

北京大学

博士学位论文

GaN基半导体材料生长、特性的研究及多量子阱蓝绿LED的研制

姓名：杨志坚

申请学位级别：博士

专业：凝聚态物理

指导教师：张国义

2002. 6. 1

摘要

本论文在 P 型 GaN、InGaN/GaN 多量子阱研究及计算、InGaN/GaN 多量子阱 LED、白光 LED 方面开展了一系列研究工作。

1. 针对 P 型氮化物材料获得的困难,研究了 Mg 掺杂 GaN 的激活机制。优化并提出了几种制备 P 型氮化物的方法。(a.) 红外退火法制备 P 型 GaN。通过实验条件的优化获得的 Mg 掺杂样品空穴浓度高达 $6.9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, 达到了国际先进水平。二次离子质谱分析结果表明 Mg 掺杂水平为 10^{20} cm^{-3} 量级。激活率约 7%。b) . 快速退火法制备 P 型 GaN。也可获得较好结果。该方法突出优点在于对 Mg 掺杂 GaN 的晶体质量影响较小,这可从 X 射线双晶衍射摇摆曲线的半高宽结果得知。c) . 我们首次采用自由电子激光辐照法制备 P 型 GaN, 使所用样品的空穴载流子浓度提高了一个量级。d) . 首次采用离子注入法制备 P 型 GaN。该方法得到的 P 型 GaN 样品表面的空穴载流子浓度达 $8.28 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 。进一步的研究实验也是我们下一步将开展的工作。

2. 研究了 MOCVD 中热对流、石墨舟的倾角和反应室压力对 GaN 生长速率的影响。分析了 GaN 生长的热力学和动力学以及缓冲层的作用和演化。比较了低压生长和常压生长的优缺点。通过优化各种生长条件,获得了高质量的 GaN 外延层及 InGaN/GaN 多量子阱。对 MQW 观察到 X-ray 衍射的 5 级卫星峰 (5 个阱样品)。并于中国大陆首次生长出了 InGaN/GaN 多量子阱高亮度蓝光 (472nm) 及蓝绿光 (504nm) LED 外延片。

3. 结合量子效应、自发极化效应、压电场效应,对 InGaN/GaN 多量子阱进行了计算。得到了导带电子、价带轻重空穴的分离能级。研究的温度、阱宽对 InGaN/GaN 多量子阱 LED 发光的影响。我们发现通过改变生长温度,可使发光波长从 393 nm 移动到 470 nm。而阱宽的很小增加,令发光波长产生了很大的“红移”,达到了 504 nm。我们提出了量子点的发光机制来解释该现象。运用高分辨率阴极荧光测试,研究了 InGaN/GaN 多量子阱表面的六角锥形坑。发现存在两类不同的六角锥形坑。观察了其对光学性能的影响,分析并得出它们分别起源于量子阱中的压应力层和张应力层。同时应用一个简单的模型对六角锥形坑的形成进行了解释。

我们在前国内于 2000 年率先研制成功了 GaN 基白光 LED。工作电流为 20mA, 工作电压为 3.5 伏时发光亮度大于 1 坎德拉 (cd), 其结构采用了独创的球冠状结构。已申请了一项国家发明专利。拥有自主知识产权,具有极高的商业价值。

正向产业化方向推进。(注:该项目为本论文作者在攻读学位期间承担的“863”项目)

关键词:

P 型, 量子阱, 氮化镓, 金属有机化学气相淀积, 发光二极管, 白色发光二极管

Abstract

In this thesis we focus on P type GaN and InGaN/GaN multiple quantum wells LED, Including study and simulating computing of InGaN/GaN multiple quantum wells and white LED fabrication.

To overcome the difficult of the P-type GaN, we studied the activation of Mg doped GaN, and some methods to obtain P type GaN were proposed. a). IR annealing method. The Hall hole concentration of $6.9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ was obtained. This results have reached a advanced level comparing to the results obtained in publication. The Mg doping level is about 10^{20} cm^{-3} from a SIMS(second ion mass spectrum), that showed the activation rate is about 7%. b). Fast thermal annealing(FTA) method. This method can get good results also. This method has only a small influence on the quality of the GaN films. c). Free electron laser irradiation method is first proposed us. And we have used this method to increase the Hall hole concentration of P type GaN up to about one magnitude order in the surface of GaN samples, which is very important for solving the transparent electrodes in GaN based LED process. d). Ion implanting method. A good result of this method is about $8.28 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, which is very interesting in GaN doping reaching.

We have obtained high quality GaN epilayer and InGaN/GaN multiple quantum wells (MQWs). And a peak with 5 orders satellite was observed in X-ray diffraction (XRD) spectra. (5 periods in InGaN/GaN MQWs). For the first time, in the main land of the P. R. China, we have got the InGaN/GaN MQWs LED wafer with high bright blue(472nm) and green (504nm).

Taking account quantum effect, spontaneous polarization, and piezoelectric effect In the InGaN/GaN multiple quantum wells, we use a Kronig-penney's model to computing and get the separation levels of electron in conduction band, light hole and heavy hole in valence band. We have studied the influence of the growth temperature and wells width on the emitting of InGaN/GaN MQW LED. And it was found that lighting wavelength can be shifted from 393 nm to 470 nm by changing the growing temperature. But a small increasing of the well width make a big "red

shift” of the emitting wavelength up to 504 nm. And we use a quantum dot model to explain this phenomena. Then we have studied hexahedral cone pits on the surface of InGaN/GaN MQW. Two kinds of hexahedral cone pits are found. We think they originate from different layers with tensile or compressive strain. A simple model has been used to explain the formation of hexahedral cone pits.

We have fabricated GaN based white LED. The brightness is higher than 1cd at the end of 2000 year. When the forward current about 20mA, the working voltage is about 3.5V. The structure and fabrication method of the white LED described here are invented by us. We have applied a national invention patent. This work is supported by National High Technology Program (“863” plan).

Key words:

P-type, quantum well(QW), GaN, MOCVD, LED, white LED

任何收存和保管本论文各种版本的单位和个人，未经本论文作者授权，不得对本论文进行复制、修改、发行、出租、改编等有碍作者著作权益之行为，否则，将可能承担法律责任。

第一章 序言

1.1 研究 GaN 系材料及其性质的意义

宽禁带半导体主要包括 SiC、II-VI 族基和 III-V 族 GaN 基材料以及金刚石薄膜等。它们的高温微电子器件和蓝绿光以及紫外光探测器的基础材料,近年来受到人们的普遍重视,发展很快^{1,2}。虽然 SiC 具有诸多优点,例如耐化学腐蚀、抗辐射、高温稳定性好等等,但该材料为间接带隙的半导体材料,其发光器件的发光效率低;II-VI 族 ZnSe 基材料的带隙虽覆盖绿色和蓝色波长范围,但目前的实践表明,其发光器件的寿命比较短。基于以上原因,人们把目光投向了 GaN 材料,作为蓝绿光的 GaN 基材料逐步取代 SiC 和 ZnSe,成为蓝绿光的主流材料²。

GaN 系 III-V 氮化物作为宽禁带半导体中最有前景的材料,主要包括 GaN、AlN、InN、AlGaIn、GaInN、AlInN、AlGaInN 等^{3,4}。由于其特有的带隙范围,优良的光电性能,优质的材料机械特性和良好的化学性稳定性,使该材料在光学器件,电子器件,特别是在特殊条件下的半导体器件及可见区短波段和紫外波段的光电器件应用领域已取得长足的进展。使之当之无愧地成为继 Si, Ge, GaAs 和 InP 等出现后的第三代半导体材料。III-V 族氮化物的直接带隙宽从 InN 的 1.9eV 到 GaN 的 3.4eV 一直到 AlN 的 6.2eV,是一个极其宽阔的波长范围,它覆盖了红光到紫外光的广泛区域,跨越整个可见光区⁵。并且,有人利用厚的 InGaIn 材料已获得了红外辐射 ($> 900\text{ nm}$)⁶。

在氮化物器件出现以前,人们一般只能制作在红外到绿光波段工作的半导体发光器件,这远远不能满足对更短波长的发光器件的需要。氮化物的研究还将对光储存,光探测和光指示,以及国防等应用领域产生巨大的推动作用,同时人们不难认识到氮化物巨大的应用潜力和人们对相应波段光电器件的迫切需求是推动氮化镓系材料研究的动力。

InGaIn 为基的蓝、绿光 LED,作为应用 III-V 族氮化物材料的重要发光器件之一,具有亮度高、能耗低、寿命长、响应快、无辐射等优点,目前已得到广泛的应用。首先,该器件已被用于大屏幕平板显示。红、绿、蓝是构成多彩自然光的三基色,同为平板全色显示的基本要素。可以预计,随着蓝光和绿光 LED 价格的不断下降,大屏幕显示市场会越来越大,其产品会逐步走向室内,出现壁挂式的电视机和计算机显示器。这必将给人们提供更舒适、宽敞的生活环境。美国

第一章 序言

1.1 研究 GaN 系材料及其性质的意义

宽禁带半导体主要包括 SiC、II-VI 族基和 III-V 族 GaN 基材料以及金刚石薄膜等。它们在高温微电子器件和蓝绿光以及紫外光探测器的基础材料,近年来受到人们的普遍重视,发展很快^{1,2}。虽然 SiC 具有诸多优点,例如耐化学腐蚀、抗辐射、高温稳定性好等等,但该材料为间接带隙的半导体材料,其发光器件的发光效率低;II-VI 族 ZnSe 基材料的带隙虽覆盖绿色和蓝色波长范围,但目前的实践表明,其发光器件的寿命比较短。基于以上原因,人们把目光投向了 GaN 材料,作为蓝绿光的 GaN 基材料逐步取代 SiC 和 ZnSe,成为蓝绿光的主流材料²。

GaN 系 III-V 氮化物作为宽禁带半导体中最有前景的材料,主要包括 GaN、AlN、InN、AlGaIn、GaInN、AlInN、AlGaInN 等^{3,4}。由于其特有的带隙范围,优良的光电性能,优质的材料机械特性和良好的化学性稳定性,使该材料在光学器件,电子器件,特别是在特殊条件下的半导体器件及可见区短波段和紫外波段的光电器件应用领域已取得长足的进展。使之当之无愧地成为继 Si, Ge, GaAs 和 InP 等出现后的第三代半导体材料。III-V 族氮化物的直接带隙宽从 InN 的 1.9eV 到 GaN 的 3.4eV 一直到 AlN 的 6.2eV,是一个极其宽阔的波长范围,它覆盖了红光到紫外光的广泛区域,跨越整个可见光区⁵。并且,有人利用厚的 InGaIn 材料已获得了红外辐射 ($> 900\text{ nm}$)⁶。

在氮化物器件出现以前,人们一般只能制作在红外到绿光波段工作的半导体发光器件,这远远不能满足对更短波长的发光器件的需要。氮化物的研究还将对光储存,光探测和光指示,以及国防等应用领域产生巨大的推动作用,同时人们不难认识到氮化物巨大的应用潜力和人们对相应波段光电器件的迫切需求是推动氮化镓系材料研究的动力。

InGaIn 为基的蓝、绿光 LED,作为应用 III-V 族氮化物材料的重要发光器件之一,具有亮度高、能耗低、寿命长、响应快、无辐射等优点,目前已得到广泛的应用。首先,该器件已被用于大屏幕平板显示。红、绿、蓝是构成多彩自然光的三基色,同为平板全色显示的基本要素。可以预计,随着蓝光和绿光 LED 价格的不断下降,大屏幕显示市场会越来越大,其产品会逐步走向室内,出现壁挂式的电视机和计算机显示器。这必将给人们提供更舒适、宽敞的生活环境。美国

1997 年公布的对平面显示器的市场结果表明 97 年约 9 亿美元, 2000 年的市场预计为 15 亿美元。其次, 该器件还可用于交通信号灯和显示指示灯。估计全世界交通信号灯 2000 万只左右, 而每个信号灯需要 500 至 750 个 LED, 这是个非常大的市场。日本 Nagoya 市的交通灯已换成氮化物 LED 阵列, 而北京市也将部分绿光交通灯换成蓝光 LED 阵列, 正象几年前人们在英国《新科学家》文章标题中预计的那样, “东京的车辆将在明亮的灯光照耀下行驶”。各色 LED 灯取代交通信号和指示灯已成为不可避免的趋势, 因为氮化物 LED 的寿命为 10 万小时以上, 远高于目前使用的白炽灯而功耗只有白炽灯的 10%, 这就大大减少了维护费用和降低了能耗^{4,7,8}。

AlGaIn—基紫外光 (UV) 探测器是 GaN 系半导体另一重要应用领域。我们周围的大气层对 UV 辐射的吸收很少, 继高亮度蓝、绿、白光 LED 和短波长 CD 问世以来, 紫外光探测器的研究开发利用越来越得到人们的青睐, 并已成为氮化物研究的热点, 特别是在美国。AlGaIn—基 UV 传感器可用于宇宙星体、生物基体、导弹、火箭及火焰的探测, 甚至商品加工中的 UV 消毒过程也可用其检测。由于导弹、火箭、喷气式飞机及各种燃烧爆炸过程中, 会产生很强的 UV 辐射, 该探测器可确定其方位、飞行方向和速度。这在现代航空、航天和现代化军事战争中, 已受到当代军事家们的高度重视, 美国军方已投巨资开发此探测器。美国北卡罗来纳州立大学已开发出可见光盲区紫外数字照相机 (Visible-Blind UV Digital Camera)²。在民用和工业方面, 利用 UV 探测器对燃烧过程、高温辐射进行检测以及对于森林火灾报警, 也逐步受到人们的重视。AlGaIn—基紫外光 (UV) 探测器具有信噪比高、响应速度快、漏电流小以及高量子转化效率和低噪声等一系列优点。六方结构的 GaN 具有 365nm 的截止波长, 更短的截止波长可调节 AlGaIn 中 Al 组分来得到, 其波长可由 365nm 变到 197nm。该器件的工作不受可见光、雾、雨及其它恶劣气候和环境的影响。可以预见, AlGaIn—基紫外光 (UV) 探测器将在民用、工业、农业和国防等各个领域中发挥越来越重要的作用。

GaN 系材料的另一应用是在氮化镓的电子器件方面。这主要是氮化物半导体材料的优良特性决定的。它们与传统半导体 (Si 和 GaAs) 相比具有显著的优点。首先氮化镓的化学性质稳定, 几乎不受任何常见的强酸、强碱的腐蚀。使得氮化镓的电子器件具有良好的抗腐蚀性能。氮化镓具有大的禁带宽度, 这使得

其器件能够在较高的温度下工作。实验表明,基于氮化镓的微波电子器件至少在高达 360°C 的温度下仍能正常地工作。这使得它适用于大功率的电子器件。目前已经成功的开发出 GaN 基 MESFET、HEMT、HBT 和 MODFET 等器件。另外, GaN 基电子器件具有极强的抗辐照能力,能够在很高的辐射剂量下工作,可在太空高辐射剂量的环境下正常工作。它还可用于核反应堆、制备氦系统装置、核废料储存装置等高温辐射条件下的电子监控。GaN 基电子器件的特性及发展趋势充分说明它在未来大功率微波领域的巨大应用潜力³。

目前, GaN 器件应用研究领域的新特点:

(a) 军用、民用并举,光电子和微电子共存。

(b) 产业化趋势增强,争相占领这一技术制高点,同时带来人才的争夺和竞争。例如 S. Nakamura 由日亚公司加盟到加州大学圣巴巴拉分校(UCSB),在中国大陆,北京大学物理系,清华大学电子工程系,中科院物理所,方大公司分别建立了氮化物发光二极管基地。还有多家单位正在运作产业化计划。

氮化物材料生长、器件制作和材料特性等各个方面遇到了许多具有挑战性的物理问题:(1) 大晶格失配问题。根据以前的认识,晶格失配大于 4%,就难以进行单晶生长,在往的研究中,没有突破这个极限。而氮化物实现了晶格失配大于 13.6% 的外延生长。(2) 高位错密度对器件的影响。在其它半导体材料中要求位错等缺陷密度小于 $10^5/\text{cm}^2$,高于 $10^6/\text{cm}^2$ 时,器件不可能工作。而在氮化物 LED 中,位错密度高达 $10^{10}/\text{cm}^2$,还能高效长寿命工作。(3) 强的极化电场和压电效应。由此产生的 Stark 移动可高达 274 meV ⁶,这在其它半导体材料中也是不曾有过的。对这些问题的深入研究,必将对半导体理论的发展,对宽带隙半导体性质的认识,以及晶体生长技术和器件工艺的发展起到了巨大的推动作用。

目前氮化物的研究已经成为光电子应用与研究中最引人注目目前氮化物的研究已成为应用物理和基础物理研究中引人瞩目的课题之一,仅在有影响力的科技期刊 J. Appl. Phys. 和 Appl. Phys. Lett. 上近年发表的该领域文章每年都为几百篇。

1.2 GaN 系材料的结构及基本性质

1.2.1 GaN 系材料的结构

氮化镓及其有关化合物一般以两种晶体结构形式存在:具有六方对称性的纤锌矿结构 [$C_{6v}(6mm)$ 点群, $C_{6v}^4(P6_3mc)$ 空间群] 和立方对称性的闪锌矿结构 [$T_d^2(43m)$ 点群, $T_d(F43m)$ 空间群], 另外,很少见的结构为食盐结构 (rocksalt),

其器件能够在较高的温度下工作。实验表明,基于氮化镓的微波电子器件至少在高达 360°C 的温度下仍能正常地工作。这使得它适用于大功率的电子器件。目前已经成功的开发出 GaN 基 MESFET、HEMT、HBT 和 MODFET 等器件。另外, GaN 基电子器件具有极强的抗辐照能力,能够在很高的辐射剂量下工作,可在太空高辐射剂量的环境下正常工作。它还可用于核反应堆、制备氦系统装置、核废料储存装置等高温辐射条件下的电子监控。GaN 基电子器件的特性及发展趋势充分说明它在未来大功率微波领域的巨大应用潜力³。

目前, GaN 器件应用研究领域的新特点:

(a) 军用、民用并举,光电子和微电子共存。

(b) 产业化趋势增强,争相占领这一技术制高点,同时带来人才的争夺和竞争。例如 S. Nakamura 由日亚公司加盟到加州大学圣巴巴拉分校(UCSB),在中国大陆,北京大学物理系,清华大学电子工程系,中科院物理所,方大公司分别建立了氮化物发光二极管基地。还有多家单位正在运作产业化计划。

氮化物材料生长、器件制作和材料特性等各个方面遇到了许多具有挑战性的物理问题:(1) 大晶格失配问题。根据以前的认识,晶格失配大于 4%,就难以进行单晶生长,在往的研究中,没有突破这个极限。而氮化物实现了晶格失配大于 13.6% 的外延生长。(2) 高位错密度对器件的影响。在其它半导体材料中要求位错等缺陷密度小于 $10^5/\text{cm}^2$,高于 $10^6/\text{cm}^2$ 时,器件不可能工作。而在氮化物 LED 中,位错密度高达 $10^{10}/\text{cm}^2$,还能高效长寿命工作。(3) 强的极化电场和压电效应。由此产生的 Stark 移动可高达 274 meV ⁶,这在其它半导体材料中也是不曾有过的。对这些问题的深入研究,必将对半导体理论的发展,对宽带隙半导体性质的认识,以及晶体生长技术和器件工艺的发展起到了巨大的推动作用。

目前氮化物的研究已经成为光电子应用与研究中最引人注目氮化物的研究已成为应用物理和基础物理研究中引人瞩目的课题之一,仅在影响力科技期刊 J. Appl. Phys. 和 Appl. Phys. Lett. 上近年发表的该领域文章每年都为几百篇。

1.2 GaN 系材料的结构及基本性质

1.2.1 GaN 系材料的结构

氮化镓及其有关化合物一般以两种晶体结构形式存在:具有六方对称性的纤锌矿结构 [$C_{6v}(6mm)$ 点群, $C_{6v}^4(P6_3mc)$ 空间群] 和立方对称性的闪锌矿结构 [$T_d^2(43m)$ 点群, $T_d(F43m)$ 空间群], 另外,很少见的结构为食盐结构 (rocksalt),

其器件能够在较高的温度下工作。实验表明,基于氮化镓的微波电子器件至少在高达 360°C 的温度下仍能正常地工作。这使得它适用于大功率的电子器件。目前已经成功的开发出 GaN 基 MESFET、HEMT、HBT 和 MODFET 等器件。另外, GaN 基电子器件具有极强的抗辐照能力,能够在很高的辐射剂量下工作,可在太空高辐射剂量的环境下正常工作。它还可用于核反应堆、制备氦系统装置、核废料储存装置等高温辐射条件下的电子监控。GaN 基电子器件的特性及发展趋势充分说明它在未来大功率微波领域的巨大应用潜力³。

目前, GaN 器件应用研究领域的新特点:

(a) 军用、民用并举,光电子和微电子共存。

(b) 产业化趋势增强,争相占领这一技术制高点,同时带来人才的争夺和竞争。例如 S. Nakamura 由日亚公司加盟到加州大学圣巴巴拉分校(UCSB),在中国大陆,北京大学物理系,清华大学电子工程系,中科院物理所,方大公司分别建立了氮化物发光二极管基地。还有多家单位正在运作产业化计划。

氮化物材料生长、器件制作和材料特性等各个方面遇到了许多具有挑战性的物理问题:(1) 大晶格失配问题。根据以前的认识,晶格失配大于 4%,就难以进行单晶生长,在往的研究中,没有突破这个极限。而氮化物实现了晶格失配大于 13.6% 的外延生长。(2) 高位错密度对器件的影响。在其它半导体材料中要求位错等缺陷密度小于 $10^5/\text{cm}^2$,高于 $10^6/\text{cm}^2$ 时,器件不可能工作。而在氮化物 LED 中,位错密度高达 $10^{10}/\text{cm}^2$,还能高效长寿命工作。(3) 强的极化电场和压电效应。由此产生的 Stark 移动可高达 274 meV ⁶,这在其它半导体材料中也是不曾有过的。对这些问题的深入研究,必将对半导体理论的发展,对宽带隙半导体性质的认识,以及晶体生长技术和器件工艺的发展起到了巨大的推动作用。

目前氮化物的研究已经成为光电子应用与研究中最引人注目目前氮化物的研究已成为应用物理和基础物理研究中引人瞩目的课题之一,仅在影响力大的科技期刊 J. Appl. Phys. 和 Appl. Phys. Lett. 上近年发表的该领域文章每年都为几百篇。

1.2 GaN 系材料的结构及基本性质

1.2.1 GaN 系材料的结构

氮化镓及其有关化合物一般以两种晶体结构形式存在:具有六方对称性的纤锌矿结构 [$C_{6v}(6mm)$ 点群, $C_{6v}^4(P6_3mc)$ 空间群] 和立方对称性的闪锌矿结构 [$T_d^2(43m)$ 点群, $T_d(F43m)$ 空间群], 另外,很少见的结构为食盐结构 (rocksalt),

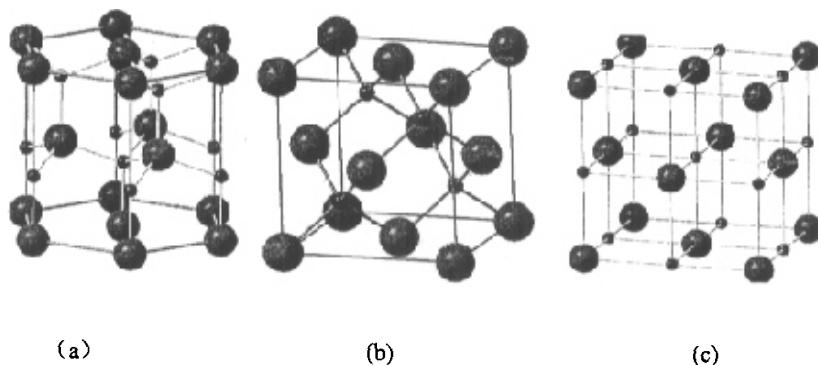


图 1-1—氮化镓系材料的三种基本结构: (a) 纤锌矿结构 (b) 闪锌矿结构
(c) 食盐结构

三种结构如图 1-1 所示。六方对称性的纤锌矿结构 (α -相) 是 GaN、AlN 和 InN 及相关化合物的稳定结构, 其单胞包含四个原子, 由沿 C 轴方向错位 $uc(u=3/8)$ 的两套六角密堆积 (HCP) 的子晶格构成, 每个子晶格包含一种原子。Ga 原子 (或 N 原子) 位于 $(0, 0, 0)$ 和 $(2/3a, 1/3a, 1/2c)$, 而 N 原子 (或 Ga 原子) 位于 $(0, 0, uc)$ 和 $(2/3a, 1/3a, (1/2+u)c)$ 。具有立方对称性的闪锌矿结构 (β -相) 为亚稳相, 具有立方单胞。由沿对角线方向错位 $1/4$ 距离的两个面心立方子晶格镶嵌组成, 单胞中的原子位置与金刚石相同。两种结构的原子层堆积次序不同而已, 分别为

$$\dots\dots Ga_A N_A Ga_B N_B Ga_A N_A Ga_B N_B Ga_A N_A Ga_B N_B \dots\dots$$

和 $\dots\dots Ga_A N_A Ga_B N_B Ga_C N_C Ga_A N_A Ga_B N_B Ga_C N_C Ga_A N_A Ga_B N_B Ga_C N_C \dots\dots$ 。

对于 $u=3/8$, 两种结构的最近邻的四面体完全相同, 而次近邻和较远的近邻则不同, 因而除稳定程度不同外, 它们的性质比较接近, 例如, 两结构的二元氮化物的自由能接近^{9,10}。目前, 人们主要研究 GaN 的这两种结构, 成为基础研究在该领域的两个分支。但由于前者的稳定性和晶体质量远好于后者, 同时, 由于在纤锌矿结构上制备出的器件水平的长足进展的原因, 人们似乎更侧重于六方 GaN 的研究。由于阳离子的种类不同, 离子半径存在差异 (Al^{3+} : $0.39\text{\AA}$, Ga^{3+} : $0.47\text{\AA}$, In^{3+} : $0.79\text{\AA}$ ¹¹), AlN、GaN 和 InN 具有不同的点阵常数、带隙和束缚能^{12,13}。表 1-1 列出文献报道的这些参数的数据。

表 1-1 六方结构的 InN、 GaN、 AlN 的点阵常数、带隙及束缚能 (300K)

	AlN	GaN	InN
$a(\text{\AA})^b$	3.112	3.189	3.54
$c(\text{\AA})^b$	4.982	5.185	5.705
$c/a(\text{实验})^b$	1.6010	1.6259	1.6116
$c/a(\text{计算})^a$	1.6190	1.6336	1.6270
u^a	0.380	0.376	0.377
$E_B(M-N)^c \text{ (eV)}^b$	2.88	2.20	1.98

a) 摘自 Ref.12

b) 摘自 Ref.13

c) M=In, Ga 或 Al; N=N 元素

食盐结构是一种只有在高压情况下才存在的相¹⁴。Perlin 等人和 Ueno 等人报道了 GaN 和 InN 的食盐相分别在 45-50Gpa¹⁵ 和 16-17Gpa¹⁶ 或 22.9Gpa¹⁷ 形成，有人预言 AlN 食盐相在 12Gpa 或 23Gpa 的压力下形成^{18,19}。从应用的角度来讲，该结构相还未提到议事日程。

纤锌矿结构和闪锌矿结构由于缺乏反演对称性因而都具有极性轴。特别是在前者的<0001>和后者的<111>方向上，在相同的方向上全部被氮原子占据，而在相反的方向上却全部被阳离子所占据。GaN 表面的性质强烈地依赖于其表面为氮原子面还是阳离子面^{20,21}。

六方 GaN 最常见的生长方向垂直于{0001} 基本面，具有 Ga 和 N 极性面（如图 1-2 所示）。晶体的极性产生极化电场，从而对其光电性质产生重要影响，人们对此行为已进行了一些研究。一些报道表明，以 c 面蓝宝石为衬底采用 MOCVD 生长的高质量 GaN 通常具有 Ga 面，而 MBE 生长的通常为 N 面^{22,23,24}。

人们已开始对 III 族氮化物的自发极化和压电极化对其物理性影响进行研究²⁵。自发极化和压电极化影响材料的带边形状和氮化物基异质结中的载流子分布，势必影响光电器件的电子的辐射复合和电子器件的电学特性，该方面的研究显然是非常重要的^{26,27,28}。

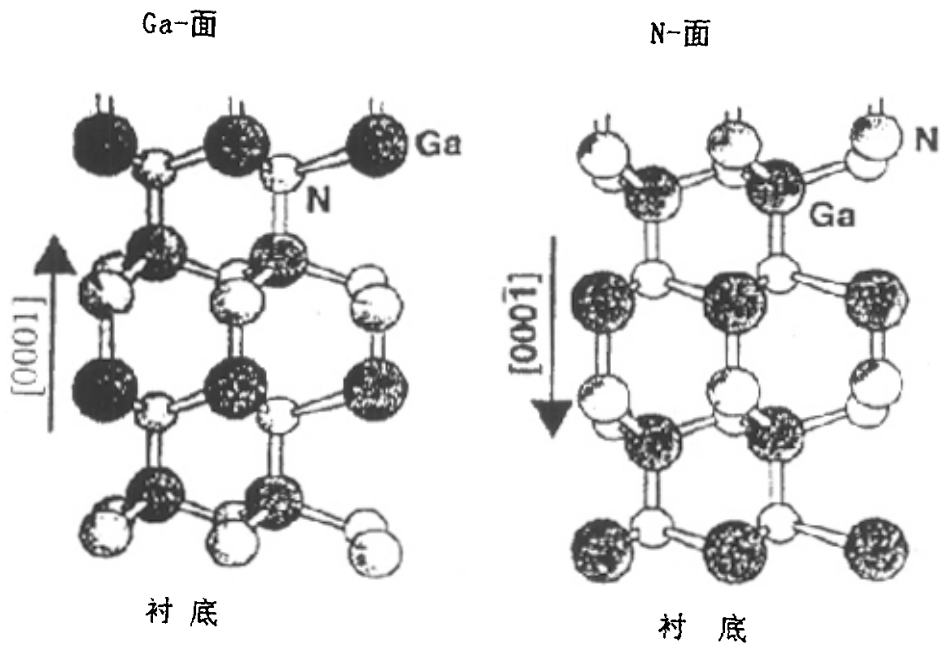


图 1-2 纤锌矿 GaN 的晶体极性

1.2.2 基本性质与重要参数

归纳文献上的报道，我们将 GaN、InN 和 AlN 的有关基本参数列表于表 1-2 中。

表 1-2 GaN、InN 和 AlN 晶体的基本参数

六方纤锌矿 GaN	
禁带宽度	$E_g(300K) \approx 3.39\text{eV}$; $E_g(1.6K) \approx 3.503\text{eV}$
带隙温度系数	$dE_g/dT \approx 6.0 \times 10^{-4} \text{eV/K}$ ($T > 180K$) ²⁹ $E_g = 3.503 + (5.08 \times 10^{-4} T^2)/(T - 996)$ (eV) $E_g = 3.46 - 5.6 \times 10^{-4} T$ (eV) (300-900K) ³⁰
带隙压力系数	$dE_g/(dP) \approx 4.2 \times 10^{-3} \text{eV/kba}$ (300K) ³¹
比热	$C_{p(T)} \approx 9.1 + (2.15 \times 10^{-3} XT)$ ($\text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) ³²
晶格常数	$a = 3.189 \text{\AA}$, $c = 5.185 \text{\AA}$ ³³
热膨胀系数	$\Delta a/a \approx 5.59 \times 10^{-6}/K$; $\Delta c/c \approx 3.17 \times 10^{-6}/K$ (300-700K); $7.75 \times 10^{-6}/K$ (700-900K)
热导率	$\kappa \approx 1.3 \text{W/cm K}$ (25-360K) ³⁴
泊松比	0.372 ³⁵ , 0.38 ³⁶
杨式模量	150Gpa ($\langle 0001 \rangle$ 方向) ³⁵
折射率	$n(1\text{eV}) \approx 2.33$; $n(3.38) \approx 2.67$ ³

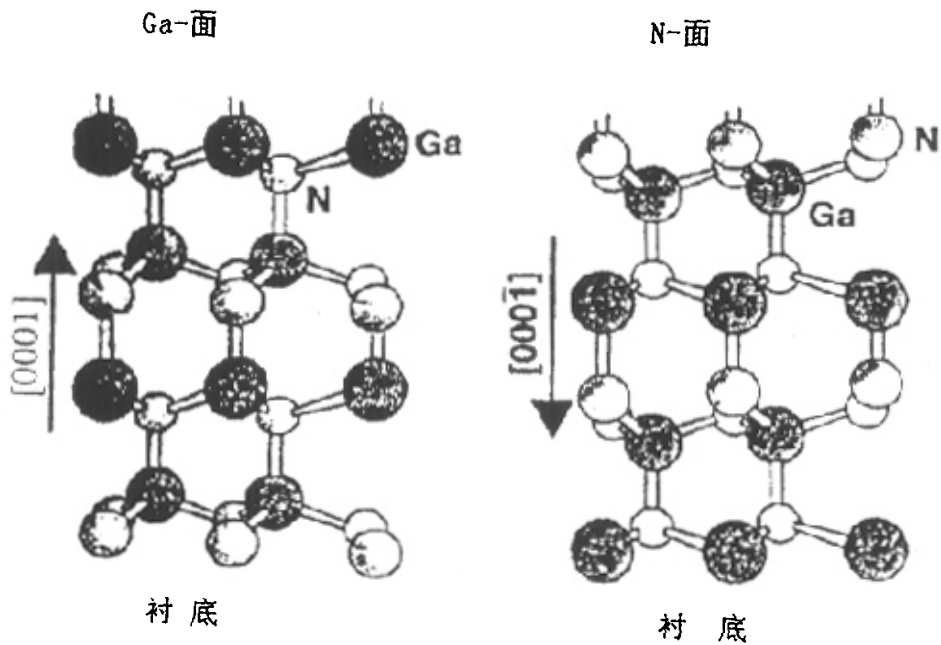


图 1-2 纤锌矿 GaN 的晶体极性

1.2.2 基本性质与重要参数

归纳文献上的报道，我们将 GaN、InN 和 AlN 的有关基本参数列表于表 1-2 中。

表 1-2 GaN、InN 和 AlN 晶体的基本参数

六方纤锌矿 GaN	
禁带宽度	$E_g(300K) \approx 3.39\text{eV}$; $E_g(1.6K) \approx 3.503\text{eV}$
带隙温度系数	$dE_g/dT \approx 6.0 \times 10^{-4} \text{eV/K}$ ($T > 180K$) ²⁹ $E_g = 3.503 + (5.08 \times 10^{-4} T^2)/(T - 996)$ (eV) $E_g = 3.46 - 5.6 \times 10^{-4} T$ (eV) (300-900K) ³⁰
带隙压力系数	$dE_g/(dP) \approx 4.2 \times 10^{-3} \text{eV/kba}$ (300K) ³¹
比热	$C_{p(T)} \approx 9.1 + (2.15 \times 10^{-3} XT)$ ($\text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) ³²
晶格常数	$a = 3.189 \text{\AA}$, $c = 5.185 \text{\AA}$ ³³
热膨胀系数	$\Delta a/a \approx 5.59 \times 10^{-6}/K$; $\Delta c/c \approx 3.17 \times 10^{-6}/K$ (300-700K); $7.75 \times 10^{-6}/K$ (700-900K)
热导率	$\kappa \approx 1.3 \text{W/cm K}$ (25-360K) ³⁴
泊松比	0.372 ³⁵ , 0.38 ³⁶
杨式模量	150Gpa ($\langle 0001 \rangle$ 方向) ³⁵
折射率	$n(1\text{eV}) \approx 2.33$; $n(3.38) \approx 2.67$ ³

Ga-N 键能	2.2eV
分解温度	850°C
熔点	1700 °C
自发极化常数	-0.029 (C m ⁻²)
压电极化常数	$e_{33}=0.44, 0.65, 0.73, 1$ (C m ⁻²) $e_{31}=-0.49, -0.36, -0.33, -0.22$ (C m ⁻²) ²⁸
形变势	4eV ³⁷
摩尔质量	83.728g/mol
比重	3014kg/m ³ ³⁷
介电常数	$\epsilon_r \approx 8.9, 9.5$; $\epsilon = 5.35$ ³⁰
电子亲和能	≈ 4.1 eV
电子有效质量	$m_e^* = (0.22 \pm 0.03) m_0$ ^{38,39}
电子态密度	$N_c = 2.60 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ^{38,39}

六方纤锌矿 GaN

空穴有效质量	$m = 0.05m_0$ ³⁹
德拜温度	600K
声子模式	$A_1(\text{TO}) = 533 \text{cm}^{-1}$ $E_1(\text{TO}) = 558 \text{cm}^{-1}$ $E_2(\text{low}) = 144 \text{cm}^{-1}$, $E_2(\text{high}) = 568 \text{cm}^{-1}$ $A_1(\text{LO}) = 731 \text{cm}^{-1}$ $E_1(\text{LO}) = 741 \text{cm}^{-1}$

立方闪锌矿 GaN

晶格常数	4.52 Å
禁带宽度	$E_g(300\text{K}) = 3.2\text{-}3.3\text{eV}$
声子模式	$\text{LO} = 730 \text{cm}^{-1}$, $\text{TO} = 558 \text{cm}^{-1}$ ^{40,42,43}
泊松比	0.366
折射率	$n(3\text{eV}) = 2.9$

立方闪锌矿 AlN

禁带宽度	$E_g(300\text{K}) = 6.2\text{eV}$; $E_g(5\text{K}) = 6.28\text{eV}$
比重	3.279-3.288g/cm ³
摩尔质量	20.497g/mol
Al-N 键能	2.88eV
自发极化常数	-0.081 (C m ⁻²)
压电极化常数	$e_{33} = 1.46, 1.55$ (C m ⁻²) $e_{31} = -0.60, -0.58$ (C m ⁻²)
晶格常数	$a = 3.112$ Å, $c = 4.982$ Å
热膨胀系数	$\Delta a/a = 4.2 \times 10^{-6}/\text{K}$; $\Delta c/c = 5.3 \times 10^{-6}/\text{K}$ (300);

$$\Delta a/a = -8.679 \times 10^{-2} + 1.929 \times 10^{-4} T + 3.400 \times 10^{-7} T^2 - 7.969 \times 10^{-11} T^3 \quad (293-1700\text{K})$$

$$\Delta c/c = -7.006 \times 10^{-2} + 1.583 \times 10^{-4} T + 2.719 \times 10^{-7} T^2 - 5.834 \times 10^{-11} T^3 \quad (293-1700\text{K})$$

热导率	$\kappa = 2 \text{ W/cm K}$
折射率	$n = 1.89 - 2.2 (250\text{nm} - 300\text{nm})$ m ; $n(3\text{eV}) = 2.15$; $n = 2.11 - 2.4 (400\text{nm} - 300\text{nm})$
德拜温度	825K
分解温度	1300K
熔点	2800°C
介电常数	$\epsilon_r = 8.5$
玻尔半径	5.814 Å

立方闪锌矿 AlN

声子模式

$$\begin{aligned} A_1(\text{TO}) &= 608 \text{ cm}^{-1} \\ E_1(\text{TO}) &= 668 \text{ cm}^{-1} \\ E_2(\text{low}) &= 246 \text{ cm}^{-1}, E_2(\text{high}) = 655 \text{ cm}^{-1} \\ A_1(\text{LO}) &= 890 \text{ cm}^{-1} \\ E_1(\text{LO}) &= 895 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

立方闪锌矿 AlN

禁带宽度 $E_g(300\text{K}) = 5.11 \text{ eV}$ (理论值)

晶格常数 $a = 4.38 \text{ Å}$

立方纤锌矿 InN

禁带宽度 $E_g(300\text{K}) = 1.89 \text{ eV}$

带隙温度系数 $dE_g/dT = -1.8 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$

带隙压力系数 25 meV/GPa

晶格常数 $a = 3.548 \text{ Å}$; $c = 5.76 \text{ Å}$ (300K)

吸收系数 $1.23 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ($E_g = 1.89 \text{ eV}$)

玻尔半径 6.66 Å

In-N 键能 1.93 eV

折射率 $n(1\text{eV}) = 2.9 - 3.05$

介电常数 $\epsilon_r = 15$ (估算值); $\epsilon = 8.4$

分解温度 630°C

熔点 1870°C

密度 6.89 g/cm^3

摩尔质量 $128.827 \text{ g mol}^{-1}$

自发极化常数 $-0.032 \text{ (C m}^{-2}\text{)}$

压电极化常数 $e_{33} = 0.97 \text{ (C m}^{-2}\text{)}; e_{31} = 0.57 \text{ (C m}^{-2}\text{)}$

形变势 7.1 eV

比热	$9.12.9 \times 10^{-3} \text{ T cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ³⁰
热导率	$80 \pm 20 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$

立方闪锌矿 InN

晶格常数	$4.98 \text{ \AA}$
禁带宽度	$E_g(300\text{K}) = 2.2 \text{ eV}$
密度	6.97 g/cm^3

六方纤锌矿 $\text{In}_{0.06}\text{Ga}_{0.94}\text{N}$ ⁴¹

导带到第一重空穴带	3.358 eV
导带到轻空穴带	3.369 eV
导带到第二重空穴带	3.375 eV
导带不连续	0.2472 eV
第一重空穴带不连续	0.1648 eV
轻空穴带不连续	0.1535 eV
第二重空穴带不连续	0.1478
折射率	3.2
m_e	$0.19m_0$
m_{lh}	$0.17m_0$
m_{hh}	$0.78m_0$
压电常数 d_{31}	$-1.7 \times 10^{-10} \text{ cm/V}^b$
形变势 a_c	24.08 eVc
D_1	0.7 eV
D_2	2.1 eV
D_3	1.4 eV
D_4	20.7 eV
弹性常数	
C_{11}	$39.031011 \text{ dyn/cm}^2\text{b}$
C_{12}	$14.531011 \text{ dyn/cm}^2\text{b}$
C_{13}	$15.831011 \text{ dyn/cm}^2\text{c}$
C_{33}	$26.731011 \text{ dyn/cm}^2\text{c}$

1.2.2.1 电学性质

因缺乏比较理想的衬底材料，早期的原生 GaN 薄膜通常具有较高的本底电子浓度 ($10^{19}—10^{20} \text{ cm}^{-3}$)，曾经是阻碍氮化物器件研究的重要原因。多数研究者认为与晶体中的原生缺陷有关，可能是 N 空位，也有人认为与杂质的掺入有关。

近来, 由于改进的生长技术在 (0001) 面的蓝宝石上已能生长出高质量的 GaN 材料, 其电子迁移率和载流子浓度分别可达 $\sim 600 \text{cm}^2/\text{Vs}$ 和 $\sim 4 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ ^{43,44}。虽然生长工艺的改进使其载流子浓度下降至 10^{16}cm^{-3} ⁴⁵, 但它还将补偿受主, 影响 p 型掺杂的效率。多年的研究表明, GaN 的本底电子很可能来自材料生长中的缺陷, 但可能不完全是 N 空位⁴⁶。

载流子迁移率受温度、电场、杂质浓度或补偿度和晶体质量的影响。理论上, littlejohn 等人⁴⁷用 Monyte Carlo 方法⁴⁸计算了 GaN 的低场室温迁移率。它们发现当 GaN 中的电离杂质浓度为 $10^{20} - 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 时, 其迁移率为 $100 - 1300 \text{cm}^2/\text{Vs}$ 。进一步的 Monte Carlo 方法计算揭示了氮化镓电子浓度与掺杂浓度、电场和温度的关系。人们注意到, 电学特性方面, 日亚小组⁴⁹报道的室温迁移率和电子浓度分别为 $900 \text{cm}^2/\text{Vs}$ 和 $3 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$, 70K 迁移率和电子浓度分别为 $3000 \text{cm}^2/\text{Vs}$, 载流子浓度 $3 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 。这些电学参数为报道的最好数值。

目前, p 型 GaN 主要依靠掺杂 Mg 来实现, 其迁移率一般只有几十 cm^2/Vs , p 型载流子浓度最高为 10^{19}cm^{-3} 左右。有人用掺 C 得到的最好的迁移率为 $175 \text{cm}^2/\text{Vs}$, 载流子浓度为 $3.65 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 的结果⁵⁰。在 150K 时, GaN/ $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ 异质结中的二维电子气的迁移率为 $5000 \text{cm}^2/\text{Vs}$, 而 GaN/ $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ 的二维电子气的最高迁移率 $1500 \text{cm}^2/\text{Vs}$ ⁵¹。

1.2.2.2 光学性质

对于 GaN 基发光二极管和激光器的关键点是在 Γ 点 ($k=0$) 或其附近的直接跃迁, 这种跃迁是在价带的最高点和导带的最低点实现的。1969 年, Maruska 和 Tiejien³³最早测量了 GaN 的室温禁带宽度为 3.39eV , 随后 Pankove³¹于 1970 年证实了他们的实验结果。这一数据被长期认为是室温带隙的准确值。在以后的工作中, Matsumoto²⁹、Osamura 和 Monemar 等人⁵²又相继测定了 GaN 的带隙和温度的依赖关系 (表 1-3)。

由于在异质外延层中存在 WZ—GaN 和 ZB—GaN 混相问题, 对于 ZB—GaN 的吸收带边的测量结果带有许多弥散性。Powell 等人⁵³透射和反射法得到的结果为 $3.21 \pm 0.02 \text{eV}$, 这与立方 GaN 带隙计算结果接近⁵⁴。

GaN 的带隙与温度的关系通常可用下面的公式表达,

$$E_g = E_g(0) + \gamma T^2 / (T + \beta)$$

T 为温度， β 是与德拜温度相关的特征温度， γ 为常数。表 1-3 列出了已经报道的 β 和 γ 数据。

表 1-3 GaN 带隙随温度变化关系中的参数

文献	样品	测量方法	γ (10^4eV/K)	$\beta(\text{K})$	$E_g(\text{eV})$
a	外延层	荧光	5.08	-996	3.503
b	外延层	荧光	7.32	700	3.489
c	外延层	荧光	-7.2	600	
d	外延层	吸收	-9.39	772	3.471
⁵³	体样品	吸收	-10.8	745	3.567

a B. Monemar, Phys. Rev. B 10, 676(1974)
b J. I. Pankove, Solid Solid State Commun. 8,1051(1970)
c. M. Illegems. J. Appl. Phys. 43,3779(1972)

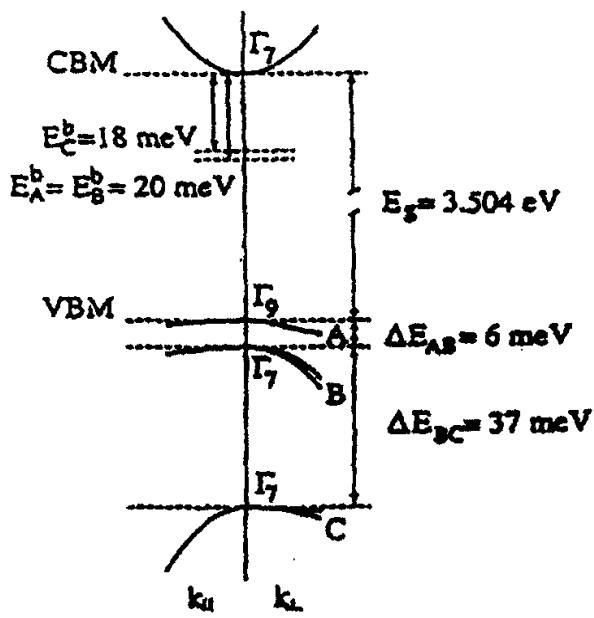


图 1-3 GaN 的能带结构

在早期的光谱分析中，由于当时的 GaN 缺陷较多，存在明显的带尾现象，GaN 的实际带隙的实际宽度可能略大^{5,55}。人们已经计算出的 GaN 的 能带结构结果表明，GaN 的晶体场作用下价带分裂为三个带： Γ_9 、 Γ_7 和低 Γ_7 （如图 1-3 ）

^{56,57}。在光致发光谱中人们观察到 A、B 和 C 三种激子。1996 年, Chen 等人⁵⁷结合光致发光结果和理论分析精确给出了 GaN 的精确宽度 (3.504eV, T=0K) 和价带分裂的大小。应该指出, 导带和价带在 Γ 点附近的形状与抛物线形相差甚远, 故通常的有效质量近似是不适用的。

GaN 的低温光致发光谱中经常出现束缚激子峰及其声子伴线、施主-受主对峰及其声子伴线, 另外还有与 GaN 中缺陷有关的非本征跃迁, 如位于 3.43eV 的荧光峰及位于 2.2eV 附近的黄光峰⁵⁸。室温下的光致发光谱主要包括带边峰和 2.2eV 处的黄光峰。黄光峰的强度还曾用来表征纯度 GaN 的质量。一些科学工作者对其产生的机制进行了大量的研究, 但还未有一致结论。

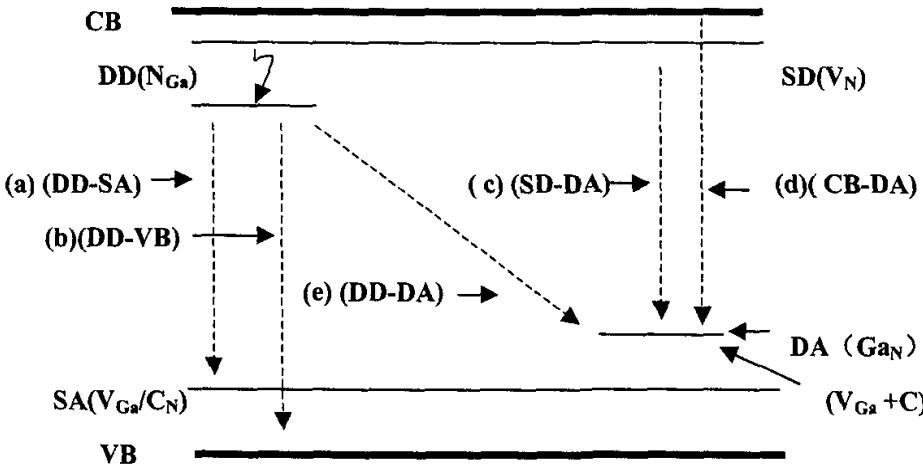


图 1-4 在 GaN 中黄光发射的可能复合模式

N_{Ga} : Ga 位上的 N 原子; V_N : N 空位; Ga_N : N 位上的 Ga; C_N : N 位上的 C; SD: 浅施主; DD: 深施主; SA: 浅受主; DA: 深受主; $V_{Ga} + C$: Ga 空位和取代最近邻原子的 C 的结合体

随着生长工艺的改进, 纯度 GaN 的质量有了很大的提高, 目前高质量的 GaN 的低温荧光光谱中主要为激子峰, 而只出现很弱的黄光峰或根本不出现黄光峰。关于 GaN 中黄光峰的机制模型大体可归结为以下几种 (图 1-4)⁵⁹。(a) 是深施主到浅受主能级的跃迁; (b) 为深施主到价带的跃迁; (c) 为浅施主到深受主能级跃迁; (d) 为导带到深受主能级的跃迁; 模型 (e) 为深施主到深受主能级的跃迁。最

近的一些研究结果支持了模型(e)的观点。但深受主的来源还不清楚,可能来源于 GaN 中无法避免的 C,或者来自 Ga 空位或 N 的反位缺陷。

有一些研究报道了 GaN 光学常数⁶⁰⁻⁶⁴。Ejder⁶¹通过透射和反射谱测定 GaN 的折射率: $n(3.38\text{eV})=2.67$, $n(1.0\text{eV})=2.33$ 。Akasaki 等人⁶²用椭偏谱仪测量了 GaN 外延层的折射率,与前者结果相近。Kosichi 等人⁶³和 Bloom 等人⁶⁴对 GaN 的真空紫外反射进行了研究,得到在该波段的介电常数。

1.3 氮化物的研究历史

自 1872 年首次合成 AlN 粉末以来⁶⁵, III-V 氮化物的制备和研究已经有一百多年的历史。第一次 InN 粉末的合成是在 1910 年采用单质 In 和氮气在阴极放电条件下合成的。而最早的 GaN 粉末材料在 1928 年由 Johnson 等人采用 Ga 金属与 NH_3 的反应完成⁶⁶。但是直到 60 年代人们才开始对氮化物给予更多的关注^{67,68}。用 Jonhson 的方法⁶⁹⁻⁷¹合成氮化物粉末,在 NH_3 气流中加热 GaN 或 AlN 粉末得到氮化物的小晶体,制备出多晶氮化物材料,并对氮化物晶体准体性质进行了早期研究⁷²⁻⁷⁴。Maruska 和 Tietjen⁷⁵于 1969 年第一次成功地制备出 GaN 单晶膜,当时采用的生长方法为氢化物汽相外延(HVPE)法。通过该方法制备出的较好质量的 GaN 为而后氮化物的大量研究奠定了基础⁷⁶⁻⁸⁰。然而,当时的 GaN 材料的载流子浓度一般为 10^{19}cm^{-3} ,本底浓度较高,影响材料的研究的进展,所以,氮化物的研究还是十分缓慢的。

在本世纪的 80 年代和 90 年代,在氮化物的研究取得了几个关键性的突破:

- (1) Nakamura⁸¹提出双流法的金属有机化学汽相沉积(MOCVD)生长工艺,并应用于 GaN 单晶膜的生长,为提高材料的质量提供了技术保障。该工艺的采用主要避免了寄生反应的发生,提高材料的表面光洁度,从而提高了材料的质量。目前世界上大多数研究小组⁸²⁻⁸⁴都采用 MOCVD 制备高质量的氮化物。
- (2) 几乎在采用双流法的同时,人们又采用两步生长法,即先低温生长 AlN 或 GaN 缓冲层和而后生长 GaN 单晶层的方法。这一突破推动了 GaN 材料的突飞猛进的发展。由 Yoshida 于 1983 年提出,后由 Akasaki 和 Nakamura⁵⁶发展了二步生长法,从而在蓝宝石衬底上制备出了高质量的、能满足器

近的一些研究结果支持了模型(e)的观点。但深受主的来源还不清楚,可能来源于 GaN 中无法避免的 C,或者来自 Ga 空位或 N 的反位缺陷。

有一些研究报道了 GaN 光学常数⁶⁰⁻⁶⁴。Ejder⁶¹通过透射和反射谱测定 GaN 的折射率: $n(3.38\text{eV})=2.67$, $n(1.0\text{eV})=2.33$ 。Akasaki 等人⁶²用椭偏谱仪测量了 GaN 外延层的折射率,与前者结果相近。Kosichi 等人⁶³和 Bloom 等人⁶⁴对 GaN 的真空紫外反射进行了研究,得到在该波段的介电常数。

1.3 氮化物的研究历史

自 1872 年首次合成 AlN 粉末以来⁶⁵, III-V 氮化物的制备和研究已经有一百多年的历史。第一次 InN 粉末的合成是在 1910 年采用单质 In 和氮气在阴极放电条件下合成的。而最早的 GaN 粉末材料在 1928 年由 Johnson 等人采用 Ga 金属与 NH_3 的反应完成⁶⁶。但是直到 60 年代人们才开始对氮化物给予更多的关注^{67,68}。用 Jonhson 的方法⁶⁹⁻⁷¹合成氮化物粉末,在 NH_3 气流中加热 GaN 或 AlN 粉末得到氮化物的小晶体,制备出多晶氮化物材料,并对氮化物晶体准体性质进行了早期研究⁷²⁻⁷⁴。Maruska 和 Tietjen⁷⁵于 1969 年第一次成功地制备出 GaN 单晶膜,当时采用的生长方法为氢化物汽相外延(HVPE)法。通过该方法制备出的较好质量的 GaN 为而后氮化物的大量研究奠定了基础⁷⁶⁻⁸⁰。然而,当时的 GaN 材料的载流子浓度一般为 10^{19}cm^{-3} ,本底浓度较高,影响材料的研究的进展,所以,氮化物的研究还是十分缓慢的。

在本世纪的 80 年代和 90 年代,在氮化物的研究取得了几个关键性的突破:

- (1) Nakamura⁸¹提出双流法的金属有机化学汽相沉积(MOCVD)生长工艺,并应用于 GaN 单晶膜的生长,为提高材料的质量提供了技术保障。该工艺的采用主要避免了寄生反应的发生,提高材料的表面光洁度,从而提高了材料的质量。目前世界上大多数研究小组⁸²⁻⁸⁴都采用 MOCVD 制备高质量的氮化物。
- (2) 几乎在采用双流法的同时,人们又采用两步生长法,即先低温生长 AlN 或 GaN 缓冲层和而后生长 GaN 单晶层的方法。这一突破推动了 GaN 材料的突飞猛进的发展。由 Yoshida 于 1983 年提出,后由 Akasaki 和 Nakamura⁵⁶发展了二步生长法,从而在蓝宝石衬底上制备出了高质量的、能满足器

件要求得的氮化物材料。采用 AlN 缓冲层后, 本底载流子浓度下降两个数量级, 电子迁移率上升 10 倍, X 射线的半峰宽减少了 4 倍。采用 GaN 缓冲层, 本底载流子浓度进一步下降至 $3 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$, 电子迁移率提高到 $900 \text{cm}^2/\text{Vs}$, X 射线半峰宽最小达到 1.6arcmin 。

- (3) p 型 GaN 材料的实现。制作高亮度发光二极管和激光二极管, 必须采用 p-n 结载流子注入, 以提高注入效率。但长期以来人们一直得不到 p 型氮化物, 主要原因是电子浓度过高和找不到理想的 p 型掺杂剂。1989 年, Amano 和 Akasaki⁸⁵ 在对掺 Mg GaN 单晶膜进行低能电子束辐照 (LEEBI) 时, 首次获得 p 型 GaN, 其空穴载流子浓度约为 10^{17}cm^{-3} , 电阻率为 $12 \Omega \text{cm}$ 。并由此制备出第一只氮化物 p-n LED⁸⁶。1991 年 Nakamura 用同样的方法获得了载流子浓度、空穴迁移率和电阻率分别为 $3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 、 $10 \text{cm}^2/\text{Vs}$ 和 $2 \Omega \text{cm}$ 的 p 型 GaN。然而, 直到 1992 年以前, 人们还不能弄清 LEEBI 处理得到 p 型 GaN 的机制。1992 年, Nakamura 研究小组⁸⁷ 采用在 N_2 气氛下对掺 Mg GaN 进行退火后得到了 p 型 GaN。跟低能电子束辐照工艺相比, 采用热退火的方法, 具有方便快捷, 且样品的空穴浓度均匀等优点。在此后人们一直采用该方法获得高亮度 LED 和 LD 的高度 p 型化 GaN 层。人们也相继提出了产生 p 型的机制。实验结果表明, 氮化物中受主补偿的机制主要是在生长过程中受主和 H 原子结合形成中性复合物而产生受主的钝化现象, 而激活的过程实际上是被钝化的受主的脱 H 过程。这一机制也被后来的许多实验和理论计算所证实⁸⁸。

- (4) 高质量的 InGaN 外延材料的制备。在以上几个突破的基础上, 人们通过不断改进生长工艺, 并采用 Si、Zn 共掺的 InGaN 有源层⁵⁶, 以增加有效发光中心, 1992 年, Nakamura 在 GaN 单晶膜上生长出高质量且具有很强带边发光峰的 InGaN 合金膜, 制作出双异质结 (DH) 高亮度蓝、绿发光二极管⁸⁹。

- (5) 侧面生长 (LEOG) 法的采用是 GaN 材料发展的又一里程碑^{89,90}。用 MOCVD 生长的 GaN 及其合金材料, 尽管已经制备出高亮度的发光管, 但其位错密度很高, 达 $10^{10} \sim 10^{12} \text{cm}^{-2}$ 。这主要是由氮化物与衬底之间存在巨大的晶格失配和热应力造成的。采用 SiO_2 掩埋和侧面生长技术即侧面

生长技术,同时使 MOCVD 和 HVPE 生长方法得以优势互补,实掩埋区的位错密度下降到几乎为零,在 SiO_2 窗口部分的位错密度也相应下降到 10^6cm^{-2} 。由于该方法的出现,使一直困扰人们的 GaN 材料的高密度位错问题得到了解决。采用该工艺制备出寿命高于 10000 小时的长寿命的激光器。

1. 4 氮化物三元合金的基本性质

合金 InGa_{1-x}N 也存在六方纤锌矿和立方闪锌矿两种结构。目前的研究集中在六方纤锌矿结构 InGa_{1-x}N 合金上。本论文的讨论仅限于六方纤锌矿结构的 InGa_{1-x}N 合金。一般研究者都认为在整个组份范围内,三元合金 AlGa_{1-x}N 和 InGa_{1-x}N 的基本性质大多数基本上满足 Vegard 定理或线性内插关系⁹¹。Nagatomo⁹²等人的实验指出当 InN 的摩尔组份小于 0.42 时,InGa_{1-x}N 合金的晶格常数满足 Vegard 定理,而 InN 的摩尔组份大于 0.42 时 InGa_{1-x}N 的晶格常数与组份的关系偏离线性变化。Matsuoka⁹³通过计算指出 AlN 与 GaN 可以组成组份连续变化的合金。而 InN 与 GaN 之间、InN 与 AlN 之间存在较大的互熔隙。Stringfellow⁹⁴利用改进的价带力(VFF)模型对晶格扭曲进行分析和计算得到:InGa_{1-x}N 发生相分离的最高临界温度(T_c)大约是 1200℃;在通常的生长温度(800℃或更低)下,生长出来的稳定的 InGa_{1-x}N 中 In 的含量不会超过 10%。另外的一些计算给出的临界温度为 2460℃⁹⁵和 1950℃⁹⁶;实验上,分子束外延(MBE)⁹⁷,金属有机物化学气相沉积(MOCVD)⁹⁸,氢化物蒸汽气相外延(HVPE)⁹⁹等不同生长技术生长的 InGa_{1-x}N 中都观察到了明显的相分离(Phase Separation)现象发生。但混溶隙的大小和形状还不明确。

InGa_{1-x}N 合金的电学性质与样品的生长温度密切相关。当生长温度从 500℃增加到 600℃以上时,Nagatomo¹⁰⁰等人用 MOCVD 制备的 InGa_{1-x}N 薄膜电阻率从 $10^{10}\Omega\text{cm}$ 下降至 $10^{-2}\Omega\text{cm}$ 。Yoshimoto¹⁰¹等人研究表明,当 In 的摩尔组份固定为 0.2,生长温度从 500℃增加到 900℃时,MOCVD 制备 InGa_{1-x}N 薄膜电学性质的变化表现为:载流子浓度从 10^{20}cm^{-3} 下降至 10^{18}cm^{-3} ,电子迁移率从 $10\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 以下增加至 $100\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。Yamasaki¹⁰²等人曾研究过 InGa_{1-x}N 的 p 型化,他们对 Mg 掺杂 $\text{In}_{0.09}\text{Ga}_{0.91}\text{N}$ 进行退火,获得了空穴浓度为 $7\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 的 InGa_{1-x}N 合金材料。此外,Abernathy¹⁰³还研究了在 GaAs 生长 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x=0.07-1.0$) 的结构和电学特性。

Osamura¹⁰⁴等人对整个摩尔组份范围内的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 多晶样品(其中 x 为 InN 的摩尔组份)的直接禁带宽度进行了吸收谱的测量,发现其禁带宽度随 InN 的组份 x 的变化略为偏离线性关系:

$$E_g(x) = (1-x)E_g(\text{InN}) + xE_g(\text{GaN}) - bx(1-x)$$

生长技术,同时使 MOCVD 和 HVPE 生长方法得以优势互补,实掩埋区的位错密度下降到几乎为零,在 SiO_2 窗口部分的位错密度也相应下降到 10^6cm^{-2} 。由于该方法的出现,使一直困扰人们的 GaN 材料的高密度位错问题得到了解决。采用该工艺制备出寿命高于 10000 小时的长寿命的激光器。

1. 4 氮化物三元合金的基本性质

合金 InGa_{1-x}N 也存在六方纤锌矿和立方闪锌矿两种结构。目前的研究集中在六方纤锌矿结构 InGa_{1-x}N 合金上。本论文的讨论仅限于六方纤锌矿结构的 InGa_{1-x}N 合金。一般研究者都认为在整个组份范围内,三元合金 AlGa_{1-x}N 和 InGa_{1-x}N 的基本性质大多数基本上满足 Vegard 定理或线性内插关系⁹¹。Nagatomo⁹²等人的实验指出当 InN 的摩尔组份小于 0.42 时,InGa_{1-x}N 合金的晶格常数满足 Vegard 定理,而 InN 的摩尔组份大于 0.42 时 InGa_{1-x}N 的晶格常数与组份的关系偏离线性变化。Matsuoka⁹³通过计算指出 AlN 与 GaN 可以组成组份连续变化的合金。而 InN 与 GaN 之间、InN 与 AlN 之间存在较大的互熔隙。Stringfellow⁹⁴利用改进的价带力(VFF)模型对晶格扭曲进行分析和计算得到:InGa_{1-x}N 发生相分离的最高临界温度(T_c)大约是 1200℃;在通常的生长温度(800℃或更低)下,生长出来的稳定的 InGa_{1-x}N 中 In 的含量不会超过 10%。另外的一些计算给出的临界温度为 2460℃⁹⁵和 1950℃⁹⁶;实验上,分子束外延(MBE)⁹⁷,金属有机物化学气相沉积(MOCVD)⁹⁸,氢化物蒸汽气相外延(HVPE)⁹⁹等不同生长技术生长的 InGa_{1-x}N 中都观察到了明显的相分离(Phase Separation)现象发生。但混溶隙的大小和形状还不明确。

InGa_{1-x}N 合金的电学性质与样品的生长温度密切相关。当生长温度从 500℃增加到 600℃以上时,Nagatomo¹⁰⁰等人用 MOCVD 制备的 InGa_{1-x}N 薄膜电阻率从 $10^{10}\Omega\text{cm}$ 下降至 $10^{-2}\Omega\text{cm}$ 。Yoshimoto¹⁰¹等人研究表明,当 In 的摩尔组份固定为 0.2,生长温度从 500℃增加到 900℃时,MOCVD 制备 InGa_{1-x}N 薄膜电学性质的变化表现为:载流子浓度从 10^{20}cm^{-3} 下降至 10^{18}cm^{-3} ,电子迁移率从 $10\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 以下增加至 $100\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。Yamasaki¹⁰²等人曾研究过 InGa_{1-x}N 的 p 型化,他们对 Mg 掺杂 $\text{In}_{0.09}\text{Ga}_{0.91}\text{N}$ 进行退火,获得了空穴浓度为 $7\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 的 InGa_{1-x}N 合金材料。此外,Abernathy¹⁰³还研究了在 GaAs 生长 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x=0.07-1.0$) 的结构和电学特性。

Osamura¹⁰⁴等人对整个摩尔组份范围内的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 多晶样品(其中 x 为 InN 的摩尔组份)的直接禁带宽度进行了吸收谱的测量,发现其禁带宽度随 InN 的组份 x 的变化略为偏离线性关系:

$$E_g(x) = (1-x)E_g(\text{InN}) + xE_g(\text{GaN}) - bx(1-x)$$

其中 $E_g(\text{GaN}) = 3.40 \text{ eV}$, $E_g(\text{InN}) = 2.07 \text{ eV}$, $b = 1.0 \text{ eV}$ 。其他研究者¹⁰⁵也分析过 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 合金的禁带宽度对 InN 摩尔组份的依赖关系,证实了 InGaN 合金的禁带宽度随 InN 组份的变化基本满足这一规律。但是对于方程中 InN 禁带宽度 $E_g(\text{InN})$ 及 b 的取值有所修正。如, Nakamura¹⁰⁶等人在研究中把 $E_g(\text{InN})$ 取为 1.95 eV , b 的取值为 0.9 。最近的研究发现¹⁰⁷ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 带隙的变化远偏离 (1-2) 关系,如图 1-5 所示。 b 的取值达到 3.8 ,扣除应力影响, $b = 2.6$ 。

和 GaN 、 InN 类似, W. Shan¹⁰⁸等人通过光致发光谱和反射谱测量表明 InGaN 的禁带宽度随温度的变化仍满足 Varshni 经验公式:

$$E_0(T) = E(0) + \frac{\alpha T^2}{(\beta + T)}$$

其中 E_0 为绝对零度时的禁带宽度, β 是与德拜温度相关的特征温度, α 为材料的温度系数 dE_g/dT 。对 $\text{In}_{0.14}\text{Ga}_{0.86}\text{N}$ 样品, 禁带宽度随温度变化满足:

$$E(T) = 3.1438 - \frac{1.0 \times 10^{-3} T^2}{1196 + T} \quad (\text{eV})$$

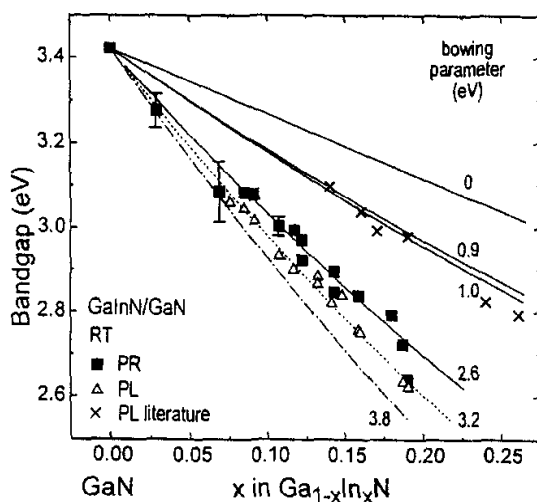


图 1-5 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 合金的带隙随 InN 摩尔组份的变化关系

Osamura¹⁰⁹等人给出的 InGaN 合金温度系数与 InN 摩尔组份 x 的关系为:

$$\frac{dE}{dT(x)} = (0.27 + 0.09x) \text{ meVK}^{-1}$$

对同一波长的光 InGaN 合金的折射率随组份的增加而增加, 随波长的增大而减小, 如图 1-6。InGaN 合金的介电常数和声子模式可能与材料的组份有关^[10]。

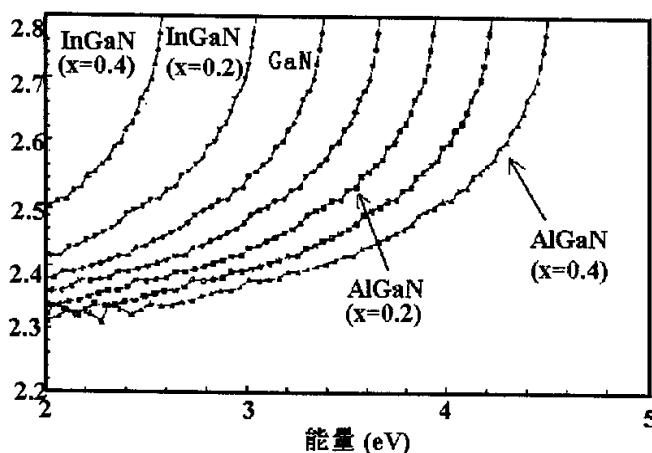


图 1-6 InGaN 合金的折射率随组份变化

InGaN 合金的光致发光谱与晶体质量有关。InGaN 合金薄膜晶体质量较差时其光致发光谱带边峰较弱, 半峰宽较大; 在低能部分出现较宽的由缺陷导致的深能级发光峰。晶体质量较好时其光致发光谱的带边峰强, 峰宽窄, 没有深能级发光峰。相对于 GaN 而言, 适当条件下 In 的掺入有助于晶体质量提高和深能级发光峰的抑制^[11]。1987 年 Jenkins 和 Dow^[12]对于 InGaN 合金的掺杂作了早期的理论研究, 他们认为随着 In 或 Al 的摩尔组份增加 GaN 中的杂质深能级将移进导带或价带, 以至于对某些特定组份的 InGaN 和 InAlN 合金可能同时掺杂成 p 型和 n 型, 但是这一有趣现象至今未被观察到。后来的研究表明, InGaN 合金适当掺 Si 可增强其光致发光带边峰的强度^[13]。Cd^[14]和 Zn^[15]掺杂结合 In 组份的调节可将 InGaN 合金的发光峰移至最适合人们需要的蓝光波长位置

InGaN 合金材料中的斯托克斯移动和 InGaN 异质结或量子阱中的量子限制斯塔克效应^[16]也是目前 InGaN 合金材料光谱分析中研究的重要课题。

对 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x < 0.4$) 样品, 低温下表现为强的 I_2 线发射。Khan 报导了 4.2K 下 I_2 线位置能量与组分具有如下关系:

$$E_{\text{peak-}I_2} = 3.47 + 1.75x + 0.98x^2$$

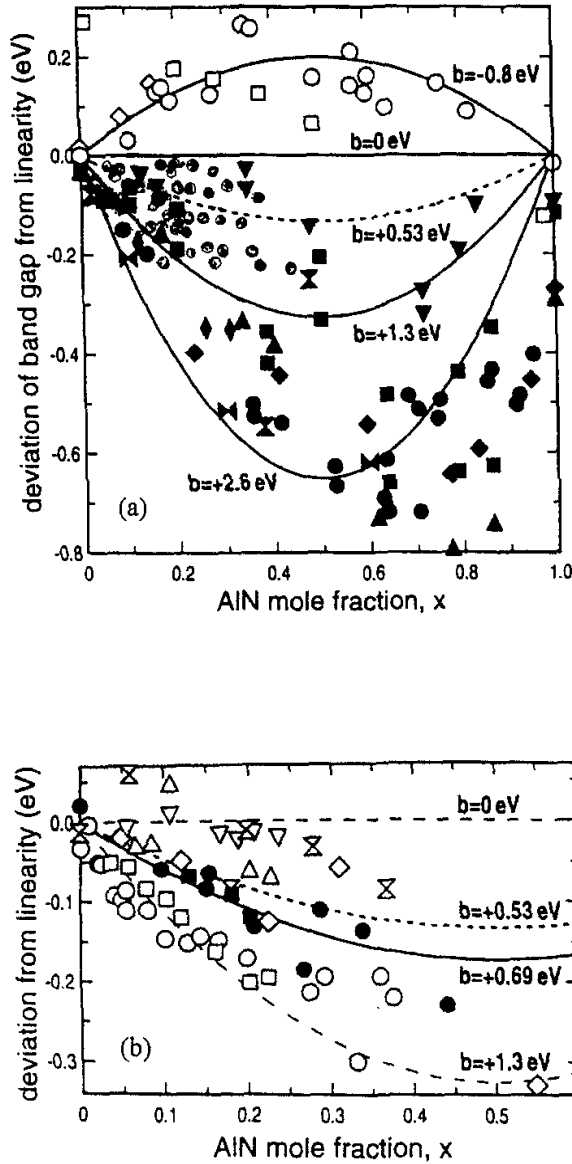


图 1-7 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 带隙随组分的变化关系: (a) $x=0-1.0$, (b) $x<0.4$

弯曲参数为 0.98, 这与室温光吸收测量值吻合较好¹¹⁷。Baranov¹¹⁸给出了 77K 下 I_2 线位置能量与组分关系:

$$E_{\text{peak-}I_2} = 3.465 + 1.069x + 1.667x^2$$

Si 掺杂没有带来 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 新的发光峰, 但加强了近带边发射¹¹⁹, 这一点与 GaN 中的情形相似。 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 带隙随组分的变化关系可表示为:

$$E_g(x) = (1-x)E_g(\text{GaN}) + xE_g(\text{AlN}) - bx(1-x)$$

这里, $E_g(\text{GaN})=3.39 \text{ eV}$, $E_g(\text{AlN})=6.20 \text{ eV}$, $b=1.0 \pm 0.3 \text{ eV}$ 。Lee¹²⁰最近测量和比较了 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 带隙随组分的变化关系, 如图 1-7(a) 和(b) 所示。发现 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 带隙随组分的变化与外延生长的方法有关。

测量的 $\text{In}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 的带隙弯曲可近似表示为¹²¹:

$$E_g(\text{eV})=1.75+2.2x-6.9x^2+9.1x^3。$$

1.5 GaN 中的杂质行为研究

GaN 光电器件的制备要求人们必须对氮化物的光学和电学性质进行控制, 尤其是为了得到 p 型 GaN, 人们研究了 $\text{Zn}^{90,122-124}$ 、 $\text{Mg}^{125-130}$ 、 $\text{Cd}^{131,132}$ 、 Be^{133} 、 Hg^{134} 、 $\text{C}^{135,136}$ 、 Li^{137} 、 $\text{P}^{138,139}$ 、 As^{140} 和 Ca^{141} 等多种杂质在 GaN、InGaN 和 AlGaIn 中的性质。n 型 掺杂主要研究 Si。非有意掺杂杂质在某些 GaN 材料中有相当高的浓度, 如 C、H、O 和 Si 等对 GaN 的性质有重要的影响¹⁴²。人们采用光致发光谱和 Hall 测量等方法对掺杂有关的发光强度、发光波长和机制等方面的光学特性进行了研究。表 1-4 列出 GaN 中部分杂质光致发光峰和能级位置 143-144。

表 1-4 氮化物中杂质荧光位置

杂质	发光峰 (eV)	文献
C	2.15-2.17	145
H	2.43	146
Zn_{Ga}	2.8	147
Zn_{N}	2.5-2.6	145
	2.2	145
	1.8-19	145
Mg	3.2	145
Cd	2.7	145
Be	~2.2	145
Hg	2.9	145
Li	2.23	145
P	2.85-2.88	145

Si 掺杂没有带来 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 新的发光峰, 但加强了近带边发射¹¹⁹, 这一点与 GaN 中的情形相似。 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 带隙随组分的变化关系可表示为:

$$E_g(x) = (1-x)E_g(\text{GaN}) + xE_g(\text{AlN}) - bx(1-x)$$

这里, $E_g(\text{GaN})=3.39 \text{ eV}$, $E_g(\text{AlN})=6.20 \text{ eV}$, $b=1.0 \pm 0.3 \text{ eV}$ 。Lee¹²⁰最近测量和比较了 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 带隙随组分的变化关系, 如图 1-7(a) 和(b) 所示。发现 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 带隙随组分的变化与外延生长的方法有关。

测量的 $\text{In}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 的带隙弯曲可近似表示为¹²¹:

$$E_g(\text{eV})=1.75+2.2x-6.9x^2+9.1x^3。$$

1.5 GaN 中的杂质行为研究

GaN 光电器件的制备要求人们必须对氮化物的光学和电学性质进行控制, 尤其是为了得到 p 型 GaN, 人们研究了 $\text{Zn}^{90,122-124}$ 、 $\text{Mg}^{125-130}$ 、 $\text{Cd}^{131,132}$ 、 Be^{133} 、 Hg^{134} 、 $\text{C}^{135,136}$ 、 Li^{137} 、 $\text{P}^{138,139}$ 、 As^{140} 和 Ca^{141} 等多种杂质在 GaN、InGaN 和 AlGaIn 中的性质。n 型 掺杂主要研究 Si。非有意掺杂杂质在某些 GaN 材料中有相当高的浓度, 如 C、H、O 和 Si 等对 GaN 的性质有重要的影响¹⁴²。人们采用光致发光谱和 Hall 测量等方法对掺杂有关的发光强度、发光波长和机制等方面的光学特性进行了研究。表 1-4 列出 GaN 中部分杂质光致发光峰和能级位置 143-144。

表 1-4 氮化物中杂质荧光位置

杂质	发光峰 (eV)	文献
C	2.15-2.17	145
H	2.43	146
Zn_{Ga}	2.8	147
Zn_{N}	2.5-2.6	145
	2.2	145
	1.8-19	145
Mg	3.2	145
Cd	2.7	145
Be	~2.2	145
Hg	2.9	145
Li	2.23	145
P	2.85-2.88	145

杂质	发光峰 (eV)	文献
As	2.58	¹⁴⁵
Er	1.86, 2.22 2.30, 3.0	¹⁴⁶
Pr	1.90, 1.30, 0.95	¹⁴⁷
Eu	2.28, 2.07, 2.0	¹⁴⁸

Mg 是 GaN 中迄今为止发现的激活能最小（约 160meV）的受主杂质¹⁴⁵。目前 p 型 GaN 的空穴浓度可高达 10^{19}cm^{-3} 以上，但 p 型 GaN 的 Hall 迁移率通常很低，人们报道的较高的迁移率只达到 $20\text{cm}^2/\text{Vs}$ 。掺 Mg GaN 的荧光特性与掺杂剂量密切相关。Amano 等人⁸⁵报道了当 Mg 浓度为 $1.6\times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ 时，低温光致荧光谱中以 3.27eV 峰为主，当其浓度超过 $5\times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ 时，荧光跃迁以 2.7eV 的蓝光峰为主。当 Mg 掺杂浓度超过 $2\times 10^{20}\text{cm}^{-3}$ 时，绿光峰将增强为主要发光峰。除 Mg 外，C、Ca 和 Be 也能在 GaN 中充当 p 型掺杂剂^{142,144,145,150}。但综合研究的结果表明，它们的掺杂效果与 Mg 相比还差得很远。

Zn 杂质具有很高的发光效率，它是 GaN 非本征发光器件中常用的发光中心，也是 GaN 中能级较浅的受主杂质，因此它是该材料中研究较多的杂质之一³。掺 Zn 的 GaN 室温荧光谱中通常出现 2.8eV 的蓝光跃迁，在重掺杂样品中将出现位于 1.8—1.9 和 2.5—2.6eV 的跃迁，很可能是晶格膨胀导致的带隙收缩所致¹⁴⁰。Monemar 等人¹⁴⁰和 Boulou 等人¹⁴¹认为 2.8eV 的光跃迁对应于处于 Ga 位的 Zn 杂质，而其它三个跃迁对应于 N 位的 Zn 的三受主^{3,140}。

GaN 中常见杂质在氮化物中的作用

GaN 体材料和外延材料的特性强烈地受到剩余杂质如 H、C、Si 和 O 以及点缺陷和扩展缺陷如氮空位、镓空位和线位错的强烈影响。对于 GaN 中杂质，特别是对 GaN 材料中最为常见的杂质如 H、C、O 和 Si 等的行为人们已经作了大量报道¹⁴⁹⁻¹⁵⁹。人们用二次离子质谱（SIMS）测量了二元和三元氮化物中的典型剩余杂质（C、H、O 和 Si）的浓度，其结果列于表 1-5¹⁶⁰。

表 1-5 氮化物中的杂质浓度¹⁶⁰

氮化物	生长方法	H	C	O	Si
GaN	MOCVD (Source A)	5X17	1X17	1X18	5X16
		4X18	7X16	2X18	2X17
		4X18	3X17	4X18	2X17
GaN	MOCVD (Source A)	2X19	2X17	5X18	1X16
		7X19	2X19	5X19	...
		1.5X18	8X17	1X18	5X17
		1X18	7X17	1X18	7X17
		2X18	4X18	2.5X19	7X17
GaN	MOCVD (Source B)	3X17	6X15	6X16	1.5X17
		5X17	3X16	2X17	1.5X17
		2X17	3X16	1X17	3X16
		3X18	2.5X17	9X17	5X17
GaN	MOCVD (Source C)	2X18	5X16	2X16	...
		4X18	1.5X18	2X18	8X17
GaN	MOCVD (Source D)	2X19	3X17	5X18	2X17
		1X17	1X15	1X16	5X10 ¹⁵
GaN	MOCVD (Source E)	2X19	3X17	5X16	...
		1X17	3X15	2X16	2X10 ¹⁵
GaN	MOCVD (Source F)	2X17	3 X16	1X17	3X16
		5X17	1X17	1X17	1X17
GaN	MBE	4X19	1.5X18	2X19	3X17
		9X18	1.2X18	2X18	5X17
GaN	LA	1X20	1X21	1X21	1X19
AlN	MOCVD	1-2X18	7X17	2X18	5X17
AlN	CVD	3X18	3X15	5X18	3X16
		4X20	1X18	5X19	1X19
AlN	CVD	1X19	5X18	8X18	...
AlN	CVD	4X18	1.5X18	8X18	8X17
AlGaIn	MOCVD	2X19	2X18	5X18	3X17
AlGaIn	MOCVD	7X18	8X18	2X19	7X17
AlInN	MOMBE	5X18	3X18	2X19	1X20
InN	MOCVD	8X20	7X19	1X21	2X19

1. 氮化物中的 H

在半导体的生长、退火和加工过程中, 氢是所用大量气体和液体中重要组分之一。人们已经对 Si、GaAs、SiC 和其它半导体中氢的掺入进行了大量的研究¹⁶⁰⁻¹⁷⁰。几乎在所有的半导体中 H₂ 分子通常对材料的基本光学电学性质影响不大, 并且一旦形成, 它在半导体中扩散系数相当低。相反, 原子氢(它们或许以 H⁰、H⁺ 活 H⁻ 存在, 并且强烈依赖于费米能级的位置) 即使在较低温度下也能很快扩散, 随之与点或线缺陷有关的悬挂键或缺陷键结合形成复合物, 也能与多种杂质结合形成中性复合物, 例如,



这里 D⁺ 和 A⁻ 分别为电离的浅施主和受主掺杂剂。这些反应以半导体的电阻率上升和载流子迁移率上升等形式表现出来。当材料浸入含有 H 的液体或气体时, 在距材料表面 1 μm 的范围内, 由于 H 的内扩散(in-diffusion) 造成氢的钝化过程。这是氢行为的典型表现。

在 GaN 及相关材料 (AlN, InN, InGaN, InAlN 和 AlGaIn) 中, 人们已证实原生样品中氢以相当高的浓度存在, 特别是在 P 型样品中。同时, 人们也发现在 p 型材料中原子氢可能具有正电荷态(H⁺), 更易于与受主结合成键而不是与施主结合, 且氢的扩散速度很快。研究表明, 材料即使经过高温 N₂ 气氛下退火, 还依然存在数量可观的氢, 可能对晶体管的电流增益漂移和材料的 Hall 测试结果有影响¹⁷¹⁻¹⁷³。

Piner 等人¹⁷⁴ 研究了 MOCVD 生长的 In_xGa_{1-x}N 中氢浓度与生长过程中 H₂ 和 NH₃ 的流量的强烈依赖关系。研究指出, H₂ 和 NH₃ 的流量还对材料的本底 C 和 O 的浓度有强烈影响。H 来自 NH₃、金属有机源和载气 H₂; 高纯 NH₃ 是 O 的来源; 随着 NH₃ 流量的增加 C 浓度随之下降, 可能是 H 的清洗反应作用¹⁷⁵。

为了研究可控条件下 H 在 GaN 中的效应, Johnson 等人¹⁷⁶ 作了利用 MBE 生长工艺在纯 N₂ 和 N₂/H₂ 等离子体条件下的生长实验, 但没发现 H 的引入。这些实验似乎说明只有一些特殊生长条件才有少量的 H 的掺入。Sato¹⁷⁷ 报道了等离子体辅助 MOCVD 以三甲基镓和 N 基团为源生长的 GaN 为高阻, 并归结为高浓度的 C 和 H (10¹⁹-10²⁰cm⁻³) 引起。H 的信号强度与 C 线性相关。这说

明 C 和 H 的复合物的存在。进一步的 900°C 退火表明, 并不影响电阻率。

Lee 和 Yong¹⁷⁸ 用射频磁控溅射法在 H₂/Ar/N₂ 混合气氛下制备了 AlN 薄膜。该研究发现, H 的掺入有利于降低材料中 O 的含量。利用气相色谱测定出 H₂ 从 AlN 中溢出的激活能为 0.5eV/atom。二人在 2074 到 3532cm⁻¹ 区域指认了一系列的 N-H IR 振动模, 并认为它们的存在阻止了 N-O 键的形成。

(a) 掺杂剂的钝化和再激活。

关于 GaN 中 Ca¹⁷⁹、C¹⁸⁰ 和 Cd¹⁸¹ 的钝化已有一些报道, 最近 Pearton 等人¹⁶⁰ 道了原子氢对 Mg 和 Zn 的钝化。为了避开 Mg 在不锈钢的反应室中的记忆效应问题, 目前人们^{145,182} 采用 Ca 注入或 Ca 和 P 同注的方法实现了 GaN 的 P 型掺杂。采用两种注入方法并经过 1100°C 退火后 Ca 的激活效率为 100%, 而 Mg 的激活效率最多达到 50%。前者的激活能 (168eV) 与后者 (190eV) 相近。同时, 人们又研究了 Ca-H 复合物。人们发现注入 Ca 引起的纯轰击效应对材料电导的影响并不太重要而主要起作用的是 Ca 和 H 的化学反应。中性 Ca-H 复合物的形成导致空穴迁移率的提高。Pearton 等人¹⁸³ 确定了 Ga-H 的再激活能约为 2.2eV。对于注入 Ca 的浓度和 Mg 的掺杂浓度 (~10¹⁷cm⁻³) 相似情况下, Ga-H 和 Mg-H 的热稳定性也相似。然而, 对于较厚的重掺杂的样品, 其氢钝化物的热稳定性显然要高得多, 主要是因为掺杂浓度的增加极大地增加了氢在其它受主位再次被俘获的可能性¹⁸³。他们发现必须使用 700°C 60 分钟退火方能保证 Mg 完全脱氢。Zundel 等人¹⁸⁴ 采用了二极管加反偏的办法测定再激活能。实际的再激活能只有在加反偏电压的二极管样品中才能确定, 这样, 强烈的电场将带电荷的氢清除于耗尽区外, 从而使其被重新俘获的几率降为最小。

Pearton 等人将注 C GaN 用回旋共振的 H₂ 等离子体处理, 结果表明, 其空穴浓度下降了 3 倍, 但同时 Hall 迁移率却增加了¹⁸⁰。该氢化材料经~450°C 退火恢复了原有的空穴浓度。他们还发现掺杂剂-H 的稳定性与掺杂水平及外延层的厚度有关。这显然也与氢的再俘获效应有关。

一些报道表明, InN、InGa_{0.5}N、InAlN 和 AlGa_{0.5}N 中氢确实能与带正电荷的施主配对¹⁸⁵⁻¹⁸⁸。人们^{160,189,190} 对在 AlGa_{0.5}N 中的原生施主-H 复合物采用等

时退火的方式进行了研究。发现对于 MBE 和 MOCVD 生长的材料随着 Al 的摩尔比例的增加, 施主-H 复合物的稳定性增加。人们¹⁹¹⁻¹⁹⁷还注意到氢的复合物在含 In 材料氮化物中的热稳定性差。InAlGa_{1-x}N 和 InAlGa_{1-x}N 在氢气的等离子体处理后他们的载流子浓度下降约为一个数量级, 在 400°C 被钝化的施主开始激活, 一直到 500°C 载流子浓度恢复到原有浓度的 78% 左右。施主活性的恢复发生比一般杂质钝化物要宽, 这和激活能的高斯分布的规律一致。他们认为这是因为氮空位近邻的 III 族元素的不同数目造成的。假设激活能是符合依高斯分布, Pearton 等人¹⁶⁰得到的施主再激活的激活能为 1.4eV, 半峰宽为 0.3eV 左右。

一些研究小组¹⁹⁸⁻²⁰³在带边处观察到 AlGa_{1-x}N 的光吸收的强带尾现象, 并研究了氢的等离子体钝化对 AlGa_{1-x}N 和 AlN 基本吸收带边的影响。在钝化前带尾非常显著, 钝化后带尾被氢钝化所压制。带尾的物理机制与由带电荷的缺陷密度波动造成的局域电场的变化有关。氢化处理减少这些缺陷的密度, 同时减少了近带尾的吸收。PL 测试表明由于氢化的结果深能级发射减少和带边发射增强。

为了建立 GaN 中少子注入增强 Mg-H 分解能力的物理模型, pearton 等人¹⁶⁰研究了氢化 GaN p-n 结在正向偏压下的退火效应, 用 C-V 方法测定了 $N_A - N(t)$, 发现 $[N_A - N(t)]^{-1}$ 与退火时间 t 的关系是线性的, (如图 1-8)。该实验表明, 在 GaN 中 Mg-H 再激活符合下面二级动力学方程式,

$$\frac{d[N_A - N(t)]}{dt} = C[N_A - N(t)]^2$$

这里 N_A 是在非氢化样品的均匀受主浓度, $N(t)$ 为 在正偏电压下退火时间为 t 时的氢化样品的受主载流子浓度, C 为二级退火因子, $C=4 \times 10^{-20} \text{cm}^3/\text{s}$ 。这个数值跟在 Si 和 GaAs 中观察到相一致。

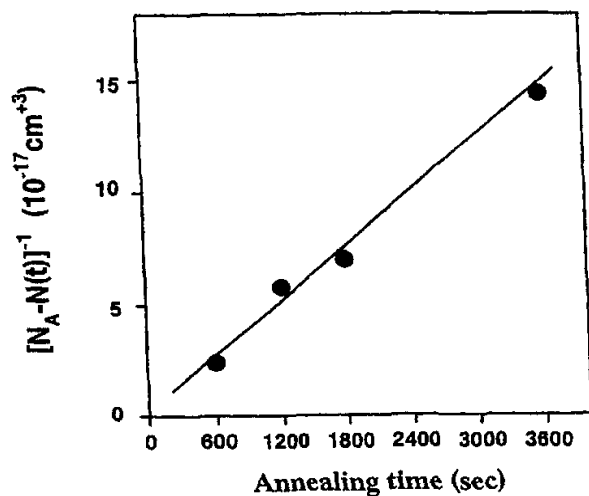


图 1-8 剩余活性 Mg 的浓度的倒数与退火时间的关系(退火温度为 175°C)

(b) 加工处理过程中氢的作用

轻离子注入是 III-V 族化合物工艺中通过引入缺陷和复合物以产生电子或空穴陷阱来实现材料高阻的典型工艺^{204,205}。这些效应的热稳定性在器件制作过程中是非常重要的考虑因素之一。高电阻率材料可以依靠任何离子注入来产生,但需要足够高的退火温度才能恢复到原有电阻率。如果注入离子种类在带隙中有深能级,甚至经过很高的高温退火材料还会保持高阻²⁰⁵。

一些报道已经讨论了用 H、He、N 和 O 注入 GaN 中实现隔离^{206,207}。Binari 等人²⁰⁸发现为了实现 n^+ GaN 的隔离,高剂量的 H 注入是必须的。H 注入材料的高阻 ($10^9 \Omega \text{cm}$) 仅能保持到 250°C 左右,而到 400°C 时所有样品的电阻率仅为 $10^3 \Omega \text{cm}$ 。对 n-GaN 和 GaAs 的氢离子注入的热稳定性的比较说明,氢离子注入隔离 GaAs 热稳定性要比 GaN 高得多,采用 N^+ 、 O^+ 或 F^+ 注入时可以使 GaN 的隔离具有较好稳定性²⁰⁷。用典型的 200kV 的注入机质子注入 GaN 中的最大深度为 $\sim 2 \mu\text{m}$ 。其产生的深能级在小于 200°C 时就可以消除,在高于 800°C 退火的情况下,大部分氢溢出材料^{1209,210}。

1999 年,Pearton 等人¹⁶⁰发现电阻率随温度的变化依赖于注 H GaN 的初始

导电类型。注入 ^2H 的 n-和 p-GaN 的热稳定性表现明显不同。在前者中未发现氮的明显化学反应, n-GaN 的电学特性可用与注入损伤有关的深能级来控制。通过退火, 除附着在注入缺陷上的残留的氮外, 氮能从晶体中溢出。在 p-GaN 中, 氮的扩散开始于较低的温度, 在 500-700°C 的温度范围内可产生控制样品电阻率的 Mg-H 复合物。

人们为了研究氢在 GaN 中的行为, 除在 GaN 中人为注入 H 外, 还研究了非有意的氢掺入对材料的影响。人们发现, 在氮化物的许多加工步骤中, 例如水煮、干法刻蚀、介质的化学汽相沉积及 H_2 和 NH_3 中的退火过程, 都不可避免地引入氢^{211, 212}。目前, 还不清楚 GaN 生长的柱状结构特性对氢的引入怎样影响, 但同体单晶或同质外延层相比较显然能得到一些启示。以前曾有报道 Si^{212} 在水中蒸煮是 Si 中引入氢的一个有效方法。

KOH 基溶液易于腐蚀 AlN 而有选择腐蚀 GaN, 腐蚀速率受到温度及材料质量的影响^{213, 214}。将非掺 GaN 置于 KOH/ D_2O 溶液中 20 分钟, 在样品~0.5 μm 深处²¹¹, ^2H 的浓度可达到 $\sim 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 。这表明即使非常低的温度 (25°C), 原子氢也非常易于扩散入 GaN 中。

另一氢的掺入源是在介质 SiN_x 和 SiO_2 掩膜或表面钝化制备的 PECVD 过程中势必引入氢^{215, 216}。有人报道当采用 ECR—CVD 在 SiD_4/N_2 气氛 (250°C) 下以 250Å/min 的速率在 GaN 上淀积 SiN_x 时, ^2H 掺入的深度为~0.7 μm ²¹¹。对 SiN_x/GaN 结构在 500°C 20 分钟镀后热处理并不能造成来自 SiN_x 的 ^2H 的内扩散, 说明 H 的初始掺入是来自于暴露于 GaN 表面的硅烷等离子体。

在氮化物的加工工艺中, 需要用到许多干法刻蚀的化学试剂, 例如, Cl_2 、 BCl_3 、 SiH_4 、 CCl_2F_2 、 CH_4/H_2 、 HBr 、 HI 、 ICl 和 IBr 等等²¹⁷⁻²²²。在这些过程中, H 也会引入氮化物。Eddy 和 Molnar²²¹ 发现 ECR $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{Ar}$ 的辉光能使 n-GaN 变成绝缘体, 而使绝缘的 GaN 变成导体。人们对 GaN 异质外延材料中扩展缺陷所起作用还不清楚, 但认为它很可能明显地增强 H 的扩散。干法刻蚀中的 H 有双重作用。首先, 它可能扩散进体 GaN, 钝化掺杂剂或缺陷, 导致材料的电阻率上升。其次, 它可能引起氮化物表面的 N 易于失去, 造成材料表面的厚约 100Å 的 n^+ 层。在一些情况下, 如果 N 的损失不严重, 400-800°C 的退火能够恢复表面的理想配比。但对于含 In 的氮化物, 由于 N 和 In 的挥发性存在巨大差异, 若不

首先用 HCl 清洗材料表面势必在材料表面形成 In 滴。室温下的刻蚀能减少来自等离子体的氢内扩散。

(c) 氮化物中氢的理论研究

1994 年, Brandt 等人²²³对 p 型和非有意掺杂的 GaN 进行氢化后, 发现在 3.35eV 处出现一个新的 PL 谱, 这说明产生了一个与氢有关的施主能级的。然而由于他们报道了在 2200cm^{-1} 处的 Mg-H 局域振动模而引发了一些混乱²²⁴。这也使不正确的实验结果引导出一系列矛盾的理论工作。

1996 年, Okamoto 等人²²⁵利用密度函数理论的局域密度近似法, 计算出了在 GaN 中 Mg 和 Mg-H 的稳定位置。Mg 应该占 Ga 的替代位, 产生一个浅受主能级。他们发现在 Mg-N 间的键心 (BC) 对于氢是非常稳定的位置, 它的能量比靠近 Mg 的反键位高 0.1eV。N 和中间的 H 形成强健, 计算的键长为 $1.02\text{\AA}$, 接近于 NH_3 分子的键长 ($1.01\text{\AA}$), 并且在 Mg 和 H 之间无化学键, 它们之间的距离为 $1.96\text{\AA}$ 。他们的计算指出 H 极易形成 Mg-H 复合物, 而不占据替代位。同时得到的振动频率为 $\sim 3490\text{cm}^{-1}$, 接近 NH_3 分子的振动频率 (3444cm^{-1})。

Bosin 等人²²⁶利用局域密度理论使用从头计算法 (ab initio calculation) 推定了 GaN 中 H 及其复合物的能量及几何配置。他们发现 H 表现为 negative-U 行为, 对 H_{M}^- 和 H_{V}^+ 热离化能分别为 $E^{0/-}=0.8\text{eV}$ 和 $E^{+/0}=2.0\text{eV}$ 。他们还计算 Be_{Ga} 产生一个相对浅的杂质能级, 而 C_{N} 则具有一个深能级 ($E_{\text{V}}+0.40\text{eV}$), 同时得到了 Mg-H 复合物对于反键 (AB_{V}) 位的 H 的局域振动在 $\sim 3000\text{cm}^{-1}$, 键心 (BC) 位的氢的振动 $3600\text{--}3900\text{cm}^{-1}$ 。他们发现 Be_{Ga} 、 C_{N} 、 Ca_{Ga} 和 Zn_{Ga} 受主极易被氢钝化。

Neugebauer 和 Van de Walle²²⁷采用密度函数计算发现了以下规律(图 1-9):

a) 孤立的间隙 H 具有很大的 negative-U 能 (2.5eV), 这说明 H^0 是不稳定的。

b) 氢的施主能级在导带附近 ($\sim E_{\text{C}}-0.1\text{eV}$) 而其受主能级在 $E_{\text{V}}+0.9\text{eV}$ 处。当费米能级小于 2eV , H^+ 是稳定的; 高于 2eV 时, H^- 是稳定的; 等于 2eV 时, H_2 可能来源于 H^+ 和 H^- 的结合。

c) H^+ 在 AB_{N} 时, N-H 键长为 $\sim 1\text{\AA}$, 它的能量比 BC 位低 0.1eV。 H^+ 的扩散

激活能为 0.7eV。

d) H 在 AB_{Ga} 位时, 其扩散激活能 3.4eV。

e) 存在于 Mg-H 复合物中的 H 在 AB_N 位 ($Mg...N-H$), N-H 伸缩频率为 $3360cm^{-1}$, 其 N-H 对的分解能为 1.5eV²²⁸。

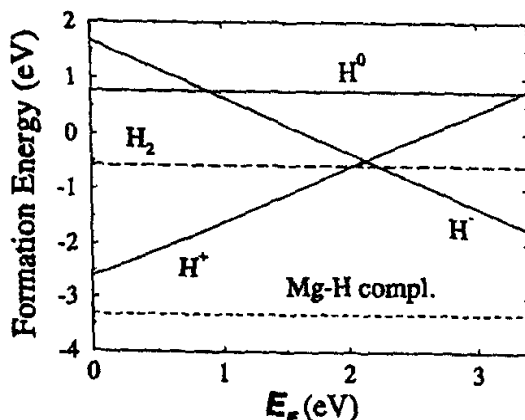


图 1-9 H^+ 、 H^- 和 H^0 的形成能与费米能级的关系

关于 H 在 GaN 中的行为及在晶格中的位置还存在以下争议:

- H^0 在 AB_{Ga} ^{228,229} 还是 BC 位²⁰⁸。
- H^+ 在 AB_N ^{195,196} 还是在 BC 位²²⁹。
- Mg-H 复合物中的 H 是具有高伸缩频率的靠近 N 边的 AB_N ²⁰⁴ 位还是具有低伸缩频率的 BC 位。

Van Vechten 等人²³⁰ 提出氢能压制 p 型掺杂的本体缺陷并能通过其掺入及随后的退火提高宽带半导体的 p 型掺杂能力。这一理论被 Van de Walle²³¹ 进一步发展, 并提出了自己的看法和猜测: 氢在 GaN 可以作为主要的补偿中心, 分解的氢具有很高的扩散系数, 另外, 分解 H-杂质复合物和去除 H 所需能量比本位缺陷的形成能要低。

Gotz 等人²³² 修正了他们早期的工作, 报道了在 Mg-H 复合物中的 $3125cm^{-1}$ Mg-H 和 $2321cm^{-1}$ $Mg-2H$ 局域伸缩振动模。他们早期的工作曾报道 $\sim 2200cm^{-1}$ 的局域振动来自其它缺陷。对于原生掺 Mg 材料为高阻 (400K 时, $10^{10}\Omega cm$), $800^\circ C$ 退火后其电阻率降为 $2\Omega cm$ 。在 $600^\circ C$ 时的氢化使材料电阻率升高至 $10^5\Omega cm$ (400K)¹⁹³。另外, 他们发现红外 (IR) 信号的强度与活性

Mg 的浓度依赖关系相对较差, 但其红外振动频率接近 NH_3 分子的振动频率 (3444cm^{-1}), 同时跟 ZnSe 中 N-H 复合物的振动频率值也相近^{233,234}。

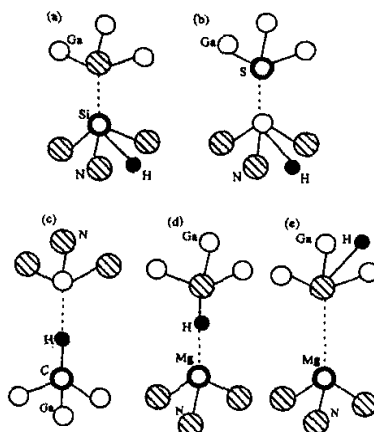


图 1-10 GaN 中 H-掺杂剂复合物的空间结构图¹⁶⁰。

H 位于反键 (AB) 和键心 (BC) 位

(d) H 复合物的结构模式图

人们¹⁶⁰已经给出在 GaN 中 H-掺杂剂复合物的可能结构图 (如图 1-10)。对于在 Ga 位 (例如 Si) 或在 N 位 (例如 S) 的施主, H 在反键位置。一般地说, 对于 IV 族施主元素代镓位, 对于 VI 族施主元素代氮位, H 在反键位置。目前为止, 未见到明确的施主掺杂剂钝化的报道。对于受主掺杂剂的情况, H 在键心位置或者跟受主或者跟 N 成键, 主要决定于受主来源于周期表中的 IV 和 II 族, 或者是否在反键位形成 N-H 对。在这方面还有许多工作要做。

2. 氮化物中的氧

实验表明在生长过程中掺入的一定数量的氧对 GaN 的 n 型电导有强烈的影响^{235,236}, 它在 GaN 中表现为浅施主。非有意掺杂 GaN 中, 氧的来源经常来源于 MOCVD 生长过程中使用的 NH_3 、石英反应器、生长反应室中残留的水分等。

在最佳的条件下, O 的浓度一般在 SIMS 的探测极限之内, 浓度一般在

$\sim 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 。在通常情况下,它与 Si 同时存在,因此很难将高本底载流子浓度单归为一种杂质。对于大多 GaN 外延材料,氮空位、剩余的 O 和 Si 很可能都对 n 型电导起重要作用。

Chung 和 Gershenzon²³⁵发现氧在 GaN 中的施主态能级在 $E_c-0.078\text{eV}$ 。Zolper 等人²³⁷在绝缘的 GaN 中直接注入 O^+ 而后在 1100°C 退火激活。其激活效率非常低,只有 4%,但他们制备出 n 型材料并测得激活能 $\sim 29\text{meV}$ 。获得在 1125°C 时氧的扩散系数 $\leq 2.7 \times 10^{-13} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ 。氧注入初始 n 型 GaN 造成与损伤有关的补偿,这种补偿的稳定性一般小于 750°C ,表明氧在 GaN 不会有高浓度的深受主或深施主态。用 O 和 N 离子注入的 InAlN 能够产生强烈的补偿效应,经过 $600-700^\circ\text{C}$ 退火面电阻上升近 3 个数量级,但 F 离子注入只产生 1 个数量级的上升。在高剂量 N 注入的 InAlN 中,补偿能级是最深的,估计在导带下 580meV 。这已经足够产生高补偿材料。N 注入引起的 N 空位减少和 O 注入产生 O-Al 复合物的形成导致材料的补偿度的增加。O-Al 复合物曾被认为是在 O 注入隔离的 AlGaIn 材料中对热稳定性起作用的因素之一²³⁸。

Mattila 和 Nieminen²³⁹用从头计算法研究了 GaN 和 AlN 中 O 点缺陷。对于费米能级在任何位置, O_N 造就一个施主能级;在富 Ga 条件下, O_N^+ 和 O_I 的形成能要比 V_N^+ 的形成能要低得多。这一结果同其它的计算结果及表 1-5 中的测试数据相一致: GaN 含有很高浓度的氧。人们提出的 O 同 N 是等电子杂质的理由支持 O 极易掺入 GaN 材料中的实验事实²⁴⁰。另一方面, O_{Ga} 的形成能比 O_N 要大得多,这种缺陷不应该起主要作用。

3. 氮化物中的 C

由表 1-5 可以看到,由于采用 MOCVD 生长时要使用有机镓源, C 也是氮化物中主要剩余杂质之一^{241,242}。人们曾推测 C_N 是氮化物中的主要类型而起受主作用,但有些计算表明 C 在 GaN 和 AlN 中是两性杂质,激活能分别为 0.2 和 0.4eV ²⁴³。Boguslawski 等人预计 $\text{C}_\text{N}-\text{C}_{\text{Ga}}$ 在氮化物中易形成,导致自补偿。有人也预计 C 可能同比如 Ga 空位等缺陷形成复合物^{244,245}。Pankove 和 Hutchby¹³³报道了在注 C GaN 中出现强烈的 2.17eV 的黄光峰,随后有人也将 GaN 中经常出现的黄光峰与 C 杂质联系在一起。利用无 C 反应物 (Ga、 NH_3 和 HCl) 的氢化物汽相外延

制备出的 GaN 有很弱的黄光峰,也证实了以上的结论^{246,247}。有意掺杂的 C 有时居然能制备出 n 型 GaN ($\sim 4 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$)²⁴⁸。

采用 MOMBE²⁴⁹ 生长法掺 C 得到了 P 型 GaN, 其空穴载流子浓度为 $\sim 3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$, 迁移率 $\sim 100 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 。生长后的退火对两个电学参数影响很小,说明很少的 H 掺入了 GaN 样品中。但由于采用 CCl_4 作掺杂源,生长过程中寄生腐蚀难以避免。

Pearlton 等人¹⁶⁰的研究表明, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 和 $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ 当 x 分别大于 0.15 和 0.30 时,它们表现为强烈的 n 型电导,并且随着 In 组分的减小其电导稳定地下降。人们有的认为 InN 的高电子载流子浓度归于氮空位的存在,但根据 III/V 比的变化趋势,以上的解释成立的可能性不大²⁵⁰。同时,离子沟道谱和 ASE 结果表明,在这些氮化物材料中 N 并不缺乏。对以上的电学行为的另一解释是氮化物中非有意掺杂的 C 引起的。虽然已报道 C 具有 p 型掺杂能力,但在 C 浓度达到 10^{20}cm^{-3} 甚至更高时,其空穴载流子浓度也只有 10^{17}cm^{-3} 。在其它 III—V 材料中用 C 掺杂最大的空穴浓度跟 III 族位的键长的不同有关。基于这种模型,人们预计 C 在 InN 和高 In 含量的合金中还可起到施主作用,因此,至少在三元氮化物一些电学机制来源于 C,并且随着 In 组分的下降, C 成为受主比成为施主的趋势增强。这可以用来解释随着 Ga 或 Al 的浓度的增加材料的电子载流子浓度下降。

人们还发现,在 GaN 中直接注入 C 并随后退火,并不能得到 GaN 的 p 型的电导。根据 C 的这一行为结果, C 在 GaN 中可能表现为两性行为,在某些情况下,比如在 MOMBE 生长的 GaN 中,成为受主,在其它一些情况下,在注入的 GaN 或含 In 的氮化物合金中,可能成为施主。

1.6 本论文的主要内容

本论文首先在第二章报道了利用常规退火、快速退火、离子注入、自由电子激光照射等方法对 MOCVD 生长的 Mg 掺杂 GaN 材料进行处理,以获得高质量的 P 型 GaN 材料。第三章报道高亮度 InGaN/GaN 多量子阱蓝绿光发光二极管的研制及结果。在第四章研究了 InGaN/GaN 多量子阱中,阱宽、垒宽、压电场及相分离对发光的影响。在第五章制备出白光发光二极管并研究了它们的特性。

制备出的 GaN 有很弱的黄光峰,也证实了以上的结论^{246,247}。有意掺杂的 C 有时居然能制备出 n 型 GaN ($\sim 4 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$)²⁴⁸。

采用 MOMBE²⁴⁹ 生长法掺 C 得到了 P 型 GaN, 其空穴载流子浓度为 $\sim 3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$, 迁移率 $\sim 100 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 。生长后的退火对两个电学参数影响很小,说明很少的 H 掺入了 GaN 样品中。但由于采用 CCl_4 作掺杂源,生长过程中寄生腐蚀难以避免。

Pearlton 等人¹⁶⁰的研究表明, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 和 $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ 当 x 分别大于 0.15 和 0.30 时,它们表现为强烈的 n 型电导,并且随着 In 组分的减小其电导稳定地下降。人们有的认为 InN 的高电子载流子浓度归于氮空位的存在,但根据 III/V 比的变化趋势,以上的解释成立的可能性不大²⁵⁰。同时,离子沟道谱和 ASE 结果表明,在这些氮化物材料中 N 并不缺乏。对以上的电学行为的另一解释是氮化物中非有意掺杂的 C 引起的。虽然已报道 C 具有 p 型掺杂能力,但在 C 浓度达到 10^{20}cm^{-3} 甚至更高时,其空穴载流子浓度也只有 10^{17}cm^{-3} 。在其它 III—V 材料中用 C 掺杂最大的空穴浓度跟 III 族位的键长的不同有关。基于这种模型,人们预计 C 在 InN 和高 In 含量的合金中还可起到施主作用,因此,至少在三元氮化物一些电学机制来源于 C,并且随着 In 组分的下降, C 成为受主比成为施主的趋势增强。这可以用来解释随着 Ga 或 Al 的浓度的增加材料的电子载流子浓度下降。

人们还发现,在 GaN 中直接注入 C 并随后退火,并不能得到 GaN 的 p 型的电导。根据 C 的这一行为结果, C 在 GaN 中可能表现为两性行为,在某些情况下,比如在 MOMBE 生长的 GaN 中,成为受主,在其它一些情况下,在注入的 GaN 或含 In 的氮化物合金中,可能成为施主。

1.6 本论文的主要内容

本论文首先在第二章报道了利用常规退火、快速退火、离子注入、自由电子激光照射等方法对 MOCVD 生长的 Mg 掺杂 GaN 材料进行处理,以获得高质量的 P 型 GaN 材料。第三章报道高亮度 InGaN/GaN 多量子阱蓝绿光发光二极管的研制及结果。在第四章研究了 InGaN/GaN 多量子阱中,阱宽、垒宽、压电场及相分离对发光的影响。在第五章制备出白光发光二极管并研究了它们的特性。

参考文献

- 1.H. Morkoc, S. Strite, G. B. Guo, M. E. Lin, and M. Burns, *J. Appl. Phys.* 76,1363(1994)
2. S. Nakamura, and G. Fasol, *The blue Laser Diode* (SpringerVerlag, Heidelberg,ed.1,1997)
3. S. Strite, and H. Morkoc, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 1237(1992)
4. data from "Business Communication Company",USA
5. Mukai T, Yamada M and Nakamura S 1999 ,*Jpn. J. Appl. Phys.* 38 3976
6. O' Donnell K P, Martin R W, Pereira S, Bangura A,White M E, Van der Stricht W and Jacobs K 1999, *Phys. Stat.Sol. b* 216 441
- 7.C. T. Whipple, *Photonics Spectra*, May 116-126(1998)
8. S. Nakamura, *Science* 281,956(1998)
- 9.A. Munoz, K. Kunc, *Phys. Rev. B* 44,10372(1991)
- 10.C. Y. Yeh, Z. W.Lu, S. Froyen, and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 46,10086(1992)
11. Shannon R. D. and Prewit C. T. *Acta cryst. B*,25 925(1969)
- 12.F. Bernardini, V. Fiorentini, and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 56,R10024(1997)
- 13.J. H. Edgar, *Group III Nitrides* (London : INSPEC, 1994)
14. H. Xia, Q. Xia, and A. L. Ruoff, *Phys. Rev. B* 48,50(1994)
15. P.Perlin, I. Gorczyca, S.Porowski, T. Suski, N. E. Christensen, A. Polian, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32,334(1993)
- 16.M. Ueno, A. Onodera, O. Shimomura, K. Takemura, *Phys. Rev. B* 45,10123(1992)
17. I. Gorczyca, N. E. Christensen, P.Perlin, I. Grzegory, J. Jun, M. Bockowski, *Solid Stae Commun.* 79,1033(1991)
18. I. Gorczyca, N. E. Christensen, *Physca B* 185,410(1993)
19. M. Ueno, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32, 42, (1993)
- 20 C. J. Sun, P. A. Saxler ,and D. K. Gaskill, *J. Appl. Phys.* 76,236(1994)
- 21 T. SasaKi and S. Zembutzu, *J. Appl. Phys.* 61, 2533(1987)
- 22 F.A.Ponce and D. P. Bour, *Appl. Phys.Lett.* 69,337(1996)
- 23 A.Kazimirov and O. Ambacher, *Appl. Phys.Lett.* 84,1703(1998)
- 24.R. E. Ewing and P. E. Greene. *J. Electrochem. Soc.* 111,917(1964)
- 25.J. F. Nye, *Physical Properties of Crystals*(Oxford University Press,1985)
- 26.M. Posternak, A. Catellani, and R. Resta, *Phys. Rev. Lett.* 64,1777(1990)
27. O.Ambacher, *Phys. D: Appl. Phys.* 32,2653(1998)
- 28 T.Matsumoto and M. Aoki, *Jpn. J. Appl. Phys.* 13,1804(1974); J. I. Pankov, J. E. Berkeyheiser, H. P. Maruska and J. Wittke, *Solid Stae Commun.* 8,1051(1970);
- 29 A.S Zubrilov, *Appl. Phys. Lett.* 67,533(1995)
- 30 J. I. Pankove, J. E. Berkeyheiser, H. P. Maruska and J. Wittke, *Solid Stae Commun.* 8,1051(1970)
- 31 <<Thermochemical properties of inorganic substrates>>,Springer,1997
- 32 H. P. Muruskia J. J.Tietjen, *Appl. Phys. Lett.* 15,327(1969)
- 33 E. K. Sichel, J. I. Pankove, *J. Phys. Chem. Solid.* 38,330(1977)
- 34 V. A. Savastenko, A.U.Sheleg, *Phys. Status Solid A* 48,K135(1978)
- 35 T. Detchprohm, K. Hiramatsu, K. Itoh and I Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* 31, L1454(1992)
36. *Phys. Rev. B* 58,15973(1998)
- 37 P. Hacke, T. Detchprohm, K. Hiramatsu, and N. Sawaki, *Appl. Phys. Lett.* 63,2676(1993)
- 38 L. Wang and M. I. Nathon, *Appl. Phys. Lett.* 68,1267(1996)
- 39.A.Tabata, R. Enderlein, J.R.leite, A. W. Da Silva, *J. Appl. Phys.* 79,4137(1996)
- 40 X. L. Sun, Hui Yang, D. P. Xu, J. B. Li, Y. T. Wang, G. H. Li, and Z. G. Wang, *Appl. Phys. Lett.* 74,2827(1999)
- 41..W. Huang et al. *J.Appl.*, Vol. 87, No. 10, 2000
- 42 X. L. Sun, Hui Yang, L.X. Zheng, D. P. Xu, J. B. Li, Y. T. Wang, G. H. Li, and Z. G. Wang, *Proceeding of the International Topic Meeting on III-V Nitride Materials and Devices*, Aug.17-22, 1998, Beijing, P. R. China, P90
- 43 P. Boguslawski, E. L. Briggs and J. Bernholc,, *Phys.Rev. B* 51,17255(1995)
- 44 P. Perlin, *Phys. Rev. Lett.* 75,296(1995); T. L. Transey and R. J. Egan, *Phys. Rev. B* 45,10942(1992)
- 45 S. Nakamura,,T. Makui, M. Senoh, *J. Appl. Phys.* 71,5543(1992)
- 46 G. Y. Zhang, Y. Z.Tong, Z. J. Yang, J. Li, and Z. Z. Gan, *Appl. Phys. Lett.* 71,3376(1997)
- 47 M. A. Littlejohn, J. R. Hauser, and T.H. Glisson, *Appl. Phys. Lett.* 26, 625(1975)
- 48 B. Gelmont , K. Kim and M. Shur, *J. Appl. Phys.* 74, 1818(1973); M. S. Shur, *Proc. 5th Conf. SiC and related Materials* (Bristol and philadelphia) *Conf. Sev.*137,155(1994)
- 49 S. Nakamura, T. Mukui, M. Senoh, *J. Appl. Phys.* 71,5543(1992)

- 50 A. Asif. Khan, Q. Chen, C. J. Sun, M. Shur, B. Gelmont, Appl. Phys. Lett. 67,1429(1995)
- 51 C. R. Abernathy, J. D.Mackenzie, S. R. Bharatan, K. S. Jones, S. J. Pearton, Appl Phys.Lett.66,1632(1995)
- 52 K. Osamura, S. Naka, and Y. Murakami,, J. Appl. Phys. 46,3432,(1975); B. Monemar, Phys. Rev. B 10,676(1974)
- 53 R. C. Powell, G. A. Tomasch, Y.-W. Kim and J. E. Greene, Mater. Res. Soc. Symp. Pro.(USA),162, 525(1990)
- 54 M. Palummo, I. Reining, E.W. Godby, and C. M. Bertoni, 21th Conf. On the Physics of Semiconducors, Beijing, Aug.1992
- 55 H. Teisseyre, P. Perlin, and T. D. Moustakas, J. Appl. Phys.76,2429(1994)
- 56 S. Nakamura, and G. Fasol, The blue Laser Diode (Springer_Verlag, Heidelberg,ed.1,1997),
- 57 R. Dingle, D. D. Sell, S. E. Stokowski, and Iiegems, Phys. Rev B 4,1211(1971); G. D. Chen and M. smith, Appl. Phys. Lett. 68,2784(1996)
- 58 R. Dingle, D. D. Sell, S. E. Stokowski, and Iiegems, Phys. Rev B 4,1211(1971); O. Lagerstedt, and B. , J. Appl. Phys. 45,2266(1974); T. Detchprohm, H. Amano, K. Hiramatsu, and I Akasaki, J. Cryst. Growth 128,384(1193)
- 59 D. G. Chtchokine, L. P. Fu, and K.K. Bajaj, J. Appl. Phys. 81,2197(1996)
- 60 H. Hovel and J.J. Cuomo, Appl. Phys. Lett. 20,71(1972); D. D.Manshon, Jr.,A.S. Vaker, P. J. Dean and R. B. Zetterstrom, Solid State Commun. 8,1227(1970); C.A. Arguello and R.C. Lsite, Solid State Commun.11,135(1972)
- 61 E. Ejder, Physics Status Solidi A 6,445(1971)
- 62 H. Amano, N. Watatanabe, N. Koide, I. Akasaki, Jan. J. Appl. Phys. 32,1000(1993)
- 63 B. B. Kosichi,R. J. Powell and J. C. Buegiel, Phys. Rev. Lett. 24,142(1970)
- 63 S.Bloom, G. Harbeke, E.Meier, I.B. Ortenberger, Physics Status Solidi B 66,161(1974)
- 65 F. Briegleb and A. Geuther, ann. Chem.123,228(1962)
- 66 W.C. Johnson, J. B. Parsons, and M. C. Crew, j. Phys. Chem. 36,2561(1932)
- 67 T. Tiede, M. Thimann, and K. Sensse, Chem. Berichte 61,1568(1933)
- 68 R. Juza ,H. Hahn, Zeitschr. Anorgan Allgem. Chem. 239, 282(1938)
- 69 H. J. Hovel and J.J. Cuomo, appl. Phys. Lett.20, 71(1972)
- 70 K. Kubota, Y. Kobayashi, and K. Fujinoto, J. Appl. Phys.66,2984(1989)
- 71 N. Puyshévrier and M. Menoret, Thin Solid Films 36,141(1976)
- 72 R. B. Zetterstrom, J. Mater. Sci. 5,1102(1970)
- 73 R. Dingle, K. L.Shakee, T. F.Lehen,yand R. B. Zetterstrom, Apply. Phys. Lett. 19,5(1971)
- 74 S. Horiuchi, T. Ishii, and K. Asakura, J. Cryst. Growth 21,17(1974)
- 75 H.P.Maruska and J. J. Tietjen, Apply. Phys. Lett.15,327(1969)
- 76 J. I. Pankove, J. E. Berkeyheiser. H.P.Maruska,, and J. Wittke, Silid State Commun. 8, 1051(1970)
- 77 M. Ilegems, j. Cryst. Growth. 13/14,360(1972)
- 78 T. Matsumoto,m. Sano, and M. Aoki, Jpn. J. Appl. Phys. 13,373(1974)
- 79 W. Seifert, G. Fitzl, and E. Butter, J. Cryst. Growth,52,257(1981)
- 80 K. Naniwae, S. Itoh, H. Amano, N. Sawaki, K. Hiramatsu, and I. Akasaki, J. Cryst. Growth 99,381(1990)
- 81 S. Nakamura, Y. Harada, and M. Senoh, Apply. Phys. Lett.58,2021(1991)
- 82 M. Hashimoto, H. Amano, N. Sawaki, and I. Akasaki, J. Cryst. Growth 68,162(1984)
- 83 T. Sasaki and T. Matsuoka, J. Appl. Phys. 64, 4531(1988)
- 84 M. A. Khan,J. N. Kuznia, J. M. Van Hove, D. T. Olsen, S. Krishnankutty, and R. M. Kolbas, Appl. Phys. Lett. 58,526(1991)
- 85 H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, I. Akasaki, Jpn. J. Appl. 28, L2112(1989)
- 86 I. Akasaki, H. Amano, M. Senoh, and K. Hiramatsu, J. Lumin. 48/49,666(1991)
- 87 S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, and N. Iwasa, Jpn. J Appl. Phys. 31, L139(1992)
- 88 C. Wang and R. F. Davis, Appl. Phys. Lett. 63,990(1993); M.Rubin, N. Newman, J. S.Chan, T. C. Fu, and J. T. Ross, Jpn. J. Appl. Phys. 64,64(1994); J. Neugebauer and C. Van De Walle, Phys. Rev. B 50,8067(1994)
- 89 S. Nakamura and T. T. Mukai, Jpn. J. Appl. Phys. 31, L2457(1992)
- 90 B. Monemar, O. Lagerstedt,and H.P.Gislason, J. Appl. Phys. 51,625(1980)
- 91 S. Yoshida, S.Misawa, and S.Gonda, J. Appl. Phys. 53, 6844(1982); M.R.H.Khan, Y.Koide, H.Itoh, N.Sawaki, and I.Akasaki, Solid State Commun. 60, 509(1986)
- 92 T. Nagamoto, T. Kuboyama, H. Minamino, and Omoto, Jpn. J. Appl. Phys. 28, L.1334-L.1336 (1989)
- 93 T.Matsuoka, 57th Autumn Meeting of The Japan Society of Applied Physics, Sept. , Fukuoka, Japan, 256(1996)
- 94 I.-hsiu Ho and G.B.Stringfellow, Appl. Phys. Lett. 69 ,2701-2703(1996)
- 95 V.A. Elyukhin, S.A. Nikishin, Semicond. Sci. Technol. 11,917-920(1996)
- 96 M. Van Schilfgaarde, A.Sher, A.-B. Chen, J. Cryst. Growth 178, 8-31(1997)
- 97 R.Singh, D.Doppalapudi, TD Moustakas, LT Romano, Appl. Phys. Lett. 70,1089-1091 (1997)
- 98 N.A. El-Masry, E. L. Piner, S. X. Liu, S. M. Bedair, Appl. Phys. Lett. 72, 40 (1998)
- 99 Y Sato, S Sato, Jpn. J. Appl. Phys. 36, 4295(1997)
- 100 T. Nagamoto, T. Kuboyama, H. Minamino, and Omoto, Jpn. J. Appl. Phys. 28, L1334- 1336 (1989)
- 101 N. Yoshimoto, T. Matsuoka, T. Sasaki, and A. Katsui, Appl. Phys. Lett. 59, 2251(1991)
- 102 S. Yamasaki, S. Asami, N. Shibata, M. Koike, K. Manabe, T. Tanaka, H. Amano, and I. Akasaki, Appl. Phys. Lett. 66, 1112(1995)
- 103 C.R.Abernathy, J.D.Mackenzie, S.R.Bharatan, K.S.Jones, S.J.Pearton, Appl. Phys. Lett. 66, 1632(1995)

- 104.K. Osamura, K. Nakajima, and Y. Murakami, *Solid State Commun.* 11, 617-621(1972)
- 105.Kozo Osamura, Shigehisa Naka, and Yotaro Murakami, *J. Appl. Phys.* 46, 3432 (1975); N. Yoshimoto, T. Matsuoka, T. Sasaki, and A. Katsui, *Appl. Phys. Lett.* 59, 2251 (1991); T. Nagamoto, T. Kuboyama, H. Minamino, and Omoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* 28, L1334(1989)
- 106.S. Nakamura, and G. Fasol, *The Blue Laser Diode*, (Springer-Verlag, Heidelberg, ed. 1, 1997), p.143
- 107.C.Wetzel, T.Takeuchi, S.Yamaguchi, H.Katoh, H.Amano and I.Akasaki, *Appl. Phys. Lett.* 73, 1994(1998)
108. Shan, B. D. Little, J. J. Song, Z. C. Feng, M. Schurman, and R. A. Stall, *Appl. Phys. Lett.* 69, 3315 (1996)
- 109.K. Osamura, K. Nakajima, and Y. Murakami, *Solid State Commun.* 11, 617-621 (1972); K. Osamura, S. Naka, and Y. Murakami, *J. Appl. Phys.* 46, 3432(1975)
- 110.T. Matsuoka, "Photoluminescence of InN and InGaN", in *Properties of Group III Nitrides*, J. H. Edgar, Ed. London, UK: INSPEC, IEE, (1994), 231-238
- 111.童玉珍等, 光子学报, 第24卷第23期, 35(1995); S. Nakamura, *Science* 281, 956,(1998)
- 112.David W. Jenkins, and John D. Dow, *Phys. Rev. B* 39, No.5, 3317, (1989)
- 113.S. Nakamura, and G. Fasol, *The Blue Laser Diode*, (Springer-Verlag, Heidelberg, ed. 1, 1997), p.135-141; Y. Z. Tong, F. Li, G. Y. Zhang, Z. J. Yang, S. X. Jin, X. M. Ding, and Z. Z. Gan, *Solid State Commun.* 109, 173 (1999)
- 114.S. Nakamura, and G. Fasol, *The Blue Laser Diode*, (Springer-Verlag, Heidelberg, ed. 1, 1997), p.141-147
- 115.S. Nakamura, and G. Fasol, *The Blue Laser Diode*, (Springer-Verlag, Heidelberg, ed. 1, 1997), p.135-141; Y. Z. Tong, F. Li, G. Y. Zhang, Z. J. Yang, S. X. Jin, X. M. Ding, and Z. Z. Gan, *Solid State Commun.* 109, 173 (1999)
- 116.S. Nakamura, *Science* 281, 956 (1998); S. F. Chichibu, T. Sota, K. Wada, S. P. DenBaars, and S. Nakamura, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* 4S1, G2.7(1999); T. Wang, D. Nakagawa, J. Wang, T. Sugahara, and S. Sakai, *Appl. Phys. Lett.* 73, 3571 (1998); S. Chichibu, T. Azuhata, T. Sota, and S. Nakamura, *Appl. Phys. Lett.* 70, 2822 (1997); T. Deguchi, A. Shikanai, K. Torii, T. Sota, S. Chichibu, and S. Nakamura, *Appl. Phys. Lett.* 72, 3329 (1998); S. Chichibu, D. A. Coden, M. P. Mack, A. C. Abare, P. Kozodoy, M. Minsky, S. Fleischer, S. Keller, J. E. Bowers, U. K. Mishra, L. A. Coldren, D. R. Clarke, and S. P. DenBaars, *Appl. Phys. Lett.* 73, 496 (1998); Yoon-Hoon Cho, J. J. Song, S. Keller, M. S. Minsky, E. Hu, U. K. Mishra, and S. P. DenBaars, *Appl. Phys. Lett.* 73, 1128,(1998)
- 117.Y.Koide, H.Itoh, M.Khan, K.Hiramatsu, N.Sawaki, I.Akasaki, *J. Appl. Phys.* 61, 4540(1987)
- 118.V.Baranov, V.B.Gutan, U.Zhumakulev, *Sov. Phys.-Semicond.* 16, 819(1982)
- 119.Murakami, T.Asahi, H.Amano, K.Hiramatsu, N.Sawaki, I.Akasaki, *J. Cryst. Growth* 115, 648(1991)
- 120.S.R.Lee, A.F.Wright, M.H.Crawford, G.A.Petersen, J.Han, R.M.Biefeld, *Appl. Phys. Lett.* 74, 3344(1999)
- 121 T.Peng, J.Piprek, et al, *Appl. Phys. Lett.*
122. L. A. Marasina, A. N. Pikhtin, I.G. Pichugin, and A. V. Solomonov, *Phys. Stat. Sol. A* 38,753(1976)
123. J. I. Pankove, J. E. Berkeyheiser, *J. Appl. Phys.* 45, 3892(1974)
124. P. Bergmann G. Ying, V. Monemar, and P. O.Holtz, *J. Appl. Phys.* 61,4589(1987)
125. M. Ilegems and R. Dingle, *J. Appl. Phys.* 44, 4234(1973)
126. S. K. Liu, T. R. Cass, and D. A. Stevenson, *J. Electro. Mater.* 6,237(1977)
127. H. Amano, M. Kitoh, K. Hiramatsu, and I. Akasaki, *J. Electrochem. Soc.* 137,1639(1990)
128. M. S. Brant and N. M.Johnson, *Appl. Phys. Lett.* 64,2264(1994)
129. M. Smith, G. D. Chen, J. Y. Lin, H. X. Jiang, M. A. Sifkhan, C. J. Sun, *Appl. Phys. Lett.*67,3295(1995)
- 130.S. Nakamura, M. Senoh and T. Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys.* L1708(1991)
- 131 M. Ilegems, R. Dingle, and R. A. Longan *J. Appl. Phys.* 43, 3779(1972)
- 132 O. Lagerstedt and B. Monemar, *J. Appl. Phys.* 45, 2266(1974)
- 133 J. I. Pankove, M. T. Duffy, E. A. Miller, and J. E. Berkeyheiser, *J. Lumin.* 8,89(1973)
- 134 J. I. Pankove, J. A. Hutchby, *J. Appl. Phys.* 47,5387(1976)
- 135 T. Ogino and M. Aoki, *Jpn. J. Appl. Phys.* 19, 2395(1980)
- 136 C. R. Abernathy, J. D.MacKenzie, S. J. Pearton, W. S. Hobson, *Appl. Phys. Lett.* 66, 1969(1995)
- 137 L. A. Marasina, A. N. Pikhtin, and A.V. Solomonov, *Phys. Solidi A*, 38,737(1976)
- 138 R. D. Metcalfe, D. Wickenden, W. C. Clark, *J. Lumin.* 16,405(1978)
- 139 G.Jacob, M. Boullou and M. Furtado, *J. Cryst. Growth* 42, 136(1977)
140. O. Lagerstedt and B. Monemar, *J. Appl. Phys.* 45, 2266(1974)
141. M. Boullou and M. Furtado, G.Jacob, and D. Bois, *J. Lumin.* 18/19,767(1979)
142. S. Nakamura, and G. Fasol, *The blue Laser Diode* (SpringerVerlag, Heidelberg, ed.1, 1997), p.93-102
- 143.W. Seifert, R. Franzheld, E. Butter, H. Sobotta, and V. Riede, *Cryst. Res.&Technol.* 18,383(1983)
144. R. Niebuhr, K. Bachem, K. Dombrowski, M. Maier, W.Pietschen, and U. Kaufmann, *J.Electr. Mater.*,24,11(1995)
- 145 J. C. Zolper, D. J. Rieger, A. G. Baca, S. J. Pearton, J. W. Lee, and R. A. Stall, *Appl. Phys. Lett.*69, 538(1996)
146. M. Carter, and J. Scofield, *Appl. Phys. Lett.* 73, 2450(1998)
- 147.J. M. Zavada and R. D. Dupuis, *Appl. Phys. Lett.* 75, 790(1999)
148. J. Heikendeld and A.J. Steck, *Appl. Phys. Lett.* 75, 1189(1999)
- 149.G. Popovici and H. Morkoc, in *GaN and Related Materials II* edited by S. J. Pearton (Gordon and Breach, New York, 1998)
150. T. L. Tansley, E. M. Goldys, M. Godlewski, B. Zhou, and H. Y. Zuo, in *GaN and Related Materials*, edited by S. J. Pearton (Gordon and Breach, New York, 1998)

151. J. H. Edgar, *J. Mater. Res.* 7, 235 (1992).
152. T. L. Tansley and R. J. Egan, *Phys. Rev. B* 45, 10942 (1992).
153. P. Boguslawski, E. L. Briggs, and J. Bernhole, *Phys. Rev. B* 51, 17255 (1995).
154. D. L. Rode and D. K. Gaskill, *Appl. Phys. Lett.* 66, 1972 (1995).
155. V. L. Chin, T. L. Tansley, and T. Osotchan, *J. Appl. Phys.* 75, 736 (1994).
156. D. W. Jenkins and J. D. Dow, *Phys. Rev. B* 39, 3317 (1989).
157. P. Perlin, Suski, H. Teisseyre, M. Leszczynski, L. Gregory, J. Jun, S. I. Porowski, P. Boguslawski, J. Bernhole, J. C. Chervin, A. Polian, and T. D. Moustakas, *Phys. Rev. Lett.* 75, 296 (1995).
158. S. Strite and H. Morkoc, *J. Vac. Sci. Technol. B* 10, 1273 (1992).
159. B. Goldenberg, J. D. Zook, and J. R. Ulmer, *Appl. Phys. Lett.* 62, 381 (1993).
160. S. J. Pearton, J. C. Zolper, and F. Ren, *J. Appl. Phys.* 86, 1 (1999).
161. S. J. Pearton, J. W. Corbett, and T. S. Shi, *Appl. Phys. A: Solids Surf* 43, 153 (1987).
162. S. M. Myers, M. I. Baskes, M. K. B. Anbaum, J. W. Corbett, G. G. DeLeo, S. K. Estreicher, E. E. Haller, P. Jena, N. M. Johnson, R. Kirheim, S. J. Pearton, and M. Stavola, *Rev. Mod. Phys.* 64, 559 (1992).
163. *Hydrogen in Semiconductors, Vol. 34 Semiconductors and Semimetals*, edited by J. I. Pankove and N. M. Johnson (Academic Press, San Diego, 1991).
164. S. J. Pearton, J. W. Corbett, and M. Stavola, *Hydrogen in Crystalline Semiconductors* (Springer, Berlin, 1992).
165. S. K. Estreicher, *Mater. Sci. Eng., R.* 15, 319 (1995).
166. S. J. Pearton, *Mater. Sci. Forum* 148/149, 1247 (1994).
167. R. J. Street, *Hydrogenated Amorphous Silicon* (Cambridge University Press, New York, 1991).
168. S. K. Estreicher, *Hyperfine Interact.* 86, 625 (1994).
169. G. Bambakidis and R. C. Bowman, Jr., (eds.) *Hydrogen in Disordered and Amorphous Solids*, NATO ISI Series 136, edited by G. Bambakidis and R. C. Bowman, Jr. (Plenum, New York, 1986).
170. *Hydrogen in Semiconductors*, edited by M. Stutzman and J. Chevallier (North Holland, Amsterdam, 1991).
171. C. Yuan, T. Salagaj, A. Guop, A. G. Thompson, W. Kroll, R. A. Stall, C. Y. Hwang, M. Schurmann, Y. Li, W. E. Mayo, Y. Lu, S. Krishnakutty, I. S. Shimagin, R. M. Kolbas, and S. J. Pearton, *J. Vac. Sci. Technol. B* 13, 2075 (1995).
172. C. Yuan, T. Salagaj, A. G. Thompson, R. A. Stall, Y. Li, and S. J. Pearton, *Proceeding of the Wide Band Gap Semiconductors Symposium* (Electrochemical Society, Pennington, New Jersey, 1995), Vol. 95-21, P. 10.
173. C. Yuan, T. Salaga, A. Gurary, P. Zawadzki, C. S. Chen, W. Kroll, R. A. Stall, Y. U. M. Schurmann, C.-Y. Hwang, W. E. Mayo, Y. Lu, S. J. Pearton, S. Krishnakutty, and R. M. Kolbas, *J. Electrochem. Soc.* 142, L163 (1995).
174. E. L. Piner, M. K. Behbehani, N. A. El-Masry, J. C. Roberts, F. C. McIntosh, and S. M. Bedair, *Appl. Phys. Lett.* 65, 3206 (1997).
175. S. J. Pearton, C. R. Abernathy, R. G. Wilson, F. Ren, and J. M. Zavada, *Electron. Lett.* 31, 496 (1995).
176. M. A. L. Johnson, Z. Yu, C. Boney, W. C. Hughes, J. W. Cook, J. F. Schetzina, H. Zhao, B. J. Skromme, and J. A. Edmond, *Mater. Res. Soc. Symp. for M9*, 215 (1997).
177. M. Sato, *Appl. Phys. Lett.* 68, 935 (1996).
178. J. Y. Lee and Y. J. Yong, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 449, 999 (1997).
179. J. W. Lee, S. J. Pearton, J. C. Zolper, and R. A. Stall, *Appl. Phys. Lett.* 68, 2102 (1996).
180. S. J. Pearton, C. R. Abernathy, and F. Ren, *Electron. Lett.* 30, 527 (1994).
181. A. Burchard, M. Deicher, D. Forkel-Wirth, E. E. Haller, R. Magerle, A. Prospero, and R. Stozler, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 449, 961 (1997).
182. S. Strite, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2* 33, L699 (1994).
183. See, for example S. J. Pearton, *Mater. Sci. Forum* 148/149, 461 (1994).
184. T. Zundel and J. Weber, *Phys. Rev. B* 39, 13549 (1991).
185. S. J. Pearton, C. R. Abernathy, P. Wisk, W. S. Hobson, and F. Ren, *Appl. Phys. Lett.* 63, 1143 (1993).
186. S. J. Pearton, C. R. Abernathy, J. D. MacKenzie, R. G. Wilson, F. Ren, and J. M. Zavada, *Electron. Lett.* 31, 327 (1995).
187. S. J. Pearton, C. K. Abernathy, C. B. Vaztuli, J. D. MacKenzie, R. J. Shul, R. G. Wilson, and J. M. Zavada, *Electron. Lett.* 31, 836 (1995).
188. A. Y. Polyakov, M. Shin, S. J. Pearton, M. Skowronski, D. W. Greve, and J. H. Freitas, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 423, 607 (1996).
189. I. Akasaki, H. Amano, Y. Koide, K. Hiramatsu, and N. Sawde, *J. Cryst. Growth* 98, 209 (1989).
190. X. Zhang, P. Kung, A. Saxler, D. Walker, T. C. Wang, and M. Razeghi, *Appl. Phys. Lett.* 67, 1745 (1995).
191. C. H. Seager and R. A. Anderson, *Appl. Phys. Lett.* 63, 1531 (1993).
192. C. H. Seager and R. A. Anderson, *Solid State Commun.* 76, 285 (1990).
193. A. J. Tavendale, A. A. Williams, D. Alexiev, and S. J. Pearton, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 59, 469 (1985).
194. Zundel, J. Weber, and L. Tilly, *Physica B* 170, 361 (1991).
195. C. H. Seager and R. A. Anderson, *Appl. Phys. Lett.* 59, 585 (1991).
196. Y. Kamiura, M. Yoneta, Y. Nishiyama, and F. Hashimoto, *J. Appl. Phys.* 72, 3394 (1992).
197. M. Yoneta, Y. Kamiura, and F. Hashimoto, *J. Appl. Phys.* 70, 1295 (1991).
198. Y. K. Oide, N. Itoh, N. Sawde, and I. Akasde, *J. Electrochem. Soc.* 133, 1956 (1986).

199. Y. Koide, H. Itoh, M. R. H. Khan, K. Hiramatsu, N. Sawde, and I. Akasaki, *J. Appl. Phys.* 61, 4540 (1987)
200. Y. Yoshida, S. Wwa, and S. Gonda, *J. Appl. Phys.* 53, 6844 (1982)
201. M. A. Khan, A. Bhahaf, J. N. Kuznia, and J. T. Olson, *Appl. Phys. Lett.* 63, 1214 (1993)
202. M. A. Khan, J. N. Kuznia, J. M. Van Hove, N. Pan, and J. Carter, *Appl. Phys. Lett.* 60, 3027 (1992)
203. M. A. W. Q. Chen, C. J. Sun, J. M. Yang, M. Blasingame, M. S. Shen, and H. Park, *Appl. Phys. Lett.* 68, 514 (1996)
204. R. H. Williams, *Modern GaAs Processing Techniques* (Artech House, Norwood, Massachusetts, 1990), pp. 199–208
205. S. J. Pearton, *Int. J. Mod. Phys. B* 8, 1781 (1994)
206. M. A. Khan, J. N. Kuznia, A. R. Bhattarai, and D. T. Olson, *Appl. Phys. Lett.* 62, 1786 (1993)
207. C. B. Vartuli, S. J. Pearton, C. R. Abernathy, J. D. MacKenzie, and J. C. Zolper, *J. Vac. Sci. Technol. B* 13, 2708 (1995)
208. J. C. Zolper, R. J. Shul, A. G. Baca, R. G. Wilson, S. J. Pearton, and R. A. Stall, *Appl. Phys. Lett.* 68, 2273 (1996)
209. J. M. Zaveda, R. G. Wilson, C. R. Abernathy, and S. J. Pearton, *Appl. Phys. Lett.* 64, 724 (1994)
210. R. G. Wilson, S. J. Pearton, C. R. Abernathy, and J. M. Zaveda, *J. Vac. Sci. Technol. A* 13, 719 (1995)
211. S. J. Pearton, R. J. Shul, R. G. Wilson, F. Ren, J. M. Zaveda, C. R. Abernathy, C. Vartuli, J. Lee, J. MacKenzie, and J. R. Mileham, *J. Electron. Mater.* 25, 845 (1996)
212. J. Pearton, C. R. Abernathy, C. B. Vartuli, J. W. Lee, J. D. MacKenzie, R. G. Wilson, R. J. Shul, F. Ren, and J. M. Zaveda, *J. Vac. Sci. Technol. A* 14, 831 (1996)
213. R. Abernathy, S. J. Pearton, J. D. MacKenzie, J. R. Mileham, S. Bharaan, V. Krishnamoorthy, K. S. Jones, R. J. Shul, J. M. Zaveda, D. Zheng, and R. M. K. Olibas, *Solid-State Electron.* 39, 111 (1996)
214. J. W. Lee, C. Vartuli, C. R. Abernathy, J. D. MacKenzie, J. R. Mileham, S. J. Pearton, R. J. Shul, J. C. Zolper, M. H. Crawford, J. M. Zaveda, R. G. Wilson, and R. N. Schwartz, *J. Vac. Sci. Technol. B* 14, 3637 (1996)
215. L. Seaward, *Appl. Phys. Lett.* 61, 3002 (1992)
216. J. D. DeSouza, D. Sadana, I. Baratté, and F. Cardone, *Appl. Phys. Lett.* 57, 1129 (1990)
217. S. J. Pearton, C. R. Abernathy, F. Ren, J. R. Lothain, P. Wisk, and A. Katz, *J. Vac. Sci. Technol. A* 11, 1772 (1993)
218. S. J. Pearton, C. R. Abernathy, F. Ren, J. R. Lothain, P. Wisk, and A. Katz, *Semicond. Sci. Technol.* 8, 310 (1993)
219. C. R. Abernathy, F. Ren, J. R. Lothain, P. Wisk, and A. Katz, *Semicond. Sci. Technol.* 9, 338 (1994)
220. R. J. Shul, A. J. Howard, S. J. Pearton, C. R. Abernathy, C. B. Vartuli, *Proc. of the Symp. Of wide Band Gap Semiconductors and devices* (Newjersey, 1995) p217
221. C. R. Eddy and B. Molnar, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 395, 745 (1996)
222. L. Zhang, J. Ramer, and J. Brown, *Res. Soc. Symp. Proc.* 395, 763 (1996)
223. M. S. Brandt, N. M. Johnson, R. J. Molnar, R. Singh, and T. D. Moustakas, *Appl. Phys. Lett.* 64, 2264 (1994)
224. M. S. Brandt, J. W. Ager III, W. Gotz, N. M. Johnson, J. S. Harris, R. J. Molnar, and T. D. Moustakas, *Phys. Rev. B* 49, 14758 (1994)
225. Y. Okamoto, M. Saito, and A. Oshiyama, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Pt2 35, L807 (1996)
226. A. Bosini, V. Fiorentini, and D. Vanderbilt, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 395, 503 (1996)
227. J. Neugebauer and C. G. Van der Walle, *Phys. Rev. Lett.* 75, 4452 (1995)
228. J. Neugebauer and C. G. Van der Walle, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 378, 503 (1995)
229. S. K. Estreicher and D. M. Maric, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 423, 613 (1996)
230. J. Van Vechten, J. D. Zook, R. D. Hornig, and B. Goldenberg, *Jpn. J. Appl. Phys.* 31, 62 (1992)
231. J. Neugebauer and C. G. Van der Walle, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 423, 619 (1996); *Appl. Phys. Lett.* 68, 1829 (1996)
232. W. Gotz, N. M. Johnson, D. P. Bour, M. D. McCluskey, and E. E. Haller, *Appl. Phys. Lett.* 69, 3725 (1996)
233. H. Fujita, *Appl. Phys. Lett.* 63, 3353 (1993)
234. J. A. Wolk, J. W. Ager, K. J. Duxstad, E. E. Haller, N. Taskar, D. R. Dorman, and D. J. Olego, *Appl. Phys. Lett.* 63, 2756 (1993)
235. B.-C. Chung and Gershenzon, *J. Appl. Phys.* 72, 651 (1992)
236. W. Gotz, N. M. Johnson, C. Chen, H. Liu, C. Kuo, and W. Immler, *Appl. Phys. Lett.* 68, 3144 (1996)
237. J. C. Zolper and R. J. Shul, *Appl. Phys. Lett.* 68, 2273 (1996)
238. R. J. Shul, *GaN and related materials*, edited by S. J. Pearton (Gordon and Breach, The Netherlands, 1997)
239. T. Mattila and R. M. Nieminen, *Phys. Rev. B* 54, 16676 (1996)
240. J. Neugebauer and C. G. Van der Walle, *Proceedings of the 22nd International Conference Physics of Semiconductors*, edited by D. J. Lockwood (World Scientific, Singapore, 1994), Vol. III, p. 2327
241. R. Zhang and T. F. Kuech, *Appl. Phys. Lett.* 72, 1611 (1998)
242. P. de Miény, O. Ambacher, H. Kratzer, and M. Stutzmann, *Phys. Status Solidi A* 158, 587 (1996)
243. P. Boguslawski, E. L. Briggs, and J. Bernholc, *Phys. Rev. B* 51, 17255 (1995)
244. M. SatO, *Appl. Phys. Lett.* 68, 935 (1996)
245. J. I. Pankove, E. A. Miller, and J. E. Berkeyheiser, *RCA Rev.* 32, 383 and R. G. Wilson, *J. Appl. Phys.* 80, 6349 (1996)
246. J. Molnar, K. B. Nichols, P. Mde, E. R. Brown, and I. Melngailis, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 378, 479 (1995)
247. N. R. Perkins, M. N. Horton, Z. Z. Bandic, T. C. McGill, and T. F. Kuech, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 395, 243 (1996)
248. T. A. Tansley and C. P. Foley, *Electron. Lett.* 20, 1066 (1984)
249. M. J. Schurman, T. Salagaj, C. Tran, R. Karlicek, Jr., I. Ferguson, R. Stall, and A. Thomson, *Mol. Spectrosc. (Chem. Soc.*

London)43,222(1997)

250.C. R. Abernathy, P. Wisk, F. Ren, and S. J. Pearton, J. Vac. Sci. Technol. B 11,179(1993)

- ⁹¹ S. Yoshida, S. Misawa, and S. Gonda, *J. Appl. Phys.* 53, 6844(1982); M.R.H.Khan, Y.Koide, H.Itoh, N.Sawaki, and I.Akasaki, *Solid State Commun.* 60, 509(1986)
- ⁹² T. Nagamoto, T. Kuboyama, H. Minamino, and Omoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* 28, L1334-L1336 (1989)
- ⁹³ T.Matsuoka, 57th Autumn Meeting of The Japan Society of Applied Physics, Sept., Fukuoka, Japan, 256(1996)
- ⁹⁴ I-hsiu Ho and G.B.Stringfellow, *Appl. Phys. Lett.* 69, 2701-2703(1996)
- ⁹⁵ V.A. Elyukhin, S.A. Nikishin, *Semicond. Sci. Technol.* 11,917-920(1996)
- ⁹⁶ M. Van Schilfgaarde, A.Sher, A.-B. Chen, *J. Cryst. Growth* 178, 8-31(1997)
- ⁹⁷ R.Singh, D.Doppalapudi, TD Moustakas, LT Romano, *Appl. Phys. Lett.* 70,1089-1091 (1997)
- ⁹⁸ N.A. El-Masry, E. L. Piner, S. X. Liu, S. M. Bedair, *Appl. Phys. Lett.* 72, 40 (1998)
- ⁹⁹ Y Sato, S Sato, *Jpn. J. Appl. Phys.* 36, 4295(1997)
- ¹⁰⁰ T. Nagamoto, T. Kuboyama, H. Minamino, and Omoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* 28, L1334- 1336 (1989)
- ¹⁰¹ N. Yoshimoto, T. Matsuoka, T. Sasaki, and A. Katsui, *Appl. Phys. Lett.* 59, 2251(1991)
- ¹⁰² S. Yamasaki, S. Asami, N. Shibata, M. Koike, K. Manabe, T. Tanaka, H. Amano, and I. Akasaki, *Appl. Phys. Lett.* 66, 1112(1995)
- ¹⁰³ C.R.Abernathy, J.D.Mackenzie, S.R.Bharatan, K.S.Jones, S.J.Pearson, *Appl. Phys. Lett.* 66, 1632(1995)
- ¹⁰⁴ K. Osamura, K. Nakajima, and Y. Murakami, *Solid State Commun.* 11, 617-621(1972)
- ¹⁰⁵ Kozo Osamura, Shigehisa Naka, and Yotaro Murakami, *J. Appl. Phys.* 46, 3432 (1975); N. Yoshimoto, T. Matsuoka, T. Sasaki, and A. Katsui, *Appl. Phys. Lett.* 59, 2251 (1991); T. Nagamoto, T. Kuboyama, H. Minamino, and Omoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* 28, L1334L1336 (1989)
- ¹⁰⁶ S. Nakamura, and G. Fasol, *The Blue Laser Diode*, (Springer-Verlag, Heidelberg, ed. 1, 1997), p.143
- ¹⁰⁷ C.Wetzel, T.Takeuchi, S.Yamaguchi, H.Katoh, H.Amano and I.Akasaki, *Appl. Phys. Lett.* 73, 1994(1998)
- ¹⁰⁸ W. Shan, B. D. Little, J. J. Song, Z. C. Feng, M. Schurman, and R. A. Stall, *Appl. Phys. Lett.* 69, 3315 (1996)
- ¹⁰⁹ K. Osamura, K. Nakajima, and Y. Murakami, *Solid State Commun.* 11, 617-621 (1972); K. Osamura, S. Naka, and Y. Murakami, *J. Appl. Phys.* 46, 3432(1975)
- ¹¹⁰ T. Matsuoka, "Photoluminescence of InN and InGaN", in *Properties of Group III Nitrides*, J. H. Edgar, Ed. London, UK: INSPEC, IEE, (1994), 231-238
- ¹¹¹ 董玉珍, 张国义, 徐自亮, 党小忠, 杨志坚, 金四轩, 刘弘度, 王舒民, *光子学报*, 第 24 卷第 Z3 期, 35(1995); S. Nakamura, *Science* 281, 956,(1998)
- ¹¹² David W. Jenkins, and John D. Dow, *Phys. Rev. B* 39, No.5, 3317, (1989)
- ¹¹³ S. Nakamura, and G. Fasol, *The Blue Laser Diode*, (Springer-Verlag, Heidelberg, ed. 1, 1997), p.135-141; Y. Z. Tong, F. Li, G. Y. Zhang, Z. J. Yang, S. X. Jin, X. M. Ding, and Z. Z. Gan, *Solid State Commun.* 109, 173 (1999)
- ¹¹⁴ S. Nakamura, and G. Fasol, *The Blue Laser Diode*, (Springer-Verlag, Heidelberg, ed. 1, 1997), p.141-147
- ¹¹⁵ S. Nakamura, and G. Fasol, *The Blue Laser Diode*, (Springer-Verlag, Heidelberg, ed. 1, 1997), p.135-141; Y. Z. Tong, F. Li, G. Y. Zhang, Z. J. Yang, S. X. Jin, X. M. Ding, and Z. Z. Gan, *Solid State Commun.* 109, 173 (1999)
- ¹¹⁶ S. Nakamura, *Science* 281, 956 (1998); S. F. Chichibu, T. Sota, K. Wada, S. P. DenBaars, and S. Nakamura, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* 4S1, G2.7(1999); T. Wang, D. Nakagawa, J. Wang, T. Sugahara, and S. Sakai, *Appl. Phys. Lett.* 73, 3571 (1998); S. Chichibu, T. Azuhata, T. Sota, and S. Nakamura, *Appl. Phys. Lett.* 70, 2822 (1997); T. Deguchi, A. Shikanai, K. Torii, T. Sota, S. Chichibu, and S. Nakamura, *Appl. Phys. Lett.* 72, 3329 (1998); S. Chichibu, D. A. Coden, M. P. Mack, A. C. Abare, P. Kozodoy, M. Minsky, S. Fleischer, S. Keller, J. E. Bowers, U. K. Mishra, L. A. Coldren, D. R. Clarke, and S. P. DenBaars, *Appl. Phys. Lett.* 73, 496 (1998); Yoon-Hoon Cho, J. J. Song, S. Keller, M. S. Minsky, E. Hu, U. K. Mishra, and S. P. DenBaars, *Appl. Phys. Lett.* 73, 1128,(1998)
- ¹¹⁷ Y.Koide, H.Itoh, M.Khan, K.Hiramatsu, N.Sawaki, I.Akasaki, *J. Appl. Phys.* 61, 4540(1987)
- ¹¹⁸ B.V.Baranov, V.B.Gutan, U.Zhumakulev, *Sov. Phys.-Semicond.* 16, 819(1982)
- ¹¹⁹ H.Murakami, T.Asahi, H.Amano, K.Hiramatsu, N.Sawaki, I.Akasaki, *J. Cryst. Growth* 115, 648(1991)
- ¹²⁰ S.R.Lee, A.F.Wright, M.H.Crawford, G.A.Petersen, J.Han, R.M.Biefeld, *Appl. Phys. Lett.* 74, 3344(1999)
- ¹²¹ T.Peng, J.Piprek, et al, *Appl. Phys. Lett.* 71, 2439(1997)

MOCVD 生长的高质量 P 型 GaN 的研制

2.1 引言

2.1.1 P 型 GaN 的研究历史

掺杂是半导体器件的基础。对 GaN 及其相关化合物, P 型材料一直是制约 GaN-based 器件应用的关键问题。如果没有 P 型 GaN 则蓝光 LED, 蓝光 LD 及其它基于 p-n 结结构的器件都无从谈起。而且要制备高质量的器件还要求空穴浓度和迁移率足够高并可控, 以便有足够的少子注入及制备良好的欧姆接触。并且 P 型杂质要有低的扩散系数以获得突变的 p-n 结。GaN-based 器件的发展是与 P 型化研究的进展紧密相关的。同时也带来了一系列的理论问题。

GaN 材料的研究从 30 年代就已开始。但由于缺少 GaN 单晶衬底, 不得不采用 α - Al_2O_3 作为 GaN 的外延衬底。GaN 和蓝宝石之间存在大的晶格及热应力失配而难于获得高质量的 GaN。这样的 GaN, 其背景载流子浓度在 10^{19}cm^{-3} 以上, 这种高的 N 型背景载流子浓度将对 P 型杂质产生补偿。半个世纪以来, 人们一直寻求 P 型 GaN 材料而不能得。所以早期的 GaN 蓝光 LED 是 MIS 结构。

由于以上原因, 长期以来一直未能获得 P 型 GaN, 因而 GaN 基器件一直未能实用化。直到最近, 两步生长法的出现是 GaN 材料研究的第一个重要里程碑。把 N 型背景载流子浓度降低到了 10^{17}cm^{-3} 以下, 为 P 型的获得奠定了第一块基石。

1989 年 Amano et al 用 LEEBI 法首次获得 P 型 GaN, 载流子(空穴)浓度约 10^{17}cm^{-3} 量级, 电阻率为 $12\Omega\cdot\text{cm}$ 。在此基础上制备 LED 正向导通电压在电流 2mA 时为 6V。

1991 年 Nkamura et al 采用 LEEBI 法获得的 P 型 GaN 载流子浓度, 迁移率, 电阻率分别为 $8\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$, $9\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, $0.2\Omega\cdot\text{cm}$ 。在此基础上制备 LED 正向导通电压在电流 20mA 时为 4V。

P 型的获得, 可以说是 GaN 材料研究中的第二个重要里程碑。此时, 人们才发现, 用 MOCVD 及 CVD 法生长的 Mg 掺杂 GaN, 由于反应气氛中的 H 能和掺入的 Mg 形成 Mg-H 复合体, 使 Mg 杂质被钝化而产生高阻 GaN。而这种原子态的 H 主要来自 $\text{NH}_3^{(6)}$ 。同时, 为解决 P 型材料空穴浓度不高带来的欧姆接触问题, 透明电极被普遍采用。

从图 2-1 看, 1991 年日本日亚公司的蓝光 LED 结构由于该 LED 的 P 型层空穴浓度高达 $8\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$, 因而只需在该层上蒸发淀积 Au 就可以获得良好的欧姆接触使正向导通电压低至 4V。

1992 年 Nkamura et al 采用常规热退火法获得的 P 型 GaN 载流子浓度, 迁移率, 电阻率分别为 $3\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$, $10\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, $2\Omega\cdot\text{cm}$ 。在此后的高亮度蓝绿光 LED 和 LD 的研制中, 他们一直采用该方法来获得均匀一致的, 高度 P 型化的 GaN 层。

1995 年 W. Gotz et al 采用快速热退火法获得的 P 型 GaN 载流子浓度, 电阻率分别 $3\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$, $3\Omega\cdot\text{cm}$ 。

1996 年 X. Li et al 采用常规热退火法获得的 P 型 GaN 载流子浓度为 $3\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 。他们认为 700°C , 20min 退火后, 约有 50% H 残留。

MOCVD 生长的高质量 P 型 GaN 的研制

2.1 引言

2.1.1 P 型 GaN 的研究历史

掺杂是半导体器件的基础。对 GaN 及其相关化合物, P 型材料一直是制约 GaN-based 器件应用的关键问题。如果没有 P 型 GaN 则蓝光 LED, 蓝光 LD 及其它基于 p-n 结结构的器件都无从谈起。而且要制备高质量的器件还要求空穴浓度和迁移率足够高并可控, 以便有足够的少子注入及制备良好的欧姆接触。并且 P 型杂质要有低的扩散系数以获得突变的 p-n 结。GaN-based 器件的发展是与 P 型化研究的进展紧密相关的。同时也带来了一系列的理论问题。

GaN 材料的研究从 30 年代就已开始。但由于缺少 GaN 单晶衬底, 不得不采用 α - Al_2O_3 作为 GaN 的外延衬底。GaN 和蓝宝石之间存在大的晶格及热应力失配而难于获得高质量的 GaN。这样的 GaN, 其背景载流子浓度在 10^{19}cm^{-3} 以上, 这种高的 N 型背景载流子浓度将对 P 型杂质产生补偿。半个世纪以来, 人们一直寻求 P 型 GaN 材料而不能得。所以早期的 GaN 蓝光 LED 是 MIS 结构。

由于以上原因, 长期以来一直未能获得 P 型 GaN, 因而 GaN 基器件一直未能实用化。直到最近, 两步生长法的出现是 GaN 材料研究的第一个重要里程碑。把 N 型背景载流子浓度降低到了 10^{17}cm^{-3} 以下, 为 P 型的获得奠定了第一块基石。

1989 年 Amano et al 用 LEEBI 法首次获得 P 型 GaN, 载流子(空穴)浓度约 10^{17}cm^{-3} 量级, 电阻率为 $12\Omega\cdot\text{cm}$ 。在此基础上制备 LED 正向导通电压在电流 2mA 时为 6V。

1991 年 Nkamura et al 采用 LEEBI 法获得的 P 型 GaN 载流子浓度, 迁移率, 电阻率分别为 $8\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$, $9\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, $0.2\Omega\cdot\text{cm}$ 。在此基础上制备 LED 正向导通电压在电流 20mA 时为 4V。

P 型的获得, 可以说是 GaN 材料研究中的第二个重要里程碑。此时, 人们才发现, 用 MOCVD 及 CVD 法生长的 Mg 掺杂 GaN, 由于反应气氛中的 H 能和掺入的 Mg 形成 Mg-H 复合体, 使 Mg 杂质被钝化而产生高阻 GaN。而这种原子态的 H 主要来自 $\text{NH}_3^{(6)}$ 。同时, 为解决 P 型材料空穴浓度不高带来的欧姆接触问题, 透明电极被普遍采用。

从图 2-1 看, 1991 年日本日亚公司的蓝光 LED 结构由于该 LED 的 P 型层空穴浓度高达 $8\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$, 因而只需在该层上蒸发淀积 Au 就可以获得良好的欧姆接触使正向导通电压低至 4V。

1992 年 Nkamura et al 采用常规热退火法获得的 P 型 GaN 载流子浓度, 迁移率, 电阻率分别为 $3\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$, $10\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, $2\Omega\cdot\text{cm}$ 。在此后的高亮度蓝绿光 LED 和 LD 的研制中, 他们一直采用该方法来获得均匀一致的, 高度 P 型化的 GaN 层。

1995 年 W. Gotz et al 采用快速热退火法获得的 P 型 GaN 载流子浓度, 电阻率分别 $3\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$, $3\Omega\cdot\text{cm}$ 。

1996 年 X. Li et al 采用常规热退火法获得的 P 型 GaN 载流子浓度为 $3\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 。他们认为 700°C , 20min 退火后, 约有 50% H 残留。

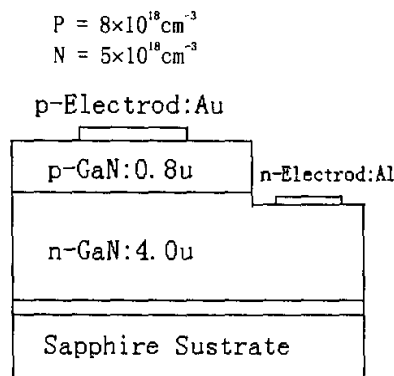


图 2-1 1991 年日本日亚公司的蓝光 LED 结构

1995 年 W. Gotz et al 采用快速热退火法获得的 P 型 GaN 载流子浓度, 电阻率分别 $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $3 \Omega \cdot \text{cm}$.

1996 年 X. Li et al 采用常规热退火法获得的 P 型 GaN 载流子浓度为 $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. 他们认为 700°C , 20min 退火后, 约有 50% H 残留。

作者	LED 结构	载流子浓度	正向导通	反向击穿	波长
Amano et al	同质 p-n	$P = 8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ $N = 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	6V, 2mA		430nm
Nakamura et al	同质 p-n	$P = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 量级 $N = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 量级	4V, 20mA	100mA	430nm

尽管蓝光 LED, LD 已实现商业化生产, 但是从理论上 Mg 的钝化及激活机制仍然不是很清楚, 还有待进一步研究。而且从实验上看, 目前绝大部分商业化的 LED 都采用了透明电极技术 (包括日亚的产品)。其原因仍然是其 P 型层质量不高导致良好的欧姆接触难于获得。可见重复、稳定地获得高质量的 P 型 GaN 仍然是一个未解决的问题。而且国内这方面的工作也不多, 因而从实验及理论上进一步深入研究 P 型 GaN 及其相关化合物是很有意义的。

2.1.2. 杂质的选择

从元素周期表看, I、II 族及 II 副族元素处于 Ga 位时可充当受主杂质。IV

族元素处于 N 位时也可充当受主杂质。人们经过大量研究发现到目前为止只有用

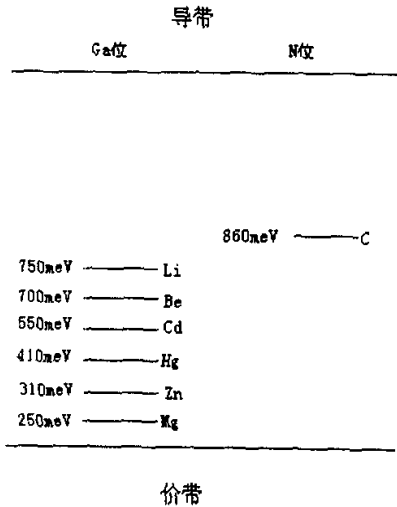


图 2-2 GaN 中的杂质束缚能级

Mg 掺杂才能获得实用化的 P 型 GaN。图 2-2 为 GaN 中的杂质束缚能级。目前氮化物 P 型材料都采用了 Mg 掺杂。而且下面我们将从 SIMS 图中看到 Mg 在 GaN 中的扩散系数很小，有利于制备突变 p-n 结。

2.1.3 掺杂方法

有两种方法：直接生长，离子注入。大多数情况下用直接生长法：使用 Cp_2Mg 作掺杂源生长。虽然离子注入会造成较大的晶体损伤，但可提高 Mg 在 GaN 中的浓度。并且没有 H 钝化的影响，适用于研究用。本论文采用了这两种方法，并且都获得了较好结果。

2.1.4 后期处理

生长或离子注入获得的 Mg 掺杂 GaN 要经过后期处理才能获得 P 型。一般有下列方法：

LEEBI

穿透深度约零点几个微米，辐照范围约几十个微米。因而仅适用于研究。而且有些研究者未能重复该结果。

Thermal annealing

目前最适用的方法。Nakamura 曾用实验证明该法可对深达样品内部 4μ 的地方

实现 P 型化。

Rapid thermal annealing

由于持续时间短, 可在 1000°C 以上对样品进行处理。但可能 P 型化仅发生在样品表面。

另外, 本论文还采用了一种创新的方法 — 自由电子激光照射法。也获得了较好的结果。

2.1.5 P 型 GaN 的电学性质

1. 多数情况下直接生长的 Mg:GaN 为半绝缘或高阻 N 型, 其原因如下:

a. 通常生长的 GaN 样品有较高的 N 型背景载流子浓度。这部分 N 型载流子将补偿已电离的 P 型杂质。

如果 N 型背景载流子浓度足够低, 将有可能直接生长出 P 型 GaN。Nakamura 人也曾直接生长出 P 型 GaN。

b. Nakamura 及其同事认为反应气氛中 H 和 Mg 形成了 Mg-H 复合体(complexes), 使 Mg 被钝化。他们曾把经低能电子辐照获得的 P 型 GaN 样品在 NH_3 气氛中于 600°C 退火, 该样品电导率下降了 6 个数量级。而相似的处理于氮气氛下进行则样品的电导率不变。⁽¹⁾ 这个实验表明了 H 的钝化作用。

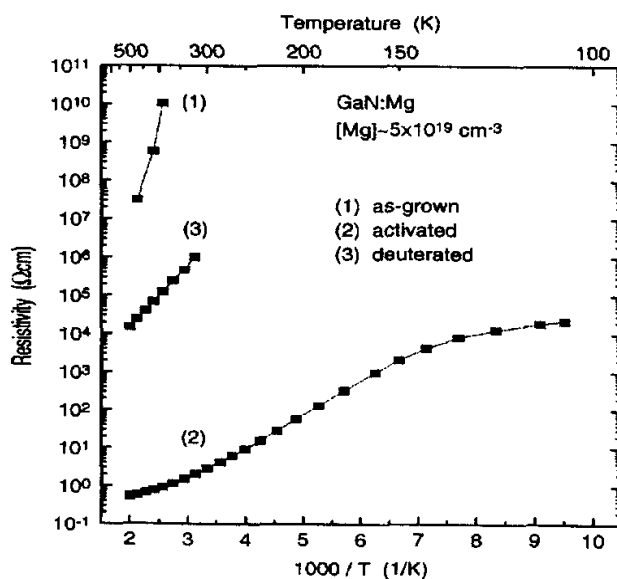


FIG. 1. Electrical resistivity vs reciprocal temperature for Mg-doped GaN: (1) for as-grown material, (2) after thermal activation of the p-type conductivity, and (3) after exposure to monatomic deuterium in a remote plasma system at 600 °C.

图 2-3

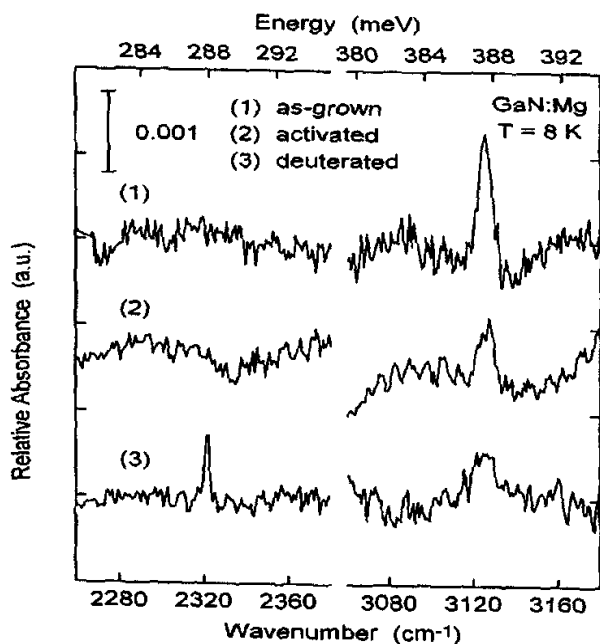


FIG. 2. Infrared absorption spectra for Mg-doped GaN grown by MOCVD. Spectra are shown for as-grown material (1), after RTA activation of the p -type conductivity (2), and after deuteration (3). The vertical bar indicates the magnitude of the absorbance scale.

图 2-4

Neugebauer 和 Van de Walle⁽²⁾也已发现用 MOCVD 法获得的 GaN:Mg 中,孤立的 H 是 间隙施主,能够补偿 Mg 受主并且能和 Mg 形稳定的复合体。

W. Gotz⁽³⁾等则通过红外吸收谱中的局域振动模给出了该复合体的直接证据,见图 2-3、图 2-4。

他们还认为该复合体中包含 N-H 键。因为在 ZnSe 中的 N-H 复合体的红外吸收谱包含一个位于 3195cm^{-1} 的局域振动模 (LVM),和此处 3125cm^{-1} 非常接近。

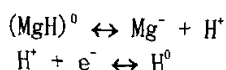
2. 被钝化的 Mg 杂质的激活

一般用低能电子辐照 (LEEBI) 和热退火 (快速, 常规) 方法对镁掺杂 GaN 进行处理后获得 P 型。退火的作用可用下式表示:



Nakamura 等人认为这一过程在 400°C 时就已开始,而最佳退火温度在 700°C 左右。他还认为在低能电子辐照进行过程中,样品温度也在升高,也许实际也是热退火在起作用。

S. J. Pearton⁽⁴⁾等人则认为 Mg 的激活反应也许可以描述如下:



他们首先将一个未封装的二极管于 500°C 在 NH_3 中退火 30 min。并用电容电压法测量, 此时 P 型层中的空穴浓度从 $1.5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 降至 $6-7 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 。然后把该样品加正向偏置电流 9mA 于 175°C 下退火, 结果见下图

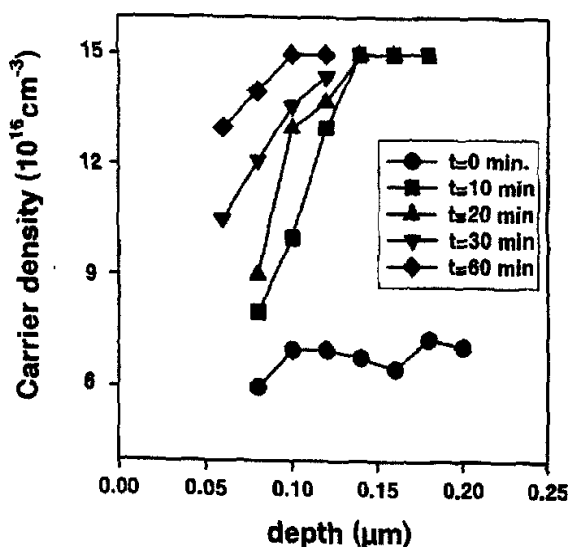


FIG. 1. Carrier concentration profiles in hydrogenated GaN (Mg), after annealing for various times at 175 °C under forward bias conditions.

图 2-5

而在 0 偏压下对于薄的轻掺杂样品在 450°C 时才能观察到 Mg 的再激活。因此他们认为注入到 P 区的少数载流子(电子)增强了 Mg-H 的分解。进而提出低能电子辐照法的机制是在少子增强下的 H 的脱离。

这一机制也在一些 GaN 基器件中得到证实, 如在激光器结构中由于高水平的少子注入, 使得热退火后仍然残留在 P 型层的 H 被移走。还有在异质结双极晶体管中, 低水平的少子注入也使基体层被钝化的 Mg 再激活。导致随着器件的使用, 其增益有一个时间依赖的下降。

另外, 对于厚的、高掺杂的样品, 由于 H 被 Mg 的再俘获是普遍发生的, 导致 Mg-H 复合体的表观稳定性更高以致于为了充分激活 Mg, 也许需要在高达 700°C 以上退火。

S. J. Pearton 等人的进一步的研究表明通过离子注入加 $^3\text{H}^+$ 的 P 型层, 于 900°C

退火后仍然有大量的 ^2H 残留在该层中, 见下图, 其中 ^2H 浓度分布的测量采用了二次离子质谱法 (SIMS)。另外, $\text{Mg}-^2\text{H}$ 分解后的 ^2H 将结合成两个及两个以上的集团并重新再分布。其大量分布的区域是应力较大的高缺陷密度区域。

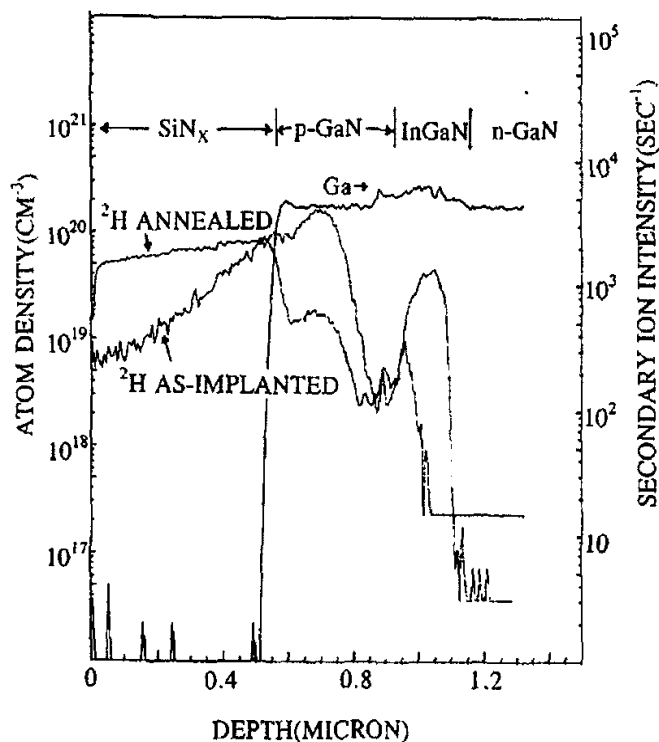


FIG. 3. SIMS profiles of ^2H in an implanted (50 keV, $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ through a SiN_x cap) double-heterostructure sample, before and after annealing at 900°C for 20 min.

图 2-6

2.1.6 P 型 GaN 的光学性质

由于 Mg 掺杂的重要性, 人们对它的发光性质进行了大量的研究。下图为 $\text{Mg}:\text{GaN}$ 带隙中主要能级的示意图。 $\text{Mg}:\text{GaN}$ 的发光特性与掺杂量密切相关。低温光致发光谱中, 掺杂浓度低于 $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 时, 主要是位于 3.27 eV 的发光峰和它的声子伴线; 更高掺杂浓度时, 则主要是位于 2.95 eV 的发光峰。室温光致发光谱中, 较高掺杂 ($5 \times 10^{19} - 2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) 时主要为 2.7 eV 的蓝光发光峰, 随着掺杂浓度的提高, 更长

波长的绿光发光将逐渐增强并成为主要的荧光峰。

导带

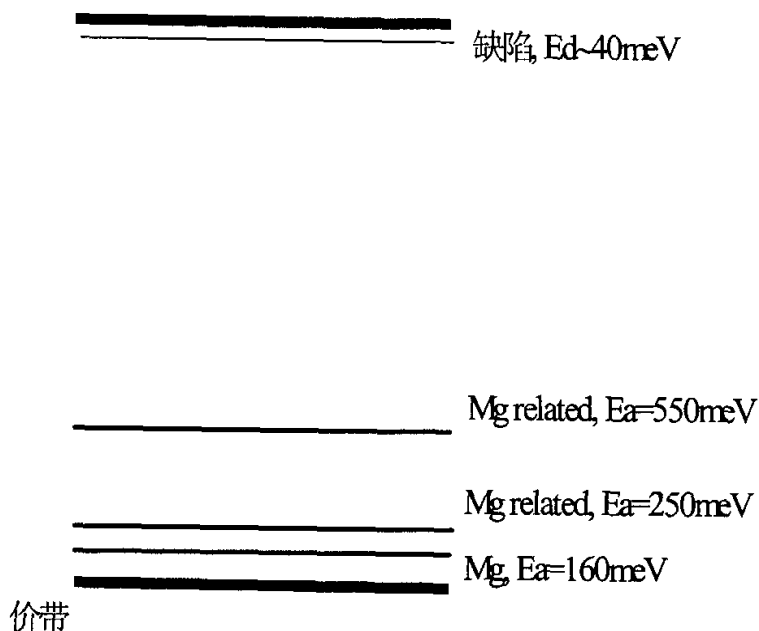


图 2-7 GaN:Mg 带隙中的主要能级结构

2.2 常规退火法制备P型GaN

该方法采用普通电阻加热炉，在氮气保护下进行。取不同的退火温度，不同的退火时间。

首先，我们取退火时间为20分钟，温度范围从400℃到950℃之间，进行了一系列退火实验并对退火后的样品用范德堡 Hall 法测量了样品的载流子浓度。结果如图 2-8 所示。在600℃到700℃之间，样品从N型转化为P型。在850℃之后，载流子浓度有明显下降。而700℃到850℃之间，得到了较好的结果。850℃以后载流子浓度的明显下降，我们认为可能是由于GaN的分解造成的。关于这一结论的直接证据是对某一样品在氮气保护下，大于900℃，退火1至2小时后，我们用扫描电镜观察到了GaN的分解。见图 2-9。其分解是沿某一晶面进行的，我们认为是沿(11 $\bar{2}$ 0)进行分解的。残留物间距为1 μm 左右，可能与外延层厚度为1 μm 左右有关。

波长的绿光发光将逐渐增强并成为主要的荧光峰。

导带

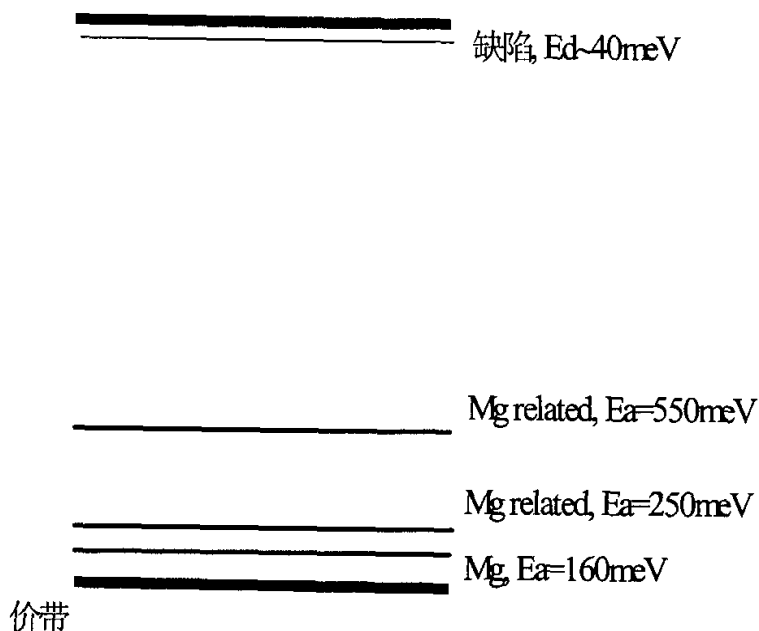


图 2-7 GaN:Mg 带隙中的主要能级结构

2.2 常规退火法制备P型GaN

该方法采用普通电阻加热炉，在氮气保护下进行。取不同的退火温度，不同的退火时间。

首先，我们取退火时间为20分钟，温度范围从400℃到950℃之间，进行了一系列退火实验并对退火后的样品用范德堡 Hall 法测量了样品的载流子浓度。结果如图 2-8 所示。在600℃到700℃之间，样品从N型转化为P型。在850℃之后，载流子浓度有明显下降。而700℃到850℃之间，得到了较好的结果。850℃以后载流子浓度的明显下降，我们认为可能是由于GaN的分解造成的。关于这一结论的直接证据是对某一样品在氮气保护下，大于900℃，退火1至2小时后，我们用扫描电镜观察到了GaN的分解。见图 2-9。其分解是沿某一晶面进行的，我们认为是沿(11 $\bar{2}$ 0)进行分解的。残留物间距为1 μm 左右，可能与外延层厚度为1 μm 左右有关。

对这一系列样品，我们也进行了光荧光测试，其结果见图 2-10。从光荧光谱的强度比较，700℃到850℃之间比较好。图 2-11 是该系列样品的光荧光强度和退火温度的关系。

以上两个结果表明，700℃到850℃退火20分钟是比较好的退火条件。

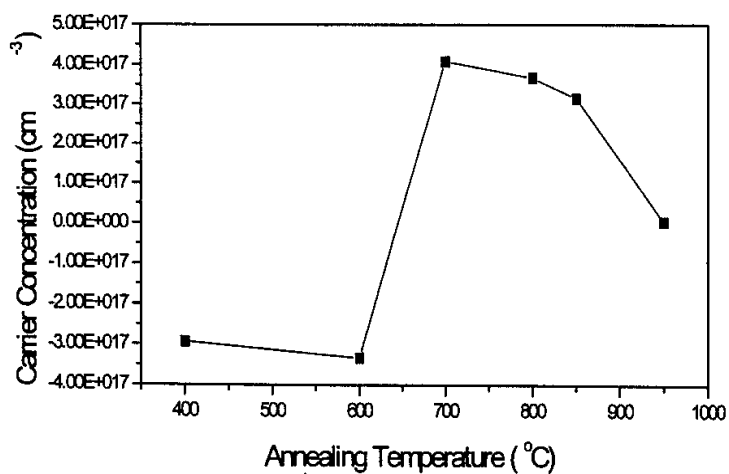


图 2-8 Mg 掺杂 GaN 的 Hall 载流子浓度和退火温度的关系，退火时间为20分钟

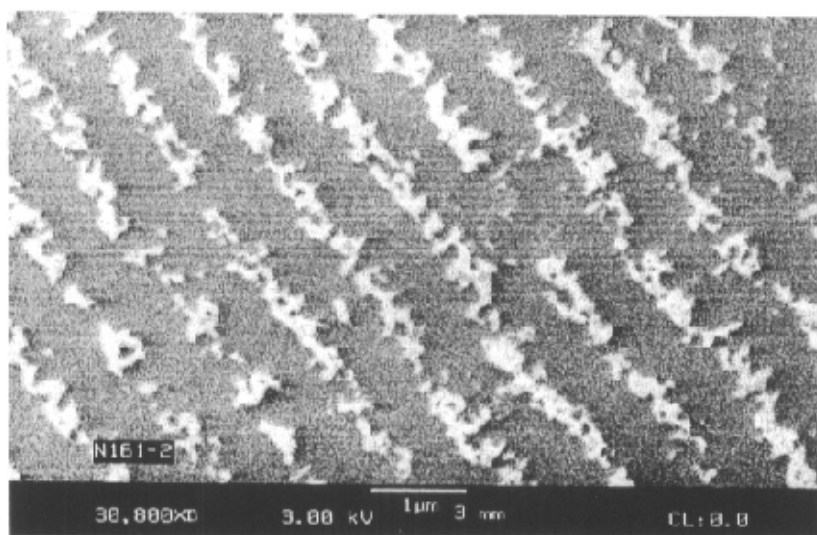


图 2-9 Mg 掺杂 GaN样品的表面热分解

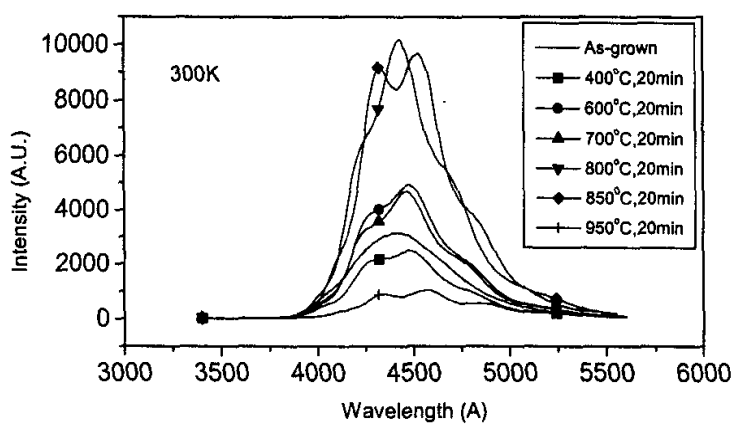


图 2-10 样品退火后的光荧光谱

图 2-11 光荧光强度和退火温度的关系

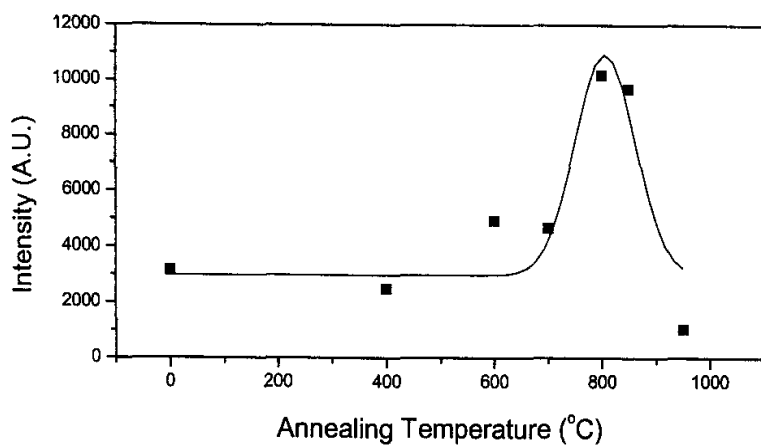


图 2-12 为一 P 型 GaN 的光荧光谱。其峰值波长为 443 nm，处于蓝光波段。通过范德堡 Hall 法测得的一些 P 型样品的空穴浓度见表 2-1。从表 2-1 可见，最好结果为 $6.9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。一般可重复得到的样品的空穴浓度为 10^{17} cm^{-3} 量级。

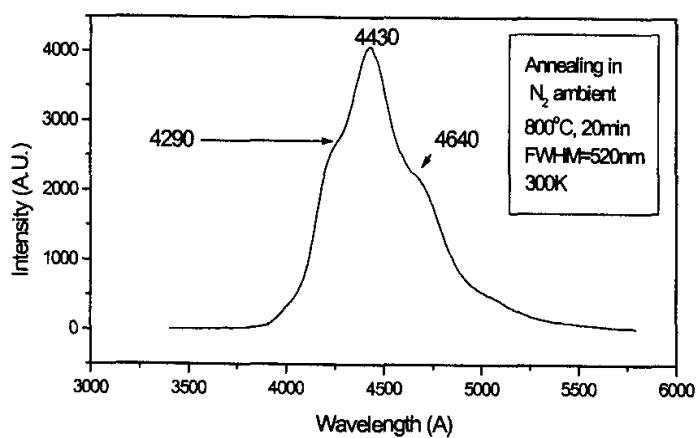


图 2-12 P型GaN样品的光荧光谱

表 2-1

Number	Material	Carrier Concentration (cm^{-3})	Mobility ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	Resistivity ($\Omega\cdot\text{cm}$)
N804-1	p-GaN	$+6.90\text{e}+18$	9.08	
N843	p-GaN	$+5.95\text{e}+17$	2.4	4.30
N858	p-GaN	$+2.40\text{e}+18$	2.6	1.02

在此基础上我们于国内首次实现 GaN 基 p-n 结 LED 的蓝色发光。下图 2-13 是它的结构示意图。由于 $2.0\mu\text{m}$ GaN 并未掺杂，其背景载流子浓度 $n\approx 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 。而 $0.5\mu\text{m}$ P 型层空穴浓度也是 10^{17}cm^{-3} 。所以其工作电压高达数十伏。

为了研究 Mg 的掺杂特性，我们采用二次离子质谱法测量了 Mg 掺杂样品中 Mg 杂质随样品生长方向的分布。结果见图 2-12，掺杂水平在 10^{20}cm^{-3} 量级。所以 Mg 的激活率为 1/1000 至 6.9/100 之间。同时该图也表明 Mg 的掺杂在生长方向上是较为均匀的。

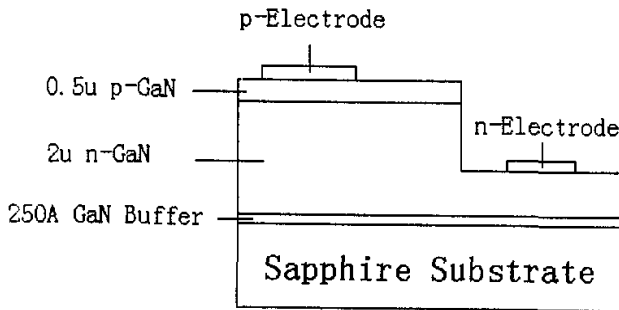


图 2-13 p-n 结蓝光 LED 结构示意图

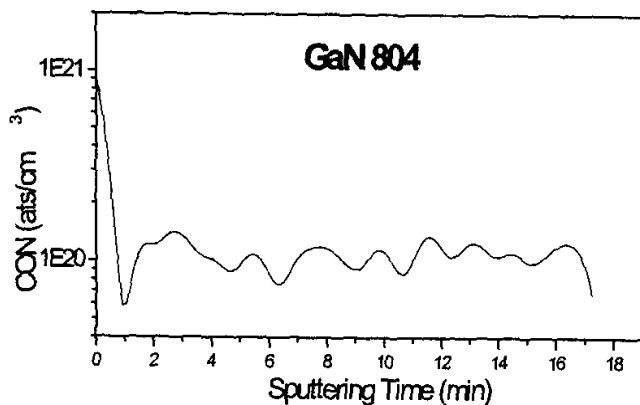


图 2-14 Mg 掺杂样品的二次离子质谱测试结果

2.3 快速退火法制备 P 型 GaN

对一系列样品分别进行 N_2 气下不同温度不同时间的快速热退火处理。退火前后分别进行了常温 Hall 测量。为了比较快速热退火对样品晶体质量的影响,还对这几个样品作了 X 射线双晶衍射摇摆曲线的测量。Hall 测量的结果如表 2-2 所示:

从表中可以得出快速热退火的退火时间是一个重要因素,40s/1100°C 的退火条件较佳,此时杂质 Mg 原子得到较大程度的激活而 GaN 晶体基本上未被破坏。退火 20s 时杂质 Mg 原子被激活的比例较小,而在 1100°C 的高温下,如果时间太长,达 60s 时 GaN 晶体将分解,晶体质量受到较大损坏,样品的导电性下降。所以这两个样品导电性较差。

表 2-2, 不同退火条件下 Hall 测量结果:

	未退火	20 秒 1100°C	40 秒 1100°C	60 秒 1100°C
电阻率 ($\Omega \text{ cm}$)	高阻	63	3.9	68
载流子浓度 (cm^{-3})		3.6×10^{15}	6.0×10^{15}	1.6×10^{15}
迁移率 ($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)		28	48.1	56
导电类型		p 型	p 型	p 型

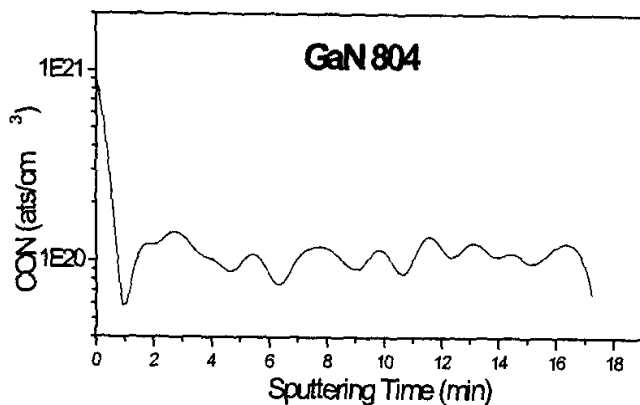


图 2-14 Mg 掺杂样品的二次离子质谱测试结果

2.3 快速退火法制备 P 型 GaN

对一系列样品分别进行 N_2 气下不同温度不同时间的快速热退火处理。退火前后分别进行了常温 Hall 测量。为了比较快速热退火对样品晶体质量的影响,还对这几个样品作了 X 射线双晶衍射摇摆曲线的测量。Hall 测量的结果如表 2-2 所示:

从表中可以得出快速热退火的退火时间是一个重要因素,40s/1100°C 的退火条件较佳,此时杂质 Mg 原子得到较大程度的激活而 GaN 晶体基本上未被破坏。退火 20s 时杂质 Mg 原子被激活的比例较小,而在 1100°C 的高温下,如果时间太长,达 60s 时 GaN 晶体将分解,晶体质量受到较大损坏,样品的导电性下降。所以这两个样品导电性较差。

表 2-2, 不同退火条件下 Hall 测量结果:

	未退火	20 秒 1100°C	40 秒 1100°C	60 秒 1100°C
电阻率 ($\Omega \text{ cm}$)	高阻	63	3.9	68
载流子浓度 (cm^{-3})		3.6×10^{15}	6.0×10^{15}	1.6×10^{15}
迁移率 ($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)		28	48.1	56
导电类型		p 型	p 型	p 型

图 2-15 给出了未退火样品和上面三个样品的 X 射线双晶衍射摇摆曲线, 其半峰宽 FWHM 反映了样品的晶体质量。从图中可看出, 适当时间快速退火确实提高了晶体质量。未退火样品半峰宽为 0.304° , 比快速退火的三个样品半峰宽都大。

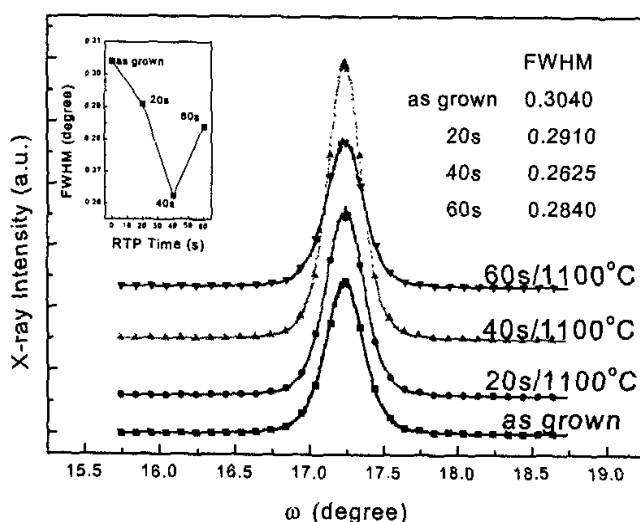


图 2-15, Mg 掺杂 GaN 及其快速热退火样品的 X 射线双晶衍射摇摆曲线

40s/1100 °C 退火的样品半峰宽最小, 反映了它的晶体质量比其它样品好。快速退火的特点是在短时间内升到很高的温度, 退火时间都很短, 可以将退火温度提高很多。

从我们的实验结果还可看出, 在较高的 Mg 掺杂剂量下经退火得到的 p 型 GaN 载流子浓度较低, 电阻率较高。对于不同剂量 Mg 掺杂 GaN 的电学性质在有关文献中曾经提到过^[7]。他们的实验结果表明, 掺杂剂量过高时得到的 p 型 GaN 载流子浓度降低, 但是没有作详细解释。Mg 掺杂剂量过低时, 生长出来的样品为 n 型, 退火后不能得到理想的 p 型。增加 Mg 掺杂剂量, 生长出来的样品为高阻, 适当的样品退火后可得到载流子浓度高于 $8 \times 10^{18}/\text{cm}^3$, 电阻率低至 $0.2 \Omega \text{ cm}$ 的理想 p 型 GaN^[7, 8, 9]。然而, 实验结果表明, 再增加 Mg 掺杂剂量, 退火后却得不到载流子浓度更高, 电阻率更低的 p 型 GaN。我们认为可能有以下几个方面的原因。

最主要的原因是掺杂本身会导致 GaN 晶体损伤, 缺陷增多。在我们的实验条件下, 非故意掺杂 GaN 样品 X 射线双晶衍射摇摆曲线的半峰宽 FWHM 一般都小于 0.1° 。掺杂的样品晶体质量很难达到这种程度, 大多数在 0.1° 至 0.5° 之间。进一步比较可知掺杂剂量和样品晶体质量存在反比关系。掺杂剂量越大, 样品质量越差。Mg 掺杂 GaN 样品在剂量适当时表面平整光滑, 肉眼观察是透明的。随着 Mg

掺杂剂量增加, 样品表面逐渐变差, 最后呈灰白色。这些缺陷可能导致各种施主能级, 从而对受主杂质起补偿作用。

与此同时, 在大剂量掺杂这一范围内继续增加 Mg 掺杂的剂量时, 虽然样品中的 Mg 原子数会较大幅度地增加, 退火后被激活的 Mg 原子数也较大幅度地增加, 但是价带中的空穴浓度并没有大幅度地增加。这是因为轻掺杂时 Mg 只取代 Ga 原子, 占据在价带上 250meV 处的浅受主能级。而重掺杂时 Mg 对 Ga 的取代已达到饱和, 它开始逐渐取代 N, 占据在禁带中间的多重深受主能级。由非本征半导体的费米统计理论可知, Mg 原子占据这些深受主能级导致 GaN 晶体空穴浓度增加的量远远低于比 Mg 原子占据 Mg_{Ga} 浅能级导致的空穴浓度增加。这一解释的依据是 Mg, Zn 掺杂 GaN 的荧光特性。Zn 掺杂 GaN 的常温荧光特性为: 轻掺杂时只有 2.8eV 的峰; 随着掺杂剂量的提高, 还可分别观察到 2.5-2.6, 2.2 和 1.8-1.9eV 三个峰。Boulou 和 Monemar 等人的结论是: 轻掺杂时替代原子 Zn_{Ga} 形成浅受主发光中心; 重掺杂时还会产生替代原子 Zn_N , 形成三重受主能级^[7, 8]。Mg 掺杂 GaN 的荧光特性和 Zn 掺杂 GaN 类似^[10, 11, 12]。因此, 上面对高剂量 Mg 掺杂 GaN 电学特性的分析是合理的。

此外, 退火时间也不能无限延长。高温下时间过长会导致 GaN 分解, N 空位等起施主作用的缺陷增多。从而限制了高剂量掺杂时 Mg 的激活比例。

综合上面的分析可知, Mg 掺杂剂量较大时, Mg 的浅受主能级饱和, 其剂量的继续增大并不能有效地增加退火后样品空穴浓度。相反, 由于晶格缺陷的增多, 引入了施主能级, 补偿了被激活的 Mg 原子。加上退火时间的限制, 高浓度掺杂时补偿因素逐渐占主导地位, 使得热退火得不到高空穴浓度, 低电阻率的 p 型 GaN。

2.4 自由电子激光辐照法制备 P 型 GaN

该方法是利用自由电子激光照射掺 Mg 的 GaN 样品。自由电子激光具有波长可调节及高峰值功率 ($\sim MW$) 超短脉冲 ($\sim 4ps$) 两个特点。

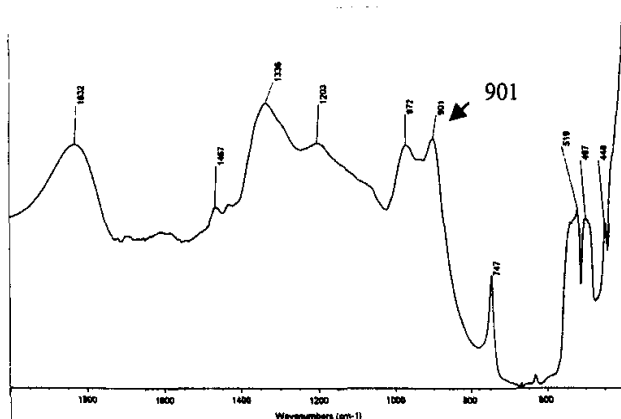


图 2-16 未退火的 Mg 掺杂 GaN 的红外吸收谱

掺杂剂量增加, 样品表面逐渐变差, 最后呈灰白色。这些缺陷可能导致各种施主能级, 从而对受主杂质起补偿作用。

与此同时, 在大剂量掺杂这一范围内继续增加 Mg 掺杂的剂量时, 虽然样品中的 Mg 原子数会较大幅度地增加, 退火后被激活的 Mg 原子数也较大幅度地增加, 但是价带中的空穴浓度并没有大幅度地增加。这是因为轻掺杂时 Mg 只取代 Ga 原子, 占据在价带上 250meV 处的浅受主能级。而重掺杂时 Mg 对 Ga 的取代已达到饱和, 它开始逐渐取代 N, 占据在禁带中间的多重深受主能级。由非本征半导体的费米统计理论可知, Mg 原子占据这些深受主能级导致 GaN 晶体空穴浓度增加的量远远低于比 Mg 原子占据 Mg_{Ga} 浅能级导致的空穴浓度增加。这一解释的依据是 Mg, Zn 掺杂 GaN 的荧光特性。Zn 掺杂 GaN 的常温荧光特性为: 轻掺杂时只有 2.8eV 的峰; 随着掺杂剂量的提高, 还可分别观察到 2.5-2.6, 2.2 和 1.8-1.9eV 三个峰。Boulou 和 Monemar 等人的结论是: 轻掺杂时替代原子 Zn_{Ga} 形成浅受主发光中心; 重掺杂时还会产生替代原子 Zn_N , 形成三重受主能级^[7, 8]。Mg 掺杂 GaN 的荧光特性和 Zn 掺杂 GaN 类似^[10, 11, 12]。因此, 上面对高剂量 Mg 掺杂 GaN 电学特性的分析是合理的。

此外, 退火时间也不能无限延长。高温下时间过长会导致 GaN 分解, N 空位等起施主作用的缺陷增多。从而限制了高剂量掺杂时 Mg 的激活比例。

综合上面的分析可知, Mg 掺杂剂量较大时, Mg 的浅受主能级饱和, 其剂量的继续增大并不能有效地增加退火后样品空穴浓度。相反, 由于晶格缺陷的增多, 引入了施主能级, 补偿了被激活的 Mg 原子。加上退火时间的限制, 高浓度掺杂时补偿因素逐渐占主导地位, 使得热退火得不到高空穴浓度, 低电阻率的 p 型 GaN。

2.4 自由电子激光辐照法制备 P 型 GaN

该方法是利用自由电子激光照射掺 Mg 的 GaN 样品。自由电子激光具有波长可调节及高峰值功率 ($\sim MW$) 超短脉冲 ($\sim 4ps$) 两个特点。

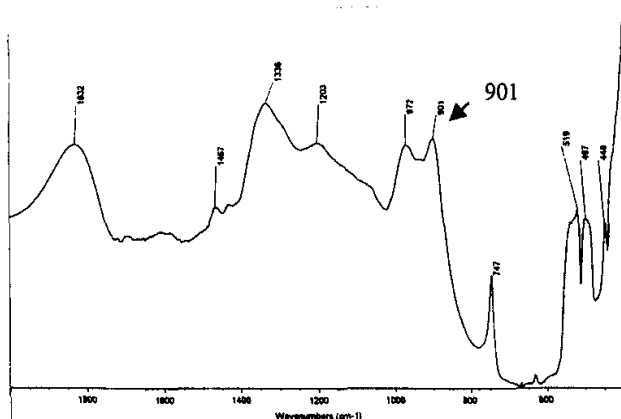


图 2-16 未退火的 Mg 掺杂 GaN 的红外吸收谱

首先我们利用傅立叶变换红外掠入射法测量了未退火的 Mg 掺杂 GaN 的红外吸收谱, 见图 2-16。从该图我们发现在 901cm^{-1} ($11.1\text{ }\mu\text{m}$) 处为一较强吸收峰。因而, 我们采用 $11.17\text{ }\mu\text{m}$ 的自由电子激光于室温下照射该样品。

照射前后, 分别对样品进行了范德堡 Hall 测量。结果发现, 照射前, 载流子浓度为 $p=2.50\times 10^{14}\text{cm}^{-3}$, 电阻率为 $2486\Omega\cdot\text{cm}$, 迁移率为 $10.6\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 。照射后变为 $2.50\times 10^{15}\text{cm}^{-3}$, 电阻率为 $128\Omega\cdot\text{cm}$, 迁移率为 $20.4\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 。可见, 空穴的浓度提高了一个量级。

该结果表明, 自由电子激光照射可以激活 Mg 掺杂 GaN 中被钝化的 Mg 杂质。进一步通过调节自由电子激光的波长, 研究自由电子激光的波长和 Mg 掺杂 GaN 中 Mg-H 的各振动模式之间的关系, 是我们下一步的目标。

2.5 离子注入法制备 P 型 GaN

离子注入技术现在已经普遍用于半导体的工业生产和研究。在半导体器件生产中, 离子注入技术与常规的掺杂工艺相比, 具有如下许多优点:

- (1) 注入的杂质不受靶材料溶解度的限制。离子注入过程和高温热扩散工艺相比, 具有本质不同的物理过程。前者掺杂指标不受扩散系数和化学结合力等因素的限制, 原则上对各种元素均可掺杂, 并且能够在低温、室温、高温三种情况下进行注入。所以, 可以避免热扩散的高温过程所带来的不良影响。
- (2) 离子注入可以精确地控制掺杂杂质的数量和掺杂深度。对于要求杂质浓度分布形状很特殊的某些器件, 就更需要离子注入进行掺杂。
- (3) 离子注入不会产生象热扩散那样严重的横向扩散。一般在较低的温度下处理时, 由于离子的直进性, 注入的杂质是按图形板模近于垂直向里选择掺杂。
- (4) 离子注入掺杂可实现大面积均匀掺杂。
- (5) 离子注入掺杂过程是低温过程, 可以避免热扩散所引入的热缺陷, 因此特别适用于易被热分解的半导体材料的掺杂(如化合物半导体)。
- (6) 离子注入掺杂杂质纯度高。离子注入是通过质量分析器来选取单一杂质离子的, 从而保证了掺杂纯度不受杂质源纯度的影响。
- (7) 能量的入射离子能够穿透一定厚度的掩蔽膜(如 SiO_2)进行注入。另外, 离子能通过表面层注入, 在一定条件下, 使晶体表面避免如热扩散所带来的不规则和吸附层等不良影响。
- (8) 离子注入技术在化合物半导体方面的应用则具有更特殊的意义。因为化合物半导体材料是由几种元素按照一定的组分比构成的, 进行掺杂时比

首先我们利用傅立叶变换红外掠入射法测量了未退火的 Mg 掺杂 GaN 的红外吸收谱, 见图 2-16。从该图我们发现在 901cm^{-1} ($11.1\text{ }\mu\text{m}$) 处为一较强吸收峰。因而, 我们采用 $11.17\text{ }\mu\text{m}$ 的自由电子激光于室温下照射该样品。

照射前后, 分别对样品进行了范德堡 Hall 测量。结果发现, 照射前, 载流子浓度为 $p=2.50\times 10^{14}\text{cm}^{-3}$, 电阻率为 $2486\Omega\cdot\text{cm}$, 迁移率为 $10.6\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 。照射后变为 $2.50\times 10^{15}\text{cm}^{-3}$, 电阻率为 $128\Omega\cdot\text{cm}$, 迁移率为 $20.4\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 。可见, 空穴的浓度提高了一个量级。

该结果表明, 自由电子激光照射可以激活 Mg 掺杂 GaN 中被钝化的 Mg 杂质。进一步通过调节自由电子激光的波长, 研究自由电子激光的波长和 Mg 掺杂 GaN 中 Mg-H 的各振动模式之间的关系, 是我们下一步的目标。

2.5 离子注入法制备 P 型 GaN

离子注入技术现在已经普遍用于半导体的工业生产和研究。在半导体器件生产中, 离子注入技术与常规的掺杂工艺相比, 具有如下许多优点:

- (1) 注入的杂质不受靶材料溶解度的限制。离子注入过程和高温热扩散工艺相比, 具有本质不同的物理过程。前者掺杂指标不受扩散系数和化学结合力等因素的限制, 原则上对各种元素均可掺杂, 并且能够在低温、室温、高温三种情况下进行注入。所以, 可以避免热扩散的高温过程所带来的不良影响。
- (2) 离子注入可以精确地控制掺杂杂质的数量和掺杂深度。对于要求杂质浓度分布形状很特殊的某些器件, 就更需要离子注入进行掺杂。
- (3) 离子注入不会产生象热扩散那样严重的横向扩散。一般在较低的温度下处理时, 由于离子的直进性, 注入的杂质是按图形板模近于垂直向里选择掺杂。
- (4) 离子注入掺杂可实现大面积均匀掺杂。
- (5) 离子注入掺杂过程是低温过程, 可以避免热扩散所引入的热缺陷, 因此特别适用于易被热分解的半导体材料的掺杂(如化合物半导体)。
- (6) 离子注入掺杂杂质纯度高。离子注入是通过质量分析器来选取单一杂质离子的, 从而保证了掺杂纯度不受杂质源纯度的影响。
- (7) 能量的入射离子能够穿透一定厚度的掩蔽膜(如 SiO_2)进行注入。另外, 离子能通过表面层注入, 在一定条件下, 使晶体表面避免如热扩散所带来的不规则和吸附层等不良影响。
- (8) 离子注入技术在化合物半导体方面的应用则具有更特殊的意义。因为化合物半导体材料是由几种元素按照一定的组分比构成的, 进行掺杂时比

元素半导体复杂, 采用常规的高温扩散工艺会遇到更多的困难。若采用离子注入技术, 就比较方便易行。

早在二十世纪七十年代, Pankove 及其合作者^[13]就研究了 Mg 及其他多种离子注入 GaN 的性质。虽然他们没有得到 p 型 GaN, 但是通过 PL 谱得到了 Mg 在 GaN 中的束缚能级约 250meV。近年来由于高质量 GaN 的生长成为可能, 离子注入 GaN 的性质被大量研究。对于 n 型掺杂, 主要集中研究 Si 的离子注入^[14-16]。目前, 利用 Si 离子(100keV, $2 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$)和 Ca 离子(40keV, $5 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$)注入已经获得了场效应晶体管(JFET)^[17]。另外, J. Burm 等人^[18]用 Si 离子(30keV, $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$)浅注入(228 Å)生长掺杂过 Si 的 GaN 中用于改进表面载流子浓度, 使表面载流子浓度从 $2.2 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 升到 $4 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$, 并使 n 型欧姆接触降低到 $3.6 \times 10^{-8} \Omega \text{cm}^2$, 这一数值达到生长掺杂 n 型欧姆接触的最好值。对于 p 型掺杂, 主要集中在 Mg 离子注入的研究^[19-22], 将在下一节详细论述。其他如 N、Ca、O、Be 和 Zn 等^[23]的离子注入也有相应研究。值得注意的是 Ca 可以作为 p 型 GaN 的受主杂质, J.C.Zolper^[24]用 Ca 离子(180keV, $5 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$)注入经 1100°C、15s 的退火得到 p 型 GaN, 且测得 Ca 的激活率为 100%和受主能级为 169meV。这与 Mg 的 150meV 的能级非常接近, 使得 Ca 有可能成为另一种 p 型杂质。

总之, 虽然现在离子注入技术在 GaN 中应用的研究报道还不多, 但是正逐渐受到重视。随着进一步深入的研究, 相信离子注入必将对 GaN 器件性能产生重大提高。

Mg 离子注入 GaN 后退火获得 p 型比较困难, 直到 1994 年, M. Rubin^[7]才首次用 Mg 离子注入经过 800°C、30 分钟退火获得了 p 型 GaN, 他们的 GaN 是用 MBE 设备生长的。随后 S.J.Pearson 等^[8]报道了用 MOCVD 生长 GaN, 通过 Mg^+/P^+ 离子(180/250keV, $5 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$)同时注入后经 1050°C、10s 的快速退火也获得了 p 型。他们认为注入 P^+ 的作用是增加样品中的空位, 使得 Mg 在退火后更容易变成替代原子。目前报道的注入获得的 p 型的载流子浓度都没有能够达到生长掺杂的水平, 不适用于 GaN 发光器件的应用。根据目前 GaN 发光器件应用中 p 型欧姆接触所遇到的困难和离子注入的优点, 参考 n 型欧姆接触可以通过 Si 离子浅注入降低的事实, 我们研究用 Mg 离子浅注入 Mg 生长掺杂的 GaN 中, 以形成表面 p 型重掺杂来降低 p 型欧姆接触, 并成功的获得了高空穴载流子浓度的 p 型 GaN, 具体实验如下。

首先, 用低压 MOCVD 系统在(0001) Al_2O_3 衬底生长掺杂 Mg 的 GaN, 厚度大约 1 μm 。掺杂浓度略高于平常制作 p 型 GaN 时的 Mg 掺杂浓度, 我们做过二次离子质谱 (Secondary Ion Mass Spectrometry), 即 SIMS 分析样品中 Mg 的浓度分布。如

图 2-17, 从图中我们可以看出 Mg 在 GaN 中分布均匀, 浓度大约是 1×10^{20} 。样品随后被分成两部分, 一部分用做 Mg 注入的研究, 一部分用做未注入的相应的对照研究。

离子注入是由北京师范大学的低能物理研究所完成的, 应用 20keV 离子注入机注入, 注入条件见表 2-3。

注入离子	能量(keV)	剂量(cm^{-2})	注入深度(nm)
Mg^+	20	2×10^{13}	100

表 2-3 Mg 离子注入条件

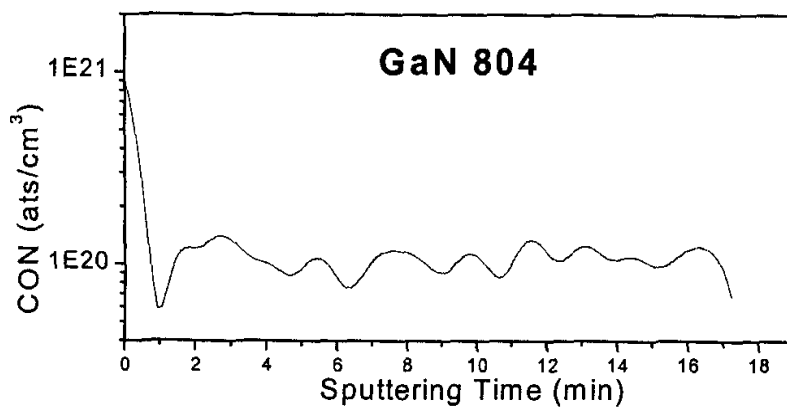


图 2-17 GaN 中 Mg 的 SIMS 深度分布

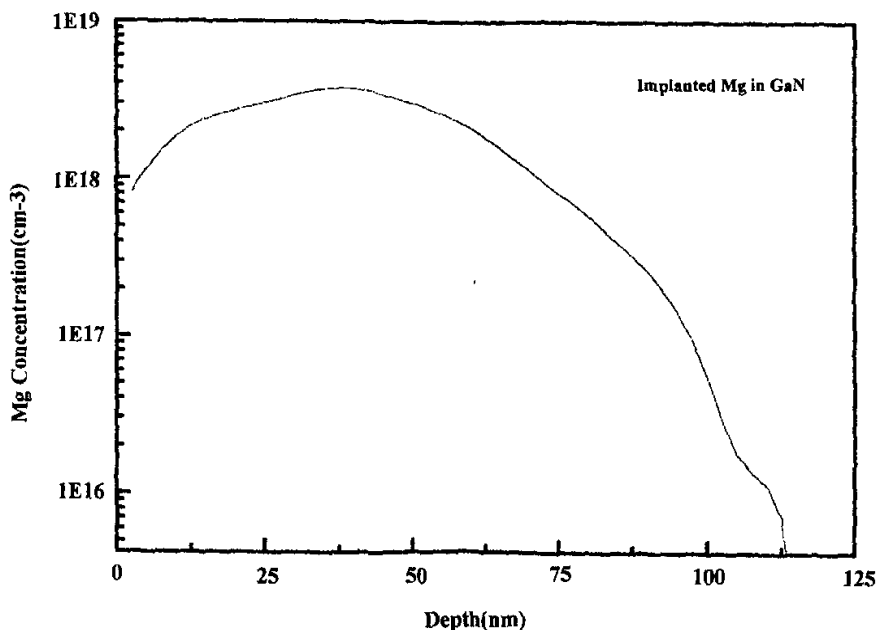


图 2-18 Mg 注入(20keV, $2 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$)GaN 的深度浓度分布(模拟计算获得)

注入的 Mg 离子在 Mg 掺杂 GaN 中的分布如图 2-18 所示, 这一分布是通过北师大的模拟软件计算得到的。注入和未注入离子的样品都被分割成多个小块, 同时进行 N_2 气氛下 800°C 不同时间的退火实验, 然后用范德堡 Hall 法测量样品的载流子浓度。

未进行离子注入的样品退火前为 n 型, 载流子浓度为 10^{17}cm^{-3} 量级。在 800°C 下退火 20 分钟、30 分钟、60 分钟后, 样品未能转化为 p 型。我们认为原因是背景载流子浓度较高, 激活的 Mg 产生的空穴载流子不足以补偿 n 型背景载流子。进行离子注入的样品退火前由于注入损伤, 表面不透明。 800°C 退火 20 分钟到 30 分钟后变透明, 表明损伤的恢复。虽然仍为 n 型, 但载流子浓度已下降。 800°C 退火 60 分钟后, 该样品转化为 p 型, 其空穴载流子浓度达 $8.28 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 。见图 2-19。这是一个相当好的结果。表明在高掺杂样品中注入的 Mg 仍然可以替换 Ga 原子, 充当 p 型杂质。这无疑为提高 GaN 基材料的 P 型载流子浓度提供了一个新的方法。进一步的研究还将在本实验室继续。

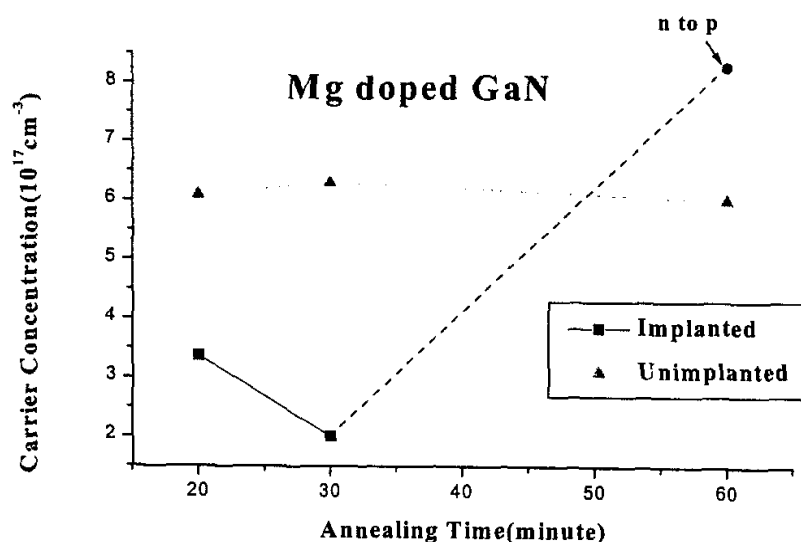


图 2-19 载流子浓度和退火时间的关系

2.6 小结

本章我们获得以下研究结果

(1) 规退火法制备 P 型 GaN

通过该退火方法获得的 Mg 掺杂样品空穴浓度高达 $6.9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, 达到了国际先进水平。二次离子质谱表明 Mg 掺杂水平为 10^{20} cm^{-3} 量级。激活率约 7%。Hall 测试及光荧光测试结果表明 700°C 至 850°C 是最佳的退火温度。

(2) 快速退火法制备 P 型 GaN

该方法也可获得较好结果。X 射线双晶衍射摇摆曲线的半高宽结果表明该方法对 Mg 掺杂 GaN 的晶体质量影响较小, 原因在于样品在高温下持续的时间较短。

(3) 自由电子激光辐照法制备 P 型 GaN

通过该创新的方法, 使所用样品的空穴载流子浓度提高了一个量级。

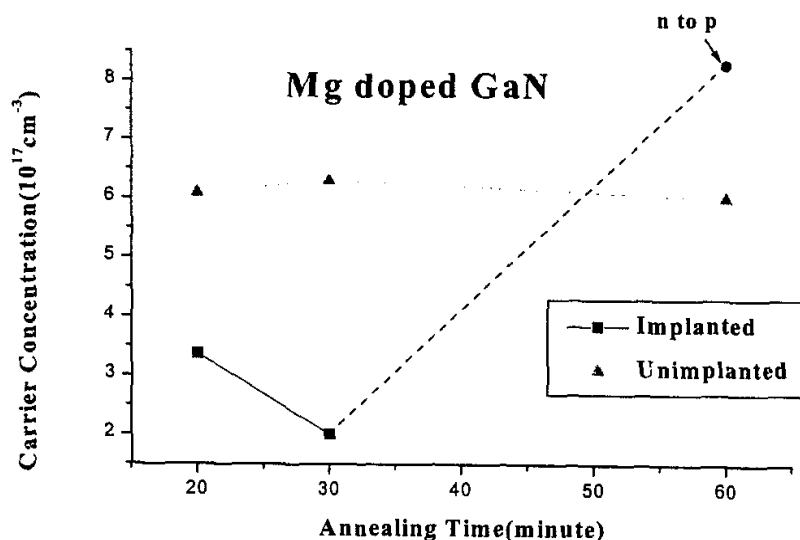


图 2-19 载流子浓度和退火时间的关系

2.6 小结

本章我们获得以下研究结果

(1) 规退火法制备 P 型 GaN

通过该退火方法获得的 Mg 掺杂样品空穴浓度高达 $6.9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ，达到了国际先进水平。二次离子质谱表明 Mg 掺杂水平为 10^{20} cm^{-3} 量级。激活率约 7%。Hall 测试及光荧光测试结果表明 700℃ 至 850℃ 是最佳的退火温度。

(2) 快速退火法制备 P 型 GaN

该方法也可获得较好结果。X 射线双晶衍射摇摆曲线的半高宽结果表明该方法对 Mg 掺杂 GaN 的晶体质量影响较小，原因在于样品在高温下持续的时间较短。

(3) 自由电子激光辐照法制备 P 型 GaN

通过该创新的方法，使所用样品的空穴载流子浓度提高了一个量级。

该方法值得进一步深入研究。

(4) 离子注入法制备 P 型 GaN·····

该方法得到的 P 型 GaN 的空穴载流子浓度达 $8.28 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 。是一个具有实用价值的方法。进一步的研究实验也是我们下一步将开展的工作。

参考文献

- (1) Nakamura, et al, Jpn. Appl. Phys. 31, 1258 (1992)
- (2) J. Neugebauer, et al, Phys. Rev. Lett. 75, 4452, (1995)
- (3) W. Gotz, et al, Appl. Phys. Lett. 69 (24), 3725 (1996)
- (4) S. J. pearton, et al, Appl. Phys. Lett. 68 (19), 2690 (1996)
- (5) S. J. pearton, et al, Appl. Phys. Lett. 69 (13), 1879 (1996)
- (6) X. Li et al, J. Appl. Phys. 80 (5) 1 Septmber 1996
- (7) S. Nakamura, and G. Fasol, The Blue Laser Diode (Springer-Verlag, Heidelberg, ed. 1, 1997)
- (8) Z. J. Yang, X. J. Mao, Y. Z. Tong, F. Li, S. X. Jin, X. M. Ding, S. M. Wang and G. Y. Zhang, Proceedings of the international topical meeting on III-V nitrides materials and devices, p25, 1998, Beijing, China
- (9) S. Strite, M. E. Lin and H. Morkoc, Thin Solid Films, 231 (1993), 197
- (10) G. Jacob, M. Boulou and M. Furtado, J. Cryst. Growth, 42 (1977), 136
- (11) S. Strite and H. Morkoc, J. Vac. Sci. Technol. B, 10, 4 (1992), 1237
- (12) H. Amano, M. Kito, K. Hiratsuka and I. Asasaki, J. Electrochem. Soc., 137, 5 (1990), 1639
- (13) . I. Pankove and J. A. Hutchby, J. Appl. Phys. 47, 5387 (1976)
- (14) . H. Tan, J. S. Williams, J. Zou, D. J. H. Cockayne, S. J. Pearton and R. A. Srahl Appl. Phys. Lett. 69 (16), 2364 (1996)
- (15) . H. Tan, J. S. Williams, J. Zou, D. J. H. Cockayne, S. J. Pearton, J. C. Zolper and R. A. Srahl, Appl. Phys. Lett. 72 (10), 1190 (1998)
- (16) X. A. Cao, C. R. Abernathy, R. K. Singh, J. Pearton, M. Fu, V. Sarvepalli, J. A. Sekhar, J. C. Zolper, D. J. Rieger, J. Han, T. J. Drummond, R. J. Shul, R. G. Wilson, Appl. Phys. Lett. 72 (2), 229 (1998)
- (17) J. C. Zolper, R. J. Shul, A. G. Baca, R. G. Wilson, S. J. Pearton, R. A. Stall, Appl. Phys. Lett. 68 (16), 2273 (1996)
- (18) J. Burm, K. Chu, W. A. Davis, W. J. Schaff and T. J. Eustis, Appl. Phys. Lett. 70 (4), 464 (1997)
- (19) M. Rubin, N. Newman, J. S. Chan, J. C. Fu and J. T. Ross, Appl. Phys. Lett. 64, 64 (1994)

该方法值得进一步深入研究。

(4) 离子注入法制备 P 型 GaN·····

该方法得到的 P 型 GaN 的空穴载流子浓度达 $8.28 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 。是一个具有实用价值的方法。进一步的研究实验也是我们下一步将开展的工作。

参考文献

- (1) Nakamura, et al, Jpn. Appl. Phys. 31, 1258 (1992)
- (2) J. Neugebauer, et al, Phys. Rev. Lett. 75, 4452, (1995)
- (3) W. Gotz, et al, Appl. Phys. Lett. 69 (24), 3725 (1996)
- (4) S. J. pearton, et al, Appl. Phys. Lett. 68 (19), 2690(1996)
- (5) S. J. pearton, et al, Appl. Phys. Lett. 69 (13), 1879(1996)
- (6) X. Li et al, J. Appl. Phys. 80 (5) 1 Septmber 1996
- (7) S. Nakamura, and G. Fasol, The Blue Laser Diode (Springer-Verlag, Heidelberg, ed. 1, 1997)
- (8) Z. J. Yang, X. J. Mao, Y. Z. Tong, F. Li, S. X. Jin, X. M. Ding, S. M. Wang and G. Y. Zhang, Proceedings of the international topical meeting on III-V nitrides materials and devices, p25, 1998, Beijing, China
- (9) S. Strite, M. E. Lin and H. Morkoc, Thin Solid Films, 231(1993), 197
- (10) G. Jacob, M. Boulou and M. Furtado, J. Cryst. Growth, 42(1977), 136
- (11) S. Strite and H. Morkoc, J. Vac. Sci. Technol. B, 10, 4(1992), 1237
- (12) H. Amano, M. Kito, K. Hiratsuka and I. Asasaki, J. Electrochem. Soc., 137, 5(1990), 1639
- (13) . I. Pankove and J. A. Hutchby, J. Appl. Phys. 47, 5387(1976)
- (14) . H. Tan, J. S. Williams, J. Zou, D. J. H. Cockayne, S. J. Pearton and R. A. Sral Appl. Phys. Lett. 69(16), 2364(1996)
- (15) . H. Tan, J. S. Williams, J. Zou, D. J. H. Cockayne, S. J. Pearton, J. C. Zolper and R. A. Sral, Appl. Phys. Lett. 72(10), 1190(1998)
- (16) X. A. Cao, C. R. Abernathy, R. K. Singh, J. Pearton, M. Fu, V. Sarvepalli, J. A. Sekhar, J. C. Zolper, D. J. Rieger, J. Han, T. J. Drummond, R. J. Shul, R. G. Wilson, Appl. Phys. Lett. 72(2), 229(1998)
- (17) J. C. Zolper, R. J. Shul, A. G. Baca, R. G. Wilson, S. J. Pearton, R. A. Stall, Appl. Phys. Lett. 68(16), 2273(1996)
- (18) J. Burm, K. Chu, W. A. Davis, W. J. Schaff and T. J. Eustis, Appl. Phys. Lett. 70(4), 464(1997)
- (19) M. Rubin, N. Newman, J. S. Chan, J. C. Fu and J. T. Ross, Appl. Phys. Lett. 64, 64 (1994)

- (20) S. J. Pearton, C. B. Vartuli, J. C. Zolper, C. Yuan and R. A. Stall, Appl. Phys. Lett. 67, 1435 (1995)
- (21) J. S. Chan, N. W. Cheung, L. Schloss, E. Jones, W. S. Wong, N. Newman, X. Liu, E. R. Weber, A. Gassman and M. D. Rubin, Appl. Phys. Lett. 68, 2702 (1996)
- (22) J. C. Zolper, M. H. Crawford, S. J. Pearton, C. R. Abernathy, C. B. Vartuli, C. Yuan and R. A. Stall, J. Elec. Mater. 25, 839 (1996)
- (23) R. G. Wilson, S. J. Pearton, C. R. Abernathy and J. M. Zavada, Appl. Phys. Lett. 66(17), 2238(1995)
- (24) J. C. Zolper, R. G. Wilson, S. J. Pearton, R. A. Stall, Appl. Phys. Lett. 68, 1945 (1996)

第三章 MOCVD 生长的 InGaN/GaN 多量子阱 LED 的研究

3.1 引言

III-V 族氮化物在蓝、绿和紫外光波段光电器件方面有着广泛用途¹，发光二极管是 III-V 族氮化物材料最重要的应用之一。而 MOCVD 是生长高质量氮化物的最主要方法。本章我们利用先进的 MOCVD 系统和生长方法，在国内率先生长出了高质量的 InGaN/GaN 多量子阱兰绿 LED。

3.1.1 MOCVD 的基础理论

MOCVD 设备可分为五个主体部分：载气和源供应系统，反应室，控制系统，尾气处理系统和安全保障系统。MOCVD 所用的源有气体源和需要用载气携带的固、液体源；控制系统又分为开关、压强、流量和温度四个控制分系统，分别控制阀门的开和关，输运管道和反应室的压强，载气及气体源的流量和反应室以及源的温度等；尾气处理系统由裂解炉和喷淋塔或化学催化吸附室组成，用于分解和吸收尾气中的有毒物质，减少污染；安全系统包括高温、高压、水冷、有毒气体和可燃气体报警装置以及应急反应装置，用于保证系统和操作人员的安全。

MOCVD 的工作原理大致为：当有机源处于某一恒定温度时，其饱和蒸汽压是一定的。通过流量计控制载气的流量，就可知载气流经有机源时携带的有机源的量。多路载气携带不同的源输运到反应室入口混合，然后输送到衬底处，在高温作用下发生化学反应，在衬底上外延生长。反应副产物经尾气排出。

分析 MOCVD 晶体生长的反应过程时，通常将问题分为热力学、动力学等方面。热力学用来确定外延生长的驱动力，可以给出生长速率和多元晶体中的组份。但是，热力学分析的是处于热平衡的系统，MOCVD 是一个开管系统，难以满足热平衡条件。因此热力学分析给出的只是反应过程的一种极限情况。动力学则是用来确定晶体生长中各种过程的速率。

3.1.2 MOCVD 中的热力学

在 MOCVD 生长中，有各种复杂的反应过程，从热力学数据可以判定各个反应的趋势。例如由反应源气体 A、B 生成晶体的 D 和副产物气体 C 的反应：



反应的情况可由平衡常数

第三章 MOCVD 生长的 InGaN/GaN 多量子阱 LED 的研究

3.1 引言

III-V 族氮化物在蓝、绿和紫外光波段光电器件方面有着广泛用途¹, 发光二极管是 III-V 族氮化物材料最重要的应用之一。而 MOCVD 是生长高质量氮化物的最主要方法。本章我们利用先进的 MOCVD 系统和生长方法, 在国内率先生长出了高质量的 InGaN/GaN 多量子阱兰绿 LED。

3.1.1 MOCVD 的基础理论

MOCVD 设备可分为五个主体部分: 载气和源供应系统, 反应室, 控制系统, 尾气处理系统和安全保障系统。MOCVD 所用的源有气体源和需要用载气携带的固、液体源; 控制系统又分为开关、压强、流量和温度四个控制分系统, 分别控制阀门的开和关, 输运管道和反应室的压强, 载气及气体源的流量和反应室以及源的温度等; 尾气处理系统由裂解炉和喷淋塔或化学催化吸附室组成, 用于分解和吸收尾气中的有毒物质, 减少污染; 安全系统包括高温、高压、水冷、有毒气体和可燃气体报警装置以及应急反应装置, 用于保证系统和操作人员的安全。

MOCVD 的工作原理大致为: 当有机源处于某一恒定温度时, 其饱和蒸汽压是一定的。通过流量计控制载气的流量, 就可知载气流经有机源时携带的有机源的量。多路载气携带不同的源输运到反应室入口混合, 然后输送到衬底处, 在高温作用下发生化学反应, 在衬底上外延生长。反应副产物经尾气排出。

分析 MOCVD 晶体生长的反应过程时, 通常将问题分为热力学、动力学等方面。热力学用来确定外延生长的驱动力, 可以给出生长速率和多元晶体中的组份。但是, 热力学分析的是处于热平衡的系统, MOCVD 是一个开管系统, 难以满足热平衡条件。因此热力学分析给出的只是反应过程的一种极限情况。动力学则是用来确定晶体生长中各种过程的速率。

3.1.2 MOCVD 中的热力学

在 MOCVD 生长中, 有各种复杂的反应过程, 从热力学数据可以判定各个反应的趋势。例如由反应源气体 A、B 生成晶体的 D 和副产物气体 C 的反应:



反应的情况可由平衡常数

$$K = \frac{P_C^3 a_D}{P_A^2 P_B} \quad (3-2)$$

来判断。式中 P_A , P_B 和 P_C 分别为 A, B 和 C 的分压, a_D 为 D 的活度。在外延区希望 A 和 B 充分作用生成尽可能多的 C 和 D。在源区则相反。若 $\lg(K)$ 为很大的正值, 则反应主要向右方进行, 有利于外延的进行; 若 $\lg(K)$ 为很大的负值, 则反应主要向左方进行, 这是源区要求的。K 的值可通过改变反应温度和某些反应物流量来改变。

3.1.3 MOCVD 系统的动力学

MOCVD 的动力学过程与反应体系和反应室结构紧密相关。反应气体在衬底上方作定向运动, 此外, 气体还因为反应室的几何形状和反应室内存在的温度梯度而产生热对流和扩散, 结果导致反应室内气体运动十分复杂, 它们给质量输运带来较大的影响。为解决 MOCVD 这样的开管系统外延生长动力学问题, 一些研究者将流体力学的边界层理论与化学动力学原理结合起来, 为生长工艺的优化和反应室的设计提供了有益的指导。

(I) 边界层理论

水平反应室中, 当粘滞流体以速度 v_0 从一平板 (基座和衬底) 上方流过时, 由于流体与平板间存在摩擦力, 致使紧贴基座表面的流体流速降为零。其上方的流体也因流体间的粘滞作用而逐步降低速度。离基座越近, 流速越小。远离基座的地方流速仍为 v_0 。这样在接近基座表面的流体中就出现一个速度受到干扰的薄层, 称为边界层, 也称为附面层或停滞层。通常把边界层的厚度 δ 定义为由基座表面到流速为 $0.99 v_0$ 处的距离。

边界层的速度分布和厚度分别为²:

$$\frac{v(x, y)}{v_0} = \frac{3}{2} \left(\frac{y}{\delta} \right) - \frac{1}{2} \left(\frac{y}{\delta} \right)^3, 0 \leq y \leq \delta \quad (3-3)$$

$$\delta = \delta(x) = A \sqrt{\frac{\mu x}{\rho v_0}}$$

其中 x , y 分别为反应室气流方向坐标和垂直气流方向的纵向坐标, A 为常数一般在 $2/3 \sim 5$ 之间, μ 为流体粘滞系数, ρ 为流体密度。

当载气携带反应物通过基座上方时, 远离基座的气流中反应物的浓度是均匀的。而在基座和衬底上方附近, 由于发生化学反应, 消耗了反应物, 其浓度降低。这样在基座上方一薄层流体中, 必然存在着一个浓度梯度的区域。该区域主要处于速度停滞层内, 流体的流速很慢, 故反应物的传输主要由分子扩散的方式来实现, 这样一个浓度梯度的薄层称为扩散层或质量边界层 δ_c 。

$$K = \frac{P_C^3 a_D}{P_A^2 P_B} \quad (3-2)$$

来判断。式中 P_A , P_B 和 P_C 分别为 A, B 和 C 的分压, a_D 为 D 的活度。在外延区希望 A 和 B 充分作用生成尽可能多的 C 和 D。在源区则相反。若 $\lg(K)$ 为很大的正值, 则反应主要向右方进行, 有利于外延的进行; 若 $\lg(K)$ 为很大的负值, 则反应主要向左方进行, 这是源区要求的。K 的值可通过改变反应温度和某些反应物流量来改变。

3.1.3 MOCVD 系统的动力学

MOCVD 的动力学过程与反应体系和反应室结构紧密相关。反应气体在衬底上方作定向运动, 此外, 气体还因为反应室的几何形状和反应室内存在的温度梯度而产生热对流和扩散, 结果导致反应室内气体运动十分复杂, 它们给质量输运带来较大的影响。为解决 MOCVD 这样的开管系统外延生长动力学问题, 一些研究者将流体力学的边界层理论与化学动力学原理结合起来, 为生长工艺的优化和反应室的设计提供了有益的指导。

(I) 边界层理论

水平反应室中, 当粘滞流体以速度 v_0 从一平板 (基座和衬底) 上方流过时, 由于流体与平板间存在摩擦力, 致使紧贴基座表面的流体流速降为零。其上方的流体也因流体间的粘滞作用而逐步降低速度。离基座越近, 流速越小。远离基座的地方流速仍为 v_0 。这样在接近基座表面的流体中就出现一个速度受到干扰的薄层, 称为边界层, 也称为附面层或停滞层。通常把边界层的厚度 δ 定义为由基座表面到流速为 $0.99 v_0$ 处的距离。

边界层的速度分布和厚度分别为²:

$$\frac{v(x, y)}{v_0} = \frac{3}{2} \left(\frac{y}{\delta} \right) - \frac{1}{2} \left(\frac{y}{\delta} \right)^3, 0 \leq y \leq \delta \quad (3-3)$$

$$\delta = \delta(x) = A \sqrt{\frac{\mu x}{\rho v_0}}$$

其中 x , y 分别为反应室气流方向坐标和垂直气流方向的纵向坐标, A 为常数一般在 $2/3 \sim 5$ 之间, μ 为流体粘滞系数, ρ 为流体密度。

当载气携带反应物通过基座上方时, 远离基座的气流中反应物的浓度是均匀的。而在基座和衬底上方附近, 由于发生化学反应, 消耗了反应物, 其浓度降低。这样在基座上方一薄层流体中, 必然存在着一个浓度梯度的区域。该区域主要处于速度停滞层内, 流体的流速很慢, 故反应物的传输主要由分子扩散的方式来实现, 这样一个浓度梯度的薄层称为扩散层或质量边界层 δ_c 。

同样,处于高温的衬底附近的流体,也存在一个温度剧烈变化的薄层,在这里热传输也主要是靠分子扩散,而不是对流。这一薄层称为温度边界层 δ_T 。

应用扩散连续方程、热传导方程加上必要的边界条件,可得到:

$$\delta_c(x) = \frac{\delta(x)}{\sqrt[3]{\mu/\rho D}} = \frac{\delta(x)}{\sqrt[3]{P_r}} \quad (3-4)$$

其中 D 为反应物的扩散系数, P_r 叫作 Prandtl 数,是一个无量纲数。

$$\delta_T(x) = 0.958 \frac{\delta(x)}{\sqrt[3]{P_r}} \quad (3-5)$$

(II) 质量输运和限速过程

关于外延生长机制有多种模型,概括起来可以分为两大类,即气相均相反应和气-固表面复相反应机制。

均相反应机制认为:外延反应是在离衬底表面几微米的空间内发生的,反应后生成的原子或原子团再转移到衬底表面上进行外延生长。均相反应动力学模型比较简单,也得到一些实验结果的支持。但发生和研究更多的是复相反应模型。在使用 NH_3 做 N 源生长 GaN 时,由于 NH_3 很难裂解,外延反应也主要是表面复相反应。

表面复相反应机制认为:由于基座和衬底上存在着边界层,所以外延生长是按照下列步骤进行的,

- (1) 反应物气体混合物输运到外延生长区;
- (2) 反应物分子通过扩散,穿过边界层到达衬底表面
- (3) 吸附分子间或吸附物与气体分子间发生化学反应生成晶体原子和气体副产物;
- (4) 生成的晶体原子沿衬底表面迁移到达衬底表面上晶格的扭折或台阶处结合进晶体点阵;
- (5) 副产物从表面脱附扩散穿过边界层进入主气流中被排出系统。

这些步骤是按顺序进行的。每一步的速率是不相同的,总的生长速率主要由其中最慢的一步来决定。这一步骤就称为限速步骤。按限速步骤的不同,可以将 MOCVD 生长过程分为以下几种控制类型:

- 1、供气速率控制,它的限速步骤是 (1);
- 2、质量扩散控制,它的限速步骤是 (2) 或 (5),也称质量转移控制;
- 3、表面反应控制或动力学控制,它的限速步骤是 (3) 或 (4)。

其中 1、2 也统称质量输运控制。

外延生长在何种控制类型下进行,主要取决于生长条件。低温时,衬底表面上吸附分子进行化学反应的速率最慢,为动力学控制生长;升高温度,表面反应速率加快,控制过程向质量输运控制过程转化。不同的控制类型,不仅生长速率

不同, 而且外延层的晶体质量也会产生很大的差异。

MOCVD 的外延生长通常被调整到质量输运控制状态, 这样便于外延生长的控制并可得到较高质量的晶体。确定给定条件下的生长控制类型, 对外延生长的优化是非常重要的。在 MOCVD 生长过程的热力学和动力学分析中, 有许多方法可用来确定生长控制类型。其中最简单、最常用的是根据外延生长速率与各实验参数的关系在不同的控制过程中表现出的不同规律来确定。

3.2 材料生长的基础理论

3.2.1 晶体生长中的成核过程

晶体生长系统中新相物质在旧相中开始形成时并非在旧相亚稳系统的全部体积内同时发生, 而是在旧相中的某些位置产生小范围的新相物质。这种在旧相中产生小体积新相的现象就是成核。根据它的发生方式可分为均匀成核和非均匀成核。如果成核是自发产生的, 而不是靠外来的质点或衬底的诱发, 这样的成核就是均匀成核; 相反, 如果成核是靠外来的质点或衬底诱发而产生的, 这样的成核就叫作非均匀成核。

成核后的原子团并不是稳定的, 还可能发生离解。只有在一定条件下满足一定的能量关系, 原子团才不再离解, 并随着外来粒子的加入而不断长大, 这个一定数量的原子团即为临界核。晶体生长时流体相向固相转变, 系统的吉布斯自由能降低。同时由于产生各种新的界面, 而引起系统表面能的增加。根据能量平衡原理计算表明^[3], 在非均匀成核状态下, 球冠状晶核的临界曲率半径 r_c 为:

$$r_c = \frac{2\varepsilon_{cv}\Omega}{\Delta g}$$

(2-6)

其中 ε_{cv} 为晶核—气相界面的界面能, Ω 是原子半径, Δg 为形成单位摩尔晶体时引起的吉布斯自由能的降低, 也称相变驱动力。对气相生长系统成核功为:

$$\Delta G_c(r_c) = \frac{16\pi\Omega^2\varepsilon_{cv}^3}{3\Delta g^2} \frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{4} \quad (3-7)$$

其中 θ 为晶核与衬底的接触角, 它由各界面的界面能大小决定:

$$\cos\theta = \frac{\varepsilon_{sv} - \varepsilon_{cs}}{\varepsilon_{cv}} \quad (3-8)$$

接触角是影响外延成核的重要参数。

当 $\theta = 0^\circ$ 时, $\Delta G_c = 0$, 这是完全浸润的情况。此时在无驱动力的情况下晶体即可成核生长, 这种情况可等价于同质外延;

不同, 而且外延层的晶体质量也会产生很大的差异。

MOCVD 的外延生长通常被调整到质量输运控制状态, 这样便于外延生长的控制并可得到较高质量的晶体。确定给定条件下的生长控制类型, 对外延生长的优化是非常重要的。在 MOCVD 生长过程的热力学和动力学分析中, 有许多方法可用来确定生长控制类型。其中最简单、最常用的是根据外延生长速率与各实验参数的关系在不同的控制过程中表现出的不同规律来确定。

3.2 材料生长的基础理论

3.2.1 晶体生长中的成核过程

晶体生长系统中新相物质在旧相中开始形成时并非在旧相亚稳系统的全部体积内同时发生, 而是在旧相中的某些位置产生小范围的新相物质。这种在旧相中产生小体积新相的现象就是成核。根据它的发生方式可分为均匀成核和非均匀成核。如果成核是自发产生的, 而不是靠外来的质点或衬底的诱发, 这样的成核就是均匀成核; 相反, 如果成核是靠外来的质点或衬底诱发而产生的, 这样的成核就叫作非均匀成核。

成核后的原子团并不是稳定的, 还可能发生离解。只有在一定条件下满足一定的能量关系, 原子团才不再离解, 并随着外来粒子的加入而不断长大, 这个一定数量的原子团即为临界核。晶体生长时流体相向固相转变, 系统的吉布斯自由能降低。同时由于产生各种新的界面, 而引起系统表面能的增加。根据能量平衡原理计算表明^[3], 在非均匀成核状态下, 球冠状晶核的临界曲率半径 r_c 为:

$$r_c = \frac{2\varepsilon_{cv}\Omega}{\Delta g}$$

(2-6)

其中 ε_{cv} 为晶核—气相界面的界面能, Ω 是原子半径, Δg 为形成单位摩尔晶体时引起的吉布斯自由能的降低, 也称相变驱动力。对气相生长系统成核功为:

$$\Delta G_c(r_c) = \frac{16\pi\Omega^2\varepsilon_{cv}^3}{3\Delta g^2} \frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{4} \quad (3-7)$$

其中 θ 为晶核与衬底的接触角, 它由各界面的界面能大小决定:

$$\cos\theta = \frac{\varepsilon_{sv} - \varepsilon_{cs}}{\varepsilon_{cv}} \quad (3-8)$$

接触角是影响外延成核的重要参数。

当 $\theta = 0^\circ$ 时, $\Delta G_c = 0$, 这是完全浸润的情况。此时在无驱动力的情况下晶体即可成核生长, 这种情况可等价于同质外延;

当 $\theta=180^\circ$ 时, ΔG_c 最大, 这是完全不浸润的情况。相当于在自由空间形成球形晶核, 衬底对成核不起任何催化作用;

一般的情况是 $0^\circ < \theta < 180^\circ$, θ 角越小, 成核能越小, 越有利于外延生长。

在外延生长中, 特别是异质外延初期形成晶粒时, 成核的速率对晶粒的大小, 生长速率和晶体质量都有重要的影响。在 MOCVD 生长中成核速率与生长温度、反应源流量和接触角等因素有关, 控制这些生长条件是控制成核过程的重要手段。

3.2.2 薄膜的生长模式

用 MOCVD 生长晶体薄膜的过程和薄膜的结构决定于其原子种类、衬底的性质以及生长工艺条件, 形成的薄膜可以是单晶结构, 也可以是非晶态或多晶态结构。从薄膜的生长过程来看, 可以分为如下三类:

- (1) 核生长型 (Volmer-Weber 型), 也称作三维生长机制;
- (2) 层生长型 (Frank-Van de Merwe 型), 也称作二维生长机制;
- (3) 层核生长型 (Stranski-Krastanov 型), 也称作单层、二维生长后三维生长机制。

核生长型的特点是, 到达衬底的沉积原子首先凝聚成核, 后续的原子不断聚集在核附近, 使核在三维方向上不断长大而最终形成薄膜。这种类型的生长一般是在衬底晶格和薄膜晶格很不匹配时发生, 形成的薄膜一般是多晶。

层生长型的特点是, 沉积原子首先以单原子层的形式均匀地覆盖一层, 然后再生长第二层、第三层等等。这种生长就是外延生长, 通常这种状态下的生长晶体与衬底有很好的匹配。

层核生长型是上述两种生长机制的中间状态。首先在衬底表面上生长 1-2 层单原子层, 这种二维结构强烈地受到衬底晶格的影响, 晶格常数会有较大的畸变。然后, 沉积原子以核生长的方式形成小岛, 最终形成薄膜。

3.2.3 异质外延

外延生长一般可分为在衬底上生长同样材料的同质外延和生长其它材料的异质外延。因为衬底材料的限制, 同质外延的应用范围很有限, 多数的外延为异质外延。异质外延中, 为了避免衬底与外延材料结构和性质的差异对外延晶体质量的影响, 人们早期研究的目标之一是寻找能够满足器件要求的晶格常数近似匹配的异质外延材料, 例如 InGaP/GaAs, GaAlAs/GaAs, InGaAsP/InP 等。但到了八十年代以后, 这种近似晶格匹配的异质外延材料体系已不能满足飞速发展的半导体器件需要。晶格失配较大的异质外延, 如 GaAs/Si, InP/GaAs 等材料体系开始得到广泛的重视和研究。

在异质外延情况下,由于衬底与外延晶体晶格的失配、热膨胀系数的差别以及晶体极性的不同,较难得到晶格完整的高质量外延层。为释放晶格失配产生的应力,外延层中将产生失配位错,它对外延晶体质量和器件性能有很大的影响。热膨胀系数的差别,常常在外延生长后的降温过程中产生热应力,导致外延层出现裂纹,严重时会引起晶片弯曲甚至使外延层与衬底剥离。而衬底与外延晶体极性的不同也易在外延层中引起反向畴缺陷。

为克服异质外延的困难,减少外延层中的缺陷,人们经过大量的研究,提出了许多方法。最成功也是采用最多的是过渡层(又叫缓冲层)方法。这种方法在衬底和外延层之间沉积一个过渡层(缓冲层),以此来释放晶格失配应力和热应力,或阻挡位错延伸进外延层从而得到高质量的外延层晶体。过渡层的材料选择和生长方法有很多种。例如,二步法生长⁴是用特殊条件下生长的同一晶体薄层作为过渡层;组份连续过渡层和组份突变过渡层^{5、6}是用组份变化的材料使晶格常数由衬底逐步变化到外延层;应变层超晶格(SLS)过渡层⁷是用应变来消除晶格的失配,抑制位错等缺陷的扩展。此外,还有多孔衬底⁸;选择生长⁹;衬底晶向选择¹⁰;减少生长面积¹¹;等电子掺杂¹²;交叉掺杂¹³;流速调制外延等。

3.3 氮化物材料生长的 MOCVD 系统

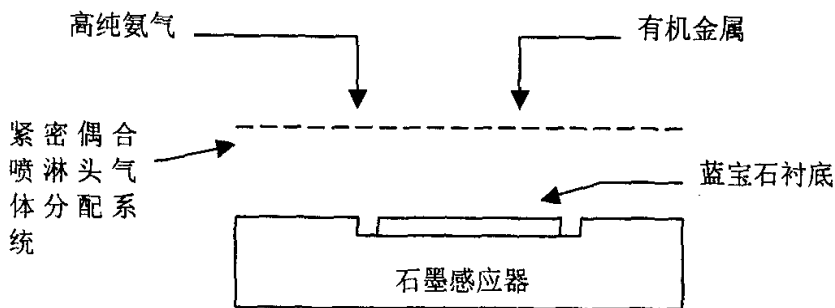


图 3-1 氮化物 MOCVD 系统原理图

图 3-1 给出了氮化物 MOCVD 系统原理图。在我们的实验中采用的 III 族 Ga、Al 和 In 源分别为 TMGa 和 TMIIn。V 族源为高纯 NH_3 。

在异质外延情况下,由于衬底与外延晶体晶格的失配、热膨胀系数的差别以及晶体极性的不同,较难得到晶格完整的高质量外延层。为释放晶格失配产生的应力,外延层中将产生失配位错,它对外延晶体质量和器件性能有很大的影响。热膨胀系数的差别,常常在外延生长后的降温过程中产生热应力,导致外延层出现裂纹,严重时会引起晶片弯曲甚至使外延层与衬底剥离。而衬底与外延晶体极性的不同也易在外延层中引起反向畴缺陷。

为克服异质外延的困难,减少外延层中的缺陷,人们经过大量的研究,提出了许多方法。最成功也是采用最多的是过渡层(又叫缓冲层)方法。这种方法在衬底和外延层之间沉积一个过渡层(缓冲层),以此来释放晶格失配应力和热应力,或阻挡位错延伸进外延层从而得到高质量的外延层晶体。过渡层的材料选择和生长方法有很多种。例如,二步法生长⁴是用特殊条件下生长的同一晶体薄层作为过渡层;组份连续过渡层和组份突变过渡层^{5、6}是用组份变化的材料使晶格常数由衬底逐步变化到外延层;应变层超晶格(SLS)过渡层⁷是用应变来消除晶格的失配,抑制位错等缺陷的扩展。此外,还有多孔衬底⁸;选择生长⁹;衬底晶向选择¹⁰;减少生长面积¹¹;等电子掺杂¹²;交叉掺杂¹³;流速调制外延等。

3.3 氮化物材料生长的 MOCVD 系统

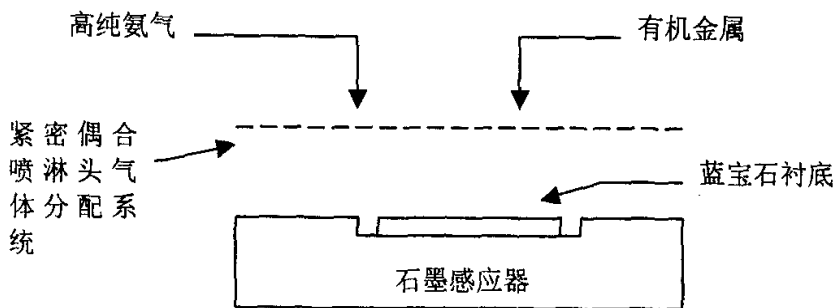


图 3-1 氮化物 MOCVD 系统原理图

图 3-1 给出了氮化物 MOCVD 系统原理图。在我们的实验中采用的 III 族 Ga、Al 和 In 源分别为 TMGa 和 TMIIn。V 族源为高纯 NH_3 。

为增加 NH_3 的裂解、抑制其杂散副反应和减少热对流的影响,人们对传统的 MOCVD 系统进行了适当的改进。图 3-2 给出了用于氮化物生长的几种反应室。

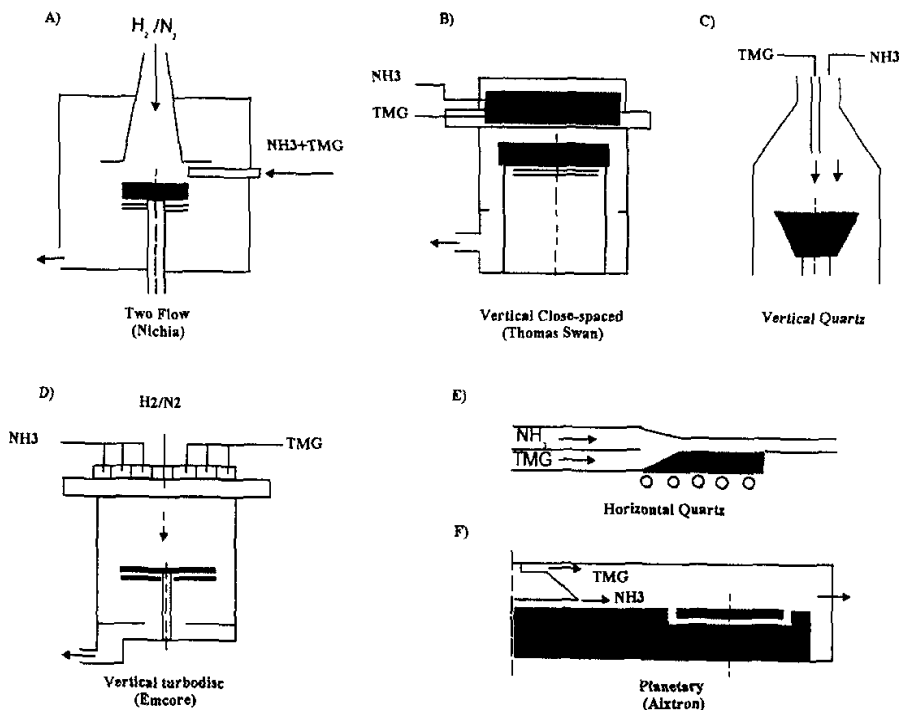


图 3-2 用于氮化物生长的几种反应室

目前最好的结果来自 Nakamura^[4]发展的双束流反应室设计(如图 3-2A)。图中还给出了世界上两大 MOCVD 设备制造厂商 Aixtron 和 Emcore 的反应室。针对氮化物生长中的困难,我们有两套 MOCVD 设备。第一台为国产的,并进行了两方面的改进,主要考虑了提高气体流速、减少 TMGa 和 NH_3 反应前的混合时间,以及改变热场等办法,反应室类似于图 2-2 中(E)。其中部分工作已获得国家发明专利(ZL 95 1 01275.4)。系统的输运部分如图 3-3 所示。本论文中的 P 型 GaN 样品是运用该系统生长的。第二套系统是从英国 Thomas Swan 公司引进的 3x2 系统。系统采用了紧密耦合喷淋头气体分发系统及 Epison III 反应物浓度监控系统。该系统具备制备高质量氮化物的能力,并有极好的均匀性和重复性。本论文中的 LED 及量子阱样品是运用该系统生长的。

3.4 MOCVD 生长氮化物薄膜

为增加 NH_3 的裂解、抑制其杂散副反应和减少热对流的影响,人们对传统的 MOCVD 系统进行了适当的改进。图 3-2 给出了用于氮化物生长的几种反应室。

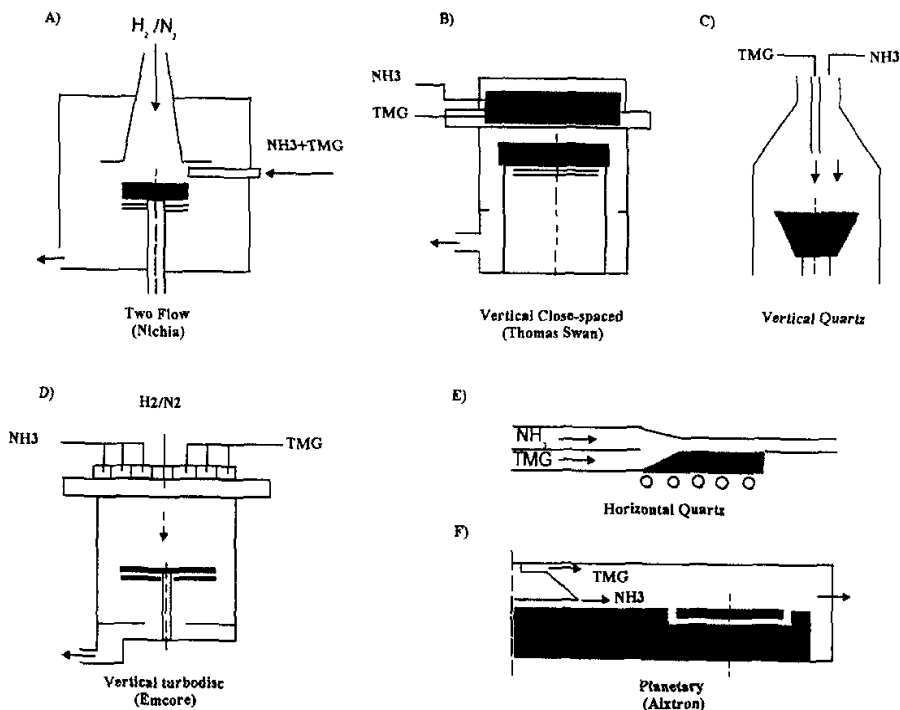


图 3-2 用于氮化物生长的几种反应室

目前最好的结果来自 Nakamura^[4]发展的双束流反应室设计(如图 3-2A)。图中还给出了世界上两大 MOCVD 设备制造厂商 Aixtron 和 Emcore 的反应室。针对氮化物生长中的困难,我们有两套 MOCVD 设备。第一台为国产的,并进行了两方面的改进,主要考虑了提高气体流速、减少 TMGa 和 NH_3 反应前的混合时间,以及改变热场等办法,反应室类似于图 2-2 中(E)。其中部分工作已获得国家发明专利(ZL 95 1 01275.4)。系统的输运部分如图 3-3 所示。本论文中的 P 型 GaN 样品是运用该系统生长的。第二套系统是从英国 Thomas Swan 公司引进的 3x2 系统。系统采用了紧密耦合喷淋头气体分发系统及 Epison III 反应物浓度监控系统。该系统具备制备高质量氮化物的能力,并有极好的均匀性和重复性。本论文中的 LED 及量子阱样品是运用该系统生长的。

3.4 MOCVD 生长氮化物薄膜

3.4.1 氮化物的外延过程

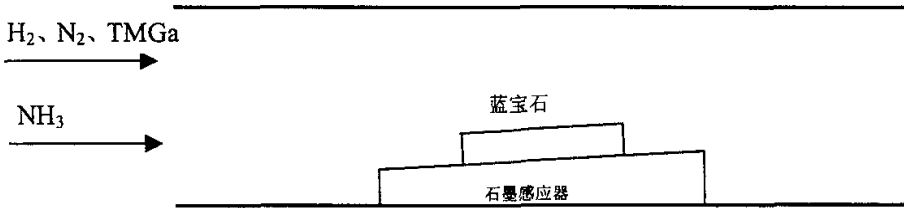


图 3-3 本论文采用的 MOCVD 系统之一

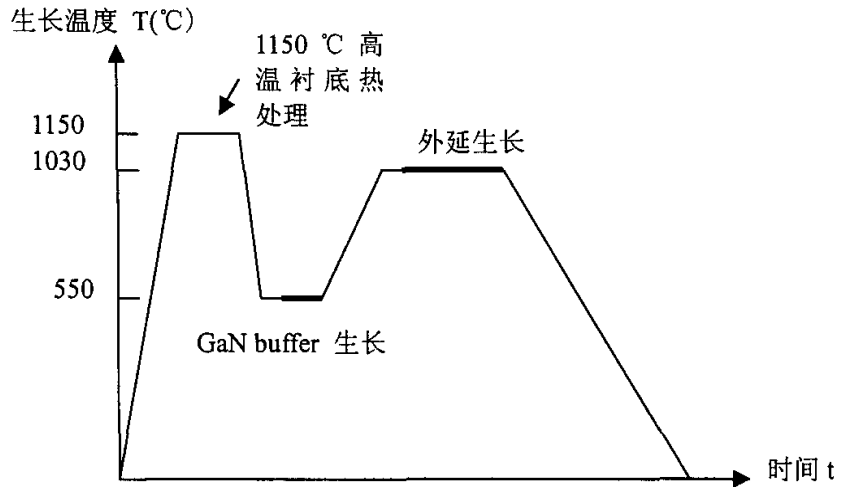


图 3-4 MOCVD 法生长 GaN 温度流程图

我们采用低压 MOCVD 技术生长 GaN,为三甲基镓 (TMGa) 和高纯氨。载气使用高纯氢气。首先,衬底加热到 1150 °C,氢气下高温处理;然后衬底温度降低到 550 °C 生长 GaN 缓冲层 (约 25 nm);其后,将衬底温度升高到 1030 °C 左右外延生长 GaN 薄膜,厚度在 1.2~4 μm 之间。Si、Zn 和 Mg 掺杂时,分别采用 SiH₄/H₂、Cp₂Mg 做掺杂剂。在生长过程中, TMGa 的流量为 1.9~14.5 μmol/min, V/III 族流量比率在 2000 到 10000 之间。GaN 的生长速率约为 1.5 μm/h。生长时反应室压力为 0.1 个大气压。

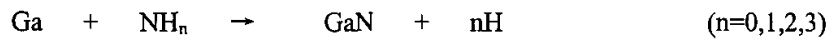
3.4.2 GaN 生长的准热力学和动力学过程

图 3-5 给出了 GaN 生长的热力学和动力学过程的一个简单图象。从热力学来看, GaN 生长中的主要反应有:

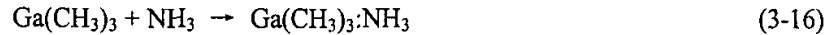
(1) TMG 和 NH_3 的裂解反应:



(2) GaN 的合成反应



(3) 气相副反应



(4) 合成物的分解反应



对 (2-15), 主要取 $n=3$ 。平衡时, 其反应常数为:

$$\begin{aligned} K &= \exp\left[-(\Delta G_{f\text{GaN}}^0 - \Delta G_{f\text{Ga}}^0 - \Delta G_{f\text{NH}_3}^0)/kT\right] \\ &= P_{\text{H}_2}^{3/2} / P_{\text{Ga}} P_{\text{NH}_3} \end{aligned} \quad (3-19)$$

当 Ga、 NH_3 和 H_2 的分压满足: $\frac{P_{\text{H}_2}^{3/2}}{P_{\text{Ga}} P_{\text{NH}_3}} < K$ 时, 反应向右方向进行, GaN

生长是稳定的。根据 Sasaki¹⁵ 的分析, 生长温度为 1000-1100℃ 时, $K=5 \times 10^7 \sim 5 \times 10^8 \text{ atm}^{-1/2}$ 。由我们的生长条件计算得到:

$$\frac{P_{\text{H}_2}^{3/2}}{P_{\text{Ga}} P_{\text{NH}_3}} = 1.8 \times 10^3 - 1.7 \times 10^4 \text{ atm}^{-1/2} \quad (3-20)$$

它远小于 $K=5 \times 10^7 \sim 5 \times 10^8 \text{ atm}^{-1/2}$ 。这表明在我们的条件下, GaN 生长是稳定的。与 Nakamura¹⁶ 的条件比较 (2-20 式的计算结果为 $4 \times 10^4 \text{ atm}^{-1/2}$), 我们的该比值约小一些。但与 I.Sasaki¹⁷ 的条件 ($1 \times 10^4 \text{ atm}^{-1/2}$) 相当。

Koleske¹⁸发展了 GaN 外延生长的表面动力学模型。该模型主要考虑了以下四个物理过程：(1) GaN 的热分解；(2) Ga 和 N 的表面吸附；(3) Ga 和 N 的表面脱附；(4) Ga 和 N 的表面迁移。

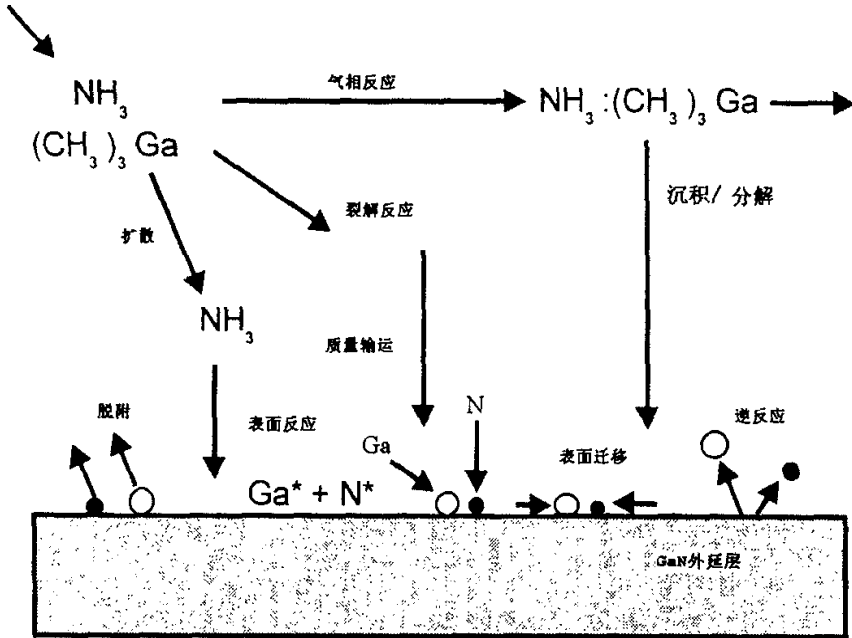


图 3-5 GaN 生长的热力学和动力学过程的简单图象

从动力学的角度，生长速率可表示为：

$$v_{\text{GaN}} = \gamma_{\text{GaN}} \theta_{\text{Ga}} \theta_{\text{N}} - d_{\text{GaN}} (1 - \theta_{\text{N}}) \quad (3-21)$$

这里， γ 代表原子进入外延层的速率， d 代表原子从生长层到表面的分解速率， θ 是表面占据率。

近平衡态时， θ 的变化为 0，这时有：

$$\frac{F_{\text{N}}}{F_{\text{Ga}}} = \frac{k_{\text{N}}}{k_{\text{Ga}}} \quad (3-22)$$

即，入射流 (F) 应该匹配于分解流 (k)。

生长时，(2-21) 式大于 0， $F_{\text{N}} > k_{\text{N}}$ 和 $F_{\text{Ga}} > k_{\text{Ga}}$ 。同时，也应有：

$$\frac{F_{\text{N}}}{F_{\text{Ga}}} > \frac{k_{\text{N}}}{k_{\text{Ga}}} \quad (3-23)$$

而由 GaN 分解实验得到¹⁹：

$$\frac{k_N}{k_{Ga}} = 1.92056 \times 10^{16} \times e^{-\frac{39563}{T}} \quad (3-24)$$

Koleske 检查了许多研究组长 GaN 的形貌、载流子迁移率、结晶质量和光荧光特性,发现生长条件接近 (2-24) 式时,得到最高质量的材料,如图 2-6 所示。从图中看出,我们采用了较高的 V/III 比,这比较适合我们的系统。

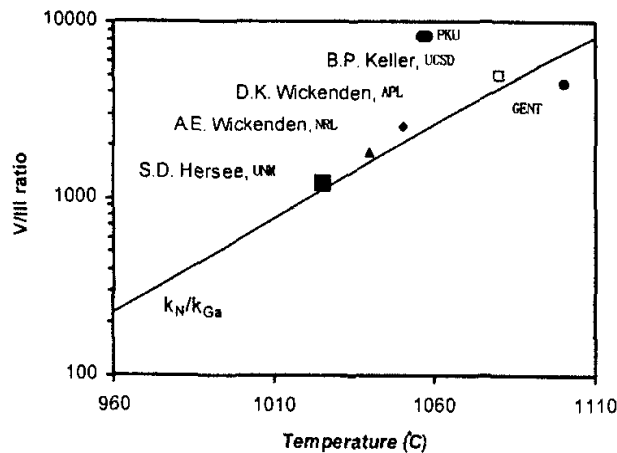


图 3-6 生长条件比较

3.4.3 GaN 外延的缓冲层

MOCVD 生长氮化物 (GaN, AlN, InN) 通常采用蓝宝石为衬底异质外延。由于在蓝宝石和氮化物之间存在大的晶格失配 (~13.8%) 和热膨胀系数的差异,使得生长没有龟裂、表面平整的高质量氮化物非常困难。在 GaN 生长时,当 GaN 晶体温度由 1000°C 降至室温时,晶格常数的变化 $\Delta a/a = 4.06 \times 10^{-3}$, 远远小于 GaN 与衬底直接的晶格失配。因此,在 GaN/Al₂O₃ 外延生长中对外延晶体质量影响最大的是晶格失配问题。在 (0001) Al₂O₃ 上生长 GaN 时,产生失配位错的临界厚度小于一个原子层的厚度,在最初的生长中,不可能形成完整的原子层。其生长类型将是三维岛状生长的 Volmer-Weber 模式,具有六角对称特征、高的 N 型背景载流子浓度和低迁移率,这已被一些研究所证实^{20, 21}。在 GaN 的 V-W 模式生长中,岛状的晶粒要经过很厚的生长层以后才能逐渐联合成为高质量的平整外延层。例如早期在 Al₂O₃ 上直接生长 GaN, 外延层厚度达到几十甚至几百微米以上,才能得到较高的晶体质量,显然这不能满足器件的要求。为解决这一问题,1983 年, Yoshida²² 报导了蓝宝石与 GaN 薄膜之间生长一 AlN 缓冲层能有效的提高薄膜的光学和电学性质。然后, Amano 和 Akasaki²³, Hiramatsu²⁴ 进一步研究

了低温 AlN 缓冲层对外延层质量和性质的影响,发现 AlN 缓冲层为 60 nm 时, GaN 外延层具有最低的载流子浓度和最高的迁移率,并提出了使用缓冲层时的 GaN 生长模型,如图 3-7 所示。1991, Nakamura²⁵ 提

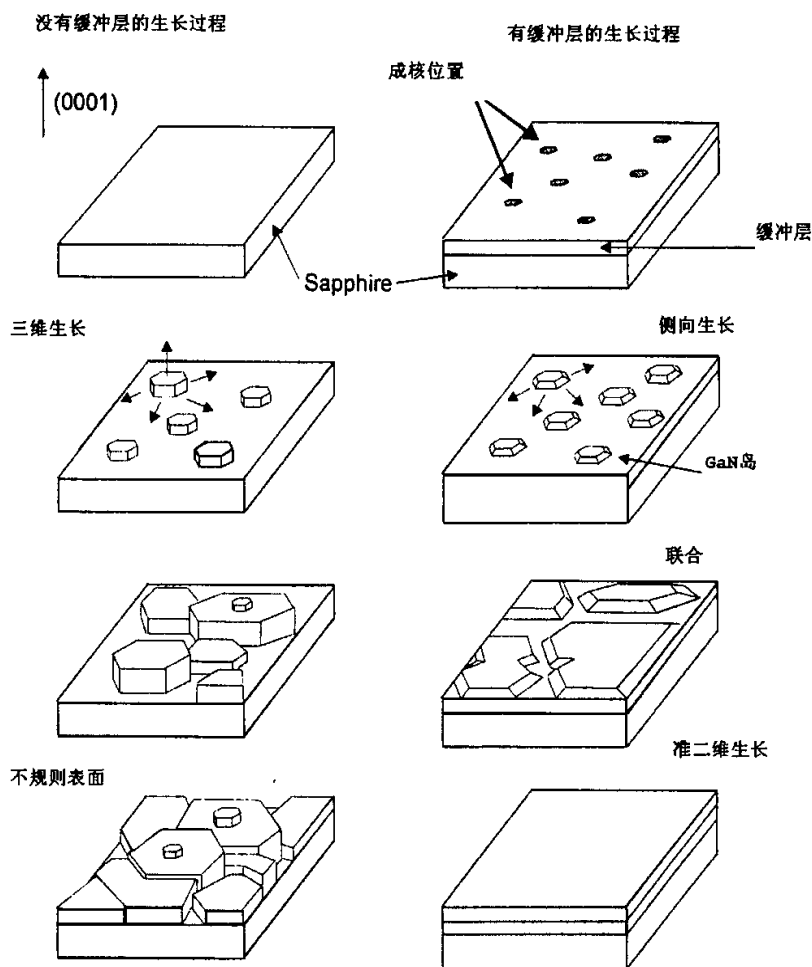


图 3-7 使用缓冲层时 GaN 的生长模型

出并研究了低温 GaN 缓冲层能更有效的改善 GaN 外延层质量和性质。当 GaN 缓冲层为 20 nm 时, GaN 外延层的载流子浓度降为 10^{16} cm^{-3} , 而迁移率达到 $600 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 。现在, 低温 AlN 和 GaN 缓冲层被广泛用于氮化物的生长。此外, 也有人报导其它缓冲层的结果, 如 ZnO 缓冲层²⁶、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 缓冲层、AlN/GaN 缓

冲层²⁷和 AlN/GaN 超晶格缓冲层。实验证明缓冲层在氮化物生长中起着十分重要的作用。比较采用缓冲层前后的结果,缓冲层被认为具有以下作用²⁸: a) 缓冲层为后续 GaN 生长提供大量的成核位置,并通过其自身的演化,把三维(3D)生长转化为赝二维(2D)生长。所以,缓冲层有时称为“成核层”。b) 通过调节晶格失配和弛豫应力,缓冲层能提高外延层的质量,并进一步提高其光学、电学以及化学性质。

目前在 GaN 的生长中,广泛地采用了过渡层或二步法生长工艺。研究者们已经对过渡层的生长条件优化以及过渡层上的 GaN 生长过程有了许多的研究和报道^{29, 30},但对过渡层的形成及优化机制等方面的理论和实验研究还不多。我们采用了 GaN 低温缓冲层,并对该 GaN 低温缓冲层对 GaN 外延层的形貌、光学和电学性质的影响进行了深入的研究³¹。GaN 外延层的载流子浓度随缓冲层厚度和退火时间的变化如图 2-8 所示。我们的结果表明 GaN 低温缓冲层的最佳厚度为 25 nm,最佳退火时间为 5 分钟。

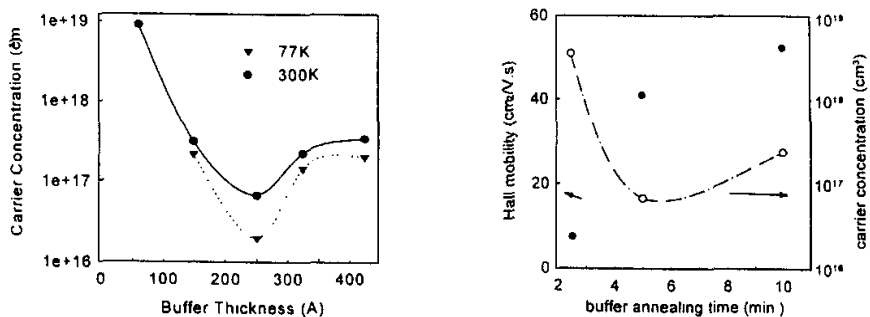


图 3-8 GaN 外延层的载流子浓度随缓冲层厚度和退火时间的变化

在低温下生长 AlN 或 GaN 后,可以得到由微晶粒组成的生长层。对于由微晶粒组成的薄层,其晶粒越小则越容易形成平整的表面。通过控制生长温度和气体源流量可以控制成核速率,进而控制晶粒大小和表面平整程度。但低温下生长的 AlN 或 GaN 过渡层的结晶性质较差,因而过渡层生长后要经过一个热退火的过程,使它重新结晶,改善晶体结构和取向一致性。同时,重结晶可以使过渡层表面更加平整。程立森³²运用 HRTEM 对我们的 GaN 过渡层的微结构及其演化进行了深入研究。发现既有以立方相为主的 GaN 过渡层,也有以六方相为主的 GaN 过渡层,并且它们的微结构可通过基底的氧化或氮化进行人为控制。GaN 过渡层通过形成位错、晶界(或畴界)、层错、空洞以及非晶区等缺陷来释放晶格失配应力和热应力。但这些缺陷也导致了外延层中的位错、倒反畴和双位畴界。优化条件的作用就是既能有效释放应力,又能尽可能少地引入缺陷。

在其它因素相近的情况下,由于 GaN 过渡层与外延层没有晶体性质上的差

异, 能够提供比 AlN 过渡层更好的成核表面, 因此 GaN 过渡层将优于 AlN 过渡层。从近年来氮化物材料与器件的发展状况看, 以低温生长 GaN 为过渡层的材料和器件水平最高。下表中对它们的做了一个简单比较。

表 3-1 GaN 和 AlN 低温缓冲层的比较

	GaN 缓冲层 ³³	AlN 缓冲层 ³⁴
缓冲层优化厚度	20 nm	一般为 60 nm; 10nm ³⁵
缓冲层生长温度	510-550°C	580-600°C
GaN 外延层载流子浓度	$4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (300K) $8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ (77K)	$2.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
GaN 外延层迁移率	600 cm^2/Vs (300K) 1500 cm^2/Vs (77K)	350-430 cm^2/Vs 500 cm^2/Vs

3.4.4 系统和生长条件对 GaN 生长速率的影响

(a) 热对流

为了研究热对流的影响, 我们在内反应管的上背面加上一块石墨板。高频加热时, 石墨板和衬底石墨托同时被加热。通过改变石墨板的大小和形状, 使得上下温度基本保持一样。这样, 反应区的温度梯度就可以忽略。图 2-9 给出了加石墨板与不加石墨板时, 生长速率随石墨舟倾角的变化。从图中可以看出, 加石墨板后, 热对流减小了, GaN 生长速率明显增大, 而且与舟的倾角无关。这说明热对流对氮化物的 MOCVD 生长有着极大的影响。

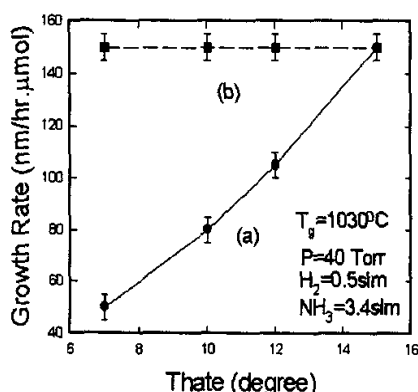


图 3-9 加石墨板(a)与不加石墨板(b)时, 生长速率随石墨舟倾角的变化

(b) 石墨舟倾角

从图 2-9 还可以看出, 当系统不加石墨板时, GaN 生长速率明显随舟的倾角的增加而增大。但倾角的增加会引起均匀性的变化, 因此倾角不宜太大, 我们的

结果表明应小于 15 度为宜。

(c) 反应室压力

GaN 生长速率与反应室压力的关系如图 3-10 所示。减小反应室压力能大大提高 GaN 生长速率, 这说明低压有助于 GaN 的生长。根据 Stringfellow³⁶理论, 生长速率 (v) 与压力存在如下关系:

$$v = CF_{TMGa} \sqrt{\frac{V}{P}} \quad (3-25)$$

这里 V 是气体流速, F 为 TMG 流量, P 是反应室压力, C 为系数。从图 2-9 中可以看出, 生长速率随反应室压力的变化与 (2-25) 是一致的。为此, 我们的材料生长都在低压下进行。

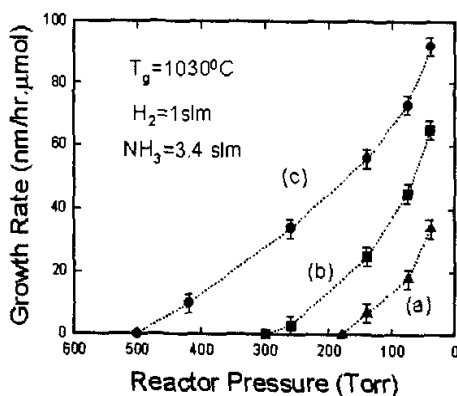


图 3-10 GaN 生长速率与反应室压力的关系
(a) $\theta=7^\circ$, (b) $\theta=10^\circ$, (c) $\theta=15^\circ$

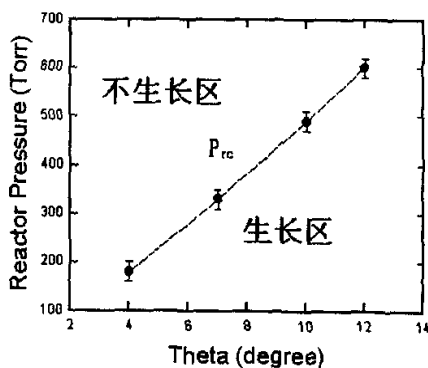


图 3-11 实验上生长速率、反应室压力和石墨舟倾角的相互关系

其实, 以上因素是互相联系的。从图 2-10 可以看出, GaN 生长速率与反应室压力的关系明显还依赖于石墨舟倾角。实验上给出了它们的相互关系, 如图 2-11。优化条件时, 需要全面考虑。

3.4.5 低压生长与常压生长的比较

反应室压力的差异除了影响 GaN 的生长速率以外, 还影响 GaN 的生长模式。从光学显微镜下观测, 非优化条件下常压生长的 GaN 表现为大的六角岛, 尺度在 10^2 微米量级。而低压下生长的 GaN 是连成片的更微小的六角柱状结构。Sasaki³⁷和 Koleske³⁸也观测到了类似的现象。Sasaki 观测到低压生长的六角颗粒的大小在 1 nm 至 10 nm 之间, 而常压生长的六角颗粒的大小在 100 nm 至 200 nm 之间。Koleske 的结果表明随着生长压力的提高, GaN 颗粒的尺寸是增加的。Sasaki 认为高的生长压力有助于 (0001) 面的稳定, 但抑制成核和侧向生长。一旦准二维生长获得, 将沿垂直于 (0001) 面的方向柱状生长³⁹。这些柱状晶体通

过引入位错结构来释放 GaN 层中的应力⁴⁰，柱的大小依赖于实际压力和温度。低压生长能提供更多的成核位置，生长出更多、尺度更小的岛状晶体，很容易连成一片。另一方面，低压生长的 GaN 具有更高的位错密度，一般在 10^{10} cm^{-3} ，而常压生长的 GaN 的位错密度一般在 $10^8 \sim 10^9 \text{ cm}^{-3}$ ，这也是压力差异的必然结果。TEM 测得我们低压生长的 GaN 的位错密度为 10^{10} cm^{-3} 。与常压相比，我们在低压生长的 GaN 表现了比较低的电子迁移率，室温迁移率通常在 $10\text{-}200 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，最高也小于 $600 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。而常压下，最高可达到 $900 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。这是由于高密度的荷电位错线对电子的散射结果，Weimann⁴¹也曾提出了类似的观点。另外值得一提的是，低压生长条件下可以得到“半绝缘” GaN，具有低的电子浓度、低迁移率和高电阻。其它小组⁴²也得到了相似的结果。而常压条件下却没有这方面的报道。实验上综合考虑了生长速率、均匀性、载流子浓度、迁移率、表面形貌和发光特性等因素，我们选择了低压生长。

3.5 InGaN/GaN 多量子阱 LED 的外延生长及监测

我们采用英国 Thomas Swan 公司的三片两英寸 MOCVD 系统生长了基于 InGaN/GaN 多量子阱的 LED。该系统采用紧密耦合喷淋头气体分发系统，三段温度控制技术，反应物浓度监控系统及原位检测技术。充分保证了样品的均匀性及可重复性。其反应室示意图见图 3-1。

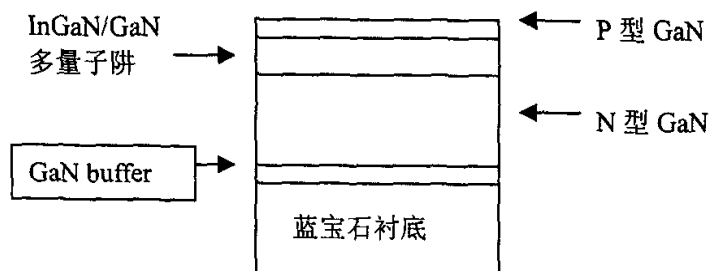


图 3-12 LED 基本结构示意图

图 3-12 为 LED 基本结构示意图。采用两英寸蓝宝石作为衬底。GaN buffer 层约 15 nm。N 型 GaN 约 4 μm 。有源区由 5 个 InGaN/GaN 量子阱构成。阱宽约 2 nm，垒宽约 8 nm。顶层为 0.2 μm P 型 GaN。

图 3-13 为其能带结构示意图。

过引入位错结构来释放 GaN 层中的应力⁴⁰，柱的大小依赖于实际压力和温度。低压生长能提供更多的成核位置，生长出更多、尺度更小的岛状晶体，很容易连成一片。另一方面，低压生长的 GaN 具有更高的位错密度，一般在 10^{10} cm^{-3} ，而常压生长的 GaN 的位错密度一般在 $10^8 \sim 10^9 \text{ cm}^{-3}$ ，这也是压力差异的必然结果。TEM 测得我们低压生长的 GaN 的位错密度为 10^{10} cm^{-3} 。与常压相比，我们在低压生长的 GaN 表现了比较低的电子迁移率，室温迁移率通常在 $10\text{-}200 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，最高也小于 $600 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。而常压下，最高可达到 $900 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。这是由于高密度的荷电位错线对电子的散射结果，Weimann⁴¹也曾提出了类似的观点。另外值得一提的是，低压生长条件下可以得到“半绝缘” GaN，具有低的电子浓度、低迁移率和高电阻。其它小组⁴²也得到了相似的结果。而常压条件下却没有这方面的报道。实验上综合考虑了生长速率、均匀性、载流子浓度、迁移率、表面形貌和发光特性等因素，我们选择了低压生长。

3.5 InGaN/GaN 多量子阱 LED 的外延生长及监测

我们采用英国 Thomas Swan 公司的三片两英寸 MOCVD 系统生长了基于 InGaN/GaN 多量子阱的 LED。该系统采用紧密耦合喷淋头气体分发系统，三段温度控制技术，反应物浓度监控系统及原位检测技术。充分保证了样品的均匀性及可重复性。其反应室示意图见图 3-1。

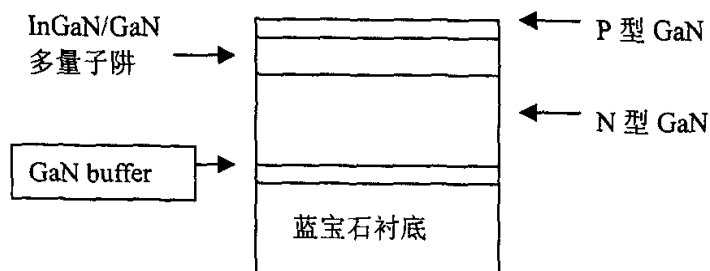


图 3-12 LED 基本结构示意图

图 3-12 为 LED 基本结构示意图。采用两英寸蓝宝石作为衬底。GaN buffer 层约 15 nm。N 型 GaN 约 4 μm 。有源区由 5 个 InGaN/GaN 量子阱构成。阱宽约 2 nm，垒宽约 8 nm。顶层为 0.2 μm P 型 GaN。

图 3-13 为其能带结构示意图。

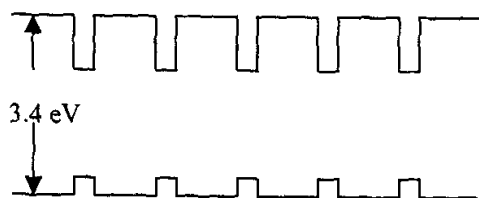


图 3-13 LED 能带结构示意图

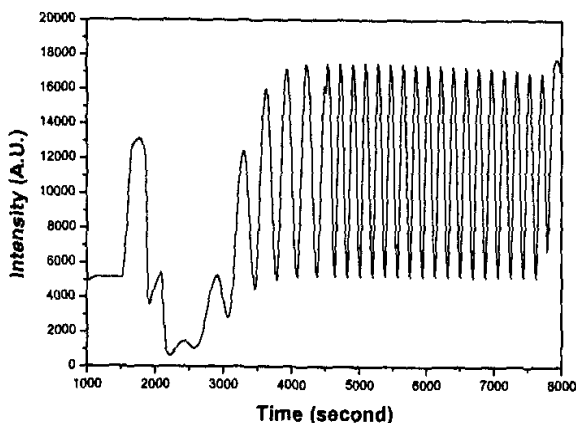


图 3-14 GaN 生长原位监测结果

原位实时监测技术是采用一束半导体激光（630nm）照射到蓝宝石衬底表面，然后探测反射光强度随生长的变化。反射光强度受衬底表面及晶体质量影响。因此，可以利用反射光强度直接比较评价不同的多种生长条件对所得外延片质量的影响。由于外延层上下面对光反射产生光程差，形成一系列干涉峰。其振幅的大小及变化也反映了晶体质量的变化，有重要参考价值。通过干涉峰的振荡周期还可计算生长层的厚度。另外由于 Buffer 层对外延层的质量有重要影响，对 Buffer 层生长周期（厚度），生长条件（包括压力、V/III 比、温度等），及热退火处理的控制有重要意义。而实时原位监测则提供了一种直观地比较各种条件对 Buffer 层影响的手段。

在图 3-14，图 3-15，图 3-16 中，横坐标为生长时间。纵坐标为干涉强度。

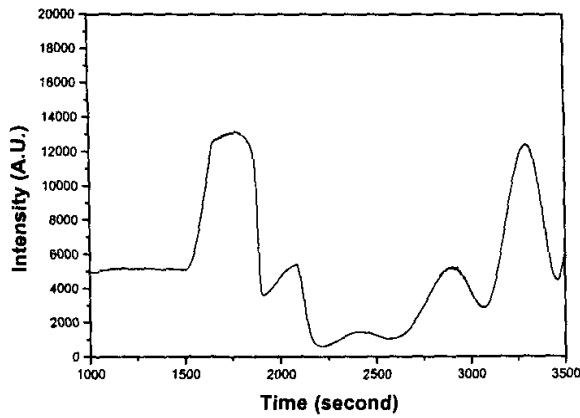


图 3-15 GaN 过渡层生长的实时监测

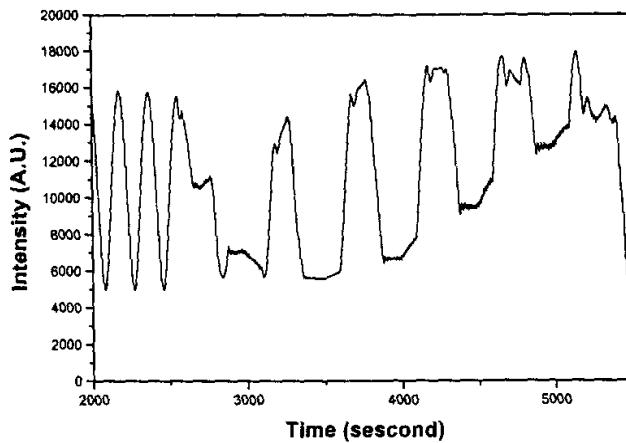


图 3-16 InGaN/GaN 多量子阱生长的原位实时检测结果

3.6 光荧光及 X 光结果及分析

未掺杂的纯 GaN 的光荧光谱见图 3-17。从该图可见带边峰位于 362.4nm，半高宽为 7.2nm(约 67.6 meV)，最好结果为 5.5nm。黄光峰相对于带边峰较弱，表明所得 GaN 质量较好。迁移率约为 300 cm/V.S。

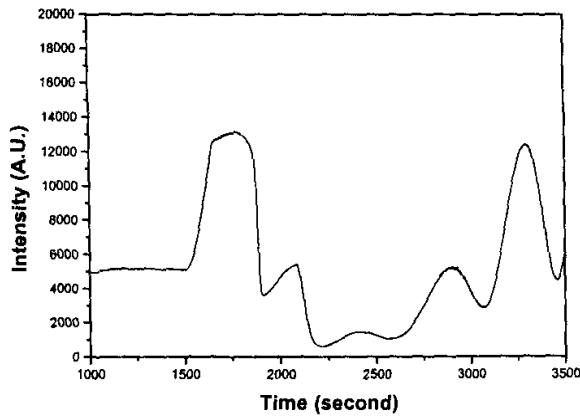


图 3-15 GaN 过渡层生长的实时监测

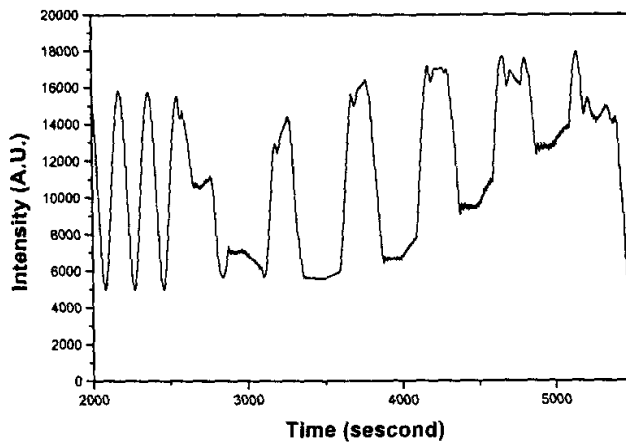


图 3-16 InGaN/GaN 多量子阱生长的原位实时检测结果

3.6 光荧光及 X 光结果及分析

未掺杂的纯 GaN 的光荧光谱见图 3-17。从该图可见带边峰位于 362.4nm，半高宽为 7.2nm(约 67.6 meV)，最好结果为 5.5nm。黄光峰相对于带边峰较弱，表明所得 GaN 质量较好。迁移率约为 300 cm/V.S。

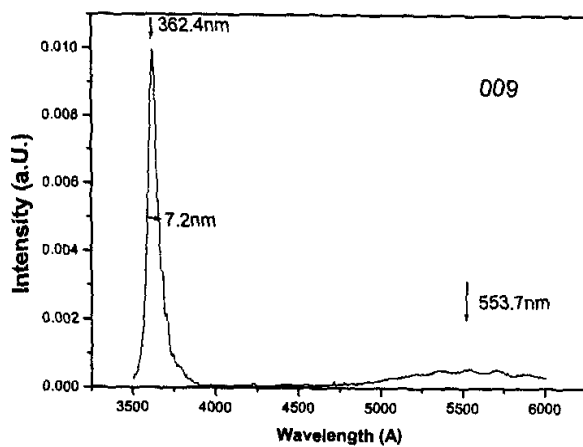


图 3-17 GaN 的光荧光光谱

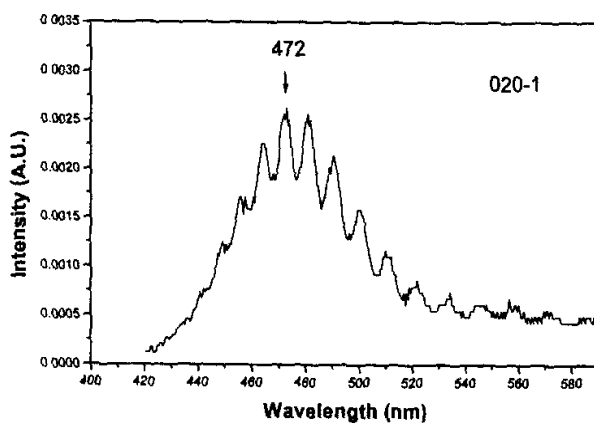


图 3-18 蓝色 InGaN/GaN LED 外延片的光荧光光谱

图 3-18 和图 3-19 分别是蓝色 InGaN/GaN 多量子阱 LED 外延片的光荧光光谱和蓝绿光 InGaN/GaN 多量子阱 LED 的光荧光光谱。波长分别为 472nm 和 504nm。

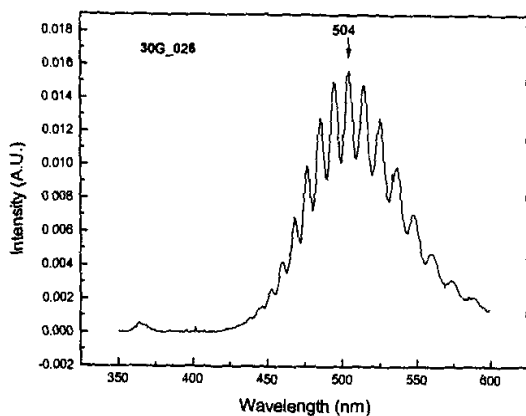


图 3-19 蓝绿光 InGaN/GaN 多量子阱 LED 光荧光谱

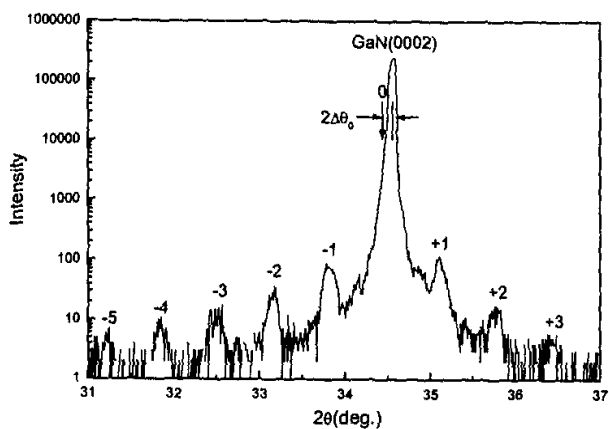


图 3-20 InGaN/GaN 多量子阱 X-ray 双晶衍射结果

图 3-20 InGaN/GaN 多量子阱 X-ray 双晶衍射结果。图中可观察到 5 级卫星峰。表明该多量子阱的阱和垒的界面比较陡峭，周期性较好。该结果利用了北京同步辐射实验室的较高强度的 X-ray。如果采用常规 X-ray 衍射设备，一般可观测到小角度一侧的 3 级卫星峰。

3.7 小结

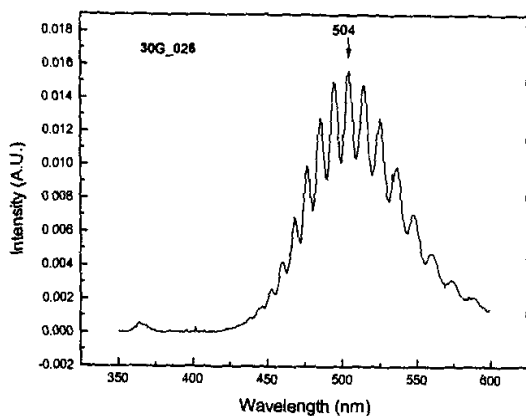


图 3-19 蓝绿光 InGaN/GaN 多量子阱 LED 光荧光谱

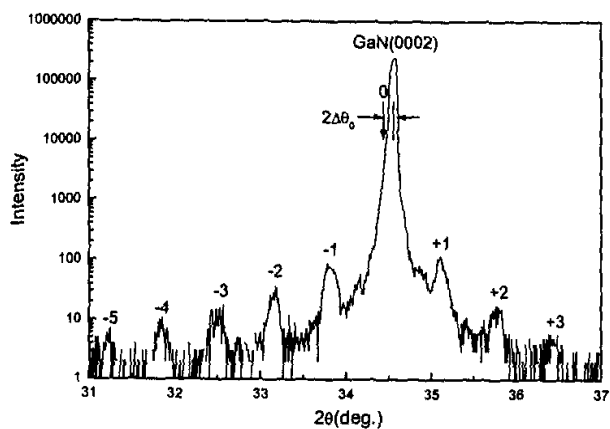


图 3-20 InGaN/GaN 多量子阱 X-ray 双晶衍射结果

图 3-20 InGaN/GaN 多量子阱 X-ray 双晶衍射结果。图中可观察到 5 级卫星峰。表明该多量子阱的阱和垒的界面比较陡峭，周期性较好。该结果利用了北京同步辐射实验室的较高强度的 X-ray。如果采用常规 X-ray 衍射设备，一般可观测到小角度一侧的 3 级卫星峰。

3.7 小结

本章介绍了 MOCVD 和材料生长的基础理论。研究了热对流、石墨舟的倾角和反应室压力对 GaN 生长速率的影响。分析了 GaN 生长的热力学和动力学以及缓冲层的作用和演化。比较了低压生长和常压生长的优缺点。利用从英国 Thomas Swan 公司引进的 MOCVD 设备,通过优化各种生长条件,获得了高质量的 GaN 外延层及 InGaN/GaN 多量子阱。观察到 X-ray 衍射的 5 级卫星峰(5 个阱样品)。并于中国大陆首次生长出了 InGaN/GaN 多量子阱高亮度蓝光(472nm)及蓝绿光(504nm) LED 外延片。

参考文献

- ¹ S. Nakamura, and G. Fasol, The blue Laser Diode (SpringerVerlag, Heidelberg, ed.1, 1997)
- ² 杨树人、丁墨元, 外延生长技术, 国防工业出版社, 第三章, (1992)
- ³ 姚连增, 晶体生长基础, 中国科技大学出版社, 第六章, (1995)
- ⁴ S.M.Koch, S.J.Rosner, R.Hull, G.W.Yoffe, and J.S.Harris, J. Cryst. Growth. 81, 205(1987)
- ⁵ 张国义, 吉林大学博士论文
- ⁶ G.H.Olsen and M.Ettenberg, "Growth Effects in the Heteroepitaxy of III-V Compounds", Crystal Growth Theory and Technigues, vol.2, chapter 1, edited by C.H.L.Goodman
- ⁷ T.E.Crumbake, H.Y.Lee, M.J.Hafich, and G.Y.Pobinson, Appl. Phys. Lett. 54, 140(1989)
- ⁸ Y.J.Mi, T.L.Lin, Y.C.Kao, B.J.Wu, K.L.Wang, C.W.Nich, D.N.Jamieson, and J.K.Liu, J. Vac. Sci. Technol. B 6, 696(1988)
- ⁹ B.Sartorius, and K.Pfanrer, Appl. Phys. Lett. 54, 2539(1989)
- ¹⁰ J.Komenv, A.Miura, and S.Ohkawa, J.Crystal Growth 45, 171(1978)
- ¹¹ E.D.Pierron, D.L.Parker, and J.B.Mcneeley, J. Appl. Phys. 38, 4669(1967)
- ¹² H.Beneking, P.Narozny, N.Erneis, and K.H.Goetz, J. Electron. Mater. 4, 247(1986)
- ¹³ A.Z.Li, J.X.Wang, J.H.Qiu, B.W.Liang, Y.L.Cheng, and C.C.Li, J. Vac. Sci. Technol. B6, 713(1988)
- ¹⁴ S.Nakamura, Jpn. J. Appl. Phys. 30, 1620(1991)
- ¹⁵ T.Sasaki and T.Matsuoka, J. Appl. Phys. 77, 192(1995)
- ¹⁶ S.Nakamura, Jpn. Appl. Phys. 30, L1705(1991)
- ¹⁷ I.Sasaki, J. Cryst. Growth. 98, 209(1989)
- ¹⁸ D.D.Koleske, J. Appl. Phys. 84, 1998-2010(1998)
- ¹⁹ D.D.Koleske, J. Appl. Phys. 84, 1998-2010(1998)
- ²⁰ K.Hiramatsu, S.Itoh, H.Amano, I.Akasaki, N.Kuwano, T.Shiraishi, and K.Oki, J. Cryst. Growth 115, 628-33(1991)
- ²¹ R.F.Davis, K.S.Ailey, R.S.Kern, D.J.Kester, Z.Sitar, L.Smith, S.Tanaka, and C.Wang, MRS Symp. Proc. 339, 351(1994)

本章介绍了 MOCVD 和材料生长的基础理论。研究了热对流、石墨舟的倾角和反应室压力对 GaN 生长速率的影响。分析了 GaN 生长的热力学和动力学以及缓冲层的作用和演化。比较了低压生长和常压生长的优缺点。利用从英国 Thomas Swan 公司引进的 MOCVD 设备,通过优化各种生长条件,获得了高质量的 GaN 外延层及 InGaN/GaN 多量子阱。观察到 X-ray 衍射的 5 级卫星峰(5 个阱样品)。并于中国大陆首次生长出了 InGaN/GaN 多量子阱高亮度蓝光(472nm)及蓝绿光(504nm) LED 外延片。

参考文献

- ¹ S. Nakamura, and G. Fasol, The blue Laser Diode (SpringerVerlag, Heidelberg, ed.1, 1997)
- ² 杨树人、丁墨元, 外延生长技术, 国防工业出版社, 第三章, (1992)
- ³ 姚连增, 晶体生长基础, 中国科技大学出版社, 第六章, (1995)
- ⁴ S.M.Koch, S.J.Rosner, R.Hull, G.W.Yoffe, and J.S.Harris, J. Cryst. Growth. 81, 205(1987)
- ⁵ 张国义, 吉林大学博士论文
- ⁶ G.H.Olsen and M.Ettenberg, "Growth Effects in the Heteroepitaxy of III-V Compounds", Crystal Growth Theory and Techniques, vol.2, chapter 1, edited by C.H.L.Goodman
- ⁷ T.E.Crumbake, H.Y.Lee, M.J.Hafich, and G.Y.Pobinson, Appl. Phys. Lett. 54, 140(1989)
- ⁸ Y.J.Mi, T.L.Lin, Y.C.Kao, B.J.Wu, K.L.Wang, C.W.Nich, D.N.Jamieson, and J.K.Liu, J. Vac. Sci. Technol. B 6, 696(1988)
- ⁹ B.Sartorius, and K.Pfanrer, Appl. Phys. Lett. 54, 2539(1989)
- ¹⁰ J.Komenv, A.Miura, and S.Ohkawa, J.Crystal Growth 45, 171(1978)
- ¹¹ E.D.Pierron, D.L.Parker, and J.B.Mcneeley, J. Appl. Phys. 38, 4669(1967)
- ¹² H.Beneking, P.Narozny, N.Erneis, and K.H.Goetz, J. Electron. Mater. 4, 247(1986)
- ¹³ A.Z.Li, J.X.Wang, J.H.Qiu, B.W.Liang, Y.L.Cheng, and C.C.Li, J. Vac. Sci. Technol. B6, 713(1988)
- ¹⁴ S.Nakamura, Jpn. J. Appl. Phys. 30, 1620(1991)
- ¹⁵ T.Sasaki and T.Matsuoka, J. Appl. Phys. 77, 192(1995)
- ¹⁶ S.Nakamura, Jpn. Appl. Phys. 30, L1705(1991)
- ¹⁷ I.Sasaki, J. Cryst. Growth. 98, 209(1989)
- ¹⁸ D.D.Koleske, J. Appl. Phys. 84, 1998-2010(1998)
- ¹⁹ D.D.Koleske, J. Appl. Phys. 84, 1998-2010(1998)
- ²⁰ K.Hiramatsu, S.Itoh, H.Amano, I.Akasaki, N.Kuwano, T.Shiraishi, and K.Oki, J. Cryst. Growth 115, 628-33(1991)
- ²¹ R.F.Davis, K.S.Ailey, R.S.Kern, D.J.Kester, Z.Sitar, L.Smith, S.Tanaka, and C.Wang, MRS Symp. Proc. 339, 351(1994)

-
- ²² S.Yoshida, S. Misawa and S. Gonda, Appl. Phys. Lett. 42, 427(1983)
- ²³ H. Amano, N. Sawaki and I. Akasaki, Appl. Phys. Lett. 48, 353(1986); I. Akasaki, H. Amano, Y. Koide, K. Hiramatsu and N. Samaki, J. Cryst. Growth 98, 109(1989)
- ²⁴ K. Hiramatsu, J. Cryst. Growth 115, 628(1991)
- ²⁵ S. Nakamura, Japanese J. of Appl. Phys. 30, L1705(1991)
- ²⁶ T. Detchprohm, K. Hiramatsu, H. Amano and I. Akasaki, Appl. Phys. Lett. 61, 2688(1992)
- ²⁷ X. Li, J. Electron. Mater. 24, 1711(1995)
- ²⁸ A. E. Wickenden, J. Appl. Phys. 75, 5367(1994)
- ²⁹ T.Sasaki, and T.Matsuoka, J. Appl. Phys. 77, 192(1995)
- ³⁰ J.N.Kuznia, M.Asif Khan, D.T.Olson, R.Kaplan, and J.Freitas, J. Appl. Phys. 73, 4700(1993)
- ³¹ 党小忠, 北京大学博士毕业论文, 1997
- ³² 程立森, 中国科学院物理所博士毕业论文, 1999
- ³³ S. Nakamura, Japanese J. Appl. Phys. 30, L1705(1991)
- ³⁴ H. Amano, N. Sawaki and I. Akasaki, Appl. Phys. Lett. 48, 353(1986)
- ³⁵ Chih-Hao Lee, Appl. Phys. Lett. 68, 3440(1996); Kuznia, J. Appl. Phys. 73, 4700(1993)
- ³⁶ G.B.Stringfellow, "Organometallic Vapour-phase epitaxy", 1989
- ³⁷ T.Sasaki, J. Appl. Phys. 77, 192-200(1995)
- ³⁸ D.D.Koleske, Appl. Phys. Lett. 73, 20 18-2020(1998)
- ³⁹ F.A.Ponce, MRS Bulletin 22, 51(1997)
- ⁴⁰ F.A.Ponce, "GaN and Related Materials", 155(1997)
- ⁴¹ N.G.Weimann, J. Appl. Phys. 83, 3656-3659(1998)
- ⁴² W.V. der Stricht, Ph.D Thesis, Gent University, (1999)

第四章 InGaN/GaN 多量子阱的研究及计算

4.1 引言

由于 InGaN/GaN 量子阱中存在较大的应力, 较强的压电场及相分凝, 所以其发光机制比较复杂。本章从以上几个方面进行研究及计算。

4.2 阱宽及垒厚度对发光的影响

对于半导体发光器件的有源层, 当其厚度在 $10 \sim 300\text{nm}$ 时, 其中的载流子的能量状态仍可按单电子近似, 用布洛赫函数描述。仍然可以用体材料的能带结构, 带边状态密度按抛物线分布且近似看成是准连续的。

但是, 如果该厚度薄到足以和电子的德布罗意波长相比拟, 即与玻尔半径 $10 \sim 50\text{nm}$ 相近时, 将出现量子尺寸效应^[1]。则载流子的能量将不在连续, 只能取一系列分立值。

对于一维方势阱中电子和空穴的能量状态, 可以运用克龙尼克-潘宁 (Kroning-Penney) 模型来求解^[2]。

图 1 为我们的 InGaN/GaN LED 中的量子阱结构示意图。a 为阱的宽度, b 为垒的厚度, V 为势垒的高度。

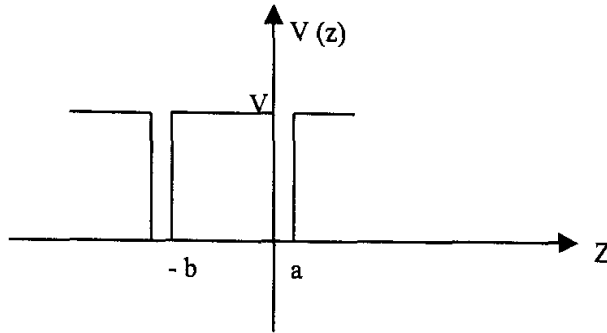


图 4-1 InGaN/GaN LED 中的量子阱结构示意图

势阱中的电子波函数应满足薛定谔 (Schrödinger) 方程:

$$-\frac{\hbar}{2m(z)} \frac{d^2}{dz^2} \Psi(z) + V(z) \Psi(z) = E \Psi(z) \quad (1)$$

$$m(z) = \begin{cases} m_a, & 0 \leq z \leq a \\ m_b, & -b \leq z \leq 0 \end{cases} \quad (2)$$

第四章 InGaN/GaN 多量子阱的研究及计算

4.1 引言

由于 InGaN/GaN 量子阱中存在较大的应力, 较强的压电场及相分离, 所以其发光机制比较复杂。本章从以上几个方面进行研究及计算。

4.2 阱宽及垒厚度对发光的影响

对于半导体发光器件的有源层, 当其厚度在 $10 \sim 300\text{nm}$ 时, 其中的载流子的能量状态仍可按单电子近似, 用布洛赫函数描述。仍然可以用体材料的能带结构, 带边状态密度按抛物线分布且近似看成是准连续的。

但是, 如果该厚度薄到足以和电子的德布罗意波长相比拟, 即与玻尔半径 $10 \sim 50\text{nm}$ 相近时, 将出现量子尺寸效应^[1]。则载流子的能量将不在连续, 只能取一系列分立值。

对于一维方势阱中电子和空穴的能量状态, 可以运用克龙尼克-潘宁 (Kroning-Penney) 模型来求解^[2]。

图 1 为我们的 InGaN/GaN LED 中的量子阱结构示意图。a 为阱的宽度, b 为垒的厚度, V 为势垒的高度。

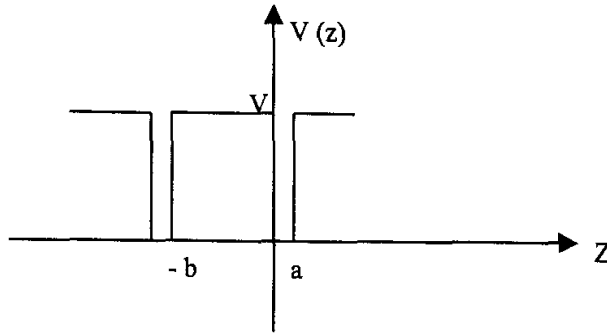


图 4-1 InGaN/GaN LED 中的量子阱结构示意图

势阱中的电子波函数应满足薛定谔 (Schrödinger) 方程:

$$-\frac{\hbar}{2m(z)} \frac{d^2}{dz^2} \Psi(z) + V(z)\Psi(z) = E\Psi(z) \quad (1)$$

$$m(z) = \begin{cases} m_a, & 0 \leq z \leq a \\ m_b, & -b \leq z \leq 0 \end{cases} \quad (2)$$

从该方程的解，包络波函数可表示为

$$\Psi(z) = \begin{cases} \Psi_{0+} \cos(\alpha z) + \frac{1}{\alpha} \Psi'_{0+} \sin(\alpha z), 0 \leq z \leq a \\ \Psi_{0-} \cosh(\delta z) + \frac{1}{\delta} \Psi'_{0-} \sinh(\delta z), -b \leq z \leq 0 \end{cases} \quad (3)$$

这里 Ψ_{0+} 和 Ψ'_{0+} 分别代表 $\Phi(z)|_{z=+0}$ 和 $d\Phi/dz|_{z=+0}$ 。而 α 和 δ 被定义为：

$$\begin{aligned} \alpha &\equiv (2m_a E)^{1/2} / \hbar \\ \delta &\equiv [2m_b (V - E)]^{1/2} / \hbar \end{aligned} \quad (4)$$

E 是电子能量， m_a 和 m_b 分别是阱和垒处的有效质量。 $1/\delta$ 被称为垒中的波函数穿透深度。为简单起见，仅考虑 $E < V$ 的情况。在其它周期的波函数可以通过方程(1)和布洛赫定理得到。运用 Bastard 的边界条件^[3],

$$\Psi_{0+} = \Psi_{0-} \equiv \Psi_0 \text{ 和}$$

$$\Psi_{0+}/m_a = \Psi_{0-}/m_b,$$

并结合布洛赫定理的结果

$$\Psi(a) = \Psi(-b) \exp(ikd)$$

我们可以从非常方程 (1) 中削去 Ψ'_{0+} 和 Ψ'_{0-} 。于是我们可以得到

$$\Psi(z) = \begin{cases} \Psi_0 [\cos(\alpha z) + \gamma \sin(\alpha z)], 0 \leq z \leq a \\ \Psi_0 [\cosh(\delta z) + P \sinh(\delta z)], -b \leq z \leq 0 \end{cases} \quad (4)$$

这里 γ 和 P 被定义为

$$\gamma \equiv \delta m_a / \alpha m_b \quad (5)$$

$$P = \frac{\cosh(\delta b) \exp(ikd) - \cos(\alpha a)}{\gamma \sin(\alpha a) + \sinh(\delta b) \exp(ikd)} \quad (6)$$

从方程(4)和方程(6)，我们可以直接验证周期性方势阱中的对称性

$$|\Psi(a/2+x)| = |\Psi(a/2-x)|, |x| \leq a/2 \quad (7)$$

和

$$|\Psi(-b/2+x)| = |\Psi(-b/2-x)|, |x| \leq b/2 \quad (8)$$

将归一化条件

$$\int_b |\Psi(z)|^2 dz = 1$$

应用到方程 (4) 和方程 (6)。并利用对称性关系 (7), (8) 来简化所得的结果, 可以得到

$$\Psi_0 = \left[a \left[\frac{1+\gamma^2|P|^2}{2} + \frac{\gamma \operatorname{Re}(P)}{\alpha a} \right] + b \left[\frac{1-|P|^2}{2} + \frac{\operatorname{Re}(P)}{\delta b} \right] \right]^{-1/2} \quad (9)$$

应用布洛赫定理和 Bastard 的边界条件^[3], 我们可得到

$$\Psi'(a-0) = \Psi'(-b-0) \exp(ikd) = (m_a/m_b) \Psi'(-b+0) \exp(ikd) \quad (10)$$

把方程 (4) 和方程 (6) 带入这个方程, 可以得到

$$\cos(kd) = \cos(\alpha a) \cosh(\delta b) + \frac{1}{2} \left(\gamma - \frac{1}{\gamma} \right) \sin(\alpha a) \sinh(\delta b) \quad (11)$$

该方程可以用来分析超晶格和量子阱的区别。超晶格和量子阱的不同取决于势垒宽度 b 和势垒中波函数的穿透深度 $1/\delta$ ^[4]。在多量子阱中 $b \gg 1/\delta$, 也就是 $\delta b \gg 1$, 在这种情况下该多量子阱的绝大部分物理性质就是一系列未耦合的阱的物理性质。反之, 超晶格中 $b < 1/\delta$, 也就是 $\delta b < 1$ 。在这种情况下, 阱之间的隧穿耦合极大地改变了系统的物理性质。

当 $\delta \gg 1$ 时, 方程(11) 可以简化为

$$\gamma = \begin{cases} \tan(\alpha a/2), j = 1, 3, 5, \dots \\ -\cot(\alpha a/2), j = 2, 4, 6, \dots \end{cases} \quad (12)$$

这些结果分别对应于量子阱中的奇指数和偶指数能级。

通过求解方程(11)，可以得到

- a. InGaN/GaN 多量子阱中导带电子分立能级 ($n=1$) 大小与阱厚的关系，见图 2。
- b. InGaN/GaN 多量子阱中价带轻空穴的分立能级 ($n=1$) 大小与阱厚的关系，见图 3。
- c. InGaN/GaN 多量子阱中价带重空穴分立能级 ($n=1$) 大小与阱厚的关系见图 4。

计算中用到的参数见表 4-1。取导带不连续为 60%，价带不连续为 40%。并分别以 InGaN 阱层的导带底和价带顶为能量零点。

表 4-1

		GaN	InN	$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$
带隙 (eV)		3.4	1.9	$3.4(1-x)+1.9x-3.2x(1-x)$
点阵常数 (Å)	a	3.189	3.548	$3.189(1-x)+3.548x$
	c	5.185	5.760	$5.158(1-x)+5.760x$
压电场常数 (C/m^2)	e_{31}	-0.20	-0.23	$-0.20(1-x)-0.23x$
	e_{33}	0.29	0.39	$0.29(1-x)+0.39x$
弹性常数 ($10^{11} \text{ dyn}/\text{cm}^2$)	C_{13}	11.4	9.4	$11.4(1-x)+9.4x$
	C_{33}	38.1	20.0	$38.1(1-x)+20.0x$
介电常数		10.4		10.4
有效质量	m_e	0.2		0.2
	m_h	1.1		1.1
电子的介电常数		5.7	8.4	$5.7(1-x)+8.4x$
自发极化 (C/m^2)		-0.029	-0.032	$-0.029(1-x)-0.032x$

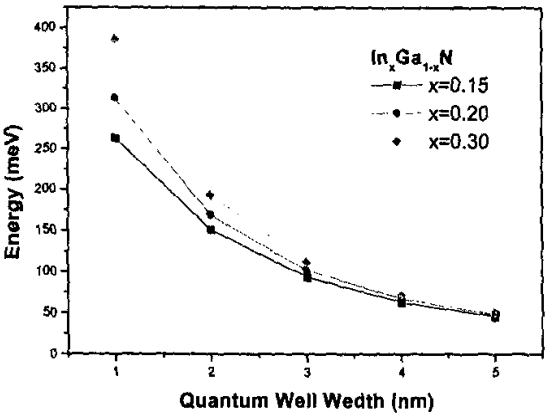


图 4-2 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 多量子阱中导带电子分立能级 ($n=1$) 大小与阱厚的关系

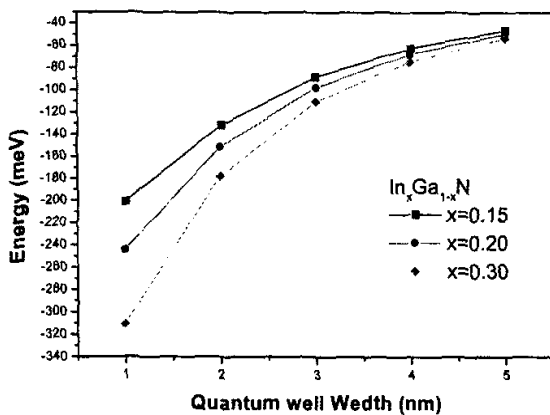


图 4-3 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 多量子阱中价带轻空穴的分立能级 ($n=1$) 大小与阱厚的关系

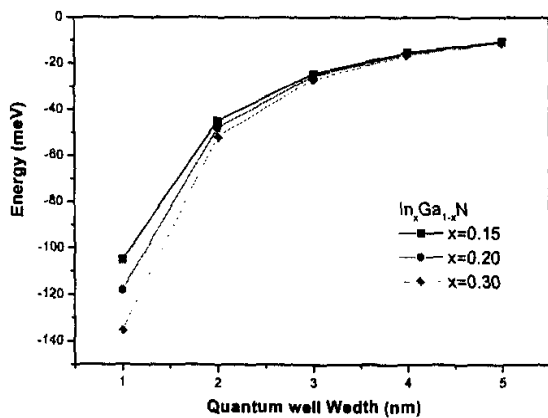


图 4-4 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 多量子阱中价带重空穴分立能级 ($n=1$) 大小与阱厚的关系

4.3 自发极化及压电场效应对发光的影响

图 4-2 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 多量子阱中导带电子分立能级 ($n=1$) 大小与阱厚的关系

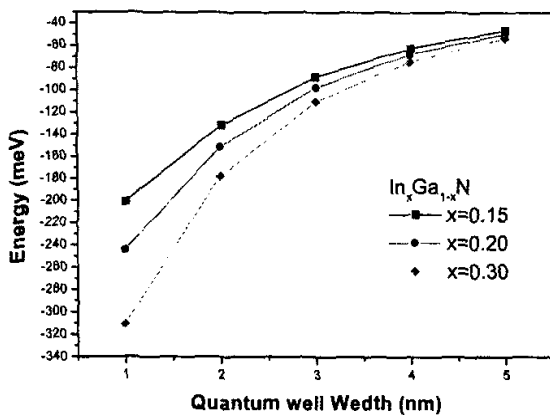


图 4-3 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 多量子阱中价带轻空穴的分立能级 ($n=1$) 大小与阱厚的关系

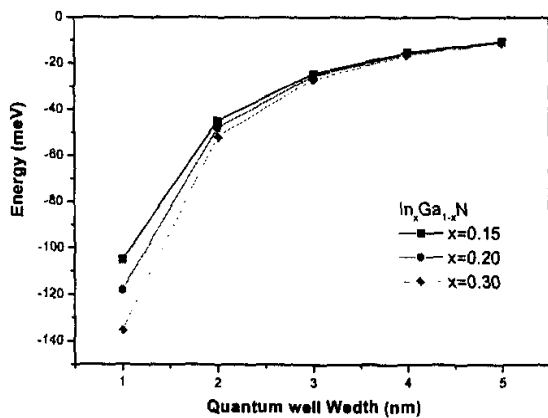


图 4-4 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 多量子阱中价带重空穴分立能级 ($n=1$) 大小与阱厚的关系

4.3 自发极化及压电场效应对发光的影响

由于自发极化及压电场效应将在氮化物中产生很强的电场^[5], 场强度达 10^6 cmV^{-1} 。这一强度已通过理论预测并被实验所验证^[6]。越过量子阱的电场将使荧光波长产生很大的红移, 这就是所谓的量子限制斯塔克效应 (QCSE)。它首先被 Miller 等人所描述^[7]。

考虑到自发极化及压电场, 进行与上一节类似的计算。并以 InGaN 阱中导带底及价带顶在阱的中间位置分别为能量零点。其结果见图 4-5 至图 4-7。

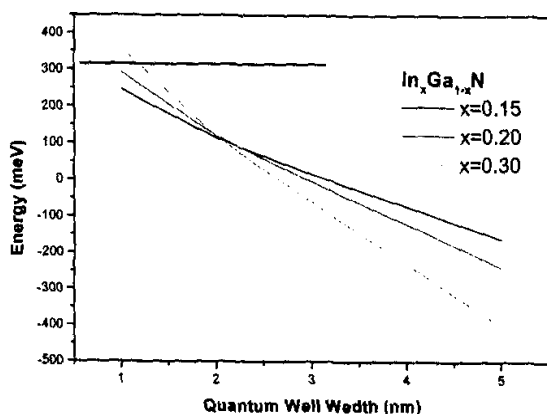


图 4-5 考虑压电场后, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 多量子阱中导带电子分立能级 ($n=1$) 大小与阱厚的关系

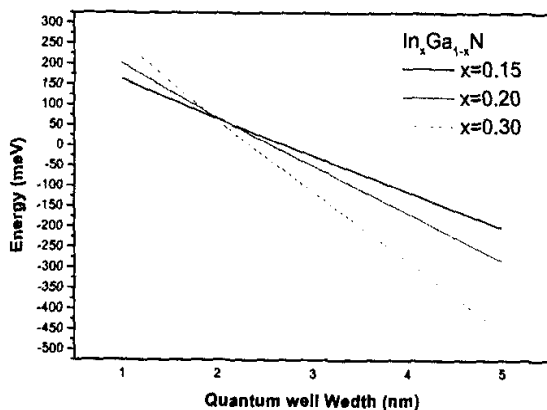


图 4-6 考虑压电场后 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 多量子阱中价带轻空穴的分立能级 ($n=1$) 大小与阱厚的关系

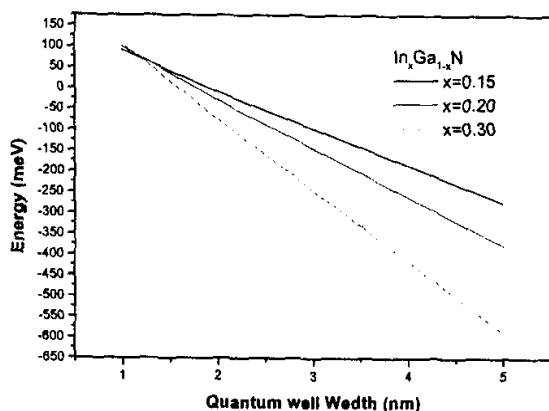


图 4-7 考虑压电场后, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 多量子阱中价带重空穴分立能级 ($n=1$) 大小与阱厚的关系

4.4 实验结果及研究分析

由于 InGaN/GaN 多量子阱的发光机制比较复杂, 为此我们采用不同的生长条件进行了一系列实验研究。实验采用 (0001) 取向的蓝宝石。高纯氢气及高纯氮气作载气。生长程序为: 衬底首先于氢气气氛中被加热至 1150°C 并持续 10 分钟。随后温度降低至 550°C 生长 $10\sim 20\text{ nm}$ 的成核层。再将温度升至 1050°C 生长约 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的 GaN 及 $2\text{ }\mu\text{m}$ 的 Si 掺杂 n 型 GaN。接下来是 780°C 时 5 个周期的 InGaN/GaN 多量子阱的生长。最后是在 1050°C 生长 $0.1\sim 0.5\text{ }\mu\text{m}$ 的 P 型 GaN。TMGa、TMIn、 NH_3 、 Cp_2Mg 和 SiH_4 (100ppm in H_2) 被用作 Ga、In、N、Mg 和 Si 源。典型的生长速率为每小时 $2\sim 2.5\text{ }\mu\text{m}$ 。

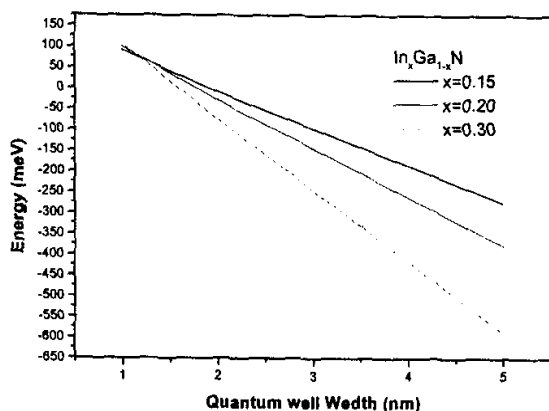


图 4-7 考虑压电场后, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 多量子阱中价带重空穴分立能级 ($n=1$) 大小与阱厚的关系

4.4 实验结果及研究分析

由于 InGaN/GaN 多量子阱的发光机制比较复杂, 为此我们采用不同的生长条件进行了一系列实验研究。实验采用 (0001) 取向的蓝宝石。高纯氢气及高纯氮气作载气。生长程序为: 衬底首先于氢气气氛中被加热至 1150°C 并持续 10 分钟。随后温度降低至 550°C 生长 $10\sim 20\text{ nm}$ 的成核层。再将温度升至 1050°C 生长约 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的 GaN 及 $2\text{ }\mu\text{m}$ 的 Si 掺杂 n 型 GaN。接下来是 780°C 时 5 个周期的 InGaN/GaN 多量子阱的生长。最后是在 1050°C 生长 $0.1\sim 0.5\text{ }\mu\text{m}$ 的 P 型 GaN。TMGa、TMIn、 NH_3 、 Cp_2Mg 和 SiH_4 (100ppm in H_2) 被用作 Ga、In、N、Mg 和 Si 源。典型的生长速率为每小时 $2\sim 2.5\text{ }\mu\text{m}$ 。

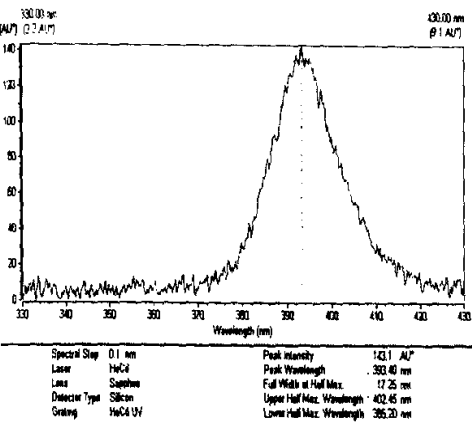


图 4-8 峰值波长为 393 nm 的 InGaN/GaN 多量子阱的光荧光谱

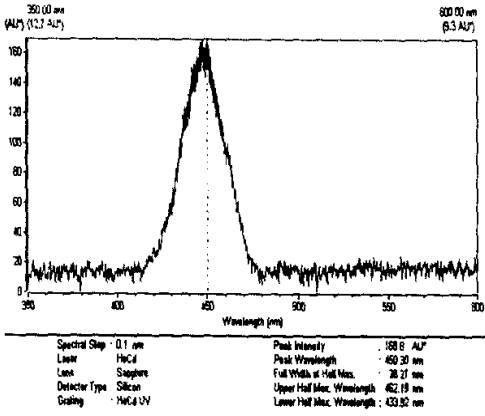


图 4-9 峰值波长为 450 nm 的 InGaN/GaN 多量子阱的光荧光谱

室温光荧光谱的测量采用了 325 nm 的 He-Cd 激光器及 Si 探测器。图 4-8、图 4-9、图 4-10 是在相同气氛、不同的生长温度的 InGaN/GaN 多量子阱 LED 结构的光荧光谱。这 3 个图表明，通过调节生长温度可以使 InGaN/GaN 多量子阱 LED 的波长从 400 nm 移动到 470 nm。其机制在于，在不同的生长温度下，结合到 InGaN 阱中的 In 组分是不同的。

另外我们通过生长实验研究了阱宽对发光波长的影响。图 4-11 为另一 InGaN/GaN 多量子阱 LED 外延片的光荧光谱，其波长为 504 nm。该样品与图 4-10 中的样品是在同样气氛条件下生长的。唯一的区别是，图 4-11 中的样品 InGaN 阱层的厚度较图 4-10 中的样品的 InGaN 阱层更宽。

量子阱的周期 $D=d_a+d_b$ 及 In 组分 (x 值) 可以通过 x-ray 衍射的卫星峰的位置来获得。其中 $D = d_w + d_b = \frac{\lambda}{(2\Delta\theta \cdot x \cos\theta_B)}$ ，其中 $\Delta\theta$ 是临近的两个卫星峰

的角度差。 θ_B 是 (0002) GaN 的布拉格衍射角。从图 4-12 和图 4-13, 我们通过 x-ray 衍射仪自带的模拟程序直接给出: 图 4-10、图 4-11 中的样品的 InGaN 阱层的宽度分别为 2.0 nm 和 2.9 nm。而 In 组份分别是 $x=0.114$ 和 $x=0.120$ 。可见, 阱层的 In 组份基本相同。只是阱宽从 2.0 nm 变为 2.9 nm。

考虑到 4.2 节和 4.3 节的结果 (图 4-2 至图 4-7)。对这样两个样品, 量子效应、压电场效应及自发极化效应的影响均不可能使它们的发光波长达到 470 nm 和 504 nm。而阱宽的很小的改变产生了波长如此大的“红移”也是不合理的。因此我们认为高的 In 组份的偏隙是产生这种现象的主要因素。为此我们结合高空间分辨率阴极荧光谱进行分析。见图 4-14。可以看到有许多高 In 组份的区域, 这意味着或许有高 In 组份的量子点存在于阱中。而阱宽的改变将直接影响量子点的尺寸, 由此对发光波长产生了剧烈的影响。具体的详细机理仍然需进一步深入研究。

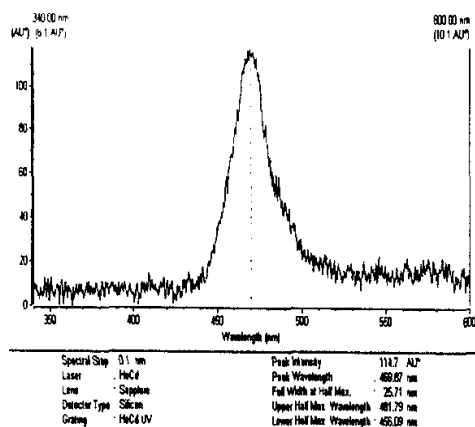


图 4-10 峰值波长为 470 nm 的 InGaN/GaN 多量子阱的光荧光谱

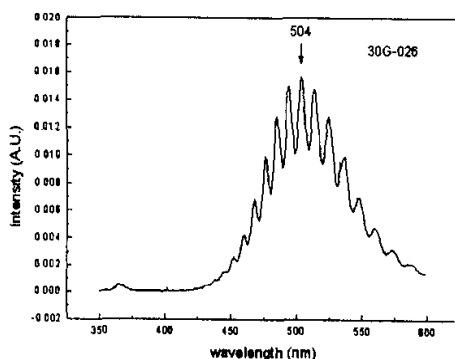


图 4-11 峰值波长为 504 nm 的 InGaN/GaN 多量子阱的光荧光谱

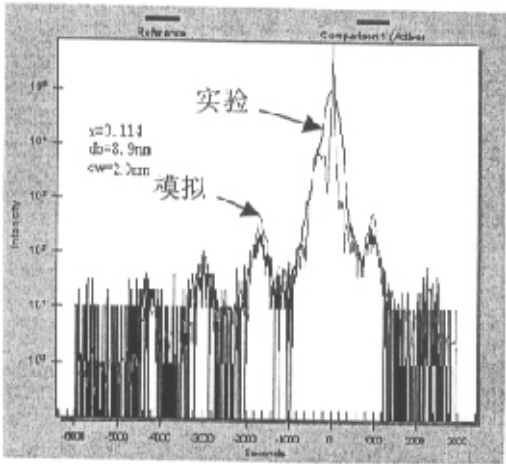


图 4-12 InGaN/GaN 多量子阱结构的 x-ray 衍射图

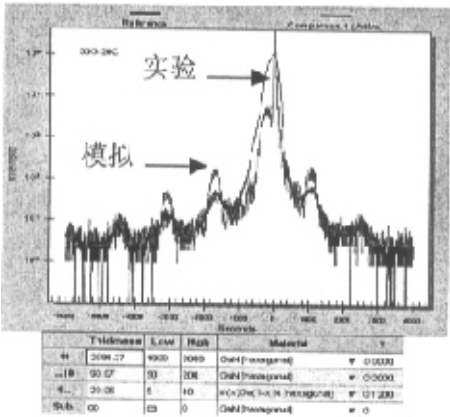


图 4-13 InGaN/GaN 多量子阱结构的 x-ray 衍射图

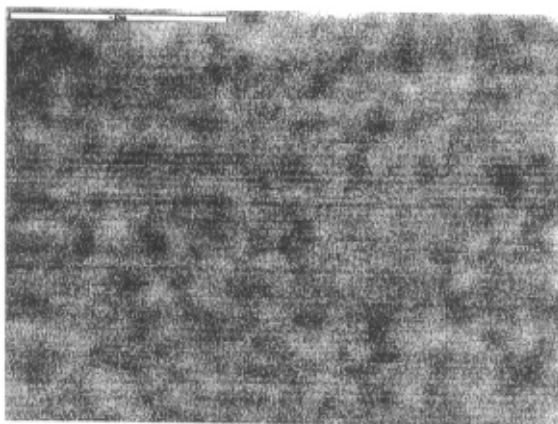
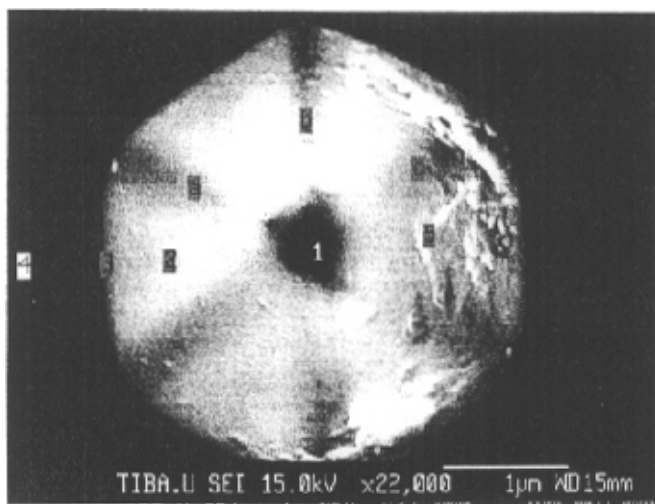


图 4-14 InGaN/GaN 量子点的阴极荧光 mapping

4.5 InGaN/GaN 多量子阱中的六角锥形坑和应力及 In 组分分凝的关系

在 GaN 基材料中，经常可以在外延层表面观察到六角锥形坑。我们运用高分辨率扫描电镜、高空间分辨率阴极荧光谱仪对 InGaN/GaN 多量子阱中的六角锥形坑进行了研究及分析。



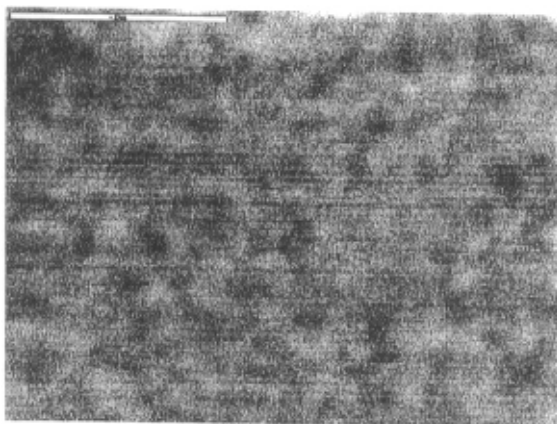


图 4-14 InGaN/GaN 量子点的阴极荧光 mapping

4.5 InGaN/GaN 多量子阱中的六角锥形坑和应力及 In 组分分凝的关系

在 GaN 基材料中，经常可以在外延层表面观察到六角锥形坑。我们运用高分辨率扫描电镜、高空间分辨率阴极荧光谱仪对 InGaN/GaN 多量子阱中的六角锥形坑进行了研究及分析。

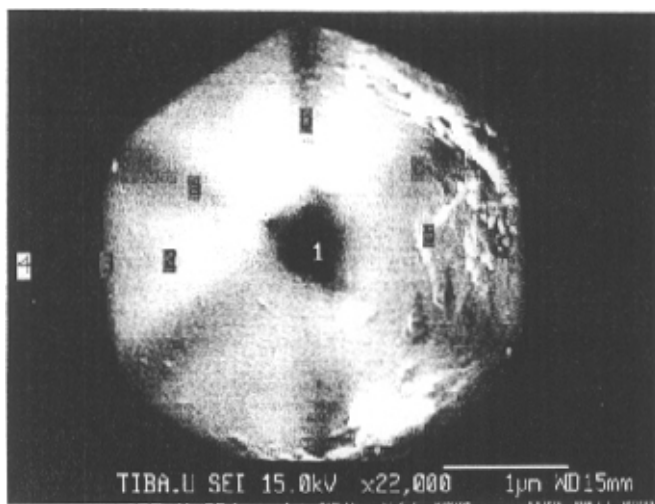


图 4-15 一个 InGaN/GaN 多量子阱样品中的六角锥形坑的高分辨率扫描电镜照片

图 4-15 为一个 InGaN/GaN 多量子阱样品中的六角锥形坑的高分辨率扫描电镜照片。图中对坑中的各个位置进行了标记。从该图可见, 该坑在样品表面的尺寸大约为 $3.4 \mu\text{m}$ 。

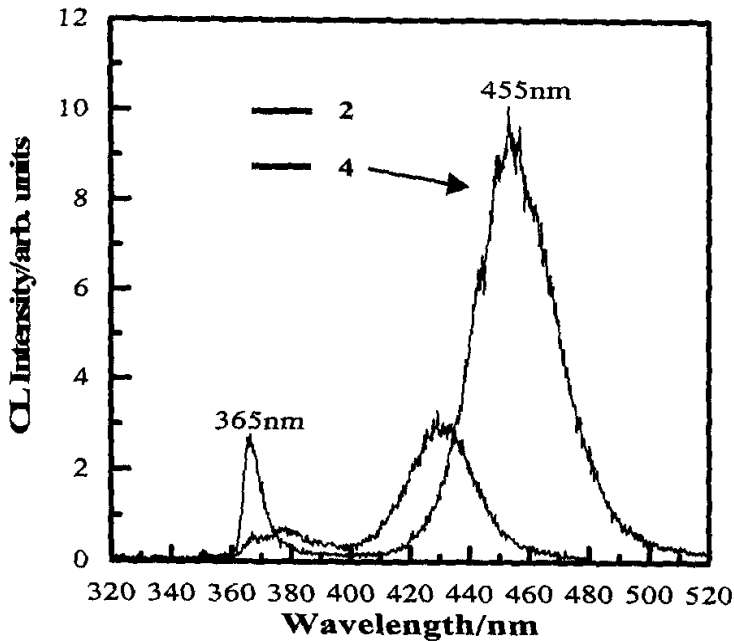


图 4-16 一个六角锥形坑的室温阴极荧光谱

运用高空间分辨率阴极荧光谱仪对 InGaN/GaN 多量子阱样品中的六角锥形坑进行的研究表明, 存在两种不同类型的坑。见图 4-16、图 4-17。

在图 4-16 中, 365 nm 和 455 nm 峰来自于某一 InGaN/GaN 多量子阱样品中的六角锥形坑中相应于图 4-15 中的点 4 的位置。起源于 GaN 和 InGaN/GaN 多量子阱层的辐射复合。图中可以清楚地看到, 相应于点 2 的位置的阴极荧光谱的两个峰分别相对于 365 nm 有一个“红移”及相对于 455 nm 有一个“蓝移”。

而在图 3 中, 仅 455 nm 峰有一个“蓝移”。“红移”意味着 GaN 层中 In 组分的增加, “蓝移”意味 InGaN 层中 In 组分的减少。

由此, 我们推断在图 4-16 这样的坑中, InGaN 阱层和 GaN 垒层之间发生了 In 组分的混合。而在图 4-17 这样的坑中, 仅发生了 InGaN 阱层中 In 组分的减少, 未发现 GaN 垒层中 In 组分的增加。那么 InGaN 阱层中减少的 In 组分去向, 成为我们关心的问题。为此, 我们用 415 nm 的光激发, 获得了整个图 4-17 中的坑及周围的阴极荧光图象, 见图 4-18。可以观察到在坑的周围有 6 个对称的黑斑, 可能是 InGaN 阱层中减少的 In 组分在坑周围富集引起的。

从上面的结果, 我们认为图 4-16 这样的坑相应于 In 组分沿生长方向迁移。而图 4-17 这样的坑相应于 In 组分沿外延层平面方向迁移。这也许是两种不同六

角锥形坑的形成机制。而在 InGaN/GaN 多量子阱中, 在生长方向压应力和张应力是交替变化的。坑的出现必然引起应力的改变。也许两种不同的坑就是起源于两种不同的应力层。

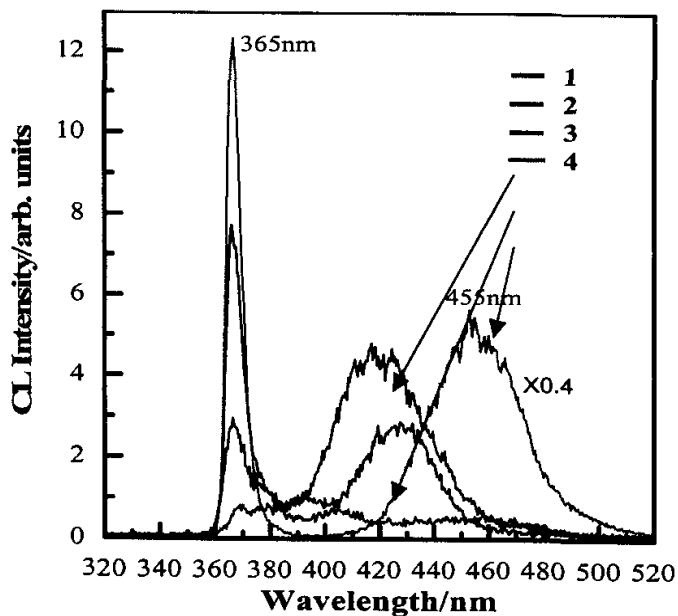


图 4-17 另一个六角锥形坑的室温阴极荧光光谱

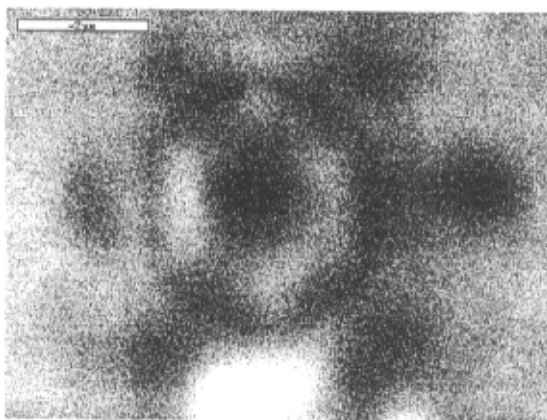


图 4-18 另一个六角锥形坑的室温阴极荧光图象

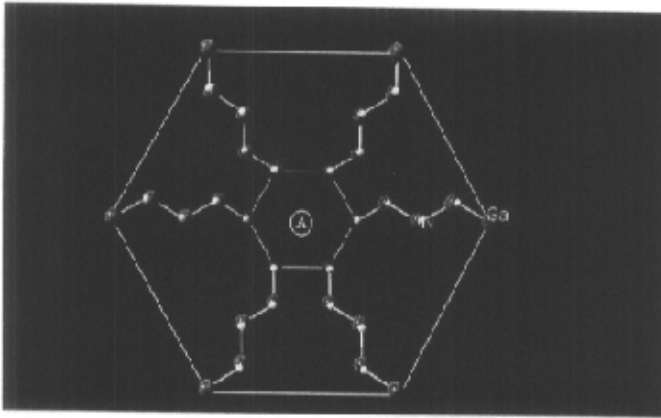


图 4-19 六角锥形坑形成的一个简单模型

在图 4-19 中, 我们给出了六角锥形坑形成的一个简单模型。该模型假定坑是起源于位错的终点。于是所有相关的原子停止继续和后来的原子结合, 逐渐发展为六角锥形坑。而位错数量是和 GaN 层和 InGaN/GaN 多量子阱间的失配有关。Sasaki 等发现六角锥形坑的密度是随 InGaN/GaN 多量子阱的周期数增加而增加的。

4.6 小结

- (1) 考虑了量子效应、自发极化效应、压电场效应, 对 InGaN/GaN 多量子阱进行了计算。得到了导带电子、价带轻重空穴的分离能级。
- (2) 研究的温度、阱宽对 InGaN/GaN 多量子阱 LED 发光的影响。发现通过改变生长温度, 可使发光波长从 393 nm 移动到 470 nm。而阱宽的很小增加, 使发光波长产生了很大的“红移”, 达到了 504 nm。提出了量子点的发光机制来解释该现象。
- (3) 研究了 InGaN/GaN 多量子阱表面的六角锥形坑。运用高分辨率阴极荧光测试, 发现存在两类不同的六角锥形坑。分析认为它们分别起源于量子阱中的压应力层和张应力层。同时应用一个简单的模型对六角锥形坑的形成进行了解释。

参考文献

- [1] 江剑平编著, 半导体激光器, 电子工业出版社, 2002.2
- [2] S. Pan & S. Feng, Phys. Rev. B **44** 5668 (1991)
- [3] G. Bastard, Phys. Rev. B **24**, 5693 (1981)
- [4] D. S. Chemla and D. A. B. Miller, J. Opt. Soc. Am. **B 2**, 1155

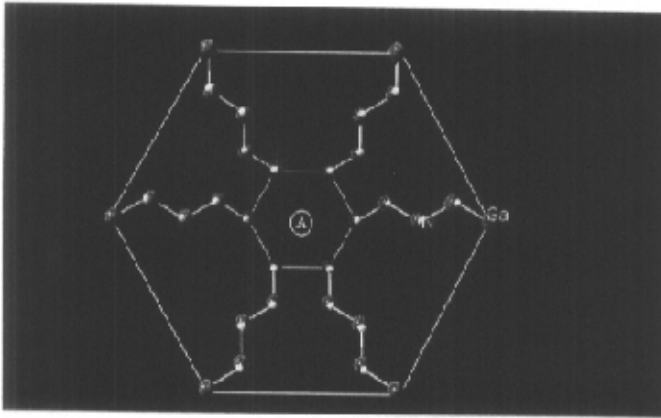


图 4-19 六角锥形坑形成的一个简单模型

在图 4-19 中, 我们给出了六角锥形坑形成的一个简单模型。该模型假定坑是起源于位错的终点。于是所有相关的原子停止继续和后来的原子结合, 逐渐发展为六角锥形坑。而位错数量是和 GaN 层和 InGaN/GaN 多量子阱间的失配有关。Sasaki 等发现六角锥形坑的密度是随 InGaN/GaN 多量子阱的周期数增加而增加的。

4.6 小结

- (1) 考虑了量子效应、自发极化效应、压电场效应, 对 InGaN/GaN 多量子阱进行了计算。得到了导带电子、价带轻重空穴的分离能级。
- (2) 研究的温度、阱宽对 InGaN/GaN 多量子阱 LED 发光的影响。发现通过改变生长温度, 可使发光波长从 393 nm 移动到 470 nm。而阱宽的很小增加, 使发光波长产生了很大的“红移”, 达到了 504 nm。提出了量子点的发光机制来解释该现象。
- (3) 研究了 InGaN/GaN 多量子阱表面的六角锥形坑。运用高分辨率阴极荧光测试, 发现存在两类不同的六角锥形坑。分析认为它们分别起源于量子阱中的压应力层和张应力层。同时应用一个简单的模型对六角锥形坑的形成进行了解释。

参考文献

- [1] 江剑平编著, 半导体激光器, 电子工业出版社, 2002.2
- [2] S. Pan & S. Feng, Phys. Rev. B **44** 5668 (1991)
- [3] G. Bastard, Phys. Rev. B **24**, 5693 (1981)
- [4] D. S. Chemla and D. A. B. Miller, J. Opt. Soc. Am. **B 2**, 1155

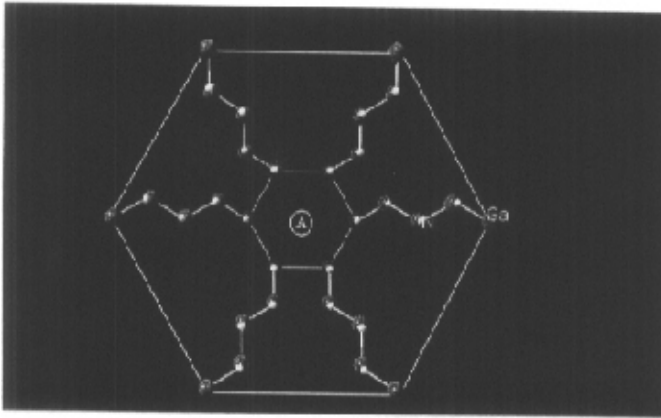


图 4-19 六角锥形坑形成的一个简单模型

在图 4-19 中, 我们给出了六角锥形坑形成的一个简单模型。该模型假定坑是起源于位错的终点。于是所有相关的原子停止继续和后来的原子结合, 逐渐发展为六角锥形坑。而位错数量是和 GaN 层和 InGaN/GaN 多量子阱间的失配有关。Sasaki 等发现六角锥形坑的密度是随 InGaN/GaN 多量子阱的周期数增加而增加的。

4.6 小结

- (1) 考虑了量子效应、自发极化效应、压电场效应, 对 InGaN/GaN 多量子阱进行了计算。得到了导带电子、价带轻重空穴的分离能级。
- (2) 研究的温度、阱宽对 InGaN/GaN 多量子阱 LED 发光的影响。发现通过改变生长温度, 可使发光波长从 393 nm 移动到 470 nm。而阱宽的很小增加, 使发光波长产生了很大的“红移”, 达到了 504 nm。提出了量子点的发光机制来解释该现象。
- (3) 研究了 InGaN/GaN 多量子阱表面的六角锥形坑。运用高分辨率阴极荧光测试, 发现存在两类不同的六角锥形坑。分析认为它们分别起源于量子阱中的压应力层和张应力层。同时应用一个简单的模型对六角锥形坑的形成进行了解释。

参考文献

- [1] 江剑平编著, 半导体激光器, 电子工业出版社, 2002.2
- [2] S. Pan & S. Feng, Phys. Rev. B **44** 5668 (1991)
- [3] G. Bastard, Phys. Rev. B **24**, 5693 (1981)
- [4] D. S. Chemla and D. A. B. Miller, J. Opt. Soc. Am. **B 2**, 1155

- [5]. Esona K, Deatcher C, Middleton P G, Jacobs K, Van der Stricht W, Merlet C, Gil B, Vantomme A and Bernardini F, Fiorentini V and Vanderbilt D 1997 *Phys. Rev. B* 56 10024
- [6]. R W Martin et al., *Phys. D: Appl. Phys.* 35 (2002) 604–608
- [7]. Miller et al., *Phys. Rev. Lett.* 53 2173, 1984

第五章 白光 LED 的研制

5.1 引言

随着以氮化物为基础的高亮度 LED 应用的开发,新一代绿色环保型固体照明光源—氮化物白光 LED 已成为人们关注的焦点。白光 LED 的耗电量仅为相同发光亮度的光源的十分之一,节能效果十分显著,并且使用过程中的发热量低,不含有对人体及环境存在危害的污染物。用白光二极管可以制成具有轻便、节能、散发热量低、坚固耐用、环保的全固体光源,可以广泛应用于显示、家庭和背景照明、动态显示等领域,社会效益和经济效益十分显著。白光 LED 用于照明,将导致照明系统的一场变革。其性质犹如照明业从烛光到白帜灯,电子工业由电子管到晶体管的变革,将极大的改变人们的生活方式。

目前,世界上生产蓝光 LED 的半导体公司纷纷和老牌灯泡制造商结盟,抢占这个未来最大的照明市场。正因如此,也引发了国际上各生产厂家和研究机构的广泛关注和激烈竞争。国际上已开始强强联合,斥巨资进行白光 LED 的研制和开发。美国克雷公司、德国西门子又和奥斯林联合;美国 EMCORE 公司和通用公司联合等。Phillip 公司和 H-P 公司的联合。他们的目标是使白光 LED 产品尽快商品化。日本的日亚公司,研制的白光 LED 已经开始在市场上销售。

目前利用超高亮度白光 LED 已可以制成最大亮度为 500cd/m^2 的白色平板光源。可以预料,白光用于照明的时间已为期不远。这已涉及到千家万户的革命,被认为是本世纪末,下世纪初最大的商机。理所当然的成为各先进国家科技界和产业界普遍关注的焦点。根据色度学原理。白色光是由至少两种特定光色按一定亮度比例搭配而成的复合光,单一颜色发光二极管无法达到。发展白光 LED 的途径可以有多种,主要的有:一是采用红、绿、蓝三基色高亮度 LED 管芯构成。尽管红、绿、蓝等三基色半导体发光二极管均已具备,靠集中发光二极管搭配组合,由于各自的驱动电压不同、造价之高,很难接受。二是采用高亮度蓝光 LED 或紫光 LED 来激发荧光粉,通过发光转换来实现白光;这也是目前广泛采用的方法。三是改变高亮度 LED 的有源区,使其发射谱包含可见光的宽带区而表现为白光。其他可能的方式还有很多,但是技术上和物理上的问题都有,需要加大投入,加

第五章 白光 LED 的研制

5.1 引言

随着以氮化物为基础的高亮度 LED 应用的开发,新一代绿色环保型固体照明光源—氮化物白光 LED 已成为人们关注的焦点。白光 LED 的耗电量仅为相同发光亮度的光源的十分之一,节能效果十分显著,并且使用过程中的发热量低,不含对人体及环境存在危害的污染物。用白光二极管可以制成具有轻便、节能、散发热量低、坚固耐用、环保的全固体光源,可以广泛应用于显示、家庭和背景照明、动态显示等领域,社会效益和经济效益十分显著。白光 LED 用于照明,将导致照明系统的一场变革。其性质犹如照明业从烛光到白帜灯,电子工业由电子管到晶体管的变革,将极大的改变人们的生活方式。

目前,世界上生产蓝光 LED 的半导体公司纷纷和老牌灯泡制造商结盟,抢占这个未来最大的照明市场。正因如此,也引发了国际上各生产厂家和研究机构的广泛关注和激烈竞争。国际上已开始强强联合,斥巨资进行白光 LED 的研制和开发。美国克雷公司、德国西门子又和奥斯林联合;美国 EMCORE 公司和通用公司联合等。Phillip 公司和 H-P 公司的联合。他们的目标是使白光 LED 产品尽快商品化。日本的日亚公司,研制的白光 LED 已经开始在市场上销售。

目前利用超高亮度白光 LED 已可以制成最大亮度为 500cd/m^2 的白色平板光源。可以预料,白光用于照明的时间已为期不远。这已涉及到千家万户的革命,被认为是本世纪末,下世纪初最大的商机。理所当然的成为各先进国家科技界和产业界普遍关注的焦点。根据色度学原理。白色光是由至少两种特定光色按一定亮度比例搭配而成的复合光,单一颜色发光二极管无法达到。发展白光 LED 的途径可以有多种,主要的有:一是采用红、绿、蓝三基色高亮度 LED 管芯构成。尽管红、绿、蓝等三基色半导体发光二极管均已具备,靠集中发光二极管搭配组合,由于各自的驱动电压不同、造价之高,很难接受。二是采用高亮度蓝光 LED 或紫光 LED 来激发荧光粉,通过发光转换来实现白光;这也是目前广泛采用的方法。三是改变高亮度 LED 的有源区,使其发射谱包含可见光的宽带区而表现为白光。其他可能的方式还有很多,但是技术上和物理上的问题都有,需要加大投入,加

快研究。可以预计,白光 LED 照明的时间已为期不远,目前国内开展此项研究的单位。

现市售白光 LED 的水平为:室温下,正向电工作压 3.6 V,电流 20mA 时发光强度是 2cd;反向电压为 5V 时,漏电流为 50 微安;色度坐标为 $x=0.31, y=0.32$ (20 mA). 发光效率为 7.5 lm/W。色温为 6000K。目前利用超高亮度白光 LED 以可以制成最大亮度为 500 cd/m² 的白色平板光源。

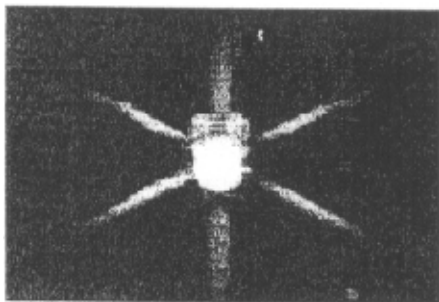


图 5-1 白光 LED 的效果图

白光 LED 具有以下优点:

- (1) 温度变化时具有高稳定的亮度;
- (2) 灯的形状和光分布灵活性;
- (3) 瞬时启动和快速响应;
- (4) 耐震(振)动;
- (5) 缩小照明系统的体积;
- (6) 寿命能长达 10 万小时;
- (7) 节能,消耗的电能只有相同亮度白炽灯的 10%-20%。

目前这种半导体灯推广的最大障碍还在于它价格太贵,但是这只是个时间问题,随着工艺的改进价格也会很快降到消费者能够接受的水平。因此白色 LED 具有很大的潜力替代传统光源。在不久的将来,白色 LED 会打开机动车内部照明、室内照明、交通标志、LCD 背光灯以及日常信号等市场。

表 5-1 为市售可见 LED 的比较结果, 白色 LED 已与其它可见 LED 相等的高效率。

表 5-1. 市售可见 LED 与其它光源的比较

种类	材料	颜色	色坐标		峰值波长 nm	半宽度 nm	外部量子效率 %	光效 lm/W
			x	y				
LED	InGaP/YAG	白 6500K	0.31	0.32	460/555	-	7.0	10
	InGaP	蓝	0.13	0.08	465	30	7.8	5
	InGaP	蓝绿	0.08	0.40	495	35	7.0	11
	InGaP	绿	0.10	0.55	505	35	6.6	14
	InGaP	绿	0.17	0.70	520	40	5.6	17
	GaP: N	黄绿	0.45	0.55	565	30	0.4	2.4
	AlInGaP	黄绿	0.46	0.54	570	12	1	6
	AlInGaP	黄	0.57	0.45	590	15	5	20
	AlInGaP	红	0.70	0.30	635	18	6	20
	GaAs	红	0.72	0.28	655	25	15	6.6
白炽灯	W 形灯丝	白: 2856K	0.45	0.41	-	-	-	15
		白: 6500K	0.31	0.33	-	-	-	90
荧光灯	荧光粉	白: 6500K	0.31	0.33	-	-	-	90

注: 以上数据是在 20mA 的正向电流和 25℃ 的环境温度下测量的。

5.2 白光 LED 的制作方法

a. 红绿蓝色 LED 组合成白光 LED

超高亮度的蓝光 LED 出现后, 就可以用多个超高亮度红蓝绿三基色 LED 组成像素灯, 这样可以发出几十到几百 cd 的白色照明光源, 并且还可以发出各种色光。

目前市场上已经有一种 T6 封装的 LED 全色光源, 它由四块芯片组成, 一红一绿二蓝, 用六根引脚分别寻址。其中二根中心引脚公用, 每一个芯片各一个

表 5-1 为市售可见 LED 的比较结果, 白色 LED 已与其它可见 LED 相等的高效率。

表 5-1. 市售可见 LED 与其它光源的比较

种类	材料	颜色	色坐标		峰值波长 nm	半宽度 nm	外部量子效率 %	光效 lm/W
			x	y				
LED	InGa _{0.49} N/YAG	白 6500K	0.31	0.32	460/555	-	7.0	10
	InGa _{0.49} N	蓝	0.13	0.08	465	30	7.8	5
	InGa _{0.49} N	蓝绿	0.08	0.40	495	35	7.0	11
	InGa _{0.49} N	绿	0.10	0.55	505	35	6.6	14
	InGa _{0.49} N	绿	0.17	0.70	520	40	5.6	17
	GaP: N	黄绿	0.45	0.55	565	30	0.4	2.4
	AlInGaP	黄绿	0.46	0.54	570	12	1	6
	AlInGaP	黄	0.57	0.45	590	15	5	20
	AlInGaP	红	0.70	0.30	635	18	6	20
	GaAs _{0.49} As	红	0.72	0.28	655	25	15	6.6
白炽灯	W 形灯丝	白: 2856K	0.45	0.41	-	-	-	15
		白: 6500K	0.31	0.33	-	-	-	90
荧光灯	荧光粉	白: 6500K	0.31	0.33	-	-	-	90
		白: 6500K	0.31	0.33	-	-	-	90

注: 以上数据是在 20mA 的正向电流和 25℃ 的环境温度下测量的。

5. 2 白光 LED 的制作方法

a. 红绿蓝色 LED 组合成白光 LED

超高亮度的蓝光 LED 出现后, 就可以用多个超高亮度红蓝绿三基色 LED 组成像素灯, 这样可以发出几十到几百 cd 的白色照明光源, 并且还可以发出各种色光。

目前市场上已经有一种 T6 封装的 LED 全色光源, 它由四块芯片组成, 一红一绿二蓝, 用六根引脚分别寻址。其中二根中心引脚公用, 每一个芯片各一个

引脚。发射的颜色根据加到每个芯片上的不同功率控制来改变。产生白光时通过蓝色 LED 的电流较大,而通过红色和绿色 LED 的电流较小。

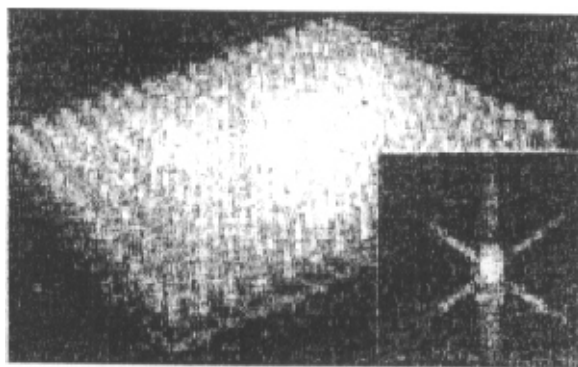


图 5-2 白光 LED 阵列

可以通过算法或作图法来根据已知三原色的色品坐标和亮度值来确定混合后光的色品坐标(相关知识见参考文献)。

b. 蓝光 LED 激发荧光材料复合出白光

目前比较通用的办法是通过蓝色 InGa_N-LED 与钇铝石榴石(YAG)荧光粉结合而得到的。

图 5-3 给出了白色 LED 的示意图。InGa_N-LED 基片安装在导线上的杯形座中,由(Y,Gd)₃(Al,Ga)₅O₁₂(一种钇铝石榴石)组成的 YAG 荧光粉涂在基片上,荧光粉层约为 100 μm 厚。白光是由 LED 基片发出的蓝光和荧光粉被激发后发出的黄色荧光混合而成。用环氧树脂将 LED 基片和荧光粉封装成光学透镜的形状。

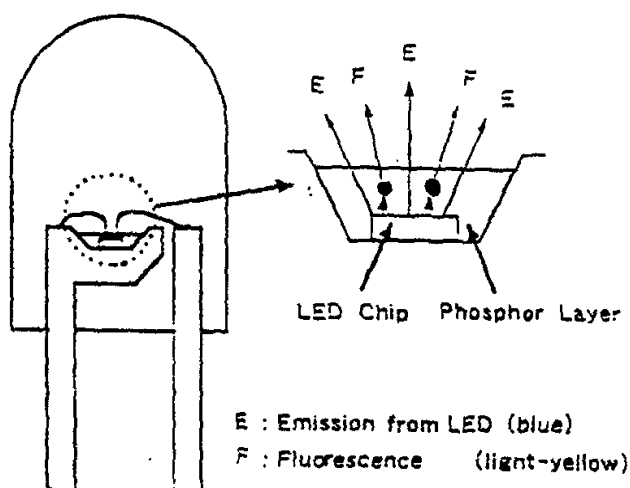


图 5-3 白光 LED 的结构

下面介绍一下日本日亚公司公布的实验情况。荧光粉是在约 1400°C 的温度下经化学反应制备而成的，原材料为以适当量混合的 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Ga_2O_3 和 Ce_2O_3 精细化学粉末。将这一混合物烘烤后，再经冲洗处理、干燥脱水和分级归类等连续生产工序，即可得到所需的荧光粉。这一综合程序如图 5-4 所示，其它试验条件如表 5-2 所示。

这里制作的白光 LED 一般具有下列特性(关于发光评价参数将在下一部分作介绍):发光强度为 6 cd ，光效为 10 lm/W ，色温为 6500 K ， $x\ y$ 色坐标为 $(0.31, 0.32)$ ，显色指数 $R_a=85$ (在正向电流为 50 mA 、环境温度为 25°C 和视锥角为 15° 的情况下)。除了以上特性外，白色 LED 还具有 120 ns 的高速响应性，这是由于 YAG 荧光粉的余辉时间很短。

表 5-2. 该研究的试验条件

项目	试验条件	
LED 基片	颜色	蓝色
	结构	单量子阱: SQW
	活性层	$100.2\text{Å} \approx 0.2\text{N}$
	峰值波长	465(nm)
YAG 荧光粉	成份	$(\text{Y}_{1-a-b}\text{Gd}_a)_2(\text{Al}_{1-b}\text{Ga}_b)_3\text{O}_{12} \cdot \text{Ce}^{3+}$ $a=0.01-1.0, b=0.0-0.5$
	掺杂量	2.7(mol%)
	平均直径	7.0(μm)
	厚度	30(μm)
荧光粉层	荧光粉含量	30-70(mol%)
	(树脂中)	

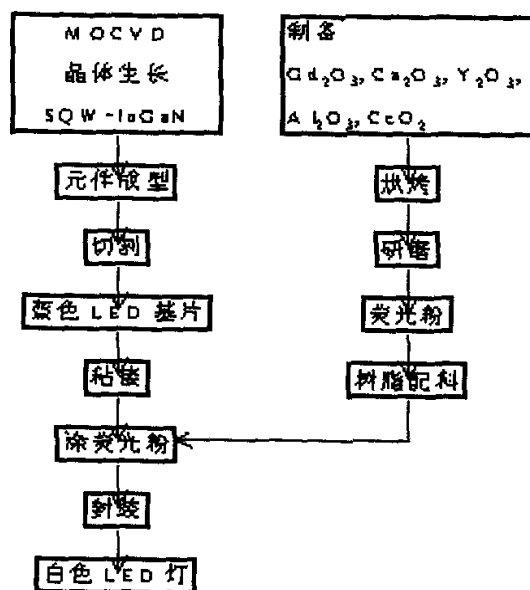


图 5-4

5.3 我们的技术线路

项目	试验条件	
LED 基片	颜色	蓝色
	结构	单量子阱: SQW
	活性层	$100.2\text{Å} \approx 0.2\text{N}$
	峰值波长	465(nm)
YAG 荧光粉	成份	$(\text{Y}_{1-a-b}\text{Gd}_a)_2(\text{Al}_{1-b}\text{Ga}_b)_3\text{O}_{12} \cdot \text{Ce}^{3+}$ $a=0.01-1.0, b=0.0-0.5$
	掺杂量	2.7(wt%)
	平均直径	7.0(μm)
	厚度	30(μm)
荧光粉层	荧光粉含量	30-70(wt%)
	(树脂中)	

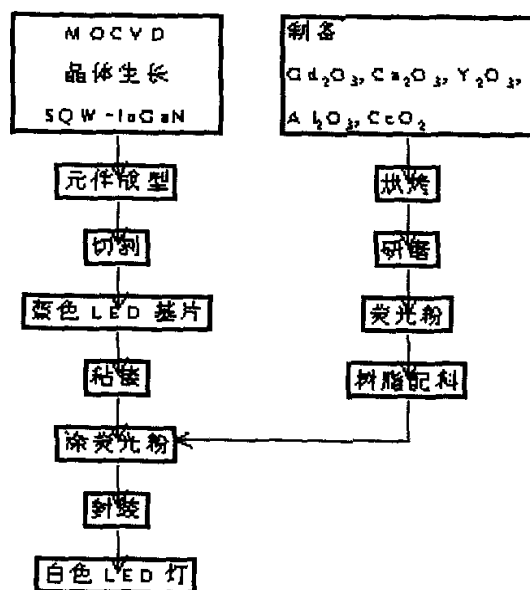


图 5-4

5.3 我们的技术线路

我们以北京大学物理系和化学系已有的研究成果为基础,采用高亮度蓝光 LED 或紫光 LED 来激发荧光粉,通过发光转换来实现白光;这也是目前广泛采用的方法.法的色温,色度,颜色,亮度等参数可调性较小,但是造价低,也是它的一个重要优点.在常规照明光源中,可能会成为主流.具体的工作拟采用高温固相反应合成和软化学的方法,通过改变基质组分和种类,改变激活剂离子及其浓度,改变制备条件,制备出不同系列的材料,结合发光特性和色度学测量,结构,粒度及形貌等分析,以及润滑剂,助溶剂和添加剂的影响,总结规律,并从发光理论上分析研究发光机理和动力学过程以及各成分间的相互作用,在应用到材料的制备上,从而研制出高性能的复合要求的荧光材料,进而将其涂敷到 GaN 发光二极管表面或掺入二极管的透明封装树脂中,结合亮度和色度测量,调整荧光材料的掺入量和相对比例,得到高亮度高显色的白光.在查阅文献和制备材料的同时,建立和改善色度,发光亮度和发光效率测量系统和装置等。

5.3 封装结构

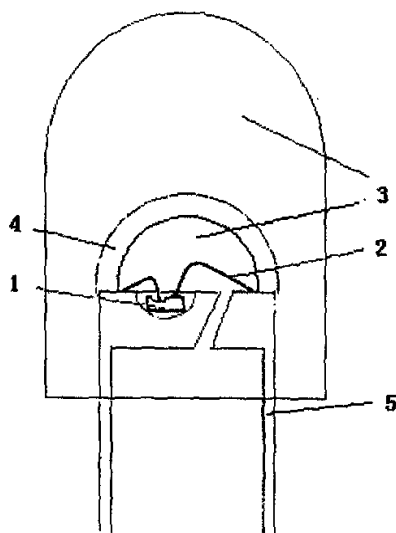


图 5-5 高亮度氮化物白光发光二极管结构示意图

1—芯片; 2—金丝; 3—透明树脂; 4—荧光层; 5—管脚; 6—球冠高度

图 5-5 为我们采用的白光发光二极管的封装结构。高亮度氮化物白光发光二极管的制备方法包括以下几个步骤:

- 1、采用氮化物发光二极管芯片作为发射光源,将之装架,焊接金丝;

我们以北京大学物理系和化学系已有的研究成果为基础,采用高亮度蓝光 LED 或紫光 LED 来激发荧光粉,通过发光转换来实现白光;这也是目前广泛采用的方法.法的色温,色度,颜色,亮度等参数可调性较小,但是造价低,也是它的一个重要优点.在常规照明光源中,可能会成为主流.具体的工作拟采用高温固相反应合成和软化学的方法,通过改变基质组分和种类,改变激活剂离子及其浓度,改变制备条件,制备出不同系列的材料,结合发光特性和色度学测量,结构,粒度及形貌等分析,以及润滑剂,助溶剂和添加剂的影响,总结规律,并从发光理论上分析研究发光机理和动力学过程以及各成分间的相互作用,在应用到材料的制备上,从而研制出高性能的复合要求的荧光材料,进而将其涂敷到 GaN 发光二极管表面或掺入二极管的透明封装树脂中,结合亮度和色度测量,调整荧光材料的掺入量和相对比例,得到高亮度高显色的白光.在查阅文献和制备材料的同时,建立和改善色度,发光亮度和发光效率测量系统和装置等。

5.3 封装结构

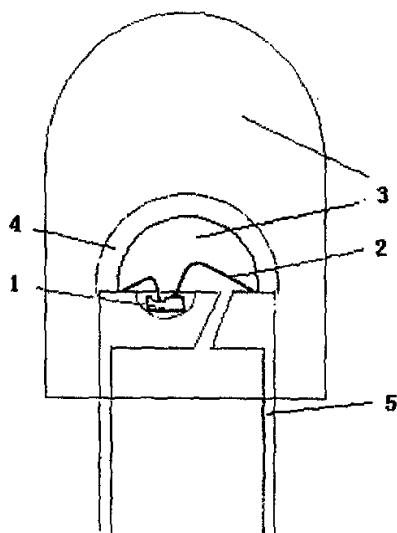


图 5-5 高亮度氮化物白光发光二极管结构示意图

1—芯片; 2—金丝; 3—透明树脂; 4—荧光层; 5—管脚; 6—球冠高度

图 5-5 为我们采用的白光发光二极管的封装结构。高亮度氮化物白光发光二极管的制备方法包括以下几个步骤:

- 1、采用氮化物发光二极管芯片作为发射光源,将之装架,焊接金丝;

- 2、将透明树脂涂覆并固化在氮化物发光二极管芯片和金丝上,利用液体的表面张力,使涂覆在氮化物二极管芯片和金丝上的透明树脂呈球形,最终形成球冠状;
- 3、将透明树脂和荧光粉的混合物涂覆在球冠状透明树脂上;
- 4、用透明树脂进行常规封装。

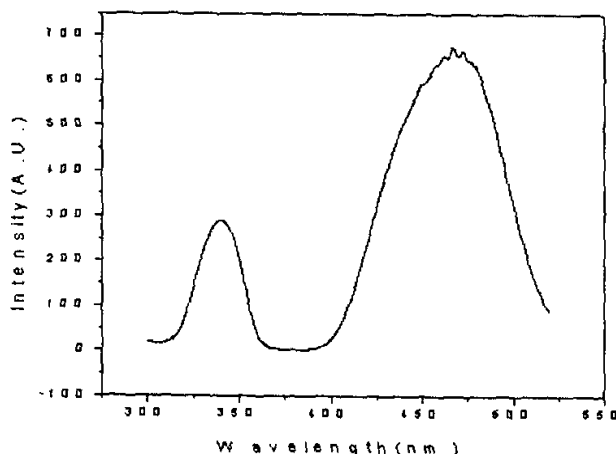
其中所用的荧光粉为掺铈钇铝石榴石荧光粉。

从高亮度氮化物白光发光二极管的制备方法 & 封装结构看,我们的方法具有如下特点:

- 1、由于荧光粉为球冠状,可以改善荧光粉涂覆的均匀性;
- 2、在涂覆透明树脂和荧光粉的混合物之前,发光芯片和金丝已被固化在透明树脂涂内。这可以有效保护发光芯片和金丝;
- 3、荧光粉与管芯不接触,减轻了管芯的高温引起的荧光粉退化及由此引发的发光效率降低及发光颜色改变;
- 4、改变球冠的高度,可调节发光强度的空间分布;
- 5、调节荧光粉厚度,可改变色坐标、色温等参数。

5.4 实验结果和讨论

- 1) 白光 LED 荧光粉的激发谱(见附件). 从该图中可见,在 460nm 附近有一个较强的激发峰. 这和蓝光 LED 的波长相匹配,可获得较高的激发效率。



白光 LED 荧光粉激发谱

- 2、将透明树脂涂覆并固化在氮化物发光二极管芯片和金丝上,利用液体的表面张力,使涂覆在氮化物二极管芯片和金丝上的透明树脂呈球形,最终形成球冠状;
- 3、将透明树脂和荧光粉的混合物涂覆在球冠状透明树脂上;
- 4、用透明树脂进行常规封装。

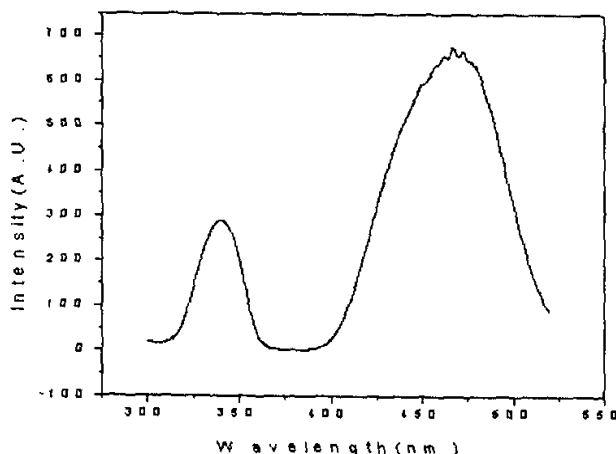
其中所用的荧光粉为掺铈钇铝石榴石荧光粉。

从高亮度氮化物白光发光二极管的制备方法 & 封装结构看,我们的方法具有如下特点:

- 1、由于荧光粉为球冠状,可以改善荧光粉涂覆的均匀性;
- 2、在涂覆透明树脂和荧光粉的混合物之前,发光芯片和金丝已被固化在透明树脂涂内。这可以有效保护发光芯片和金丝;
- 3、荧光粉与管芯不接触,减轻了管芯的高温引起的荧光粉退化及由此引发的发光效率降低及发光颜色改变;
- 4、改变球冠的高度,可调节发光强度的空间分布;
- 5、调节荧光粉厚度,可改变色坐标、色温等参数。

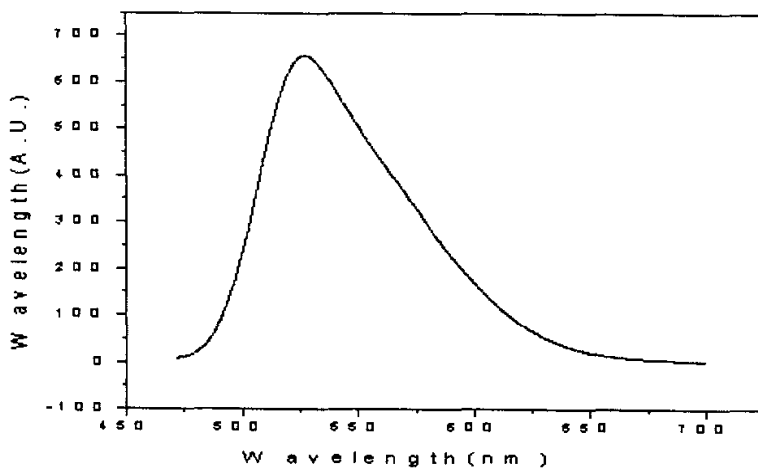
5.4 实验结果和讨论

- 1) 白光 LED 荧光粉的激发谱(见附件). 从该图中可见,在 460nm 附近有一个较强的激发峰. 这和蓝光 LED 的波长相匹配,可获得较高的激发效率。



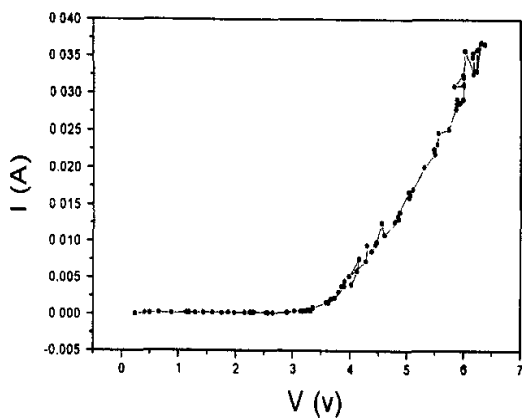
白光 LED 荧光粉激发谱

- 2) 白光 LED 发射谱(见附件),从该图中可见,在 530nm 附近有一个较强较宽的发射峰..表明该荧光粉可应用于白光 LED.



白光 LED 荧光粉发射谱

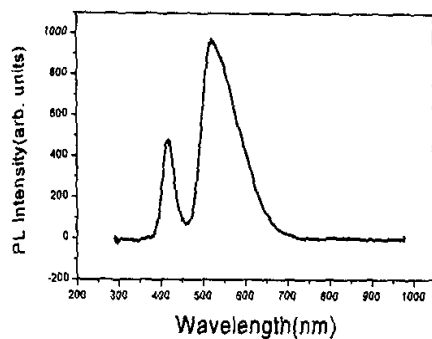
- 3) 白光 LED 的 I-V 曲线(见附件), 其导通电压越 3.5V 左右.



白光 LED 的 I-V 曲线

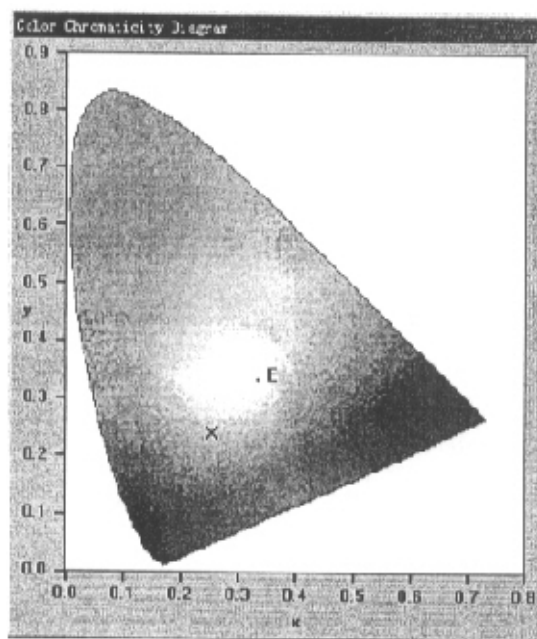
- 4) 白光 LED 的电致荧光谱(见附件), 由蓝光 LED 的约 430nm 的蓝光峰和荧光粉

的约 530nm 的黄光带组成。



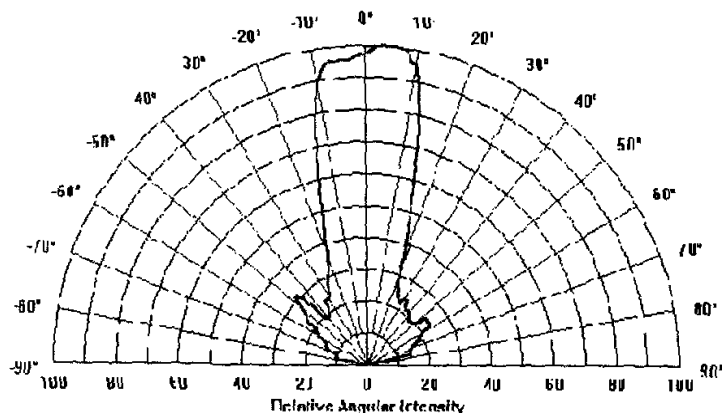
白光 LED 的电致荧光谱

- 5) 色坐标为 $X=0.322$, $Y=0.389$; 色温 $T=5800K$ 。另一只白光 LED 的色坐标图(见附件), 其色坐标为 $X=0.254$, $Y=0.241$, 色温 $T=8650K$ 。



色坐标图

- 6) 白光 LED 的光强度空间分布图(见附件)。从该图看, 我们这种封装法所得到的白光 LED 在比较宽的角度范围内都有分布, 有利于照明及装饰。



白光 LED 的光强度空间分布图

7) 高亮度氮化物白光发光二极管发光亮度大于 1 坎德拉(cd), 工作电流为 20mA 时, 工作电压为 3.5 伏

7) 已申请国家发明专利 1 项。

综上所述, 我们在白光 LED 的 YAG 荧光粉的制备, 白光 LED 的制备及封装两方面都取得了很大的进展。其研究成果达到国内领先水平。

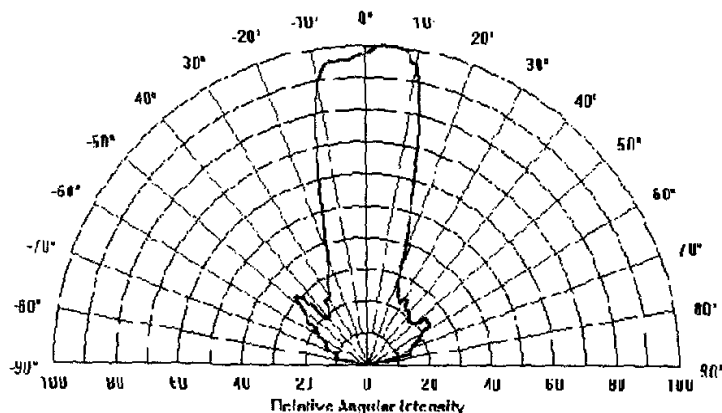
5.5 小结

我们在前国内率先研制成功了 GaN-基白光 LED。发光亮度大于 1 坎德拉(cd), 工作电流为 20mA 时, 工作电压为 3.5 伏其结构采用了独创的球冠状结构。已申请了一项国家发明专利。该项目器件工艺已经基本成熟, 拥有自主知识产权, 具有极高的商业价值。正向产业化方向推进。未来几年内将在许多领域得到应用。

(注: 该项目为本论文作者在攻读学位期间承担的“863”项目)

参考文献

1. 梁春广, 半导体情报, 第37卷第1期, 2000年2月
2. 杨笑卫, 中国照明电器, 2000年第1期,(译自J. Light & Vis. Env. (1), 1998.)
3. Shuji Nakamura et al, The Blue Laser Diode
4. P. Waltereit et al, NATURE, Vol 406, 24 august 2000



白光 LED 的光强度空间分布图

7) 高亮度氮化物白光发光二极管发光亮度大于 1 坎德拉(cd), 工作电流为 20mA 时, 工作电压为 3.5 伏

7) 已申请国家发明专利 1 项。

综上所述, 我们在白光 LED 的 YAG 荧光粉的制备, 白光 LED 的制备及封装两方面都取得了很大的进展。其研究成果达到国内领先水平。

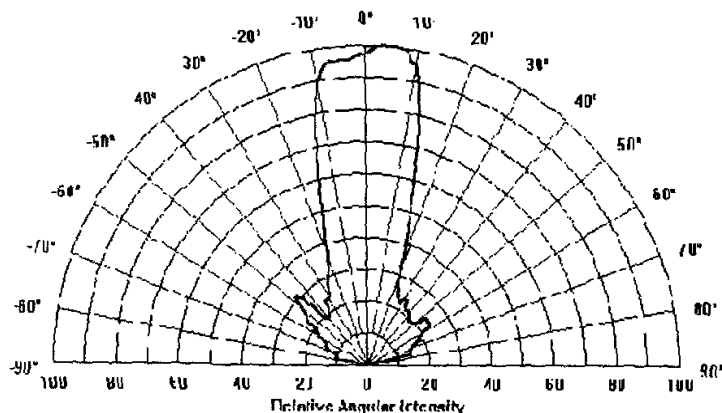
5.5 小结

我们在前国内率先研制成功了 GaN-基白光 LED。发光亮度大于 1 坎德拉(cd), 工作电流为 20mA 时, 工作电压为 3.5 伏其结构采用了独创的球冠状结构。已申请了一项国家发明专利。该项目器件工艺已经基本成熟, 拥有自主知识产权, 具有极高的商业价值。正向产业化方向推进。未来几年内将在许多领域得到应用。

(注: 该项目为本论文作者在攻读学位期间承担的“863”项目)

参考文献

1. 梁春广, 半导体情报, 第37卷第1期, 2000年2月
2. 杨笑卫, 中国照明电器, 2000年第1期,(译自J. Light & Vis. Env. (1), 1998.)
3. Shuji Nakamura et al, The Blue Laser Diode
4. P. Waltereit et al, NATURE, Vol 406, 24 august 2000



白光 LED 的光强度空间分布图

7) 高亮度氮化物白光发光二极管发光亮度大于 1 坎德拉(cd), 工作电流为 20mA 时, 工作电压为 3.5 伏

7) 已申请国家发明专利 1 项。

综上所述, 我们在白光 LED 的 YAG 荧光粉的制备, 白光 LED 的制备及封装两方面都取得了很大的进展。其研究成果达到国内领先水平。

5.5 小结

我们在前国内率先研制成功了 GaN-基白光 LED。发光亮度大于 1 坎德拉(cd), 工作电流为 20mA 时, 工作电压为 3.5 伏其结构采用了独创的球冠状结构。已申请了一项国家发明专利。该项目器件工艺已经基本成熟, 拥有自主知识产权, 具有极高的商业价值。正向产业化方向推进。未来几年内将在许多领域得到应用。

(注: 该项目为本论文作者在攻读学位期间承担的“863”项目)

参考文献

1. 梁春广, 半导体情报, 第37卷第1期, 2000年2月
2. 杨笑卫, 中国照明电器, 2000年第1期,(译自J. Light & Vis. Env. (1), 1998.)
3. Shuji Nakamura et al, The Blue Laser Diode
4. P. Waltereit et al, NATURE, Vol 406, 24 august 2000

5. Fumitomo Hide et al, Appl. Phys. Lett., 70(20), 19 May 1997

第六章 总结

本论文工作在 P 型 GaN、InGaN/GaN 多量子阱 LED、InGaN/GaN 多量子阱研究及计算、白光 LED 方面开展了一系列研究工作。现总结如下

- (1) 针对 P 型氮化物材料获得的困难,研究了 Mg 掺杂 GaN 的激活机制。优化并提出了几种 P 型氮化物的研制方法。

a). 红外退火法制备 P 型 GaN

通过该退火方法获得的 Mg 掺杂样品空穴浓度高达 $6.9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, 达到了国际先进水平。二次离子质谱分析结果表明 Mg 掺杂水平为 10^{20} cm^{-3} 量级。激活率约 7%。

b). 快速退火法制备 P 型 GaN

该方法也可获得较好结果。该方法的突出优点在于对 Mg 掺杂 GaN 的晶体质量影响较小,原因在于样品在高温下持续的时间较短。

这可从 X 射线双晶衍射摇摆曲线的半高宽结果得知。

c). 我们首次采用自由电子激光辐照法制备 P 型 GaN

通过该方法,使所用样品的空穴载流子浓度提高了一个量级。该方法值得进一步深入研究。

d). 首次采用离子注入法制备 P 型 GaN

该方法得到的 P 型 GaN 的空穴载流子浓度达 $8.28 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 。进一步的研究实验也是我们下一步将开展的工作。

- (2) 研究了 MOCVD 中热对流、石墨舟的倾角和反应室压力对 GaN 生长速率的影响。分析了 GaN 生长的热力学和动力学以及缓冲层的作用和演化。比较了低压生长和常压生长的优缺点。利用从英国 Thomas Swan 公司引进的 MOCVD 设备,通过优化各种生长条件,获得了高质量的 GaN 外延层及 InGaN/GaN 多量子阱。观察到 X-ray 衍射的 5 级卫星峰(5 个阱的样品)。并于中国大陆首次生长出了 InGaN/GaN 多量子阱高亮度蓝光(472nm)及蓝绿光(504nm) LED 外延片。
- (3) 结合量子效应、自发极化效应、压电场效应,对 InGaN/GaN 多量子阱进行了计算。得到了导带电子、价带轻重空穴的分离能级。

研究了温度、阱宽对 InGaN/GaN 多量子阱 LED 发光的影响。发现通过改变生长温度,可使发光波长从 393 nm 移动到 470 nm。而阱宽的很小增加,使发光波长产生了很大的“红移”,达到了 504 nm。

我们提出了量子点的发光机制来解释该现象。

研究了 InGaN/GaN 多量子阱表面的六角锥形坑。发现存在两类不同的六角锥形坑。运用高分辨率阴极荧光测试, 分析认为它们分别起源于量子阱中的压应力层和张应力层。同时应用一个简单的模型对六角锥形坑的形成进行了解释。

- (4) 2000 年我们在前国内率先研制成功了 GaN-基白光 LED。工作电流为 20mA, 工作电压为 3.5 伏时, 发光亮度大于 1 坎德拉 (cd) 其结构采用了独创的球冠状结构。已申请了一项国家发明专利。该项目器件工艺已经基本成熟, 拥有自主知识产权, 具有极高的商业价值。正向产业化方向推进。未来几年内将在许多领域得到应用。(注: 该项目为本论文作者在攻读学位期间承担的“863”项目)

博士生期间发表和完成的论文(含合作)目录

1. Z. J. Yang, Y. Z. Tong, G. Y. Zhang, X. L. Du, N. Fuji, A. W. Jia, and A. Yoshikawa, *Phys. Stat. Sol.*, (a)180, 81(2000)
2. Z. J. Yang, Y. Z. Tong, Z. X. Qin, X. D. Hu, Z. Z. Chen, X. M. Ding, M. Lu, Z. H. Li, T. J. Yu, B. Zhang, and G. Y. Zhang
Phys. Stat. Sol. (accepted)
3. Z. J. Yang, G. Y. Zhang, J. J. Shi, Y. Z. Tong, Z. X. Qin, X. D. Hu, Z. Z. Chen, X. M. Ding, M. Lu, Z. H. Li, T. J. Yu and B. Zhang
Solid State Commun. (submitted)
4. Yang zhi-jian, Long Tao, zhang guo-yi, *chinese journal of luminescence*, vol. 22, supp., 10-12, oct., 2001
5. Z. J. Yang, X. J. Mao, Y. Z. Tong, F. Li, S. X. Jin, X. M. Ding, S. M. Wang and G. Y. Zhang, "Fabrication of p-type GaN", *Proceedings of the International Topical Meeting on III-V Nitrides Materials and Devices*, p25, 1998, Beijing, China
6. 用 Si、Mg 共掺 GaN 作有源区的双异质结蓝光 LED
杨志坚, 毛祥军, 童玉珍, 李非, 金泗轩, 张国义
99' 全国光电子器件与集成技术会议, 深圳, p. 201
7. Zhou Jing, Yang Zhi-Jian, Xu Shi-Fa, Zhu Xing, Zhang Guo-Yi
Macro-pyramid in GaN Film
CHIN. PHYS. LETT Vol. 18, No. 2 (2001) 260
8. Zhou Jing, Yang Zhijian, Tang yingjie, G. Y. Zhang
X-Ray Analysis of GaN Film Grown by Hydride Vapor Phase Epitaxy
CHINESE JOURNAL OF LUMINESCENCE, Oct 2001 (supplement)
9. 毛祥军, 杨志坚, 金泗轩, 童玉珍, 王晶晶, 李非, 张国义, "快速退火 Mg:GaN 的光致荧光研究", 《半导体学报》Vol. 20(10), 857(1999)
10. 毛祥军, 杨志坚, 张国义等, 半导体学报, 1999. 8, 用 MOCVD 在 ZnO/Al₂O₃ 衬底上生长 GaN 及其特性。
11. Zhang Guo-yi, Yang Zhi-jian, Tong Yu-zhen, Jin Si-xuan, Dang Xiao-zhong, and Wang Shu-min, P-type GaN directly grown by low pressure metalorganic vapor phase epitaxy, *Chinese Phys. Lett.* 14(8), 637(1997)
12. Y. Z. Tong, F. Li, Z. J. Yang, S. X. Jin, X. M. Ding, G. Y. Zhang and Z. Z. Gan, "Silicon and Zinc co-doped InGaN films with high luminous

- efficiency grown by MOCVD at high growth temperature” , Modern Physics Letter B 12, 1185(1998); Proceedings of the International Topical Meeting on III-V Nitrides Materials and Devices, p93, 1998, Beijing, China
13. Y. Z. Tong, F. Li, Z. J. Yang, S. X. Jin, X. M. Ding and G. Y. Zhang, “Growth and doping characteristics of InGaN films grown by MOCVD” , *Solid State Commun.* 109(3), 173(1999); *Proceedings of The Fifth China-Japan Symposium on Thin Films*, p7, 1998, Xi'an, China
14. Tong Yuzhen, Zhang Guoyi, Jin Sixuan, Yang Zhijian, Dang Xiaozhong, and Wang Shumin, “Low temperature photoluminescence properties of InGaN films grown on (01-12) Al_2O_3 and (0001) Al_2O_3 substrates by low pressure MOVPE” , *Solid State Commun.* 102(5), 405(1997)
15. G. Y. Zhang, Y. Z. Tong, S. X. Jin, X. Z. Dang, Z. J. Yang, J. Li and Z. Z. Gan, “Effects of thermal convection on growth rate of GaN by MOVPE” , *Solid State Commun.* 102, 331(1997)
16. F. Li, Y. Z. Tong, Z. J. Yang, X. M. Ding and G. Y. Zhang, “Photoluminescence study on Si & Zn co-doped InGaN film grown by low pressure metalorganic chemical vapor deposition” , 1999.9 submitted to *J. Appl. Phys.*
17. L. S. Chen, K. Zhou, Z. Zhang, G. Y. Zhang, Z. J. Yang, Y. Z. Tong, “Occurrence of cubic GaN and strain relaxation in GaN buffer layers grown by LP-MOCVD on (0001) sapphire substrate” , *Appl. Phys. Lett.* 74, 661(1999)
18. W. H. Sun, K. M. Chen, Z. J. Yang, J. Li, Y. Z. Tong, S. X. Jin, G. Y. Zhang, Q. L. Zhang and G. G. Qin, “Using fourier transform infrared grazing incidence reflectivity to study local vibrational modes in GaN” , *J. Appl. Phys.* 85(9), 6430(1999)
19. D. P. Yu, L. S. Chen, G. Y. Zhang, Y. Z. Tong, Z. J. Yang, S. X. Jin, L. P. You, Z. Q. Liu, and Z. Zhang, “Transmission Electron Microscopy Study of the Microstructure of a GaN Film Grown on Sapphire by Organometallic Vapor Phase Epitaxy” , *Defect and Diffusion Forum Vol.* 148-149, 122(1997)
20. L. S. Chen, K. Zhou, Z. Zhang, G. Y. Zhang, Z. J. Yang, Y. Z. Tong, “Occurrence

- of cubic GaN and strain relaxation in GaN buffer layers grown by LP-MOCVD on (0001) sapphire substrate", *Appl. Phys. Lett.* 74, 661(1999)
21. J. Q. Duan, B. R. Zhang, Y. X. Zhang, L. P. Wang, G. G. Qin, G. Y. Zhang, Y. Z. Tong, S. X. Jin, Z. J. Yang, X. Zhang, and Z. H. Xu, "Two local vibrational modes related to hydrogen in GaN", *J. Appl. Phys.* 82(11), 1(1997)
22. J. Q. Duan, B. R. Zhang, G. Q. Yao, L. P. Wang, Y. X. Zhang, G. G. Qin, G. Y. Zhang, Y. Z. Tong, S. X. Jin, and Z. J. Yang, "Effect of isochronal thermal annealing and hydrogenation on photoluminescence from n-type GaN films grown by metalorganic vapor phase epitaxy", *Solid State Commun.* 104(3), 143, 1997
19. W. H. Sun, K. M. Chen, Z. J. Yang, J. Li, Y. Z. Tong, S. X. Jin, G. Y. Zhang, Q. L. Zhang, and G. G. Qin, "Using Fourier Transform Infrared Grazing Incidence Reflectivity to Study Local Vibrational Modes in GaN", *J. Appl. Phys.* 85, 6430(1999)
20. W. H. Sun, K. M. Chen, Z. J. Yang, J. Li, Y. Z. Tong, S. X. Jin, G. Y. Zhang, Q. L. Zhang, and G. G. Qin, "The Fourier Transform Infrared Grazing Incidence Reflectivity Spectra from GaN Film", Proceeding of the International Topic Meeting on III-V Nitride Materials and Devices, Aug.17-22, 1998, Beijing, P. R. China, P101.
21. W. H. Sun, S. T. Wang, J. C. Zhang, K. M. Chen, G. G. Qin, Y. Z. Tong, Z. J. Yang, G. Y. Zhang, Y. M. Pu, Q. L. Zhang, J. Li, J. Y. Lin, and H. X. Jiang, "Formation and Dissolution of Microcrystalline Graphite in Carbon-Implanted GaN". (Accepted for publication in *J. Appl. Phys.*).
22. Growth and doping characteristics of InGaN films grown by LP-MOCVD
Yuzhen Tong, Fei Li, Guoyi Zhang, Zhijian Yang, Sixuan Jin, Xiaomin Ding, and Zizhao Gan
Solid State Communications, Vol.109, No.3, pp.173-176, (1999)
23. Silicon and Zinc co-doped InGaN films with high luminous efficiency grown by LP-MOCVD at high growth temperature

- Yuzhen Tong, Fei Li, Guoyi Zhang, Zhijian Yang, Sixuan Jin, Xiaomin Ding, and Zizhao Gan
Modern Physics Letters B, Vol.12, No.28, pp.1185-1190, (1998)
24. Silicon and Zinc Co-doped InGaN Films with High Luminescence Efficiency Grown by MOCVD at High Growth Temperature
Yuzhen Tong, Fei Li, Zhijian Yang, Sixuan Jin, Xiaomin Ding, and Guoyi Zhang
Proceedings of the International Topical Meeting on III-V Nitride Materials and Devices (Beijing1998) p.22.
25. Growth and doping characteristics of InGaN films grown by LP-MOCVD
Yuzhen Tong, Fei Li, Zhijian Yang, Sixuan Jin, Xiaomin Ding, and Guoyi Zhang
Proceedings of the Fifth China-Japan Symposium on Thin Films (Xi'an, China 1998) p. 7. (Presentation)
26. 快速退火 Mg:GaN 的光荧光研究
毛祥军, 金泗轩, 杨志坚, 童玉珍, 王晶晶, 李非, 张国义
半导体学报 (1999)

专利:

张国义, 杨志坚, 丁晓民, 王宇芳, 唐英杰, 李忠辉 “高亮度氮化物白光发光二极管及其制备方法”, *中华人民共和国发明专利* (专利申请号: 02100345.9), 2002.01.11

致 谢

本论文是在张国义教授的精心指导下完成的。本论文工作始于 1997 年 9 月，历时五年。张老师渊博的学识、严谨的治学态度、平易近人的工作作风和敬业精神使我终身难忘。我衷心感谢张老师对我关怀和教诲，在他的认真指导和不断激励下，我取得了一些较有创新意义的研究成果。在实验技术、理论分析和独立工作的能力方面得到很大提高。

我衷心感谢甘子钊院士、王舒民教授、章蓓教授、张酣教授、王若鹏教授在我的整个论文工作中给予我的殷切教诲、指导和关怀。

衷心感谢史俊杰教授在多量子阱理论计算方面的帮助及指导。

在本论文的工作中，GaN 材料的生长、设备改进，器件工艺，样品测试及理论分析是和许多相关人员一起完成的。同仁们的良好协作，使得本论文工作顺利进行。在此我衷心感谢童玉珍副教授、孙文红博士、金泗轩高工、丁晓民副研究员、秦志新副教授、李景博士、党小忠博士、于童军副教授、胡晓东副教授、陈志忠博士、李忠辉博士、陆敏博士对本论文工作的贡献、关心和帮助。

在 P 型 GaN 材料生长和性质研究中，得到了周劲博士、龙涛硕士、李非硕士、吴涛学士的协助和贡献。在白光 LED 的研究中，得到了王宇芳学士、唐英杰硕士的协助和贡献。在日常研究工作中还得到了包春玉、程远、毛祥军、夏磊、周劲、屈建勤等人给予的帮助。

白光 LED 荧光粉的研制及测试是在北京大学化学系进行的。得到了林建华教授、姚光庆教授、段洁菲工程师的指导及帮助。

本论文工作得到了北京大学物理系王永忠讲师在 X 射线衍射测量方面，中科院高能所的李永贵研究员、张国庆博士在自由电子激光研究 P 型 GaN 方面的合作方面，北大物理系章蓓教授在光荧光测量方面，中科院半导体所的王万年在 Hall 测量方面，北大技物系吴敏坊老师在 RBS 测量及 x-ray 测量方面给予的大量帮助，以及研究生教务办公室张秉筠老师、王革新老师给予的多方面帮助。

我衷心感谢以上提及和因匆忙和疏忽而没有提及的所有关心和帮助过的人们。

我也衷心感谢“863”-307 主题在研究经费上给予的支持。

最后，我衷心感谢我妻子徐舜华和家人多年来对我在学习和研究上给予的支持和鼓励，生活上的关怀和体贴。他们寄予的厚望一直是我努力进步、刻苦钻研的动力。

杨志坚

2002 年 6 月

北 京 大 学 学 位 论 文 原 创 性 声 明

本人郑重声明： 所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

学位论文作者签名：杨志坚

日期：2002年6月10日