

掺 Er/Pr 的 GaN 薄膜深能级的研究*

宋淑芳^{1)†} 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)

(2005 年 5 月 10 日收到, 2005 年 8 月 15 日收到修改稿)

利用深能级瞬态谱(DLTS)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)对 GaN 以及 GaN 掺 Er/Pr 的样品进行了电学和光学特性分析. 研究发现未掺杂的 GaN 样品只在导带下 0.270 eV 处有一个深能级; GaN 注入 Er 经 900°C, 30min 退火后的样品出现了四个深能级, 能级位置位于导带下 0.300 eV, 0.188 eV, 0.600 eV 和 0.410 eV; GaN 注入 Pr 经 1050°C, 30min 退火后的样品同样出现了四个深能级, 能级位置位于导带下 0.280 eV, 0.190 eV, 0.610 eV 和 0.390 eV, 对每一个深能级的来源进行了讨论. 光谱研究表明, 掺 Er 的 GaN 样品经 900°C, 30min 退火后, 可以观察到 Er 的 1538nm 处的发光, 而且对能量输运和发光过程进行了讨论.

关键词: GaN, Er, Pr, 深能级

PACC: 7280E, 7630K, 7360L

1. 引 言

GaN 中掺入稀土离子在平板显示以及光通讯中有广泛的应用前景, 因此成为国内外科研人员研究的热点^[1,2]. 由于在掺稀土 GaN 的材料中, 稀土离子主要占据 GaN 晶格中 Ga 的位置, 稀土离子的原子半径以及电负性和 Ga 原子相差比较大, 容易形成等电子陷阱. 等电子陷阱一般在禁带中将引入深能级, 深能级作为复合中心对稀土离子的发光起关键的作用, 因此对掺 Er, Pr 的 GaN 薄膜深能级的研究有重要的意义. 但是由于受到工艺条件的限制, 测试样品的制备比较困难, 因此目前该方面的报道很少. 据我们所知, 只有 Wojtowicz 等人^[3]研究了 GaN 注 Er, Eu 的电学性质, 他们的 GaN 注 Er 样品, 漏电流很大, 没有测量到样品的电流-电压($I-V$)和电容-电压($C-V$)特性; 只有 GaN 注 Eu 样品, 在 $E_c-0.36\text{eV}$ 处观察到一个深能级.

文中对 GaN 注 Er 或 Pr 的样品进行了电学特性的分析, 利用深能级瞬态谱(DLTS)确定样品深能级的位置等其他参数, 结合光谱研究对能量输运和发

光过程进行了讨论.

2. 实 验

利用金属有机物化学气相沉积(MOCVD)方法, 在 $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 衬底上外延生长 GaN 薄膜, 薄膜厚度为 $1.5\mu\text{m}$. 注入稀土离子前, 将 GaN 样品分割成几小块, 将上述样品取其中两块分别注入 Er 和 Pr, 注入剂量为 $3 \times 10^{15}/\text{cm}^2$, 注入能量为 400keV, 沿沟道方向注入, 注入时衬底温度为室温, 然后将注入后的样品放在电阻退火炉、 N_2 气氛中退火, 退火时间是 30min, 样品条件如表 1 所示.

在制备肖特基二极管之前, 对样品进行清洗, 首先用丙酮、酒精、去离子水超声 5min, 然后用 $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}=1:1$ 溶液刻蚀 10min, 再用去离子水冲洗. 利用钼片做掩模, 采用磁控溅射方法在样品两端沉积 Ti (300\AA)Al (1200\AA), 然后将样品放在快速退火炉中, 氮气气氛中退火, 退火温度为 650°C , 退火时间为 30s, 使金属和半导体合金化, 实现欧姆接触. 利用带孔(直径为 0.6mm)的钼片做掩模, 采用磁控溅

* 国家自然科学基金(批准号 60176025), 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(批准号 2005037302)资助的课题.

† E-mail: sfsong@center.njtu.edu.cn

射在样品中央沉积 Ni(300 Å)Au(1200 Å),作为肖特基势垒,如图 1 所示.

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(atom/cm ²)	注入温度/°C	注入方向	退火温度/°C
GaN	—	—	—	—	—	—
Er15	Er	400	3×10^{15}	室温	沟道	—
Er15/900	Er	400	3×10^{15}	室温	沟道	900
Pr15	Pr	400	3×10^{15}	室温	沟道	—
Pr15/1050	Pr	400	3×10^{15}	室温	沟道	1050

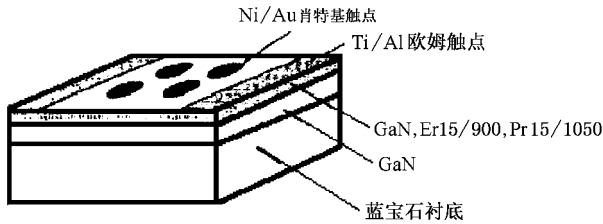


图 1 肖特基势垒样品的示意图

深能级测量设备为瑞典 INNOVANCE 公司生产的深能级瞬态谱测量仪,用双锁相放大器给出 DLTS 信号.对样品进行测量时,DLTS 温度测量范围为 77—320K,反向偏压为 $V_R = -1V$,填充脉冲高度为 $V_p = 0V$,填充脉宽为 $100\mu s$,频率为 1MHz,率窗为 1.656ms 到 165.6ms.利用 DLTS 测量了 GaN,Er15/900,Pr15/1050 样品深能级的位置等其他参数.

用 IFS/20HR 傅里叶变换红外光谱仪测量掺 Er 的 GaN 薄膜室温 1538nm 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,激发功率分别是 100mW,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. DLTS 测量结果分析

图 2 是 GaN,Er15/900,Pr15/1050 样品 DLTS(率窗为 1.656ms)图谱,温度范围为 77—320K,对于 GaN 样品只在 162K 处出现了一个峰,通过改变率窗,做出 $\ln(e_n/T^2)$ 对 $1/kT$ 的 Arrhenius 图(图 3),可以得到深能级的位置在 $E_{\text{GaN}} = E_c - 0.27\text{eV}$,即导带下 0.27eV 处,其散射截面为 $1.6 \times 10^{-15}/\text{cm}^2$,浓度为 $2.5 \times 10^{14}/\text{cm}^3$,如表 2 所示. Er15/900 样品的 DLTS(率窗为 1.656ms)图谱,在 125K,170K,241K,288K 处

出现了四个峰,从图 3 中 Er15/900 样品的发射率时间与温度倒数关系曲线,可以得到深能级的位置在 $E_{\text{Er1}} = E_c - 0.188\text{eV}$, $E_{\text{Er2}} = E_c - 0.300\text{eV}$, $E_{\text{Er3}} = E_c - 0.410\text{eV}$, $E_{\text{Er4}} = E_c - 0.600\text{eV}$. 相对应的其散射截面和浓度如表 2 所示. Pr15/1050 样品的 DLTS(率窗为 1.656ms)图谱在 130K,163K,225K,292K 处出现了四个峰,从 Pr15/1050 样品的发射率时间与温度倒数关系曲线,可以得到深能级的位置在 $E_{\text{Pr1}} = E_c - 0.190\text{eV}$, $E_{\text{Pr2}} = E_c - 0.280\text{eV}$, $E_{\text{Pr3}} = E_c - 0.390\text{eV}$, $E_{\text{Pr4}} = E_c - 0.610\text{eV}$. 相对应的其散射截面和浓度如表 2 所示.

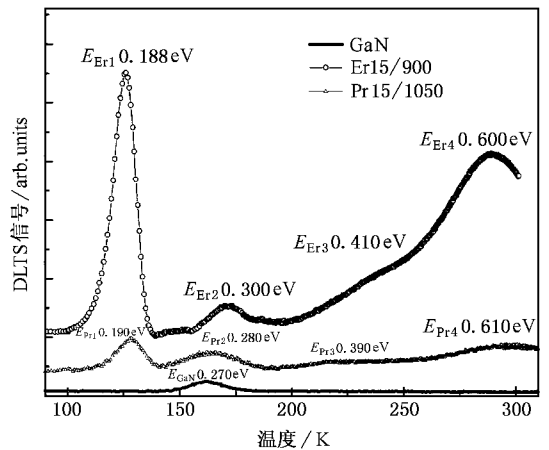


图 2 GaN,Er15/900,Pr1050 样品的 DLTS 图谱

目前对 GaN 深能级的研究比较多,Hacke 等人^[4]利用 HVPE 方法制备的 GaN 薄膜,研究发现在导带下 0.264eV,0.564eV,0.662eV 处有三个深能级;Gotz 等人^[5]研究由 MOCVD 方法生长的 n-GaN 时,在导带下 0.18eV,0.49eV 处观察到两个深能级;Wang 等人^[6]研究由 MBE 方法生长的 n-GaN 时,在导带下 0.234eV,0.578eV,0.657 eV,0.961 eV,0.240 eV 处观察到五个深能级;Fang 等人^[7,8]研究 HVPE 方法制备的 GaN 的膜厚对深能级的影响,在导带下

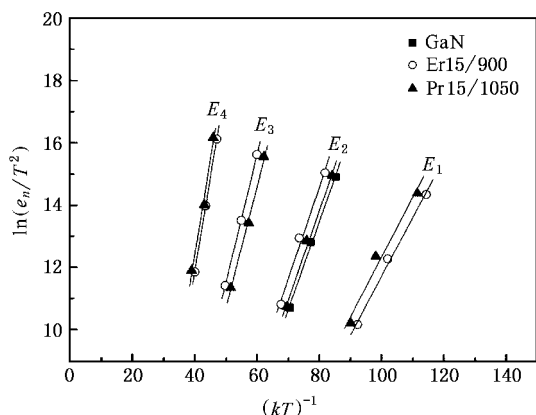


图 3 GaN ,Er15/900 ,Pr15/1050 样品的发射率时间倒数与温度倒数的 Arrhenius 图

0.20eV ,0.34eV ,0.59eV ,0.66eV ,0.89eV 处观察到五个深能级 ;Cho 等人^[9]研究由 MOCVD 方法生长的 n-GaN 时 ,在导带下 0.23eV ,0.60eV 处观察到两个深能级 .从上面的研究结果来看 ,采用不同的制备方法制备的 GaN 的晶体质量不尽相同 ,差别很大 ,由 MOCVD 制备的 GaN 的深能级比较少 .

与上述研究结果相比较 ,本文的 GaN 样品只有一个深能级 ,深能级数最少 ,说明样品的质量比较好 ,深能级位置在 $E_c - 0.270\text{eV}$ 处 ,与 Hacke 等人^[4]的研究结果相似 .

注入 Er 或 Pr 后 ,分别出现了四个深能级 ,现讨论如下 :

$E_{Er2} = E_c - 0.300\text{eV}$ 和 $E_{Pr2} = E_c - 0.280\text{eV}$ 能级与 GaN 样品的深能级 $E_{GaN} = E_c - 0.270\text{eV}$ 的位置基本相同 ,俘获截面基本一致 ,而且三个能级的 Arrhenius 图相似 ,因此这三个能级来源于相同的缺陷 ,是 GaN 本身的缺陷 .一般研究认为 ,对于未掺杂的 n 型 GaN ,导带下 0.18eV—0.27eV 的深能级是由于 N 空位(V_N)引入的^[8] ,正是由于 V_N 的出现导致未掺杂的 GaN 呈现 n 型 .而且 V_N 的形成能为 1—4eV ,只有离子注入和低温生长可能产生 V_N ^[10] .因此在本实验中 , $E_{GaN} = E_c - 0.270\text{eV}$, $E_{Er2} = E_c - 0.300\text{eV}$, $E_{Pr2} = E_c - 0.280\text{eV}$ 处的深能级可能来源于 V_N ,由于注入过程中 V_N 缺陷数量增加的缘故使得 E_{Er2} 和 E_{Pr2} 的浓度高于 E_{GaN} .

表 2 GaN 样品、Er15/900 样品、Pr15/1050 样品的 DLTS 参数

	GaN	Er15/900	Pr15/1050
深能级 E_1			
能级位置/eV	—	$E_c - 0.188 (E_{Er1})$	$E_c - 0.190 (E_{Pr1})$
浓度 N/cm^{-3}	—	5.34×10^{16}	3.64×10^{15}
俘获截面 σ/cm^2	—	5.60×10^{-16}	5.60×10^{-16}
深能级 E_2			
能级位置/eV	$E_c - 0.270 (E_{GaN})$	$E_c - 0.300 (E_{Er2})$	$E_c - 0.280 (E_{Pr2})$
浓度 N/cm^{-3}	2.50×10^{14}	3.60×10^{14}	3.00×10^{14}
俘获截面 σ/cm^2	1.60×10^{-15}	1.80×10^{-15}	2.00×10^{-15}
深能级 E_3			
能级位置/eV	—	$E_c - 0.410 (E_{Er3})$	$E_c - 0.390 (E_{Pr3})$
浓度 N/cm^{-3}	—	6.20×10^{14}	1.30×10^{14}
俘获截面 σ/cm^2	—	2.80×10^{-15}	3.00×10^{-15}
深能级 E_4			
能级位置/eV	—	$E_c - 0.600 (E_{Er4})$	$E_c - 0.610 (E_{Pr4})$
浓度 N/cm^{-3}	—	1.50×10^{16}	2.50×10^{15}
俘获截面 σ/cm^2	—	5.00×10^{-15}	5.00×10^{-15}

$E_{Er1} = E_c - 0.188\text{eV}$ 和 $E_{Pr1} = E_c - 0.190\text{eV}$ 的能级位置基本相同 ,俘获截面相等 ,两个能级的 Arrhenius 图相似 ,因此这两个能级也来源于相同的缺陷 ;Filhol 等人^[11]利用密度泛函理论计算掺稀土原子 Eu ,Er ,Tm 的 GaN 能级时发现 ,如果稀土离子占据 Ga 的晶格位置(RE_{Ga}) ,在禁带中不引入深能级 ,大多数中性的 N 空位被 RE_{Ga} 束缚形成 $RE_{Ga} - V_N$ 络合物 ,使这三种稀土离子将在导带下 0.2eV 处

引入深能级 .我们的实验结果与 Filhol 的理论计算结果比较符合 ,因此我们认为 $E_{Er1} = E_c - 0.188\text{eV}$ 和 $E_{Pr1} = E_c - 0.190\text{eV}$ 能级来源于 $RE_{Ga} - V_N$ 络合物 .

$E_{Er4} = E_c - 0.600\text{eV}$ 和 $E_{Pr4} = E_c - 0.610\text{eV}$ 能级位置基本相同 ,俘获截面相等 ,两个能级的 Arrhenius 图相似 ,因此这两个能级也来源于相同的缺陷 .Lee^[12]在注入 As 的 GaN 样品和 Chen^[13]在注入 Si 的 GaN 样品中测量到导带下 0.600eV 处出现了深能

级, Haase^[14]和 Hacke^[4]将测量结果与 Jenkins^[15]等用紧束缚法计算进行比较后认为该深能级来源于占据 Ga 晶格位置的 N 原子, 即 N 的反位缺陷, 记为 N_{Ga} . 因此 $E_{E_{t4}} = E_c - 0.600\text{eV}$ 和 $E_{P_{t4}} = E_c - 0.610\text{eV}$ 可能来源于样品中 N_{Ga} .

$E_{E_{t3}} = E_c - 0.410\text{eV}$ 和 $E_{P_{t3}} = E_c - 0.390\text{eV}$ 深能级具体的来源不清楚, 我们注意到 Wojtowicz 等人研究 GaN 掺 Eu 样品, 在 $E_c - 0.360\text{eV}$ 处观察到一个深能级, 对于不同的稀土离子能级位置稍有差别, 但差别不大, 与 Filhol^[11]的理论计算结果比较, 这两个能级可能来源于处于间隙位置的稀土离子(RE_i)或是 RE_{Ga} 与处于间隙位置的 Ga 原子和 N 原子的络合物. 关于这一个能级尚待进一步工作去辨认、指派.

3.2. 光致发光谱(PL)的研究

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. 样品经 900°C , 30min 退火后, 可以观察到 1538nm 处的红外光发射(如图 4 所示), 是 Er^{3+} 的 $^4I_{13/2}$ 能级向基态 $^4I_{15/2}$ 能级跃迁的结果, 由于晶体场下, Er^{3+} 的 $^4I_{13/2}$ 能级和 $^4I_{15/2}$ 能级分裂, 而且在 1553nm, 1514nm 处出现了两个小峰.

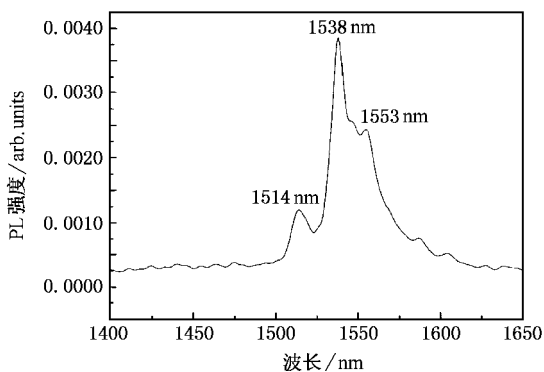


图 4 Er15/900 样品的光致发光谱(激发波长为 514nm)

在 GaN 中, 稀土离子是一个相对简单的掺杂物, 由于最外层的 5s 和 5p 电子层屏蔽了 4f 层电子, 稀土离子的电学和磁学性质与自由离子相似, 与基体材料的结构没有太大的关系, 因此可以得到尖锐的、类原子的光谱. 但是由于 4f 层与基体材料相互作用弱, 使得杂质发光的激发概率小, 另外, 等电子陷阱的存在, 在禁带中引入了新的能级, 使得能量转移变得复杂.

GaN 中稀土离子发光机理主要包括直接激发和

间接激发^[16]. 直接激发又称为共振激发, 即激发光的能量正好等于稀土离子的 4f 电子基态到某一激发态的能量差, 4f 电子直接吸收能量. 间接激发包括高于禁带宽度的激发和低于禁带宽度的激发. 间接激发存在能量转移过程, 高于禁带宽度的激发能量从载流子转移到 4f 电子, 低于禁带宽度的激发能量从等电子陷阱或者缺陷转移到 4f 电子. 在本文的掺 Er 的 GaN 光致发光实验中, 选用 514nm 的 Ar 离子激光器作为激发光源, 因此激发机理属于低于禁带宽度的激发. 激发能量从等电子陷阱或者缺陷转移到 4f 电子. 上面关于掺 Er 的 GaN 样品深能级测量与讨论, 可知在 GaN 样品中注入 Er 经退火后, 在禁带中引入了三个深能级, 加上 GaN 本身的深能级共有四个深能级, 这些深能级或来源于等电子陷阱或来源于缺陷, 都可能成为能量运输的媒介, 将能量转移到 Er 的 4f 电子.

4. 结 论

我们对掺 Er 或 Pr 的 GaN 样品进行了电学和光学特性的分析, 主要结果包括以下两个方面:

1. DLTS 结果表明, 注入 Er 或 Pr 后, 将引入四个深能级, 其中 $E_{E_{t2}} = E_c - 0.300\text{eV}$ 和 $E_{P_{t2}} = E_c - 0.28\text{eV}$ 能级来源于 GaN 本身, $E_{E_{t1}} = E_c - 0.188\text{eV}$ 和 $E_{P_{t1}} = E_c - 0.190\text{eV}$, $E_{E_{t4}} = E_c - 0.600\text{eV}$ 和 $E_{P_{t4}} = E_c - 0.610\text{eV}$ 以及 $E_{E_{t3}} = E_c - 0.410\text{eV}$ 和 $E_{P_{t3}} = E_c - 0.390\text{eV}$ 是由于注入引入的. $E_{E_{t1}} = E_c - 0.188\text{eV}$ 和 $E_{P_{t1}} = E_c - 0.190\text{eV}$ 能级来源于 $RE_{Ga}-V_N$ 络合物, $E_{E_{t4}} = E_c - 0.600\text{eV}$ 和 $E_{P_{t4}} = E_c - 0.610\text{eV}$ 来源于样品中 N_{Ga} . $E_{E_{t3}} = E_c - 0.410\text{eV}$ 和 $E_{P_{t3}} = E_c - 0.390\text{eV}$ 深能级具体的来源尚未确定, 但该能级可能与 Er 或 Pr 离子有关.

2. 掺 Er 的 GaN 样品经 900°C , 30min 退火后, 可以观察到 Er^{3+} 的 $^4I_{13/2}$ 能级向基态 $^4I_{15/2}$ 能级跃迁 1538nm 处的发光.

1993 年 Lozykowski^[17]通过分析发光动力学提出掺稀土 III-V 族化合物薄膜复杂稀土离子等电子陷阱模型. 2004 年 Filhol 等人^[11]利用密度泛函理论计算掺入稀土原子 Eu, Er, Tm 在 GaN 中引入的深能级. 虽然 2003 年 Wojtowicz 等人利用实验方法测定 GaN 注 Er, Eu 的深能级问题, 但是其实验结果不理想, 因此直到现在没有精确的实验数据来验证理论计算. 本文测量到了 GaN 注 Er, Pr 的深能级, 而且

结合理论计算对每个深能级的来源进行了详细讨论,得到了比较理想的结果,该结果证实了复杂稀土

离子等电子陷阱模型的正确性,并且能够帮助我们进一步理解稀土离子发光的能量输运问题.

-
- [1] Ruterana P, Special Issues, EMRS 2003 Symposium J. Rare earth doped materials for photonic, Strasbourg 2003 *Mater. Sci. Eng. B* **105**
- [2] 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]
- [3] Wojtowicz T, Matias V, Marie P, Mamor M, Pipeleers B, Ruterana P, Vantomme A 2003 *Mater. Sci. Eng. B* **105** 122
- [4] Hacke P, Detchprohm T, Hiramatsu K, Sawaki N 1994 *J. Appl. Phys.* **76** 304
- [5] Gotz W, Johnson N M, Amano H, Akasaki I 1994 *Appl. Phys. Lett.* **65** 463
- [6] Wang C D, Yu L S, Lau S S, Yu E T, Kim W, Botchkarev A E, Morkoc H 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 1211
- [7] Fang Z Q, Look D C, Jasinski J, Benamara M, Liliental-Weber Z, Molnar R J 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 332
- [8] Fang Z Q, Look D C, Polenta L 2002 *J. Phys. Condens. Matter* **14** 13061
- [9] Cho H K, Kim C S, Hong C H 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 1485
- [10] Neugebauer J, Van de Walle C G 1994 *Phys. Rev. B* **50** 8067
- [11] Filhol J S, Jones R, Shaw M J, Briddon P R 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 2841
- [12] Lee L, Lee W C, Chung H M, Lee M C, Chen W H, Chen W K 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 1812
- [13] Chen X D, Huang Y, Fung S, Beling C D, Ling C C, Sheu J K, Lee M L, Chi G C, Chang S J 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 3671
- [14] Haase D, Schmid M, Kumer W, Dornier A, Harle V, Scholz F, Burkard M, Schweizer H 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 2525
- [15] Jenkins D W, Dow J D 1989 *Phys. Rev. B* **39** 3317
- [16] Lozykowski H J, Jadwisieniczak W M, Brown I G 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 210
- [17] Lozykowski H J 1993 *Phys. Rev. B* **48** 17758

Deep level transient spectroscopy studies of Er and Pr implanted GaN films^{*}

Song Shu-Fang^{1)†} 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 10 May 2005 ; revised manuscript received 15 August 2005)

Abstract

Deep level transient spectroscopy measurements were used to characterize the electrical properties of metal organic chemical vapor deposition grown undoped, Er-implanted and Pr-implanted GaN films. Only one deep level located at 0.270 eV below the conduction band was found in the as-grown GaN films. But four defect levels located at 0.300 eV, 0.188 eV, 0.600 eV and 0.410 eV below the conduction band were found in the Er-implanted GaN films after annealing at 900 °C for 30 min, and four defect levels located at 0.280 eV, 0.190 eV, 0.610 eV and 0.390 eV below the conduction band were found in the Pr-implanted GaN films after annealing at 1050 °C for 30min. The origins of the deep defect levels are discussed. After annealing at 900°C for 30min in a nitrogen flow, Er-related 1538nm luminescence peaks could be observed for the Er-implanted GaN sample. The energy-transfer and luminescence mechanism of the Er-implanted GaN film are described.

Keywords : GaN, Er, Pr-implantation, deep level transient spectroscopy

PACC : 7280E, 7630K, 7360L

^{*} 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).

[†] E-mail: sfsong@center.njtu.edu.cn