

非掺杂 GaN 薄膜的黄光发射机理研究^{*}

赖天树, 林位株, 莫 党

(中山大学超快速激光光谱学国家重点实验室 // 物理学系, 广东 广州 510275)

摘 要: 提出了一种新的光谱——吸收归一化光致发光激发谱, 并用这种光谱研究了非掺杂 GaN 薄膜的黄光发射。实验上首次直接测出了黄光发射的初始态的共振吸收峰位, 从而解决了长期争论的有关黄光发射的发光机理问题。

关键词: GaN 薄膜; 黄光发射; 吸收归一化光致发光激发谱

中图分类号: O472.3; O433.4 文献标识码: A 文章编号: 0529-6579 (2002) 01-0116-03

GaN 半导体由于具有宽带隙、高热传导率和强的原子键, 使得它成为制造高温、高功率紫、蓝、绿发光器件的理想材料, 并已报道了基于 GaN 的蓝光发射 LED 和 LD 器件^[1,2]。尽管在 GaN 的生长工艺和器件制造方面已取得了巨大的进展, 但是对 GaN 的发光性质仍未完全理解, 如非掺杂 GaN 薄膜中普遍存在的 ~2.2 eV 黄光发射 (YL) 的发射机理和发射能级的起源仍然不完全清楚, 这又阻碍了生长工艺和高效率发光器件的发展, 因为 YL 会与带间发射竞争^[3], 降低了带间发射的效率。

对非掺杂 GaN 薄膜的 YL 的研究已有许多报道^[3-8]。普遍认同 YL 的发射性质为施主—受主对 (DAP) 复合, 但对施主、受主能级在带隙中的位置仍有争论。Ogino 等^[4]使用光致发光谱 (PLS) 和光致发光激发谱 (PLES) 研究了低温下非掺杂 GaN 薄膜的 YL, 认为 YL 为浅施主—深受主 (SD—DA) 复合。Glaser 等^[5]使用 PLS 和光学探测磁共振 (ODMR) 研究了非掺杂 GaN 薄膜的 YL, 认为 YL 起源于深施主—浅受主 ((DD—SA) 复合。Hofmann 等^[6]也使用 PLS 和 ODMR 研究了非掺杂 GaN 薄膜的 YL, 但却认为 YL 起源于浅施主—深施主 (或深受主) (SD—DD (DA)) 复合。

此外, Neugebauer 等^[7]的基于第一性原理的理论计算和 Reynolds 等^[8]的实验结果也支持 YL 的 SD—DA 模型。出现上述争论的根本原因是不能从实验上直接测量 YL 的初始态的能级位置。为此, 本文提出一种新的吸收归一化光致发光激发谱, 并从实验上直接测量出 YL 的初始态的能级位置。

1 吸收归一化光致发光激发谱原理

传统的光致发光激发谱被广泛用于研究发光带或发光线的激发效率对激发波长 (或激发光子能量) 的依赖性。它定义为样品在单位强度的波长为 λ 的光激发下, 在某一发射波长 λ_0 处探测到的相对发光强度。设入射到样品上的准单色激发光的光强为 $I(\lambda)$, 在波长为 $\lambda_0 (> \lambda)$ 处探测到的相对发光强度为 $F_{em}(\lambda, \lambda_0)$, 则光激发谱 $F_{PLES}(\lambda, \lambda_0)$ 定义为:

$$F_{PLES}(\lambda, \lambda_0) = F_{em}(\lambda, \lambda_0) / I(\lambda) \quad (1)$$

显然, 在 λ_0 处探测到的发光强度 $F_{em}(\lambda, \lambda_0)$ 依赖于 4 个因素: ① 是准单色激发光强度 $I(\lambda)$, ② 是样品的被激发能级的吸收率 $A(\lambda)$, ③ 是被激发能级吸收的能量向发射 λ_0 的初始态的能量转移效率 $\eta(\lambda, \lambda_0)$, ④ 是发射 λ_0 的初始态和终止态之间的辐射复合几率 $\gamma(\lambda_0)$ 。所以, 在 λ_0 处实验测量到的发光强度应正比于上述 4 个因素的乘积:

$$F_{em}(\lambda, \lambda_0) \propto I(\lambda) A(\lambda) \eta(\lambda, \lambda_0) \gamma(\lambda_0) \quad (2)$$

代 (2) 式入 (1) 式得光致发光激发谱为:

$$F_{PLES}(\lambda, \lambda_0) \propto A(\lambda) \eta(\lambda, \lambda_0) \gamma(\lambda_0) \quad (3)$$

由于 $\gamma(\lambda_0)$ 与激发波长 λ 无关, 所以它的大小只影响激发谱的总体强度, 即激发谱的幅度缩放, 而不影响激发谱的光谱能量分布形式。所以, (3) 式可进一步简化为:

$$F_{PLES}(\lambda, \lambda_0) \propto A(\lambda) \eta(\lambda, \lambda_0) \quad (4)$$

(4) 式表明传统的激发光谱反映的是被激发能级的吸收率 $A(\lambda)$ 与被激发能级吸收的能量向发射波长 λ_0 的初始态的能量转移效率 $\eta(\lambda, \lambda_0)$ 的乘积, 而不

* 收稿日期: 2001-11-14;

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (69888005); 广东省自然科学基金资助项目 (970148)

作者简介: 赖天树 (1963—), 男, 教授, E-mail: stslts@zsu.edu.cn

是仅反映被激发能级向 λ_0 的 $\eta(\lambda, \lambda_0)$ 。这使得激发谱的分布形式复杂化,解谱变得困难。为了消除被激发态的吸收率 $A(\lambda)$ 对激发谱的影响,我们定义吸收归一化光致发光激发谱 (ANPLES) $F_{\text{ANPLES}}(\lambda, \lambda_0) = F_{\text{PLIES}}(\lambda, \lambda_0) / A(\lambda)$ 。代(4) 式入定义中得吸收归一化光致发光激发谱为:

$$F_{\text{ANPLES}}(\lambda, \lambda_0) \propto \eta(\lambda, \lambda_0) \tag{5}$$

显然, $\eta(\lambda, \lambda_0)$ 的极大值出现在 λ_0 发射的初始态共振吸收能量为 $E = hc/\lambda$ 的激发光子时。 h 和 c 分别为普朗克常数和光速。因此, 在 ANPLES 中, 强的激发峰位对应于被探测发射的初始态的共振吸收能级。所以, 可以使用 ANPLES 直接实验测量任何发射的初始态的能级位置。

2 非掺杂 GaN 薄膜的黄光发射的实验研究

厚度约 1.5 μm 的非掺杂 GaN 薄膜采用低气压 MOCVD 法生长在宝石衬地上, 室温电子浓度约为 $1.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 。使用 Acton 150 光栅光谱仪测得 GaN 薄膜样品的反射和透射光谱分别如图 1 中 R 和 T 标注的曲线, 并用公式 $A=1-R-T$ 计算得样品的吸收谱如图 1 中 A 标注曲线。图 1 中透射和反射谱中的强振荡是薄膜的多光束干涉效应引起的。使用 Hitachi F 4500 光栅色散荧光光谱仪实验测得黄光发射光谱和在 2.25 eV (550 nm) 探测的激发光谱分别如图 2 中插图和曲线 a 所示。显然, 激发谱 a 中除了锐的带边缘吸收变化外, 没有给出任何其它信息。因此, 不能判断 YL 的性质。

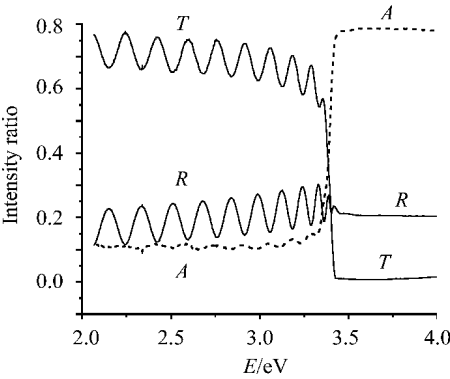


图 1 GaN 薄膜的透射光谱、反射光谱和吸收光谱
Fig. 1 The transmission, reflectance and absorbance spectra of GaN film

用图 2 中的 a 激发谱除以图 1 中的吸收谱 A 得 ANPLES。如图 2 中曲线 b 所示, 在 3.377 eV 处出现一个强的激发峰。此激发峰位即为 YL 带的初始态的共振吸收能级, 即施主能级。因此, 我们使用

ANPLES 首次实验上直接测量出了引起 YL 的施主能级的能量为 3.377 eV。

根据 GaN 带隙对温度的依赖关系^[9]:

$$E_g(T) = 3.480 - 0.162[\exp(366/T) - 1] \tag{6}$$

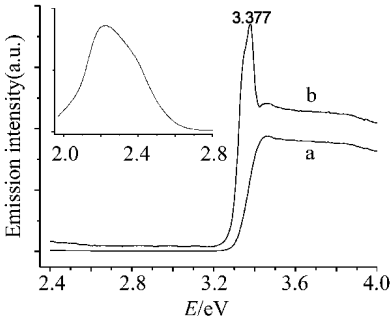


图 2 在 2.25 eV 探测的 GaN 薄膜的激发光谱

Fig. 2 The excitation spectra of GaN film detected at 2.25 eV
a 传统的激发光谱; b 吸收归一化激发光谱

计算得 $T=300 \text{ K}$ 时 GaN 薄膜的带隙宽度为 $E_g(300 \text{ K}) = 3.412 \text{ eV}$ 。因此, 引起黄光发射的施主杂质的束缚能 $E_D = 3.412 - 3.377 = 35 \text{ meV}$ 。这比 Ogino 等^[9] 的估算值 25 meV 大。Ogino 等在 4.2 K 低温下测得施主约束激子的束缚能为 5 meV, 并假定约束激子的施主即为引起黄光发射的施主, 并用海利斯法则 (Haynes' rule) 估算出施主的束缚能为 25 meV。我们认为本文的测量结果 35 meV 更可信。显然, 我们的实验结果支持黄光发射的 SD-DA (DD) 复合模型。

3 结 论

本文提出了一种新的吸收归一化光激发谱, 并描述了其工作原理。应用它首次实验测量出了引起 GaN 的 YL 的初始态的共振吸收能级为 3.377 eV, 位于导带底下 35 meV 处, 为浅施主。因此, 黄光发射为浅施主—深受主 (或深施主) 复合发射。本文的实验成功表明 ANPLES 是一种非常有用的光谱。

致谢: 感谢美国 Kansas State University 物理系的 H X. Jiang 教授提供了 GaN 薄膜样品

参考文献:

[1] NAKAMURA S, SENO H M, IWASA N, et al. Superbriht green InGaN single quantum well-structure light emitting diodes[J]. Jpn J Appl Phys, 1995, 34(10B): L1332.
[2] NAKAMURA S, SENO H M, NAGAHAMA S, et al. InGaN/

- GaN/AlGaIn-based laser diodes with modulation doped strained-layer superlattices[J]. Jpn J Appl Phys, 1997, 36 (12A): L1568.
- [3] XU H Z, BELL A, WANG Z G, et al. Competition between band gap and yellow luminescence in undoped GaN grown by MOVPE on sapphire substrate[J]. J Crystal Growth, 2001, 222: 96—103.
- [4] OGINO T, AOKI M. Mechanism of yellow luminescence in GaN[J]. Jpn J Appl Phys, 1980, 19(12): 2395—2405.
- [5] GLASER E R, KENNEDY T A, DOVERSPIKE K, et al. optically detected magnetic resonance of GaN films grown by organometallic chemical-vapor deposition[J]. Phys Rev B, 1995, 51: 13326.
- [6] HOFMANN D M, KOVALEV D, STEUDE G, et al. Properties of yellow luminescence in undoped GaN epitaxial layers [J]. Phys Rev B, 1995, 52: 16702.
- [7] NEUGEBAUER J, Van De WALLE C G. Gallium vacancies and the yellow luminescence in GaN[J]. Appl Phys Lett, 1996, 69(4): 503.
- [8] REYNOLDS D C, LOOK D C, JOGAI B, et al. Source of the yellow luminescence band in GaN grown by gas-source molecular beam epitaxy and the green luminescence band in single crystal ZnO[J]. Solid state Comm, 1998, 106(10): 701—704.
- [9] CHICHIBU S F, TORII K, DEGUCHI T, et al. Photoreflectance spectra of excitonic polaritons in GaN substrate prepared by lateral epitaxial overgrowth[J]. Appl Phys Lett, 2000, 76 (12): 1576.

Mechanism of Yellow Photoluminescence in Undoped GaN Films

LAI Tian shu, LIN Wei zhu, MO Dang

(State Key Laboratory of Ultrafast Laser Spectroscopy //Department of Physics,
Sun Yat sen (Zhongshan) University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: A new spectroscopy — absorption, normalized photoluminescence excitation spectroscopy, was proposed and used to study yellow emission of undoped GaN films. The resonant absorptive peak position of the initial state responsible for the yellow luminescence was measured directly in experiment for the first time to our knowledge. Therefore, the mechanism of the yellow luminescence, which was controversial for long time, was determined.

Key words: GaN film; yellow luminescence; absorption normalized photoluminescence excitation spectroscopy