

文章编号: 1000-7032(2018)09-1268-04

Eu 掺杂 GaN 薄膜的阴极荧光特性

韩晶晶¹, 王晓丹^{1*}, 夏永禄², 陈飞飞¹, 李 祥¹, 毛红敏¹

(1. 江苏省微纳热流技术与能源应用重点实验室 苏州科技大学数理学院, 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: 通过 MOCVD 方法在蓝宝石衬底上生长 GaN 薄膜, 利用离子注入方法将 Eu^{3+} 离子注入到 GaN 基质中。X 射线衍射结果表明: 经过退火处理后, 修复了部分离子注入所导致的晶格损伤。利用阴极荧光光谱可得到 GaN: Eu^{3+} 材料在 623 nm 处有很强的红光发射, 该发射峰来源于 Eu^{3+} 离子的内部 4f 能级跃迁。另外, Eu^{3+} 离子注入会在样品中引入电荷转移态, 产生 408 nm 附近的发光。退火处理有助于获得更强的电荷转移态发光和 Eu 离子特征发光。GaN 基质的黄光峰与 Eu 离子之间存在能量交换, 将能量传递给 Eu 离子, 促进 Eu 离子发光。

关键词: 氮化镓; 阴极荧光; 铕; 发光; 能量传递

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20183909.1268

Cathodoluminescence of Eu-implanted GaN Thin Films

HAN Jing-jing¹, WANG Xiao-dan^{1*}, XIA Yong-lu², CHEN Fei-fei¹, LI Xiang¹, MAO Hong-min¹

(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 215009, China;

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

* Corresponding Author, E-mail: xdwang0416@163.com

Abstract: GaN thin films were grown on sapphire substrate by MOCVD method. Eu^{3+} ions were implanted into GaN thin films by ion implantation. After the films were annealed, the crystal quality was improved partly according to X-ray diffraction measurements. The strong red light emission at 623 nm can be observed in the cathodoluminescence spectrum, and is attributed to the internal 4f transition of Eu^{3+} ions. In addition, the charge transfer state is introduced by ion implantation, results in a luminescence peak at 408 nm. It is found that annealing can help to promote the charge transfer state luminescence and Eu ions luminescence. There is an energy transfer from the yellow peak of GaN matrix to the Eu ions.

Key words: gallium nitride; cathodoluminescence; europium; luminescence; energy transfer

1 引 言

基于 GaN 宽禁带半导体材料的光发射是实

现新型 LED 的重要技术, 可以实现全色显示。目前, InGaN 基 LD 和 LED 器件已经能够实现高效的近紫外到绿光波段的发射^[1-3]。然而, 由于高

收稿日期: 2018-04-10; 修订日期: 2018-05-30

基金项目: 国家自然科学基金(61306004, 51002179); 江苏省自然科学基金(BK20130263); 江苏省十三五重点学科(20168765); 苏州科技大学科研基金(XKZ201609); 苏州科技大学研究生培养创新工程(SKXC17_034)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China(61306004, 51002179); Natural Science Foundation of Jiangsu Province(BK20130263); Jiangsu Key Disciplines of Thirteen Five-Year Plan(20168765); Natural Science Fund of USTS(XKZ201609); Graduate Research and Practice Innovation Project of USTS(SKXC17_034)

浓度的铟会导致相分离^[4]以及极化诱发内建电场^[5],致使 InGaN/GaN 量子阱结构获得高效率的红光发射仍然是一项挑战。稀土离子 Eu 掺入 GaN 基质能够发出红光^[6],这为获得高效率红光发射提供了可能。通过优化生长温度、压强等能够实现红光输出效率的提高^[7-8]。目前,Fujiwara 等^[9]报道了在 20 mA 注入电流下,器件的光输出功率为 93 μW ,外量子效率为 0.23%,这是目前所报道的最高输出功率。但是,对于器件应用,仍需要进一步提高其光输出效率。

研究 GaN:Eu 样品的发光机理是提高其光输出效率的基础。有文献报道^[10],Eu 掺杂 GaN 样品可能引入一个和 Eu 相关的缺陷态,命名为电荷转移态 (Charge transfer state)。电荷转移态会对 Eu 离子的发光起到促进作用。Shinya Higuchi 等^[11]进一步证明了 Eu 离子在 GaN 中存在不同的光学中心,而电荷转移态对某些光学中心发光起促进作用。但是,并没有人证明电荷转移态的存在,这限制了研究其如何促进 Eu 离子发光。另外,对于 Eu 离子掺杂 GaN 基质,Eu 离子和 GaN 本身缺陷的能量传递机制需要进一步研究。

离子注入是一种可精确控制掺杂浓度的方法,在本工作中,我们采用离子注入方法在 GaN 基质中进行了 Eu 离子的掺杂,退火后,Eu 离子得到了活化。我们采用阴极荧光对 Eu 掺杂 GaN 的发光特性进行了表征,对其中的能量传递机制进行了深入分析。

2 实 验

采用 MOCVD 方法生长的氮化镓 [0001] 方向的薄膜作为 Eu 离子注入的基质,离子注入的能量为 200 keV,注入方向与表面成 10° 夹角,注入剂量为 $1 \times 10^{15} \text{ atom/cm}^2$ 。注入后,对样品在常压流动氨气下进行了退火处理,其中一种退火处理参数为 1 000 $^{\circ}\text{C}$,退火时间 30 min;另一种退火处理参数为 1 040 $^{\circ}\text{C}$,退火时间 2 h。表 1 总结了 Eu 注入剂量、退火温度和退火时间等参数。

利用德国 BRUKER 公司的 D8 Discover 高分辨 XRD 衍射仪研究离子注入前后以及退火处理后样品内部的缺陷变化情况。利用阴极荧光光谱研究 GaN:Eu 样品的光学特性,仪器采用美国 FEI 公司生产的场发射环境扫描电子显微镜,型号为 Quanta 400 FEG,上面装配一台 MonoCL3 + 阴极荧光光谱仪,波长范围 160 ~ 930 nm。其中

加速电压为 200 V ~ 30 kV。

表 1 不同 Eu 离子注入剂量、退火温度和退火时间的样品的参数

Tab. 1 GaN:Eu samples parameter with different Eu implantation dose, annealing temperature and annealing time

样品编号	注入剂量/ ($\text{atom} \cdot \text{cm}^{-2}$)	退火温度/ $^{\circ}\text{C}$	退火时间/ min
1		未注入,未退火	
2	1×10^{15}	1 000	30
3	1×10^{15}	1 040	120

3 结果与讨论

图 1 给出了原始生长 GaN 样品在 Eu^{3+} 离子注入 GaN 退火前后的 X 射线衍射 θ - 2θ 扫描曲线。从图中可以看出, Eu^{3+} 离子注入 GaN 样品曲线清晰地显示了在最强衍射峰的左侧低角度区域有一个明显的二次峰,这是由于 Eu 离子通过离子注入方式注入到 GaN 基质后,促使晶格膨胀,引起了 GaN 晶格 c 轴晶格常数变大,从而导致该二次峰产生。经过退火处理后,二次峰强度明显降低,但与未掺杂 GaN 基质相比,左侧仍有稍许扩张,这说明退火处理只能部分消除离子注入引起的缺陷损伤,仍有部分缺陷稳定地存在于 GaN:Eu 样品中。从图 1 中还可以看出,不同退火温度对样品的退火效果影响有显著的不同,图中的 XRD 曲线显示 1 040 $^{\circ}\text{C}$ 退火比 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 退火会获得更好的损伤恢复效果。

图 2 给出了室温下原始生长的 GaN 样品和 Eu^{3+} 离子注入 GaN 样品在 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 退火后的阴极荧光光谱对比图。未掺杂 GaN 样品在 高能电子

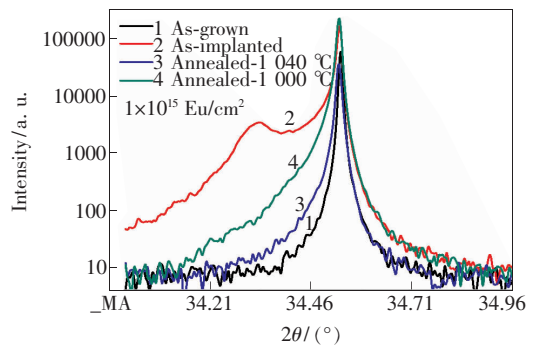


图 1 原始生长 GaN 样品和 Eu^{3+} 离子注入 GaN 退火前后样品的 X 射线衍射 θ - 2θ 扫描曲线

Fig. 1 XRD θ - 2θ spectra of as-grown, Eu implanted and annealed GaN:Eu samples with different temperature.

激发下会在 362 nm 处产生强烈的带边发光峰以及在 560 nm 处产生一个与缺陷相关的黄光峰,如图 2(a)所示。研究者通常认为黄光峰来自于 GaN 中施主受主对的发光^[12]。当 Eu 离子注入 GaN 基质中,在 高能电子激发下,会产生较强的红光发射。其中最强发光峰位于 623 nm 处,对应着 Eu 离子的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 能级跃迁。另外,在 545, 602, 666 nm 处存在一些次级发光峰,分别对应着 Eu 离子的能级跃迁为 $^5D_1 \rightarrow ^7F_1$ 、 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 和 $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ 。Eu 掺杂 GaN 基质后,GaN 本身的带边峰减弱,这可能与两方面的因素相关:其一是由于离子注入后导致 GaN 基质中产生部分缺陷,降低了晶格质量,致使 GaN 基质相关发光峰减弱;其二是 Eu 离子发光和 GaN 基质发光之间存在能量竞争,GaN 基质将能量传递给 Eu 离子^[9],从而在一定程度上减弱了基质带边发光。

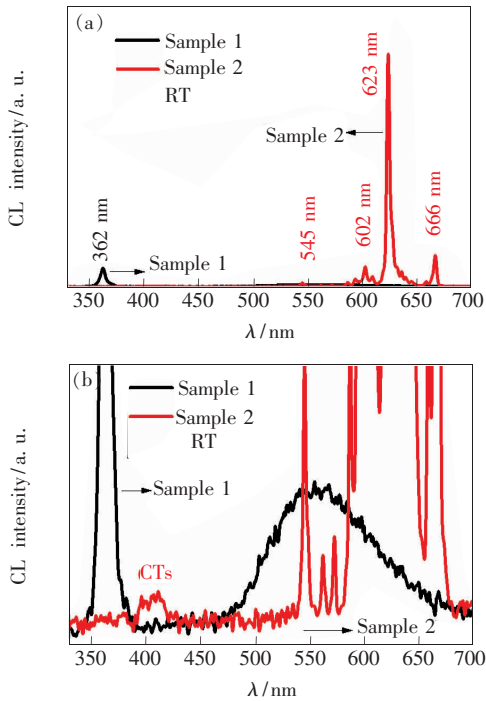


图 2 (a)室温下样品 1 和样品 2 的阴极荧光光谱图;(b)室温下样品 1 和样品 2 放大的阴极荧光光谱图。

Fig. 2 (a) CL spectra of sample 1 and sample 2 in room temperature. (b) Enlarged CL spectra of sample 1 and sample 2 in room temperature.

当 Eu 离子掺杂进入 GaN 基质,会在 400 nm 处出现一个 GaN 基质所没有的发光峰,如图 2(b)所示。根据先前文献报道,Eu 掺杂 GaN 会产生一个与 Eu 相关的缺陷带,称为电荷转移态 (Charge transfer state)^[10]。本文从 CL 发射光谱

中得到一个在 408 nm 附近和 Eu 相关的缺陷发光峰。这和 Shinya Higuchi 等通过 PLE 光谱获得的电荷转移态的能级位置近似,所以可以证明 GaN:Eu 样品中形成了电荷转移态。

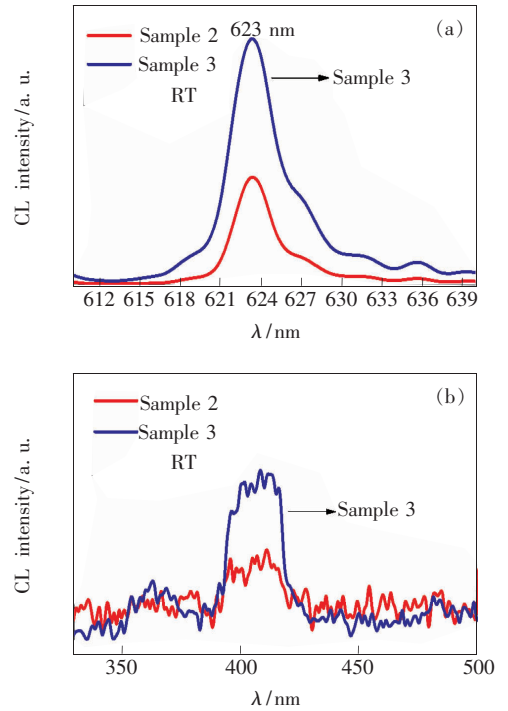


图 3 室温下样品 2 和样品 3 的阴极荧光光谱图。(a) 610 ~ 640 nm;(b) 330 ~ 500 nm。

Fig. 3 Room temperature CL spectra of sample 2 and sample 3. (a) 610 - 640 nm. (b) 330 - 500 nm.

对离子注入后的样品进行退火处理,有助于消除离子注入引入的缺陷。同时,退火处理能够优化 Eu 离子周围的局域环境。图 3 为 GaN:Eu 样品在不同退火温度下的 CL 光谱,从图中可以看到,1 040 °C 退火后样品中的 Eu^{3+} 的 623 nm 发光更强。此外,1 040 °C 退火处理更加有利于样品中 Eu 相关的缺陷形成电荷转移态,增强了 408 nm 附近发光峰的强度。

关于 Eu 离子与 GaN 基质之间的能量传递,我们做了进一步研究。图 2(b)为 GaN 和 GaN:Eu 样品的 CL 放大图,从图中可以看出,Eu 掺入 GaN 基质后,GaN 本身的 560 nm 左右的缺陷黄光峰消失。这可能是 Eu 离子与 GaN 基质的缺陷能级之间发生了能量传递机制。从能级角度考虑,可能的能级跃迁机制如图 4 所示。GaN 基质的黄光峰跃迁能量与 Eu^{3+} 离子的 $^7F_2 \rightarrow ^5D_1$ 能级跃迁能量较为接近,因此可以在声子辅助状态下将能量传递给 Eu^{3+} 的 5D_1 能级,促进 Eu^{3+} 离子的发光。

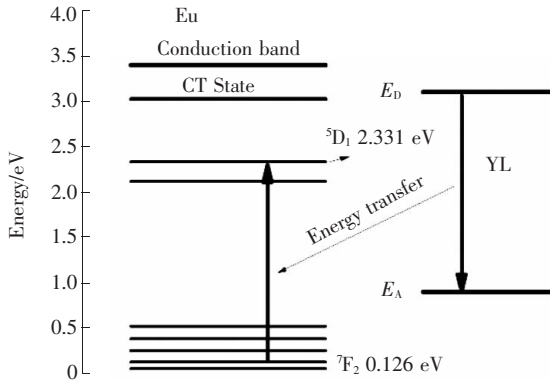


图 4 GaN:Eu 材料中 GaN 基质的黄光峰与 Eu^{3+} 离子的能量传递

Fig.4 Energy transfer from yellow peak (YL) of GaN to Eu^{3+}

4 结 论

本文研究了 Eu 掺杂 GaN 样品的阴极荧光特性。退火能够降低离子注入引入的缺陷,并且优化 Eu 离子的局域缺陷环境。Eu 离子注入 GaN 基质为样品引入了与 Eu 相关缺陷态,称为电荷转移态。退火处理优化了 Eu 离子的局域环境,在 1 040 °C 退火温度下,样品具有更强的电荷转移态发光和 Eu 离子发光。另外,从能级结构上能够推测 GaN 的黄光峰与 Eu 离子之间存在能量交换,因此在 Eu 离子注入 GaN 后,黄光峰消失,促进 Eu 离子发光。

参 考 文 献:

[1] TU R C, TUN C J, CHUO C C, *et al.* . Ultra-high-density ingan quantum dots grown by metalorganic chemical vapor deposition [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.* , 2004, 43:L264-L266.

[2] NAKAMURA S. The roles of structural imperfections in InGaN-based blue light-emitting diodes and laser diodes [J]. *Science*, 1998, 281:955-961.

[3] ENYA Y, YOSHIKAWA Y, KYONO T, *et al.* . 531 nm green lasing of InGaN based laser diodes on semi-polar {2021} free-standing gan substrates [J]. *Appl. Phys. Express*, 2009, 2(8):082101.

[4] MCCLUSKEY M D, ROMANO L T, KRUSOR B S, *et al.* . Phase separation in InGaN/GaN multiple quantum wells [J]. *Appl. Phys. Lett.* , 1997, 482(14):1730-1732.

[5] TAKEUCHI T, SOTA S, KATSURAGAWA M, *et al.* . Quantum-confined Stark effect due to piezoelectric fields in GaInN strained quantum wells [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.* , 1997, 36:L382-L385.

[6] 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]. *Appl. Phys. Express*, 2009, 2(7):1004.

[7] 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 Mater.* , 2016, 4(5):L154

[8] NISIKAWA 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]. *Appl. Phys. Lett.* , 2010, 97(5):749.

[9] YASUFUMI F, VOLKMAR D. Present understanding of Eu luminescent centers in Eu-doped GaN grown by organometallic vapor phase epitaxy [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.* , 2014, 53(53):05FA13.

[10] TANAKA M, MORISHIMA S, BANG H, *et al.* . Low-energy charge-transfer state and optical properties of Eu^{3+} -doped GaN [J]. *Phys. Status Solidi C*, 2003(7):2639-2643.

[11] HIGUCHI S, ISHIZUMI A, SAWAHATA J, *et al.* . Luminescence and energy-transfer mechanisms in Eu^{3+} -doped GaN epitaxial films [J]. *Phys. Rev. B*, 2010, 81(3):1718-1720.

[12] MO Y J, WANG X D, YANG M M, *et al.* . Temperature-dependent cathodoluminescence investigation of Er-implanted GaN thin films [J]. *Phys. Stat. Sol. (b): Solid State Phys.* , 2016, 253(3):515-520.



韩晶晶(1994 -),女,江苏淮安人,学士,2018 年于苏州科技大学获得学士学位,主要从事氮化物半导体材料的研究。

E-mail: 947257337@qq.com



王晓丹(1980 -),女,辽宁锦州人,博士,副教授,2008 年于中国科学院上海光学精密机械研究所获得博士学位,主要从事光功能材料的研究。

E-mail: xdwang0416@163.com