

GaP:N 液相外延层中杂质对 PL 谱的影响*

林秀华 江炳熙

(中国科学院红外物理国家重点实验室, 上海, 200083; 厦门大学物理系, 福建, 厦门, 361005)

A 摘要 借助低温光致发光方法测量了 GaP:N 双液相外延材料 PL 谱. 结果表明: 辐射复合效率高的材料 PL 谱基本上由孤立 N 和 NN₁ 等束缚激子尖锐峰组成; 发光效率较低的 PL 谱含有 DA 对辐射跃迁的钟形谱上迭加 NN₁ 峰. 分析了谱峰的性质, 阐明了提高 GaP:N 外延片发光效率的制备工艺途径.

关键词 GaP:N, 液相外延, 光致发光, 辐射复合.

TN304.23

TN304.054

引言

⑩

迄今, 具有高辐射效率的绿色发光二极管(LED)皆采用双液相外延(DLPE)工艺, 过补偿汽相掺 Zn 形成 p-n 结^[1]. LPE 生长工艺决定了 p-n 结结构, 即外延层厚度、杂质浓度、结区界面及表面状态等. 引人注意的是, GaP:N 绿色发光中心 N 等电子陷阱杂质浓度及其分布等这些关键的结构参数直接影响 LED 发光效率及光学性质. 已有研究指出, 对于理想的 GaP:N 绿色 LED, 当少子注入时, 辐射复合发生在结区附近两侧. 具有 p⁺-n 结构并在结区附近应有最佳的 N 杂质分布, 这对获得高辐射效率的 GaP:NLED 是重要的. 因此, 关于 GaP:N 单外延材料的光学性质已有不少工作^[2-6]. 本文着重探讨两种典型的 GaP:N 双外延片的光谱特性, 研究外延生长工艺对掺杂、表面的影响及其 PL 谱特征, 旨在提高 LPE 技术水平.

1 实验方法

1.1 材料制备

外延衬底采用 LEC 法拉制掺 S 的 n-GaP 单晶 ($N_D \approx 3 \sim 5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$, $\mu_n = 100 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, $\rho_D \leq 2 \times 10^5 \text{cm}^2$), 沿着(111)晶向切割, 磨抛后厚度 $d \approx 320 \mu\text{m}$. 按常规清洗工艺清洗、烘干后放入石英管石墨舟中. 液相外延程控反应炉可在 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 控制石英管掺杂源区和衬底片区的温度.

制备具有双 n 层结构的 p⁺-n⁻-n 外延片. 先通 H₂S 气体作为施主掺杂源生长 n 外延层约数 10 μm , 恒温减压, 排空掺杂源气氛以继续生长 n⁻层约 20~30 μm . 双 n 层施主浓度分别为 $N_{D1} \approx 5 \sim 10 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$, $N_{D2} \approx 2 \sim 5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$. n⁻层生长完毕, 衬底降温至 900 $^\circ\text{C}$, 此时加热 Zn 源区并通以高纯 H₂ 流携带 Zn 蒸汽进行过补偿汽相掺杂生长 p 型层, $N_A = 1 \sim 15 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$, $d = 20 \sim 30 \mu\text{m}$. 为了对比, 选取辐射效率较高 GaP:N 双液相外延片作为参照样品, 其 n⁻层施主浓度较低, $N_{D2} = 10^{15} \text{cm}^{-3}$.

* 中国科学院红外物理国家重点实验室和福建省自然科学基金资助项目, 福建省自然科学基金编号 A93022
本文 1996 年 5 月 9 日收到, 修改稿 1996 年 10 月 3 日收到

1.2 PL 谱测量

测试样品装入可调控温度的 CSA-202E 型 He 低温循环系统的样品室中,用 APD-E 型温控器对样品室进行自动控温和测温.光致发光(PL)测量采用 Ar⁺激光器 CW 488nm 波长对样品进行带-带激发,样品发出的光经反射镜反射、透镜聚焦后进入 SPEX-1403 双光栅单色仪分光后,被冷却的 C-31034 光电倍增管接收,经 SPEX-DM102 前置放大,最后由光子计数系统 Datamate 测量,绘图仪绘出 PL 谱.

2 结果与讨论

图 1 是 20K 低温下测得的两种不同样品 GaP₁N 双外延片 PL 谱,其中(a)是参照样品 L₁,(b)是普通样品 L₂.实验指出,在 20K 下,L₁ 样品的激发功率为 5mW,而 L₂ 样品必须用 50mW.从 PL 谱可见束缚激子的尖锐的特征峰,对同一条 NN₃ 的发光尖峰谱线强度,L₁ 样品比 L₂ 大 3 倍,NN₁ 峰强度大 10 倍多.值得注意的是,L₂ 样品 PL 谱是由背景钟形谱上迭加束缚激子 NN₁ 发光尖峰线和 DA 带及其声子伴线组成的,L₁ 样品 PL 谱基本上仅出现分立的尖峰,经辨认它们分别是 NN₁、NN₃、NN₄、NN₅,其中 NN₁ 峰相对强度较弱,NN₅ 峰最强.对于样品 L₂,PL 谱在 17500~18200cm⁻¹波数范围内呈现一个宽的钟形发射带,从高能端到低能端分别还有 NN₃、NN₁ 两条分立线谱.对钟形谱进行计算机谱形拟合(如图 2)表明,它是由施主-受主对辐射复合产生的 DA 对峰及其声子伴带 DA-O、DA-2O. DA 带谱峰值位于 17700cm⁻¹,半高宽度为 250cm⁻¹左右.向低能端还出现两个肩峰,分别位于 17404cm⁻¹和 17020cm⁻¹.经辨认这是 DA 带的光学声子伴线 DA-O、DA-2O,其声子能量约为 380 cm⁻¹(相当于 47.1 meV).可以设想,深施主能级波函数在 K 空间扩展,在布里渊区中心 Γ 点分量与微小动量的纵光学声子(ω_{LO} = 50.1meV^[7])和横光学声子(ω_{TO} = 45.4 meV^[7])耦合,出现了声子伴线.严格地说,施主-受主对发光是一系列尖锐分立的谱线,在 GaP 晶体中,当被施主俘获的电子与被受主俘获的空穴进行辐射复合时,光子能量可表达为

$$h\nu = E_g - (E_A + E_D) + \frac{e^2}{\epsilon r}, \quad (1)$$

式中 E_A、E_D 分别是受主和施主杂质结合能,e 为电子电荷,r 为施主-受主杂质原子间距离,ε 为介电常数.

由于杂质原子间距 r 不同,而呈现一系列 DA 发光带.样品 L₂ 出现的 DA 发光带与 Γ 点的纵光学声子、横光学声子的耦合都是可能的.由于模糊原因,声子能量采取了两者的平均值,与计算的实验值相符.DA 对发光主要取决于半导体材料的掺杂浓度,它的显著特点是:光跃迁形成的带状谱随着外界激发密度的增加,整个谱形缓慢地向高能量方向移动,且半高宽度也有所增大^[8],如表 1 所示.

当双外延 GaP₁N 材料受到激光激发时,PL 主要发生在 p-n 结区附近,由表面辐射出来.由此 PL 谱分析可大致反映其中靠表面 p-n 结区的掺杂.实验除观测到束缚激子 N、NN₁ 特征发光谱线外,还出现 DA 带及其声子伴线 DA-O、DA-2O,这表明样品 L₂ 中 p-n 结区的附近尚存在一定的施主杂质.由于 DLPE 生长中它未完全被受主杂质补偿,故对 PL 谱有所

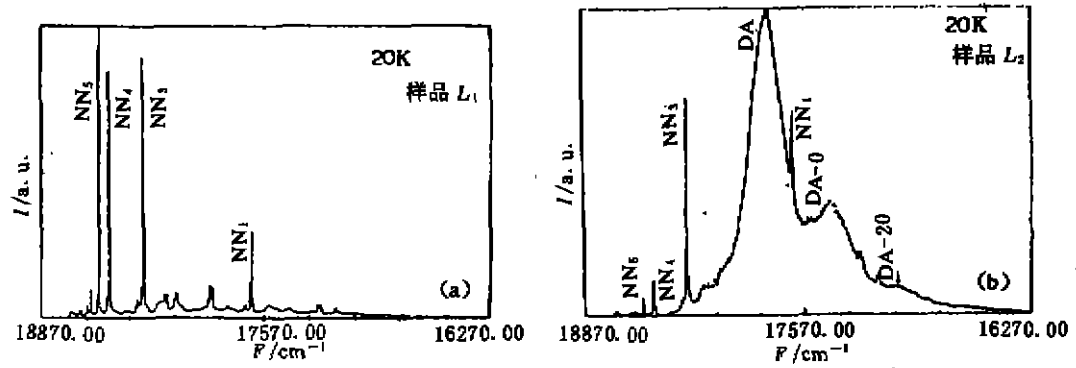
图 1 双液相外延 GaP:N PL 谱, (a) 样品 L₁, (b) 样品 L₂

Fig. 1 PL Spectra in DLPE grown GaP:N

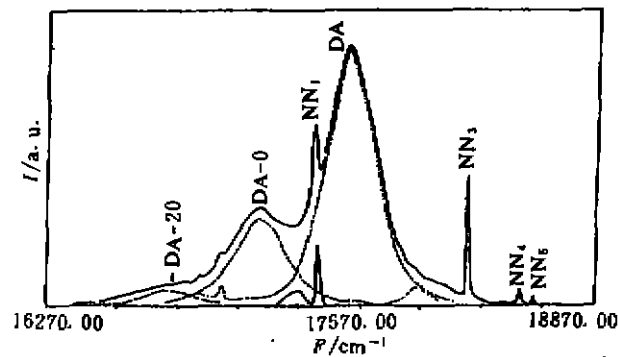
(a) sample L₁, (b) sample L₂

图 2 激发功率 50mW, 20K 下 GaP:N PL 谱拟合曲线

Fig. 2 Fitting curves of GaP:N PL spectra

under exciting power 50mW at 20k

表 1 D-A 对发光谱峰波长和半功率宽随激发功率变化
Table 1 Different exciting power vs luminescent peak wavelength
and half-intensity width of D-A pairs

激发功率 (mW)	DA 带		DA-O		DA-2O	
	$\lambda_p(\text{cm}^{-1})$	$\Delta\omega(\text{cm}^{-1})$	$\lambda_p(\text{cm}^{-1})$	$\Delta\omega(\text{cm}^{-1})$	$\lambda_p(\text{cm}^{-1})$	$\Delta\omega(\text{cm}^{-1})$
5	17773	235	17393	275	17013	262
20	17780	239	17403	259	17020	308
50	17785	243	17406	266	17027	323

贡献,甚至出现 DA 带强度超过其他发光(如 N 束缚激子)的辐射复合强度. Niinna 等指出^[9],理想的 GaP:N 双外延材料中等电子陷阱 N 杂质分布在 p-n 结结区附近,最佳的掺杂浓度 $[N] \approx 5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$,且 p-n 结呈 p⁺-n 结构,以利少子注入提高外量子效率. 从图 1 可见,参照样品 L₁ 的 PL 谱纯粹是分立的,是由束缚激子 NN_i 引起的发光尖峰,故具有较高的

外量子效率. 普通样品 L_2 的 PL 谱则是在 DA 对钟形谱上迭加束缚激子 NN_i 发光峰. 必须指出, GaP:N 中等电子陷阱 N 杂质具有很高辐射复合几率, 在带-带激发下, N 形成的束缚激子光跃迁与施主-受主对产生的 DA 对复合是相互竞争的过程. 在 p-n 结区附近的施主浓度 ($N_D - N_A$) 决定了对发光 DA 带谱的贡献. 典型样品 L_1 中 p-n 结附近 n 型层 N_D 比起普通样品 L_2 几乎低 1 个数量级. L_2 的 DA 带发光显著, 这是双液相外延材料 n 型层中尚存在一定施主杂质分布的反映, 致使 PL 谱中的 DA 对辐射带占有一定的优势. L_1 样品与 L_2 样品 PL 谱的差异归根结底是外延工艺技术不同所致. 据此, PL 测量大致可作为 GaP:N 外延片质量的一个判据, 这是一种直观的、无破坏性的有效鉴别方法.

L_1 和 L_2 外延片的差异也可以从图 3 表面形貌显微图观察. L_1 样品表面光洁度好, 呈现寥落稀疏的几条水波纹; 而 L_2 样品表面水波纹致密且较长, 略显大小不同分布的鱼鳞状, 甚至局部处尚见微小隆起状. 事实上材料的不同表面状态导致表面复合速度的差异, 这对 PL 谱强度有很大影响. Niinna 等人^[2]研究了 GaP:N 液相外延中载流子浓度对外量子效率 η_{ex} 与少子寿命 τ 的影响指出: η_{ex} 随着 n-GaP 中施主浓度 N_D 的减少而增加, 当 n 区施主浓度从 $8 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 减少一个数量级时, η_{ex} 从 0.3% 提高到 0.4% 以上; 而 τ 从 500ns 提高到 800ns, 其典型的 EL 谱峰位于 555~565nm. 由此可见, 在 LPE 生长 p 型层之前, 如何进一步降低 n⁻层施主杂质浓度以利于该层掺 Zn 受主杂质过补偿, 对于提高辐射复合效率和提高少子寿命 τ 都是至关重要的. 对于普通样品 L_2 , 由于 p-n 结区附近靠 n 型层尚存在一定的施主浓度, 所以出现一定数目的 DA 对, 在 PL 谱出现 DA 发光带, 且有相当半宽度, 这是正常的. 目前高辐射效率 GaP:N LED 都是采用双 n 层结构, 即在 n-GaP 衬底上外延一层 n 型层后再进行抽空减压工艺^[10], 把作为施主掺杂的 S 杂质抽空排除, 以达到降低结区附近 N_D 的目的, 最后利用 Zn 过补偿汽相掺杂生长 p 型层, 有助减弱 DA 对复合, 使等电子陷阱 N 形成束缚激子辐射复合在整个 GaP:N 光致发光中占主导地位. 为了提高 GaP:N 外延片质量, 对这些问题应引起足够注意.

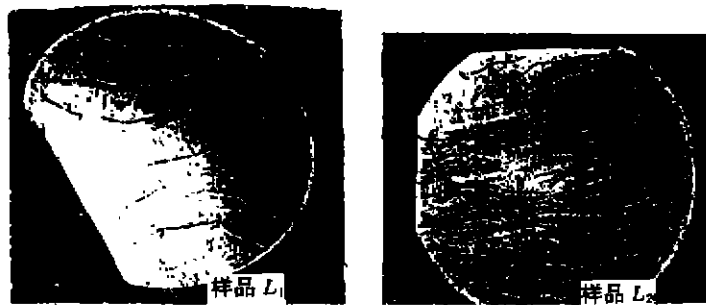


图 3 两种样品的表面形貌图

Fig. 3 Surface morphology of two different samples

3 结论

3.1 GaP:N 双液相外延层掺杂工艺对 PL 谱有着重要影响, 高辐射效率材料 PL 谱仅有束缚激子 NN_i 光跃迁产生分立发光尖峰, 质量较差样品的 PL 谱 DA 对发光有相当贡献,

谱形是钟形谱上迭加 NN_i 束缚激子的发光尖峰。

- 3.2 有效降低 p-n 结区附近 N_D , 有助于提高 GaP:N 材料发光效率。
- 3.3 低温 PL 可作为 GaP:N 外延片质量鉴别的简便方法。

致谢 衷心感谢叶新民同志参与实验工作和廖远琰副研究员在光致发光测试方面大力支持。

参考文献

- 1 Lorimer O G. *J. Electrochem. Soc.*, 1975, **122**(3):407
- 2 Niinna T, et al. *IEEE Trans. Electron Devices*, 1983, **ED-30**(4):264
- 3 Thomas B W, et al. *Solid-State Electronics*, 1980, **23**:611
- 4 Soul R H, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 1973, **22**:227
- 5 Iwamoto M, et al. *Japan J. Appl. Phys.*, 1980, **19**:2157
- 6 Dapkus P D, et al. *Appl. Phys. Letters*, 1973, **22**:227
- 7 Dean P J, et al. *Phys. Rev.*, 1971, **B4**:1926
- 8 Thomas D G, et al. *Phys. Rev.*, 1965, **140A**:202
- 9 Niinna T, et al. *IEEE Trans Electron Devices*, 1977, **ED-24**(7):946
- 10 Kawabata T, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1983, **54**:490

INFLUENCE OF THE IMPURITY IN LPE GaP:N ON PL SPECTRA*

Lin Xiuhua Jiang Bingxi

(National Laboratory for Infrared Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083,
Department of Physics, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005, China)

Abstract The photoluminescence spectra of DLPE GaP:N were measured at low temperature. The results show that the PL spectra of the epilayers with high radiative recombination efficiencies are basically composed of sharp lines due to recombination of excitons bound to the N, and NN_i traps, whereas the PL spectra of the epilayers with low efficiencies are bell-shaped spectra of donor-acceptor pair transitions superimposed with the NN_i peaks. The epitaxial growth conditions and their influence on the PL spectra were discussed.

Key words GaP:N, liquid phase epitaxy, photoluminescence, radiative recombination.

* The project supported by the National Laboratory for Infrared Physics, Chinese Academy of Sciences and the Natural Science Foundation of Fujian Province of China