

# AlInGaN 材料的生长及其光学性质的研究\*

黄劲松<sup>1)</sup> 董 逊<sup>1)</sup> 刘祥林<sup>1)</sup> 徐仲英<sup>1)</sup> 葛维琨<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>中国科学院半导体研究所, 北京 100083)

<sup>2)</sup>香港科技大学物理系, 中国 香港)

(2002 年 9 月 2 日收到, 2002 年 11 月 26 日收到修改稿)

研究 AlInGaN 材料的生长特性及其光学性质. 通过对不同生长温度生长的三个 AlInGaN 样品的测量, 发现 In 的掺入量随着生长温度的降低而增加, 而 Al 的掺入几乎没什么变化. 在较低温度下生长的材料具有较好的材料质量与光学特性, 其原因直接与 In 组分的掺入有关. In 组分的掺入可以减少材料的缺陷, 改善材料的质量. 同时, 用时间分辨光谱研究了 AlInGaN 材料的发光机理, 发现其发光强度随时间变化(荧光衰退寿命)不是指数衰减, 而是一种伸展的指数衰减. 通过对这种伸展的指数衰减特性的研究, 发现 AlInGaN 发光来自于局域激子的复合, 且这种局域化中心呈现量子点的特性. 伸展指数衰减行为是由不同局域态之间的局域激子的跳跃(hopping)造成的. 此外, 进一步研究了荧光衰退寿命随发光能量的变化关系和发光的辐射复合和非辐射复合特性, 进一步证实了局域化中心的量子点特性.

关键词: AlInGaN, MOCVD, 局域激子, 量子点

PACC: 7847, 6855, 7000

## 1. 引 言

近年来, 以 GaN 为代表的氮化物半导体已经成为制造蓝绿光发光二极管(LED)和激光二极管(LD)的主要材料. 由于 InGaN 的发光效率很高, 人们经常采用 InGaN 作为蓝绿光发光器件的有源层. 然而, 由于 InGaN 有源层与势垒层(如 GaN, AlGaIn)存在较大的晶格失配, 使得器件的效率降低, 在含有 AlGaIn/InGaN 和 GaN/InGaN 异质结的器件中尤其突出. 人们已经开始尝试利用 AlInGaN 作为势垒来实现与有源层的晶格匹配. 在文献[1, 2]中报道了利用 AlInGaN 作为 InGaN 量子阱的势垒, 实现了载流子带边与带边之间的复合发光, 这使得阱的发光强度提高了三倍. 并且 AlInGaN 已经被用作有源层来制造发光二极管<sup>[3]</sup>. 然而, 尽管器件水平进展得很快, AlInGaN 的基本光学性质却缺乏详细的研究.

生长高质量的 AlInGaN 合金面临的一个重要问题是选择合适的生长温度. 因为 InGaN 与 AlGaIn 的生长温度相差很大: 高质量 AlGaIn 一般在高于

1000°C 时生长, 而在 InGaN 中, 由于 In—N 键很弱, 高温时易断裂<sup>[4]</sup>, 因此高质量的 InGaN 的生长温度一般在 760°C 到 820°C 之间. 文献[1, 5, 6]中报道的 AlInGaN 的生长温度都比 InGaN 高很多, 因此, 优化生长温度对于生长出高质量的 AlInGaN 特别重要.

本文研究了生长温度对 AlInGaN 材料生长的影响, 并用稳态和时间分辨光谱研究了其光学性质. 实验发现, 当改变生长温度时, In 的掺入量随着生长温度升高很快减少, 而 Al 的掺入量基本不变. 较低温度生长的样品具有较好的材料结构特性和光学质量, 具体表现为荧光强度高, 发光半宽窄, 表面微缺陷少. 在时间分辨光谱研究中, 我们发现其荧光强度随时间的衰减不是指数形式, 而呈现一种称为伸展的指数衰减形式(stretched exponential decay). 进一步研究表明, 伸展的指数衰减形式是由于局域在不同的局域势中的载流子的跳跃造成的, 且这种局域中心呈现量子点的性质. 最后, 我们通过研究发光的辐射复合和非辐射复合特性, 进一步证实了用局域化中心的量子点特性.

\* 国家重点基础研究专题经费(批准号: G001CB3095, G2000683), 国家自然科学基金(批准号: 19974045 和 HKUST 6125/98P)和中国科学院纳米科学与技术项目资助的课题.

## 2. 实 验

实验用 AlInGaN 外延层样品用 MOVCD 方法生长在 (0001) 面蓝宝石衬底上. 首先, 在蓝宝石衬底上生长一低温的 GaN 层, 继而再在 1030℃ 生长大约 1 μm 厚的 GaN 层, 0.5 μm 厚的 AlInGaN 就生长在高温的 GaN 层上, 生长的气压为 9333 Pa. 三个样品 D8, D9, D6 的 AlInGaN 层的生长温度分别是 820℃, 850℃, 870℃, 而其他生长条件都是一样的. 三甲基镓, 三甲基铟, 二镓基铝基铟, 氮气被用来作为反应源, 硅烷被用来实现 n 型掺杂. 利用能量散射谱 (EDS) 和 x 射线散射 (XRD) 来确定样品的组分, 在表 1 中列出了三个样品测得的组分和有关参数. 从表中可以看出, 铟的掺入量随着温度的降低而迅速增加, 这是由于 In-N 键很弱造成的, 而铝的掺入几乎没什么变化. 在时间分辨测量中, 激发光是由钛宝石锁模飞秒激光器发出的脉冲激光来提供, 其通过 BBO 晶体倍频得到波长为 360 nm 的激光, 时间信号用二维的条纹相机来处理, 其分辨率优于 15 ps. 光荧光的测量中用 GaAs 光电倍增管作探测器, 其通过数据采集系统与微机相连接.

表 1 样品的参数

样品	D8	D9	D6
生长温度/℃	820	850	870
成分	Al <sub>0.12</sub> In <sub>0.095</sub> Ga <sub>0.785</sub> N	Al <sub>0.12</sub> In <sub>0.033</sub> Ga <sub>0.847</sub> N	Al <sub>0.11</sub> In <sub>0.03</sub> Ga <sub>0.86</sub> N
$E_p(T=11K)/eV$	3.128	3.243	3.251
$E_{activation}/meV$	29	41	48

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 生长温度对 AlInGaN 材料及光学性质的影响

图 1 中显示了三个样品在 11 K 时的 PL 谱, 激发功率都是 3.6 mW, 测量条件相同. 由图可见, 820℃ 生长的 D8 号样品的发光强度最大, 并且半高宽最小. D8 号样品的发光强度是 D9 号的四倍多, 是 D6 号的十几倍. 并且, 我们发现 D8 号样品没有黄光峰, 而 D6, D9 号样品中在峰值能量以下 0.76 eV (0.52 eV) 处有黄光峰. 黄光峰经常出现在 MOCVD 生长的 GaN, AlGaIn 和 InGaIn 材料中, 现在公认的产生原因是由载流子从导带到深俘获中心跃迁引起

的. 典型的俘获中心是 Ga 空位<sup>[7]</sup>和 N 取代 Ga 产生的反位缺陷(N<sub>Ga</sub>)<sup>[8]</sup>. 由此, 我们可以得出结论, D8 号样品的光学质量要比 D6, D9 号样品的好. 比较三个样品的 PL 谱, D8 的发光峰值比 D6, D9 的要低 110—130 meV, 显然, 这是由于 D8 样品中 In 的成分比较高造成的. 由于三个样品中 Al 的成分差不多, 因此很容易想到, In 组分的增加有利于提高四元材料的光学质量<sup>[5]</sup>.

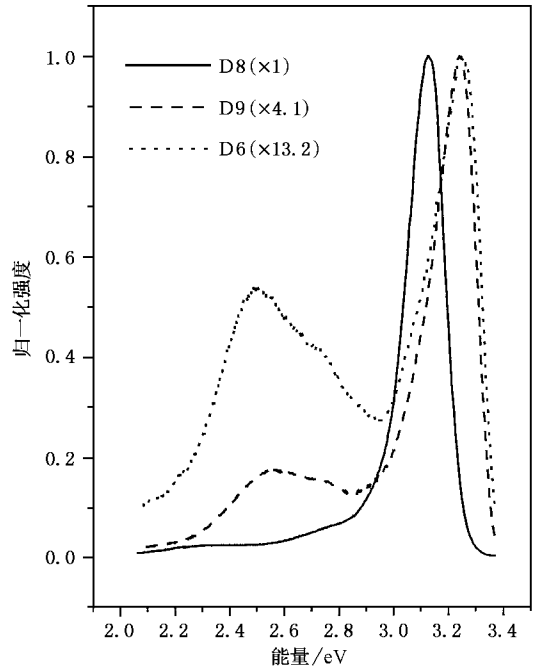


图 1 三个样品在 11K 时归一化的 PL 谱 (图中标出了归一化倍数)

我们用变温 PL 谱研究了三个样品中的激子局域化效应. 图 2 显示了三个样品温度-强度关系的 Arrhenius 曲线, 图中的实线是按下面的公式用最小二乘法拟合所得:

$$I(T) = I_0 [1 + c \exp(-E_0/kT)], \quad (1)$$

式中  $E_0$  是激活能, 它是合金中激子局域化程度的一种量度<sup>[9]</sup>,  $c$  是拟合常数. 一般而言, 材料中的杂质缺陷会构成载流子的束缚中心, 造成激子局域化. 材料质量越好, 越均匀, 激子局域化程度越小, 因此, 在变温实验中测得的激活能也小. 实验得到的 D8, D9, D6 的  $E_0$  值分别为 29, 41, 49 meV. 由此可见, AlInGaIn 四元材料中 In 的含量越高, 样品越均匀<sup>[10]</sup>.

为了把观察到的光学性质与材料微观结构联系起来, 我们对四元材料表面做了电镜扫描, 结果如图 3 所示. 很明显 D8 的表面形貌要比 D9, D6 的好. D9, D6 表面有许多微孔, D8 的要少得多. 微孔是一

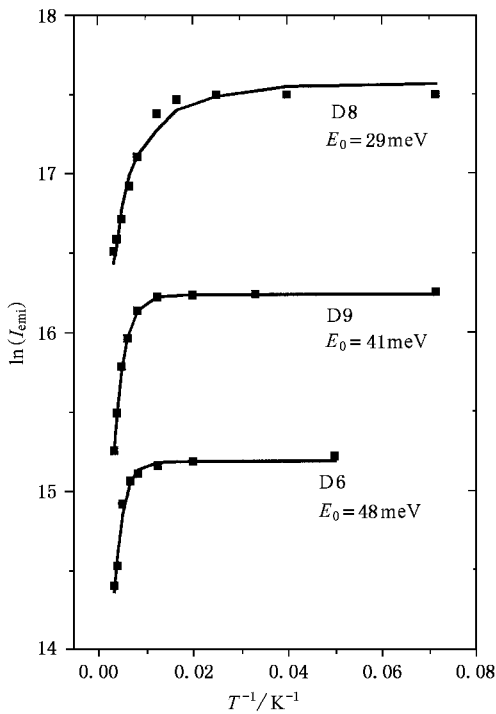


图2 三个样品的 PL 强度 Arrhenius 曲线

种在蓝宝石衬底上用 MOCVD 生长的 GaN 系列材料中经常出现的缺陷,是由于外延层生长时由于一些岛的未完全闭合产生的<sup>[11]</sup>.

按照我们以前工作的结果,这些微孔会随着生长温度的增加、表面迁移率的增加而迅速减少.然而,我们所生长的 AlInGaN 却不是这种情况,D6 样品生长温度最高,表面上微孔却最多.另一方面,如果考虑四元层与缓冲层之间的应力作用,同样不能解释各样品之间的差异.根据 Vegard 定律,D8 样品中四元层与缓冲层之间的应力最大,然而材料性质

却最好.因此,我们再次确信是 In 组分的增加使得材料的性质得以提高.正如前面提到的,In 在较低的生长温度时更加容易掺入,这使得 In 原子有较大的概率占据一些本来是 Ga 空位的位置;同时,增加的 In 会部分饱和掉 N 原子的自由键,使得 Ga 原子在表面的扩散更容易,从而 Ga 选择掺入恰当位置的概率加大,这些都有利于减少 Ga 空位的数量,使得样品黄光 PL 峰减弱.此外,由于 In 的表面迁移率比 Ga 的要大<sup>[12]</sup>,In 组分的增加有利于二维生长模式,这能减少表面微孔,使得材料生长得更均匀.与此类似,在生长 GaN 时曾有人用 In 作为表面活化剂来改变表面的扩散动力学,提高 GaN 材料的生长质量<sup>[13]</sup>.

### 3.2. AlInGaN 光学性质研究

这里选用质量比较好的 D8 样品进行时间分辨光谱研究.图 4 给出了不同温度下发光强度的时间衰减曲线(图中采用了对数坐标).我们发现,在所有温度下发光强度随着时间都不是指数式衰减,而呈现为伸展指数衰减,它可以用公式<sup>[14,15]</sup>

$$I(t) = I_0 \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta\right] \quad (2)$$

来描述.式中  $I(t)$  表示  $t$  时刻的发光强度, $\beta$  是与局域中心维数有关的一个参数, $\tau$  是载流子浓度最大时的复合寿命.这个衰减定律在讨论无序系统时经常用到,其来源于光生载流子在不同局域态之间的弥散分布.当存在载流子弥散分布时,一部分载流子开始时可暂时冻结在某些局域态中,然后这些载流子通过散射、扩散到发光中心,从而改变载流子复合动力学过程,产生伸展指数衰减特性.空间不同分布的载流子的扩散输运可以通过从局域态到扩展态

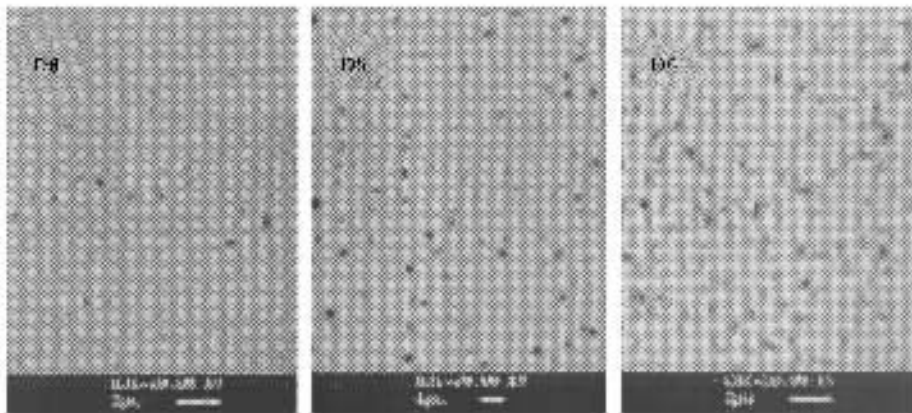


图3 样品的 SEM 图

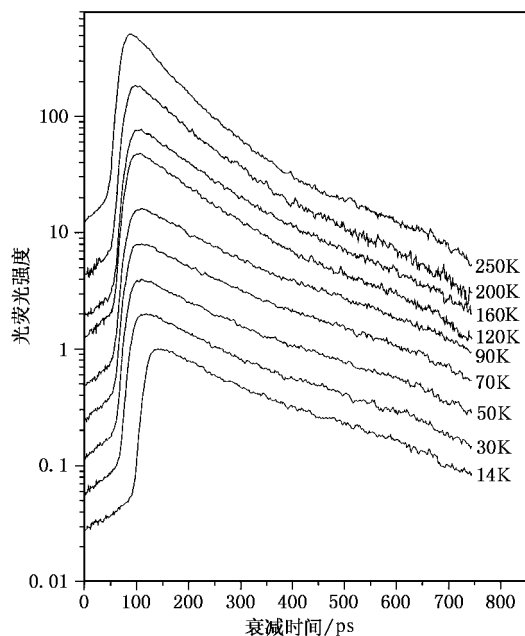


图4 不同温度下 PL 强度随时间的变化关系(为便于观察图中曲线都归一化并在垂直方向做了移动)

的相互跃迁来实现(能量无序),也可以通过局域在不同局域势中的载流子之间的直接跳跃来实现(空间无序)。前者,局域态作为激子俘获陷阱,合金无序会造成俘获和释放两个不同过程的一定分布,局域激子在不同局域态之间的输运正源于这种多次发生的俘获-释放机理(MTD);在后一种情况,传输来自于跳跃机理(H),而 In 或者 Al 成分的空间不均匀能造成上述两种无序。

按照(2)式,通过拟合实验曲线可以得出  $\beta$  与  $\tau$ 。图 5(a)给出了对 11 K 峰值能量处的拟合得到的结果,得出  $\tau = 202$  ps,  $\beta = 0.89$ 。按此方法,又得出不同温度和在 250 K 时不同能级的  $\tau$  和  $\beta$ ,如图 5(b)所示。可以看出在  $\beta = 0.91 \pm 0.03$  误差范围内基本不随着温度、辐射能级变化。理论上证明,在 MTD 机理中  $\beta$  随着温度增加而线性增加;而根据 H 机理,  $\beta$  不随着温度、辐射能量变化,它只与局域态的空间分布有关<sup>[14-16]</sup>。因此,我们认为,在本文所研究的样品中,跳跃机理主导着光生载流子在局域态之间的传输。

为了研究局域中心的微观特性,在图 6 中给出了 11 K 时荧光衰减寿命随探测能量的变化关系。可以看出,载流子寿命随着辐射能量的增加而稍微增加,完全不同于由指数带尾态产生的荧光衰减过程与探测能量的变化关系<sup>[17]</sup>。在带尾态模型中,由于高能态的激子在参与复合发光的同时,还会发生向

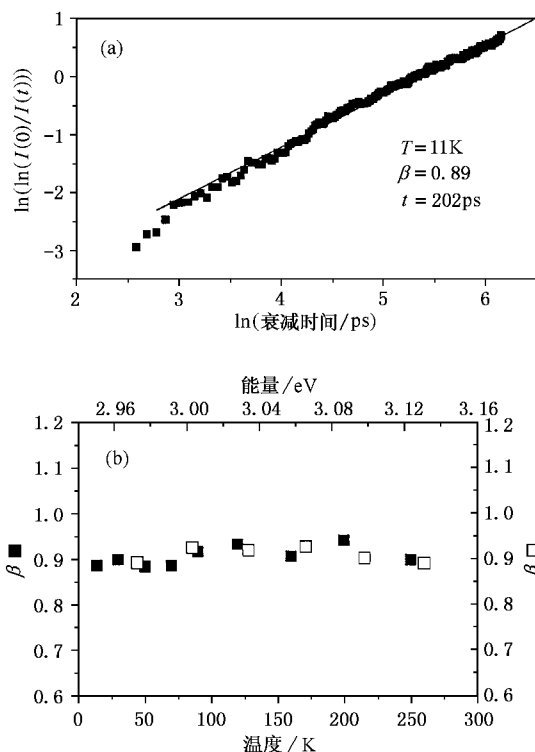


图5 (a)通过拟合曲线  $I(t) = I_0 \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta\right]$  得出  $\beta$  和  $\tau$ ; (b)拟合所得在不同温度时的  $\beta$  值与在 250 K 时不同能级的  $\beta$  值

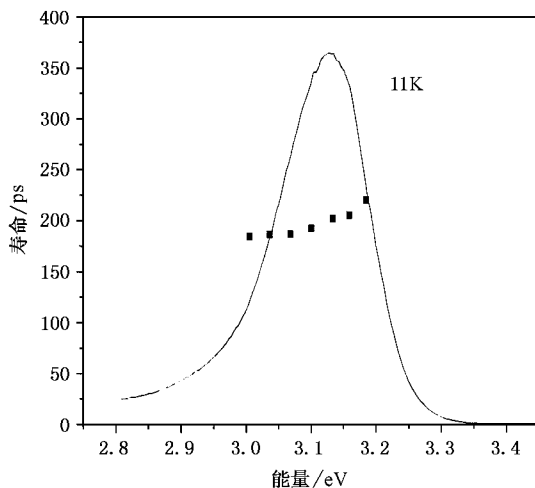


图6 寿命随辐射能级的变化关系

低能级带尾态的输运,从而使得高能激子的复合寿命比低能带尾态激子的复合寿命要小。因此我们认为 AlInGaN 四元合金中,局域化能级不按指数带尾分布,而是类似于 InGaIn 合金的情况,In 相分裂和其空间分布不均匀造成的 In 团簇使得激子局域化中心具有量子点的特性,并表现出特有的发光特

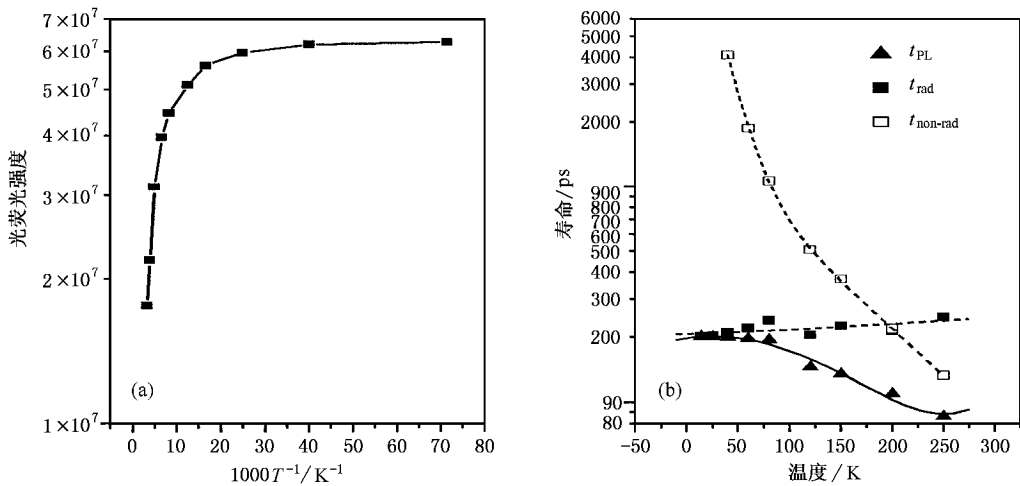


图 7 (a)不同温度时的 PL 强度 ,(b)辐射复合寿命与非辐射复合寿命随温度的变化关系

性<sup>[18,19]</sup>.按照量子点模型,不同能级位置的发光是由不同大小的量子点中的激子的复合产生的,按照 Gotoh 等人<sup>[20]</sup>的计算,低温时,小量子点中的激子的复合寿命要比大量子点中的长,而小量子点的量子限制效应使得发光能级要高,这就使得高能级的寿命比低能级的寿命长,与我们实验的结果一致.

最后,我们来研究发光的辐射复合和非辐射复合特性.结合稳态和瞬态光谱实验结果,可以写出下面两个公式

$$\tau_{rad}(T) = \frac{\kappa(0\text{ K})}{\kappa(T)} \tau(T), \quad (3)$$

$$\tau_{nonrad}(T) = \frac{\kappa(0\text{ K})}{\kappa(0\text{ K}) - \kappa(T)} \tau(T). \quad (4)$$

根据实验测得的荧光强度和衰减寿命,可以得到在不同温度时的辐射复合寿命与非辐射复合寿命的值,结果如图 7 所示.在数据处理时,我们取 \$\kappa(0\text{ K})\$ 为 \$\kappa(11\text{ K})\$ 的值,这是合理的,因为低于 30 K 时的发光强度基本不变,复合发光以辐射复合为主,此外假设内量子效率不随辐射光子的能量而变化.从图可以看出,辐射复合寿命几乎不随着温度变化.理论上已经证明<sup>[21,22]</sup>,对激子的限制越大,激子的辐射

复合寿命随温度变化越慢:三维时,辐射复合寿命与温度的 1.5 次方成正比,二维激子的寿命与温度成正比,到零维时激子的辐射复合寿命不随着温度而变化.这说明在我们的样品中局域能级较深,即使是在室温时这种局域化还具有零维(量子点)的性质.这与上面的结论一致.

### 4. 结 论

我们用 MOCVD 在 820℃,850℃,870℃ 生长了 AlInGaIn 外延层样品.实验发现在 820℃ 生长的样品质量最好:发光最强,低温 PL 谱中没有黄光峰,表面微孔最少.我们认为是 In 组分的掺入改善了材料的质量和光学特性.时间分辨光谱研究表明,发光强度随时间的变化不按指数衰减,而是呈现伸展指数衰减特性.详细研究发现, \$\beta\$ (一个与局域中心维数有关的一个参数)不随着温度与辐射能级而变化,说明跳跃机理主导着激子在局域态之间的扩散和传输.通过对局域中心维度的分析,并结合荧光衰减寿命随发光能量的变化关系和发光的辐射复合和非辐射复合特性研究,确认了局域化中心的量子点特性.

- [ 1 ] Aumer M E , LeBoeuf S F , Bedair S M *et al* 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 821
- [ 2 ] Zhang Jianping , Yang J , Simin J *et al* 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 2668
- [ 3 ] Adivarahan V , Chitnis A , Zhang J P *et al* 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 4240
- [ 4 ] Chen Huajie , Feenstra M R , Northrup J E , Zywiets T and Neugebauer J 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 1902
- [ 5 ] Tamulaitis G , Kazlauskas K , Jursenas S and Zukauskas A 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 2163
- [ 6 ] El-Masry N A , Behbehani M K *et al* 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 1616
- [ 7 ] Neugebauer J and Van de Walle C G 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 503
- [ 8 ] Jenkins D W and Dow J D 1989 *Phys. Rev. B* **39** 3317
- [ 9 ] Smith M , Chen G D , Lin J Y , Jiang H X , Asif Khan M and Chen Q 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 2837
- [ 10 ] Kim H S , Mair R A , Li J , Lin J Y and Jiang H X 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 1252
- [ 11 ] Stephen Pearton J 2000 *Optoelectronic properties of semiconductors and superlattices* ( Gordon and Breach Science Publishers ) p179
- [ 12 ] Beneking H , Narozny P and Emeis N 1985 *Appl. Phys. Lett.* **47** 828
- [ 13 ] Widmann F , Daudin B , Feuillet G , Pelekanos N and Rouviere J L 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 2642
- [ 14 ] Lorenzo Pavesi and Matteo Ceschini 1993 *Phys. Rev. B* **48** 17625
- [ 15 ] Harvey Scher , michael F. Shlesinger and John T. Bendler 1991 *Phys. Today* **44** 26
- [ 16 ] Kakalios J , Street R A and Jackson W B 1987 *Phys. Rev. Lett.* **59** 1037
- [ 17 ] Mair R A , Lin J Y , Jiang H X , Jones E D , Allerman A A and Kurtz S R 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 188
- [ 18 ] Chichibu S F , Sugiyama M and Onuma T 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 4319
- [ 19 ] Huang J S , Luo X D , Xu Z Y , to be published by *Phys. Rev. B*
- [ 20 ] Gotoh H , Ando H , Takagahara T , Kamada H , Pirson A C and Temmyo J 1997 *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** 4204
- [ 21 ] Shuji Nakamura and Shigefusa F. Chichibu 1999 *Introduction to nitride semiconductor blue lasers and light emitting diodes* ( Taylor & Francis Press ) p224
- [ 22 ] Kong Y C *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1756 ( in Chinese ) 孔月婵等 2003 *物理学报* **52** 1756 ]

## A study of the growth and optical properties of AlInGaN alloys\*

Huang Jin-Song<sup>1)</sup> Dong Xun<sup>1)</sup> Liu Xiang-Lin<sup>1)</sup> Xu Zhong-Ying<sup>1)</sup> Ge Wei-Kun<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>*Institute of Semiconductors , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100083 , China*

<sup>2)</sup>*Department of Physics , Hong Kong University of Science & Technology , Hong Kong , China*

( Received 2 September 2002 ; revised manuscript received 26 November 2002 )

### Abstract

We have studied the growth and optical properties of AlInGaN alloys in this article. By the measurement of three samples , we found that the incorporation of In decreases with the increase of temperature , while there is nearly no change for the incorporation of Al. The sample grown at the lowest temperature had the best material and optical properties , which owes to the high In component , because the In component can reduce defects and improve the material quality. We also used the time-resolved photoluminescence ( PL ) to study the mechanism of recombination of carriers , and found that the time dependence of PL intensity was not in exponential decay , but in *stretched-exponential* decay. Through the study of the character of this decay , we come to the conclusion that the emission comes from the recombination of localized excitons. Once more , this localization exhibits the character of quantum dots , and the *stretched-exponential* decay results from the hopping of carriers between different localized states. In addition , we have used the relation of emission energy dependence of carrier 's lifetime and the character of radiative recombination and non-radiative combination to confirm our conclusion.

**Keywords :** AlInGaN , MOCVD , localized excitons , quantum dots

**PACC :** 7847 , 6855 , 7000

\* Project supported by the Special Funds for Major State Basic Research of China ( Grant Nos. G001CB3095 , G2000683 ) , by the National Natural Science Foundation of China ( Grant Nos. 19974045 , HKUST6125/98P ) , and by the Nano Science and Technology Project from Chinese Academy of Sciences.