

InN 的光致发光特性研究*

王健 谢自力[†] 张荣 张韵 刘斌 陈鹏 韩平

(南京大学电子科学与工程学院, 江苏省光电信息功能材料重点实验室, 南京 210093)

(2012年8月29日收到; 2013年1月28日收到修改稿)

研究了利用金属有机化学气相淀积生长的氮化铟薄膜的光致发光特性. 由于氮化铟本身具有很高的背景载流子浓度, 费米能级在导带之上, 通过能带关系图以及相关公式拟合光致发光图谱可以得到生长的氮化铟的带隙为 0.67 eV, 并且可以计算出相应的载流子浓度为 $n = 5.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, 从而找到了一种联系光致发光谱与载流子浓度两者的方法. 另外通过测量变温条件下氮化铟的发光特性, 研究了发光峰位以及发光强度随温度的变化关系, 发现光致发光强度随温度的升高逐渐降低, 发光峰位随温度的升高只是红移, 并没有出现“S”形的非单调变化, 这种差异可能是由于光致发光谱的半高宽过高导致, 同时也可能与载流子浓度以及内建电场强度有关.

关键词: 氮化铟, 金属有机化学气相淀积, 光致发光, 载流子浓度

PACS: 78.55.Cr, 02.60.Cb, 73.61.Ey, 81.70.Fy

DOI: 10.7498/aps.62.117802

1 引言

近年来, 随着 InN 的带隙逐渐被证实为 0.7 eV^[1,2], InN 以其本身具有的特殊的物理性质以及潜在的应用价值, 正在逐渐受到人们的关注. 与其他的 III 族氮化物相比, InN 具有最小的电子有效质量、最高的电子迁移率以及最高的饱和电子漂移速度^[3-5]. 随着 In 组分的改变, InGaN 的光谱可以覆盖到整个可见光甚至红外区域, 在光电子器件方面有着重要的应用. 但是由于 InN 的生长缺乏晶格常数以及热膨胀系数都匹配的衬底材料, 并且由于 InN 自身较低的分解温度以及生长过程中需要较高的氮平衡蒸汽压, 这使得 InN 的生长变得非常困难. 近年来随着生长技术以及生长方法的改进, 利用分子束外延 (MBE) 以及金属有机化学气相淀积 (MOCVD) 已经可以制备得到高质量的 InN 薄膜. Wang 等采用边界温度控制外延的 MBE 生长方式生长出迁移率为 $3280 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 载流子浓度为 $1.47 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 的高质量的 InN 薄膜^[6]. Miller 等人证实了在 Mg 掺杂的 InN 中, 在某一掺杂浓

度范围内材料内部会实现 p 型, 但是表面依然是 n 型, 同时根据 PL 谱推算 Mg 的掺杂能级在价带之上约 70 meV^[7]. 但是由于材料质量的限制, 目前对 MOCVD 制备的 InN 薄膜性质的研究还相对缺乏.

本文重点研究了利用 MOCVD 制备的 InN 薄膜的光致发光 (PL) 特性, 分析了 PL 谱与半导体带隙以及载流子浓度之间的关系, 同时观察了温度对材料发光特性的影响.

2 实验

实验中 InN 薄膜是采用了 Thomas Swan MOCVD 生长系统, 在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 蓝宝石 (0001) 的衬底上进行的异质外延生长. 生长前首先通入 NH_3 , 在 1150 °C 的条件下对衬底进行氮化, 生长过程采用了两步法: 首先在 570 °C 的条件下生长 GaN 缓冲层, 厚度大约为 25 nm, 然后在 605 °C 的条件下生长 InN 外延层, 生长时间为 2.5 h, 压强为 300 Torr (1 Torr = 1.33322×10^2 Pa), 生长厚度大约为 300 nm. 生长过程中分别采用三甲基 Ga(TMGa)、三甲基 In(TMIn) 和氨气 (NH_3) 作为

* 国家重点基础研究发展计划 (2011CB301900, 2012CB619304), 国家高技术研究发展计划 (2011AA03A103), 国家自然科学基金 (60990311, 60820106003, 60906025, 60936004, 61176063), 江苏省自然科学基金 (BK2008019, BK2011010, BK2010385, BK2009255, BK2010178) 和南京大学扬州光电研究院研发基金资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: xzl@nju.edu.cn

Ga、In 以及 N 源, 载气采用氮气 (N₂).

实验对 InN 进行了光致发光研究, 采用了傅里叶变换红外光谱仪接受系统, 激发光源为 532 nm 的半导体激光器, 探测器为工作于液氮温度下的 InSb, 其响应波段为 1.1—5.4 μm. 变温过程温度测量采用的是小型铑铁电阻温度计, 分辨率为 0.1 K.

3 结果与分析

3.1 理论模型

图 1 给出了本征与简并半导体的能带说明 [8], InN 本身具有很高的背景电子浓度, 费米能级在导带之上, 是简并半导体. 从图中我们可以得到如下关系:

$$E_{\text{PL}}(n) = E_{\text{g}}(n) + E_{\text{F}}(n), \quad (1)$$

其中 $E_{\text{PL}}(n)$ 为光激荧光光谱峰值能量, $E_{\text{g}}(n)$ 为 InN 的带隙, $E_{\text{F}}(n)$ 为费米能级. 同时由于能带重整效应所产生的带隙随载流子浓度增加而减小的影响, 我们可以得到

$$E_{\text{g}}(n) = E_{\text{g}} - \Delta E_{\text{g}}(n), \quad (2)$$

其中 E_{g} 为本征 InN 的带隙, 当载流子浓度趋近于零时, $E_{\text{g}}(n)$ 趋近于 E_{g} . $\Delta E_{\text{g}}(n)$ 为能带重整效应所产生的能带收缩, n 为载流子浓度.

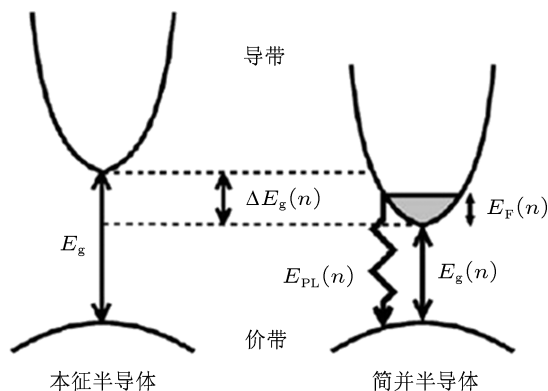


图 1 本征与简并半导体的能带说明

3.2 实验结果与讨论

图 2 为 13 K 下的 InN 光激荧光图谱, 红线为拟合值, 在 $\hbar\omega > E_{\text{g}}(n)$ 区域内, 可以采用拟合公式 [9]:

$$I(\hbar\omega) \propto [\hbar\omega - E_{\text{g}}(n)]^{3/2} f(\hbar\omega - E_{\text{g}}(n) - E_{\text{F}}), \quad (3)$$

其中 γ 为与能量有关的参数, 对于 InN 而言, $2 \leq \gamma \leq 4$, f 为费米狄拉克函数. 拟合后我们可以得到 $E_{\text{g}}(n) = 0.67$ eV, 这个值与文献中报道的 InN 的光学禁带宽度在 0.65—0.8 eV 的结果一致 [10]. 同时我们可以得到另外两个参数: $\gamma = 3.1$, $E_{\text{F}} = 0.11$ eV.

在各向同性条件下, E_{F} 与载流子浓度的关系式为 [9]

$$E_{\text{F}} = 3.58 \left(\frac{m_0}{m_{\text{e}}} \right) \left(\frac{n}{10^{18}} \right)^{2/3} \text{ meV}, \quad (4)$$

其中 m_0 为自由电子质量, m_{e} 为有效电子质量, 并且 $m_{\text{e}} = 0.1m_0$, 这样我们就可以根据上式求出载流子浓度 $n = 5.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

通过以上办法, 我们实现了在已知 InN 的 PL 图谱的情况下求出该 InN 半导体材料的带隙以及费米能级的位置, 并且根据相关公式求出了此载流子浓度, 从而找到了 PL 图与载流子浓度之间的联系.

为了研究 InN 的光致发光随温度的变化行为, 我们测量了样品在 13—300 K 变温下的 PL 谱, 如图 3 所示.

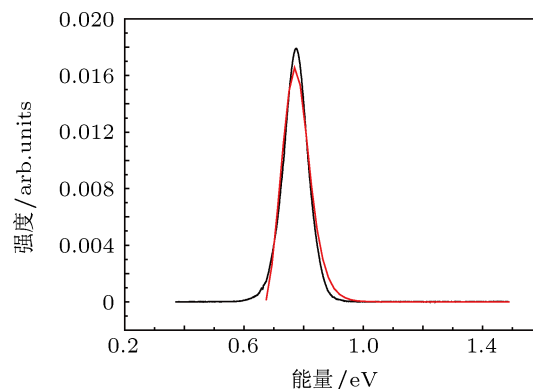


图 2 低温 (13 K) 下的 InN 的 PL 图谱

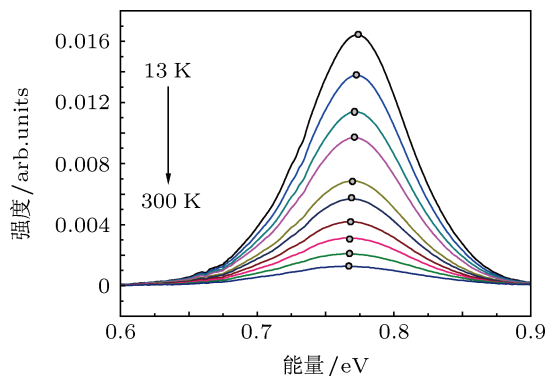


图 3 InN 薄膜从 13 K 到 300 K 的变温 PL 谱

从图中我们可以很明显的看出, 随着温度的升高, InN 的带边发光峰的强度不断减弱, 为了更清楚的看出发光峰位随温度的变化, 图 4 给出了不同温度下发光峰的位置.

可以看出, 随着温度的升高, 带边发光峰逐渐红移, 这种变化可以用下式来解释:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\gamma T^2}{T + \beta} - \frac{\sigma_E^2}{k_B T}, \quad (5)$$

其中 $E_g(0)$ 为 0K 下光致发光峰, 式中第二项是表现带隙随温度升高而收缩的 Varshni 项, 第三项代表了局域化作用, σ_E 为载流子的局域化能量 [11,12]. 通过拟合我们可以得到 $E_g(0) = 0.77 \text{ eV}$, 描述电子声子相互作用对能带影响的 $\gamma = 0.14 \text{ meV}$, 德拜温度 $\beta = 864 \text{ K}$, 与已有文献中的报道值接近 [13,14]. 而拟合得到的 σ_E 很小, 可以看出此样品中的载流子局域化作用并不明显. 值得注意的是, 文献中提到 InN 的发光峰位随温度会有“S”形非单调变化, 原因在于 InN 中随机分布的杂质和缺陷态会产生载流子局域态, 在温度较低时, 载流子被冻结在局域态的低能量位置, 导带和价带带尾的局域态之间的跃迁在光致发光中占主导作用, 随着温度升高, 热化能量使载流子能够越过局域态势垒成为自由载流子, 此时光致发光主要在导带和价带顶之间进行. 同时温度升高带来的能带收缩效应也会对 InN 的光致发光峰位产生影响, 故最终会表现为“S”形. 但在此我们并没有观察到文献中所提到的发光峰位随温度的“S”形变化, 这种现象与我们得到的很小的 σ_E 的结果也是符合的. 产生这种结果的原因可能是由于我们得到的光致发光光谱图半高宽较宽, 使得能量位置的红移以及蓝移变得不明显 [15],

同时这种差异也可能与载流子浓度以及内建电场强度相关 [16].

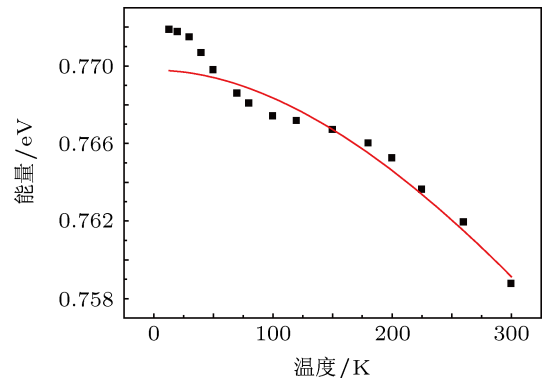


图 4 InN 的发光峰位随温度的变化

4 结论

本文研究了通过 MOCVD 制备的 InN 薄膜的光致发光特性. 基于 InN 本身很高的载流子浓度, 利用它的能带结构关系以及相关公式拟合 PL 图谱, 可以得到材料的带隙为 0.67 eV 以及载流子浓度 $n = 5.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, 从而找到了一种通过 PL 图求载流子浓度的方法. 同时通过测量变温条件下 InN 的 PL 图, 发现随温度升高发光强度逐渐降低, 并且发光峰的位置逐渐红移, 这是由于随着温度的升高, 带隙逐渐减小所造成的. 之所以没有出现文献中提到的“S”形非单调变化, 主要是因为实验中得到的光致发光谱的半高宽太高所致.

感谢北京中国科学院半导体研究所半导体材料科学重点实验室的陈涌海教授和叶小玲老师, 感谢张世著师兄对本实验的指导以及讨论.

- [1] Davydov V Yu, Klochikhin A A, Seisyan R P, Emtsev V V, Ivanov S V, Bechstedt F, Furthmüller J, Harima H, Mudryi A V, Aderhold J, Semchinova O, Graul J 2002 *Phys. Status Solidi* (b) **229** R1
- [2] Wu J, Walukiewicz W, Yu K M, Ager III J W, Haller E E, Lu H, Schaff W J, Yoshiki Saito Yasushi Nanishi 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 3967
- [3] Foutz B E, OpLeary S K, Shur M S, Eastman L F 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 7727
- [4] Bockowski M 1999 *Phys. B* **265** 1
- [5] Higashiwaki M, Matsui T 2002 *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** L540
- [6] Wang X Q, Liu S T, Ma N, Feng L, Chen G, Xu F J, Tang N 2012 *Appl. Phys. Express* **5** 015502
- [7] Miller N, Ager III J W, Smith III H M, Mayer M A, Yu K M, Haller E E, Walukiewicz W, Schaff W J, Gallinat C, Koblmüller G, Speck J S 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 103712
- [8] Masataka Higashiwaki, Toshiaki Matsui 2004 *Journal of Crystal Growth* **269** 162
- [9] Davydov V Yu, Klochikhin A A, Emtsev V V, Kurdyukov D A, Ivanov S V, Vekshin V A, Bechstedt F Furthmüller J, Aderhold J, Graul J, Mudryi A V, Harima H, Hashimoto A, Yamamoto A, Haller E E 2002 *Phys. Stat. Sol.* (b) **234** 787
- [10] Bhuiyan A G, Hashimoto A, Yamamoto A 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 2779
- [11] Kuokstis E, Sun W H, Shatalov M, Yang J W, Asif Khan M 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 261905
- [12] Bell A, Srinivasan S, Plumlee C, Omiya H, Ponce F A, Christen J, Tanaka S, Fujioka A, Nakagawa Y 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 4670
- [13] Zhang Z, Zhang R, Xie Z L, Liu B, Xiu X Q, Li Y, Fu D Y Lu H, Chen P, Han P, Zheng Y D, Tang C G, Chen Y H, Wang Z G 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 3416 (in Chinese) [张曾, 张荣, 谢自力, 刘斌, 修向前, 李弋, 傅德颐, 陆海, 陈鹏, 韩平, 郑有料, 汤晨光, 陈涌海, 王占国 2009 物

- 理学报 58 3416]
[14] Wu J, Walukiewicz W, Shan W, Yu K M, Ager III J W, Li S X, Haller E E, Lu H, Schaff W J 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 4457
[15] Wu P F 2007 *M. S. Dissertation* (Taipei: Chung Yuan Christian Uni-

- versity) (in Chinese) [吴佩芳 2007 硕士学位论文 (台湾: 中原大学)]
[16] Li Q, Xu S J, Xie M H, Tong S Y 2005 *J. Phys.: Condens. Matter* **17** 4853

Study on the photoluminescence properties of InN films*

Wang Jian Xie Zi-Li[†] Zhang Rong Zhang Yun
Liu Bin Chen Peng Han Ping

(*Jiangsu Provincial Key Laboratory of Photonic and Electronic Materials Science and Technology, School of Electronic Science and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China*)

(Received 29 August 2012; revised manuscript received 28 January 2013)

Abstract

The photoluminescence (PL) properties of InN films grown by metal organic chemical vapor deposition (MOCVD) have been investigated. InN has a high level of background carrier concentration, which makes the Fermi level lie above the conduction band. By nonlinear fitting of the PL results, along with the energy band relations, we calculated the band gap of InN film to be 0.67 eV and the carrier concentration $n = 5.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Thus we found a connection between PL results and the carrier concentration of InN films. In addition, we also studied the dependence of peak position and intensity of PL on temperature: the intensity of photoluminescence decreases as the temperature increases, and the peak position shows a red shift instead of an S-shape variation. Such a difference may be explained by a huge full width at half maximum of PL spectra. Also the concentration of carriers and the magnitude of the built-in electric field in the material may have influence on such a result.

Keywords: InN, MOCVD, photoluminescence, carrier concentration

PACS: 78.55.Cr, 02.60.Cb, 73.61.Ey, 81.70.Fy

DOI: 10.7498/aps.62.117802

* Project supported by the National Basic Research of China (Grant Nos. 2011CB301900, 2012CB619304), the National Hi-tech development Program of China (Grant No. 2011AA03A103), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60990311, 60820106003, 60906025, 60936004, 61176063), The Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China (Grant Nos. BK2008019, BK2011010, BK2010385, BK2009255, BK2010178), and the Research Funds from NJU-Yangzhou Institute of Opto-electronics.

[†] Corresponding author. E-mail: xzl@nju.edu.cn