

Si 离子注入和退火温度对 GaN 黄光的影响^{*}

张纪才^{**} 戴伦 秦国刚

(北京大学物理学院, 人工微结构与介观物理国家重点实验室, 北京, 100871)

摘要 对光致发光谱中无黄光和有强黄光的两组 GaN 样品作了 Si 离子注入, 研究了 Si 离子注入及退火温度对其黄光的影响. 当退火温度升高时, 不管是哪一组样品, 其黄光强度和黄光强度与带边发光带强度之比都是增强的. 无黄光的 GaN 样品在注入 Si 离子并经退火后出现明显的黄光; 而有强黄光的 GaN 样品经相同处理后, 其黄光强度较原生样品大大降低. 实验结果表明离子注入加上适当退火会在 GaN 中引入与黄光有关的深受主缺陷从而使黄光强度增加, 此外, 在离子注入过程中 GaN 表面不仅可以吸附离子注入引入的点缺陷, 而且还能够吸附 GaN 中原有的与黄光有关的点缺陷, 这种吸附作用随离子注入剂量增加而变强.

关键词 GaN, 离子注入, 光致发光谱, 黄光.

EFFECT OF Si ION IMPLANTATION IN GaN AND ITS THERMAL ANNEALING TEMPERATURE ON YELLOW LUMINESCENCE

ZHANG Ji-Cai^{**} DAI Lun QIN Guo-Gang

(School of Physics & State Key Lab for Mesoscopic Physics, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract The influence of Si ion implantation in GaN and post-implantation thermal annealing on yellow luminescence (YL) by using two types of GaN samples with strong YL and without YL were studied. As the thermal annealing temperatures increased, the YL intensity and the intensity ratio of YL to near band edge (BE) emission (I_Y/I_{BE}) for both types of implanted GaN samples enhanced. After Si ion implantation and post-implantation thermal annealing, the YL of the GaN sample with strong YL decreased markedly, while that of the GaN sample without YL increased markedly. These experimental results show that the ion implantation together with appropriate post annealing can produce YL related deep-acceptor defects, and can increase YL intensity, besides, the GaN surface can adsorb two kinds of point defects, one is caused from ion implantation, another is native and related to YL. This adsorption action of GaN surface becomes strong as ion implantation dose increases.

Key words GaN, ion implantation, photoluminescence spectra, yellow luminescence.

引言

GaN 是一种制备高亮度蓝、绿光发光二极管和蓝光激光二极管以及高温大功率微波器件等的重要材料^[1~3]. 尽管 GaN 基器件在商业上已得到广泛应用, 但对其许多基本物理性质的了解目前还不够深入. 位于 2.2 eV 左右的黄光存在于许多 GaN 样品的光致发光谱中, 对于它的起源, 大致有下述几种看法^[4~14]: (1) 深施主到深受主能级的跃迁, (2) 深施主到价带的跃迁, (3) 浅施主到深受主能级跃迁, (4) 导带到深受主能级的跃迁, (5) 深施主到深受

主能级的跃迁, (6) 源自 C 或 Si 杂质, (7) 几种不同机制的共同作用. 相关的辐射跃迁能级图请参阅参考文献 [15], 这里不再赘述. 虽然对于黄光的起源, 至今仍未有完全统一的认识, 但越来越多的人认同黄光来自浅施主到深受主能级跃迁的观点. 基于这一观点, 本文对实验结果进行了分析和讨论. Pankove 和 Hutchby 对无黄光的 GaN 样品作了离子注入的研究, 发现离子注入并经高温退火后会引发显著的黄光^[16], 但是他们并没有对原来就有明显黄光的 GaN 样品作类似的研究. 本文将 Si 离子注入到有强黄光的 GaN 样品中, 研究了离子注入和退火

* 国家自然科学基金 (批准号 60076003) 资助项目

** 曲阜师范大学物理系, 山东, 曲阜, 273165

稿件收到日期 2002-03-11, 修改稿收到日期 2002-05-14

* The project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 60076003)

** Department of Physics, Qufu Normal University, Shandong 273165, China

Received 2002-03-11, revised 2002-05-14

温度对黄光影响,并且与无黄光的 GaN 样品作了比较研究.

1 实验方法

实验所用的 2 种 r-GaN 外延层都是用金属有机化学气相淀积 (MOCVD) 法生长在 (0001) 蓝宝石衬底上,分别标记为 GaN1 和 GaN2,外延层厚度均为 $2.5\mu\text{m}$. 在光致发光谱中, GaN1 的黄光强,而 GaN2 无黄光. GaN1 的电子浓度和迁移率分别约为 $4 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 和 $360\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$,由于 GaN2 的电子浓度低于 10^{15}cm^{-3} ,因而难以获得可信的迁移率数据. 将 GaN1 晶片分成两组,分别在室温下注入剂量为 1.3×10^{13} 和 $3 \times 10^{15}\text{cm}^{-2}$ 的 Si 离子. GaN2 样品则在室温下被注入了剂量为 $1.3 \times 10^{13}\text{cm}^{-2}$ 的 Si 离子,注入能量皆为 50keV ,束流为 0.5mA ,用 Srim 2000 软件可以计算出 Si 离子的注入深度约为 70nm . 随后,对离子注入样品在氮气的保护下作了 30min 的炉退火处理,退火温度为 $350 \sim 950$,高于 950 退火会导致 GaN 分解^[17].

在室温下测量了各样品的光致发光 (PL) 谱. 激发光源是氙灯,激发光波长为 325nm ,用 370nm 滤

波片滤除 PL 谱中的激发光.

2 实验结果与讨论

图 1 为原生 GaN1 的 PL 谱以及剂量为 1.3×10^{13} 和 $3 \times 10^{15}\text{cm}^{-2}$ 的 Si 离子注入后分别经 650 和 950 退火的 GaN1 的 PL 谱. 由图中可以看到,原生 GaN1 中的强黄光经 Si 离子注入后明显降低,并且注入剂量较大时,降低幅度也较大. 图中位于 372nm 处的带边峰应来自受中性施主束缚的激子跃迁^[18]. 图 2 是以上两种剂量注入 Si 离子的 GaN1 样品中黄光强度随退火温度的变化,可以看到对一定的 Si 离子注入剂量来说,其黄光是随退火温度的升高而增强的,而且,注 Si 剂量较小时,增强的趋势更明显. 在同样退火温度下,注 Si 剂量较大样品的黄光较弱.

为了消除不同测量过程中,激发光强度及样品位置的变化对所探测到的荧光强度带来的影响,我们用黄光与带边峰的相对强度来反映实际的黄光强度. 图 3 示出原生 GaN1 的黄光强度 (I_Y) 与带边峰强度 (I_{BE}) 之比 (I_Y/I_{BE}) 和两种剂量的 Si 离子注入 GaN1 后的 I_Y/I_{BE} 值随退火温度的变化关系. 如图所示,退火温度在 $350 \sim 950$ 之间时,两种剂量离子注入后样品的 I_Y/I_{BE} 值都远远小于原生样品的

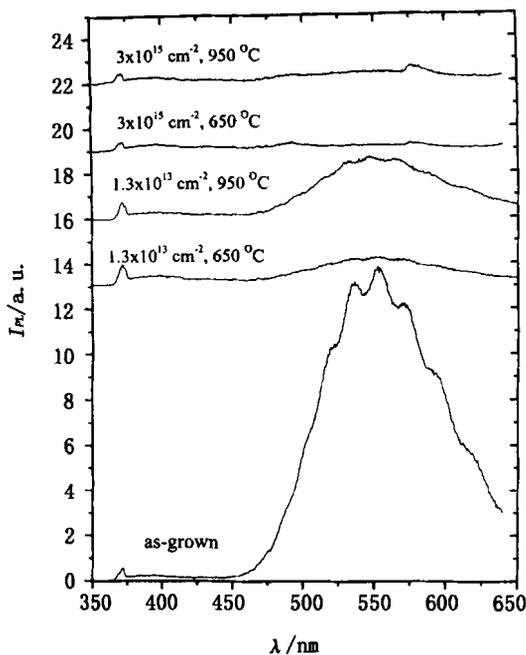


图 1 原生 GaN1 的 PL 谱,和注入剂量为 1.3×10^{13} 和 $3 \times 10^{15}\text{cm}^{-2}$ 的 Si 离子注入并分别经 650 和 950 退火的 GaN1 的 PL 谱

Fig. 1 The PL spectra of an as-grown GaN1 sample and two GaN1 samples implanted by Si ions with doses of 1.3×10^{13} and $3 \times 10^{15}\text{cm}^{-2}$ and annealed at 650 and 950 , respectively

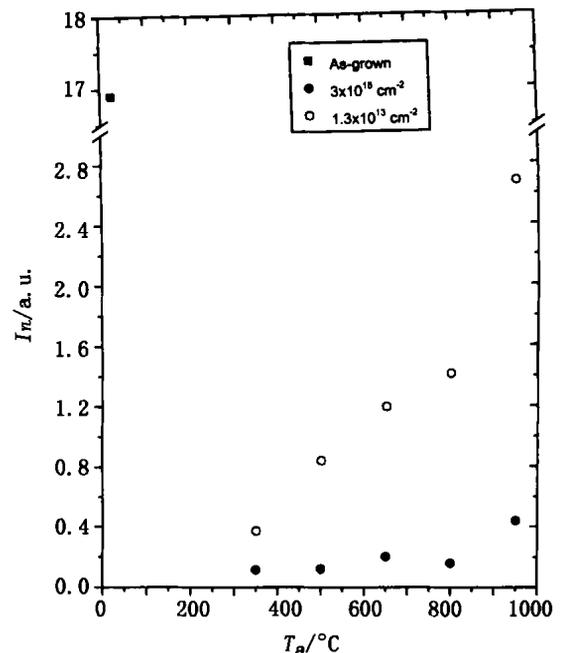


图 2 剂量为 1.3×10^{13} 和 $3 \times 10^{15}\text{cm}^{-2}$ 的 Si 离子注入 GaN1 的黄光强度随退火温度的变化关系

Fig. 2 The annealing temperature dependence of intensity of YL for the GaN1 samples implanted by Si ions with doses of 1.3×10^{13} and $3 \times 10^{15}\text{cm}^{-2}$, respectively

I_Y/I_{BE} 值. 对于一定的退火温度, 注入剂量较高时, 样品的 I_Y/I_{BE} 值较小, 此外, 两种剂量注入 GaN1 的 I_Y/I_{BE} 值都随退火温度的升高而增大.

图 4 是原生 GaN2 的 PL 谱和剂量为 $1.3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 的 Si 离子注入并经 650 和 950 退火后的 GaN2 的 PL 谱. 原生 GaN2 无黄光, 但经离子注入并退火后出现了明显黄光. 图 5 是注 Si 离子 GaN2 样品中的黄光强度随退火温度的变化关系, 可以看出当退火温度为 650 或更高时, 其黄光强度明显大于原生样品, 并随退火温度的升高而增强.

图 6 为原生 GaN2 的 I_Y/I_{BE} 和剂量为 $1.3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 的注 Si 离子的 GaN2 的 I_Y/I_{BE} 值随退火温度的变化关系, 从图可看出, 离子注入 GaN2 的 I_Y/I_{BE} 值明显大于原生样品.

Neugebauer 和 Van de Walle 通过第一性原理的计算, 论证了 n-型 GaN 中黄光来自浅施主到深受主能级的跃迁, 其中充当深受主的 Ga 空位 (V_{Ga}) 或与 V_{Ga} 有关的复合物^[5]. 虽然离子注入技术被广泛地应用于半导体掺杂, 但要通过 Si 离子注入在 GaN 中引入 Si 浅施主必须经过高温退火^[19, 20]. Zopler

等^[21]研究发现在剂量为 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 的 Si 离子注入 GaN, 并经过 1100 高温退火后, Si 离子的激活率仅为 50% 左右, 而当注入剂量为 $(0.5 \sim 10) \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 时, 在相同的退火条件下, 几乎没有 Si 离子被激活. 在本实验中最高退火温度为 950, 因此注入引起的 Si 浅施主密度很小, 不会有对黄光的改变起主要作用. Tan 等人^[22]用卢瑟福背散射/沟道谱和透射电镜显微术研究了 Si 离子注入对 GaN 的损伤, 发现在高剂量 Si 离子注入过程中, GaN 表面能吸附内部的可移动点缺陷. 最近 Kucheyev 等人^[23]用卢瑟福背散射/沟道谱研究了注入 C 和 Au 离子的 GaN 表面和内部的缺陷, 注入能量范围为 40 ~ 2000keV, 发现即使在注入剂量低 (仅为 $3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$) 时, 离子的轰击也会使表面出现高密度缺陷, 并且表面缺陷密度随离子注入剂量的增加而增大. 他们的研究表明, 离子注入过程中 GaN 表面会吸附内部的可移动点缺陷.

综合上述的实验结果, 我们认为 Si 离子注入可以两种方式影响 GaN 中的黄光: (1) Si 离子注入会在 GaN 中引入与黄光有关的深受主缺陷, 如 V_{Ga} 或与 V_{Ga} 有关的复合物, 退火温度会影响这些深受主缺陷的密度, 从而影响黄光强度, 退火过程中, 如果这些缺陷的能级参数 (如俘获截面等) 发生变化, 相

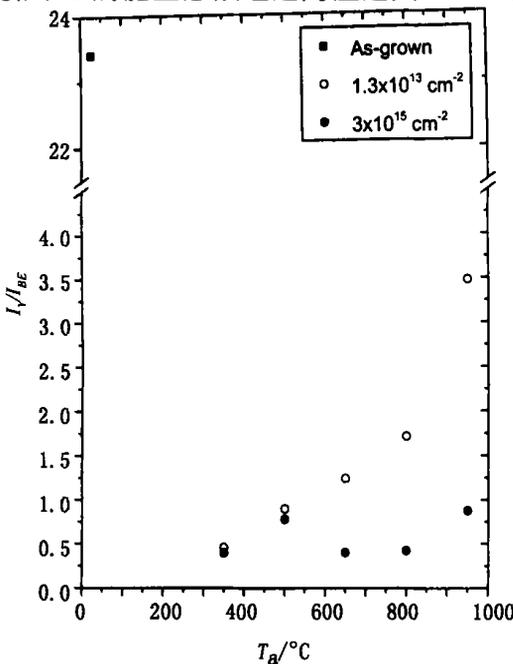


图3 原生 GaN1 的黄光强度与带边峰强度之比 (I_Y/I_{BE}), 和两种剂量的 Si 离子注入 GaN1 的 I_Y/I_{BE} 值随退火温度的变化关系

Fig. 3 The I_Y/I_{BE} of as-grown GaN1 sample and the annealing temperature dependence of I_Y/I_{BE} for the GaN1 samples implanted by Si ions with doses of 1.3×10^{13} and $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, respectively

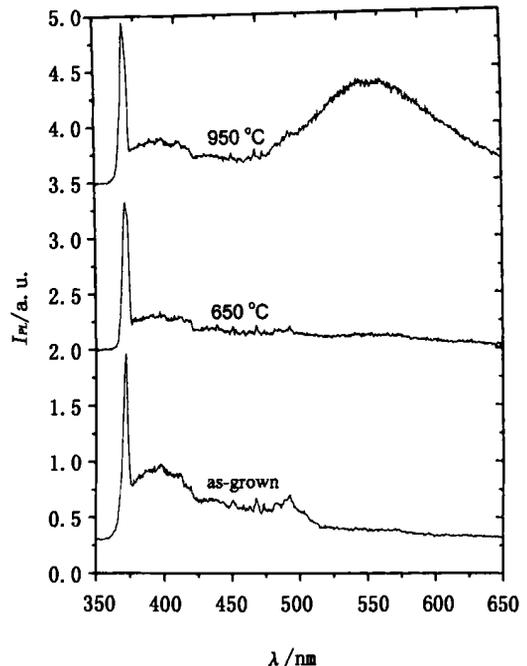


图4 原生 GaN2 的 PL 谱和剂量为 $1.3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 的 Si 离子注入并经 650 和 950 退火的 GaN2 的 PL 谱
Fig.4 The PL spectra of an as grown GaN2 sample and a GaN2 sample implanted by Si ions with dose of $1.3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ and annealed at 650 and 950, respectively

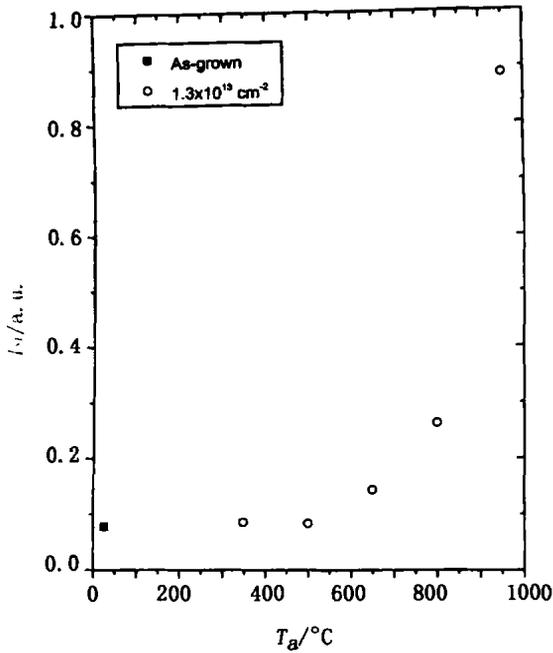


图5 剂量为 $1.3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 的 Si 离子注入 GaN2 中的黄光强度随退火温度的变化关系

Fig. 5 The annealing temperature dependence of intensity of YL for the GaN2 samples implanted by Si ions with dose of $1.3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$

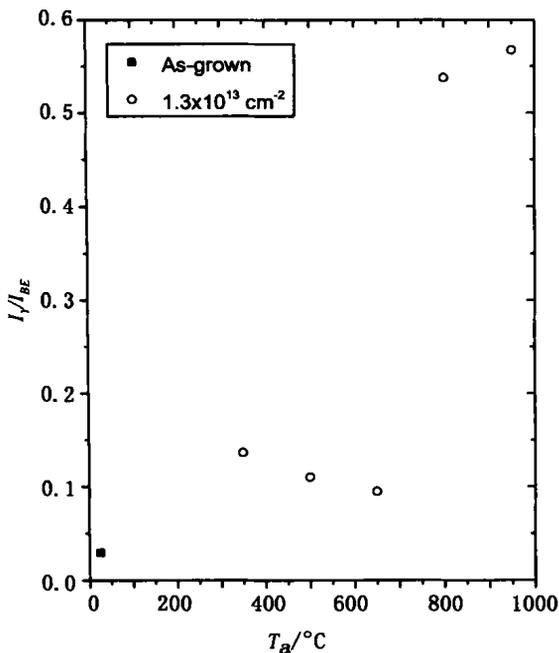


图6 原生 GaN2 的 I_Y/I_{BE} 值和剂量为 $1.3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 的 Si 离子注入的 GaN2 的 I_Y/I_{BE} 值随退火温度的变化关系

Fig. 6 The I_Y/I_{BE} of as-grown GaN2 sample and the annealing temperature dependence of I_Y/I_{BE} for the GaN2 samples implanted by Si ions with dose of $1.3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$

应的复合率和黄光强度也会变化;(2) Si 离子注入过程中由于 GaN 表面吸附了上述与黄光有关的点缺陷,从而降低黄光强度.这两种影响机制是相互竞争的.实验中,在 GaN1 和 GaN2 观察到不同的实验现象是由于它们的原生样品中缺陷情况有很大差异造成的. GaN2 中黄光在 Si 离子注入后明显增强是由于 Si 离子注入在 GaN2 中引入了与黄光有关的深受主缺陷,从而增强了浅施主到这些深受主缺陷的辐射复合所致. Si 离子注入可大大降低 GaN1 样品的黄光,可用离子注入过程中 GaN1 表面能够同时吸附离子注入引入的和 GaN1 中原来存在的与黄光有关的深受主缺陷来解释.

对于 GaN1 和 GaN2, Si 离子注入后黄光强度和 I_Y/I_{BE} 值都随退火温度的升高而增加,其原因很可能是随退火温度的升高, GaN 中深受主缺陷如 V_{Ga} 或其有关的复合物逐渐增多.对离子注入后的 GaN1,在相同的退火温度下,注入剂量为 $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 样品的黄光强度和 I_Y/I_{BE} 值要比注入剂量为 $1.3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 样品低,可以用 GaN 表面吸附缺陷的能力随注入 Si 离子剂量的增加而变强来解释.

3 结语

本文研究了 Si 离子注入和退火温度对 GaN 中黄光的影响.无黄光的 GaN 样品在注入 Si 离子并退火后出现明显的黄光;而有强黄光的 GaN 样品经相同处理后,其黄光强度较原生样品大大降低.当退火温度升高时,不论 GaN 原来有无黄光,其黄光强度和黄光强度与带边发光带强度之比都是增强的.我们认为离子注入加上适当退火会在 GaN 中引入与黄光有关的深受主缺陷,同时离子注入过程中 GaN 表面不仅可以吸附内部由离子注入经入的点缺陷还能够吸附 GaN 中原有的与黄光有关的点缺陷,这种吸附作用随离子注入剂量的增加而变强.

REFERENCES

- [1] Nakamura S, Fasol G. The Blue Laser Diode. New York: Springer, 1997
- [2] Nakamura S. The roles of structural imperfections in In-GaN-Based blue light-emitting diodes and laser diodes. Science, 1998, 281: 956
- [3] Nakamura S, Senoh M, Nagahama S, et al. InGaN/GaN/AlGaIn-Based laser diodes with modulation doped strained layer superlattices. Jpn. J. Appl. Phys., 1997, Part 2 36: L1568
- [4] Toshio Ogino, Masaharu Aoki. Mechanism of yellow luminescence in GaN. Jpn. J. Appl. Phys., 1980, Part 1 19:

- 2395
- [5] Neugebauer J, de Walle C G. Gallium vacancies and the yellow luminescence in GaN. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, 69: 503
- [6] Saaninen K, Lanine T, Kuisma S, et al. Observation of nativege vacancies in GaN by positron annihilation. *Phys. Rev. Lett.*, 1997, 79:3030
- [7] Hofmann D M, Kovalev D, Steude G, et al. Properties of the yellow luminescence in undoped GaN epitaxial layers. *Phys. Rev. B*, 1995, 52:16702
- [8] Glaser E R, Kennedy T A, Doverspike K, et al. Optically detected manetic resonance of GaN films grown by organometallic chemical vapor deposition. *Phys. Rev. B*, 1995, 51:13326
- [9] Zhang R, Kuech T F. Photoluminescence of carbon in situ doped GaN grown by halide vapor phase epitaxy. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 72:1611
- [10] Kaufmann U, Kunzer M, Obloh H, et al. Oringin of defect-related photoluminescence bands in doped and nominally undoped GaN. *Phys. Rev. B*, 1999, 59:5561
- [11] Peter Hacke, Atsuyoshi Maekawa, Norikatsu Koide, et al. Characterization of the shallow and deep levels in Si doped GaN grown by metal-organic vapor phase epitaxy. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1994, 33:6443
- [12] Schubert E F, Gøpfert I D, Redwing J M. Evidence of compensating centers as origin of yellow luminescence in GaN. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, 71:3224
- [13] Koschnick F K, Michael K, Spaeth J M, et al. Optically detected magnetic-resonance mapping on the yellow luminescence in GaN. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 76:1828
- [14] Colton J S, Yu P Y, Teo K L, et al. Selective excitation and thermal quenching of the yellow luminescence of GaN. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 75:3273
- [15] Pankove J I. *Optical Processes in Semiconductors*. New York: Dover, 1975
- [16] Pankove J I, Hutchby J A. Photoluminescence of ioninrplanted GaN. *J. Appl. Phys.* 1976, 47:5387
- [17] Vartuli C B, Pearton S J, Abernathy C R, et al. High temperature surface degradation of nitides. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 1996, 14:3523
- [18] Strite S, Mokoc H. GaN, ALN, and InN: A review. *J. Vac. Technol. B*, 1992, 10:1237.
- [19] Semiconductor industry association, international technology roadmap for semiconductors, Austin, TX: ed. international SEMATECH, 1999
- [20] Pearton S J, Vartuli C B, Zolper J C, et al. Ion implantation doping and isolation of GaN. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, 67:1435
- [21] Zolper J C, Tan H H, Williams J S. Electrical and structural analysis of High-dose Si implantation in GaN. *Appl. phys. Lett.*, 1997, 70:2729
- [22] Tan H H, Williams J S, Zou J, et al. Damage to epitaxial GaN layer by silicon implantation. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, 69:2364
- [23] Kucheyev S O, Williams J S, Jagadish C, et al. Strong surface disorder and loss of N produced by ion bombardment of GaN. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 76:3899