材料、结构及工艺

DOI：10.16818/j.issn1001－5868.2021091703

Fe掺杂GaN中Fe相关缺陷发光特性研究

白　煜[1,2]，万　飞[2]，高亚楠[2]，葛　政[2]，刘　帅[2,3]，宗　平[2]，张　敏[1,2]*

（1. 西安交通大学 机械工程学院，西安 710000；2. 西安交通大学 苏州研究院，江苏 苏州 215123；
3. 西安石油大学 理学院，西安 710065）

摘　要： 利用氢化物气相外延方法制备了Fe掺杂GaN单晶。材料发光特性随掺杂浓度、温度和激发功率的变化规律表明，位于蓝光波段的发光与掺杂的Fe离子有关。随着Fe掺杂浓度的增加，红外波段发光强度将被抑制，而蓝光波段发光强度显著增加。在较高位错密度样品中，相比于蓝光，红外发光强度显著增加。掺杂样品的光致激发光谱进一步说明了Fe离子相关的红外和蓝光发光能级跃迁特征及过程。结果表明GaN中的本征缺陷结构以及位错对Fe相关能级跃迁具有重要影响。

关键词： GaN；Fe掺杂；位错密度；光学性质

中图分类号： O484.4　**文章编号：** 1001－5868(2021)06－0839－05

The Effect of Different Fe States on Optical Properties in Fe-doped GaN

BAI Yu[1,2], WAN Fei[2], GAO Ya'nan[2], GE Zheng[2], LIU Shuai[2,3], ZONG Ping[2], ZHANG Min[1,2]

(1. School of Mechanical Engin., Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710000, CHN;
2. Suzhou Academy, Xi'an Jiaotong University, Suzhou 215123, CHN;
3. College of Sciences, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, CHN)

Abstract: The thick Fe-doped GaN was prepared by the hydride vapor phase epitaxy method. Through the changes of luminescence properties with doping concentration, temperature and excitation power, the intrinsic correlation between infrared and blue emissions with the doped Fe ions was explored. The infrared luminescence will be suppressed at higher doping concentrations, while the blue emission intensity will increase significantly. Compared with blue light emission, the intensity of infrared emission increases significantly in the samples with higher dislocation density. The photoluminescence excitation spectra show the characteristics and process of the energy level transition of infrared and blue emissions are related with Fe ion. The intrinsic defect and dislocations in GaN have an important influence on the Fe related energy level transitions.

Key words: GaN; Fe-doped; dislocation density; optical property

0　引言

近年来，Fe掺杂GaN半绝缘衬底材料已经实现量产，并广泛应用于高功率电子器件的研发制备[1-2]。与此同时，其作为稀磁半导体也得到了广泛的关注，国内外对其光学、电学和磁学等性质已开展大量研究[3-4]。然而，尽管经过多年的深入研究，Ⅲ-Ⅴ族半导体中铁磁性的起源和控制仍然存在一些争议[5]。Fe相关的缺陷态也被认为是功率器件电流崩塌的主要原因[2]。Fe掺杂GaN发光光谱的显著特

收稿日期：2021－09－17.
基金项目：国家自然科学基金项目(22005237)；江苏省自然科学基金项目(BK20191188，BK20190221)；江苏省引智项目(BX2020032).
* **通信作者：**张　敏

征为位于红外(IR)波段的特征发光(约 1.30 eV),以及强度显著降低的 GaN 近带边发光。相关的载流子复合过程均与掺杂的 Fe 电荷转移过程(Charge Transfer Process)有关[6-7]。而针对掺杂 GaN 中消失的黄光峰和较为常见的蓝光峰研究相对较少。其中蓝光波段(BL)的发光认为可能与 Fe 相关,其能级位于导带下 0.5 eV[8-9]。但是这一结论受到了一些研究者的质疑,认为其与非掺杂 GaN 中的蓝光峰有相同的起源。这种推测主要基于两点:其一,发光特征与非掺杂 GaN 中的蓝光峰基本一致;其二,蓝光峰可以通过生长条件的改变而消失,可以认为是 GaN 中的本征缺陷所引起的。因此,本文对 Fe 掺杂 GaN 中 BL 和 IR 波段的发光光谱开展了详细的研究。通过发光强度与 Fe 掺杂浓度、位错密度的依赖关系,同时利用光致发光光谱(PLE),深入全面地研究了 GaN 中 Fe 离子缺陷能级特征以及载流子复合过程,为后续高功率器件的制备以及对稀磁半导体的深入研究奠定基础。

1 实验方法

利用氢化物气相外延方法在(0001)蓝宝石衬底上生长 30 μm 厚的 Fe 掺杂 GaN 样品。在生长过程中,通过改变 Fe 和 Ga 的比例控制 Fe 掺杂浓度,并利用二次离子质谱进行浓度测试分析。高分辨 X 射线衍射和透射电子显微镜结果证实掺杂 GaN 中几乎不存在二次相。光致发光光谱(PL)由 325 nm(约 30 mW)He-Cd 激光激发。材料位错密度由双晶 X 射线衍射(DCXRD)表征。光致发光光谱(PLE)在 3 K 温度下,用氙灯作为光源激发测试。

2 结果与讨论

2.1 Fe 掺杂 GaN 中蓝光峰的特点

2.1.1 蓝光峰随 Fe 掺杂浓度的变化

图 1 所示为室温下不同 Fe 掺杂浓度 GaN 的 PL 光谱,光谱的强度以位于 365.49 nm 的近带边发光进行归一化。插图所示为带边发光以及蓝光峰。如图所示,红外发光的强度(I_{IR}/I_{BE})随着掺杂浓度 C_{Fe} 的增加先增加后减小,引起这一现象的主要原因在于红外部分的发光不仅与 Fe^{3+} 浓度有关,还与材料体内的空穴浓度有关[6]。相比之下,在相同条件下生长的非掺杂 GaN 中几乎观察不到蓝光峰,而在掺杂的样品中,BL 相对于近带边发光的强度(I_{BL}/I_{BE})随着掺杂浓度的增加而显著增加。可见掺杂样品中的蓝光峰是由掺杂引起的。

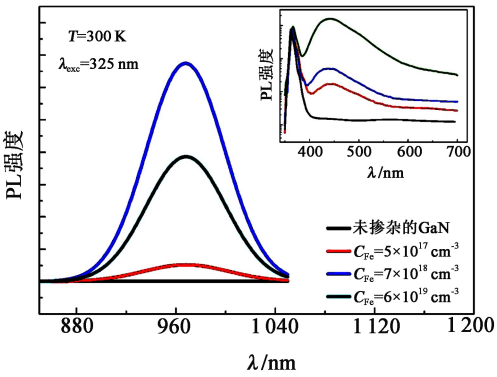


图 1 不同 Fe 掺杂浓度的 GaN 在室温下的 PL 光谱

2.1.2 蓝光峰随温度的变化

图 2 所示为 Fe 掺杂 GaN 光谱中 BL 随温度变化曲线,Fe 掺杂浓度约为 1×10^{19} cm^{-3}。随温度升高,Fe 掺杂 GaN 的蓝光发光峰值强度减小。利用 Arrhenius 公式[10]拟合得出其激活能为 88.6 meV。非掺杂 GaN 光谱中的 BL 源于浅施主或导带到深受主能级的跃迁,激活能约为 340~380 eV,发光强度的淬灭通常是由于空穴从杂质能级逃离引起。掺杂后激活能减小说明在跃迁过程中包含了更多的非辐射复合中心。并且,随着温度的增加,发光峰位发生蓝移,说明该 BL 是由几个相近能级叠加而成。

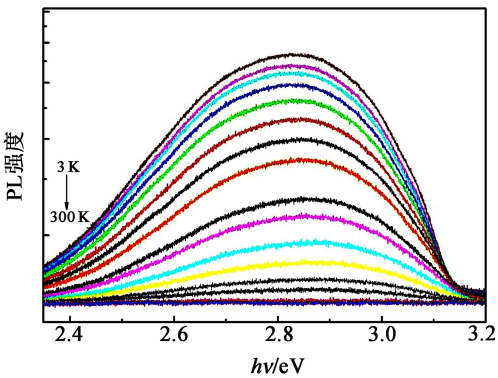


图 2 Fe 掺杂 GaN 中蓝光峰随温度的变化

2.1.3 蓝光峰随激发功率的变化

图 3 所示为 Fe 掺杂 GaN 光谱中蓝光峰随激发功率的变化曲线。随着功率的增加,在低能端出现了另外一个宽带发光。通过拟合,这个发光的中心能级约位于 2.75 eV。高能端的发光峰强度增长相对较慢,因此引起了峰形发生变化。非掺杂 GaN 光谱中蓝光的峰位随着激发功率的增加变化很小,而在受主掺杂,如 Mg,Zn 掺杂 GaN 中,BL 则来源于

深施主到浅受主能级的跃迁[10]。这个深施主来源于掺杂金属和本征的点缺陷形成的复合体，其发光峰位随激发功率增加出现明显的蓝移。这种蓝移同样表明，BL 来源于几个相近能级的叠加[11]。主要包含了两种类型的跃迁发光：浅施主到深受主跃迁以及深施主到浅受主的跃迁。其中深施主能级来源于与 Fe 相关的能级，并且位于高能端。在低激发功率下，以该能级跃迁发光为主。

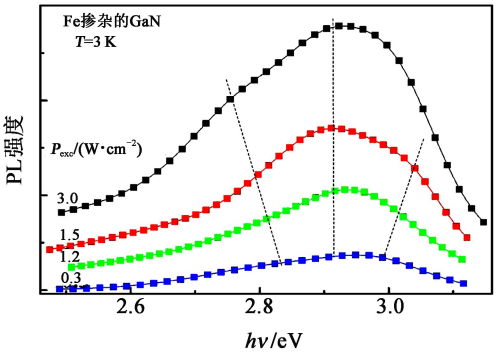


图 3　蓝光峰随激发功率的变化

2.2　Fe 离子相关能级跃迁特点

2.2.1　Fe 掺杂 GaN 的 PLE 光谱

为了进一步分析 Fe 相关的蓝光和红外发光特点，针对 Fe 掺杂样品开展了 BL 和 IR 的 PLE 研究。如图 4 所示，BL 和 IR 的 PLE 光谱分别以 1.300 和 2.810 eV 的能量进行检测，测试温度为 3 K。插图所示为该样品的低温 PL 光谱。红外发光的 PLE 光谱显示几个吸收带。其中，在 1.981 eV 附近的跃迁与 Fe^{3+} 的高激发态能级 $_4T^2(G)$ 相关。而位于 2.4～2.8 eV 的发光带，由于在这部分发光中并没有观察到 Fe^{3+} 的另一个高激发态能级 $_4E(G)$ 跃迁，因此认为这部分主要来源于 GaN 禁带中的杂质能级。根据 Hoffmann 对本征 GaN 中黄光发光峰的研究表明[12]，Fe^{2+} 向 Fe^{3+} 转化所需要的空穴主要来源于其相关的缺陷杂质能级，对 IR 起到了主要作用[6]。该深能级缺陷空穴密度与 Fe 掺杂浓度无关，但会随着位错周围相关缺陷密度的增加而增强，进而导致 IR 强度随位错密度的增加而增加。起始于 3.0 eV 附近的激发带表示 $Fe^{3+/2+}$ 电荷转移(CT)过程和共振激发，进而引起 Fe^{3+} 的能级跃迁，产生红外发光。GaN 带隙附近的主要激发过程与自由激子和束缚激子有关，这也是 Fe 掺杂 GaN 中的近带边发光强度减弱的主要原因。另一方面也体现了激子和 Fe^{3+} 之间的竞争特征。

与红外发光的激发光谱相比，BL 发光的 PLE 光谱显示了一个以 3.1 eV 为中心的宽带。这体现了蓝光直接激发的过程。同样，在近带边附近存在着激发态。近带边激发光谱存在一个以 3.53 eV 为中心的激发带，这一能级高于本征 GaN 的带隙，这意味着位于导带上方的 O_N 缺陷中心也与 BL 有关[13]。

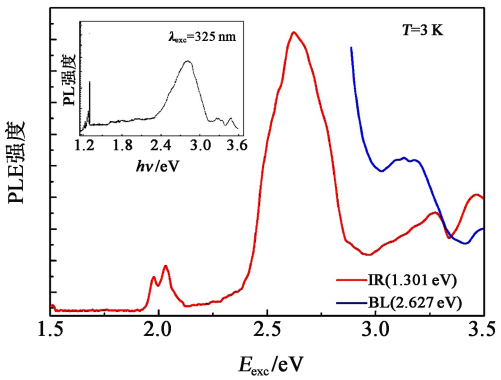


图 4　Fe 掺杂浓度为 6×10^{18} cm^{-3} 的 GaN 红外发光以及蓝光峰的 PLE 光谱

红外与蓝光发光的 PLE 光谱中，同时具有紫外部分的激发光谱，并且结构相似。与黄光峰相似，可以推测与 BL 相关的缺陷能级对于红外部分的跃迁同样有贡献。但是，不同于黄光峰发光强度明显减弱，在 Fe 掺杂 GaN 材料中 BL 依然比较显著。因此可以推测在掺杂材料中，BL 跃迁与 Fe 相关。早期的文献认为，Fe 掺杂 GaN 中的 BL 来源于 Fe 与氮空位形成的复合体跃迁发光[14]。因此，红外和蓝光部分的竞争关系，不仅是能级之间的竞争，同时也是 Fe 不同的存在形式间的竞争。并且 BL 相关的能级结构可以通过改变生长工艺进行调节。

2.2.2　红外和蓝光峰发光强度随 Fe 掺杂浓度的变化

为了更深入地研究 Fe 相关的两个发光峰间的内在关联性，分别测试了室温下 BL 和 IR 与掺杂浓度的关系。为了避免位错影响，选取样品的 XRD 数据，经多次测量，确认(006)和(102)两个方向的半高宽在较小范围内的变化，分别为 100～130 和 210～240。如图 5 所示，红外发光强度 I_{IR}/I_{BE} 和蓝光峰发光强度 I_{IR}/I_{BE} 随着掺杂浓度的变化趋势是不同的。随着掺杂浓度的增加，I_{IR}/I_{BE} 先增加后减小，而 I_{IR}/I_{BE} 则不断增加。并且，从掺杂浓度约为 1×10^{19} cm^{-3} 开始，红光强度迅速下降，蓝光峰强度显著增加。插图所示为红外发光与蓝光峰发光的相对强度 I_{IR}/I_{BL}，尽管两个发光强度在低掺杂部分都

有增加的趋势，但是 I_{IR}/I_{BL} 的数值随着掺杂浓度的增加一直保持下降的趋势。因此，可以判断，在 Fe 掺杂 GaN 中，蓝光发光与红外发光之间存在着竞争的关系，并且随着掺杂浓度的增加，产生的相关能级更利于蓝光峰的产生。也就是说，在较高掺杂浓度下，蓝光发光的相关能级捕获空穴效率要高于红外发光。

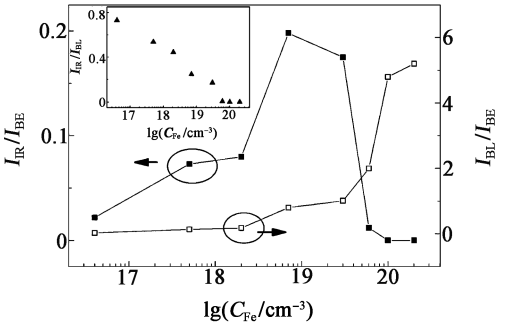


图 5 BL 和 IR 积分强度随掺杂浓度的变化趋势

对 IR 有贡献的 Fe^{3+} 来源除了生长过程中产生的 Fe^{3+}，还包括 Fe^{2+} 通过电荷转移过程中产生的 Fe^{3+}，而 Fe^{2+} 是 Fe 离子存在的主要形式[6]。BL 则部分来源于 Fe 相关的复合体结构能级跃迁。在掺杂浓度小于约 1×10^{19} cm^{-3} 的情况下，随着掺杂浓度的增加，金属离子与复合体的浓度也相应增加，因此引起了两个发光峰的增强。而随着掺杂浓度的增加，Fe^{2+} 向 Fe^{3+} 的激发态转变过程中所需的空穴浓度并未显著增加，因此红外发光强度也并未显著增加。与此同时，掺杂浓度增加使材料的费米能级进一步下降，促进了 Fe 相关复合体的形成。另外，通过前述结果也可以发现，除了 Fe 相关能级外其他杂质能级同样对 BL 发光有贡献。

2.2.3 红外和蓝光峰发光强度随位错密度的变化

在掺杂材料中，除了掺杂浓度对材料的发光特征有影响外，材料的位错密度同样会影响其光学特征[10-15]。因此，为了讨论位错密度对红外以及蓝光的影响，在相同掺杂浓度前提下，通过调节生长条件进而改变材料中的位错密度。图 3 所示为掺杂浓度约 1×10^{18} cm^{-3} 的四个样品 XRD 测试结果，其在(006)及(102)面上的半高宽分别为(92,182)，(166,238)，(197,269)以及(266,315)。如图 6 所示，I_{IR}/I_{BE} 和 I_{BL}/I_{BE} 均随着半高宽的增加而增加。此外，如插图中所示，I_{IR}/I_{BL} 同样随着位错密度的增加而增加，这一变化趋势与 Fe 掺杂浓度的依赖性相反。

位错密度对 GaN 材料中缺陷有关的发光跃迁的影响已经得到了广泛的研究。位错，特别是刃位错，在 n 型 GaN 中通常显示负电性[15-16]。而这些由位错引入的负电中心具有受主的性质。另外，位错引入的受主补偿作用使得材料中的自由电子浓度随着位错密度的增加而降低。因此，通常缺陷相关的发光都是随着位错密度的增加而增强。此外，本征 GaN 材料发光中常见的黄光在 Fe 掺杂样品中则几乎很难观察到，研究认为其相关缺陷能级在跃迁过程产生的空穴是 Fe^{3+} 跃迁过程中空穴的重要来源。而黄光相关的缺陷浓度则随着位错密度的增加而增加，并且与 Fe 掺杂浓度无关[15]，因此引起了红外发光强度的显著增加。与此同时，I_{IR}/I_{BL} 随着位错的增加而显著增加，说明相比于蓝光相关能级，红外跃迁相关的缺陷能级具有更高的空穴捕获率。

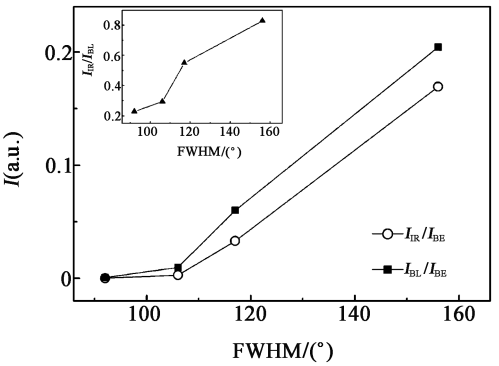


图 6 红外发光与蓝光发光积分强度随(006)面的半高宽的变化趋势

3 结论

通过分析 Fe 掺杂 GaN 样品中的 BL 与掺杂浓度，温度和激发功率的变化规律，发现其为多个缺陷能级叠加而成，并且与掺杂的 Fe 离子相关。PLE 结果表明，GaN 中黄光峰相关的缺陷能级是红外发光主要的空穴来源。此外，紫外部分的激发光对 PL 光谱中的 IR 和 BL 相关能级跃迁都发挥了重要作用。根据 I_{IR}/I_{BE}，I_{BL}/I_{BE} 以及 I_{IR}/I_{BL} 随掺杂浓度和位错密度的变化，说明红外相关的 Fe^{3+} 辐射跃迁过程具有更高的空穴捕获效率，而蓝光跃迁的相关缺陷结构是 Fe 在 GaN 中存在的另外一种形式，其相关能级结构可以通过生长条件进行调节。

参考文献：

[1] Kuzuhara M, Asubar J T, Tokuda H. AlGaN/GaN high-electron-mobility transistor technology for high-voltage and low-on-resistance operation[J]. Jpn. J. Appl. Phys., 2016, 55(7): 070101.

[2] Puzyrev Y S, Schrimpf R D, Fleetwood D M, et al. Role of Fe impurity complexes in the degradation of GaN/AlGaN high-electron-mobility transistors[J]. Appl. Phys. Lett., 2015, 106(5): 201.

[3] Uzdavinys T K, Marcinkevicius S, Leach J H, et al. Photoexcited carrier trapping and recombination at Fe centers in GaN[J]. J. Appl. Phys., 2016, 119(21): 215706.

[4] Malguth E, Hoffmann A, Phillips M R. Fe in Ⅲ-Ⅴ and Ⅱ-Ⅵ semiconductors[J]. Phys. Status Solidi B, 2008, 245(3): 455-480.

[5] Rovezzi M, D'Acapito F, Navarro-Quezada A, et al. Local structure of (Ga,Fe)N and (Ga,Fe)N∶Si investigated by X-ray absorption fine structure spectroscopy[J]. Phys. Rev. B, 2009, 79(19): 195209.1-195209.9.

[6] Malguth E, Hoffmann A, Gehlhoff W, et al. Structural and electronic properties of Fe^{3+} and Fe^{2+} centers in GaN from optical and EPR experiments[J]. Phys. Rev. B, 2006, 74(16): 2952-2961.

[7] Bonanni A, Kiecana M, Simbrunner C, et al. Paramagnetic GaN∶Fe and ferromagnetic (Ga, Fe)N: The relationship between structural, electronic, and magnetic properties[J]. Phys. Rev. B, 2007, 75(12): L2105-L2107.

[8] Polyakov A Y, Smirnov N B, Govorkov A V, et al. Properties of Fe-doped, thick, freestanding GaN crystals grown by hydride vapor phase epitaxy[J]. J. Vac. Sci. Technol., 2007, 25(3): 686-690.

[9] Dumcenco D O, Levcenco S, Huang Y S, et al. Characterization of freestanding semi-insulating Fe-doped GaN by photoluminescence and electromodulation spectroscopy[J]. J. Appl. Phys., 2011, 109(12): 268.

[10] Reshchikov M A, Morkoc H. Luminescence properties of defects in GaN[J]. J. Appl. Phys., 2005, 97(6): 5-368.

[11] Kaufmann U, Kunzer M, Maier M, et al. Nature of the 2.8 eV photoluminescence band in Mg doped GaN[J]. Appl. Phys. Lett., 1998, 72(11): 1326-1328.

[12] Hoffmann A, Eckey L, Maxim P, et al. Dynamical study of the yellow luminescence band in GaN[J]. Solid State Electron., 1997, 41(2): 275-278.

[13] Yang H C, Lin T Y, Chen Y F. Nature of the 2.8 eV photoluminescence band in Si-doped GaN[J]. Phys. Rev. B, 2000, 62(19): 12593-12596.

[14] Polyakov A Y, Smirnov N B, Govorkov A V, et al. Electrical and optical properties of Cr and Fe implanted n-GaN[J]. J. Appl. Phys., 2003, 93(9): 5388-5396.

[15] Zhao D G, Jiang D S, Zhu J J, et al. Role of edge dislocation and Si impurity in linking the blue luminescence and yellow luminescence in n-type GaN films[J]. Appl. Phys. Lett., 2009, 95(4): 57.

[16] Krtschil A, Dadgar A, Krost A. Decoration effects as origin of dislocation-related charges in gallium nitride layers investigated by scanning surface potential microscopy[J]. Appl. Phys. Lett., 2003, 82(14): 2263-2265.

作者简介：

白　煜(1980—)，男，陕西省西安市人，博士后，主要研究方向为功能型半导体薄膜材料与器件。