

GaN:Eu³⁺ 材料发光特性的调控研究进展

李祥¹, 王晓丹^{1*}, 马海¹, 王丹¹, 毛红敏¹, 曾雄辉^{2**}

¹ 苏州科技大学数理学院, 江苏省微纳热流技术与能源应用重点实验室, 江苏 苏州 215009;

² 中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所, 江苏 苏州 215123

摘要 GaN:Eu³⁺ 作为红光发射材料, 在 GaN 基单片集成全色显示器件应用方面具有很大的潜力。目前的研究重点是如何进一步调控和优化 GaN:Eu³⁺ 材料的发光特性, 促使其迈向实用阶段。本文主要从生长调控, Mg²⁺、Zn²⁺、Si⁴⁺ 元素共掺调控, 其他稀土元素共掺调控等方面综述了 GaN:Eu³⁺ 材料发光特性的研究进展, 比较各调控方法的应用潜力, 指出 GaN:Eu³⁺ 材料今后的研究重点, 并对该领域的发展趋势进行了展望。

关键词 材料; GaN:Eu³⁺; 发光; 共掺杂; 调控

中图分类号 TN304 文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP57.210004

Research Progress on adjusting and controlling Luminescence Performance of GaN:Eu³⁺ Materials

Li Xiang¹, Wang Xiaodan^{1*}, Ma Hai¹, Wang Dan¹, Mao Hongmin¹, Zeng Xionghui^{2**}

¹ Jiangsu Key Laboratory of Micro and Nano Heat Fluid Flow Technology and Energy Application, School of Mathematics and Physics, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou, Jiangsu 215009, China;

² Suzhou Institute of Nano-Tech and Nano-Bionics, Chinese Academy of Sciences, Suzhou, Jiangsu 215123, China

Abstract As a red emitting material, GaN:Eu³⁺ is very promising to be applied in GaN-based monolithic integrated full-color display devices. The current research focus is how to further control and optimize the luminescence characteristics of GaN:Eu³⁺ materials, and promote them to the practical stage. In this paper, the research progresses of optimization of luminescence performance of GaN:Eu³⁺ materials from growth control, Mg²⁺, Zn²⁺, and Si⁴⁺ co-doping control, and other rare earth element co-doping control, etc., are reviewed, the application potential of these methods is compared, the future work focus of GaN:Eu³⁺ materials is pointed out, and the trend of future development is prospected.

Key words materials; GaN:Eu³⁺; luminescence; co-doping; adjusting and controlling

OCIS codes 160.5690; 160.6000; 160.4760

1 引言

作为第三代半导体材料, GaN 具有大禁带宽度、高热导率、高击穿场强、高电子漂移饱和速度等优异的电学性能和光学性能。将稀土离子(RE³⁺)掺杂到宽带隙半导体 GaN 中, 稀土离子的 4f 轨道受到外层 5s 和 5p 轨道的屏蔽作用, 使得外界环境对稀土离子的发光性能影响较小。GaN 较大的禁

带宽度能够有效抑制温度猝灭, 因此 GaN:RE 材料能够获得锐利稳定的光发射, 并且能够实现电流注入^[1-2]。GaN 材料不仅在微波功率器件领域有着重要应用, 还在 LED 照明器件和微型平板显示器件等领域具有较良好的应用前景。虽然 GaN 基的蓝、绿 LED 已经成功地实现商业化, 但是 GaN 基的红光 LED 没有实现商业化, 导致 GaN 基单片集成的全色显示难以实现。InGaN/GaN 量子阱结构的红光

收稿日期: 2020-01-13; 修回日期: 2020-02-11; 录用日期: 2020-02-24

基金项目: 国家自然科学基金(61974158, 61306004)、江苏省自然科学基金(BK20191456)、江苏省十三五重点学科(20168765)、江苏省研究生科研创新计划(KYCX19_2017)、苏州科技大学研究生培养创新工程(SKCX18_Y11)

* E-mail: xdwang0416@163.com; ** E-mail: xhzeng2007@sinano.ac.cn

LED 容易产生相分离^[3-4],且红光发射的峰位和半峰全宽会随着注入电流的变化而改变^[5-6],这就是 GaN 基的红光 LED 一直没有实现商业化的主要原因。

稀土 Eu^{3+} 掺杂 GaN 后能够获得锐利的红光发射,其主要发光峰位于 622 nm 附近,与全色域的单片集成显示器件所要求的 610 nm 红光波长十分接近^[7]。近年来一些研究者也报道了使用 GaN: Eu^{3+} 作为有源层的红光 LED^[4,8-9],能够产生锐利的红光发射峰。GaN: Eu^{3+} 基 LED 器件的红光输出功率还在不断提升:2009 年 Nishikawa 等^[10] 制作了 GaN: Eu^{3+} 结构的 LED,在 20 mA 注入电流下,红光输出功率仅为 1.3 μW ;2010 年 Nishikawa 等^[9] 通过优化 OMVPE 生长过程中的压强,提高了 GaN: Eu^{3+} 材料的发光性能,将此材料作为有源层的 LED 器件在 20 mA 电流注入下的红光输出功率达到 17 μW ;2011 年 Nishikawa 等^[8] 优化了 LED 器件结构后,红光输出功率提升至 50 μW ;2014 年 Fujiwara 等^[11] 在 GaN: Eu^{3+} 中共掺入 Mg^{2+} ,并将其作为有源层的 LED 器件,在 20 mA 注入电流条件下红光输出功率提升至 93 μW ;2017 年 Zhu 等^[4] 制作了由 100 对 GaN、GaN: Eu^{3+} 交错排列组成的 LED 器件,在 20 mA 电流注入下功率达到 375 μW ;2018 年 Mitchell 等^[12] 通过优化生长工艺和器件结构,在 20 mA 注入电流条件下, GaN: Eu^{3+} 基的红光 LED 器件的输出功率达到了 1.25 mW。GaN: Eu^{3+} 是稀土离子掺杂半导体中性能最接近商用的材料之一^[7,13],在 GaN 中 Eu^{3+} 发光跃迁的下能级为非基态能级,因而相对于 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 的绿光、蓝光发射,在相同激发条件下, Eu^{3+} 具有更优的发光性能,可作为 GaN 基单片集成全色显示和光通信光源的潜力材料。GaN: Eu^{3+} 材料的红光发射峰位和半峰全宽不随注入电流而改变^[4,14],且器件的寿命相比有机发光器件具有优势,因此结合已经商业化的 GaN 基蓝光和绿光 LED 就可以实现 GaN 基单片集成的三原色发光器件,可应用于高分辨平板显示、照明等领域。目前针对如何调控 GaN: Eu^{3+} 材料的发光特性的研究具有一定的挑战性,国内外的研究者主要通过共掺杂其他元素等方法来调控 GaN: Eu^{3+} 的发光特性,促成其迈向实用阶段。本文主要综述了制备条件、共掺杂其他元素等对 GaN: Eu^{3+} 发光特性调控的研究进展,并对本领域的发展趋势进行展望。

2 制备方法和条件对 GaN: Eu^{3+} 材料发光特性的影响

目前 GaN: Eu^{3+} 材料的制备主要分为原位生长和非原位掺杂的离子注入。GaN: Eu^{3+} 的原位生长主要是以 GaN、蓝宝石和 Si 作为衬底,采用金属有机气相外延(OMVPE)、分子束外延(MBE)和氢化物气相外延(HVPE)的方法进行外延生长,典型的材料结构如图 1(a)所示。样品的生长参数对其光学特性的影响较大,因此优化 GaN: Eu^{3+} 材料的生长条件对提升其发光性能至关重要。

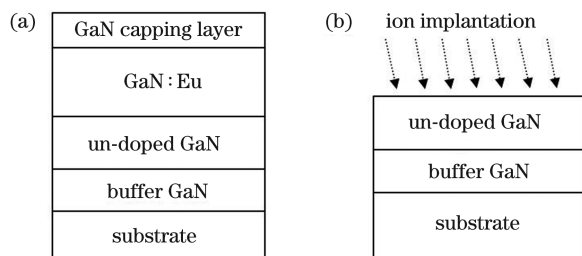


图 1 采用原位生长和离子注入方法制备的 GaN: Eu^{3+} 材料结构示意图。(a)原位生长;(b)离子注入

Fig. 1 Structures of GaN: Eu^{3+} materials prepared by methods of *in-situ* growth and ion implantation.

(a) *In-situ* growth; (b) ion implantation

2009 年 Nishikawa 等^[10] 研究了 OMVPE 原位生长过程中生长腔室内部压强对 GaN: Eu^{3+} 材料发光特性的影响,并指出高压生长环境能有效提高晶体质量,抑制非辐射复合,提高 GaN 与 Eu^{3+} 之间的能量传递效率。图 2 所示为不同压强下生长样品的室温光致发光(PL)光谱。2010 年 Kasai 等^[15] 通过 OMVPE 原位生长制备出 GaN: Eu^{3+} 材料,研究了不同的衬底对 GaN: Eu^{3+} 样品发光强度的影响。实验表明,相比于蓝宝石衬底,使用 GaN 衬底生长的 GaN: Eu^{3+} 材料位错密度较低,GaN 与 Eu^{3+} 之间的能量传递效率高, Eu^{3+} 的发光强度显著提高。同年 Wang 等^[16] 发现使用 MBE 方法在蓝宝石衬底上生长 GaN: Eu^{3+} 材料时,通过调整 Ga^{3+} 与 N^{3-} 的浓度比例可调控材料的发光性能。2011 年 Furukawa 等^[17] 还发现高压生长环境能增加样品中具有光学活性的 Eu^{3+} 的数量。2016 年 Zhu 等^[18] 研究了不同 Eu^{3+} 源和生长温度对 GaN: Eu^{3+} 材料发光性能的影响, EuCp^{pm} 作为 Eu^{3+} 源,能够为 Eu^{3+} 提供新的局域环境,并且通过改变生长温度优化 Eu^{3+} 的局域环境,可以改善 GaN: Eu^{3+} 材料的发光特性。

采用离子注入法制备 GaN: Eu^{3+} ,主要是在生

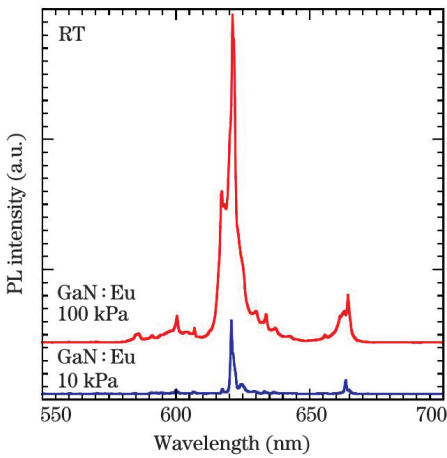


图2 生长在 10 kPa 和 100 kPa 下样品的室温 PL 光谱^[15]
Fig. 2 Room temperature PL spectra of the samples grown at 10 kPa and 100 kPa^[15]

长的 GaN 薄膜上注入 Eu^{3+} 来实现,典型的材料结构如图 1(b)所示。此方法能精确控制 Eu^{3+} 的掺杂浓度和深度,但离子的注入会引起较大的晶格损伤,需要经过高温退火修复晶格损伤并对 Eu^{3+} 进行活化。2003 年 Nakanishi 等^[19]研究了 Eu^{3+} 的注入浓度对 GaN: Eu^{3+} 材料发光特性的影响。研究表明,在低浓度区间, Eu^{3+} 的发光强度随浓度的增大而增加,但过高的 Eu^{3+} 浓度会导致浓度猝灭,且晶体质量下降, Eu^{3+} 的发光强度降低。此外,退火时的压强也会影响 Eu^{3+} 的发光性能,因此通过优化退火压强也可以调控 GaN: Eu^{3+} 的发光特性,增强 Eu^{3+} 的发光性能^[20]。2004 年 Lorenz 等^[21]使用 MOCVD 方法生长了表面具有厚度为 10 nm AlN 层的 GaN,再通过离子注入制备出 GaN: Eu^{3+} 材料,研究了退火温度对 Eu^{3+} 发光特性的影响。研究表明, GaN 表面的 AlN 层的存在能够避免离子注入后样品表面形成纳米晶层,因此在高温退火中可避免因 N^{3-} 扩散引起样品表面的分解。如图 3 所示,通过优化退火温度可以增强 Eu^{3+} 的阴极荧光 (CL) 发光强度。

相比于离子注入,原位生长的 GaN: Eu^{3+} 材料能够获得更高的材料质量,但其受固溶度的影响,无法实现高浓度掺杂。而离子注入方法能够精准地控制注入离子的深度、剂量、区域,因此在材料改性应用上具有较高的灵活度。在采用离子注入和 MBE 方法制备的 GaN: Eu^{3+} 材料中,使用光激发 GaN 基质材料或高电压下的热载流子碰撞激发能够实现高效的红光发射,但由于使用上述制备方法制作 pn 结是相当困难的,因此这两种方法制备的材料在短

时间内无法用于 LED 器件^[9]。HVPE 外延生长得到的 GaN 基材料具有更高的结晶质量和更好的发光性能,但由于生长速率较快,在掺杂浓度和薄膜厚度的控制上还需要进一步研究。目前主要采用 OMVPE 方法生长 GaN: Eu^{3+} 材料,其能够制备 LED 器件中所需的 pn 结构,因此它是最有希望应用于 GaN 基单片集成的三原色发光器件的方法。

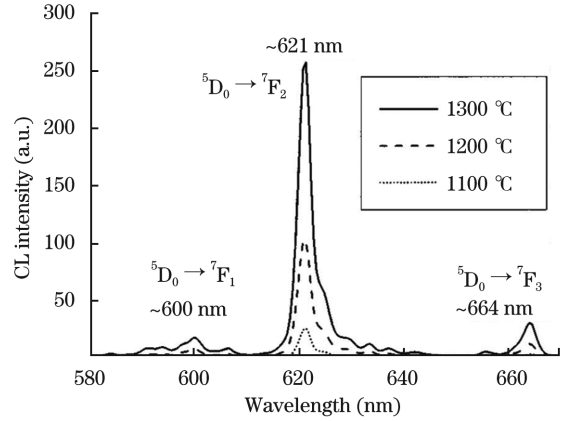


图3 GaN: Eu^{3+} 在 1100, 1200, 1300 °C 退火后的室温 CL 光谱^[21]

Fig. 3 Room temperature CL spectra of GaN: Eu^{3+} annealed at 1100, 1200, and 1300 °C^[21]

3 元素共掺对 GaN: Eu^{3+} 材料发光特性的调控

3.1 稀土元素共掺对 GaN: Eu^{3+} 发光特性的调控

除改变材料的制备条件来实现对其发光特性的调控外,与其他稀土元素共掺也可以有效调整 GaN:RE 材料的光谱结构,从而改变材料的发光颜色^[22-23]。2000 年 Lee 等^[24]使用 MBE 方法在 Si (111) 面生长 GaN: $\text{Eu}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 薄膜,将稀土 Er^{3+} 与 Eu^{3+} 共掺杂到 GaN 中,实现了 Er^{3+} 与 Eu^{3+} 在 GaN 基质中的共同跃迁发射,从而改变了原有 GaN: Eu^{3+} 发光材料的光谱组分,引入 Er^{3+} 在绿光波段的特征发射峰。研究发现 GaN: $\text{Eu}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 材料在不同的偏压下, Eu^{3+} 与 Er^{3+} 发光谱的构成占比不同,从而出现橙色和黄色的光发射,电致发光 (EL) 谱如图 4 所示。此外,该研究还指出通过调节 GaN 中 Eu^{3+} 和 Er^{3+} 的浓度比例可以实现从绿光到红光中间的任何颜色的光发射。2001 年 Steckl 等^[25]将 GaN: $\text{Eu}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 材料作为 LED 的有源层,并通过改变偏压大小实现 LED 器件发光颜色从红光到黄光的转变,并且提出可将多种 RE^{3+} 按适当比例掺

入 GaN 基质来实现白光发射。2007 年 Zhang 等^[26] 的理论计算表明,Er³⁺、Tm³⁺ 共掺杂 GaN:Eu³⁺ 材料,可实现电压控制可变波长光发射,如图 5 所示,在不同偏压下,Er³⁺ 和 Tm³⁺ 的共掺杂对 GaN:Eu³⁺ 发射谱的调控作用不同,通过改变偏压就可实现变色光发射。

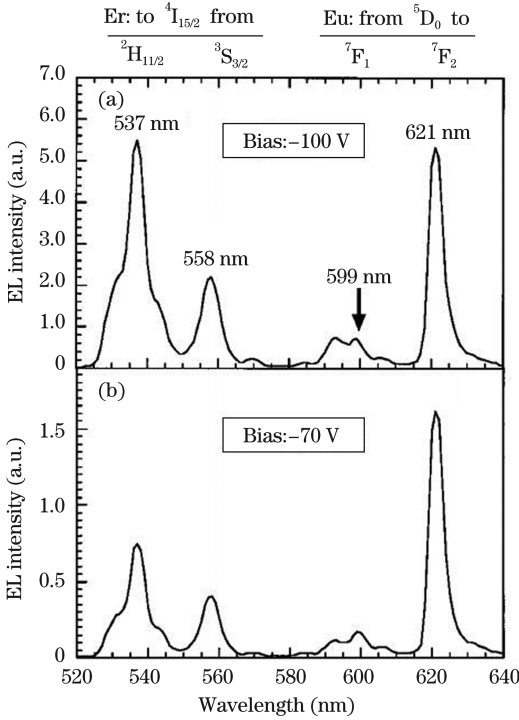


图 4 不同偏压下的 EL 光谱^[24]。(a) -100 V 偏压下的黄光发射;(b) -70 V 偏压下的橙光发射

Fig. 4 EL spectra at different bias voltages^[24]. (a) Yellow light emission at bias voltage of -100 V; (b) orange light emission at bias voltage of -70 V

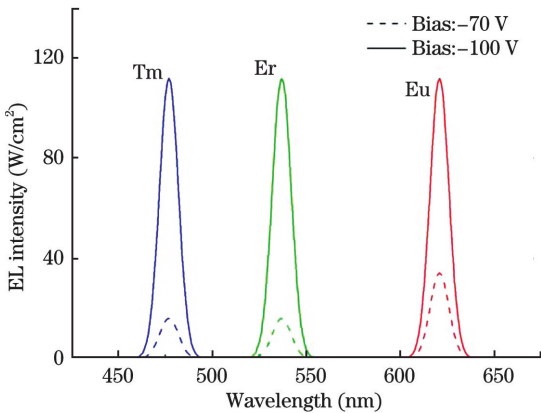


图 5 在-70 V 和-100 V 的偏置电压下,GaN:Tm³⁺, Er³⁺, Eu³⁺ 样品的蓝光、绿光和红光发射的 EL 光谱^[26]

Fig. 5 EL spectra of blue, green, and red light emissions from GaN:Tm³⁺, Er³⁺, Eu³⁺ samples at bias voltages of -70 V and -100 V^[26]

2012 年 Rodrigues 等^[27] 研究了 Pr³⁺ 和 Eu³⁺ 共掺杂对 GaN 材料发光谱的影响。在 Pr³⁺ 共掺入 GaN:Eu³⁺ 材料后,Eu³⁺ 对应的⁵D₀→⁷F₂,以及 Pr³⁺ 对应的³P₀→³F₂ 跃迁同时出现。GaN:Eu³⁺/Pr³⁺ 材料中,新引入的 Pr³⁺ 离子的特征发射峰影响整体谱形,但具有光学活性的 Eu³⁺、Pr³⁺ 发光中心与单掺的样品具有相同的格位对称性。2018 年笔者所在课题组采用离子注入法在 GaN 薄膜中实现了 Er³⁺ 和 Eu³⁺ 离子的共掺杂,研究了不同离子浓度的 Er³⁺ 对 GaN:Eu³⁺ 材料光学特性的影响^[28]。随着 Er³⁺ 离子浓度的增加,GaN:Eu³⁺ 材料发光的色度坐标发生改变。研究还发现 Eu³⁺ 和 Er³⁺ 离子之间存在从 Eu³⁺ 向 Er³⁺ 的能量传递。2019 年,本课题组进一步对 GaN:Eu³⁺/Er³⁺ 材料进行研究,发现 Eu³⁺ 向 Er³⁺ 的能量传递效率随着 Er³⁺ 离子浓度的增加而增大^[29],并指出 Eu³⁺ 到 Er³⁺ 的能量传递是通过电偶极相互作用实现的,给出了可能存在的能量传递途径,如图 6 所示。

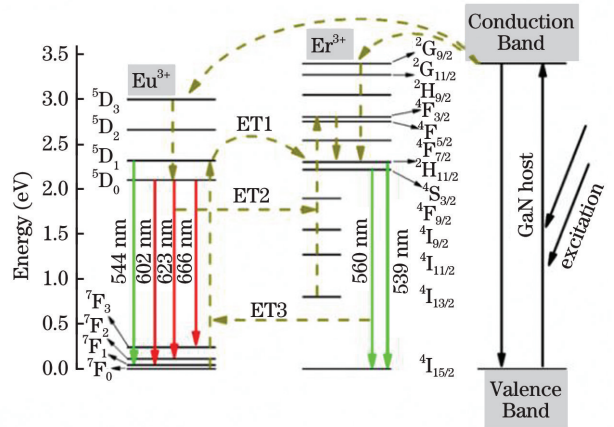


图 6 GaN:Eu³⁺/Er³⁺ 样品的能量传递示意图^[29]

Fig. 6 Energy transfer diagram of GaN:Eu³⁺/Er³⁺ samples^[29]

3.2 Mg²⁺ 共掺杂对 GaN:Eu³⁺ 的发光调控

除 RE³⁺ 共掺杂外,其他共掺杂剂或杂质的引入也能够不同程度上调控 GaN:Eu³⁺ 材料的光学性质。Mg²⁺ 掺杂 GaN 能够获得 p 型导电的半导体,因此 Mg²⁺ 与 RE³⁺ 共掺杂 GaN 材料备受国内外研究者的关注。早在 2000 年 Kim 等^[30] 研究了 Mg²⁺ 共掺 GaN:Er³⁺ 材料对 Er³⁺ 离子跃迁发射波长和强度的影响。相对于未掺杂 Mg²⁺ 的 GaN:Er³⁺ 材料,在掺入 Mg²⁺ 后,Er³⁺ 离子在 404 nm 处的光致发光激发谱强度增强了 5 倍。研究指出 Mg²⁺ 的存在能够促使 GaN:Er³⁺ 材料中形成新的

Er³⁺ 发光中心,且适当的 Mg²⁺ 共掺杂能够提高 Er³⁺ 在 GaN 中的激发效率。2011 年 Takagi 等^[31] 采用 MBE 方法生长制备了 GaN:Eu³⁺/Mg²⁺ 材料,研究了 Mg²⁺ 的掺杂浓度对 GaN:Eu³⁺ 材料发光特性的调控作用。研究指出,Mg²⁺ 的共掺杂能够显著改变发光谱中 A(620.3 nm)、B(622.3 nm)两个峰的强度比值,从而改变 Eu³⁺ 发光峰的峰形。如图 7 所示,随着 Mg²⁺ 离子浓度的增加, Eu³⁺ 的主要发光峰从 A 转变为 B。Mg²⁺ 掺杂剂选择性地激活了具有更高能量传递效率的 A 光学中心,且在优化的 Mg²⁺ 浓度下, Eu³⁺ 所对应的⁵D₀→⁷F₂ 跃迁的积分 PL 强度显著提高。2012 年 Lee 等^[32] 研究发现, Mg²⁺ 共掺杂 GaN:Eu³⁺ 后会改变 Eu³⁺ 周围的环境,形成新的 Eu³⁺-Mg²⁺ 发光中心,新发光中心的主要发射峰强度为未掺杂 Mg²⁺ 时 GaN:Eu³⁺ 中 Eu³⁺ 发光中心发光强度的 5 倍,并指出 GaN 与 Eu³⁺-Mg²⁺ 中心之间能量的选择性转移促使了 Eu³⁺ 发光强度的增加。2013 年 Sekiguchi 等^[33] 进一步研究了 Mg²⁺ 共掺杂增强 GaN:Eu³⁺ 发射强度的机制,研究发现, Mg²⁺ 共掺杂剂的引入能显著增加 A 中心的数量,同时抑制非辐射复合。在优化的 Mg²⁺ 浓度下,光学中心 A 和 B 的 PL 效率分别提高了 82% 和 56%。2014 年 Masago 等^[34] 通过理论计算,提出 Mg²⁺、O²⁻ 共掺杂 GaN:Eu³⁺ 材料中存在

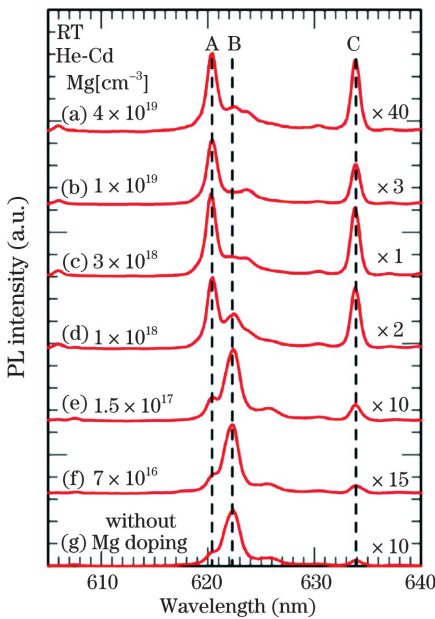


图 7 GaN:Eu³⁺/Mg²⁺ 中 Eu³⁺ 的⁵D₀→⁷F₂ 跃迁在高于带隙能量激发下的室温 PL 光谱^[31]

Fig. 7 PL spectra for ⁵D₀→⁷F₂ transition of Eu³⁺ in GaN:Eu³⁺/Mg²⁺ under above bandgap excitation at RT^[31]

一个高效的发光中心,这个发光中心可由 GaN 中的 Eu³⁺ 与共掺杂的 Mg²⁺ 受主和 O²⁻ 施主形成自补偿对而产生。

2015 年 Yamaga 等^[35] 在针对 GaN:Eu³⁺/Mg²⁺ 材料发光特性的进一步研究中,提出了以 Mg²⁺ 为受主的 Eu³⁺ 发光中心的结构模型。该模型中 Eu³⁺ 和 Mg²⁺ 位于 Ga³⁺ 取代位,其中 Mg²⁺ 可能位于中央 Eu³⁺ 的 6 个最近邻的 Ga³⁺ 位置之一。研究指出,GaN:Eu³⁺/Mg²⁺ 中存在的 Eu0 中心的对称性低于 Eu1 中心的对称性,表明 Eu0 中心受到 Mg²⁺ 共掺杂的强烈扰动,进而从结构上阐述了 Mg²⁺ 共掺杂对 Eu³⁺ 周围局域环境的影响,解释了不同发光中心的形成原因。2019 年 Sekiguchi 等^[36] 报道了 Mg²⁺ 共掺杂 GaN:Eu³⁺ 中, Eu³⁺ 浓度对光学中心发光特性的调控作用。研究发现,在较高 Eu³⁺ 浓度的 GaN:Eu³⁺/Mg²⁺ 样品中存在 A、B 两种发光中心,在较低 Eu³⁺ 离子浓度(3 × 10¹⁸ cm⁻³)样品中仅存在 A 发光中心,如图 8 所示。而在较低 Eu³⁺ 浓度的 GaN:Eu³⁺ 材料中,并未观察到 Eu³⁺ 的光发射,此结果表明 Mg²⁺ 共掺杂能够有效调控 GaN:Eu³⁺ 材料的发光中心。最近,笔者所在课题组^[37] 通过离子注入的方式制备了

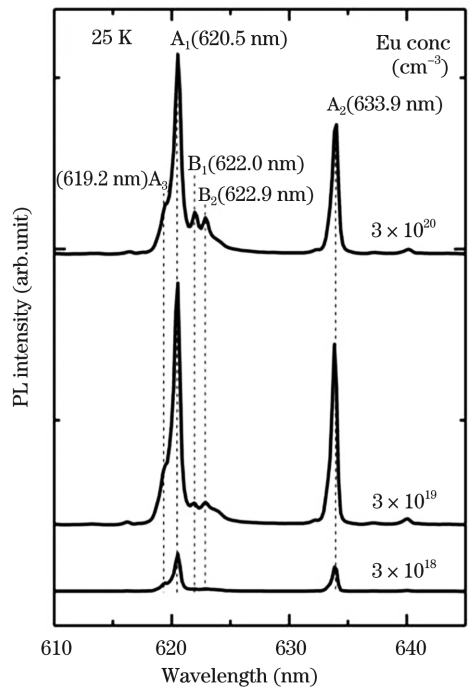


图 8 Eu³⁺ 的离子浓度为 3 × 10¹⁸, 3 × 10¹⁹, 3 × 10²⁰ cm⁻³ 的 GaN:Eu³⁺/Mg²⁺ 薄膜在 25 K 时的 PL 光谱^[36]

Fig. 8 PL spectra at 25 K for GaN:Eu³⁺/Mg²⁺ films with Eu³⁺ ion concentrations of 3 × 10¹⁸, 3 × 10¹⁹, and 3 × 10²⁰ cm⁻³ ^[36]

GaN:Eu³⁺/Mg²⁺ 材料,研究了 Mg²⁺ 共掺杂对 GaN:Eu³⁺ 材料光学特性的影响。研究表明,固定离子浓度的 Mg²⁺ 共掺杂能够在不改变与 Eu³⁺ 相关的发射峰峰位的情况下整体提升其发光强度,且在不同 Eu³⁺ 剂量下, Mg²⁺ 发光增强的效率不同。如图 9 所示,当 Eu³⁺ 的离子剂量为 5 × 10¹⁴ cm⁻² 时, Mg²⁺ 掺入后 Eu³⁺ 发光强度为 GaN:Eu³⁺ 材料的 6.6 倍。

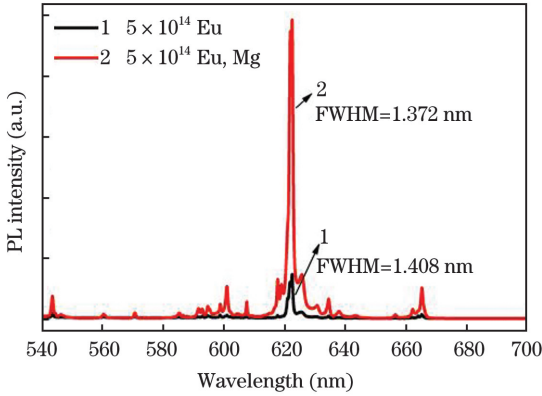


图 9 掺杂离子剂量 (Eu³⁺ 和 Eu³⁺ & Mg²⁺) 均为 5 × 10¹⁴ cm⁻² 时 GaN:Eu³⁺ 与 GaN:Eu³⁺/Mg²⁺ 样品在室温下的 PL 光谱图^[37]

Fig. 9 PL spectra of samples GaN:Eu³⁺ and GaN:Eu³⁺/Mg²⁺ at room temperature with doped ion dose (Eu³⁺ 和 Eu³⁺ & Mg²⁺) of 5 × 10¹⁴ cm⁻²^[37]

虽然 Mg²⁺ 的掺杂能够增强 GaN:Eu³⁺ 的发光强度,但不同的制备方法对材料发光性能的影响也不同。2013 年 Lee 等^[38] 研究发现,退火环境会影响 OMVPE 生长的 GaN:Eu³⁺/Mg²⁺ 材料的光学稳定性。同年, Mitchell 等^[39] 研究了 Mg²⁺ 掺入 GaN:Eu³⁺ 后 Eu³⁺ 的周围环境发生变化,研究发现, Mg²⁺ 掺入后会形成 Mg²⁺-H⁺ 复合体,该复合体与主要的 Eu³⁺ 中心耦合,从而促使 Eu³⁺ 在室温下具有较高的激发效率。采用 MBE 方法生长得到的样品中, Eu³⁺ 的周围环境与 OMVPE 生长的材料不同,因而与 Eu³⁺-Mg²⁺ 相关的发光中心具有不同的光学性质,表明光学中心的构型取决于生长环境^[40]。2017 年 Singh 等^[41] 进一步研究发现, Eu0 和 Eu1(Mg) 与两个 Eu³⁺-Mg²⁺ 相关的光学中心是由键合在 N³⁻ 的 Mg²⁺ 与最近邻的 Eu2 中心结合形成的两种结构, Mg²⁺ 在 GaN 中的不稳定性会导致两种结构发生转换,转换率可以通过改变温度和激发能量密度进行调控,从而能改变 Eu³⁺-Mg²⁺ 材料的发光特性。

3.3 Zn²⁺ 共掺杂对 GaN:Eu³⁺ 发光特性的调控

将 Zn²⁺ 掺入 GaN 后,能够形成浅受主能级,在

一定程度上补偿 GaN 的本征缺陷。2006 年 Krivolapchyuk 等^[42] 研究了引入的 Zn²⁺ 杂质对 p 型 GaN 中 Eu³⁺ 离子跃迁发射强度的影响。在 GaN:Eu³⁺/Mg²⁺ 晶体中共掺 Zn²⁺ 后,与初始光谱相比,样品蓝光发射带的积分强度提高了 11 倍;此外, Eu³⁺ 特征发射峰强度显著增加,并且 Zn²⁺ 的掺入不仅作为 GaN 中的浅受主参与施主-受主对复合发射谱带的形成,还会引入新的发射谱线,如图 10 所示。

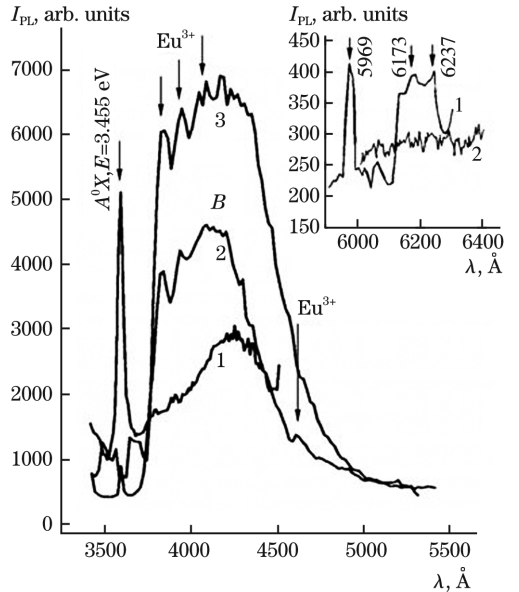


图 10 p-GaN 样品的 PL 光谱^[42], 其中 1—GaN:Mg²⁺, 2—GaN:Eu³⁺/Mg²⁺, 3—GaN:Eu³⁺/Mg²⁺/Zn²⁺。插图 为长波长光谱区域的 PL 光谱, 其中 1—GaN:Eu³⁺/Mg²⁺/Zn²⁺, 2—GaN:Eu³⁺/Mg²⁺

Fig. 10 PL spectra of the p-GaN samples^[42]. 1—GaN:Mg²⁺, 2—GaN:Eu³⁺/Mg²⁺, and 3—GaN:Eu³⁺/Mg²⁺/Zn²⁺. PL in the long-wavelength is shown in the inset: 1—GaN:Eu³⁺/Mg²⁺/Zn²⁺ and 2—GaN:Eu³⁺/Mg²⁺

随后 Mezdrogina 等^[43-44] 进一步探究了 Zn²⁺ 共掺杂 GaN:Eu³⁺/Mg²⁺ 材料的发光谱形变化机制。Zn²⁺ 共掺杂 GaN:Eu³⁺/Mg²⁺ 材料发光谱形状的变化被认为与以下几个因素有关:第一个因素是 Eu³⁺ 与 Zn²⁺ 之间形成复合物,且该复合物具有较大的载流子俘获截面;第二个因素是材料中某些不均匀物质(如团簇)的出现,有利于降低非辐射复合中心浓度,促进辐射复合中心浓度的增大^[42-43]。研究指出,想要获得 RE³⁺ 的最佳局域环境,需要通过引入一些互补的掺杂剂(Mg²⁺、Zn²⁺ 共掺杂剂)来促进形成具有较大载流子俘获截面的 RE 复合物,以捕获电荷载流子。而在 GaN:Eu³⁺ 材料中引入 Zn²⁺, 能够

降低 Eu^{3+} 周围环境的对称性,其对增强 Eu^{3+} 离子 4f 壳层辐射跃迁的光发射强度至关重要。

3.4 Si^{4+} 共掺杂对 $\text{GaN}:\text{Eu}^{3+}$ 发光调控

除将 Mg^{2+} 作为共掺杂剂来调控 Eu^{3+} 的发光性能外,由于 Si^{4+} 是四价离子,其掺杂到 GaN 中有望作为本征施主,因此采用 Si^{4+} 共掺杂来调控 Eu^{3+} 发光特性也被深入研究。2009 年 Wang 等^[45] 采用 MBE 方法生长制备了 $\text{GaN}:\text{Eu}^{3+}/\text{Si}^{4+}$ 样品,研究了 Si^{4+} 的掺杂浓度对 Eu^{3+} 发光强度的影响。研究表明,适当浓度的 Si^{4+} 能够提高 Eu^{3+} 的 PL 寿命和激发效率,并大幅提高 Eu^{3+} 的发光强度。为进一步理解 Si^{4+} 共掺杂增强 Eu^{3+} 发光强度的形成机制,2012 年 Bruno Cruz 等^[46] 从第一性原理计算出发,研究了 Si^{4+} 共掺杂对 $\text{GaN}:\text{Eu}^{3+}$ 材料能级和电子结构的影响。计算结果表明, Si^{4+} 的共掺杂不仅能够打破 Eu^{3+} 离子周围的对称性,还能降低 Eu^{3+} 的 4f 态与基质的杂化,使 4f 态更窄,导致 Eu^{3+} 具有较长的发光寿命,从而有可能提高 $\text{GaN}:\text{Eu}^{3+}$ 材料的发光强度。2013 年 Lee 等^[47] 使用 OMVPE 方法生长制备了 $\text{GaN}:\text{Eu}^{3+}/\text{Si}^{4+}$ 样品,并对其光学性质进行了研究。研究发现,不同于 Wang 等^[45] 的实验结果,使用 OMVPE 生长的 $\text{GaN}:\text{Eu}^{3+}/\text{Si}^{4+}$ 样品中, Si^{4+} 的存在会抑制 Eu^{3+} 的光发射。为进一步提升 Eu^{3+} 的发光强度,2013 年 Mishra 等^[48] 将 Eu^{3+} 注入到 OMVPE 生长的 $\text{GaN}:\text{Mg}^{2+}/\text{Si}^{4+}$ 中,制备得到 $\text{GaN}:\text{Eu}^{3+}/\text{Mg}^{2+}/\text{Si}^{4+}$ 样品,并研究了 Mg^{2+} 、 Si^{4+} 对 Eu^{3+} 发光性能的影响。结果表明,形成的 Mg^{2+} - Si^{4+} 施主-受主对能够与 Eu^{3+} 发生能量转移,从而导致 ${}^3\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 跃迁范围内 Eu^{3+} 发光峰强度整体增加。此外,2015 年 Kaur 等^[49] 通过理论计算研究了 Si^{4+} 掺杂对 GaN 纳米颗粒中 Eu^{3+} 稳定性的影响,发现尺寸过大的 Eu^{3+} 引起的应变和尺寸过小的 Si^{4+} 引起的应变能够相互补偿,因而 Si^{4+} 的共掺杂能进一步促进了 Eu^{3+} 的掺杂,并为 Eu^{3+} 建立适当的缺陷位点,从而提高激发效率。

目前,将其他 RE^{3+} 共掺杂到 $\text{GaN}:\text{Eu}^{3+}$ 材料中主要是为实现其他 RE^{3+} 与 Eu^{3+} 在 GaN 基质中的共同跃迁发射,虽然发现 RE^{3+} 会与 Eu^{3+} 发生能量传递,但 RE^{3+} 的存在并不会显著影响 Eu^{3+} 自身的光发射强度。引入的其他 RE^{3+} 的特征发射谱线能够调控 $\text{GaN}:\text{Eu}^{3+}$ 材料的发光谱形状,改变材料最终的发射光颜色,并且通过改变其他 RE^{3+} 与 Eu^{3+} 的浓度比例就能实现多颜色的光发射。而 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Si^{4+} 共掺杂 $\text{GaN}:\text{Eu}^{3+}$ 主要是通过改变

GaN 中原有 Eu^{3+} 的周围环境,从而选择性地调控 Eu^{3+} 的发射光谱强度。 Zn^{2+} 共掺杂会显著提升材料在蓝光带的光发射强度,同时提高 Eu^{3+} 的红光发射强度,但红光发射峰强度相比于蓝光带发射强度较弱。 Si^{4+} 共掺杂调控 $\text{GaN}:\text{Eu}^{3+}$ 材料发光特性的稳定性还有待提高,采用 MBE 生长制备方法能够有效提高 Eu^{3+} 的发光强度,但在 OMVPE 生长制备方法下, Si^{4+} 的存在会抑制 Eu^{3+} 的发光。 Mg^{2+} 共掺杂能够有效激活高效的 Eu^{3+} 发光中心,并且抑制非辐射复合,从而显著提升 Eu^{3+} 特征发射峰强度。在各种制备方法下均可观察到 Mg^{2+} 掺杂能够有效提高 $\text{GaN}:\text{Eu}^{3+}$ 材料的红光发射强度,因此目前采用 Mg^{2+} 共掺杂 $\text{GaN}:\text{Eu}^{3+}$ 可能是最具有潜力的共掺杂方式。

4 结束语

$\text{GaN}:\text{Eu}^{3+}$ 作为 GaN 基单片集成显示器件的潜力材料,一直被国内外研究者所关注,但其发光器件的输出功率还未达到工业应用要求,因此改善其发光特性对于实际应用来说至关重要。本文针对能够调控 $\text{GaN}:\text{Eu}^{3+}$ 材料发光特性的各因素进行了论述,并主要围绕着制备方法和元素共掺杂调控 $\text{GaN}:\text{Eu}^{3+}$ 材料发光特性这一主题,对当前的研究进展进行了总结。在制备方法方面,对常见的 OMVPE、MBE、HVPE、离子注入等方法进行了综述,并指出采用 OMVPE 方法生长 $\text{GaN}:\text{Eu}^{3+}$ 材料,由于其能够制备出 LED 器件中所需的 pn 结结构,因此它是最有希望应用于 GaN 基单片集成的三原色发光器件的方法。共掺杂方法也能有效地改变 $\text{GaN}:\text{Eu}^{3+}$ 材料的发光特性,并在改善 Eu^{3+} 发光特性的研究方面取得了一定的进展。其他 RE^{3+} 共掺杂 $\text{GaN}:\text{Eu}^{3+}$ 材料能够实现共同激发的跃迁发射,产生可变颜色的发射光;而 Mg^{2+} 共掺杂能够引入与 Eu^{3+} 相关的高效发光中心,提升 Eu^{3+} 的光发射强度; Zn^{2+} 的共掺杂主要能够提升占主导地位的蓝光带和 Eu^{3+} 特征发射峰的光发射强度;采用 MBE 方法制备的 Si^{4+} 共掺杂 $\text{GaN}:\text{Eu}^{3+}$ 材料, Eu^{3+} 的发光强度显著提升,但在 OMVPE 制备方法中, Si^{4+} 的存在会抑制 Eu^{3+} 的发光强度。比较来说,目前采用 Mg^{2+} 共掺杂 $\text{GaN}:\text{Eu}^{3+}$ 可能是最具有潜力的共掺杂方式。后续还需要对共掺杂方法调控 Eu^{3+} 发光特性的内部机制进行深入研究,这对优化样品的生长条件、共掺杂离子的浓度比例等参数有指导性意义,从而为 $\text{GaN}:\text{Eu}^{3+}$ 基 LED 器件提供最佳的材

料。在此基础上通过继续优化 LED 器件的结构,提高发光效率和提取效率,有望实现单片集成微型显示器件,从而推进其向实用化阶段迈进。

参 考 文 献

- [1] Birkhahn R, Garter M, Steckl A J. Red light emission by photoluminescence and electroluminescence from Pr-doped GaN on Si substrates [J]. *Applied Physics Letters*, 1999, 74(15): 2161-2163.
- [2] Steckl A J, Park J H, Zavada J M. Prospects for rare earth doped GaN lasers on Si [J]. *Materials Today*, 2007, 10(7/8): 20-27.
- [3] Baker T J, Haskell B A, Wu F, et al. Characterization of planar semipolar gallium nitride films on spinel substrates [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2005, 44(29): L920-L922.
- [4] Zhu W, Mitchell B, Timmerman D, et al. High-power Eu-doped GaN red LED based on a multilayer structure grown at lower temperatures by organometallic vapor phase epitaxy [J]. *MRS Advances*, 2017, 2(3): 159-164.
- [5] Ohkawa K, Watanabe T, Sakamoto M, et al. 740-nm emission from InGaN-based LEDs on c-plane sapphire substrates by MOVPE [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2012, 343(1): 13-16.
- [6] Hwang J, Hashimoto R, Saito S, et al. Development of InGaN-based red LED grown on (0001) polar surface [J]. *Applied Physics Express*, 2014, 7(7): 071003.
- [7] de Boer W D A M, McGonigle C, Gregorkiewicz T, et al. Optical excitation and external photoluminescence quantum efficiency of Eu³⁺ in GaN [J]. *Scientific Reports*, 2014, 4(1): 5235.
- [8] Nishikawa A, Furukawa N, Lee D G, et al. Electroluminescence properties of Eu-doped GaN-based light-emitting diodes grown by organometallic vapor phase epitaxy [J]. *MRS Proceedings*, 2011, 1342: mrss11-1342-v02-08.
- [9] Nishikawa A, Furukawa N, Kawasaki T, et al. Improved luminescence properties of Eu-doped GaN light-emitting diodes grown by atmospheric-pressure organometallic vapor phase epitaxy [J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 97(5): 051113.
- [10] Nishikawa A, Kawasaki T, Furukawa N, et al. Room-temperature red emission from a p-type/europium-doped/n-type gallium nitride light-emitting diode under current injection [J]. *Applied Physics Express*, 2009, 2(7): 071004.
- [11] Fujiwara Y, Dierolf V. Present understanding of Eu luminescent centers in Eu-doped GaN grown by organometallic vapor phase epitaxy [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2014, 53(5S1): 05FA13.
- [12] Mitchell B, Dierolf V, Gregorkiewicz T, et al. Perspective: Toward efficient GaN-based red light emitting diodes using europium doping [J]. *Journal of Applied Physics*, 2018, 123(16): 160901.
- [13] Ishii M, Koizumi A, Fujiwara Y. Enhancement in light efficiency of a GaN:Eu red light-emitting diode by pulse-controlled injected charges [J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 105(17): 171903.
- [14] Inaba T, Mitchell B, Koizumi A, et al. Emission enhancement and its mechanism of Eu-doped GaN by strain engineering [J]. *Optical Materials Express*, 2017, 7(4): 1381-1387.
- [15] Kasai H, Nishikawa A, Kawasaki T, et al. Improved Eu luminescence properties in Eu-doped GaN grown on GaN substrates by organometallic vapor phase epitaxy [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2010, 49(4): 048001.
- [16] Wang R, Steckl A J. Effect of growth conditions on Eu³⁺ luminescence in GaN [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2010, 312(5): 680-684.
- [17] Furukawa N, Nishikawa A, Kawasaki T, et al. Atmospheric pressure growth of Eu-doped GaN by organometallic vapor phase epitaxy [J]. *Physica Status Solidi A*, 2011, 208(2): 445-448.
- [18] Zhu W, Mitchell B, Timmerman D, et al. Enhanced photo/electroluminescence properties of Eu-doped GaN through optimization of the growth temperature and Eu related defect environment [J]. *APL Materials*, 2016, 4(5): 056103.
- [19] Nakanishi Y, Wakahara A, Okada H, et al. Effects of implantation conditions on the luminescence properties of Eu-doped GaN [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 2003, 206: 1033-1036.
- [20] Roqan I S, O' Donnell K P, Martin R W, et al. Identification of the prime optical center in GaN:Eu³⁺ [J]. *Physical Review B*, 2010, 81(1): 085209.
- [21] Lorenz K, Wahl U, Alves E, et al. High-temperature annealing and optical activation of Eu-implanted GaN [J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 85(14): 2712-2714.
- [22] Wang X D, Mo Y J, Yang M M, et al. Cathodoluminescence properties of Pr, Tm co-implanted GaN thin films [J]. *Optical Materials*

- Express, 2016, 6(5): 1692-1700.
- [23] Wang X D, Mo Y J, Zeng X H, et al. Simultaneous emission of red, green, and blue in Pr, Er, and Tm co-implanted GaN thin films[J]. Materials Chemistry and Physics, 2017, 199: 567-570.
- [24] Lee D S, Heikenfeld J, Birkhahn R, et al. Voltage-controlled yellow or orange emission from GaN codoped with Er and Eu [J]. Applied Physics Letters, 2000, 76(12): 1525-1527.
- [25] Steckl A J, Heikenfeld J, Lee D S, et al. Multiple color capability from rare earth-doped gallium nitride [J]. Materials Science and Engineering B, 2001, 81 (1/2/3): 97-101.
- [26] Zhang L, Liu F Q, Liu C. Voltage-controlled variable light emissions from GaN codoped with Eu, Er, and Tm[J]. Applied Physics Letters, 2007, 91 (14): 143514.
- [27] Rodrigues J, Miranda S M C, Santos N F, et al. Rare earth co-doping nitride layers for visible light [J]. Materials Chemistry and Physics, 2012, 134(2/3): 716-720.
- [28] Xia Y L, Wang X D, Zeng X H, et al. Optical properties and energy transfer mechanism in Er³⁺ and Eu³⁺ co-doped GaN films[J]. Acta Photonica Sinica, 2018, 47(5): 0516001.
夏永禄, 王晓丹, 曾雄辉, 等. Er³⁺ 和 Eu³⁺ 共注入 GaN 的光学特性和能量传递机制 [J]. 光子学报, 2018, 47(5): 0516001.
- [29] Chen F F, Xia Y L, Wang X D, et al. Raman scattering and cathodoluminescence properties of Er³⁺ and Eu³⁺ co-doped GaN films [J]. Journal of Luminescence, 2019, 206: 603-607.
- [30] Kim S K, Rhee S J, Li X, et al. Selective enhancement of 1540 nm Er³⁺ emission centers in Er-implanted GaN by Mg codoping[J]. Applied Physics Letters, 2000, 76(17): 2403-2405.
- [31] Takagi Y, Suwa T, Sekiguchi H, et al. Effect of Mg codoping on Eu³⁺ luminescence in GaN grown by ammonia molecular beam epitaxy [J]. Applied Physics Letters, 2011, 99(17): 171905.
- [32] Lee D, Nishikawa A, Terai Y, et al. Eu luminescence center created by Mg codoping in Eu-doped GaN[J]. Applied Physics Letters, 2012, 100 (17): 171904.
- [33] Sekiguchi H, Takagi Y, Otani T, et al. Emission enhancement mechanism of GaN:Eu by Mg codoping [J]. Journal of Applied Physics, 2013, 113 (1): 013105.
- [34] Masago A, Fukushima T, Sato K, et al. Computational nano-materials design for circularly polarized luminescence in (Eu, Mg, O)-codoped GaN [J]. Applied Physics Express, 2014, 7 (12): 121002.
- [35] Yamaga M, Watanabe H, Kurahashi M, et al. Indirect excitation of Eu³⁺ in GaN codoped with Mg and Eu[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2015, 619: 012025.
- [36] Sekiguchi H, Sakai M, Kamada T, et al. Observation of single optical site of Eu and Mg codoped GaN grown by NH₃-source molecular beam epitaxy[J]. Journal of Applied Physics, 2019, 125 (17): 175702.
- [37] Li X, Mai H, Wang X D, et al. Structural and luminescent properties of Eu, Mg co-doped GaN [J/OL]. Chinese Journal of Rare Metals, 2020[2020-01-02]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/detail.aspx?FileName=ZXJS2019101100B&DbName=DKFX2019>.
李祥, 马海, 王晓丹, 等. Eu, Mg 共掺 GaN 薄膜的结构和发光性能研究 [J/OL]. 稀有金属, 2020[2020-01-02]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/detail.aspx?FileName=ZXJS2019101100B&DbName=DKFX2019>.
- [38] Lee D, Wakamatsu R, Koizumi A, et al. Effect of thermal annealing on luminescence properties of Eu, Mg-codoped GaN grown by organometallic vapor phase epitaxy [J]. Applied Physics Letters, 2013, 102(14): 141904.
- [39] Mitchell B, Lee D, Lee D, et al. Vibrationally induced center reconfiguration in co-doped GaN:Eu, Mg epitaxial layers: Local hydrogen migration vs. activation of non-radiative channels [J]. Applied Physics Letters, 2013, 103(24): 242105.
- [40] Sekiguchi H, Sakai M, Kamada T, et al. Optical sites in Eu- and Mg-codoped GaN grown by NH₃-source molecular beam epitaxy[J]. Applied Physics Letters, 2016, 109(15): 151106.
- [41] Singh A K, O'Donnell K P, Edwards P R, et al. Hysteretic photochromic switching of Eu-Mg defects in GaN links the shallow transient and deep ground states of the Mg acceptor [J]. Scientific Reports, 2017, 7(1): 41982.
- [42] Krivolapchuk V V, Mezdrogina M M, Kozhanova Y V, et al. Sensitization of luminescence of wurtzite GaN crystals doped with Eu and the additionally introduced Zn impurity [J]. Semiconductors, 2006,

- 40(9): 1007-1015.
- [43] Mezdrogina M M, Krivolapchuk V V, Petrov V N, et al. Effect of additionally introduced Zn and Eu dopants on the photoluminescence spectra of Er-doped GaN crystals [J]. *Semiconductors*, 2006, 40(12): 1378-1385.
- [44] Mezdrogina M M, Krivolapchuk V V. Influence of additional Zn impurity on the photoluminescence spectra of GaN wurtzite crystals doped with Eu ions [J]. *Physics of the Solid State*, 2006, 48(7): 1250-1254.
- [45] Wang R, Steckl A J, Brown E, et al. Effect of Si codoping on Eu³⁺ luminescence in GaN [J]. *Journal of Applied Physics*, 2009, 105(4): 043107.
- [46] Bruno Cruz A V, Shinde P P, Kumar V, et al. Energetics and electronic structure of GaN codoped with Eu and Si [J]. *Physical Review B*, 2012, 85(4): 045203.
- [47] Lee D G, Wakamatsu R, Koizumi A, et al. Control of Eu luminescence centers by codoping of Mg and Si into Eu-doped GaN [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2013, 52(8S): 08JM01.
- [48] Mishra J K, Langer T, Rossow U, et al. Strong enhancement of Eu³⁺ luminescence in europium-implanted GaN by Si and Mg codoping [J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 102(6): 061115.
- [49] Kaur P, Sekhon S S, Zavada J M, et al. Enhanced stability of Eu in GaN nanoparticles: Effects of Si codoping [J]. *Journal of Applied Physics*, 2015, 117(22): 224301.