

# GaN 薄膜的蓝光和红光发射机理研究\*

赖天树 王嘉辉 张莉莉 林位株

(中山大学物理系光电材料与技术国家重点实验室, 广州 510275)

**摘要:** 由于生长工艺的不完善,非掺杂 GaN 薄膜中通常存在未知的杂质和缺陷,产生与这些未知杂质和缺陷能级相关的发光。报道了非掺杂 GaN 薄膜的 692 nm 红色发光,并研究了非掺杂 GaN 薄膜的蓝、红色发光的发射机理;利用作者提出的吸收归一化光致发光激发光谱,直接测量出了非掺杂 GaN 薄膜的蓝、红色发光的初始态能级,确定蓝色发光为施主-价带跃迁复合,而红色发光为施主-受主跃迁复合;给出了黄、蓝、红光的发射模型。所取得的结果对于确定未知杂质和缺陷的种类具有重要的参考价值。

**关键词:** 发光学;光致发光;半导体薄膜;发光机理;GaN;蓝和红色发光;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

## 1 引 言

氮化镓(GaN)是一种宽直接带隙半导体材料,耐高温和抗强场,是制造高发光效率、高功率、室温下工作的紫、蓝、绿光发光二极管和激光二极管的重要新型材料。然而,由于生长工艺的不完善,目前还很难获得高质量的 GaN 单晶和薄膜,名义上的非掺杂 GaN 通常含有各种缺陷和杂质,使得 GaN 除了带间跃迁发光外,还产生基于这些杂质和缺陷态的发光,从而降低了带间跃迁发射的效率,其中非掺杂 GaN 的黄色发光是一种普遍现象。对黄色发光的机理和起源已有深入的研究<sup>[1~7]</sup>,确定其发光机理为浅施主-深受主跃迁复合发射<sup>[1~4]</sup>,理论计算表明浅施主能级可能起源于镓空位( $V_{Ga}$ )及其与临位氮的氧替位( $O_N$ )形成的复合物( $V_{Ga}-O_N$ )<sup>[5]</sup>。此外,还报道了非掺杂 GaN 的蓝光发射<sup>[8~11]</sup>,但对蓝光发射的机理研究较少,还存在争论。李述体等<sup>[8]</sup>认为蓝光发射是导带到深受主跃迁发射,而李欣等<sup>[9]</sup>认为蓝光发射是施主型发射。出现这种争论的根源在于传统的光谱技术不能直接测量蓝光发射的初始态或末态能级。李述体等<sup>[8]</sup>推断蓝光发射为导带到深受主辐射跃迁的依据仅仅是发现蓝光发射峰位能量随激发密度增加而红移以及蓝光发射强度与激发密

度略呈超线性关系。然而,这些现象并不是证明蓝光发射为导带到深受主辐射跃迁发射的充分条件,而仅仅是必要条件。李欣等<sup>[9]</sup>推断蓝光发射为施主型发射,是因为从激发光谱中发现导带激发的效率低于导带下(禁带)激发的效率,但不能准确确定蓝光发射的初、末态能级。本文使用一种新的吸收归一化光致发光激发光谱<sup>[1]</sup>,直接实验测量蓝光的初始态能级,从而确定蓝光的发射机理。这种新的吸收归一化光致发光激发光谱已成功应用于黄光发射模型的确定<sup>[1]</sup>。它与样品的吸收特性无关,直接反映光直接激发能级到被监测发光的初始态能级的能量转移效率,因而,对弱吸收的杂质和缺陷能级也灵敏。显然,被监测发光的初始态被光直接共振激发时,能量转移效率最大。因而,吸收归一化光致发光激发光谱中最强激发峰位的能量即为被监测发光的初始态能级。此外,我们还发现了红光发射。

## 2 发射光谱实验测量

实验测试样品为非掺杂 GaN 薄膜,用金属有机化学气相沉积(MOCVD)法制备,生长在宝石衬底上,膜厚约为 1.5  $\mu\text{m}$ ,室温电子浓度  $1.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 。

使用 Hitachi F-4500 荧光光谱仪测量样品的发射光谱。当在导带中激发时(激发波长  $\lambda < 370 \text{ nm}$ ),样品主要发黄光,发射谱如文献[1]中所示。当激发光子能量减小到低于导带底时,黄色发光变得微弱,蓝光发射较强。图 1 所示为 380 nm 光激发时的发射光谱。除了弱的黄色发光带(YL band),在蓝光波段,出现 420 nm 和 460 nm 两个发射峰;在红色波段,出

\* 国家自然科学基金(699888005、60178020)、广东省自然科学基金(970148、011204)和教育部留学回国人员科研启动基金资助课题。

E-mail: stslts@zsu.edu.cn

收稿日期:2002-09-16;收到修改稿日期:2002-12-23

现 692 nm 发射峰。本文将使用吸收归一化光致发光激发光谱研究它们的发射机理。

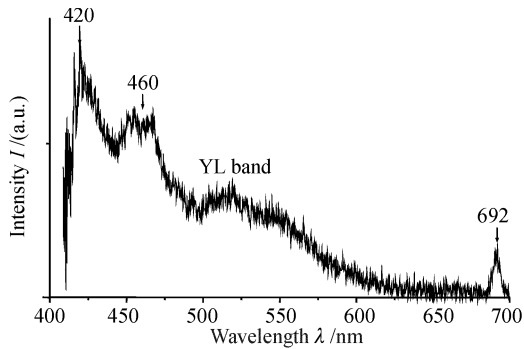


Fig. 1 The emission spectrum of undoped GaN film excited by 380 nm light at room temperature

### 3 发射机理研究

使用 Hitachi F-4500 荧光光谱仪分别测得 423 nm、464 nm 蓝光和 692 nm 红光的激发光谱, 分别如图 2, 图 3 和图 4 中的曲线 a (虚线) 所示。选择探测 423 nm、464 nm 蓝光是因为我们的窄带通滤光片的中心波长在此。所使用的三个滤光片 A, B 和 C 的透射谱如图 5 所示。A 滤光片 (实线) 在 423 nm 处有一狭窄的透射峰 (a 峰), 因此, 测量 423 nm 的激发谱时, 将 A 滤光片放置在荧光色散单色仪的入射狭缝处。由于 A 滤光片在  $\lambda \leq 410$  nm 波段的透射率低于 0.03%, 所以, 样品散射的激发光已被滤去, 图 2 中 a 谱当激发波长大于 400 nm 后, 开始的上升是荧光增强, 而不是激发光散射产生的假象。同理, 在探测 464 nm 激发光谱时, 用 B 滤光片替换 A 滤光片。B 滤光片的透射谱如图 5 中虚线所示, 在 464 nm 处 (b 峰) 有一强的透射峰。当波长小于 450 nm 时, 透射率低于 0.1%, 所以, 样品散射的

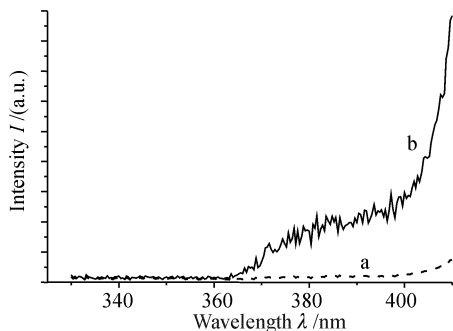


Fig. 2 The excitation spectra detected at 423 nm. The curve a (dashed) is conventional excitation spectrum. The curve b (solid) is absorption-normalized excitation spectrum

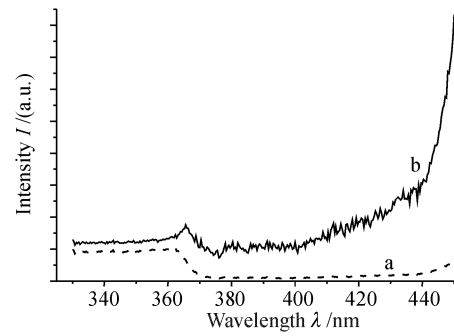


Fig. 3 The excitation spectra detected at 464 nm. The curve a (dashed) is conventional excitation spectrum. The curve b (solid) is absorption-normalized excitation spectrum

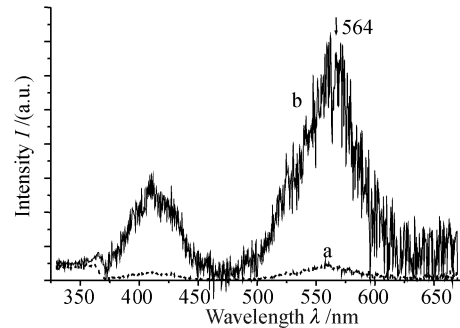


Fig. 4 The excitation spectra detected at 692 nm. Curve a (dashed) is conventional excitation spectrum. Curve b (solid) is absorption-normalized excitation spectrum

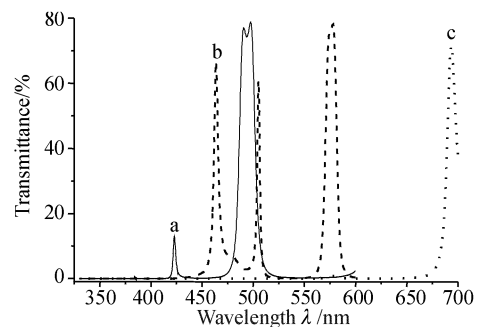


Fig. 5 The transmittances of three filters used in the measurement of excitation spectra. Solid line for filter A. Dashed line for filter B. Dotted line for filter C

激发光影响被排除, 图 3 中 a 谱当激发波长大于 440 nm 后, 开始的上升是荧光增强, 而不是激发散射引起的假象。同理, 用 C 滤光片替换 B, 探测 692 nm 红光的激发光谱。C 滤光片的透射谱如图 5 中点线所示。在 692 nm 处 (c 峰) 有一强的透射峰, 而波长小于 670 nm 波段, 透射率低于 0.5%, 所以此波段的样品散射的激发光被排除。如图 4 中 a 谱所示, 在 650 nm 后, 激发谱未出现上升现象, 这也进一步证明了图 2

和图 3 中 a 谱在长波端的上翘不是激发光散射引起的,而是荧光信号增强,否则,图 4 中 a 谱的长波端也应出现上翘。

根据文献[1]中吸收归一化光致发光激发光谱定义,用图 2、图 3、图 4 中的 a 谱分别除以样品的吸收谱,则分别得在 423 nm、464 nm、692 nm 探测的吸收归一化光致发光激发光谱,分别如图 2、图 3、图 4 中 b 谱(实线)所示。样品的吸收谱如文献[1]中图 1 所示。根据吸收归一化光致发光激发光谱的特性,被监测发光的初始态能级应对应于吸收归一化激发光谱中最强激发峰位的能量。所以,如图 4 所示,最强激发峰位在 564 nm 处,对应的能量为 2.197 eV,即 692 nm 红色发光的初始态能级能量为 2.197 eV。它的末态能级能量应为  $2.197 - 1239/692 = 0.407$  eV。所以,692 nm 红色发光为深施主-浅受主复合发射。

如图 2 和图 3 的 b 谱所示,蓝光的最强激发峰没能完整地显示出来,因为激发波长继续增加时,滤光片的透射率逐渐增加,激发光的散射对荧光的影响越来越大,无法排除激发光散射的影响。但从 b 谱中长波端荧光强度的迅速上升,可以推断两个吸收归一化激发光谱的最强激发峰位应该与图 1 中两个蓝光发射峰位分别相同,因为激发波长不可能长于发射波长,所以图 2 中 b 谱的最强激发峰位应该在 420 nm 处,而图 3 中 b 谱的最强激发峰位应该在 460 nm 处。所以,420 nm 和 460 nm 的蓝光发射的初始态能级应该分别为  $1239/420 = 2.950$  eV 和  $1239/460 = 2.693$  eV。显然,它们为施主-价带跃迁发射。这与文献[8]中提出的导带-受主跃迁的蓝光发射机理不同。

#### 4 发射模型的建立

根据 GaN 带隙对温度的依赖公式<sup>[12]</sup>:

$$E_g(T) = 3.480 - 0.162 / [\exp(366/T) - 1], \quad (1)$$

式中  $T$  为绝对温度,可计算得室温 ( $T = 300$  K) 下 GaN 的带隙宽度为  $E_g(300) = 3.412$  eV。

根据文献[1]中已测量出的黄光发射初始态能级 3.377 eV 和上面已测量出的蓝、红发射的初始态能级,可以建立如图 6 所示的发射模型。图中各能级上标注的数字为该能级的能量,各能级上的细线分布示意该能级的宽度。带箭头的实线表示辐射跃迁发射,旁边的数字表示发射的中心波长。各能级间的虚线表示电子的非辐射转移。黄光的初始态中

心能级(3.377 eV)非常接近导带底,展宽后与导带连通,所以,在导带上激发时,能量几乎全部转移到黄光初始能级而发出强的黄光,只有很少部分从此能级转移到 2.69 eV 和 2.95 eV 能级,所以蓝光很弱,如图 2 和图 3 中 b 谱所示,当激发波长短于 365 nm 时,激发信号很弱。当在导带下激发时,能量主要被蓝光初始能级吸收,所以发出较强的蓝光。同时,从 2.95 eV 能级有较强的无辐射转移到 2.2 eV 的红光初始能级,产生较强的 692 nm 红光发射,如图 4 中 b 谱在 420 nm 处的激发峰所示。当激发光子能量进一步减小到直接激发 2.2 eV 能级时,发出最强的红光,如图 4 中 b 谱在 564 nm 处最强激发峰所示。

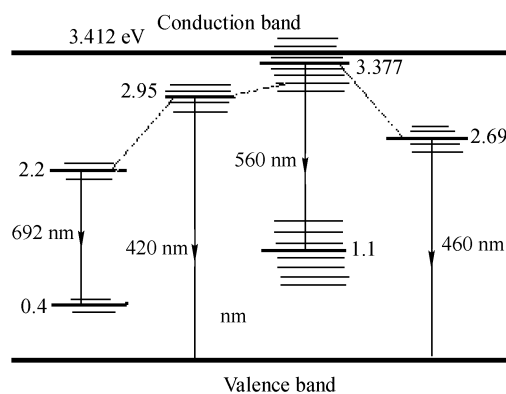


Fig. 6 The emission modeling of undoped GaN film

**结论** 本文报道了非掺杂 GaN 薄膜的红光发射,并利用吸收归一化激发光谱测量出蓝、红光发射的初始态能级。结合先前黄光发射的研究结果<sup>[1]</sup>,给出了非掺杂 GaN 薄膜的完整发光模型。蓝光发射为施主-价带跃迁发射,与先前报道的导带-受主跃迁发射机理不同<sup>[8]</sup>。实验确定引起黄、蓝和红色发光的缺陷或杂质的能级,对于进一步研究、确定这些缺陷或杂质的种类和起源,改进 GaN 的生长工艺,生长出高质量的 GaN 单晶和薄膜具有十分重要的意义。

#### 参 考 文 献

- 1 Lai Tianshu, Lin Weizhu, Mo Dang. Determination of yellow photoluminescence model in undoped GaN. *Acta Phys. Sin. (物理学报)*, 2002, **51**(5): 1149 ~ 1152 (in Chinese)
- 2 Ogino T, Aoki M. Mechanism of yellow luminescence in GaN. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1980, **19**(12): 2395 ~ 2405
- 3 Hofmann D M, Kovalev D, Steude G *et al.*. Properties of yellow luminescence in undoped GaN epitaxial layers. *Phys. Rev. (B)*, 1995, **52**(23): 16702 ~ 16706

- 4 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. *Solid State Commun.*, 1998, **106**(10):701~704
- 5 Neugebauer J, van de Walle C G. Gallium vacancies and the yellow luminescence in GaN. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69**(4):503~505
- 6 Glaser E R, Kennedy T A, Doverspike K *et al.*. Optically detected magnetic resonance of GaN films grown by organometallic chemical-vapor deposition. *Phys. Rev. (B)*, 1995, **51**(19):13326~13336
- 7 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. Crystal Growth*, 2001, **222**:96~103
- 8 Li Shutu, Wang Li, Xin Yong *et al.*. Blue luminescence in unintentionally doped GaN grown by MOCVD. *Chin. J. Luminescence*, 2000, **21**(1):29~32
- 9 Li Xin, Peng Linfeng, Huang Qiwen *et al.*. Studies of blue emission of n-type GaN. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni* (中山大学学报), 2002, **41**(1):105~106 (in Chinese)
- 10 Schubert E F, Goepfert I D, Redwing JM. Evidence of compensating centers as origin of yellow luminescence in GaN. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **71**(22):3224~3226
- 11 Schon O, Schineller B, Heuken M *et al.*. Comparison of hydrogen and nitrogen as carrier gas for MOVPE growth of GaN. *J. Crystal Growth*, 1998, **189/190**:335~339
- 12 Chichibu S F, Torii K, Deguchi T *et al.*. Photoreflectance spectra of excitonic polaritons in GaN substrate prepared by lateral epitaxial overgrowth. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76**(12):1576~1578

## Mechanisms of Blue and Red Luminescence of GaN Film

Lai Tianshu Wang Jiahui Zhang Lili Lin Weizhu

(The State Key Lab. of Opto-Electronic Materials and Technology, Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

(Received 16 September 2002; revised 23 December 2002)

**Abstract:** There are unknown impurities and defects usually in unintentionally undoped GaN film due to imperfect growth procedures so that the luminescence related to the energy levels of the unknown impurities and defects occurs. The red luminescence of undoped GaN film at 692 nm is reported. The emitting mechanisms of blue and red luminescence of undoped GaN film are studied. The energy levels of initial states of blue and red luminescence are measured directly in experiments by using a novel absorption-normalized photoluminescent excitation spectroscopy proposed by the authors. It is determined that the blue luminescence originates from the transition of donor to valence band, and the red luminescence is caused by the recombination of donor to acceptor. A complete luminescent model is built up for the blue, yellow and red luminescence of undoped GaN film. The gotten results have important reference values for determination of types of the unknown impurities and defects.

**Key words:** luminescence; photoluminescence; semiconductor film; emission mechanism; GaN; blue and red luminescence; absorption-normalized photoluminescent excitation spectra