

HVPE 生长 GaN 厚膜光致发光特性研究

竹有章¹ 傅关新¹ 王红霞¹ 孙振¹ 苑进社²

(¹ 第二炮兵工程学院 物理教研室, 陕西 西安 710025; ² 重庆师范大学物理与电子工程学院, 重庆 400047)

摘要 利用吸收光谱和光致发光(PL)光谱研究了氢化物气相外延(HVPE)法生长的 GaN 厚膜材料发光特性。研究发现当激发脉冲光源的重复频率较低时, PL 光谱中仅能观察到带边发光峰, 当重复频率增加时, PL 光谱中不仅出现带边发光峰, 还可观察到蓝带发光峰和黄带发光峰; 随着光源重复频率的增加, 带边发光峰与黄带发光峰、蓝带发光峰的光强之比也随着增大。分析认为蓝带发光起源于材料中碳杂质缺陷而黄带发光可能与位错等结构缺陷有关。

关键词 薄膜材料; GaN; 光致发光; 蓝带发光; 黄带发光

中图分类号 O472.3; O482.31 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/LOP48.093101

Luminescence of GaN Thick Film Grown by HVPE

Zhu Youzhang¹ Fu Guanxin¹ Wang Hongxia¹ Sun Zhen¹ Yuan Jinshe²

(¹ Department of Physics, The Second Artillery Engineering College, Xi'an, Shaanxi 710025, China)
(² School of Physics and Electronic Engineering, Chongqing Normal University, Chongqing 400047, China)

Abstract Unintentionally doped GaN thick film grown on (0001) oriented Al₂O₃ substrate by hydride vapor phase epitaxy (HVPE) is studied in experiments, by absorption spectra and photoluminescence (PL) spectrum. The blue and yellow luminescence at room temperature are observed. The results indicate that when the frequency is low, the PL spectrum is contained by only band-side emission; however, when the frequency becomes high, there are three emission bands (band-side emission, blue emission and yellow emission). Meanwhile, the higher of the frequency, the larger of I_1 (intensity of band-side emission) / I_2 (intensity of blue emission) and I_1 / I_3 (intensity of yellow emission). After calculation and analysis, it can be considered that the blue luminescence is related with the impurity C of the sample, and the yellow luminescence is related with the structure defects like as dislocations.

Key words film material; GaN; photoluminescence; blue emission; yellow emission

OCIS codes 310.0310; 310.1860; 300.0300

1 引言

GaN 是一种直接宽带隙半导体材料, 具有高的热导率、高的电子迁移率 [室温下为 $2.7 \times 10^7 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$], 高击穿电压 ($3 \times 10^6 \text{ V/cm}$)、高异质结面电荷密度 (10^{13} cm^{-2})、稳定的物理性质和化学性质、耐高温、耐腐蚀等众多优点^[1~4], 因此是制造短波长高亮度发光器件和耐高温器件的理想材料^[5], 在紫外探测器得到广泛应用^[6~9], 并且已经相继制造出了蓝绿色发光二极管和蓝色激光器光电子器件^[10,11]。由于 N₂ 在生长温度下具有很高的分解压, 使得 GaN 材料生长十分困难, 众多生长方法中, 氢化物气相外延(HVPE)是比较成功的外延技术, 该方法设备简单, 生长速度快, 而且位错密度小, 是外延 GaN 厚膜最为有效的方法之一。

但是, 由于生长工艺的不完善, 目前还很难生长出完美的 GaN 厚膜, 使得非掺杂的 GaN 不仅会出现带间跃迁辐射, 还会出现黄带发光和蓝带发光^[12~14]。这些发光会与带间跃迁辐射相竞争, 大大地降低了器件的发光效率^[15]。到目前为止, 对于蓝带发光和黄带发光的机理和起源还没有确切的公认说法。关于黄带发光的起源已经有了深入的研究, Ogino 等^[12]认为黄带是由浅施主到深受主的跃迁形成的, Glaser 等^[16]认为

收稿日期: 2011-03-01; **收到修改稿日期**: 2011-04-13; **网络出版日期**: 2011-07-07

基金项目: 国家自然科学基金(11074200)资助课题。

作者简介: 竹有章(1971—), 男, 博士, 副教授, 主要从事半导体材料电子结构及光电特性等方面的研究。

E-mail: yzh_zhu@sohu.com

是深施主到浅受主的复合, Suski 等^[17]认为是 Ga 空位和 N 空位的深受主到浅受主的复合, 赖天树等^[18]则认为缘由是 V_{Ga} 、 O_N 。尽管对黄带发光的产生机理还存在争议, 但是导致的主要原因还是与材料中的晶格缺陷、杂质相关。而对于蓝带发光的研究则比较少, 还存在较大的争论。李述体等^[19]认为蓝带发光是导带到深受主跃迁发射, 李欣等^[20]则认为蓝带发光是施主型发射。

本文基于 HVPE 生长 GaN 材料, 以 GaCl 为镓源, NH_3 为氮源, 于 1000 °C 左右在蓝宝石衬底上生长。对生长出来的 GaN 材料做光致发光(PL)光谱, 在改变激发光源频率的情况下, 对 PL 光谱中黄带与蓝带发光进行了研究。

2 实验

生长材料前, 首先对蓝宝石(0001)衬底进行清洗, 依次经过三氯乙烯、丙酮、乙醇的超声波清洗, 去除油脂, 在经过混合液(硫酸和磷酸的体积比为 3:1)的加热清洗, 最后用去离子水反复冲洗, 甩干, 置于反应腔中。

HVPE 系统中生长 GaN 的是一个水平两温区石英反应区, 镓舟所处温区为 850 °C, 氯化氢在氮气的携带下, 通过镓舟, 与其中的金属镓反应, 生成氯化镓, 氯化镓与氨气分别引入生长区, 温度是 1070 °C, 在生长衬底上反应生成 GaN, 生长时 HCl 的流速为 0.01 SLM, 氨气流量是 1.0 SLM, 生长时间为 15 min。所生长 GaN 厚膜材料厚度为 16.2 μm 。

利用 SPI3800 原子力显微镜(AFM)分析 GaN 薄膜的表面形貌, 利用日立 U-4100 分光光度计测得吸收光谱和透射谱。样品的 PL 光谱的激发光源是 MPB MSX-250 KrF 激光器, KrF 激光器的输出光波长是 248 nm, 光束尺寸是 6 mm \times 12 mm, 脉冲频率可变, 分别选择 10, 20, 30, 40 Hz, 发射光经柱透镜聚焦, 光致发光谱用 Ocean Optics 公司 USB4000 型光纤光谱仪接收。

3 实验结果与分析

图 1 为由 AFM 扫描的 GaN 薄膜表面形貌。由图可见, 样品表面具有倒金字塔结构的凹坑, 在 5 $\mu m \times 5 \mu m$ 扫描范围内, 样品形貌均方根(RMS)不平整度值为 0.817 nm, 样品形貌平均不平整度值为 0.645 nm, 说明样品表面均比较平整光滑。

图 2, 3 分别是 GaN 薄膜的吸收谱和透射谱。从吸收谱中可以看出在 365 nm 处是一个分界点, 波长小于 365 nm 的光波被急剧吸收, 而 365 nm 以上的光波则基本没有被吸收, 由公式 $E_g = 1.24/\lambda$ (式中 $\lambda = 365$ nm) 可以得出 $E_g = 3.4$ eV, 这和实验值(室温下为 3.39 eV)一

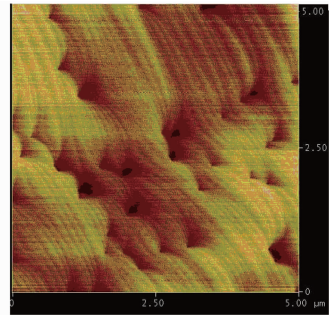


图 1 GaN 薄膜表面形貌

Fig. 1 Surface topography of GaN film

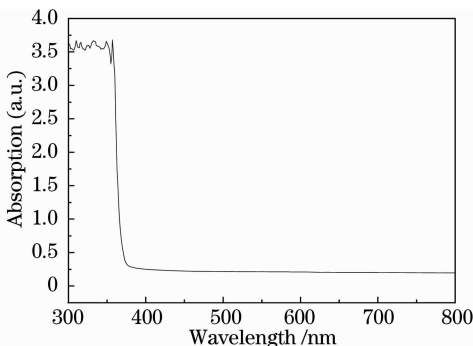


图 2 GaN 薄膜吸收光谱

Fig. 2 Absorption spectrum of GaN film

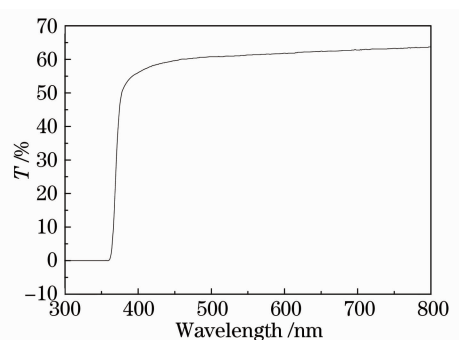


图 3 GaN 薄膜透射谱

Fig. 3 Transmission spectrum GaN film

致,说明生长出来的 GaN 质量比较好。观察365 nm以下的吸收谱,发现有少量不明显的干涉条纹,这主要是因为样品的厚度比较厚,从而导致干涉条纹不是很明显。样品透射谱中可以看出样品在365~800 nm的平均透射率在60%以上,而且样品的截止边较为陡直。

图4是 GaN 薄膜样品的 PL 光谱。观察发现,PL 光谱主要有3个发光峰,带边发光峰 A 中心波长位于365.05 nm,蓝带发光峰 B 的中心波长分别位于450.91 nm,黄带发光峰 C 的中心波长位于550.97 nm。当改变激发的频率时,从图中可以明显地看出,随着频率的减小,3个发光峰的中心波长没有发生蓝移和红移现象,但是峰的光强都随着减弱,尤其是蓝带发光峰和黄带发光峰,当频率为10 Hz时,两峰已经基本接近消失,仅有带边发光峰 A。其原因主要是当激发的频率增强时,光子数便增多,这样就产生更多的非平衡载流子,从而发生辐射跃迁,所以就使得蓝带发光和黄带发光更加明显,即在 PL 光谱中出现明显的 B 峰和 C 峰。

为了进一步研究材料发光特性,通过改变激发光源的脉冲频率以改变激发光源强度,分别对样品 PL 光谱带边发光峰、蓝带发光峰和黄带发光峰的强度进行了测试。不同发光峰发光强度和光源脉冲激发频率的关系如表1所示。

激发频率越大其光强越大,从表1中可以看出当激发光源的频率降低时,光强之比 I_1/I_2 和 I_1/I_3 都随之降低。

表1 PL 谱中的发光峰发光强度与光源频率关系

Table 1 PL intensity of three peak at different excitation frequencies

Excitation frequencies /Hz	Band-side emission (A)		Blue emission (B)		Yellow emission (C)		I_1/I_2	I_1/I_3
	Wavelength	Intensity	Wavelength	Intensity	Wavelength	Intensity		
	λ_1 /nm	I_1 (a. u.)	λ_2 /nm	I_2 (a. u.)	λ_3 /nm	I_3 (a. u.)		
40	365.05	2485.44	450.91	202.11	550.97	131.64	12.30	18.88
30	365.05	1904.41	450.91	159.26	550.97	101.26	11.96	18.81
20	365.05	1330.11	450.91	113.97	550.97	71.44	11.67	18.62
10	365.05	687.77	450.91	70.33	550.97	37.38	9.78	18.39

图5为激发频率与 I_1/I_2 和 I_1/I_3 的变化曲线。从图中可以看出, I_1/I_2 和 I_1/I_3 曲线图之间存在明显的差异。 I_1/I_3 的斜率几乎不变,而 I_1/I_2 却出现了拐点,出现两者之间的差异主要和黄带发光、蓝带发光的机理有关。 I_1/I_2 与激发频率成超线性关系,这可能是因为蓝带发光是导带自由电子跃迁至受主能级发光^[19,20]。本实验所用的样品是未掺杂 GaN 膜,但是由于生长工艺的不完善,在生长过程中仍然会有杂质 C 混入,这样,当激发光子数增加时,杂质 C 就很有可能起到受主的作用,就引起黄带发光。而 I_1/I_3 的斜率却几乎不变,这主要是由于黄带发光的机理不同于蓝带发光。黄带发光的机理是施主-受主对(D-A 对)^[21]。由于生长工艺引起了结键不完整的晶体结构,晶体中 V_{Ga} 、 O_N 及其络合物很容易聚集在有缺陷的结构中,所以当浅施主 O_N 向低能态 V_{Ga} 跃迁就形成了黄带发光。

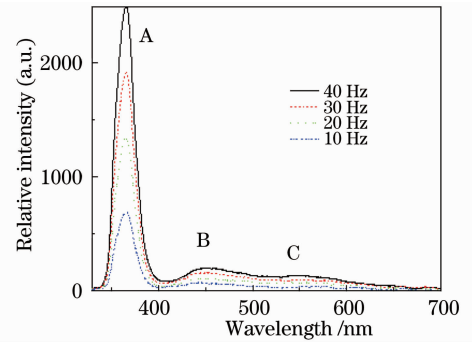


图4 GaN 薄膜光致发光谱

Fig. 4 PL spectra of GaN film

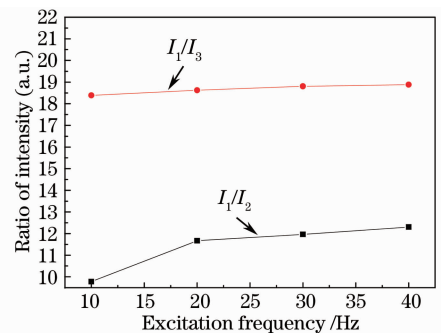


图5 激发频率与 I_1/I_2 和 I_1/I_3 的变化曲线

Fig. 5 Curves between the excitation frequency and

$$I_1/I_2, I_1/I_3$$

4 结 论

基于 HVPE 法生长 GaN 材料,利用 AFM 分析了对 GaN 薄膜表面形貌,通过改变激发光源的频率,对生长出来的材料进行吸收谱测试和 PL 光谱的分析。发现当频率较低时,PL 光谱中仅有带边发光峰,当逐渐增强频率时,PL 光谱中不仅有带边发光峰,还出现了蓝带发光峰和黄带发光峰,而且,随着频率的增强,带边峰与黄带峰、蓝带峰的光强之比也随着变大。分析可知,出现这种现象的原因是蓝带发光和黄带发光的机理不同,认为蓝带发光起源于材料中的碳杂质缺陷,黄带发光则可能是和位错等结构缺陷有关。

参 考 文 献

- 1 S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa *et al.*. High-power InGaN single-quantum-well-structure blue and violet light-emitting diodes[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **67**(13): 1868~1870
- 2 H. Amano, I. Akasaki, K. Hiramatsu *et al.*. Effects of the buffer layer in metalorganic vapor phase epitaxy of GaN on sapphire substrate[J]. *Thin Solid Film*, 1988, **163**: 415~420
- 3 H. Amano, K. Hiramatsu, M. Kito *et al.*. Zn related electroluminescent properties in MOVPE grown GaN[J]. *Crystr. Growth.*, 1988, **93**(1-4): 79~82
- 4 G. Y. Xu, A. Salvador, W. Kim *et al.*. High speed, low noise ultraviolet photodetectors based on GaN p-i-n and AlGaN (p)-GaN(i)-GaN(n)structures[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **71**(15): 2154~2156
- 5 S. Nakamura, G. Fasol. *The Blue Laser Diode*[M]. Berlin: Springer, 1997. 7~9
- 6 Du Xiaoqing, Chang Benkang, Qian Yunsheng *et al.*. Experimental investigation of high-low-temperature two-step preparation of GaN UV photocathode material[J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(6): 1734~1738
杜晓晴, 常本康, 钱芸生 等. GaN 紫外光阴极材料的高低温两步制备实验研究[J]. *光学学报*, 2010, **30**(6): 1734~1738
- 7 Zhao Man, Li Jian, Wang Xiaojuan *et al.*. The properties of GaN Schottky photodetectors[J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(12): 3409~3412
赵 曼, 李 健, 王晓娟 等. 肖特基型氮化镓紫外光电探测器性能[J]. *光学学报*, 2009, **29**(12): 3409~3412
- 8 Zhou Maiyu, Zhou Lei, Zheng Nan *et al.*. Investigation on properties of p-i-n structured GaN photodetectors[J]. *Chinese J. Lasers*, 2011, **38**(1): 0117001
周脉鱼, 周 蕾, 郑 南 等. p-i-n 结构 GaN 光电探测器性能的研究[J]. *中国激光*, 2011, **38**(1): 0117001
- 9 Zhao Man, Zhao Mei, Fan Xiuying *et al.*. Effects of thermal annealing on the properties of GaN metal-semiconductor-metal UV photodetectors[J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(3): 822~825
赵 曼, 赵 梅, 范秀英 等. 热退火对氮化镓金属-半导体-金属结构紫外光电探测器性能的影响[J]. *中国激光*, 2010, **37**(3): 822~825
- 10 S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh. Candela-class high brightness InGaN/AlGaIn double heterostructure blue high-emitting diodes[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **64**(13): 1687~1689
- 11 S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama *et al.*. Room temperature continuous wave operation of InGaIn multi quantum well structure laser diode with a lifetime of 27 hours[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **70**(11): 1417~1419
- 12 T. Ogino, M. Aoki. Mechanism of yellow luminescence in GaN[J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1980, **19**(12): 2395~2405
- 13 J. Neugebauer, Van De, C. G. Walle. Gallium vacancies and the yellow luminescence in GaN[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69**(4): 503~505
- 14 D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai *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
- 15 Lai Tianshu, Fan Weihua, Liu Zhendong. The yellow luminescence of GaN[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **52**(13): 2638~2640
- 16 E. R. Glaser, T. A. Kennedy, D. K. Wickenden *et al.*. Optically detected magnetic resonance of GaN films grown by organometallic chemical-vapor deposition[J]. *Phys. Rev. B.*, 1995, **51**(19): 13326~13336
- 17 T. Suski, P. Perlin, T. Moustakas *et al.*. Properties of the yellow luminescence in undoped GaN epitaxial layers[J]. *Phys. Rev. B.*, 1995, **52**(23): 16702~16706
- 18 Lai Tianshu, Lin Lishu, Mo Dang. Determination of yellow photoluminescence model in undoped GaN[J]. *Acta Physica Sinica*, 2002, **51**(5): 1149~1152
赖天树, 林位株, 莫 党. 非掺杂 GaN 的黄光发射模型确定[J]. *物理学报*, 2002, **51**(5): 1149~1152

- 19 Li Shuti, Wang Li, Xin Yong *et al.*. Blue luminescence in unintentionally doped GaN grown by MOCVD [J]. *Chinese J. Luminescence*, 2000, **21**(1): 29~32
李述体, 王立, 辛勇等. MOCVD生长的GaN单晶膜的蓝带发光研究[J]. *发光学报*, 2000, **21**(1): 29~32
- 20 Li Xin, Peng Linfeng, Huang Qiwen *et al.*. Studies of blue emission of n-type GaN[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni*, 2002, **41**(1): 105~106
李欣, 彭林峰, 黄绮雯等. n型GaN的蓝光发射研究[J]. *中山大学学报(自然科学版)*, 2002, **41**(1): 105~106
- 21 Eunsoo Oh, Hyeongsoo Park, Yongjo Park. Excitation density dependence of photoluminescence in GaN:Mg[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72**(1): 70~72