发射研究 *

赖天树 范海华 柳振东 林位株

(中山大学光电材料与技术国家重点实验室 物理系 广州 510275)

(2002 年 11 月 4 日收到 2003 年 1 月 8 日收到修改稿)

使用非线性最优化技术,用多个高斯函数叠加最优化拟合非掺杂 GaN 薄膜的宽的黄色发光带。发现宽带黄色发光带可分解为三个高斯型谱的叠加,表明宽的黄色发光带是由三个独立辐射跃迁发射叠加而成。使用一种新的吸收归一化光致发光激发谱直接测量出此三个独立发射的初始态能级,发现三个独立发射具有相同的初始态和不同的末态,并对初、末态能级的起源作出了合理的指派。

关键词:GaN 薄膜,吸收归一化光致发光激发谱,宽带黄光发射

PACC:7855,7865K,7850

1. 引言

GaN 是制作大功率、小体积蓝、绿、紫和紫外 LED 和 LD 的理想材料^[1,2]。然而,由于生长工艺的不完善,目前还难于生长出完美的 GaN 单晶和薄膜,使得非掺杂 GaN 除了带间跃迁辐射外,还存在蓝^[3-5]、黄色^[6-11]发射。这些发射会与带间跃迁辐射竞争^[6],从而降低了基于带间发射的发光器件的发光效率。弄清蓝、黄色发光的机理和起源,对于改善 GaN 生长工艺具有十分重要的意义。对非掺杂 GaN 的强的黄色发光的机理,已有深入的研究报道^[7-9],推断其为浅施主-深受主复合发射,特别是本文的结果直接实验测量出黄光发射的初始态能级,实验上直接确定了黄光发射的浅施主-深受主复合发射模型^[11]。然而,对黄色发光带的结构和宽的谱带的起因尚未见报道。这个问题非常重要,只有弄清了宽的黄色发光带的起因,才能确定施主、受主能级的性质,如施主或受主能级谁是宽的能带?宽的能带是由单态分裂或是多态叠加形成的?只有弄清了这些问题,才有可能进一步弄清施主、受主态的物理起源,如是杂质或缺陷?是什么杂质或缺陷等?这样就能指导 GaN 的生长工艺的改进,避免该类杂质或缺陷的产生,获取高质量的 GaN 单晶和薄膜。

本文使用非线性最优化解谱技术和我们提出的

一种新的吸收归一化光致发光激发光谱^[11]研究宽的黄色发光带的起因,确定施主、受主能级,并对能级的起源给出合理的指派。

2. 光谱实验测量

实验样品为厚度约 1.5 μm 的非掺杂 GaN 薄膜,用 MOCVD 方法生长在宝石衬底上,室温下电子浓度约 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 。

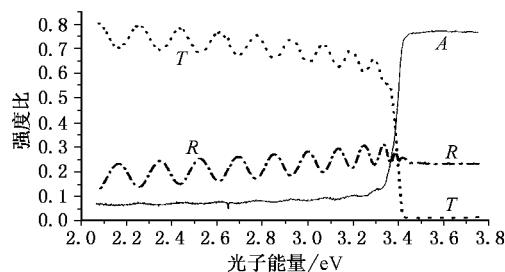


图 1 GaN 薄膜的反射(*R*)透射(*T*)和吸收(*A*)率光谱

使用 Acton 150 光栅光谱仪实验测得该样品的反射率谱 *R* 和透射光谱 *T* 如图 1 中虚线所示,利用公式 $A = 1 - R - T$ 计算出样品的吸收率谱 *A*,如图 1 中实线所示。图 1 中透射谱和反射谱中的振荡是由于薄膜的多光束干涉引起的。

使用 Hitachi F-4500 荧光光谱仪测量得该样品在 330 nm 激发时的黄色发光谱如图 2 所示。

* 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。

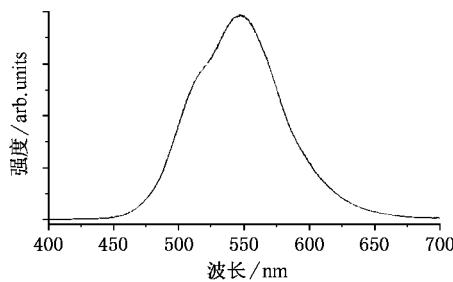


图 2 在 330 nm 激发时,GaN 的黄色发光谱

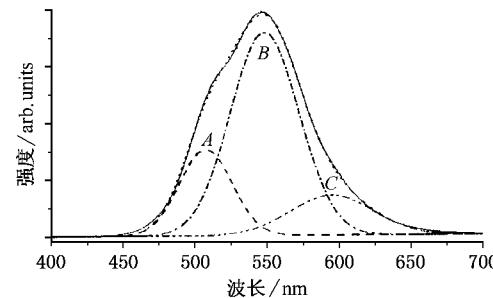


图 3 发射谱的三高斯谱叠加最佳拟合

3. 发射光谱分析与发射模型确定

图 2 所示的发射光谱显然是非对称的,并且具有明显的结构。这些特征表明黄色发光带是由多个独立辐射发射过程叠加形成的。为此,我们使用非线性最优化技术,尝试分解出组成图 2 发射谱的各个单一发射过程的发射谱。单一发射过程的发射谱通常为高斯型或洛伦兹型。我们尝试了用多个高斯函数线性叠加和多个洛伦兹函数线性叠加最优化拟合图 2 所示发射谱,发现用三个高斯函数线性叠加能够获得最佳拟合。最佳拟合结果如图 3 所示,图中 A,B 和 C 分别表示三个最佳拟合的高斯谱,其参数如表 1 所示。A,B 和 C 三个谱的叠加结果用点线显示在图 3 中,它几乎完全与黄色发光谱重合,很难分辨。A 谱用虚线表示,B 谱用点画线表示,C 谱用双点画线表示。此最佳拟合表明宽的黄色发光带是由三个独立辐射发射叠加形成的。三个辐射发射的中心波长分别为 507.36 nm, 548.31 nm 和 593.27 nm。

表 1 最佳拟合的三高斯谱函数的参数

谱号	中心波长/nm	偏差 σ /nm	相对强度
A	507.36	36.28	75.99
B	548.31	47.47	177.06
C	593.27	58.96	36.39

为了确定三个独立辐射发射的发射模型,我们提出的一种新的吸收归一化光致发光激发光谱被用于测量此三个独立辐射发射的初始态能级^[11]。这种新光谱与样品的吸收特性无关,直接测量光直接激发能级到被监测发光的初始态能级的能量转移效率。显然,当光直接激发被监测发光的初始态能级时,转移效率最高,达 100%。所以,在新的吸收归一

化光致发光激发光谱中,最强激发峰位的能量即为被监测发光的初始态能级。根据文献[11],获取吸收归一化激发光谱需要分别测量样品的吸收和激发光谱。根据我们现有的窄带通滤光片的中心波长和尽量排除三个独立辐射发射之间的相互影响,我们测量了 505 nm, 563 nm 和 605 nm 三个波长发射的激发光谱。根据文献[11],吸收归一化光致发光激发光谱等于激发光谱与吸收光谱之比,所以,用 505 nm, 563 nm 和 605 nm 三个波长发射的激发光谱分别除以图 1 所示的样品的吸收光谱,则分别获得 505 nm, 563 nm 和 605 nm 三个波长发射的吸收归一化光致发光激发光谱,如图 4 所示。三个不同发射波长处测量的吸收归一化激发光谱的最强激发峰位相同,均在 3.377 eV。这表明产生 A,B 和 C 三个发射谱的三个独立辐射发射具有相同的初始态,初始态能级为 3.377 eV。它们的末态中心能级分别为 $E_A = 3.377 - 1239/507.36 = 0.935$ eV, $E_B = 3.377 - 1239/548.31 = 1.117$ eV, $E_C = 3.377 - 1239/593.27 = 1.289$ eV。

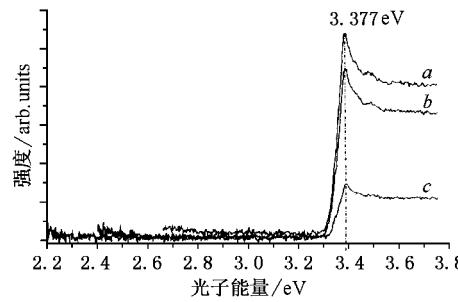


图 4 在 505 nm(曲线 a), 563 nm(曲线 b) 和 605 nm(曲线 c) 处测量的吸收归一化光致发光激发光谱

根据 GaN 带隙对温度的依赖关系^[12]

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

取温度 $T = 300$ K, 得出室温下 GaN 禁带宽度 $E_g =$

3.412 eV. 所以 ,引起黄色发光的施主态的束缚能 $E_D = 3.412 - 3.377 = 35$ meV. 束缚能如此小 ,显然为浅施主. 这与目前普遍认同的黄光发射为浅施主-深受主复合发射的观点一致. 但我们的结论是基于实验直接测量出黄光发射的初始态能级 ,而其他研究者得出这一结论是基于相关实验现象推论出来的 ,他们并未给出黄光发射初始能级的准确位置 ,除了 Ogino 等人^[7]基于海利斯法则(Haynes 'rule)推算出黄光发射的初始态能级的束缚能为 25 meV 外 .

基于上述产生 A ,B 和 C 三谱的三个独立辐射发射的初始态和末态能级 ,能够给出黄光发射的发射模型如图 5 所示. 图 5 中 CB 和 VB 分别表示导带和价带 . 各能级上下的细线示意能级的展宽 . 施主态能级展宽后事实上已与导带连通 ,这就是为什么黄光发射的效率较高 ,并与带间跃迁竞争的原因 . A ,B 和 C 三个发射的末态展宽后也相互交叠 ,导致它们的发射谱相互叠加 形成宽的发光带 .

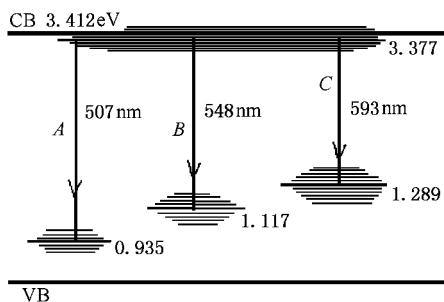


图 5 GaN 的黄光发射模型

4. 黄光发射相关能级的起源

关于黄光发射的初始和末态能级的起源 ,有许多猜测 ,但至今没有确切的结论. 对于引起黄光发射的浅施主能级 ,目前较多的观点认为起源于氮空位(V_N)或氮的氧替位(O_N). Xu 等人^[6]认为起源于 O_N . 我们认为是 O_N 引起了黄光发射的浅施主能级更为合理 ,因为 O_N 的出现相当于 n 型掺杂 ,而强的黄光发射正好也只出现在 n 型 GaN 中. Neugebauer 等人^[13]的理论计算表明 V_N 的形成能(formation energy)随费米能级增加而增加 ,所以 在 p-GaN 中形成能较低 ,容易形成 V_N ,而在 n-GaN 中形成能较高 ,不容易形成 V_N . 但有待理论计算 O_N 在 GaN 带隙中的准确能级 ,确认其束缚能是否约为 35 meV 来进一步证实 .

对于黄光发射的末态能级的起源 ,Neugebauer 等人^[9]基于第一性原理的理论计算表明镓空位(V_{Ga})是深受主能级 ,并且它容易与邻位的 O_N 形成稳定的复合物 $V_{Ga}-O_N$. 此复合物在禁带中产生 1.1 eV 能级 ,因而认为复合物 $V_{Ga}-O_N$ 产生了黄光发射的末态. 然而 ,它无法解释宽的黄色发光带的起因. Elsner 等人^[14]的进一步理论计算表明 V_{Ga} 还能与邻位的多个 O_N 形成 $V_{Ga}(O_N)_2$ 和 $V_{Ga}(O_N)_3$ 复合物. 这些复合物和 V_{Ga} 在禁带中引入多个受主能级 ,能量约 1.0—1.2 eV. 这似乎可以解释我们的解谱结果——黄色发光的末态为多个态. 然而 ,Van de Walle^[15]的理论计算又发现 V_{Ga} 也能容纳多达 4 个氢原子 ,分别形成氢合物 $V_{Ga}H$, $V_{Ga}H_2$, $V_{Ga}H_3$, $V_{Ga}H_4$. 其中 $V_{Ga}H$, $V_{Ga}H_2$ 两种氢合物容易形成 ,它们在禁带中引入的能级比 V_{Ga} 的能级略低 0.1—0.2 eV. 因而 , V_{Ga} , $V_{Ga}H$, $V_{Ga}H_2$ 在禁带中引入多个能级 ,能量在 0.9—1.1 eV. 这似乎也能解释我们的黄光发射的三个末态结论. 然而 ,三个末态究竟对应于 V_{Ga} , $V_{Ga}-O_N$, $V_{Ga}(O_N)_2$ 或是 V_{Ga} , $V_{Ga}H$, $V_{Ga}H_2$? 我们认为前者的可能性更大. 一是 O_N^+ 的形成能低于间位杂质 H^+ 的^[14, 15] ,所以 O_N^+ 的密度高于 H^+ 的. 二是 $V_{Ga}-O_N$, $V_{Ga}(O_N)_2$ 的形成能比 $V_{Ga}H$, $V_{Ga}H_2$ 的低. 这两个条件均有利于 $V_{Ga}-O_N$ 和 $V_{Ga}(O_N)_2$ 复合物的生成. 所以 ,我们指派 A ,B ,C 三个独立发射谱的末态分别对应于 $V_{Ga}(O_N)_2$, $V_{Ga}-O_N$, V_{Ga} 在禁带中的能级. 根据前面解谱获得的末态能级可知三种复合物在禁带中的准确能级应分别为 $E(V_{Ga}(O_N)_2) = E_A = 0.935$ eV , $E(V_{Ga}-O_N) = E_B = 1.117$ eV , $E(V_{Ga}) = E_C = 1.289$ eV. 其中 $E(V_{Ga}-O_N) = 1.117$ eV 与 Neugebauer 理论计算得到的 1.1 eV 结果一致^[9]. 三个末态能级在 0.94 – 1.29 eV 范围也与 Elsner 等人^[14]理论计算获得的能量范围 1.0—1.2 eV 基本一致 ,但理论计算并未能准确给出 $V_{Ga}(O_N)_2$ 和 V_{Ga} 在禁带中的能级位置. 基于上述分析 ,我们认为要避免黄色发光的产生 ,在 GaN 的生长过程中应避免氧杂质的出现 ,使得 O_N 及其复合物不能形成 .

5. 结 论

本文发现宽的黄色发光带是由三个独立辐射发射叠加形成 ,它们具有相同的初始态和不同的末态 ,并准确确定了三个不同末态的中心能级. 基于对先

前报道的理论计算结果的分析 ,指派三个末态分别起源于 V_{Ga} , $V_{\text{Ga}}-\text{O}_N$, $V_{\text{Ga}}(\text{O}_N)_2$. 指出 GaN 生长中应避免氧污染 ,以抑制黄光发射 .

- [1] Nakamura S , Senoh M , Iwasa N et al 1995 *Jpn . J . Appl . Phys . B* **34** L1332
- [2] Nakamura S , Senoh M , Nagahama S et al 1997 *Jpn . J . Appl . Phys . A* **36** L1586
- [3] Li X , Peng L F , Huang Q W et al 2002 *Zhongshan University Xue-bao/Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni* **41** 105 [in Chinese] 李 欣、彭林峰、黄绮雯等 2002 中山大学学报 **41** 105]
- [4] Li S T , Wang L , Xin Y et al 2000 *Chinese Journal of Luminescence* **21** 29 [in Chinese] 李述体、王 立、辛 勇等 2000 发光学报 **21** 29]
- [5] Schon O , Schineller B , Heukens M et al 1998 *J . Crystal Growth* **189/190** 335
- [6] Xu H Z , Bell A , Wang Z G et al 2001 *J . Crystal Growth* **222** 96
- [7] Ogino T , Aoki M 1980 *Jpn . J . Appl . Phys .* **19** 2395
- [8] Glaser E R , Kennedy T A , Doverspike K et al 1995 *Phys . Rev . B* **51** 13326
- [9] Neugebauer J , Van De Walle C G 1996 *Appl . Phys . Lett .* **69** 503
- [10] Reynolds D C , Look D C , Jogai B et al 1998 *Solid State Comm .* **106** 701
- [11] Lai T S , Lin W Z , Mo D 2002 *Acta Phys . Sin .* **51** 1149 [in Chinese] 赖天树、林位株、莫 党 2002 物理学报 **51** 1149]
- [12] Chichibu S F , Torii K , Deguchi T et al 2000 *Appl . Phys . Lett .* **76** 1576
- [13] Neugebauer J , Van De Walle C G 1994 *Phys . Rev . B* **50** 8067
- [14] Elsner J , Jones R , Heggie M I et al 1998 *Phys . Rev . B* **58** 12571
- [15] Van de Walle C G 1997 *Phys . Rev . B* **56** R10020

Studies of broadband yellow luminescence of GaN^{*}

Lai Tian-Shu Fan Hai-Hua Liu Zhen-Dong Lin Wei-Zhu

(The State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies , Department of Physics , Sun Yat-Sen University , Guangzhou 510275 , China)

(Received 4 November 2002 ; revised manuscript received 8 January 2003)

Abstract

The broadband yellow luminescence(BYL) of undoped GaN film is fitted optimally by the linear superposition of multiple Gaussian functions by using nonlinear optimization technique . It is found that the BYL may be divided into the three Gauss-type spectra . It shows for the first time that the BYL originates from the combination of three independent radiative transitions . The energy levels of the initial states of the three independent transitions are measured directly in experiment by means of a novel absorption-normalized photoluminescent excitation spectroscopy . It is found that the three independent transitions have the same initial state but different final states . The origins of the initial and final states are assigned reasonably .

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

PACC : 7855 , 7865K , 7850

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