掺 Er/Er + O 的 GaN 薄膜光学性质的研究*

宋淑芳^{1,2,7} 陈维德²) 许振嘉²) 徐叙¹)

1)(北京交通大学光电子研究所北京 100044)
2)(中国科学院半导体研究所北京 100083)
(2006年5月16日收到 2006年7月28日收到修改稿)

利用 Raman 散射谱研究了 GaN 注 Er 以及 Er + 0 共注样品的振动模,并讨论了共注入 0 对 Er 离子发光的影响. 在 Raman 散射谱中,对于注 Er 的 GaN 样品出现了 300 cm⁻¹和 670 cm⁻¹两个新的 Raman 峰,而对于 Er + 0 共注样品,除了上述两个峰外,在 360 cm⁻¹处出现了另外一个新的峰,其中 300 cm⁻¹峰可以用 disorder-activated Raman scattering (DARS)来解释 670 cm⁻¹峰是由于与 N 空位相关的缺陷引起的,而 360 cm⁻¹峰是由 0 注入引起的缺陷络合物产生的.由于 360 cm⁻¹模的缺陷出现,从而导致 Er + 0 共注入 GaN 薄膜红外光致发光(PL)强度的下降.

关键词:GaN,Er,Raman 散射,光致发光 PACC:7280E,7630K,7830,7855E

1.引 言

掺稀土的 GaN 材料在光电子领域有广阔的应 用前景,因而受到国内外科研人员的关注^[1].在 GaN 中掺入不同的稀土元素可发出从可见光到红外 光不同波长的光,加上 GaN 本身可以发出紫外光, 因此掺稀土 GaN 材料可发出从紫外到红外波段的 光.如在 GaN 中掺入 Er 可以发绿光,掺入 Pr,Eu 可 以发红光,掺入 Tm 可以发蓝光.在 GaN 中掺入一 种稀土元素可获得一种单色光,如果掺入两种或多 种不同比例的稀土元素可获得混合色彩的光.因此 借助掩模技术,用离子注入法进行选区掺杂,在一个 芯片上可获得不同色彩的光,从而实现全色显示. 由于 Er³⁺在1540nm 处的发光,对应于光纤通讯中光 损失最小的波段,所以大部分集中在掺 Er 的 GaN 材 料的研究.

Raman 散射是研究离子注入对晶格振动影响一种很好的方法,离子注入增加无序位错,使声子发生空间局域化,因而一些由于对称性禁止的模和不激活的模可以被激活.同时,由于注入引入缺陷的缘故,可以在 Raman 光谱中出现一些缺陷局域振动模(LVM).本文主要研究注 Er 和 Er + 0 共注 GaN 样

品的 Raman 光谱,目的在于研究注入 Er 和 Er + O 共 注对 GaN 晶格振动的影响,并且结合光致发光谱的 研究结果,讨论了共注入 O 对 Er³⁺发光的影响.

2.实 验

利用金属有机物化学气相沉积(MOCVD)方法, 在 $Al_2O_3(0001)$ 対底上外延生长 GaN 薄膜,薄膜厚度 为 1.5 μ m. 然后用离子注入方法在薄膜中掺入 Er, 室温下注入能量为 400 keV,注入剂量分别为 3 × 10^{13} cm⁻² 3×10¹⁴ cm⁻² 3×10¹⁵ cm⁻². 注入完成后将 部分样品分割成两块 取其中一块再注入 0,室温下 注入能量为 80 keV,注入剂量为 3×10¹⁵ cm⁻²,样品 编号及条件如表 1 所示. 然后将样品在电阻退火 炉、N₂ 气氛中退火,退火的温度范围是 700℃— 1100℃ 退火时间是 30 min.

表1 样品编号及条件

样品编号	注入原子	注入能量/keV	注入剂量/cm ⁻²
GaN	—	_	—
Er13	Er	400	3×10^{13}
Er14	Er	400	3×10^{14}
Er15	Er	400	3×10^{15}
Er + O	Er ,O	400,80	3×10^{14} , 3×10^{15}

^{*} 国家自然科学基金(批准号 160176025)国家重点基础研究发展计划项目(973计划)批准号 2003CB314707 和中国博士后科学基金资助 课题(批准号 2005037302)资助的课题。

[†] E-mail :sfsong@center.njtu.edu.cn

在实验中, Raman 散射光谱用 Jobin-Yvon 公司 的 T64000 型三光栅拉曼光谱仪测量 Raman 散射配 置为采用 z(xx)z 的实验几何配置(z 为六方 GaN 晶 体的 c 轴方向)z和 z 分别表示光的入射和出射方 向波矢, x和x分别表示入射电磁波场和散射电磁 波场的偏振矢量. 激发光源用 SP-165-09 型 Ar⁺ 激 光器的 514.5 nm 线,加在样品上的激发功率小于 30 mW 以避免表面的加热效应. 实验所用的探测 系统是液氮冷却下的 2000 × 800 阵列的 CCD 探测 器 在所测量的范围内每个像素对应 0.5 cm⁻¹ 数据 采集由计算机自动进行 整个测量系统由计算机自 动控制.用 IFS/20HR 傅里叶变换红外光谱仪测量 样品在 1.54 µm 处的室温(300 K)和低温(15 K)光致 发光谱 ,分辨率是 16 cm⁻¹ ,激发光源是 514.5 nm 的 Ar*激光器,激发功率分别是100 mW;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.

3. 结果与讨论

3.1. Raman 散射分析

对于纤锌矿结构的 GaN(点群 C_{6v}),在布里渊区 的中心(Γ 点),由群论理论上计算,存在八个晶格 振动模 $2A_1 + 2B + 2E_1 + 2E_2$.其中一个 A_1 模、一个 E_1 模和两个 E_2 模是 Raman 激活的,而且 Raman 激 活的 A_1 模和 E_1 模是极化的:它们的振动极化了原 胞因而产生了一个大范围的静电场,导致 A_1 模和 E_1 模的分裂成横向和纵向光学模. B 模对 Raman 散射是不激活的,但是在非弹性的 X 射线散射测量 中,它们是可以被观察到的.由实验决定的 GaN 的

表 2 实验确定的六方 GaN 的声子模(k=0)

振动模	频率/cm ⁻¹
E_1 (LO) ^a)	746.6
<i>A</i> ₁ (LO) ^a)	739.3
B_1	692
E_2	569.2
<i>E</i> ₁ (TO) ^b	560.0
A₁(TO) [,])	533.5
B_1	329
E_2	144.2

a)纵向光模;b)横向光模.

特征 Raman 特征模如表 2 所示^[23]. 在背散射的几 何配置中 Raman 激活的模仅为 A_1 (LO)模和 E_2 模. 而且图 1 给出了由计算得到的 GaN 的声子色散曲 线图^[45].



3.1.1. 注 Er 的 GaN 样品的 Raman 散射分析



图 2 注入 Er 前后 GaN 样品的 Raman 图

图 2 是 Er 注入前后样品的 Raman 谱. 未注入 GaN 薄膜样品的 Raman 谱中出现了三个峰,其中 569 cm⁻¹和 738 cm⁻¹峰分别对应于六方 GaN 薄膜的 E_2 模和 A_1 (LO)模,弱的 418 cm⁻¹峰(R_3)来源于 Al₂O₃ 衬底. 当注入剂量达到 3 × 10¹⁴/cm² 时, 670 cm⁻¹处出现了一个新峰(R_4),而且在 300 cm⁻¹ 处出现了一个宽峰(R_1). 但是当剂量达到 3 × 10¹⁵/ cm² 时,仅有一个弱的 E_2 峰可以分辨,这是由于在 注入部分引入了高剂量的缺陷所致. Katsikinf⁴ 和 张纪才等人^[7]研究了 GaN 中注入 Mg Si O N C Al,

Ge Sn 等原子的 Raman 散射,在相同的位置 R_1 (~300 cm⁻¹), R₄(670 cm⁻¹)出现了两个峰,而且两 个峰的位置不随注入原子的原子质量变化而变化, 所以这些峰并不代表注入原子的振动模.

注入引入的缺陷可以通过两个方法影响 Raman 光谱^{8]},一是离子注入产生各种点缺陷或其他缺陷, 这些缺陷可以产生一些新的 Raman 结构,即产生局 域振动模(LVM),二是由于缺陷引入而破坏了选择 定则,可以激活一些本征的 Raman 模. 当缺陷密度 很高时 "Raman 散射过程中 ,波矢守恒被打破 "Raman 谱中整个布里渊区的声子可以被观察到,因而 Raman 谱反应的是整个声子的态密度,这种现象被 成为 disorder-activated Raman scattering (DARS). 3.1.2. Er14 样品的 Raman 散射分析





图 3 Er14 样品经不同温度退火后的 Raman 图

图 3 是 Er14 样品经 700℃ 800℃ 900℃ ,1000℃ 退火后的 Raman 谱.为了做比较图中也加入了注入 前 GaN 样品的 Raman 图谱. 从图中可知 ,300 cm⁻¹ 处峰的强度随退火温度的增加而减少,900℃时,该 峰基本消失;而 670 cm⁻¹的峰强度,从 700℃到 900℃基本趋于下降,但是温度达到1000℃时,其强 度反而突然增加.而且当退火温度达到 1000℃时, 在 534 cm⁻¹和 595 cm⁻¹处出现了两个新的 Raman 峰 (R₅ 和 R₆). 在 Er 离子注入过程中, 由于 Er 离子和 GaN 晶格上的原子碰撞,产生 N 空位(V_N)和 Ga 空 位(V_{Ga}),间隙 N(N_i)和间隙 Ga(Ga_i)以及一些反位 缺陷.900℃退火后,一些缺陷被消除,但是由于退 火温度超过 900℃, GaN 将分解^{9]}, N 从 GaN 表面逸 出 因而与 V_N相联系的缺陷增加. 正如图 3 所示, 670 cm⁻¹峰的强度,在 700℃到 900℃基本趋于下降

的趋势,但是温度达到 1000℃时,其强度反而突然 增加,所以我们推断 670 cm^{-1} 的峰来源于与 V_{N} 相 联系的缺陷的振动模^{10,11}.由于缺陷的密度很高, 波矢守恒被打破 ,Raman 谱中整个布里渊区的声子 可以被观察到,300 cm⁻¹的峰和 595 cm⁻¹的峰来源 于 DARS. 534 cm⁻¹应该是 A₁(TO)模 这个模在背散 射配置中不应该被观察到,可能是由于缺陷的出现 打破了选择定则观察到了 A_1 (TO)模,同时 A_1 (TO) 模的出现反映出样品中缺陷很多.

3.1.3. Er+O 样品的 Raman 散射分析



图 4 Erl4 和 Er + O 样品的 Baman 图谱

图 4 是 Erl4 和 Er + O 样品的 Raman 图谱. 从图 中可知,与注 Er 样品相比较,Er + O 共注样品除了 在 300 cm⁻¹ 和 670 cm⁻¹ 处出现新的峰外,在 360 cm^{-1} 处又出现了一个新的峰 R_2). 前两个峰的来源 已在上段中讨论,所以仅对 360 cm⁻¹处的峰进行讨 论. 由于注入 Er 样品没有出现该峰 因此我们认为 此峰是由于 0 的注入而引入的. Limmer 等人^[10]研 究了 GaN 中注入 Ca, Ar, Mg, P, C, Ca 等原子的 Raman 散射,在相同的位置 R₁(~300 cm⁻¹),R₂(360 cm⁻¹),R₄(670 cm⁻¹)也观察到了三个峰,而且这三 个峰的位置也不随注入原子的原子质量变化而变 化,所以 R₂(360 cm⁻¹)并不代表注入原子的振动 模. 与六方 GaN 声子的色散曲线的计算结果相对应 (图1),由于从300 cm⁻¹到530 cm⁻¹是声学声子支和 光学声子支的禁带 因此 360 cm⁻¹的峰不能用 DARS 来解释 而是由缺陷引入的 LVM. 图 5 是 Er + 0 样 品经 700℃,800℃,900℃,1000℃,1100℃退火后的 Raman 谱.为了做比较图中也加入了注入前样品的 Raman 图谱. 从图中可知 360 cm⁻¹处峰的强度随退

火温度的升高而减小,1100℃时,该峰基本消失,因 此该峰来源于0注入引入缺陷以及缺陷络合物的 振动模.



图 5 Er+O 样品经不同温度退火后的 Raman 图

3.2. 光致发光谱(PL)的研究

图 6 是典型的 GaN :Et(Er15 样品) 室温光致发 光谱. 注入 Er 后,由于注入引入了损伤,形成大量 的非辐射复合中心,消耗了能量,因而探测不到样品 的 PL 谱. 样品退火后可以观察到 1540 nm 处的红 外光发射,是 Er³⁺的⁴I_{13/2}能级中向基态⁴I_{15/2}能级跃 迁的结果,由于晶体场下,Er³⁺的⁴I_{13/2}能级和⁴I_{15/2}能 级分裂,而且在 1553 nm,1514 nm 处出现了两个 小峰.



图 6 典型的 GaN :Er 室温光致发光谱

图 7 是退火温度 900℃时, Er14 和 Er + O 样品 在室温(300 K)和低温(15 K)的 PL 图谱. 从图中可 知, 在相同退火条件下, 室温时 Er + O 样品的 1.54







图 8 Erl4 和 Er + 0 样品的 PI(300 K)积分强度随退火温度变化图

μm 处 PL 强度最大值是 Er14 样品的 9%, Er + O 样 品的积分 PL 强度(积分范围从 1450 nm 到 1700 nm) 是 Er14 样品的 28%. 低温时 Er + O 样品的 PL 强度 最大值是 Er 样品的 5%, Er + O 样品的积分 PL 强 度(积分范围从 1500 nm 到 1600 nm)是 Er14 样品的 18%,因此不论室温测量还是低温测量 Er + O 样品的 PL 发光强度均低于 Er14 样品的 PL 发光强度. 从上面有关 Raman 散射的讨论可知,共注入 O 增加了 360 cm⁻¹的缺陷峰,所以在 Er 的发光过程中,该缺陷作为非辐射复合中心,导致了 Er 的发光强度的降低.

图 8 是 Er14 和 Er + 0 样品的 PL(300 K)积分强 度随退火温度变化图 ,从图中可知 ,对于 Er14 样品 , 退火温度范围在 700—900℃ 样品的 PL 强度逐渐增 加 退火温度高于 900℃ 样品的 PL 强度逐渐减小, 到 1100℃达到最低值. 从上面的 Raman 分析来看, 退火温度在 700—900℃ ,300 cm⁻¹的峰和 670 cm⁻¹ 的峰强度都呈下降趋势,特别是 300 cm⁻¹的峰, 900℃时基本消失,因此与空位相联系的缺陷数减 少 从而非辐射复合中心减少 ,Er 的发光强度增加 , 但是由于退火温度达到 1000℃以后 ,670 cm⁻¹的峰 强度增加 N 空位的缺陷数增加,导致 Er 发光强度 的下降. 对于 Er + 0 样品, 退火温度范围在 700-1000℃ 样品的 PL 强度逐渐增加,退火温度高于 1000℃ 样品的 PL 强度逐渐减小,到 1100℃达到最 低值. 从上面的 Raman 分析来看 退火温度在 700-1000℃ 300 cm⁻¹的峰、360 cm⁻¹的峰、670 cm⁻¹的峰 强度都呈下降趋势,300 cm⁻¹的峰,900℃时基本消 失 360 cm⁻¹的峰,1000℃时基本消失,因此缺陷数 减少,从而非辐射复合中心减少,Er的发光强度增 加 但是由于退火温度达到 1000℃以后 670 cm⁻¹的 峰强度增加,N空位的缺陷数增加,导致Er发光强 度的下降.因此适当温度的退火可以消除部分缺 陷 高温退火必须考虑 N 逸出,采用加压退火应该 是一种有效的方法.

目前关于 O 对 GaN 中 Er³⁺ 发光作用有两种不

同的观点,一种是以 Torvik 等人^[12]为代表认为,在 GaN 中共注入 O 可以增加 Er 的发光强度;另外一种 是以 Monteiro^[13]为代表认为,在 GaN 中共注入 O 降 低了 Er 的发光强度. Citrin 等人^[14]发现,不同于 Si 中的 Er ,GaN 中的 Er 对 O 是不敏感的,而且 GaN 中 Fr 的发光中心和 Si 中完全不同, 研究表明,大多数 的 Er 占据 Ga 的晶格位置^[15]. 仔细比较 Torvik 和 Monteiro 的实验过程发现, Torvik 等人在氨气气氛中 退火,而且激发光源的波长为983 nm,其能量正好 对应于 Er³⁺ 的基态⁴ I_{15/2} 到⁴ I_{11/2} 态的跃迁,因此属于 共振激发. 而 Monteiro 等人在氮气中退火 激发光源 的波长 496.4 nm 是低于禁带宽度的激发 激发机理 应该属于陷阱媒介的能量传输.由于退火气氛不 同 氨气中的 H 对缺陷的钝化有很大的影响^{16]};激 发波长不同导致 Er³⁺ 的有效激发截面和激发机理 的不同,所以出现了两种不同的结果.我们的实验 条件与 Monteiro 类似 因而得到与其相同的结果.

4.结 论

在 Raman 散射谱中,注 Er 的 GaN 样品出现了 300 cm⁻¹和 670 cm⁻¹两个新的 Raman 峰,而 Er + O 共注样品 除了上述两个峰外,在 360 cm⁻¹处出现了 另外一个新的峰,其中 300 cm⁻¹峰可以用 DARS 来 解释 670 cm⁻¹峰是由于与 N 空位相关的缺陷引起 的 360 cm⁻¹峰来源于 O 注入引入缺陷以及缺陷络 合物的振动模.由于 360 cm⁻¹模的缺陷出现,从而 导致 Er + O 薄膜红外 PL 强度的下降,并且利用 Raman 散射谱成功地解释了共注入 O 对 Er 离子发 光的影响,对目前存在的两种观点进行了合理的 评述.

- Ruterana P , Special Issues , EMRS 2003 Symposium J. Rare earth doped materials for photonic , Strasbourg , 2003 Mater . Sci . Eng . B 105
- [2] Zhang J M , Ruf T , Cardona M , Ambacher O , Stutzmann M , Wagner J M , Bechstedt F 1997 Phys. Rev. B 56 14399
- [3] Li W S, Shen Z X, Feng Z C, Chua S J 2000 J. Appl. Phys. 87 3332
- [4] Siegle H, Kaczmarczyk G, Filippidis L, Litvinchuk A P, Hoffmann A, Thomsen C 1997 Phys. Rev. B 55 7000
- [5] Davydov V Yu, Kitaev Yu E, Goncharuk I N, Smirnov A N, Graul J Semchinova O, Uffmann D Sirnov M B, Mirgorodsky A P,

Evarestov R A 1998 Phys. Rev. B 58 12899

- [6] Katsikini M, Papageli K, Paloura E C, Ves S, 2003 J. Appl. Phys. 94 4389
- [7] Zhang J C, Dai L, Qin G G, Ying L Z, Zhao X S 2002 Acta Phys. Sin. 51 629 (in Chinese)[张纪才、戴 伦、秦国刚、应丽贞、赵 新生 2002 物理学报 51 629]
- $\left[\ 8 \ \right] \quad Berg \ R \ S \ , \ Yu \ P \ Y \ , \ Weber \ E \ R \ , 1985 \ Appl \ . \ Phys \ . \ Lett \ . \ 47 \ 515$
- [9] Pisch A, Shemid-Fetzer R, 1998 J. Cryst. Growth 187 329
- [10] Limmer W, Ritter W, Sauer R, Mensching B, Liu C, Rauschenbach B 1998 Appl. Phys. Lett. 72 2589
- [11] Kaschner A, Siegle H, Kaczmarczyk G, Straburg M, Hoffmann A, Thomsen C 1999 Appl. Phys. Lett. 74 3281

- [12] Torvik J T, Qiu C H, Feuerstein R J, Pankove J I, Namavar F 1997 J. Appl. Phys. 81 6343
- [13] Monteiro T, Soares J, Correia M R 2001 J. Appl. Phys. 89 6183
- [14] Citrin P H, Northrup P A, Birkhahn R, Steckl A J 2000 Appl. Phys. Lett. 76 2856
- [15] Song S F, Zhou S Q, Chen W D, Zhu J J, Chen C Y, Xu C C 2003 Acta Phys. Sin. 52 2558 (in Chinese)[宋淑芳、周生强、陈维 德、朱建军、陈长勇、许振嘉 2003 物理学报 52 2558]
- [16] Hansen D M , Zhang R , Perkins N R , Safvi S , Zhang L , Bray K L , Kuech T F 1998 Appl. Phys. Lett. 72 1244

Study on optical properties of Er/Er + O doped GaN thin films *

Song Shu-Fan¹⁽²⁾ Chen Wei-De² Xu Zhen-Jia² Xu Xu-Rong¹

1) Institute of Optoelectronic Technology, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China)

2 🕽 State Key Laboratory for Surface Physics , Institute of Semiconductors , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100083 , China)

(Received 16 May 2006; revised manuscript received 28 July 2006)

Abstract

We extend the use of Raman spectroscopy to investigate the modes of Er-implanted and Er + O co-implanted GaN, and discuss the influence of O ions on Er^{3+} -related infrared photoluminescence (PL). It is found that Er^{3+} implantation introduces new Raman peaks in Raman spectra at frequencies 300 and 670 cm⁻¹, and one additional new peak at 360cm⁻¹ is introduced after Er + O implantation. It is proposed that the broad structure around 300 cm⁻¹ mode originates from disorder-activated scattering (DARS). The Raman peak at 670 cm⁻¹ is assigned to nitrogen vacancy related defects. The 360 cm⁻¹ peak is attributed to the O implantation induced defect complexes (vacancies , interstitial , or anti-sites in the host). The appearance of the 360 cm⁻¹ mode results in the decrease of the Er^{3+} -related infrared PL of GaN :Er + O.

Keywords : GaN , Er , Raman scattering , photoluminescence PACC : 7280E , 7630K , 7830 , 7855E

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60176025), by the State Key Program of Basic Research of China (Grant No. 2003CB314707) and by the Science Foundation for Post Doctorate of China (Grant No. 2005037302).