

摘要

GaN 及其三元化合物在制备高亮度蓝光、绿光和白光 LED, 短波长激光器, 紫外光探测器和高温电子器件等方面有着广泛的应用与深刻的物理意义, 开创了第三代半导体材料与器件研究的新领域。但是, p-GaN 的欧姆接触, n-GaN 欧姆接触电极的热稳定性一直是氮化物半导体器件发展中的一个关键问题。本论文除了对上述问题开展系统研究外, 还对 p-AlGaIn/GaN 超晶格的垂直电导率和载流子屏蔽效应以及激光剥离对大功率 LED 光电特性的影响, 进行了初步的研究。取得的重要结果如下:

1、将同步辐射 XRD, 粉末相 XRD 和卢瑟福背散射(RBS)结合对 Au/Ni/p-GaN 的欧姆接触的微结构随合金温度和合金时间的变化进行了研究, 发现空气下 500°C 合金 60s 后, Ni/Au 电极中的 Au 已经扩散到了金属/半导体界面。结合同步辐射 XRD 的分析结果及相应条件下比接触电阻率的测量, 实验结果表明 Au 扩散到金属/半导体界面, 在 p-GaN 表面形成外延结构对于 Au/Ni/p-GaN 的欧姆接触的形成起到了关键作用。

2、为提高 n-GaN 欧姆接触的热稳定性, 采用 Ti-Al 合金在 n-GaN 上形成欧姆接触, 由于其有效的抑制了 Ti 或 Al 的氧化, 因而比 Ti/Al 双层的电极结构有更好的热稳定性和表面形貌。对比研究了 Ti/Al/Ni/Au 和 Ti/Al/Pt/Au 电极在 n-GaN 上形成欧姆接触的热稳定性, 发现 Pt 在电极内扩散反应的现象很严重, 仅 450 °C 合金就会扩散到 n-GaN 表面与 GaN 产生反应, 使电极的比接触电阻升高, 热稳定性降低。

3、鉴于 p-AlGaIn/GaN 超晶格在 III 族氮化物器件中的广泛应用, 我们又通过实验和理论计算, 研究了 p-AlGaIn/GaN 超晶格的垂直方向电导率, 首次通过实验测得 p-Al_{0.1}Ga_{0.9}N/GaN(3nm/3nm)超晶格的垂直方向电导率, 对于我们的样品为 $1.35 \times 10^{-5} \text{Scm}^{-1}$, 在顺序隧穿势垒模型基础上考虑费米分布后计算得到的值为 $2.25 \times 10^{-5} \text{Scm}^{-1}$, 两者符合的比较好,

4、通过计算薛定谔-泊松方程, 研究了 p-AlGaIn/GaN 超晶格中 Al 组分, Mg 掺杂浓度及超晶格周期对载流子屏蔽效应的影响, 发现(1)当 Mg 受主浓度小于

$1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 时, 超晶格中空穴浓度随超晶格周期的增加而饱和的现象, 是由 Mg 受主浓度限制而产生的; (2) 当 Mg 受主浓度高于 $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 时, 饱和效应的出现则是由于载流子屏蔽效应而产生的; (3) 若不考虑载流子屏蔽效应, 计算得到的超晶格垂直方向的电导率将低 10^{15} 量级。

5、通过实验对比研究了激光剥离前后倒装焊大管芯 LED 光电特性的变化, 结果表明激光剥离工艺对大管芯 LED 的光电特性没有影响; 利用光辅助化学腐蚀方法, 实现了激光剥离后 N 面 GaN 的表面粗糙化, 研究了腐蚀液浓度, 腐蚀时间及光照强度对粗糙化效果的影响, 为将这一技术应用到大功率 LLO-LED 上提供了实验基础。

关键词: 氮化物, 欧姆接触, p-AlGaIn/GaN 超晶格, 垂直电导率, 屏蔽效应, 激光剥离, 垂直结构 LED, 表面粗糙化

Study on the ohmic contact and transport property of AlGaIn/GaN material system and on LLO-LED

Chengyu Hu (Semiconductor Optoelectronics)

Directed by Prof. Guoyi Zhang

Abstract

GaN and its ternary have potential applications on high-bright blue, green and white LEDs, short wavelength lasers, ultraviolet detectors, high temperature and high power electronic devices. Study on physics issues and technologies of nitrides open a new area of 3th generation semiconductor. However, ohmic contact to p-GaN and thermal reliability of n-GaN ohmic contact have been one of the critical issues in the development of group III nitride devices. This dissertation presented systematical investigation about the above issues. In addition, vertical resistivity of p-AlGaIn/GaN superlattices, screening effect of carriers in p-AlGaIn/GaN superlattices and influence of laser lift-off(LLO) process on the optoelectronic properties of high power light emitting diodes(LEDs) are also discussed. The important result are summarized as the following:

1. The influence of annealing temperature and annealing time on the microstructure of Au/Ni/p-GaN ohmic contact annealed in air has been investigated with synchrotron X-ray diffraction(XRD), powder XRD and Rutherford backscattering(RBS). By the RBS spectra, It has been found that the Au in the electrodes has diffused to the metal/semiconductor interface after annealed at 500°C in air for only 60s. The analysis of the synchrotron XRD results and measurements of the specific resistance indicate that the diffusion of Au to the metal/semiconductor interface and the formation of its epitaxial structure on p-GaN surface play critical role in the formation of ohmic contact for the Au/Ni/p-GaN contact annealed in air.
2. To improve the thermal reliability of n-GaN ohmic contact, Ti-Al alloy has been used for the formation of ohmic contact to n-GaN. Due to effectively restraining Ti

and Al from oxidization, the Ti-Al alloy electrodes have better thermal reliability and morphology than the Ti/Al bilayer electrodes. The thermal reliability of Ti/Al/Ni/Au and Ti/Al/Pt/Au electrodes on n-GaN are also compared. It's found that the Pt has severe diffusion and reaction in the electrodes and only 450°C-annealing has caused it to diffused to the surface of n-GaN and to reacted with GaN. Consequently, for the Ti/Al/Pt/Au electrodes, the specific contact resistance is increased and the thermal reliability becomes poorer.

3. Considering the wide application of p-AlGaIn/GaN superlattices in group III nitride devices, we investigated the vertical resistivity of p-AlGaIn/GaN superlattices with experimental and theoretical method. For the first time, the vertical conductivity of p-Al_{0.1}Ga_{0.9}N/GaN(3nm/3nm) superlattices were measured to be $1.35 \times 10^{-5} \text{Scm}^{-1}$ for our samples. Considering Fermi-Dirac distribution in the sequential tunneling model, the vertical conductivity were calculated to be $2.25 \times 10^{-5} \text{Scm}^{-1}$, which is in good agreement with experimental result.

4. Through self-consistent calculation of Schrödinger-Poisson equation, it's investigated in the p-AlGaIn/GaN superlattices that the influence of Al composition, Mg doping concentration and superlattice period on the screening effect of carriers. The following is the main finding:

- (1) When the Mg doping concentration is lower than $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, the saturation of hole concentration with increasing superlattice period is due to the limit of Mg doping concentration;
 - (2) When the Mg doping concentration is higher than $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$, the saturation effect is caused by screening effect of carriers;
 - (3) Without considering the screening effect of carriers, the calculated vertical conductivity will be 15 orders of magnitude lower than that considering the screening effect of carriers.
5. According to comparison in experiments, It's found that the LLO process has no influence on the optoelectronic properties of high power flip-chip LED. The N-face GaN prepared by LLO was roughened with photo-aided chemical wet etching. The roughening effect was investigated with the varied concentration of KOH solution,

etching time and light intensity. It was found that etching time has the most prominent influence on the etching effect. On the contrary, the light intensity and concentration of KOH solution has little influence.

Keywords: Nitride, ohmic contact, p-AlGaIn/GaN superlattices, vertical conductivity, screening effect, LLO, vertical LED, roughening.

目录

摘要.....	- 1 -
Abstract	- 3 -
目录.....	- 6 -
第一章 序言	- 9 -
1.1 III 族氮化物半导体材料概述	- 9 -
1.1.1 III 族氮化物半导体材料的应用	- 9 -
1.1.2 III 族氮化物材料的基本结构和性质	- 10 -
1.1.3 III 族氮化物材料的发展简史	- 16 -
1.2 III 族氮化物中的欧姆接触	- 18 -
1.2.1 n-GaN 欧姆接触	- 18 -
1.2.2 p-GaN 欧姆接触	- 22 -
1.3 III 族氮化物中的极化效应	- 23 -
1.3.1 III 族氮化物中的极化效应的起源	- 23 -
1.3.2 III 族氮化物异质结中的极化电荷	- 25 -
1.3.3 极化电荷在 Ga 面 AlGaIn/GaN 超晶格中形成的极化场	- 26 -
1.4 p-AlGaIn/GaN 超晶格中的输运特性	- 26 -
1.5 III 族氮化物外延层的激光剥离技术	- 27 -
1.5.1 III 族氮化物外延层剥离技术的应用背景	- 27 -
1.5.2 激光剥离 (LLO) 技术	- 28 -
1.5.3 激光剥离技术在 III 族氮化物 LED 上的应用 (LLO-LED)	- 29 -
1.5.4 激光剥离后 N-面 GaN 的表面粗糙化	- 30 -
1.6 本工作研究的内容和论文安排	- 31 -
参考文献	- 33 -
第二章 Au/Ni/p-GaN 欧姆接触微结构演化的研究	- 45 -
2.1 实验过程	- 46 -
2.2 Au/Ni/p-GaN 欧姆接触的电学特性	- 47 -
2.3 电极金属的扩散	- 50 -
2.3.1 不同合金温度下电极金属的扩散	- 50 -
2.3.2 不同合金时间下电极金属的扩散	- 55 -
2.3.3 电极金属的扩散对电学特性的影响	- 57 -

2.4	电极金属的外延结构的演化	59 -
2.5	小结	62 -
	参考文献:	63 -
第三章 n-GaN 欧姆接触热稳定性的研究		64 -
3.1	Ti-Al 合金电极对 n-GaN 欧姆接触的热稳定性的改善	65 -
3.1.1	样品的制备以及实验过程	65 -
3.1.2	Ti 层厚度的影响	66 -
3.1.3	采用 Ti-Al 电极与采用 Ti/Al 电极的对比	67 -
3.2	不同 Au 扩散阻挡层对 n 型电极热稳定性的影响	72 -
3.2.1	样品的制备以及实验过程	72 -
3.2.2	分别采用 Ni 和 Pt 扩散阻挡层时的电学特性的对比	72 -
3.2.3	电极金属的扩散	74 -
3.2.4	电极金属合金后的反应产物	78 -
3.2.5	对 Ni 和 Pt 阻挡层不同热稳定性差异的解释	79 -
3.3	小结	81 -
第四章 p-AlGaIn/GaN 超晶格垂直方向电导率		
	的实验和理论研究	84 -
4.1	实验测量	84 -
4.2	理论计算	88 -
4.2.1	超晶格能带的计算	88 -
4.2.2	垂直电导率电导率的计算	92 -
4.3	小结	95 -
	参考文献	96 -
第五章 p-AlGaIn/GaN 超晶格中的载流子屏蔽效应		97 -
5.1	p-AlGaIn/GaN 超晶格中的载流子屏蔽效应的理论分析	97 -
5.1.1	物理图像	97 -
5.1.2	极化场对 p-AlGaIn/GaN 超晶格的空穴浓度和能带图的影响	99 -
5.1.3	p-Al _x Ga _{1-x} N/GaN 超晶格中铝组分对载流子屏蔽效应的影响	100 -
5.1.4	p-Al _x Ga _{1-x} N/GaN 超晶格中 Mg 受主浓度的变化 对载流子屏蔽效应的影响	103 -
5.2	对目前已有文献报道的实验现象的解释	107 -
5.3	载流子屏蔽效应对 p-AlGaIn/GaN 超晶格 的垂直方向电导率的影响	108 -

5.4 小结	- 110 -
参考文献	- 111 -
第六章 大功率 LLO-LED 的初步研究	- 112 -
6.1 大功率 LED 激光剥离前后光电性能对比研究	- 113 -
6.1.1 实验过程	- 113 -
6.1.2 不同管芯间对比激光剥离前后出光性能的变化	- 114 -
6.1.3 同一管芯激光剥离前后光电性能的对比	- 115 -
6.2 N 面 GaN 表面粗糙化的研究	- 117 -
6.2.1 实验过程	- 117 -
6.2.2 腐蚀时间的影响	- 117 -
6.2.3 KOH 溶液浓度的影响	- 119 -
6.2.4 氙灯光强的影响	- 119 -
6.2.5 腐蚀对电极位置下的 GaN 的影响	- 120 -
6.2.6 N-面粗糙化在大功率 LED 上的应用	- 121 -
6.3 小结	- 122 -
参考文献	- 123 -
第七章 总结和对下一步工作的设想	- 124 -
发表论文	- 127 -
已申请的专利	- 129 -
致谢	- 130 -

第一章 序言

1.1 III 族氮化物半导体材料概述

区别于以锗(Ge)、硅(Si)为代表的元素半导体材料(第一代半导体材料)和以砷化镓(GaAs)、磷化铟(InP)为代表的化合物半导体材料(第二代半导体材料),以氮化镓(GaN)为代表的 III 族氮化物半导体材料是一种宽禁带半导体材料,同碳化硅(SiC),氧化锌(ZnO)等其他宽禁带半导体材料共同构成了第三代半导体材料。20 世纪 90 年代以来,由于外延技术 MBE、MOCVD 日渐成熟,III 族氮化物半导体材料的质量逐步提高,特别是 p 型掺杂取得了突破性进展,使得 III 族氮化物半导体材料的研究和应用成为第三代半导体材料研究中的热点。

1.1.1 III 族氮化物半导体材料的应用

III 族氮化物材料是重要的宽禁带半导体材料,具有带隙范围宽(0.9eV~6.2eV),击穿电场高,热导率高,电子饱和速率高,抗辐射能力强以及耐化学腐蚀等特点,这些优良的光、电学性质以及优良的材料化学性能使 III 族氮化物材料在蓝、绿、紫、紫外光及白光发光二极管(LED)、短波长激光二极管(LD)、紫外光探测器和功率电子器件等光电子器件和电子器件以及特殊条件下的半导体器件等领域中有广泛的应用前景,吸引了人们浓厚的兴趣[1, 2]。

III-V 族氮化物的直接带隙宽度从氮化铟(InN)的 0.9eV 到氮化镓(GaN)的 3.4eV,再到氮化铝(AlN)的 6.2eV,覆盖了从红外到近紫外的广泛的波长范围[3-6]。而在 III 族氮化物半导体器件出现之前,半导体发光器件一般工作在红外到绿色的波长范围,缺乏从蓝、绿到紫外波段的器件,远远不能满足人们的实际需要。特别是蓝光的缺乏,使得构成全色显示的三元色不完全,不能实现全色显示。

铟镓氮/铝铟镓氮(InGaIn/AlInGaIn)LED 的实现,覆盖了从蓝、绿、紫光到紫外光的广泛的波长范围,具有高亮度、低能耗、长寿命、响应速度快等特点,在全色显示、交通信号指示灯、景观照明、消毒灯、验钞灯等方面就有广泛的应用和巨大的市场。特别是 InGaIn/AlInGaIn 为基的白光 LED 的开发,将取代传统的

白炽灯,带来照明系统的革命[7]。白光 LED 由于其发光波长只在可见光区,避免了白炽灯强烈的红外辐射,节省能源近 90%,同时白光 LED 寿命长、安全、方便,也没有荧光灯中存在的汞等有害物质的污染问题,被称为新一代绿色环保型固体照明光源,成为令世人瞩目的焦点。

InGaIn 为基蓝、紫光激光器的实现,为高密度存储开辟了道路。存储密度反比于波长的平方。当激光波长从现在 DVD 使用的 635nm 过渡到 400nm 时,存储密度能从 4.7Gb 提高到 22Gb 左右。InGaIn 为基紫光、蓝光和绿光激光器还可以用于彩色复印和打印、医疗诊断和处理等方面。此外在军事上,还可用于水下通信,因为海水对蓝光的吸收远小于其它波长。

此外,III 族氮化物半导体材料在紫外光探测、高频大功率电子器件、表面声波电子器件等领域也有很重要的应用,引起了工业界和国防领域的浓厚兴趣。

1.1.2 III 族氮化物材料的基本结构和性质

1.1.2.1 晶体结构

III 族氮化物半导体材料主要有 GaN、AlN 和 InN 以及由它们组成的三元合金,它们可能具有的结构为:六方对称的纤锌矿结构[$C_{6v}(6mm)$ 点群, $C_{6v}^4(P6_3mc)$ 空间群]、立方对称的闪锌矿结构[$T_d^2(F\bar{4}3m)$ 空间群]和 NaCl 结构,如图 1-1 所示。GaN、AlN 和 InN 及它们的三元合金晶体的稳定结构是具有六方对称性的纤锌矿结构,具有包含四个原子的六角单胞,每个单胞由两套沿 c 轴方向错位 $3/8c$ 六角密堆积(HCP)的子晶格构成,每个子晶格包含一种原子,如图 1-2 所示。具有立方对称性的闪锌矿结构是亚稳相,具有立方单胞,每个单胞由沿对角线方向错位 $1/4$ 体对角线长度的两个面心立方子晶格镶嵌而成,单胞中的原子位置与金刚石相同。这两种结构只是原子层的堆积次序不同,如图 1-3 所示。他们的原子最近邻位置几乎完全相同,而次近邻位置有所不同,因而它们的性质是很接近的。纤锌矿结构和闪锌矿结构的自由能比较接近,对于 GaN、AlN 和 InN,分别相差 15 meV [8] (或 10 meV [9])、18 meV 和 9.88 meV [9]。由于亚稳相与稳定相在自由能方面相差很小,因而,往往这两相同时出现。而在一些特定的条件下,例如在立方衬底上外延时,GaN 和 InN 能够形成稳定的闪锌矿结构。另一

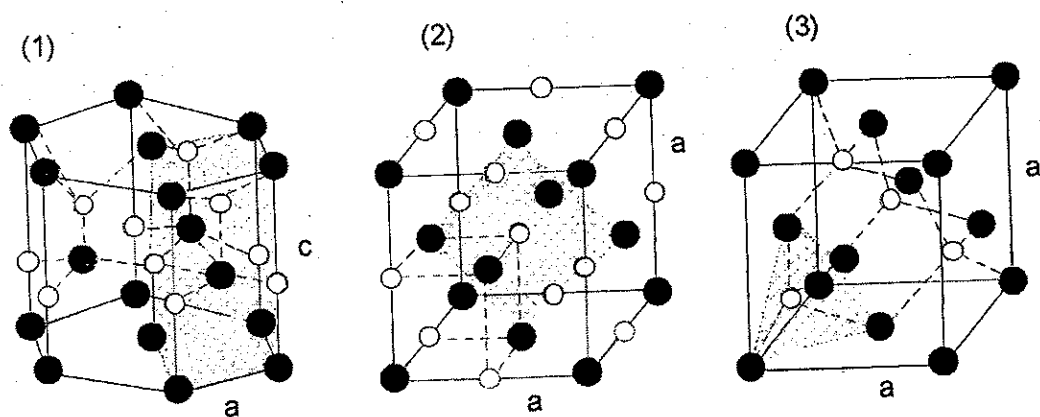


图 1-1 氮化物的三种基本结构: (1) 纤锌矿结构; (2) 闪锌矿结构; (3) NaCl 结构

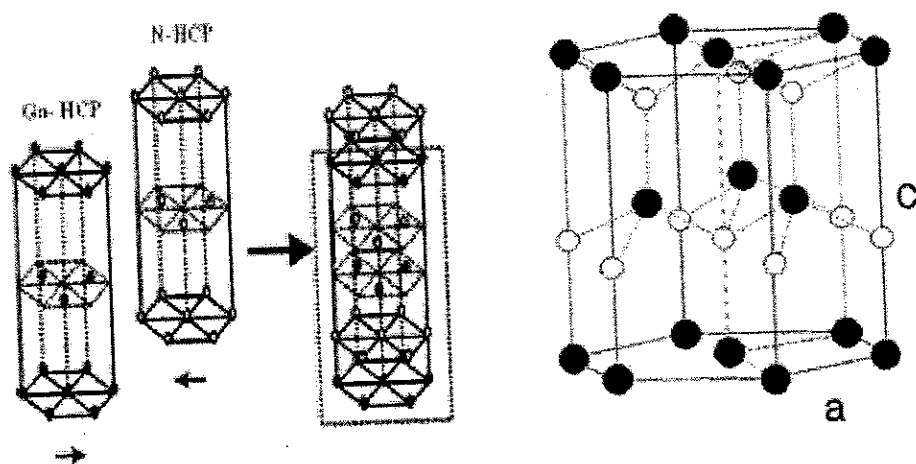


图 1-2 III 族氮化物六角密堆子晶格套构示意图

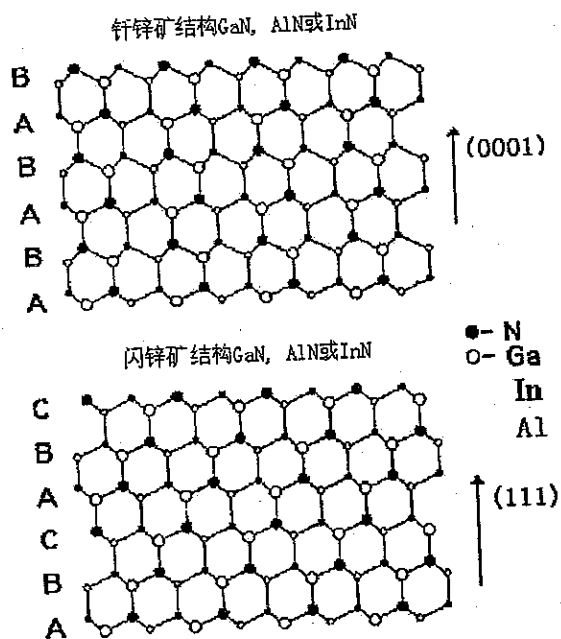


图 1-3 纤锌矿结构和闪锌矿结构的原子层的堆积次序

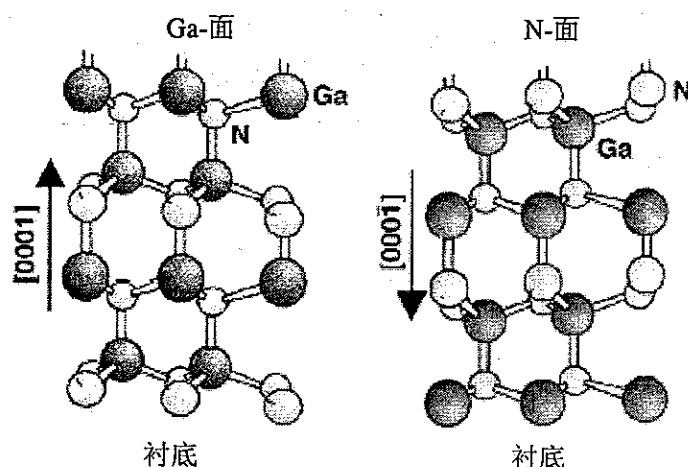


图 1-4 纤锌矿结构 GaN 晶体的极性

方面, 由于两相结构上的差异导致各自一些优异性能的存在, 同时, 一定条件下也能制备出单一的亚稳相, 这样就使得氮化物的研究以该两种结构为基础向两个方向发展。目前对闪锌矿氮化物的研究还相对落后, 进展比较缓慢, 其晶体质量尚远远达不到纤锌矿材料的水平。食盐结构 (NaCl 结构) 是一种高压下氮化物存在的相^[10,11]。AlN 的食盐相被预言在 12GPa^[12]或 23GPa^[13]时出现, 并被 Ueno 等人观察到。而 GaN 和 InN 分别在 47-50 GPa^[14]和 16-17 GPa^[15]或 22.9 GPa^[16]出现。另一种可能的高压相是 NiAs 结构, 在文献^[12, 14, 17, 18]已有讨论。

纤锌矿氮化物通常以 (0001) 为生长方向。在 (0001) 平面内, 由两层非常接近的原子层组成。一层是 N 原子排列而成, 另一层由金属原子排列而成。这就带来了一个极性面的问题, 即 N 面和 Ga 面, 如图 1-4 所示。晶体的极性将引起极化电场, 从而对晶体的光电性质产生重要的影响。MOCVD 在 (0001) 蓝宝石上生长的高质量 GaN 通常是拥有 Ga 面的 (0001) 方向, 而 MBE 生长的 GaN 一般为 N 面的 (000 $\bar{1}$) 方向^[19-31]。

1.1.2.2 化学性质

已报道 GaN 室温下不溶于水和酸, 但在热碱中有微弱的腐蚀作用。而 Pankove 注意到 NaOH 腐蚀 GaN 时, 由于在表面形成保护层而阻碍了腐蚀的进行。事实上, 已有的报道表明, GaN 的湿法腐蚀依赖于 GaN 的晶体质量。AlN、GaN 和 InN 的熔点分别近似为 3073K、2791K 和 2146K。它们是高熔点化合物,

比较稳定 [32-45]。

1.1.2.3 电学性质

通常制备的 GaN 呈 n 型, 且存在较高的 n 型本底载流子浓度。MOCVD 外延生长的最好的样品中还存在 10^{16} cm^{-3} 的本底电子浓度。它将补偿施主, 影响 p 型掺杂的效率。研究表明, GaN 中的本底电子不是来自杂质, 而可能是来自 GaN 晶体的本征缺陷, 普遍认为它来自 GaN 中的 N 空位。理论上, Littlejohn 等人用 Monte Carlo 方法计算了 GaN 的低场室温迁移率。当 GaN 中电离杂质浓度为 $10^{20}-10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 时, 其迁移率将为 $100-1300 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 。进一步的 Monte Carlo 方法计算展示了氮化镓电子速度与掺杂浓度、电场和温度的关系。实验方面, 有研究小组报道的室温电子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 下迁移率峰值为 $3000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, 载流子浓度为 $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 。Khan 等人报道了 GaN/Al_{0.1}Ga_{0.9}N 异质结构中二维电子气迁移率达到 $5000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (150K)。对于 P 型 GaN, 室温下迁移率通常小于 $50 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [46-53]。

1.1.2.4 光学性质

Maruska 和 Tiejen 最早精确测量了 GaN 的禁带宽度为 3.39 eV。GaN 的带隙与温度的关系通常可用下面形式的公式表达:

$$E_g(T) = E_g(0) + \frac{\gamma T^2}{T + \beta}$$

T 为温度, β 是与德拜温度相关的特征温度, γ 为常数。结合反射谱、透射谱和光致发光谱人们获得了 GaN 等 III 族氮化物材料基本能带结构的信息。GaN 为直接带隙, 其价带因晶体场导致简并解除, 分裂为三个带 $\Gamma_9 > \Gamma_7 > \Gamma_7$ 。在 PL 光谱中可观察到 A、B、C 三种自由激子。GaN 的低温光致发光谱中经常出现自由激子峰、束缚激子峰及其声子伴线等带边结构。此外还有处于低能带的施主受主对峰及其声子伴线, 以及一些与 GaN 中缺陷相关的非本征跃迁峰。室温光致发光峰通常只有带边峰和 2.2 eV 的黄光峰。晶体质量较差的样品禁带中间将形成较多的缺陷能级, 其室温光致发光谱的带边峰强度减弱, 黄光峰等非本征发光增强。因而人们常用将 GaN 的带边峰与黄光峰强度之比作为晶体质量好坏的一个标

准。黄光峰的发光机制是浅施主到深受主的跃迁或深施主到浅受主的跃迁[54-69]

1.1.2.5 能带结构

几个研究小组通过电子的全势能线性增加的平面波(FLAPW),采用局域态密度近似,计算了 GaN 和 AlN 的能带结构,如图 1-5 示为六方相 GaN 在 Γ 点附近的价带受到晶场劈裂和自旋-轨道耦合影响。价带劈裂成 A、B、C 三个子带,它们的对称性分别是 Γ_9 、 Γ_7 、 Γ_7 。

$$E[A(\Gamma_9)] = 1/2 (\Delta_{SO} + \Delta_{CF})$$

$$E[B(\Gamma_7)] = 1/2 [(\Delta_{SO} + \Delta_{CF})^2 - 8/3 (\Delta_{SO}\Delta_{CF})]^{1/2}$$

$$E[C(\Gamma_7)] = -1/2 [(\Delta_{SO} + \Delta_{CF})^2 - 8/3 (\Delta_{SO}\Delta_{CF})]^{1/2}$$

而 $\Delta E_{AB} = E[A(\Gamma_9)] - E[B(\Gamma_7)]$ $\Delta E_{BC} = E[B(\Gamma_7)] - E[C(\Gamma_7)]$

Δ_{SO} 和 Δ_{CF} 可以从 ΔE_{AB} 与 ΔE_{BC} 测量值拟合出来。对于 GaN, 理论计算值 Δ_{SO} 和 Δ_{CF} 分别为 15.6meV 和 72.9meV, 而实验测量值分别为 16~9meV 和 42meV。

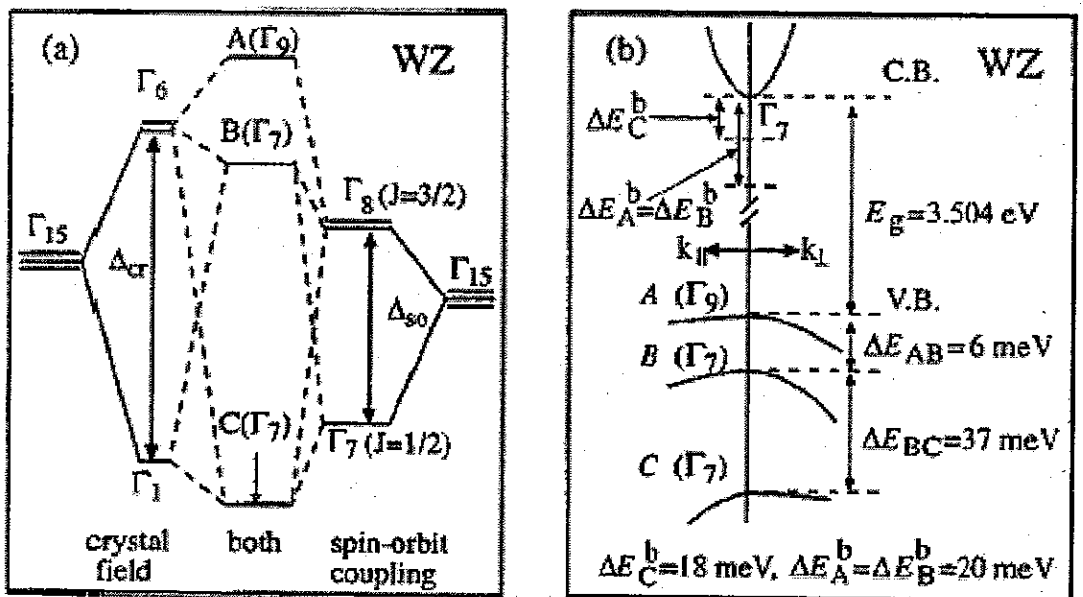


图 1-5 aN 的价带劈裂结构(a)晶场和自旋-轨道耦合导致价带分裂;(b)布里渊中心处的价带劈裂。

计算能带结构的理论方法有: Ab-initio(从头计算方法), Tight-binding(紧束缚法), Linear Muffin-Tin Orbital(LMTO), Linear Combination of Atomic Orbital

(LCAO 原子轨道线性组合法), Linear Augmented Plane Wave(LAPW 线性增量平

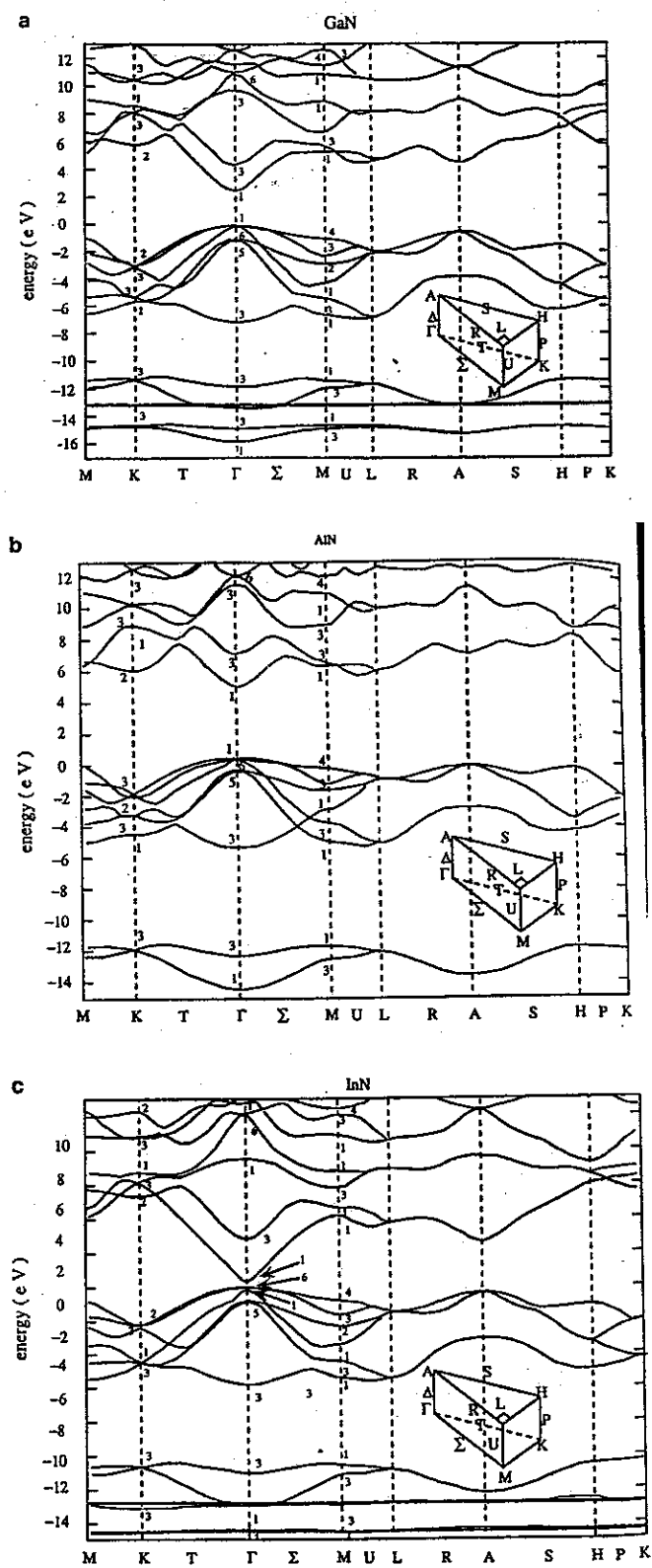


图 1-6 III 族氮化物的能带结构图 (a)GaN 的能带结构;
(b)AlN 的能带结构; (c)InN 的能带结构。

面波法)和 Pseudopotential(赝势法)。Luttinger-kohn 等人用 K-P 微扰法计算了六方相结构的能带结构。如图 1-6 所示为 GaN、InN、AlN 的能带结构。赝势法计算出 Ga 3d 电子与 S 态, P 态电子强烈地杂化, 这对 GaN 能带结构, 晶格常数等有影响。没有 d 电子的杂质形成浅受主。对于室温 P 型掺杂的 GaN, Mg 没有 d 电子, 结果形成浅受主。另一方面, 有 d 电子的 Zn, Cd, Hg 在 GaN 中形成深能级。氮化物在布里渊区的 Γ 点附近导带与价带之间发生直接跃迁。导带底的对称性为 Γ_7 , 价带顶分裂为 A, B, C 三个子带, 分别有三个自由激子与其相关联[70-74]

1.1.2.6 掺杂特性

为了控制 III 族氮化物的电学和光学特性, 人们研究了 III 族氮化物的掺杂和注入特性。p 型掺杂主要研究了 Zn、Mg、Cd、Be、Hg、C、Li、P、As 等掺杂物质在 GaN、InGaIn 和 AlGaIn 等氮化物中的性质。n 型掺杂主要研究了 Si 和 Ge。此外样品中还可能存在诸如 C, O 等非故意掺杂杂质。Mg 在 GaN 中是目前最有效的 P 性杂质, 人们认为 GaN 难以 P 型化的原因在于作为受主掺杂的 Mg 原子与系统中的 NH_3 引入的 H 形成 Mg-H 络合物。故 GaN 中 Mg 被 H 钝化, 不能起到受主的作用。在氮气气氛下的热退火使得 Mg-H 键断开, H 原子结合成 H_2 排出。Mg 受主得以活化, 而 NH_3 气氛下高温退火, 使得 H 重新进入 GaN 并将 Mg 钝化。Zn 掺杂 GaN 的电学特性表现为高阻材料, 但不能导致 GaN p 型化。Zn 掺杂提高了 GaN 的发光效率。Zn 在 GaN 中可能占据不同的位置, 形成多重能级 $\text{Zn}_{\text{Ga}}, \text{Zn}_{\text{N}}^{+++}$ 等。Si 是 III 族氮化物中较理想的 n 型杂质, 激活能约为 28 meV。在高质量 GaN 中, Si 掺杂能有效控制 n 型载流子浓度。适当 Si 掺杂可以抑制 GaN 的深能级发光, 提高其带边发光峰的相对强度[75-101]。

1.1.3 III 族氮化物材料的发展简史

氮化物的研究开始于 20 世纪三十年代。Johnson 等人[35]在 1932 年首先用氨气与金属镓反应, 得到 GaN 的小晶体和粉末。而后, Tied, Jaza, Hahn[102]使用相同的方法制备了 AlN 和 InN 晶体。1960 年, Grimmeiss 等人[104]应用同样的技术获得 GaN 并研究其发光性质及掺杂影响。1969 年, Martiska 和 Tiejen 利用气相输运 CVD 外延的方法在蓝宝石衬底上开始生长大面积的 GaN 薄膜的尝试。在

室温下测得它的禁带带宽为 3.4eV。Maruska 等人[36]在 1969 年用氯化物气相外延法制备出 GaN 单晶薄膜。由 Yoshido 提出,经 Akasaki 和 Nakamura 发展的低温缓冲层法使得氮化物的材料质量迅速提高[105-107]。1985 年,AlN 低温缓冲层的引入,改善了 GaN 外延层的质量。Amano 等改进了 AlN 缓冲层,降低了本底载流子的浓度达 $2\sim 5\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$,迁移率达到 $350\sim 430\text{cm}^2/\text{Vs}$ 。在此基础上,Nakamura 使用 GaN 作为低温缓冲层同样取得成功,本底载流子浓度降到 $4\times 10^{16}\text{cm}^{-3}$,迁移率提高到 $900\text{cm}^2/\text{vs}$ 。1989 年,p 型掺杂问题首先在 I.Akasaki 的研究小组取得了突破,Amano 等人在生长 GaN 的过程中掺入 Mg,在未经处理前,GaN:Mg 呈高阻特性,但经过低能电子辐照后,形成 p 型外延层[108]。Nakamura[109]在此基础上改进,在 700°C 的高温氮气氛中退火获得高浓度 p 型 GaN。1991 年,N.Yoshimoto 等人[110]在 800°C 的生长温度,增加氨气流量,V/III 流量比达 20000,并用较高的 In 气相组分,从而制备出质量较高的 InGaIn 合金。1992 年,Nakamura[112]在 GaN 单晶上生长高质量的 InGaIn 合金,通过改变 In 的组分和 Si、Zn、Cd 掺杂,成功制备了双异质结的高亮度蓝、绿发光二极管。

Pankove 等人[113]首先成功地制造出 M-I-S 结构的蓝光发光管,但这种管存在严重缺陷,发光效率低,只有 0.03~0.1% 量子效率,而且工作电压很高。1971 年,Dingle 等人[114]在 GaN 中实现光学泵浦激射。1992 年,Pankove[115]提出多量子阱结构。1994 年 Nakamura 小组研制成功高亮度的发光二极管。1995 年,Nakamura 小组首次研制成功电注入的 InGaIn 多量子阱激光器。1996 年,他们又研制出脊条形的激光二极管。并且通过调制 InGaIn 的合金组分,实现激射波长从 390nm 变到 440nm,室温下激光器连续工作 27 个小时[116]。1997 年,他们[117]用 SiO_2 掩膜和横向生长技术,大幅度减少了 GaN 晶体中的位错密度,在此基础上研制出的 InGaIn 多量子阱激光器,室温下连续工作寿命达 1000 小时以上。1999 年,Nakamura[118]宣布激光二极管实现商品化,寿命达到一万小时以上。

在紫外探测器方面,1991 年,Khan 小组[119]研制成功第一个光电效应 GaN 紫外探测器,证实了 GaN/AlGaIn 界面处存在电子二维气。1992 年研制出光伏型(肖特基结)紫外探测器。1993 年研制成功基于 GaN/AlGaIn 异质结的 HEMT 器件及 GaN:Mg 紫外探测器[120]。在高温大功率电子器件方面,1993 年,Khan

等人研制成功金属半导体场效应管, 1995 年又研制了 GaN/AlGaIn 的异质结场效应管, 工作温度达 300°C [121]。1996 年, Wu 等人[122]报导调制掺杂场效应管击穿电压达到 340V(1.5 微米栅长)和 230V(1.0 微米栅长)。

由于蓝宝石衬底和 GaN 之间存在较大的晶格失配和热膨胀系数失配, 导致异质外延的 GaN 薄膜中存在高位错密度。采用 SiO_2 掩膜和横向外延生长技术, 使得 SiO_2 掩膜区上生长的 GaN 层的位错减少两个数量级。制备 GaN 体单晶, 希望实现同质外延是人们一直追求的目标。波兰科学家通过高温高压法得到 $8\text{mm} \times 10\text{mm}$ 的 GaN 体单晶。升华法也可制备出较好的 GaN 单晶材料。利用 HVPE 的快速生长和 MOCVD 的高质量外延, 结合侧向外延和剥离技术, 制备出厚度大于 $150\mu\text{m}$ 的 GaN 厚膜。然后剥离衬底, 从而得到无支撑的准 GaN 衬底。

目前 GaN 系半导体材料研究存在的问题主要有: 1、缺乏 GaN 单晶衬底。用蓝宝石、硅、碳化硅的衬底进行异质外延 GaN 时, 外延层由于失配效应存在很高的位错密度等缺陷; 2、外延层中背景载流子浓度过高和高浓度的 p 型 GaN 不易生长; 3、高 In 组分、高质量的 InGaIn 合金生长困难。InN 平衡蒸汽压很高和 InGaIn 存在相分离现象, 致使 InGaIn 生长质量和组分难以控制; 5, 由于较大的晶格失配, 高铝组分 AlGaIn/GaN 异质结生长困难; 4、GaN 系材料耐酸, 耐碱而且硬度很高, 刻蚀它们比较困难, 而且较难获得良好的欧姆接触。

1.2 III 族氮化物中的欧姆接触

如前所述, III 族氮化物的一个重要的应用方向是高功率光电和电子器件, 这些应用要求器件的功率转换效率高, 散热性能好, 而高质量的欧姆接触是使器件性能达到这些要求的一个基本的前提。特别是对于 III 族氮化物微电子器件, 由于其尺度小, 对欧姆接触的要求就更高。这里所说的高质量欧姆接触主要包括两个方面, 一是低比接触电阻率, 一是高可靠性。为了实现 III 族氮化物的高质量欧姆接触, 有必要对现有方法及其欧姆接触实现的机理有深入的了解。

1.2.1 n-GaN 欧姆接触

通常, 为形成良好的欧姆接触, 金属半导体界面的肖特基势垒高度要比较低, 或者半导体必须是高掺杂的以利于电子隧穿界面势垒。早在 1993 年, 波士顿大

学的 Foresi 和 Moustakas 就研究了 Al 和 Au 在 n-GaN 上的欧姆接触[123]。他们的实验结果表明, 由于 GaN 具有很强的离子性, GaN/金属界面的势垒高度和金属的功函数 (Φ_m) 有直接的联系。后来很多有关 n-GaN 上的肖特基势垒的研究也证实了这一发现[124-126]。所以, 为了在 n-GaN 上实现欧姆接触, 第一个原则就是选择功函数低的金属。于是后来的大多数有关 n-GaN 欧姆接触的研究都遵循这一原则采用功函数低的金属, 其中 Al ($\Phi_m=4.28\text{eV}$) [127-129]和 Ti ($\Phi_m=4.33\text{eV}$) [130-132]是被最多采用的金属, 包括 Al 单层, Ti 单层, 以及基于 Ti/Al 双层的电极结构。

但是, 除了电极金属的选择之外, 还有很多其他因素对 n-GaN 欧姆接触的质量有影响, 包括: (1)金属电极蒸镀方法, (2)金属层的厚度, (3)合金方法(合金温度, 时间), (4)GaN 表面处理, (5)GaN 外延层的掺杂浓度。不同研究组正是在电极制备过程中的这些方面有着或大或小的差异, 才导致文献报道的同一种电极结构的比接触电阻率变化很大。所以为总结出对 n-GaN 欧姆接触有意义的机理, 必须对大量的文献进行调研。

1.2.1.1 基于 Ti, Al 的 n-GaN 欧姆接触形成机理

由于 Al 的功函数和 n-GaN 的功函数最接近, 所以 Al 单层电极在 n-GaN 上的欧姆接触最先引起研究者的关注, 在 Foresi 等人首次报道了 Al 在 n-GaN 上形成欧姆接触后, 很多研究组相继研究了单层 Al 在 n-GaN 上的欧姆接触[129, 133, 127, 134]。总结这些研究成果可以发现: (1) Al 的功函数($\Phi_{\text{Al}}=4.28\text{eV}$)相对于 GaN 的功函数($\Phi_{\text{Ga}}=4.26\text{eV}$)较低, 在高掺杂的 n-GaN($n=3\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$)可以实现非合金的欧姆接触[123], 但是 Al 在低掺杂浓度的 n-GaN($n\sim 10^{17}\text{cm}^{-3}$)上未合金时表现出整流特性[133]; (2)当合金温度高于 550°C 时, Al 单层在 n-GaN 上的比接触电阻率会升高[127], 这可能是由于 Al 在合金过程中被氧化, 比接触电阻率的升高来自于电极金属本身电阻的升高; (3)当在还原气氛下, Luther 等人于 600°C 在电子浓度为 $5\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 的 n-GaN 样品上用 Al 单层电极实现了比接触电阻率为 $8\times 10^{-6}\Omega\text{cm}^2$ 的欧姆接触[129], 这样低的比接触电阻率的实现可以归因于两个因素, 一是还原气氛很好的抑止了 Al 的氧化, 二是反应中形成 AlN, 伴随产生的大量 N 空位使在 n-GaN 的表面形成一层 n 型高掺杂层[135]; (4)由于 Al 的熔点较

低(660℃)n-GaN 上 Al 单层电极的热稳定性较差, 600℃下长时间合金, 就会出现缩球的现象[129], 不适于高温和高功率器件的应用。

对于用 Ti 单层在 n-GaN 上形成欧姆接触也已有所研究, 但通常为实现较低的比接触电阻高达 900℃的合金温度是必须的[130, 132]。在这里, Ti 的低功函数和 TiN 的形成被认为是实现欧姆接触的关键因素。这是因为, 高温下生成 TiN 所产生的大量 N 空位使 TiN/n-GaN 界面形成一层高掺杂的 n 型层, 这使得欧姆接触可以通过隧穿的方式实现。另一方面, 不同于 AlN, TiN 具有金属的性质, 所以不会像 AlN 一样对电流的传导产生阻碍。但是 Ti 本身的电阻比 Al 高, 而且其还有一个更致命的缺陷, 就是其比 Al 更容易被氧化, 其氧化反应甚至在室温下就很容易发生。所以 Ti 单层的 n 型电极对可靠性要求比较高的氮化物器件并不适用。

虽然, Al 单层和 Ti 单层的欧姆接触不适于高温高功率的氮化物器件的应用, 但如上所述, 对这两种接触结构的研究还是揭示了 n-GaN 上形成欧姆接触的机制, 为进一步的改进提供了基础。为了对 Ti 单层和 Al 单层欧姆接触做出改进, 一个简单的办法就是采用 Ti/Al 双层电极结构, 其中 Ti 在下与 n-GaN 接触, Al 在上作为覆盖层。这样, 一方面可以通过 Ti 和 GaN 之间的反应形成欧姆接触, 另一方面可通过 Al 和 Ti 之间反应生成的合金(比如 Al_3Ti)形成保护层, 以提高电阻的热稳定性和抗氧化性。基于这一思路, Lin 等人[133]首先通过将 $\text{Al}(100\text{nm})/\text{Ti}(20\text{nm})/\text{n-GaN}(\sim 1 \times 10^{17}\text{cm}^{-3})$ 在 N_2 下于 900℃合金 30s 得到了 $8 \times 10^{-6} \Omega \text{cm}^2$ 的比接触电阻, 接着他们又在随后的研究中通过 TEM 证实了界面层中 TiN 的存在。但是, 他们在随后的一项工作中发现 $\text{Al}(100\text{nm})/\text{Ti}(25\text{nm})/\text{n-GaN}(2.8 \times 10^{17}\text{cm}^{-3})$ 在 550℃合金也能实现欧姆接触, 而且 650℃下比接触电阻能降至 $6 \times 10^{-6} \Omega \text{cm}^2$ 。接着, Luther 等人[129]通过对 $\text{Al}(115\text{nm})/\text{Ti}(35\text{nm})/\text{n-GaN}(2.8 \times 10^{17}\text{cm}^{-3})$ 的研究发现其欧姆接触在 400℃下就可实现, 为了解释其欧姆接触形成的机理, 他们用 X 射线荧光光谱(XPS)观察 400℃下不同时间合金样品, 发现 3min 后 Al 扩散到界面, 这与欧姆接触实现所需的合金时间相同, 所以他们认为 Al 扩散到界面形成具有更低功函数的 Al-Ti 合金相使电流可以通过热发射或热场发射的形式实现欧姆接触, Ti 起到了清除 GaN 表面氧化层的作用。进一步, 又有多个研究组针对 Ti/Al 比例对欧姆接触质量的影响进行了研究[136-138], 这些研

究形成的较一致的结论是当 Al/Ti 比率大于 3 时,在合金过程中与 Ti 反应(生成 Al_3Ti)后剩下的 Al 由于其低熔点很容易产生缩球的现象,这导致电极表面形貌变差,热稳定性也降低。但是当 Al/Ti 比率小于 3 时,由于 Al 和 Ti 反应后剩下的是 Ti,且其上有反应生成的 Al-Ti 合金的保护,所以这种电极的表面形貌和热稳定性都有很大的改善。

综上所述,在 Ti/Al 双层的电极结构中,对 n-GaN 欧姆接触的改善有利的因素有:(1) TiN 的形成通过 N 空位使表面形成高掺杂的 n 型层,有利于通过隧穿实现欧姆接触;(2) Al 在 n-GaN/金属界面与 Ti 反应生成 Al_3Ti 或其他 Al-Ti 合金,其较低的功函数有利于欧姆接触的形成,另一方面这些反应生成的 Al-Ti 合金覆盖在 Ti 层上防止了其进一步的氧化,对提高欧姆接触的热稳定性也有帮助;(3) Ti 在合金反应中还有清洁 GaN 表面,除去 GaN 表面氧化层的作用。

1.2.1.2 基于 Ti, Al 的 n-GaN 欧姆接触的热稳定性

如前所述,为实现高效稳定的器件性能,得到比接触电阻率低,热稳定性好的欧姆接触是关键。所以,为防止 Ti 或 Al 在高合金温度下的氧化,还需要在 Ti 或 Al 上再加盖其他金属。在文献报道中,已经采用的电极结构包括 Ti/Al/Au[143], Ti/Al/Ni/Au[139, 144-147], Ti/Al/Pt/Au[141, 145, 131, 147-149], Ti/Al/Ti/Au[142, 150], Ti/Al/Pd/Au[152], Ti/Al/Mo/Au[153], Ti/Al/Pt/WSi/Ti/Au[154], Ti/Al/Nb/Au[155]等。Au 由于其较高的功函数,在合金过程中若扩散到金属/半导体界面,将对 n-GaN 的欧姆接触产生不利的影响[156]。所以在所有这些电极结构中,通常在 Au 和 Al 之间有一层金属以阻挡 Au 向电极内部的扩散。其中 Ti/Al/Pt/Au 仍是目前最广泛被采用的电极结构之一。Cai 等人首先采用这一电极结构,在 n-GaN 上实现了 $5.38 \times 10^{-8} \Omega \text{cm}^2$ 的比接触电阻率[145]。然后, Lee 等人通过实验说明了 n-GaN 上 Ti/Al/Pt/Au 电极有良好的热稳定性[141]。接着,在他们的另一个工作中[131],他们把这种电极结构的热稳定性归因于 Pt 对 Au 扩散的阻挡效果好,但他们没有给出直接的实验证据,仅仅是根据是否有 Pt 阻挡层时比接触电阻率随老化时间的变化做出了这样的推测。Ti/Al/Ni/Au 是另一种被广泛采用的电极结构。Fan 等人首先采用 Ti/Al/Ni/Au 在 n-GaN 上实现了 $8.9 \times 10^{-8} \Omega \text{cm}^2$ 的比接触电阻率。接着, Boudart[144]等人和

Rurimov[134]等人分别从电学特性, 金属扩散, 表面形貌和微结构上的对比研究解释了 Ti/Al/Ni/Au 电极相对与 Ti/Al 电极在提高电极热稳定性及降低比接触电阻率方面的优势。但是, 到目前为止, 对 Pt 的扩散阻挡效果还只是停留在根据电学测量结果进行推测的基础上, 尚无有针对性的研究。也没有关于 Ti/Al/Ni/Au 和 Ti/Al/Pt/Au 电极热稳定性的对比研究。

1.2.2 p-GaN 欧姆接触

如前所述, 高掺杂的半导体表面或低的金属/半导体势垒高度是形成欧姆接触的关键。但是, 这两点对于 p-GaN 材料都难以实现。首先, 在 GaN 中实现 p 型掺杂的 Mg 受主的激活能比较高(150meV~250meV)[157, 3], 而 Mg-H 键的形成又使部分 Mg 掺杂无法起到受主作用[158, 159], 所以 p-GaN 中的空穴浓度最高也只能达到 10^{18} cm^{-3} 量级; 其次, 由于 GaN 的禁带宽度为 3.4eV, 电子亲和势为 4.1eV[123], 为在金属/p-GaN 在界面形成低势垒, 要求所用金属的功函数至少达到 7.5eV, 显然没有能满足这一要求的金属, 而目前已报道的常用电极金属中功函数最高的 Pt 也仅有 5.65eV[160]。

由上可知, 在 III-V 族氮化物半导体迅速发展的过程中, 主要的问题之一是降低 p-GaN 的欧姆接触电阻, 以提高基于 GaN 的微电子和光电子器件的效率和可靠性[161]。这个领域的研究以 1999 年 Ho 等人 [162] 报道氧气氛下合金 Ni/Au 电极为分界, 在此之前, p-GaN 的欧姆接触沿用 n-GaN 欧姆接触研究中的考虑, 主要通过惰性气体或还原气体中合金实现[157], 得到的比接触电阻率多数情况下为 $10^{-2} \Omega \text{ cm}^2$ 量级。但是, 自从氧化合金 Ni/Au 电极被采用后, p-GaN 的比接触电阻率一下降到了 $10^{-4} \Omega \text{ cm}^2$ 量级, 但这样水平的欧姆接触对于器件的应用还显不够, 所以, 此后, 大量的工作着眼于研究其实现欧姆接触的机制, 各种机制模型也相继有文献报道, 例如 Au/NiO/p-GaN 接触结构[163]; 由于 Ga 空位的产生而导致 p-GaN 表面空穴浓度的增加[164]; Au 在由 Ni 氧化合金反应形成的 p-GaN 清洁表面上直接形成欧姆接触[165]; Au 和 NiO 在 p-GaN 上形成外延结构[166,167]等等。研究电极合金后的微结构是这些已有的研究工作中所普遍采用方法[163,167,168]。但是, 大多数对这种合金电极的微结构的研究还存在一定的不足, 主要表现在以下两方面: 一方面是这些研究都是针对 500℃ 下合金样品的,

对于 Ni/Au 电极的微结构在氧化合金过程中随着合金温度的变化而演化的过程还缺少足够的认识,从而局限了对这种欧姆接触形成机制的理解;另一方面,这些研究基本上都是以透射电镜(TEM)为主要的研究手段,但是这种方法仅能研究电极中若干微米范围内的图像,无法反映更大范围(比如毫米范围)内的微结构的变化,对于形成可靠的结论有一定的局限。

1.3 III 族氮化物中的极化效应

1.3.1 III 族氮化物中的极化效应的起源

1.3.1.1 自发极化的起源

表 1 III 族氮化物在室温下的晶格常数、自发极化常数,压电极化常数和介电常数[171]

Wurtzite	AlN	GaN	InN	BN
$a_0(\text{\AA})$	3.112	3.189	3.54	2.534 ^a
$c_0(\text{\AA})$	4.982	5.185	5.705	4.191 ^a
c_0/a_0	1.601	1.627	1.612	1.654 ^c
	1.619 ^a	1.634 ^a	1.627 ^a	...
u	0.380 ^a	0.376 ^a	0.377 ^a	0.374 ^a
$P_{sp}(\text{C/m}^2)$	-0.081 ^a	-0.029 ^a	-0.032 ^a	...
e_{33}	1.46 ^a	0.73 ^a	0.97 ^a	...
(C/m^2)	1.55 ^b	1 ^c	...	...
		0.65 ^d	...	...
	1.29 ^e	0.63 ^e	...	-0.85 ^e
e_{31}	-0.60 ^a	-0.49 ^a	-0.57 ^a	...
(C/m^2)	-0.58 ^b	-0.36 ^c	...	...
		-0.33 ^d	...	...
	-0.38 ^e	-0.32 ^e	...	0.27 ^e
e_{15}	-0.48 ^b	-0.3 ^e	...	...
(C/m^2)		-0.33 ^d	...	...
ϵ_{11}	9.0 ^b	9.5 ^f	...	...
ϵ_{33}	10.7 ^b	10.4 ^f	14.6 ^g	...

^aReference 21.
^bReference 29.
^cReference 28.
^dReference 32.
^eReferences 30 and 31.
^fReference 33.
^gReference 34.

我们知道, III 族元素(比如 Ga)和 N 之间电负性的差异很大, 因而其形成的

化学键的离子性很强,这就为 III 族氮化物中极化效应的产生,提供了一个基本的前提。如前所述,纤锌矿结构 III 族氮化物 InN, GaN 和 AlN 是通过共价键结合,由四面体构成的半导体,具有六方布拉维晶格。如图 1-2,晶格结构可由六方格子的边长 a ,棱柱的高 c 表征。在标准的六方晶格中应该有 $c/a=1.633$,但实际的 III 族氮化物半导体的晶格常数并不能满足这一比例,对所有 III 族氮化物有 $c/a < 1.633$ [169, 170],将产生自发极化,由于晶格水平方向上的极化强度总是对称的变化,水平方向上总极化强度始终为零,所以总自发极化强度沿始终沿 c 轴方向。所以参照图 1-4 可知,对于 Ga 面的 III 族氮化物,自发极化方向为 $(000\bar{1})$,若以 (0001) 方向为正方向,则自发极化强度为负值,指向衬底,并且按照 GaN, InN, AlN 依次增大[171],如表 1 所示。

1.3.1.2 压电极化的起源

由于,III 族氮化物二元合金的晶格常数按 $\text{InN} > \text{GaN} > \text{AlN}$ 的规律变化,如表 1 所示。所以,由于晶格失配,III 族氮化物的异质结中将会产生压应变(或张应变),导致晶体内部极化强度的变化,这就是压电极化的来源[172, 173]。III 族氮化物中的双轴应变和单轴应变可由如下应变张量的三个分量得到[174, 175]:

$$\varepsilon_x = \varepsilon_y = (a - a_0)/a_0 \quad (1.3.1)$$

$$\varepsilon_z = (c - c_0)/c_0 = -\frac{2C_{13}}{C_{33}}\varepsilon_x \quad (1.3.2)$$

其中 C_{ij} 是弹性常数,由表 2 给出。III 族氮化物纤锌矿结构属于 C_{6v} 点群,其压电张量共有三个独立分量,其中的两个分量 e_{33} , e_{31} 给出了 III 族氮化物沿 c 轴方向的压电极化强度 P_{PE} (“PE” 即 piezoelectric)。其关系由下式给出:

$$P_{PE} = e_{33}\varepsilon_z + e_{31}(\varepsilon_x + \varepsilon_y) \quad (1.3.3)$$

将式(1.3.1)和式(1.3.2)代入式(1.3.3),压电极化张量在 c 轴上的分量可以由下式得出:

$$P_{PE} = 2\frac{a - a_0}{a_0}(e_{31} - e_{33}\frac{C_{13}}{C_{33}}) \quad (1.3.4)$$

对于压应变和张应变，压电极化强度分别是正值和负值[以(0001)方向为正方向][176]。由表 1 可知 III 族氮化物中的压电极化常数比 GaAs 基的材料大了接近十倍[177]。这也正是 GaN 基材料与 GaAs 基材料的基本的不同之一，使得人们对 GaN 基材料的应用有了许多与 GaAs 基材料完全不同的考虑。

表 2 六方相和立方相得 III 族氮化物的弹性常数的计算值和实验值[174]

GPa	AlN		GaN		InN	
wurtzite	exp. ^a	cal. ^b	exp. ^c	cal. ^b	exp. ^d	cal. ^b
c ₁₁	345	396	374	367	190	223
c ₁₂	125	137	106	135	104	115
c ₁₃	120	108	70	103	121	92
c ₃₃	395	373	379	405	182	224
c ₄₄	118	116	101	95	10	48
B	201	207	180	202	139	141
zincblende	cal. ^e	cal. ^b	cal. ^e	cal. ^b	cal. ^e	cal. ^b
c ₁₁	304	304	296	293	184	187
c ₁₂	152	160	154	159	116	125
c ₄₄	199	193	206	155	177	86

^aRef. 19.
^bRef. 20.
^cRef. 21.
^dRef. 22.
^eRef. 23.

1.3.2 III 族氮化物异质结中的极化电荷

由介质的极化所产生的极化电荷密度由下式表征[178]:

$$\rho_p = -\vec{\nabla} \cdot \vec{P} \tag{1.3.5}$$

通常假设 III 族氮化物中的极化是均匀的，则极化电荷只出现在 III 族氮化物异质结的界面，且自发极化 P_{SP} 和压电极化 P_{PE} 均有贡献，即异质结界面的极化电荷面密度在数值上与形成异质结的 III 族氮化物薄膜中的总的极化强度相等，如下式所示：

$$|\sigma| = |P(top) - P(bottom)| = |[P_{SP}(top) + P_{PE}(top)] - [P_{SP}(bottom) + P_{PE}(bottom)]| \tag{1.3.6}$$

极化电荷的符号则与 III 族氮化物材料是 Ga 面的还是 N 面的有关。

1.3.3 极化电荷在 Ga 面 AlGaIn/GaN 超晶格中形成的极化场

如图 1-E 所示, 以 p-AlGaIn/GaN 超晶格为例。在于 GaN 上外延生长 AlGaIn/GaN 超晶格中, 认为 GaN 完全弛豫, 所以没有压电极化, 而 AlGaIn 层由于受到张应变, 在 Ga 面极性情况下, 其内产生 $(000\bar{1})$ 方向上的压电极化。由于 AlGaIn 本身的自发极化就比 GaN 强[171], 所以在 AlGaIn/GaN 异质结界面(AlGaIn 在上, GaN 在下)形成正的极化面电荷, 在对应的另一异质结界面形成负的极化面电荷。这些极化电荷在 AlGaIn 或 GaN 中会产生极化场, 其强度如下式所示 [179]:

$$F_1 = \frac{P_2 - P_1}{\epsilon_0(\epsilon_1 + \epsilon_2 L_1/L_2)} \quad , \quad F_2 = -F_1(L_1/L_2) \quad (1.3.7)$$

其中 F 代表极化场强, L 代表超晶格中各层的厚度, 而下标 1, 2 则分别代表 AlGaIn 或 GaN。在 AlGaIn 中, 极化场指向 (0001) 方向, 而在 GaN 中极化场指向相反方向, 这样的极化场势必对超晶格的能带产生影响, 如图 1-E 中右半部分所示。可以看到, 在产生负极化电荷的界面形成了空穴的势阱, 将聚集空穴, 而产生正极化电荷的界面将出现大量的离化受主。于是, 在两个异质结界面的空穴和离化受主将对超晶格中的极化场产生屏蔽。

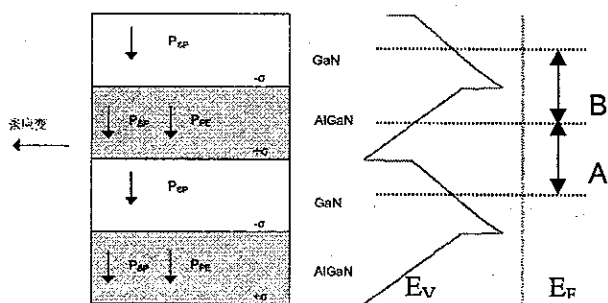


图 1-7 Ga 面 p-AlGaIn/GaN 超晶格中形成极化场的示意图

1.4 p-AlGaIn/GaN 超晶格中的输运特性

如前所述, 由于受主离化能较高, 难以实现高空穴浓度的 p 型 III 族氮化物是制约 III 族氮化物半导体器件发展的一个主要方面。但是, 如图 1-7 所示, 利

用 p-AlGaIn/GaN 超晶格中的极化场能有效促进 Mg 受主的离化, 提高空穴浓度。在这一方面, 当时还在波士顿大学的 Schubert 等人首先于 1996 年做了开创性的工作[180], 从理论上预言 p-AlGaIn/GaN 超晶格的这一作用。时隔三年之后, 加州大学圣巴巴拉分校的 Mishra 研究组首次从实验上证实了 Schubert 等人的预言[181]。随后这两个研究组相继对 p-AlGaIn/GaN 超晶格中的输运特性[3, 182]进行了研究。他们利用 MBE 生长 p-AlGaIn/GaN 超晶格, 采用如图 1-7 中 A 区掺杂, B 区不掺的调制掺杂结构, 实现了空穴与 Mg 受主在空间上的分离, 有效的提高了 p-AlGaIn/GaN 超晶格中横向的电导率。但是, MOCVD 方法是生长 III 族氮化物材料的主要方法, 而 Mg 掺杂的记忆效应使这种调制掺杂结构难以实现。此外, 虽然 Schubert 等人[3]在分析中已经注意到了 p-AlGaIn/GaN 超晶格在垂直方向和水平方向电导率的不同, 但是他们并未将这一区别加以量化。不过, 最近 Kauser 等人[183]注意到了这一问题, 从理论上分析了 p-AlGaIn/GaN 超晶格在垂直方向和水平方向上的电导率的差异。根据他们的计算结果, 水平方向电导率将比垂直方向的电导率高出 10^{15} 量级。如此大的差别, 可能与他们所计算的超晶格的周期(30nm)比较长有关。显然, 他们的这一计算结果, 需要通过实验加以证实。但是, 到目前为止, 仍未有针对 p-AlGaIn/GaN 超晶格垂直方向输运特性的实验。

1.5 III 族氮化物外延层的激光剥离技术

1.5.1 III 族氮化物外延层剥离技术的应用背景

如前所述, GaN 基外延膜主要是生长在蓝宝石衬底上的。这主要是由蓝宝石衬底的如下优点决定的: (1)在微电子工业中大量运用, 生产技术成熟、晶体质量较好、价格较便宜; (2)热稳定性很好, 能运用在高温生长过程中; (3)化学稳定性好、机械强度高、易于处理和清洗。但是也正是由于蓝宝石衬底的应用, 在后续的工艺加工和器件工作中也引入了很多问题, 主要有以下几点:

1. 蓝宝石导电性能差, 常温下电阻率大于 $10^{11} \Omega \text{cm}$ [184], 这引起电极制作上的困难。而起 III 族氮化物材料的化学性能稳定、机械强度高, 不容易刻蚀也加大了这一难度。

2. 蓝宝石的导热性能不好。特别是在大面积大功率器件中, 散热问题尤其突

出。

3. 蓝宝石硬度太高,在自然界材料中仅次于金刚石,这同样引起了工艺上的困难。

为了克服以上困难, T. Lei[186], K.S. Stevens[187]等人将 GaN 基光电器件直接生长制作在 Si 衬底上以改善电导和热导性能,但是主要由于晶体质量的原因,这些器件的性能目前还无法和生长在蓝宝石衬底上的相比。LumiLEDs 公司[185]采用了倒装焊的方法来改善电流扩展和导热的能力,取得了不错的效果。但是倒装焊所用的硅的导热能力(热导率 1.56W/cmK)仍然不是很理想,同时该方法工艺复杂。

所以,如果能将蓝宝石衬底和 III 族氮化物外延层分离,将更彻底的解决这些问题。通过和别的高导热高导电的材料的结合,将很好的改善器件的导热导电性能。并且蓝宝石衬底剥离之后,可以制作上下电极结构的器件,可以提高空间的利用率、改善电学性能、减少工艺复杂性。同时该方法很好的解决了器件切割和 InGaIn LD 的解理等问题。

1.5.2 激光剥离(LL0)技术

III 族氮化物外延层的激光剥离技术的发端是 Kelly[190]等人用紫外脉冲激光对 GaN 进行刻蚀,通过 GaN 对超短脉冲紫外激光的瞬时吸收实现 GaN 的热分解。利用这种方法, Kelly 得到了单个脉冲刻蚀 $10\text{-}70\text{nm}$ GaN 的结果。后来 Wong[191]等人利用这种激光脉冲热分解 GaN 的方法实现了 GaN 外延层和蓝宝石衬底的分离。与别的剥离技术相比,激光剥离技术具有无可比拟的优点:首先这种紫外光在 GaN 中的透射深度很浅(常用的波长为 248nm 的光子的透射深度约为 50nm [194]),使得这种技术对 GaN 基外延层的损伤很小, Wong、Sand 等人通过 X 射线、PL 谱、SEM、TEM 等观察表明[195-197],整个晶体质量没有明显的降低。其次由于损伤小,对机械强度的要求不高,可以实现很薄的外延层的大面积剥离,这是前面所提到的技术无法做到的。同时,这种剥离技术效率高,成本很低,对样品面积没有严格要求,是一种很经济实用的技术。

1.5.3 激光剥离技术在 III 族氮化物 LED 上的应用 (LLO-LED)

目前, 激光剥离技术已成为 III 族氮化物外延层剥离技术的主流。基于这种技术, 人们已经制作出了无 Al_2O_3 衬底的 InGaIn LED[198]、InGaIn LD[199], GaN 肖特基整流器[200], 高功率 AlGaIn LED[201]等, 而其中, 又以制备激光剥离 LED(LLO-LED)方面的应用最为广泛。由于在散热、电流扩展等方面的极大改善, 这些器件较传统器件已表现出很强的优势。

1.5.3.1 LLO-LED 的制备过程

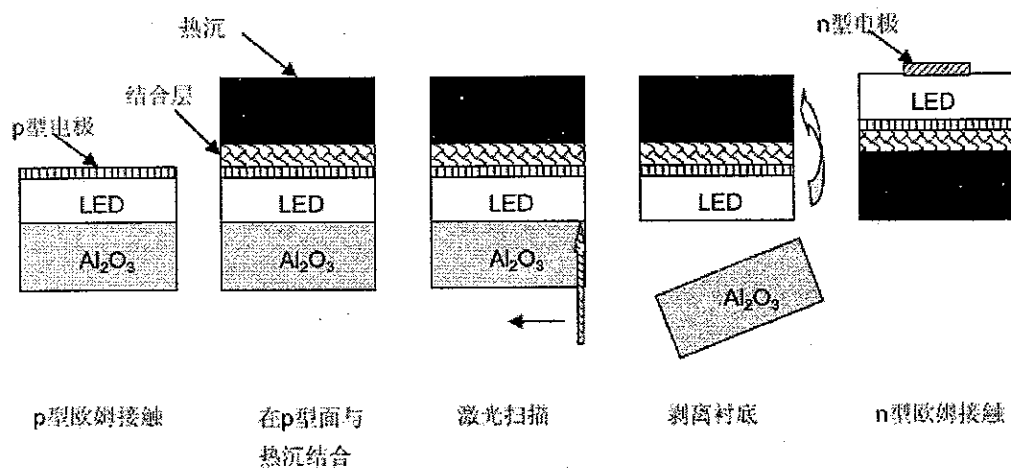


图 1-8 LLO-LED 制备过程示意图

LLO-LED 的制备过程可如图 1-8 分为五步, 其中第二步(形成支撑)中的导电结合层可以采用多种方法实现, 包括液相金属键合[198, 202], 用银胶粘[203]以及电镀[204, 211, 205]等, 而支撑材料则需要用 Si, Cu 或者 Ni 等导热良好的材料。

1.5.3.2 LLO-LED 研究中的热点

如上所述, 在 LLO-LED 的制备过程中, 第二步中 III 族氮化物外延层与异质衬底的结合, 既要考虑到结合热稳定性高又要保证界面有较高的反射率, 所以这

一步, 对于 LLO-LED 的激光剥离过程以及最后器件的性能影响很大, 是目前 LLO-LED 研究中的一个热点。另一方面, 由于 n-GaN 的电阻比较低, 在 LLO-LED 的工作过程中, 电流趋向于聚集在 n 电极下[206], 所以第五步在制备 n 型电极的过程中如何实现电流的扩展是 LLO-LED 研究中的又一个热点[207]。此外, 虽然如前所述, 大量的实验已经证实激光剥离技术对 III 族氮化物的晶体质量没有影响, 但是其是否会对器件的工作性能产生影响, 仍然是值得研究的问题。基于此, 大量的研究工作着眼于对比激光剥离前后 LED 光电性能的变化[208-212], 这也形成了 LLO-LED 研究中的一个热点。但是由于大多数激光剥离制备的 LED 都是小面积 LED($300 \times 300 \mu\text{m}^2$), 针对大面积($1\text{mm} \times 1\text{mm}$)、大功率 LED 的光电性能在剥离前后的对比还没有。虽然针对小管芯(小面积 LED)的研究结果, 表明激光剥离过程对 LED 的光电性能没有影响, 但对于大管芯(大面积 LED), 这一结论是否仍然成立, 仍是一个值得研究的问题, 这是因为: (1) 激光的光斑有一定面积, 且激光光斑能量分布不均匀, 所以管芯越大受其影响越大; (2) 管芯越大, 受激光剥离可能产生的漏电的影响就越大。

1.5.4 激光剥离后 N-面 GaN 的表面粗糙化

近来, 随着各种应用需求的不断深入和扩大, 比如在固体照明领域的应用前景越来越清晰, GaN 基 LED 不断的向更高的发光效率, 更大发光功率, 更宽波长范围发展。

提高器件的发光效率是提高器件的发光功率中的一个重要方面, 描述半导体发光二极管效率主要有以下一些概念:

$$\text{内量子效率 } \eta_i = \frac{\text{有源区复合产生的光子数}}{\text{注入到有源区的电子数}};$$

$$\text{出光效率 } \eta_r = \frac{\text{出射光子数}}{\text{总光子数}};$$

$$\text{外量子效率 } \eta_{\text{ext}} = \frac{\text{出射光子数}}{\text{注入到有源区的电子数}} = \eta_i \eta_r;$$

对于一般的 LED, 主要有三种损耗机制减少出射光子的数量: 1) LED 材料内的吸收作用; 2) 光通过半导体和空气的界面时, 由于折射率差异引起的反射

损失; 3) 大于临界角 θ_c 的内部全反射损失, θ_c 由菲涅尔定律决定:

$$\sin \theta_c = n_1 / n_2;$$

其中光线是从折射率为 n_2 的介质射向折射率为 n_1 的介质。

目前 GaN 基光电器件的内量子效率已经很高(典型值 70%[213]), 但是一般的 LED 的出光效率仍然很低, GaN 材料较大的折射率 (~ 2.5) 所导致的 LED 中的光入射到空气中时的小全反射角 ($\sim 23^\circ$) 是其中的一个主要原因, 由此全反射角所限制的出光效率仅为 4%。不过这个问题, 可以通过表面粗糙化加以缓解[214]。而激光剥离后的 LED 在表面粗糙化方面又有着特殊的优势[215, 216], 这主要表现在如下两个方面:

(1) 传统结构 LED, 表面是 p-GaN, 通常电导率不高, 而且很薄 (~ 0.2 微米), 若进行表面粗糙化, 电流在 p 型层内的扩展将受到很大的影响。但是如图 1-8 中所示, LLO-LED 的表面是电导率较高的厚 n-GaN, 很适合做表面粗糙化。

(2) MOCVD 生长的 III 族氮化物外延层都是 Ga 面极性的, 那么与表面相对应的激光剥离面则是 N 面极性的, 如图 1-4 所示。而 N 面 GaN 通过光电化学腐蚀方法更容易被腐蚀[215-217]

所以, 为充分利用 LLO-LED 的优势, 提高 GaN 基大功率 LED 的出光效率, 将激光剥离后的 N 面 n-GaN 进行表面粗糙化是很好的选择。在这方面, Gao 等人[215]通过紫外光辅助 KOH 腐蚀的方法, 已经做了开创性的工作。但是国内尚未见到相关报道。

1.6 本工作研究的内容和论文安排

以研究 AlGaIn/GaN 体系材料的欧姆接触和输运特性及发展大功率激光剥离 LED(LLO-LED)为目标, 我们首先研究了 p-GaN 的欧姆接触的形成机理及 n-GaN 欧姆接触的热稳定性, 以期延长 III 族氮化物器件的寿命, 在欧姆接触的改善方面提供依据。鉴于 p-AlGaIn/GaN 超晶格在提高空穴浓度及高铝组分 LED 中的应用, 我们通过实验和理论计算研究了其垂直方向电导率, 为分析这一结构在 III 族氮化物器件, 特别是高铝组分器件中的应用提供了依据。同时, 为深入了解 p-AlGaIn/GaN 超晶格的输运特性, 我们还深入研究了其中载流子屏蔽效应对极化场和垂直方向电导率的影响, 得到了很多有意义的结果。接着, 为了发展激光

剥离 LED(LLO-LED)技术在大功率 LED 上的应用,我们对比研究了激光剥离技术对大功率 LED 的光电性能的影响。最后,为提高大功率 LLO-LED 的出光效率,我们研究了光辅助化学腐蚀的方法对激光剥离后 N-面 GaN 表面的粗糙化效果,为这一技术在大功率 LLO-LED 中的应用提供了实验基础。

本论文的安排为:

第一章 论文引言

第二章 采用卢瑟福背散射(RBS),同步辐射 XRD 及粉末相 XRD 分析了 Au/Ni/p-GaN 接触在不同温度,不同时间下氧化合金后的微结构的演化,对其欧姆接触形成机理进行了研究

第三章 直接采用 Ti-Al 合金改善了 n-GaN 欧姆接触的热稳定性并分析了其原因;对比研究了 n-GaN 上 Ti/Al/Ni/Au 和 Ti/Al/Pt/Au 的热稳定性的差异,通过 RBS,同步辐射 XRD 和粉末相 XRD 对样品的分析,解释了这一差异的起源。

第四章 采用调整的线性传输线模型,测量了 p-Al_{0.1}Ga_{0.9}N/GaN 超晶格的垂直方向电导率,并通过顺序隧穿模型计算了这一电导率。

第五章 通过计算不同 Mg 掺杂浓度,不同 Al 组分及不同超晶格周期下 p-AlGaIn/GaN 超晶格的能带,对其中载流子屏蔽效应对极化场和垂直方向电导率的影响进行了分析。

第六章 利用倒装焊大功率 LED 对比研究了激光剥离前后大功率 LED 光电性能的变化;采用光辅助化学腐蚀方法实现了激光玻璃后的 N-面 GaN 表面的粗糙化,对比研究了不同腐蚀时间,不同溶液浓度及不同光照强度对腐蚀效果的影响。

第七章 全文总结

参考文献

- [1] S. J. Pearton, J. C. Zolper, R. J. Shul and F. Ren, J. Appl. Phys., 1999, 86, 1.
- [2] S. C. Jain, M. Willander, J. Narayan and R. Van Overstraeten, J. Appl. Phys., 2000, 87, 965.
- [3] I. D. Goepfert, E. F. Schubert, A. Osinsky, P. E. Norris, and N. N. Faleev, J. Appl. Phys., 2000, 88, 2030.
- [4] I. Vurgaftman and J. R. Meyer, J. Appl. Phys., 2003, 94, 3675.
- [5] I. Vurgaftman and J. R. Meyer and L. R. Ram-Mohan, J. Appl. Phys., 2001, 89, 5815.
- [6] A. G. Bhuiyan, A. Hashimoto and A. Yamamoto, J. Appl. Phys., 2003, 94, 2779.
- [7] Daniel A. Steigerwald, Jerome C. Bhat, Dave Collins, Robert M. Fletcher, Mari Ochiai Holcomb, Michael J. Ludowise, Paul S. Martin and Serge L. Rudaz, IEEE J. Select. Topics Quantum Electron., 2002, 8, 310.
- [8] A. Munoz, K. Kunc, Phys. Rev. B, 1991, 44, 10372.
- [9] C. Y. Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen, and A. Zunger, Phys. Rev. B, 1992, 46, 10086.
- [10] P. Perlin, C. Jauberthie-Carillon, J. P. Ithie, A. S. Miguel, I. Grzegory, A. Polian, Phys. Rev. B 45, 12925(1992)
- [11] H. Xia, Q. Xia, A. L. Ruoff, Phys. Rev. B, 1993, 47, 12925.
- [12] I. Gorczyca, N. E. Christensen, Physica B 185, 410.
- [13] M. Ueno, Jpn. J. Appl. Phys., 1993, 32, 42.
- [14] P. Perlin, I. Gorczyca, S. Porowski, T. Suski, N. E. Christensen, A. Polian, Jpn. J. Appl. Phys., 1993, 32, 334.
- [15] M. Ueno, A. Onodera, O. Shimomura, K. Takemura, Phys. Rev. B, 1992, 45, 10123.
- [16] I. Gorczyca, N. E. Christensen, P. Perlin, I. Grzegory, J. Jun, M. Bockowski, Solid State Commun. 1991, 79, 1033.
- [17] A. Munoz, K. Kunc, Physica B, 1993, 185, 422.
- [18] I. Gorczyca, N. E. Christensen, Solid State Commun., 1991, 80, 335.
- [19] G. Long and L. M. Foster, J. Am. Ceram. Soc., 1959, 42, 53.
- [20] C. R. Aita and C. J. Gawlak, J. Vac. Sci. Tech. A, 1983, 1, 403.
- [21] M. E. Lin, Z. F. Fan, L. H. Allen and H. Morkoc, Appl. Phys. Lett., 1994, 64, 887.

- [22] S.J.Pearson, C.R.Abernathy, F.Ren, R.J.Shul, S.P.Kilcoyne, M.Hagerott-Crawford, J.C.Zolper, R.G.Wilson, R.G.Schwartz and J.M.Zavada, *Materials Science and Engineering B*, 1996, 138.
- [23] A.Wakahara, T.Tsuchiya and A.Yoshida, *J. Cryst. Growth*, 1990, 385.
- [24] Q.X.Guo, O.Kato and A.Yoshida, *J. Electrochem. Soc.*, 1992, 139, 2008.
- [25] K.Matsushita, Y.Matsuno, T.Hariu and Y.Shibata, *Thin Solid Films*, 1981, 80, 243; M.J.Paisley, Z.Sitar, J.B.Hosthill and R.F.Davis, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1989, 7, 701; Z.Sitar, M.J.Paisley, B.Yan, J.Ruan, W.J.Choyke and R.F.Davis, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 1990, 8, 316; A.Berger, D.Troost and W.Monch, *Vacuum*, 1990, 41, 669.
- [26] J.E.Andrews and M.A.Littlejohn, *J. Electrochem. Soc.*, 1975, 122, 1273.
- [27] A.Berger, D.Troost and W.Monch, *Vacuum*, 1990, 41, 669.
- [28] M.Furtado and G.Jacob, *J. Cryst. Growth*, 1983, 64, 257.
- [29] Y.Morimoto, *J. Electrochem. Soc.*, 1974, 121, 1383.
- [30] Z.Sitar, M.J.Paisley, B.Yan, J.Ruan, W.J.Choyke and R.F.Davis, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 1990, 8, 316; J.J.Hantzpergue, Y.Pauleau, J.C.Remy, D.Roptin and M.Callier, *Thin Solid Films*, 1981, 75, 167; H.H.Madden and D.W.Goodman, *Surf. Sci.*, 1985, 150, 39; N.Lieke and R.Hezle, *J. Appl. Phys.*, 1981, 52, 5806; Y.Kido, M.Kakeno, K.Yamada, T.Hioki, J.Kawamoto and M.Tada, *J. Phys. D*, 1982, 15, 2067; R.V.Kasowski and F.S.Ohuchi, *Phys. Rev. B* 35, 9311 (1987); M.Gautier, J.P.Duraud and C.Le Gressus, *J. Appl. Phys.*, 1987, 61, 574.
- [31] G.A.Slack and T.F.McNelly, *J. Cryst. Growth*, 1976, 34, 263.
- [32] A.Shintani and S.Minagawa, *J. Electrochem. Soc.*, 1976, 123, 1575.
- [33] K.Itoh, H.Amano, K.Hiramatsu and I.Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1991, 30, 1604.
- [34] E.Lakshmi, *Solid Film*, 1981, 383, L137.
- [35] W.C.Johnson, J.B.Parsons and M.C.Crew, *J. Phys. Chem.* 1932, 36, 2561.
- [36] H.P.Maruska and J.J.Tietjen, *Appl. Phys. Lett.*, 1969, 15, 327.
- [37] J.I.Pankove, *J. Electrochem. Soc.*, 1972, 119, 1110.
- [38] T.L.Chu, *J. Electrochem. Soc.*, 1971, 118, 1200.
- [39] A.Shintani and S.Minagawa, *J. Electrochem. Soc.*, 1976, 123, 706; K.Itoh, H.Amano, K.Hiramatsu and I.Akasaki, *J. Cryst. Growth*, 1990, 104, 533.

- [40] T.Y.Sheng, Z.Q.Yu and G.J.Collins, Appl. Phys. Lett., 1988, 52, 576; T.Pauleau, J. Electrochem. Soc., 1982, 129, 1045.
- [41] C.P.Foley and J.Lyngdal, J. Vac. Sci. Technol. A, 1987, 5, 1708.
- [42] E.K.Sichel and J.I.Pankove, J. Phys. Chem. Solid(UK), 1977, 38, 330.
- [43] G.A.Slack, J. Phys. Chem. Solid(UK), 1973, 34, 321.
- [44] G.A.Slack and T.F.McNelly, J. Cryst. Growth, 1977, 42, 560.
- [45] G.A.Slack, R.A.Tanzilli, R.O.Pohl, J.W.Vandersande, J. Phys. Chem. Solid, 1987, 48, 641.
- [46] S.Nakamura, T.Makui, M.Senoh, J. Appl. Phys., 1992, 71, 5543.
- [47] P.Boguslawski, E.L.Briggs and J.Bernholc, Phys. Rev. B, 1995, 51, 17255.
- [48] P.Perlin, Phys. Rev. Lett. 75,296(1995); T.L.Tansley and R.J.Egan, Phys. Rev. B, 1992, 45, 10942.
- [49] M.A.Littlejohn, J.R.Hauser, and T.H.Glisson, Appl. Phys. Lett., 1975, 26, 625.
- [50] B.Gelmont, K.Kim and M.Shur, J. Appl. Phys., 1993, 74, 1818; M.S.Shur, Proc. 5th Conf. SiC and Related Materials(Bristol and Philadelphi) Conf. Ser., 1994, 137, 155.
- [51] M.Ilegems and H.C.Montgomery, J.Phys. Chem. Solids, 1973, 34, 885.
- [52] A.Asif.Khan, Q.Chen, C.J.Sun, M.Shur, B.Gelmont, Appl. Phys. Lett., 1995, 67, 1429.
- [53] C.R.Abernathy, J.D.Mackenzie, S.R.Bharatan, K.S.Jones, S.J.Pearton, Appl. Phys. Lett., 1995, 66, 1632.
- [54] H.Teisseyre, P.Perlin, T.Suski, I.Grzegory, S.Porowski, J.Jun, A.Pietraszko, T.D.Moustakas, J. Appl. Phys., 1994, 76, 2429.
- [55] Deguchi, T.Azuhata, S.Chichibu, T.Sota, and S.Nakamura, 57th Autumn Meeting of The Japan Society of Applied Physics, Sept. , Fukuoka, Japan, 255(1996)
- [56] Monemar, Phys. Rev. B, 1974, 10, 676
- [57] J. I. Pankove, J. E. Berkeyheiser, H. P. Maruska, and J. Wittke, Solid State Commun. 8, 1051 (1970)
- [58] R. Dingle, and Iiegems, Solid State Commun., 1971, 9, 175; R. Dingle, D. D. Sell, S. E. Stokowski, P. J. Dean, and Iiegems, Phys. Rev. B, 1971, 3, 497.
- [59] R. Dingle, D. D. Sell, S. E. Stokowski, and Iiegems, Phys. Rev. B, 1971, 4, 1211
- [60] G. D. Chen, M. Smith, J. Y. Lin, H. X. Jiang, Su-Huai Wei, M. Asif. Khan, and C. J. Sun, Appl. Phys. Lett., 1996, 68, 2784.

- [61] W. Shan, T. J. Schmidt, X. H. Yang, S. J. Hwang, J. J. Song, and B. Goldenberg, *Appl. Phys. Lett.*, 1995, 66, 985.
- [62] W. Shan, T. J. Schmidt, R. J. Hauenstein, J. J. Song, and B. Goldenberg, *Appl. Phys. Lett.*, 1995, 66, 3492; Sangsig Kim, Irving P. Herman, J. A. Tuchman, K. Doverspike, L. B. Rowland, and D. K. Gaskill, *Appl. Phys. Lett.*, 1995, 67, 380.
- [63] O. Lagerstedt, and B. Monemar, *J. Appl. Phys.*, 1974, 45, 2266; T. Detchprohm, H. Amano, K. Hiramatsu, I. Akasaki, *J. Cryst. Growth.*, 1993, 128, 384.
- [64] T. Suski, *Semiconductor and semimetals*, 1998, 50, 294.
- [65] H. Hovel and J. J. Cuomo, *Appl. Phys. Lett.* 20, 71 (1972); D. D. Manchon, Jr., A. S. Varker, P. J. Dean and R. B. Zetterstrom, *Solid State Commun.* 8, 1227 (1970); Z. Lemos, C. A. Arguello and R. C. C. Lsite, *Solid State Commun.* 11, 1351 (1972)
- [66] E. Ejder, *Phys. Status Solidi A*, 1971, 6, 445.
- [67] H. Amano, N. Watatanabe, N. Koide, I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1993, 32, 1000.
- [68] B. B. Kosichi, R. J. Powell and J. C. Burgiel, *Phys. Rev. Lett.*, 1976, 24, 1421.
- [69] S. Bloom, G. Harbeke, E. Meier, I. B. Ortenburger, *Phys. Status Solidi B*, 1974, 66, 161.
- [70] W. R. L. Lambrecht, B. Segall, J. Rife, W. R. Hunter and D. K. Wickenden, *Phys. Rev. B*, 1995, 51, 13516.
- [71] W. R. L. Lambrecht, B. Segall In *Optical properties of III-V Nitrides*, ed. by J. I. Pankov, T. D. Moustakes (Academic, San Diego, CA 1997)
- [72] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, A. Freeman *Phys. Rev. B*, 1981, 24, 864.
- [73] H. I. Skriver, *The LMTO Method*, Spring Ser. Solid Sci., Vol. 41 (Springer Berlin, Heidelberg)
- [74] H. Morkoc, S. Strite, G. B. Gao, M. E. Lin, B. Sverdlov, M. Burns, *J. Appl. Phys. Rev.*, 1994, 76, 1363.
- [75] B. Monemar, O. Lagerstedt, and H. P. Gislason, *J. Appl. Phys.*, 1980, 51, 625.
- [76] L. A. Marasina, A. N. Pikhtin, I. G. Pichugin, and A. V. Solomonov, *Phys. Status Solidi A*, 1976, 38, 753.
- [77] J. I. Pankove, J. E. Berkeyheiser, *J. Appl. Phys.*, 1974, 45, 3892.
- [78] P. Bergman, G. Ying, V. Monemar, and P. O. Holtz, *J. Appl. Phys.*, 1987, 61, 4589.
- [79] M. Illegems and R. Dingle, *J. Appl. Phys.*, 1973, 44, 4234.
- [80] S. K. Liu, T. R. Cass, and D. A. Stevenson, *J. Electron. Mater.* 1977, 6, 237.

- [81]H.Amano, M.Kitoh, K.Hiramatsu, and I.Akasaki, J. Electrochem. Soc., 1990, 137, 1639.
- [82]M. S. Brandt and N. M. Johnson, Appl. Phys. Lett., 1994, 64, 2264.
- [83]M.Smith, G.D.Chen, J.Y.Lin, H.X.Jiang, M.A.sif Khan, C.J.Sun, Appl. Phys. Lett., 1995, 67, 3295.
- [84]M. Ilegems, R. Dingle, and R. A. Logan, J. Appl. Phys., 1972, 43, 3797.
- [85]J. I. Pankove, M. T. Duffy, E. A. Miller, and J. E. Berkeyheiser, J. Lumin., 1972, 8, 89.
- [86]J. I. Pankov, J. A. Hutchby, J.Appl. Phys., 1976, 47, 5387.
- [87]T. Ogino and M. Aoki, Jpn. J. Appl. Phys., 1980, 19, 2395.
- [88]C.R.Abernathy, J.D.MacKenzie, S.J.Pearson, W.S.Hobson, Appl. Phys. Lett., 1995, 66, 1969.
- [89]R.D.Metcalf, D.Wickenden, and W.C.Clark, J. Lumin., 1978, 16, 405.
- [90]T. Ogino and M. Aoki, Jpn. J. Appl. Phys., 1979, 18, 1049.
- [91]S. Nakamura, and G. Fasol, The Blue Laser Diode, (Springer-Verlag, Heidelberg, ed. 1, 1997, p.93-102.
- [92]W. Seifert, R. Franzheld, E. Butter, H. Sobotta, and V. Riede, Cryst. Res. & Technol., 1983, 18, 383.
- [93]R. Niebuhr, K. Bachem, K. Dombrowski, M. Maier, W. Pletschen, and U. Kaufmann, J. Electron, Mater., 1995, 24, 11.
- [94]J. C. Zolper and M. H. Crawford, J. Electronic Materials, 1996, 25, 839; S. N. Mohammad and H. Morkoc, 1996, Progress and Prospects of Group-III Nitride Semiconductor, p378.
- [95] L. A. Marasina, A. N. Pikhtin, I. G. Pichugin, and A. V. Solomonov, Phys. Status Solidi A, 1976, 38, 753; J. I. Pankove, J. I. Lumin., 1973, 7, 114;G. Jacob, M. Boulou and M. Furtado, J. Cryst. Growth., 1977, 42, 136.
- [96]B. Monemar, O. Lagerstedt and H. P. Gislason, J. Appl. Phys., 1980, 51, 625.
- [97]M. Boulou and M. Furtado, G. Jacob, and D. Bois, J. I. Lumin., 1979, 18/19, 767.
- [98]W. Gotz, N. M. Johnson, C. Chen, H. Liu, C. Kuo and W. Imler, Appl. Phys. Lett., 1996, 68, 3144.
- [99]M. Ilegems and H. C. Montgomery, J. Phys. Chem. Solids, 1973, 34, 885.
- [100] S. Nakamura, and G. Fasol, The Blue Laser Diode, (Springer-Verlag, Heidelberg, ed. 1, 1997), p.93-102.
- [101]W. Van der Stricht, I. Moerman, P. Demeester, L. Considine, E. J. Thrush, and J. A. Crawley,

- MRS Internet J. Nitride Semicond. Res., 1997, 2, 16; S. Nakamura, and G. Fasol, The Blue Laser Diode (Springer-Verlag, Heidelberg, ed. 1, 1997), p.135-141.
- [102]T. Tiede, M. Thimann, and K. Sensse, Chem. Berichte, 1933, 61, 1568.
- [103]R. Juza and H. Hahn, Zeitschr. Anorgan. Allgem. Chem., 1938, 239, 103.
- [104]H.Grimmeiss and H.Koelmans, Z.Naturf., 1960, 15A, 799.
- [105]M. Hashimoto, H. Amano, N. Sawaki and I. Akasaki, J. Cryst. Growth., 1984, 68,163.
- [106]T. Sasaki and T. Matsuoka, J. Appl. Phys., 1988, 64, 4531.
- [107]S. Nakamura, Y. Harada, and M..Seno, Appl. Phys. Lett., 1991, 58, 2021.
- [108]I.Akasaki, T.Kozowa, K.Hiramatsu, N.Sawak, K.Ikeda, and Y.Ishii, Lumin, 1988, 40-41,121.
- [109]H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, and I. Akasaki, Jpn. J. Appl. Phys., 1989, 28, L2112.
- [110]N. Yoshimoto, T. Matsuoka, T. Sasaki and A. Katsui, Appl. Phys. Lett., 1991, 59, 2251.
- [111]T.Matsuoka, N.Yoshimoto, T.Sasaki and A.Katsui, J. of Electron. Mat., 1992, 21, 157.
- [112]S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, and N. Iwasa, Jpn. J. Appl. Phys., 1992, 31, L139.
- [113]J.J.Pankove, , E.A.Miller, and J.E.Berkeyhwyser, RCA Rev., 1971, 32, 383.
- [114]R. Dingle, K. L. Shakee, T. F. Leheny, and R. B. Zetterstrom, Appl. Phys. Lett., 1971, 19, 5.
- [115]J. I. Pankov ‘ Compact Blue Green Lasers 1992 technical Digest ’ Vol.6,P84 opt.Soc.Am.Sante Fe, New Mexico, (1992)
- [116]S. Nakamura, M. Senoh, S. Naghama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku and Y. Sugimoto, Jpn.J.Appl.Phys, 1996, 35, 174.
- [117]S.Nakamura, M.Senoh, S.Naghama, N.Iwasa, T.Yamada et al. Appl Phys.Lett, 1997, 70, 1417.
- [118] S.Nakamura, M.Senoh, S.Naghama, N.Iwasa, T.Yamada et. al. Proc.2th International Conference on nitride Semiconductor
- [119] M.A.Khan, J.N.Kuznia, A.R.Bhattarai, D.T.Olson, Appl. Phys, Lett., 1993, 62, 1786.
- [120]J.Burn, K.Chu, W.J.Schaff, L.F.Eastman, M.A.Khan, Q.Chen, J.W.yang and M.S.Shur IEEE Electron Device Lett, 1997, 18,141.
- [121]M.A.Khan, M.S.Shur, J.N.Kuznia, Q.Chen, J,Burn and W.Schaff Appl.Phys.Lett, 1992, 68, 2917.
- [122]Y.F. Wu, B.P.Keller, S.Keller, D.Kapolnele, P.Kozadoy, S.P.Denbarrs and U.K.Mishra

- Appl.Phys.Lett, 1996, 69,1438.
- [123]J. S. Foresi and T. D. Moustakas, Appl. Phys. Lett., 1993, 62, 2859.
- [124]A. C. Schmitz, A. T. Ping, M. Asif Khan, Q. Chen, J. W. Yang and I Adesida, Semicond. Sci. Technol., 1996, 11, 1464.
- [125]Lei Wang and M. I. Nathan T-H. Lim M. A. Khan and Q. Chen, Appl. Phys. Lett., 1996, 68, 1267.
- [126]S. Noor Mohammad, J. Appl. Phys., 2005, 97, 063703.
- [127]L. L. Smith, R. F. Davis. M. J. Kim, R. W. Carpenter, Y. Huang, J. Mater. Res., 1996, 11, 2257.
- [128]A. T. Ping, M. A. Khan and I. Adesida, J. Electron. Mater., 1996, 25, 819.
- [129]B. P. Luther, S. E. Mohny, T. N. Jackson, M. A. Khan, Q. Chen and J. W. Yang, Appl. Phys. Lett., 1997, 70, 57.
- [130]Y.-F. Wu, W.-N. Jiang, B. P. Keller, S. Keller, D. Kapolnek, S. P. Denbaars, U. K. Mishra and B. Wilson, Solid-State Electron., 1997, 41, 165.
- [131]L. L. Smith, M. D. Bremser, E. P. Carlson, T. W. Jr. Weeks, Y. Huang, M. J. Kim, R. W. Carpenter and R. F. Davis, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 1996, 395, 861.
- [132]E. Kaminska, A. Piotrowska, M. Guziewicz, S. Kasjaniuk, A. Barcz, E. Dynowska, M. D. Bremser, O. H. Nam and R. F. Davis, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 1997, 449, 1055.
- [133]M. E. Lin, Z. Ma, F. Y. Huang, Z. F. Fan, L. H. Allen, and H. Morkoç, Appl. Phys. Lett., 1994, 64, 1003.
- [134]S. Ruvimov, Z. Liliental-Weber, J. Washburn, K. J. Duxstad, E. E. Haller, Z.-F. Fan, S. N. Mohammad, W. Kim, A. E. Botchkarev, and H. Morkoç, Appl. Phys. Lett., 1996, 69, 1556.
- [135]D. W. Jenkins and J. D. Dow, Phys. Rev. B., 1989, 39, 3317.
- [136]S. M. Gasser, E. Kolawa, and M.-A. Nicolet, J. Electron. Mater., 1999, 28, 949.
- [137]C. M. Pelto, Y. A. Chang, Y. Chen, R. S. Williams, Solid-State Electron., 2001, 45, 1597.
- [138]J. S. Kwak, S. E. Mohny, J. -Y. Lin, and R. S. Kern, Semicond. Sci. Technol., 2000, 15, 756.
- [139]Z.-F. Fan, S. N. Mohammad, W. Kim, Özgür Aktas, Andrei E. Botchkarev, and H. Morkoç, Appl. Phys. Lett. 68, 1772 (1996).
- [140]S. Ruvimov, Z. Liliental-Weber, J. Washburn, D. Qiao, S. S. Lau, and Paul K. Chu, Appl.

- Phys. Lett. 73, 2852 (1998).
- [141]C. -T. Lee, and H.-W. Kao, Appl. Phys. Lett. 76, 2364 (2000).
- [142]D.-F. Wang, S.-W. Feng, C. Lu, A. Motayed, M. Jah, S. N. Mohammad, Kenneth A. Jones, and L. Salamanca-Riba, J. Appl. Phys. 89, 6214 (2001).
- [143]H. Kawai, M. Mara, F. Nakamura, and S. Imanaga, Electron. Lett. 34, 592 (1998).
- [144]B. Boudart, S. Trassaert, X. Wallart, J. C. Pesant, O. Yaradou, D. Theron, Y. Crosnier, H. Lahreche, and F. Omnes, J. Electron. Mater. 29, 603 (2000).
- [145]S. J. Cai, R. Li, Y. L. Chen, L. Wong, W. G. Wu, S. G. Thomas, and K. L. Wang, Electron. Lett. 34, 2354 (1998).
- [146]A. N. Bright, P. J. Thomas, M. Weyland, D. M. Tricker, and C. J. Humphreys, and R. Davies, J. Appl. Phys. 89, 3143 (2001).
- [147]Z.-X. Qin, Z.-Z. Chen, Y.-Z. Tong, X.-M. Ding, X.-D. Hu, T.-J. Yu, and G. Y. Zhang, Appl. Phys. A, 78, 729(2004)
- [148]Z. M. Zhao, R. L. Jiang, P. Chen, D. J. Xi, H. Q. Yu, B. Shen, R. Zhang, Y. Shi, S. L. Gu, and Y. D. Zheng, Appl. Phys. Lett. 79, 218 (2001).
- [149]B. Shen, H.M. Zhou, J. Liu, Y.G. Zhou, R. Zhang, Y. Shi a, Y.D. Zheng, T. Someya, Y. Arakawa, Optical Mater. 23, 197(2003).
- [150]M. W. Fay, G. Moldovan, P. D. Brown, I. Harrison, J. C. Birbeck, B. T. Hughes, M. J. Uren, and T. Martin, J. Appl. Phys. 92, 94 (2002).
- [151]A. Motayed, R. Bathe, Mark C. Wood, Ousmane S. Diouf, R. D. Vispute, S. N. Mohammad, J. Appl. Phys. 93, 1087 (2003).
- [152]E. F. Chor, D. Zhang, H. Gong, G. L. Chen, and T. Y. F. Liew, J. Appl. Phys. 90, 1242 (2001)
- [153]V. Kumar, L. Zhou, D. Selvanathan, and I. Adesida, J. Appl. Phys. 92, 1712 (2002).
- [154]B. Luo, F. Ren, R. C. Fitch, J. K. Gillespie, T. Jenkins, J. Sewell, D. Via, A. Crespo, A. G. Baca, R. D. Briggs, D. Gotthold, R. Birkhahn, B. Peres and S. J. Pearton, Appl. Phys. Lett., 2003, 82, 3910.
- [155]T. Nakayama, H. Miyamoto, Y. Ando, Y. Okamoto, T. Inoue, K. Hataya, and M. Kuzuhara Appl. Phys. Lett. 85, 3775 (2004).
- [156]S. K. Noh and P. Bhattacharya, Appl. Phys. Lett. 78, 3642 (2001).

- [157] Q. Z. Liu and S. S. Lau, Solid-State Electronics, 1998, 42, 667.
- [158] Jörg Neugebauer and Chris G. Van de Walle, Appl. Phys. Lett., 1996, 68, 1829.
- [159] James A. Van Vechten, J. David Zook, Robert D. Horning and Barbara Goldenberg, Jpn. J. Appl. Phys., 1992, 31, 3662.
- [160] D. R. Lide(Editor-in-chief), Handbook of Chemistry and Physics(79th ed.), (CRC Press, New York, 1998-1999).
- [161] E.T. Yu and M.O. Manasreh, III-V nitride semiconductors : applications & devices, New York : Taylor & Francis, 2003. p2.
- [162] J.-K. Ho, C.-S. Jong, C. C. Chiu, et al. Appl. Phys. Lett., 1999, 76(9):1275-1277.
- [163] J.-K. Ho, C.-S. Jong, C. C. Chiu, et al. J. Appl. Phys, 1999, 86(8): 4491-4497.
- [164] J.K. Kim, J.-L. Lee, J.W. Lee, et al. J. Vac. Sci. Technol. B., 1999, 17(6):2675-2678.
- [165] D. Qiao, L.S. Yu, S.S. Lau, et al. J. Appl. Phys., 2000, 88(7):4196-4200.
- [166] J. Narayan, H. Wang, T.-H. Oh, et al. Appl. Phys. Lett., 2002, 81(21):3978-3980.
- [167] L.-C Chen, J.-K. Ho, F.-R. Chen, et al. phys. stat. sol. (a) , 1999, 176(1): 773-777.
- [168] L.-C. Chen, F.-R. Chen, J.-J. Kai, et al. J. Appl. Phys., 1999, 86(7):3826-3832.
- [169] P. Perlin, I. Gorczyca, T. Suski, P. Wisniewski, S. Lepkowski, N. E. Christensen, A. Svane, M. Hansen, S. P. DenBaars, B. Damilano, N. Grandjean and J. Massies, Phys. Rev. B, 64, 2001, 115319.
- [170] S. P. Lepkowski, H. Teisseyre, T. Suski, and P. Perlin, N. Grandjean and J. Massies, Appl. Phys. Lett., Vol., 2001, 79, 1483.
- [171] O. Ambacher, B. Foutz, J. Smart, J. R. Shealy, N. G. Weimann, K. Chu, M. Murphy, A. J. Sierakowski, W. J. Schaff, L. F. Eastman R. Dimitrov, A. Mitchell and M. Stutzmann, J. Appl. Phys., 2000, 87, 00334.
- [172] J. F. Nye, Physical Properties of Crystals (Oxford University Press, Oxford, 1985).
- [173] Jasprit Singh, Physics of Semiconductors and Their Heterostructures (McGraw-Hill press, Singapore, 1993).
- [174] O. Ambacher, a) J. Smart, J. R. Shealy, N. G. Weimann, K. Chu, M. Murphy, W. J. Schaff, L. F. Eastman R. Dimitrov, L. Wittmer, M. Stutzmann, W. Rieger and J. Hilsenbeck, J. Appl. Phys., 1999, 85, 3222.

- [175]O. Mayrock, H.-J. Wünsche, and F. Henneberger, *Phys. Rev. B*, 2000, 62, 16870.
- [176]O. Ambacher, R. Dimitrov, M. Stutzmann, B. E. Foutz, M. J. Murphy, J. A. Smart, J. R. Shealy, N. G. Weimann, K. Chu, M. Chumbes, B. Green, A. J. Sierakowski, W. J. Schaff, and L. F. Eastman, *phys. stat. sol. (b)*, 1999, 216, 381.
- [177]Y. Takagi, M. Ahart, T. Azuhato, T. Sota, K. Suzuki, and S. Nakamura, *Physica B*, 1996, 219&220, 547.
- [178]David J. Griffiths, *Introduction to Electrodynamics* (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1989).
- [179]A. D. Bykhovski, B. L. Gelmont and M. S. Shur, *J. Appl. Phys.*, 1997, 81, 6332.
- [180]E. F. Schubert, W. Grieshaber, and I. D. Goepfert, *Appl. Phys. Lett.*, 1996, 69, 3737.
- [181]Peter Kozodoy, Yulia P. Smorchkova, Monica Hansen, Huili Xing, Steven P. DenBaars, Umesh K. Mishra, A. W. Saxler, R. Perrin and W. C. Mitchel, *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 75, 2444.
- [182]Erik L. Waldron, John W. Graff, and E. Fred Schubert, *Appl. Phys. Lett.*, 2001, 79, 2737.
- [183]M. Z. Kauser, A. Osinsky, A. M. Dabiran, and P. P. Chow, *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 85, 5275.
- [184]L. Liu and J. H. Edgar, *Materials Science and Engineering R*, 2002, 37, 61.
- [185]J. J. Wierer, D. A. Steigerwald, M. R. Krames, J. J. O'Shea, M. J. Ludowise, G. Christenson, Y.-C. Shen, C. Lowery, P. S. Martin, S. Subramanya, W. Götz, N. F. Gardner, R. S. Kern and S. A. Stockman, *Appl. Phys. Lett.*, 2001, 78.
- [186]T. Lei, M. Fanciulli, R. J. Molner, T. D. Moustakas, R. J. Graham and J. Scanlon, *Appl. Phys. Lett.*, 1991, 58, 944.
- [187]K. S. Stevens, A. Ohtani, A. F. Schwartzmann, and R. Beresford, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 1994, 12, 1186.
- [188]H. M. Kim, J.E. Oh, T. W. Kang, *Materials Letters*, 2001, 47, 276.
- [189]Kensaku Motoki, Takuji Okahisa, Seiji Nakahata, Naoki Matsumoto, Hiroya Kimura, Hitoshi Kasai, Kikurou Takemoto, Koji Uematsu, Masaki Ueno, Yoshinao Kumagai, Akinori Koukitu, Hisashi Seki, *Materials Science and Engineering B*, 2002, 93, 123.
- [190]M. K. Kelly, O. Ambacher, B. Dahlheimer, G. Groos, R. Dimitrov, H. Angerer and M. Stutzmann, *Appl. Phys. Lett.*, 1996, 69, 1749.
- [191]W. S. Wong, T. Sands and N.W. Cheung, *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 72, 2.
- [192]A. R. Stonas, T. Margalith, S. P. DenBaars, L. A. Coldren and E. L. Hu, *Appl. Phys. Lett.*,

2001, 78, 26.

- [193]Olga Kryliouk, Mike Reed, Todd Dann, Tim Anderson and Bruce Chai, Materials Science and Engineering B, 1999, 66, 26.
- [194]T. Kawashima, H. Yoshikawa, S. Adachi, S. Fuke and K. Ohtsuka, J. Appl. Phys., 1997, 82, 3528.
- [195]W. S. Wong, T. Sands and N. W. Cheung, Appl. Phys. Lett., 1998, 72, 599.
- [196]W. S. Wong, Y. Cho, E. R. Weber, T. Sands, K. M. Yu, J. Krüger, A. B. Wengrow and N. W. Cheung, Appl. Phys. Lett., 1999, 75, 1887.
- [197]E. A. Stach, M. Kelsch, E. C. Nelson, W. S. Wong, T. Sands and N. W. Cheung, Appl. Phys. Lett., 2000, 77, 1819.
- [198]W. S. Wong, T. Sands, N. W. Cheung, M. Kneissl, D. P. Bour, P. Mei, L. T. Romano and N. M. Johnson, Appl. Phys. Lett., 2000, 77, 2822.
- [199]William S. Wong, Michael Kneissl, Ping Mei, David W. Treat, Mark Teepe and Noble M. Johnson, Appl. Phys. Lett., 2001, 78, 1198.
- [200]A. P. Zhang, J. W. Johnson, B. Luo, F. Ren, S. J. Pearton, S. S. Park, Y.J. Park and J.-I. Chyi, Appl. Phys. Lett., 2001, 79, 1555.
- [201]Daisuke Morita, Masahiko Sano, Masashi Yamamoto, Takashi Murayama, Shin-ichi Nagahama and Takashi Mukai, Jpn. J. Appl. Phys., 2002, 41, L1434.
- [202]Tetsuo Fujii, Aurelien David, Carole Schwach, Paul Morgan Pattison, Rajat Sharma, Kenji Fujito, Tal Margalith, Steven P. Denbaars, Claude Weisbuch and Shuji Nakamura, Jpn. J. Appl. Phys., Part 2, 2004, 43, L411.
- [203]B. S. Tan and S. Yuan, Appl. Phys. Lett., 2004, 84, 2757.
- [204]R. H. Horng, C. E. Lee, S. C. Hsu, S. H. Huang, C. C. Wu, C. Y. Kung and D. S. Wu, phys. stat. sol. (a), 2004, 201, 2786
- [205]W. Y. Lin, D. S. Wu, K. F. Pan, S. H. Huang, C. E. Lee, W. K. Wang, S. C. Hsu, Y. Y. Su, S. Y. Huang and R. H. Horng, IEEE Photon. Technol. Lett., 2004, 16, 1809
- [206]E. Fred Shubert, Light-emitting Diodes, Cambridge University Press, 2003
- [207]D. W. Kim, H. Y. Lee, M. C. Yoo and G. Y. Yeom, Appl. Phys. Lett., 2005, 86, 052108.
- [208]W. S. Wong, T. Sands, N. W. Cheung, M. Kneissl, D. P. Bour, P. Mei, L. T. Romano, and N. M. Johnson, Appl. Phys. Lett., 1999, 75, 1360.

- [209]Z. S. Luo, Y. Cho, V. Loryuenyong, T. Sands, N. W. Cheung and M. C. Yoo, IEEE Photon. Technol. Lett., 2002, 14, 1400.
- [210]Chen-Fu Chu, Fang-I Lai, Jung-Tang Chu, Chang-Chin Yu, Chia-Feng Lin, Hao-Chung Kuo, and S. C. Wang, J. Appl. Phys., 2004, 95, 3916.
- [211]Shui-Jinn Wang, Kai-Ming Uang, Shiue-Lung Chen, Yu-Cheng Yang, Shu-Cheng Chang, Tron-Min Chen and Chao-Hsuing Chen, Appl. Phys. Lett., 2005, 87, 11111.
- [212]X. A. Cao and S. D. Arthur, Appl. Phys. Lett., 2004, 85, 3971.
- [213]Y. Kawakami, Y. Narukawa, K. Omae, S. Fujita, and S. Nakamura, Phys. Status Solidi A , 2000, 178, 331.
- [214]A. A. Bergh, M. Hill, R. H. Saul, and S. Plains, U.S. Patent, 1973, No. 3,739,217
- [215]T. Fujii, Y. Gao, R. Sharma, E. L. Hu, S. P. DenBaars and S. Nakamura, Appl. Phys. Lett., 2004, 84, 855.
- [216]Yan Gao, Tetsuo Fujii, Rajat Sharma, Kenji Fujito, Steven P. Denbaars, Shuji Nakamura and Evelyn L. HU, Jpn. J. Appl. Phys., Part 2, 2004, 43, L637.
- [217]T. Palacios, F. Calle, M. Varela, C. Ballesteros, E. Monroy, F. B. Naranjo, M. A. Sanchez-Garacia, E. Calleja, and E. Munoz, Semicond. Sci. Technol., 2000, 15, 996

第二章 Au/Ni/p-GaN 欧姆接触 微结构演化的研究

在 III 族氮化物的发展过程中, p-GaN 的实现及 p 型欧姆接触的制备曾是制约其发展的主要因素之一。目前虽然这一问题已经一定程度上得到解决, 但是 p-GaN 欧姆接触的进一步改善, 仍是限制 III 族氮化物器件, 特别是大功率器件的性能进一步提高的主要原因之一[1]。自从 Ho et al. [2] 发现 p-GaN 的低电阻欧姆接触可通过在含氧气氛下于 500℃ 合金 Ni/Au 接触电极实现以来, 这种接触结构一直被广泛的采用。对其实现欧姆接触的机制的研究也越来越深入, 各种机制模型相继有文献报道, 例如 Au/NiO/p-GaN 接触结构[3]; 由于 Ga 空位的产生而导致 p-GaN 表面空穴浓度的增加[4]; Au 在由 Ni 氧化合金反应形成的 p-GaN 清洁表面上直接形成欧姆接触[5]; Au 和 NiO 在 p-GaN 上形成外延结构[6,7]等等。研究电极合金后的微结构是这些已有的研究工作中所普遍采用方法[3,7,8]。

但是, 大多数对这种合金电极的微结构的研究还存在一定的不足, 主要表现在以下两方面: 一方面是这些研究都是针对 500℃ 下合金样品的, 对于 Ni/Au 电极的微结构在氧化合金过程中随着合金温度的变化而演化的过程还缺少足够的认识, 从而局限了对这种欧姆接触形成机制的理解; 另一方面, 这些研究基本上都是以透射电镜 (TEM) 为主要的研究手段, 但是这种方法仅能研究电极中若干范围内的图像, 无法反映更大范围 (比如毫米范围) 内的微结构的变化, 对于形成可靠的结论有一定的局限。基于此, 我们利用同步辐射 X 射线衍射 (XRD) 和卢瑟福背散射 (RBS), 对 Ni/Au 电极微结构随着氧化合金温度的变化而演化过程进行了研究。同步辐射 XRD, 具有单色性好、灵敏度高的优点, 因而是一种研究薄膜材料微结构的非常有效的手段。而 RBS 能在不破坏样品的前提下得出表面下不同种类原子的深度分布, 是一种研究电极中金属扩散的有效实验手段。而且, 相对于 TEM, RBS 能探测更大范围 (毫米量级) 的样品, 能在较大尺度上反映电极合金后的实际情况。将 XRD 和 RBS 这两种方法结合, 我们可以得到电极材料中的扩散和微结构演化两方面的信息, 这些信息, 对于目前通过文献中 TEM 研究得到的结论, 将是非常有意义的补充。

2.1 实验过程

用金属氧化物气相沉积(MOCVD)方法制备掺 Mg 的 p-GaN 薄膜。p 型层厚度为 2.4 微米。为了激活 Mg 原子,将样品在氮气氛围下于 750 °C 退火 20 分钟。接着通过霍尔测量得到 p-GaN 的空穴浓度为 $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 。为了用线性传输线方法(TLM) [9] 测量比接触电阻,用反应离子刻蚀(BCl₃/Ar)将样品表面刻蚀出台阶。光刻后,在蒸镀电极金属前,将样品在 HCl:H₂O(1:1)的溶液中浸泡 1min 以除去 GaN 表面的氧化膜。然后用电子束蒸发设备依次在 p-GaN 样品上镀 Ni(20nm)/Au(20nm),镀电极时的背景真空度为 $4.3 \times 10^{-8} \text{mbar}$ 。电极的大小为 $200 \times 200 \mu\text{m}^2$,间距依次为 7, 12, 17, 22, 33, 和 $37 \mu\text{m}$ 。电极镀好后,接着在空气下进行了合金,合金温度从 350°C 到 700°C 变化,合金时间都为 10min。在 500°C,又准备了一组从 10s 到 10min 的不同合金时间的样品,其中,用于做电学特性测量的样品,是在同一样品上累积时间合金,每合金一次,测量一次。在间距为 $37 \mu\text{m}$ 的电极之间测量了不同温度合金样品的电流电压(I-V)曲线。比接触电阻(ρ_c)通过 TLM 测量方法得到。XRD 测量是在北京同步辐射装置漫反射站进行的。我们所采用的 X 射线的波长为 0.154nm。同时采用了以下三种模式对电极样品进行了扫描:

(1) 固定小角 ($\omega=4^\circ$) 入射, 2θ 扫描(以下都简称为 2θ 扫描模式)。在这种模式中, X 射线可以在金属薄膜中穿行较长的距离(如图 2-1 (a) 所示),从而提高了探测的灵敏度。接触电极中的多晶结构将在这种模式中被探测到。

(2) ω - 2θ 扫描。在这种模式中,入射 X 射线固定不动,样品和探测器同时转动,并保持探测器的转速是样品转速的两倍(如图 2-1 (b) 所示),以保证了入射 X 射线和探测器始终对称的位于样品表面的法线两侧,这样与 GaN 表面平行的晶面将被探测到。

(3) ω 扫描。在这种模式中,入射 X 射线和探测器的方向对称的位于样品表面的法线两侧,先以 ω - 2θ 扫描方式找到需要观察的衍射峰的位置。然后,固定入射 X 射线和探测器的方向,让样品绕着垂直于 X 射线入射平面的轴来回作小角度旋转(如图 2-1 (c) 所示)。这种模式经常被用来评价 GaN 的晶体质量,而在本实验中,则被用来评价 p-GaN 上的接触金属的外延质量。

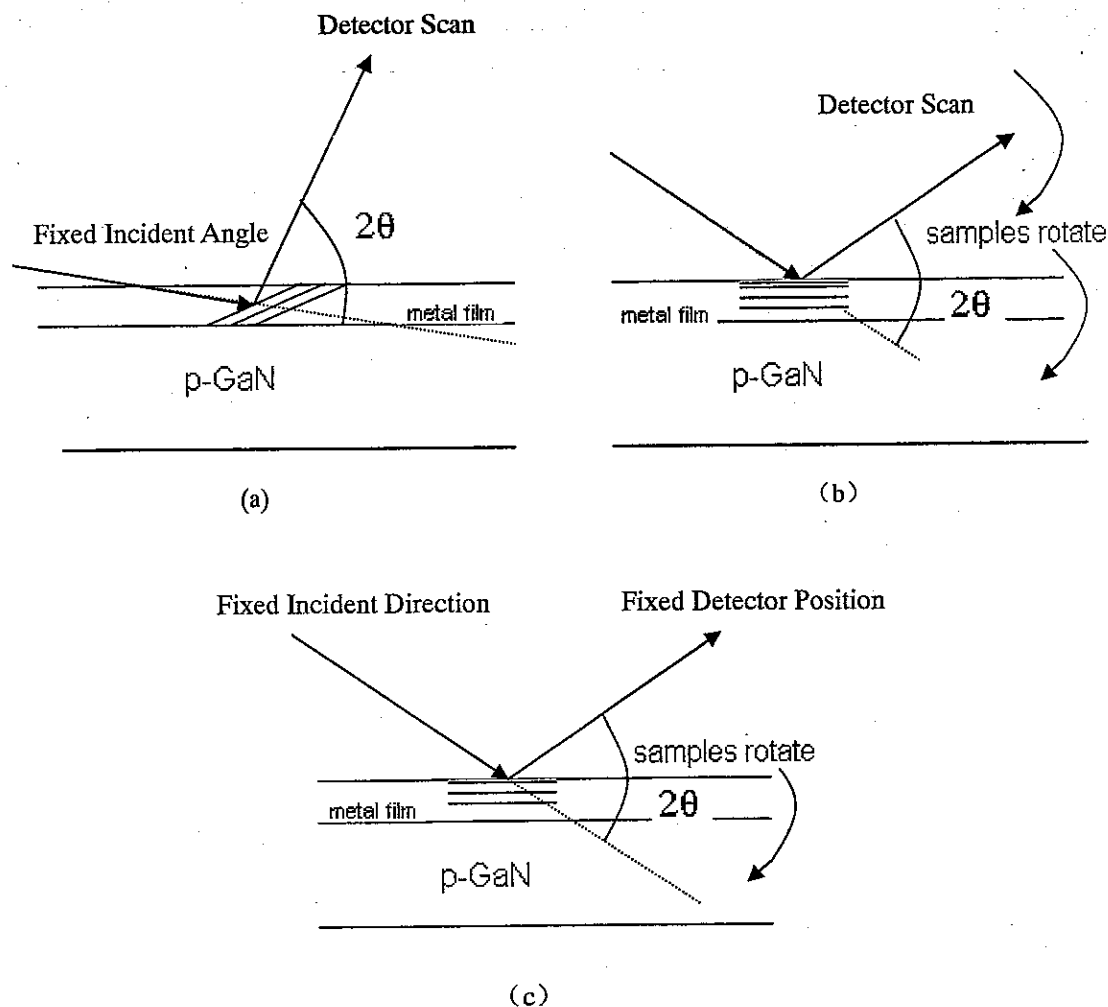


图 2-1 实验中用到的三种 XRD 扫描模式
(a) 2θ 扫描 (b) ω - 2θ 扫描 (c) ω 扫描

最后, RBS 的测量是在北京大学技术物理系的加速器上进行的。入射氦离子垂直样品表面入射, 能量为 2.07MeV, 散射角是 165° 。

2.2 Au/Ni/p-GaN 欧姆接触的电学特性

如图 2-2 所示, 未合金和 350°C 合金样品的 I-V 曲线都不是直线, 说明欧姆接触尚未形成。当合金温度升高到 450°C 时, I-V 曲线开始变直, 说明欧姆接触开始形成。在 500°C , I-V 曲线的斜率达到最大值, 在更高的合金温度, I-V 曲线的斜率开始降低。当合金温度升到 700°C 时, I-V 曲线再次表现出非线性, 说明欧姆接触已被破坏。所以, 图 2-2 说明氧化合金 Ni/Au 电极的接触特性受合金温

度变化的影响很大。

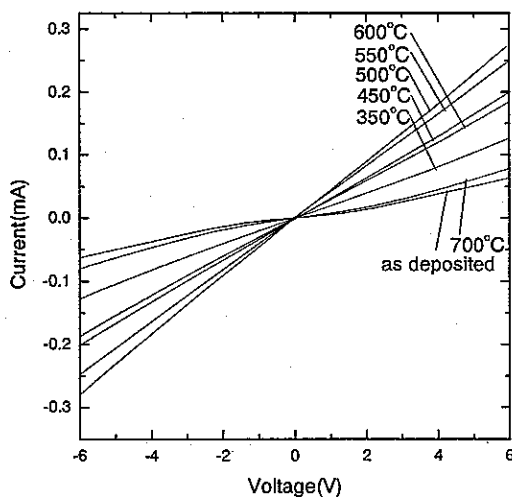


图 2-2 p-GaN 上 Ni(20nm)/Au(20nm) 电极在空气下合金后的 I-V 特性随合金温度的变化

图 2-3 给出了具有 TLM 方法图形结构的氧化合金 Ni/Au 电极在 p-GaN 上的电阻与电极间距之间的关系。可以看出 350°C 到 600°C 之间合金样品的数据的线性比较好，而未合金和 700°C 合金样品的数据的线性较差。这和图 1 中相应 I-V 曲线的线性度有关，I-V 曲线的线性越好，则欧姆接触的特性越好，与传输线模型符合得也越好。

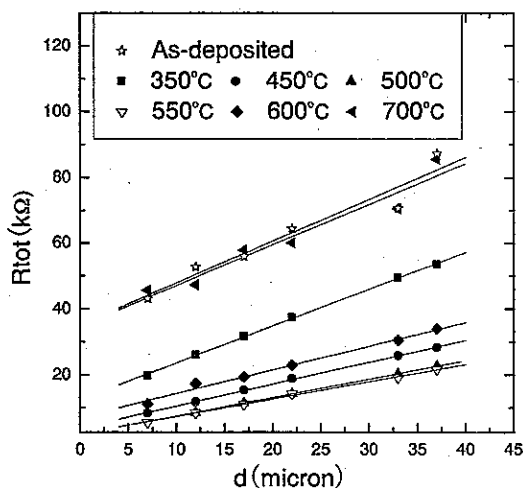


图 2-3 空气下不同温度合金后不同电极间距之间的电阻 R_{tot} 与电极间距 d 之间的关系

图 2-4 给出了氧化合金 Ni/Au 欧姆接触的 ρ_c 随合金温度的变化。在 350℃ 时 ρ_c 为 $6.87 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}^2$, 而 450℃ 时 ρ_c 迅速降低到 $1.08 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}^2$, 再到 500℃ 时, 合金温度仅升高 50℃ 就使 ρ_c 进一步降低到原来 (450℃) 的 1/4, 达到最低值 $2.73 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}^2$, 此后, 随着合金温度的升高, ρ_c 开始升高, 但在 550℃ 时仅少量升高, 为 $3.8 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}^2$, 到 600℃ 时, 同样是 50℃ 的合金温度的变化, ρ_c 却迅速升高了将近 10 倍, 达到 $2.85 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}^2$, 再到 700℃, ρ_c 升高的趋势开始减缓, 升高了 3 倍, 为 $8.89 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}^2$ 。所以, 可以看出氧化合金 Ni/Au 电极的比接触电阻在 450℃, 500℃ 和 600℃ 都有比较大的变化。由于欧姆接触的质量和接触电极的微结构有着直接的关系, 相应地, 在这些温度下合金的电极样品应当有不同的微结构。

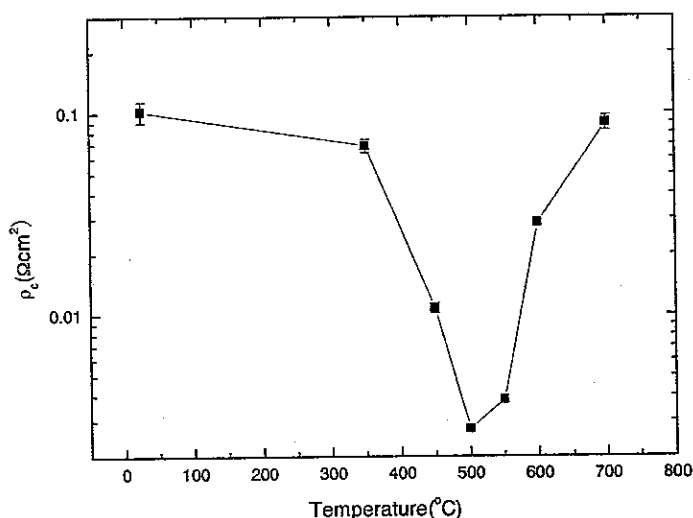


图 2-4 Au(20nm)/Ni(20nm)/p-GaN 在空气下不同温度合金后的接触电阻随合金温度的变化

合金时间也是影响比接触电阻大小的一个重要的参数。图 2-5 显示了空气下 500℃ 合金时, Au(20nm)/Ni(20nm)/p-GaN 欧姆接触的比接触电阻随合金时间的变化。可以看到, 在合金的开始阶段, 比接触电阻迅速降低, 合金 60s 后比接触电阻降低的速度减慢。所以 60s 前后比接触电阻降低的速率不同, 在这个合金时间下, Ni/Au 电极中很可能发生了一些关键的变化。

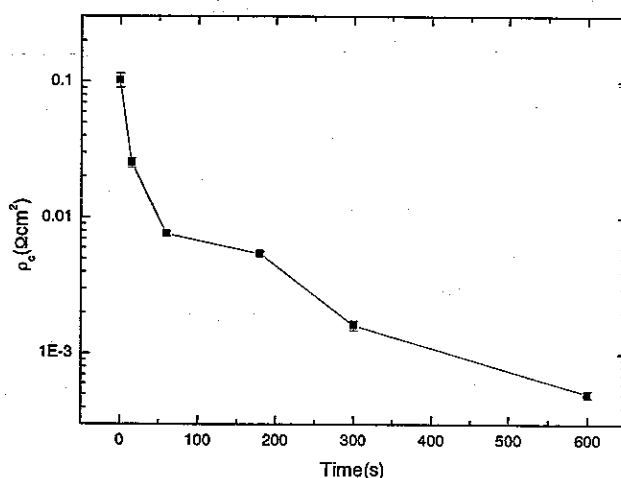


图 2-5 Au(20nm) / Ni(20nm)/p-GaN 在空气下 500°C 时不同时间合金后的接触电阻随合金温度的变化

2.3 电极金属的扩散

为了将 Ni/Au 电极随合金温度和合金时间的电学特性的变化与其微结构演化联系起来, 我们首先利用 RBS 研究了不同合金条件下, Ni/Au 电极中金属的扩散过程。

2.3.1 不同合金温度下电极金属的扩散

图 2-6 显示了实验中得到的 RBS 谱的典型曲线。图中用箭头指示了本实验中该种元素若位于样品表面时而散射出的氦离子应该具有的能量, 由于被探测元素实际上在样品内部, 所以实际信号位于更低能量位置处。右边的较高的信号是 Au 的信号, 左边的台阶是 Ga 信号的台阶, Ni 由于原子序数比 Ga 小, 散射出的氦离子的能量比 Ga 的小, 所以其信号就叠加在 Ga 信号的台阶上。N 由于原子序数更小, 散射出的氦离子的能量更低, 所以其信号叠加在 Ga 台阶的更低的能量位置上, 但由于其散射截面小, 所以产额也低, 因而 N 信号不是很明显。O 与 N 一样, 也只有微弱的信号。

为了观察电极金属间的扩散, 将各温度下合金后样品的 RBS 谱局部放大示于图 2-7 中。图 2-7 (a) 显示了 Ni 信号随合金温度的变化。图中箭头所指为 Ni

若在表面时散射出的氮离子的能量。通过图 2-7 (a) 的对比仍可以明显地看到 Ni 逐渐向外扩散的趋势 (Ni 信号逐渐向高能方向移动)。特别是在未合金

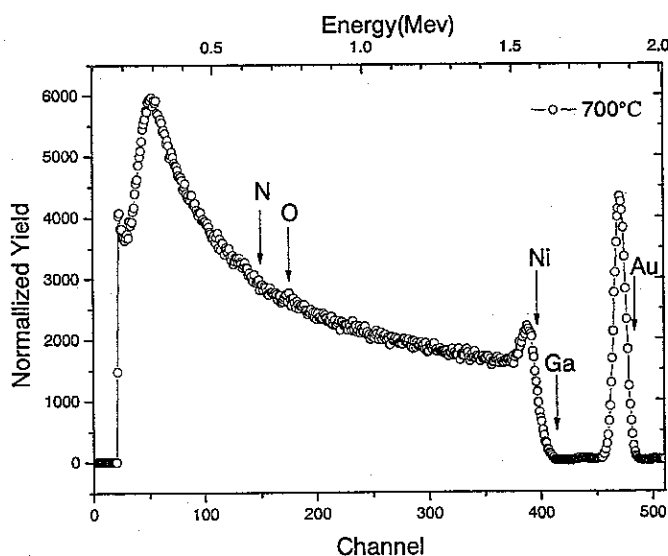


图 2-6 空气中 Au(20nm)/Ni(20nm)/p-GaN 在 700°C 合金 10 分钟后的 RBS 谱

样品的 RBS 谱中的 Ni 信号的高能边缘, 可以很明显的看到 Ga 信号的台阶形成的小肩, 但 350°C 合金后由于 Ni 信号向高能方向移动, 此小肩消失。可见, 在合金过程中 Ni 向外扩散是很容易发生的, 350°C 时就已有明显的扩散现象。这主要是因为 O 与 Ni 很容易形成稳定的 NiO, 于是在反应生成 NiO 的化学动力驱动下, Ni 向外扩散就更容易。但在显微镜下观察 350°C 合金后电极的颜色, 可以看到主要仍是 Au 的颜色, 说明此时 Ni 还没有扩散到表面, O 若要与 Ni 反映必须向电极内部扩散。

如前所述由于原子序数小, O 的背散射产额很低, 所以如图 2-6 所示, 在随机谱中小额的 O 信号叠加在高额的镓信号上就更加难以辨认。但是, 在 RBS 沟道谱中, 由于镓信号的产额较低, O 信号可以得到很好的辨认 (如图 2-8 所示)。所以, 在这里, 我们首次利用 RBS 沟道谱研究了电极金属中 O 的扩散现象, 为用 RBS 研究晶体材料的电极中的轻元素提供了新的思路。图 2-7 (b) 显示了沟道谱中 O 信号随合金温度的变化。沟道谱中由于 Ga 信号的产额明显降低, 所以可以看到较明显的 O 信号。如图所示, 从 350°C 到 500°C, O 信号逐渐向低能方向移动, 说明 O 元素在不断向样品内部扩散, 以与 Ni 反应。所以, 在 Ni 的扩

散中, 当合金温度小于 500℃ 时, 在金属半导体界面始终有未氧化的 Ni, 以使 O 不

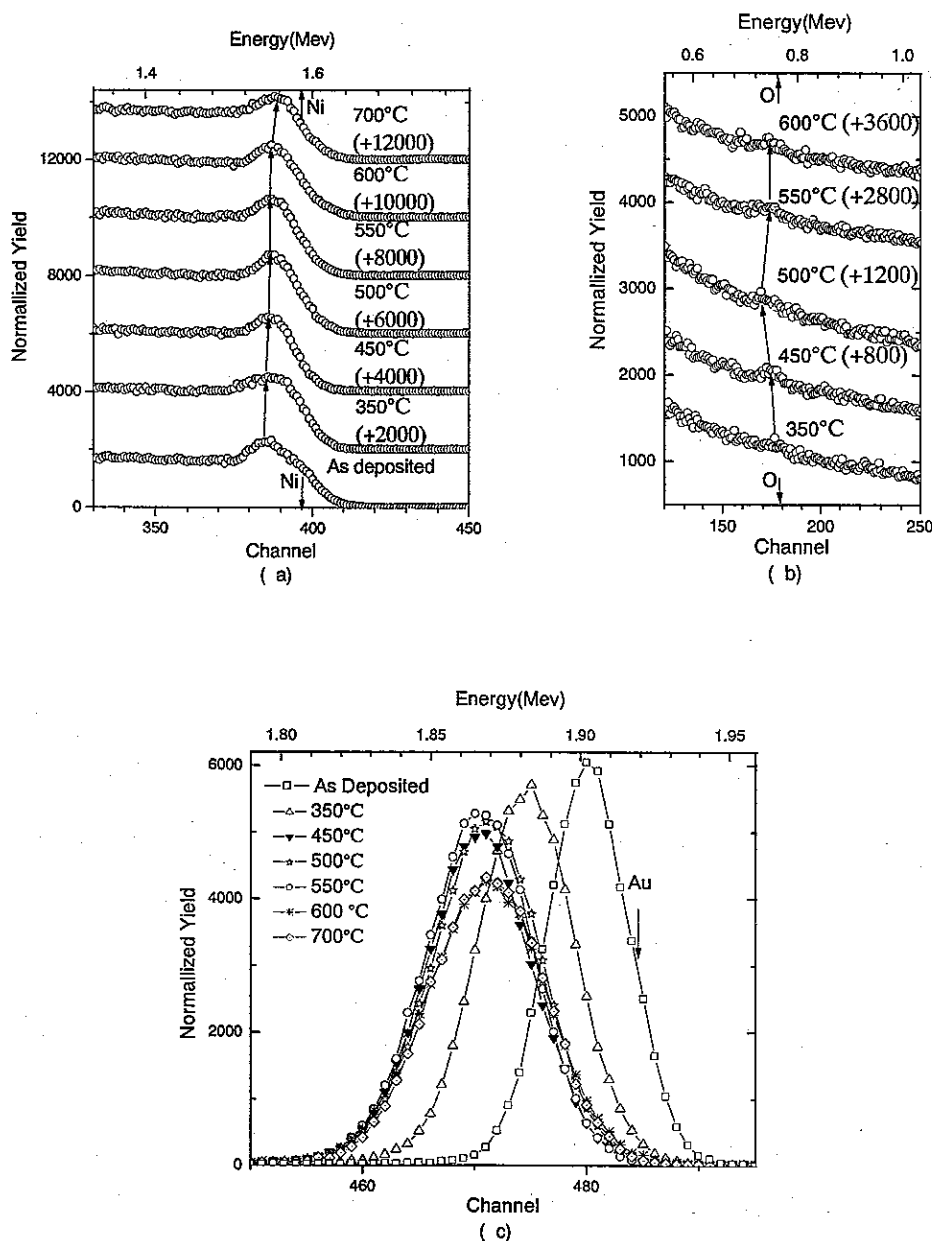


图 2-7 空气中不同温度下 10 分钟合金后的 Au(20nm)/Ni(20nm)/p-GaN 样品的 RBS 谱的局部放大曲线:

(a) Ni 的信号; (b) O 在沟道谱中的信号 (c) Au 的信号

断向里扩散。但当合金温度高于 500℃ 时, O 信号又开始向高能方向移动了。这可能是由于此时大部分 Ni 已经氧化, 所以 O 元素停止向电极内部扩散。图 2-9 显示了空气下 450℃ 和 700℃ 合金样品的 Ga 信号的台阶, 可以看到 700℃ 合金样品的 Ga 信号台阶不如 450℃ 合金样品的陡, 而且向高能方向稍

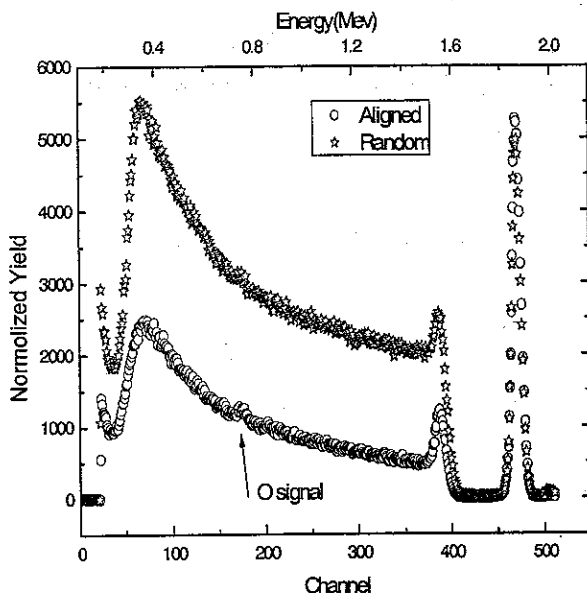


图 2-8 空气下 450℃合金 10 分钟后 Au(20nm)/Ni(20nm)/p-GaN 中的随机谱和沟道谱

有扩展, 这表明金属半导体界面有空洞产生, 使 Ga 的背散射信号在出射时收到了更小的阻碍。Chen 等人[7]通过 TEM 的观察已经发现 600℃合金的 Ni/Au 电极在金属半导体界面形成了大量的空洞。这些空洞可能是由于 N 在界面反映中被分解出来以 N₂ 的形式放出而产生的。这些空洞产生的同时也使金属半导体界面的 NiO 与 p-GaN 脱附, 所以这些脱附的 NiO 倾向于向电极表面扩散, 相应的 NiO 在 p-GaN 上的外延结构随着合金温度的升高也逐渐变差 (见后)。综上所述, 可以看出, 在合金温度高于 500℃时, O 信号向高能方向的移动是由于其随着界面的 NiO 一同向外扩散导致的。

图 2-7 (c) 显示了 Au 的信号随合金温度的变化。图中箭头所指为 Au 若在表面时将散射出的氦离子的能量。由于 RBS 谱中元素信号高能边缘的半高位置处所对应的能量, 表示了该种元素在实验中散射出的氦离子的能量[10], 所以未合金的样品的 RBS 谱正反映了 Au 位于样品的表面。当样品经过 350℃合金后, Au 的信号开始向低能端移动。450℃合金则使 Au 的信号移动到最低的能量位置, 更高温度合金后, Au 的信号都不再进一步移动了。这说明, 450℃合金后 Au 就已到达了 GaN 的表面, 所以更高温度合金下, Au 信号都不再向低能方向移动。在显微镜下观察 450℃合金后电极的颜色, 可以看到 Au 的颜色已不明显, 而主

要显现的是 NiO 的浅绿色, 这从另一方面映证了此时大部分的 Au 已扩散到了电极的内部。从未合金到 450℃ 合金, 除了 Au 信号的移动外, 还可以看到 Au 的信号产额随着合金温度的升高而逐渐降低, 这意味着 Au 的信号逐渐展宽, 同

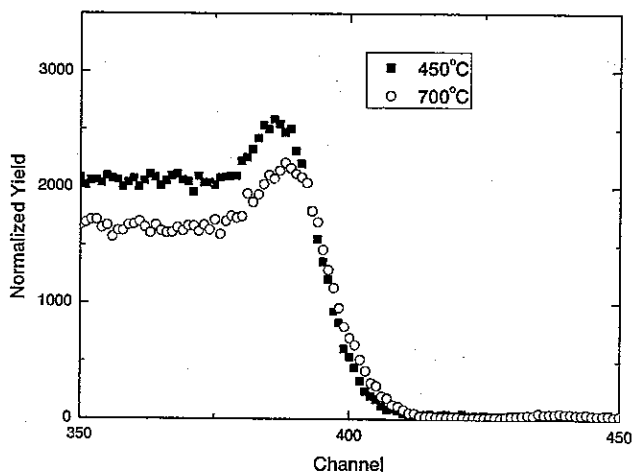


图 2-9 在空气下分别在 450℃ 和 700℃ 合金 10 分钟后的 Ni(20nm)/Au(20nm) 样品的 Ga 信号的台阶

样说明了 Au 的扩散[5]。但在 450℃, 500℃, 550℃ 合金下 Au 信号产额基本不变, 而 600℃, 700℃ 合金后 Au 信号的产额明显降低, 这说明 600℃ 合金后电极金属中的微结构发生了一些重要的变化。根据 RBS 的基本理论, G. Ottaviani 等

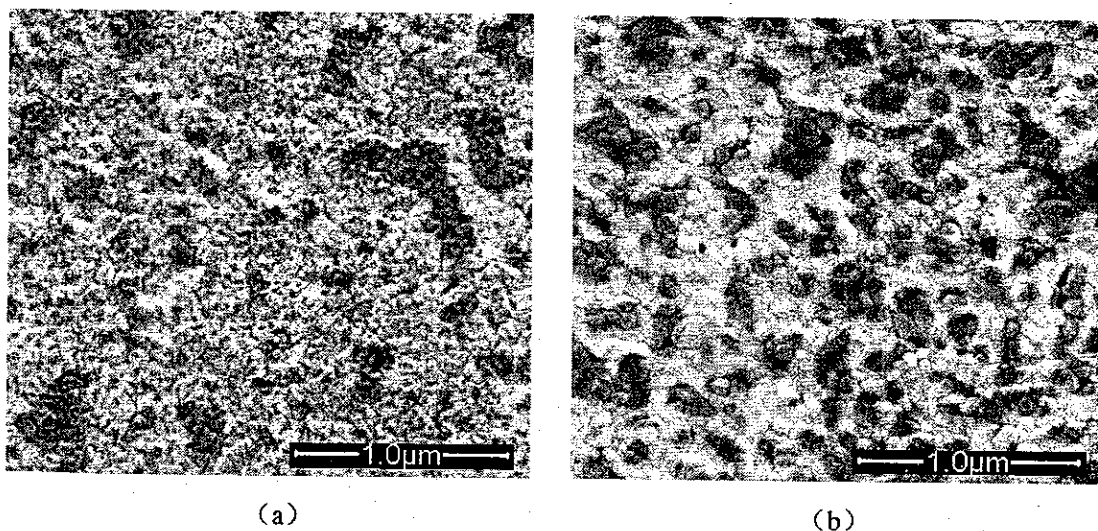


图 2-10 500℃ 合金 (a) 和 700℃ 合金 (b) 样品表面的 SEM 图像

人已证明岛状金属产生的背散射信号比具有相同原子数的层状金属要宽, 而且产额更低[11]。而在这里, 由于 NiO 向外扩散的翻转反应, Au 此时已明显不是

层状结构,变成分立的块状[8],由于一部分氢离子会打到块状的 Au 的间隙,相应就降低了 Au 信号的产额。随合金温度升高,Au 向块装结构的演化可以从 500℃ 和 700℃ 合金样品表面的扫描电子显微 (SEM) 图像的对比得到印证(分别如图 2-10 (a), (b) 所示)。对图 2-10 中较亮和较暗的区域用 EDX 谱观察,发现 500℃ 合金和 700℃ 合金样品的较亮的区域中 Au 的含量分别为 16.75 wt% 和 15.40 wt%,而较暗区域中 Au 的含量分别为 7.69 wt% 和 8.54 wt%。所以图 2-10 中较亮的区域对应于富 Au 的区域。根据 SEM 实验的原理,这一现象很易理解。因为 Au 的导电性比较好,所以富 Au 处在实验过程中不易产生电子的积累,因而会显得比较亮。可见,700℃ 合金后 Au 的块状分布很明显。产生这一转变的原因可能有两个,其一是氧化合金过程中,Au 和 Ni 的互扩散,刚镀好的 Au 层中的晶粒间界可能起到了作为 O 和 Ni 的扩散通道的作用,这样在 NiO 的形成过程中,层状的 Au 被分割成块状就很易理解了。其二是降低整个接触结构的表面能的需要[12]。

2.3.2 不同合金时间下电极金属的扩散

图 2-11 中显示了空气下 500℃ 不同时间合金后的 Ni/Au 样品的局部放大的 RBS 谱。图 2-7(a)显示了 Au 随着合金时间的增加逐渐向电极金属半导体界面移动。而且仅仅合金 60s 后,Au 向电极内部的扩散就已很明显。接着 300s 的合金时间,使大部分 Au 扩散到了金属半导体的界面,因为更长的合金时间并不能使 Au 的信号进一步向低能方向移动。为了验证这一结论,我用 RBS 数据的模拟软件 RUMP 模拟了不同时间合金样品的 RBS 谱线(如图 2-12 所示)。图 2-12 (a) 和图 2-12 (c) 分别显示了 10s 和 60s 合金样品的 RBS 谱的实验和模拟结果,可以看到模拟谱和实验谱符合的非常好。图 2-12 (b) 和图 2-12 (d) 则分别显示了模拟得到的 10s 和 60s 合金样品中随深度变化的各种元素的含量,根据这两附图可以看到,10s 合金后大部分的 Au 还停留在样品的表面层中,但 60s 合金后,Au 则已经到达了金属半导体的界面。

图 2-11 (b) 显示了随着合金时间的增加 Ni 逐渐向样品表面移动。而且仅仅 10s 合金后,Ni 向样品表面的扩散就已很明显,根据图 2-12 (b),甚至已有少量的 Ni 扩散到了电极的表面。接着,60s 合金则使 Ni 向外的扩散更加显著。

然后, 更长的合金时间 (300s) 则使 Ni 向外的进一步扩散且达到饱和, 因为进一步加长的合金时间 (600s) 给 Ni 信号带来的变化已很小。对比图 2-12 (d) 和图 2-12 (f) 可以看到电极中越接近电极表面, Ni 相对于 Au 的含量就越高。所以, 正如不同温度下合金的样品中观察到的现象一样, Au 向电极内部和 Ni 向电极表面的扩散表明了 500℃ 合金后 Ni/Au 双层电极中层反转反应的发生[5], 而本实验中则发现, 这一反应在 500℃ 下合金 300s 后就已经进行得比较充分了。

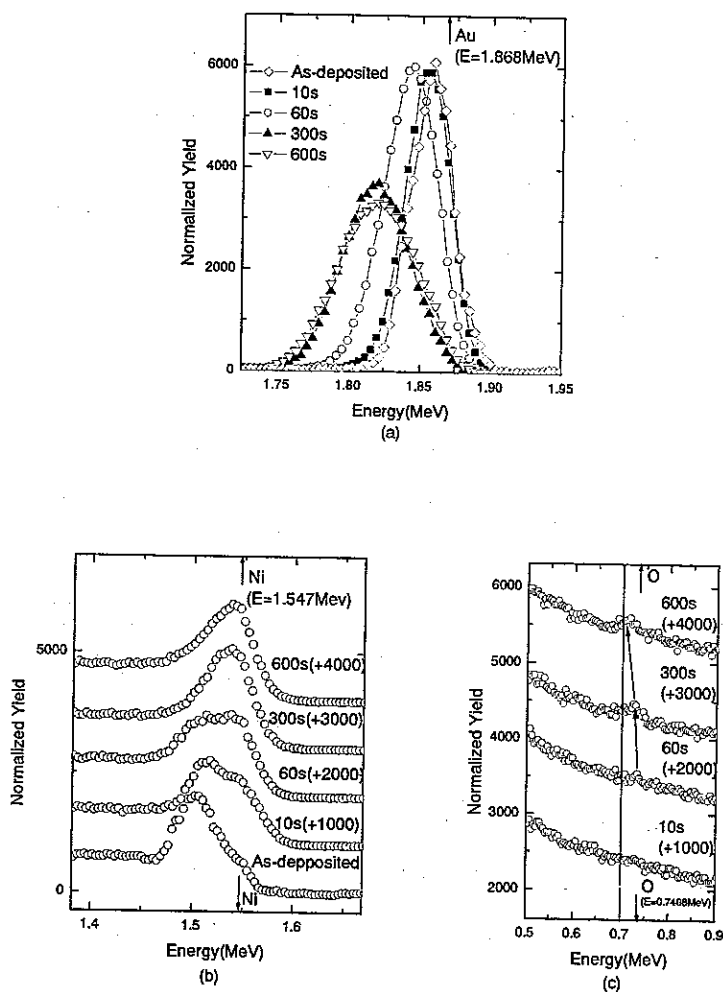


图 2-11 空气下 500℃ 不同时间合金的 Au(20nm)/Ni(20nm)/p-GaN 样品的局部放大的 RBS 沟道谱 (a) Au 信号 (b) Ni 信号 (c) O 信号

图 2-11 (c) 显示了随合金时间增加, 样品中 O 信号的移动。如前所述, 这里采用了沟道谱, 因而可以看到氧信号在样品内部的扩散。可以看到 10s 合金后, 在沟道谱中基本看不到 O 信号的存在, 说明这么短的合金时间不足以使电极产

生明显的氧化现象。这也可以从图 2-12 (b) 的模拟结果中看到。但是, 样品在经历了 60s 合金之后, 其沟道谱中的 O 信号开始出现, 相应的图 2-12 (d) 的模拟结果中已经可以看到 O 信号在电极内部的分布。随着合金时间的进一步加长 (300s, 600s), O 信号不断的向低能方向移动, 而且逐渐增强, 这说明电极内部有越来越多的 Ni 被氧化。由图 2-12(f) 确实可以看到 O 元素在电极各层中的含量确实有所增加。

2.3.3 电极金属的扩散对电学特性的影响

如上所述, 合金温度对 ρ_c 的影响比合金时间对 ρ_c 影响要大。因为 500℃ 下 10s 的合金就可以使 ρ_c 达到 450℃ 和 600℃ 下合金 10min 时的量级。所以, 这里首先从合金温度的影响开始讨论。如图 2-7 (c) 所示, 当合金温度增加到 450 度时, Au 扩散到了金属半导体的界面。而在这一合金温度, ρ_c 同时也有一个突然的降低, 这表明 Au 扩散到 p-GaN/金属界面有助于 ρ_c 的降低, 因为只有这样 Au 才有可能在 p-GaN 上形成有利于 ρ_c 降低的外延结构[5, 13, 14]。在 500℃ 和更高的合金温度, Au 的扩散已经不明显。但是, 在 500℃, O 进一步向电极内部扩散以与 Ni 反应。所以, 在 500℃ 时 ρ_c 的进一步降低可能是由于 p-GaN/金属界面的 Ni 的进一步氧化。当合金温度增加到 600℃ 时, ρ_c 突然增加。这一突变的产生有两个可能的原因。一个可能的原因是界面的 NiO 脱离 p-GaN 向电极表面扩散, 正如前述根据图 2-7 (b) 以及 Chen 等人的结果[7]所论述的一样。而根据 Ho 等人[3]的实验结论, NiO 在 p-GaN/金属界面的存在是有利于降低 ρ_c 的。而另一个可能的原因则是 p-GaN/金属的界面形成了大量的空洞 (根据对图 2-9 的分析及 Chen 等人的结果[7]), 从而减少了电极和 p-GaN 的接触面积, 导致了 ρ_c 的升高。在 700℃, 电极的扩散行为与 600℃ 类似, 所以 ρ_c 进一步升高。

为揭示 500℃ 下不同合金时间样品的电学特性与电极金属的扩散之间的联系, 需要参考图 2-12 的模拟结果。如图 2-12 (d) 所示, 60s 合金后, Au 已经扩散到了 p-GaN 表面, 而且也已有 NiO 在这一界面形成。如前面在分析合金温度的影响时所提到的, 这两种变化都是有利的降低 ρ_c 的, 所以, 在 60s 合金后 ρ_c 有一个突降。接着, 更长的合金时间导致 Au 和 Ni 分别进一步向电极内部和电极表面扩散, 说明了 Ni/Au 双层电极的层反转反应的发生。而同时 ρ_c 的进一

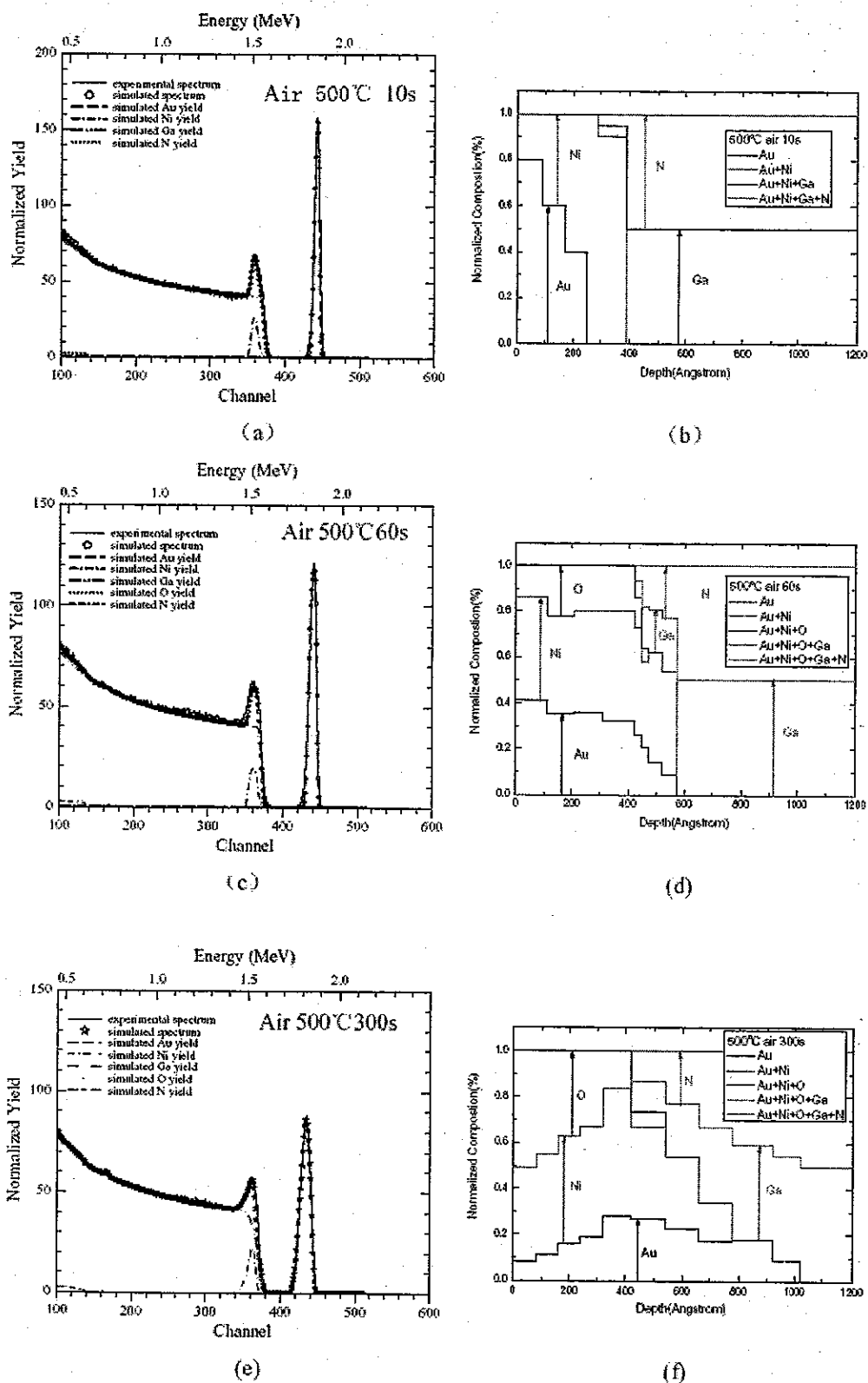


图 2-12 Au(20nm)/Ni(20nm)/p-GaN 在空气下合金(a)10s, (c)60s, (e)300s 后的 RBS 实验谱和模拟谱; (b), (d), (f) 分别显示了根据模拟得到的(b)10s, (d)60s, (f)300s 合金后电极样品各元素的深度分布

步降低说明这一层反转反应对于 Au/Ni/p-GaN 欧姆接触的改善是有益的, 这和 Qiao 等人[5]的结论一致。当合金时间达到 600s 时, Au 和 Ni 信号的移动变得不明显, 但 O 仍然继续向电极内部扩散 (如图 2-11 (c) 所示)。这表明合金 600s 时接触电阻的进一步降低, 与 p-GaN/金属界面的 Ni 的进一步氧化有关。

2.4 电极金属的外延结构的演化

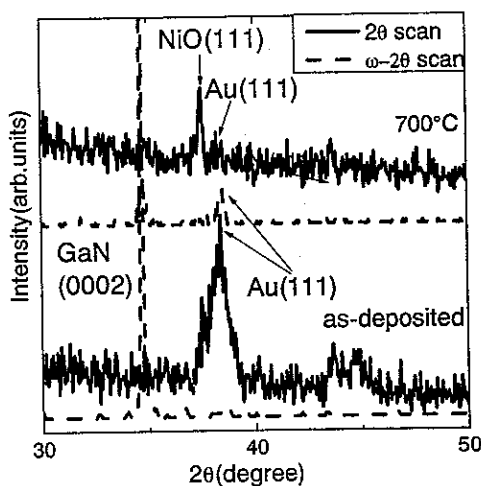


图 2-13 未合金样品和 700°C 下合金样品在 2θ 和 ω-2θ 两种扫描方式下得到的同步辐射 XRD 曲线

为了研究氧化合金 Ni/Au 电极的外延结构的演化, 我们用同步辐射 X 射线对刚镀好电极的样品和 700°C 下合金的样品以 2θ 和 ω-2θ 两种扫描方式进行了 XRD 实验。图 2-13 显示未合金样品的 Au(111) 峰在 2θ 扫描模式下出现, 而 ω-2θ 扫描模式下则看不到 Au(111) 峰。由于 2θ 扫描和 ω-2θ 扫描分别用于探测电极金属的多晶和外延结构 (如前所述), 所以可以判断未合金的电极金属中的 Au 主要是多晶结构。但是对于 700°C 合金样品, 实验结果则正好相反。Au(111) 峰在 2θ 扫描模式下几乎消失, 同时却出现在 ω-2θ 扫描方式下。由此可见, 合金过程使大部分 Au 由多晶结构转变为外延于 GaN 上的结构[6], 外延方向为 Au(111)//GaN (0002)。

图 2-14 用同步辐射 XRD 曲线显示了 Ni/Au 接触在不同的合金温度下的微结构的演化。其中图 2-14 (a) 是 2θ 扫描得到的, 显示了接触金属多晶结构的

演化, 而图 2-14 (b) 和 (c) 分别是对 GaN 外延方向上的 Au(111) 和 NiO (111) 进行 ω 扫描得到的, 显示了接触金属外延结构的演化。结合图 2-4, pc 在 450°C, 500°C 和 600°C 有较大的变化。那么在这些温度下微结构演化的信息势必对揭示欧姆接触的形成机制有着重要的意义。

2 θ 扫描 (图 2-14 (a)) 显示 Au(111) 峰在 450°C 稍增强, 这可能是由于 Au 的多晶的晶粒增大所致。而 ω 扫描 (图 2-14 (b)) 显示 Au(111) 峰在 450°C 开始出现, 而如前所述, 450°C 时 Au 已扩散到了 GaN 的表面, 为 Au 在 GaN 上形

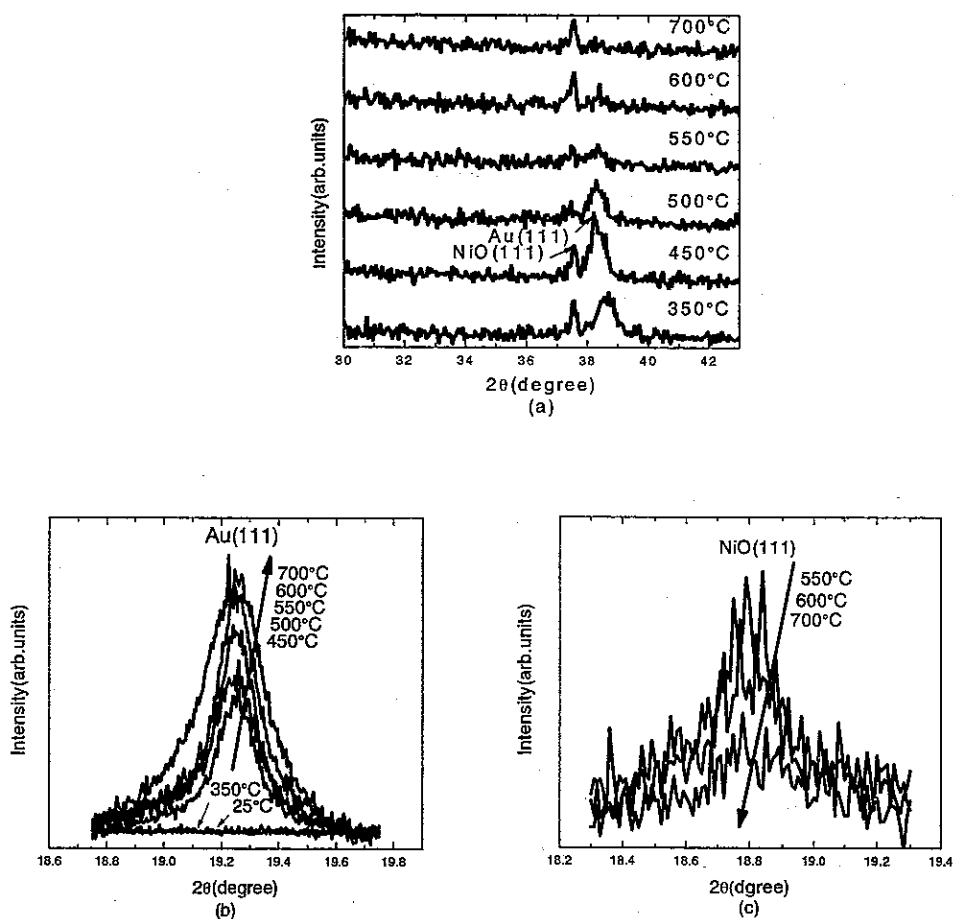


图 2-14 Au/Ni/p-GaN 接触的微结构在空气中不同合金温度下的演化: (a) 2 θ 扫描; (b) 对 GaN 外延方向上 Au(111) 的 ω 扫描; (c) 对 GaN 外延方向上 NiO(111) 的 ω 扫描

成外延结构提供了一个基本的条件。所以在 450°C 大量的 Au 开始在 p-GaN 上形成外延结构 (Au(111)//GaN(0002)), 这是一种有利于形成欧姆接触的结构[6,7]。另一方面, 图 2-15 显示了用粉末相 XRD 对不同温度下合金的样品进行 ω -2 θ 扫描得到的结果。可以看到在 450°C 时 NiO (111) 的峰明显增强, 如前所述 ω -2 θ

扫描探测的是与样品表面平行的晶面, 所以此时 NiO (111) 峰的出现说明 NiO 在 p-GaN 上形成了一定的外延结构。所以在 450°C 时比接触电阻的迅速降低主要是因为部分的 Au 和 NiO 在这个温度下开始外延于 GaN 上, 而 Au 的多晶晶粒的增大也有一定的作用, 因为不利于导电的晶粒间界减少了。在 500°C 时, 2 θ 扫描 (图 2-14(a)) 显示 Au (111) 峰开始降低, 而 NiO 的峰几乎消失。另一方面, ω 扫描 (图 2-14(b)) 和 ω -2 θ 扫描 (图 2-15) 分别显示 Au(111) 和 NiO (111) 的峰在这个温度下仍继续增强。所以 500°C 时比接触电阻的进一步降低是因为 NiO 和 Au 的外延结构的进一步增强, 同时他们的多晶结构开始明显受到抑制 (图 2-14(a) 所示)。在 600°C 时, 2 θ 扫描 (图 2-14(a)) 显示 Au(111) 峰进一步减弱, 而 NiO(111) 峰却开始有明显的增强; 相应地, ω 扫描显示 Au(111) 峰进一步增强 (图 2-14(b)), 而 NiO(111) 峰开始降低 (图 2-14(c))。所以 600°C 时比接触电阻的显著升高与 NiO 的外延结构又开始向多晶结构转变有关, 而 Au 在这个温度下的外延结构的进一步改善没有起到太大的作用。而 NiO 的外延结

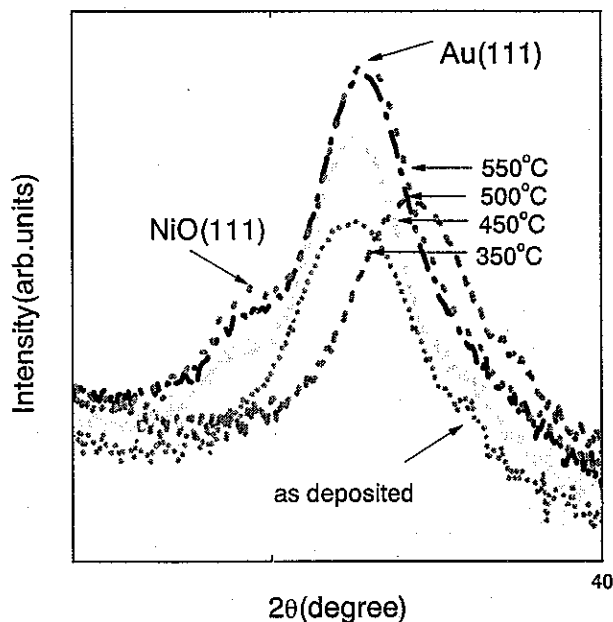


图 2-15 不同温度下合金样品用粉末相 XRD 进行 ω -2 θ 扫描而得到的曲线

构在较高的合金温度下不稳定, 是因为 NiO 与 Au 之间发生了层翻转反应[6,8],

部分 NiO 离开 GaN 表面而翻到了 Au 的上面,从而使其外延结构相应的遭到了破坏, RBS 谱中也可以相应的看到 Ni 和 O 向外扩散, Au 向内扩散的现象。此外, Chen et al.[7]用透射电子显微镜(TEM)观察了 600℃合金的 Ni/Au 电极,发现在金属和 GaN 之间出现了很多空洞,这些空洞减少了 NiO 和 Au 与 p-GaN 表面的接触,因而也是一种使比接触电阻升高的机制。700℃时微结构变化趋势与 600℃时相同,从而比接触电阻进一步升高。

2.5 小结

本章首次将 RBS 和 XRD 这两种实验手段结合起来,系统研究了 p-GaN 上的 Ni(20nm)/Au(20nm)电极在空气下不同温度不同时间下微结构的演化,对目前 p-GaN 上氧化 Ni/Au 欧姆接触机理的研究提供了有益的补充。另一方面,本章通过 RBS 沟道谱研究了半导体上合金电极中较轻的元素的扩散行为,拓展了 RBS 的应用。根据本章的实验可以判断 Au 和 NiO 在 p-GaN 上形成外延结构对欧姆接触的实现和改善起到重要作用。450℃比接触电阻的迅速降低就是由于这两种结构的形成。而 500℃下,只要 Au 一达到 p-GaN/金属界面(60s),比接触电阻就迅速降低。合金时间更长时,比接触电阻开始缓慢降低。进一步升高合金温度,由于 p-GaN/金属界面大量的空洞开始出现,减小了 NiO 和 Au 与 p-GaN 的接触面积从而导致比接触电阻的显著升高。

参考文献:

- [1] E.T. Yu and M.O. Manasreh, III-V nitride semiconductors : applications & devices. New York : Taylor & Francis, 2003. p2.
- [2] J.-K. Ho, C.-S. Jong, C. C. Chiu, et al. Low-resistance ohmic contacts to p-type GaN. Appl. Phys. Lett., 1999, 76(9):1275-1277.
- [3] J.-K. Ho, C.-S. Jong, C. C. Chiu, et al. Low-resistance ohmic contacts to p-type GaN achieved by the oxidation of Ni/Au films]. J. Appl. Phys, 1999, 86(8): 4491-4497.
- [4] J.K. Kim, J.-L. Lee, J.W. Lee, et al. Effect of Au overlayer on Ni contacts to p-GaN]. J. Vac. Sci. Technol. B., 1999, 17(6):2675-2678.
- [5] D. Qiao, L.S. Yu, S.S. Lau, et al. A study of the Au/Ni ohmic contact on p-GaN. J. Appl. Phys., 2000, 88(7):4196-4200.
- [6] J. Narayan, H. Wang, T.-H. Oh, et al. Formation of epitaxial Au/Ni/Au ohmic contacts to p-GaN. Appl. Phys. Lett., 2002, 81(21):3978-3980.
- [7] L.-C. Chen, J.-K. Ho, F.-R. Chen, et al. The Effect of Heat Treatment on Ni/Au Ohmic Contacts to p-Type GaN. phys. stat. sol. (a) , 1999, 176(1): 773-777.
- [8] L.-C. Chen, F.-R. Chen, J.-J. Kai, et al. Microstructural investigation of oxidized Ni/Au ohmic contact to p-type GaN. J. Appl. Phys., 1999, 86(7):3826-3832.
- [9] H. H. Berger, Models for contacts to planar devices. Solid-State Electronics, 1972, 15(2): 145-156.
- [10] 朱唯干. 背散射分析技术[M]. 北京: 原子能出版社, 1986. p136.
- [11] G. Ottaviani, D. Sigurd, V. Marrello, J.W. Mayer, and J.O. McCaldin, J. Appl. Phys. 45 (1974) 1730-1739.
- [12] B. Liu, E. Lambers, W. B. Alexander, and P. H. Holloway, J. Vac. Sci. Technol. B 20 (2002) 1394-1401.
- [13] Davydov A V, Bendersky L A and Boettinger W J 2004 Appl. Surf. Sci. 223 24-9
- [14] Narayan J, Wang H, Oh T-H, Choi H K and Fan J C C 2002 Appl. Phys. Lett. 81 3978-80
Status Solidi A , 2000, 178, 331.

第三章 n-GaN 欧姆接触热稳定性的研究

与 p-GaN 欧姆接触不同,降低比接触电阻率已经不是 n-GaN 欧姆接触研究中所关心的问题。由于大功率电子器件对于欧姆接触的表面形貌及热稳定性都有较高的要求,这些就成为了当今 n-GaN 欧姆接触研究中的热点问题。本章根据对传统的 Ti/Al 双层电极实现欧姆接触的机理进行调研的结果,直接采用 Ti-Al 合金在 n-GaN 上形成接触,改善了其欧姆接触的热稳定性和表面形貌。接着,我们对比研究了目前在 n-GaN 欧姆接触中广泛应用的 Ti/Al/Ni/Au 和 Ti/Al/Pt/Au 电极的热稳定性,对其热稳定性的差异进行了解释。

通常,为形成良好的欧姆接触,金属半导体界面的肖特基势垒高度要比较低,或者半导体必须是高掺杂的以利于电子隧穿界面势垒。早在 1993 年,波士顿大学的 Foresi 和 Moustakas 就研究了 Al 和 Au 在 n-GaN 上的欧姆接接触[1]。此后,大量有关 n-GaN 欧姆接触的研究被报道[2-13]。这些实验结果表明:

1. 由于 GaN 具有很强的离子性, GaN/金属界面的势垒高度和金属的功函数(ϕ_m)有直接的联系。所以,为了在 n-GaN 上实现欧姆接触,第一个原则就是选择功函数低的金属。Al ($\phi_m=4.28\text{eV}$) 和 Ti ($\phi_m=4.33\text{eV}$) 是被最多采用的金属,包括 Al 单层, Ti 单层, 以及基于 Ti/Al 双层的电极结构。
2. 在 Ti/Al 双层的电极结构中,对 n-GaN 欧姆接触的改善有利的因素有:
 - (1) TiN 的形成通过 N 空位使表面形成高掺杂的 n 型层,有利于通过隧穿实现欧姆接触;
 - (2) Al 在 n-GaN/金属界面与 Ti 反应生成 Al_3Ti 或其他 Al-Ti 合金,其较低的功函数有利于欧姆接触的形成,另一方面这些反应生成的 Al-Ti 合金覆盖在 Ti 层上防止了其进一步的氧化,对提高欧姆接触的热稳定性也有帮助;
 - (3) Ti 在合金反应中还有清洁 GaN 表面,除去 GaN 表面氧化层的作用。

可以看出 Ti 和 Al-Ti 合金是形成 n-GaN 欧姆接触的关键,基于此,本章的工作中直接采用 Ti/Ti-Al 双层的电极结构在 GaN 上形成欧姆接触。这样,在电极制备的过程中,简化了选择 Al/Ti 比例这一步,同时又可以保证表面形貌和热稳定性的改善。

此外，为防止 Ti 或 Al 在高合金温度下的氧化，进一步提高 Ti、Al 接触性能，还需要在 Ti 或 Al 上再加盖其他金属。在文献报道中，已经采用的电极结构包括 Ti/Al/Au[14]，Ti/Al/Ni/Au[15,16-19]，Ti/Al/Pt/Au[20,17,19,21-23]，Ti/Al/Ti/Au[24,25]，Ti/Al/Pd/Au[26]，Ti/Al/Mo/Au[27]，Ti/Al/Nb/Au[28]等。Au 由于其较高的功函数，在合金过程中若扩散到金属/半导体界面，将对 n-GaN 的欧姆接触产生不利的影响[29]。所以在所有这些电极结构中，通常在 Au 和 Al 之间有一层金属以阻挡 Au 向电极内部的扩散。其中，Ti/Al/Pt/Au 和 Ti/Al/Ni/Au 是最广泛被采用的电极结构。

既然 Pt 层在 Ti/Al/Pt/Au 电极结构中应该起到阻挡 Au 扩散的作用，Pt 本身的扩散行为应该是这种电极结构的应用中的一个很值得研究的问题。进一步考虑到 Pt 的功函数比 Au 高[30]，其若扩散到金属/n-GaN 界面，将会给比接触电阻率的降低带来非常不利的影响。但是，到目前为止，对 Pt 的扩散阻挡效果还只是停留在根据电学测量结果进行推测的基础上，尚无有针对性的研究。也没有关于 Ti/Al/Ni/Au 和 Ti/Al/Pt/Au 电极热稳定性的对比研究。

3.1 Ti-Al 合金电极对 n-GaN 欧姆接触的热稳定性的改善

3.1.1 样品的制备以及实验过程

表 1 n 型电极样品的电极结构

电极类型	电极厚度 nm
Ti/Al/Ni/Au	20/100/40/60
	40/20/40/60
Ti-Al/Ni/Au	60/40/60
Ti/Ti-Al/Ni/Au	5/60/40/60
	10/60/40/60
	20/60/40/60
Ti/TiAl/Au/Ni/Au	20/60/10/40/60

实验中用到的 n-GaN 的空穴浓度经范德堡法 Hall 测量得到为 $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 。有两组 n 型电极样品，一组是 Ti-Al/Ni/Au，Ti/Ti-Al/Ni/Au 和 Ti/Al/Ni/Au 这三种电极结构的对比，共有六块样品，其中 Ti/Al/Ni/Au 结构的电极有两块，Al/Ti 厚

度比分别为 5/1 和 1/2 (乘以系数 1.06 得到原子数比); Ti/Ti-Al/Ni/Au 结构的电极有三块, Ti 的厚度不同, 分别为 5nm, 10nm 和 20nm; Ti-Al/Ni/Au 结构的样品一块。另外一组只有一块样品, 结构为 Ti/Al/Au/Ni/Au, 用以观察无阻挡层 Ni 时欧姆接触的质量。两组样品的制备过程基本一致, 为了进行 TLM 测量先用 RIE 刻蚀出传输线台阶, 再将所需电极结构用磁控溅射方法镀在不同的样品上。具体的电极结构如上表所示。

由于两组样品所要求的实验条件一致, 因此两组样品的实验同步进行。实验中七块样品均在纯氮的保护气氛下退火。对每块样品进行累积温度合金[13], 合金温度从 200 度起, 直到 900 度, 在每一个温度, 合金时间均控制在 30s。每次合金后都对样品测量一次, 接着将样品依次用丙酮, 乙醇, 去离子水清洗, 再进行下一步合金。

测量过程中, 对于每个条件下的样品均测量其电流电压(I-V)曲线, 若线性好则记录每个传输线单元内 7 个不同电极间隔间的电压(由于接触电阻较小, 受电压测量精度的限制恒流源输出采用 100mA), 测量足够多的传输线单元, 然后根据 TLM 方法计算出接触电阻率。在计算的过程中, 对结果进行了筛选, 筛选条件为传输距离 $L_t \leq 40\mu\text{m}$ 和拟合度 ≥ 0.99 (有些条件下, 实验结果较差, 按上述的标准得不到平均电阻率, 因此放宽筛选条件为: $L_t \leq 80\mu\text{m}$); 若线性不好则记录 $25\mu\text{m}$ 间隔电压, 然后取平均得出该间隔两边的电极之间的电阻, 定性的反映接触电阻的变化。

3.1.2 Ti 层厚度的影响

图 3-1 显示了在多层电极结构中, 与 GaN 直接接触的 Ti 层厚度对比接触电阻率随合金温度的变化的影响, 其中若某合金温度下样品没有欧姆接触则没有相应的数据点。由图 3-1(a) 可以看到, 若 Ti/Al 厚度比为 2/1, 当合金温度到高于 350°C 后, 其欧姆接触基本就再也没有出现; 而若 Ti/Al 厚度比为 1/5 时, 几乎在所有合金温度下其都能保持欧姆接触的特性, 只是在 $200^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ 的合金温度之间, 其比接触电阻会突然升高。由图 3-1(b) 可以看到, 若电极结构中有 Ti 直接与 GaN 接触, 则其比接触电阻率在 $400^\circ\text{C} \sim 850^\circ\text{C}$ 之间都有一个明显的升高, 且 Ti 层越厚升高的越多, 当合金温度为 850°C 或更高时, 其比接触电阻又急剧

降低。所以，两组样品中有两个共同的规律，一个是，Ti 越厚，电极的比接触电

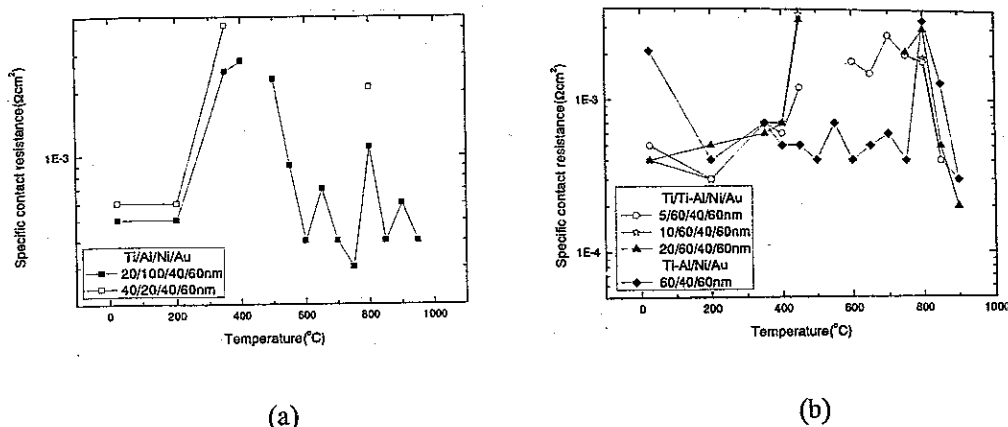


图 3-1 Ti 层厚度不同时 (a) Ti/Al/Ni/Au 电极和 (b) Ti/Ti-Al/Ni/Au 电极的比接触电阻随合金温度的变化，合金气氛是 N_2

阻率在合金温度升高的过程中的变化就越大，这可能是由于 Ti 很容易被氧化，厚度越大在合金过程中被氧化的风险也就越大；另一个是，对于有 Ti 层的电极，当合金温度达到 850 $^{\circ}\text{C}$ ，其比接触电阻都会骤降，这可能是由于高温合金下大量 TiN 的形成改善了欧姆接触。所以在利用 Ti 与 n-GaN 直接接触的电极结构中 Ti 层不宜太厚。

3.1.3 采用 Ti-Al 电极与采用 Ti/Al 电极的对比

3.1.3.1 电学特性的对比

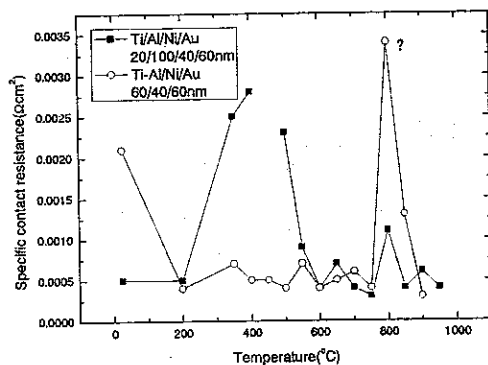


图 3-2 Ti-Al/Ni/Au 和 Ti/Al/Ni/Au 分别在 N_2 气氛下累积温度合金过程中比接触电阻随合金温度的变化，每个温度下合金时间 30s

图 3-2 显示了分别采用 Ti-Al 合金和 Ti/Al 双层电极与 n-GaN 形成欧姆接触时, 比接触电阻率随合金温度的变化。可以看到直接用 Ti-Al 合金电极与 n-GaN 形成欧姆接触有更好的稳定性, 在整个 $200^{\circ}\text{C} \sim 750^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内, 比接触电阻率基本不变化, 而 Ti/Al 双层电极与 n-GaN 形成欧姆接触时, 在 200°C 和 600°C 之间有一段比接触电阻率明显升高。

3.1.3.2 退火后合金成分的对比

为了研究两种电极结构不同电学特性的内在原因。我们 n-GaN 又分别准备了两组电极样品用于做 XRD 实验, 一组是镀 Ti/Al(20/60nm) 双层电极, 另一组是直接镀 Ti-Al(60nm) 合金电极, 为了便于分析合金成分, 这两组样品都没有再加 Ni/Au 层。接着每组样品分别在 N_2 气氛不同温度下合金 30s。图 3-3 显示了对相同的 Al(60nm)/Ti(20nm)/n-GaN 电极样品的粉末相和同步辐射 XRD ω - 2θ 扫描曲线, 可以看到两组数据非常接近, 证明了这些用 XRD 探测到的峰位确实是电极中的合金成分产生的。由图 3-3 可以看到当合金温度高于 500°C 时, 有一些新的合金峰开始出现, 峰位标于图中。根据 PDF 卡, 我们仔细标定了个峰位所对应的合金成分, 结果示于表 1 中。表 1 中第一列是衍射图中的峰位, 第二列是根据峰位值标定的可能的合金成分及相应的峰位值, 由上到下依次列出最有可能的成分, 第三列是 PDF 卡的编号, 第四列是该种成分所属的晶格。

对比图 3-3 和表 1 可以看到, 当合金温度高于 400°C 时, 38.86° 度出现小峰, 表明 Al_2Ti 开始出现, 但当合金温度达到 600°C 时, 此小峰消失, 而在更高角度 (39.4° 度) 开始出现衍射峰, 由于此峰位介于 Al_3Ti (39.257° 度), Ti_2N (39.281°) 和 Al_2O_3 (39.948°), Ti_2O (39.762°) 之间, 所以有可能 600°C 合金后这些成分都已在电极中形成。再看 600°C 合金样品的更高角度的衍射峰, 可以看到在 43.48° 度还有对应 Ti_2N 的衍射峰, 在 44.98° 度还有对应 Al_2Ti 的峰。所以可以判断 600°C 合金后 Ti/Al 双层的电极样品中已经开始出现 Ti_2N 。随着合金温度升高, XRD 衍射图出现两种变化趋势, 一个趋势是 43.48° 度处的衍射峰逐渐增强, 说明有更多的 Ti_2N 形成, 另一个趋势是 39.4° 度处的衍射峰逐渐向高角移动, 到 900°C 时, 此衍射峰已达到 39.85° 度, 对比表 1 可以看到, 其最有可能对应的成分就是 Al

或 Ti 的氧化物,这说明 Ti/Al 双层电极在 N₂ 气氛下合金仍会产生较严重的氧化。

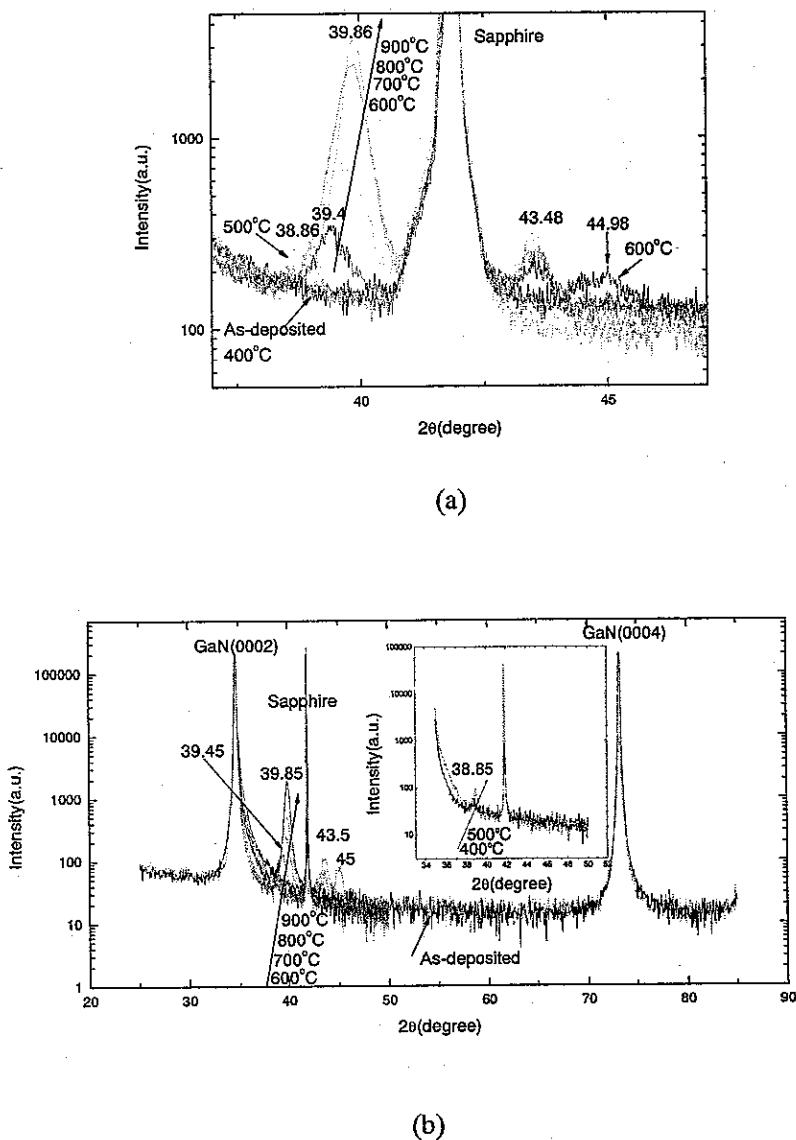


图 3-3 N₂ 气氛下不同温度合金 30s 后的 Al(60nm)/Ti(20nm)/n-GaN 样品的 (a) 粉末相和 (b) 同步辐射 XRD ω -2 θ 扫描曲线

图 3-4 显示了 Ti-Al/n-GaN 电极样品分别在 N₂ 气氛下不同温度合金 30s 后的粉末相 XRD ω -2 θ 扫描曲线。可以看到随着合金温度的升高在 39.85 度处没有衍射峰,说明可能没有出现 Ti 或 Al 被氧化的情况,这就说明 Ti-Al 合金电极热稳定性的改善,很可能是由于其在合金过程中不易被氧化。但是图 3-4 中同样没有看到对应 Ti-Al 合金的衍射峰,具体原因还有待进一步的研究。

表 2 图 3-3 中各 XRD 峰位的标定结果

2 θ	Composition	Pattern	Lattice
44.98	Al ₂ Ti(002)44.944	42-1136	Orthorhombic
	Al ₂ Ti(0012)44.647	47-1177	Body-centered tetragonal
	Al ₃ Ti(200)45.641	49-1446	Cubic
	Al(200)44.740	4787	Face-centered cubic
43.48	Ti ₂ N(200)43.591	77-1893	Body-centered tetragonal
	TiN(200)42.597	38-1420	Face-centered cubic
	Ti ₂ AlN(103)44.029	18-70	Hexagonal
39.86	Al ₂ O ₃ (004)39.948	26-0031	Hexagonal
	Ti ₃ O(-1-12)39.810	73-1583	Hexagonal
	Ti ₂ O(101)39.762	11-0218	Hexagonal
	Ti ₂ AlN(103)40.022	18-70	Hexagonal
39.4	Ti ₂ N(111)39.281	76-198	Tetragonal
	Al ₃ Ti(111)39.257	49-1446	Cubic
	Al ₃ Ti(103)39.117	37-1449	Body-centered tetragonal
38.86	Al ₂ Ti(311)38.904	42-1136	Orthorhombic
	Al ₂ Ti(116)38.982	47-1177	Body-centered tetragonal

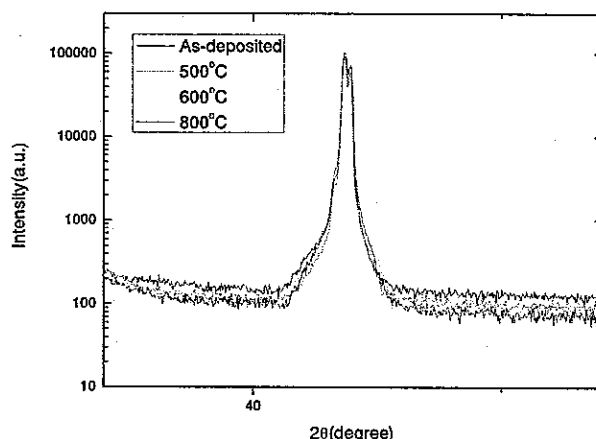


图 3-4 N₂ 气氛下不同温度合金 30s 后的 Ti-Al (60nm)/n-GaN 样品的粉末相 XRD ω -2 θ 扫描衍射图

3.1.3.3 电极热稳定性的对比

为了进一步验证 Ti-Al 合金电极的热稳定性, 我们又准备了两块样品分别镀有 Ti/Al/Ni/Au 和 Ti/Ti-Al/Ni/Au 电极, 电极厚度都为 20/60/40/60nm。两块样品分别在 850℃ N₂ 下合金 30s 后得到欧姆接触, 接着在 600℃ air 下对两块样品进行了老化实验, 分别在 10min, 40min 和 100min 老化后测量了两块样品的比接触电阻率的变化示于图 3-5 中。可以看到, 随着老化时间的增加 Ti/Ti-Al/Ni/Au 电极的比接触电阻基本不变, 而 Ti/Al/Ni/Au 电极的比接触电阻在老化后升高了一倍多。

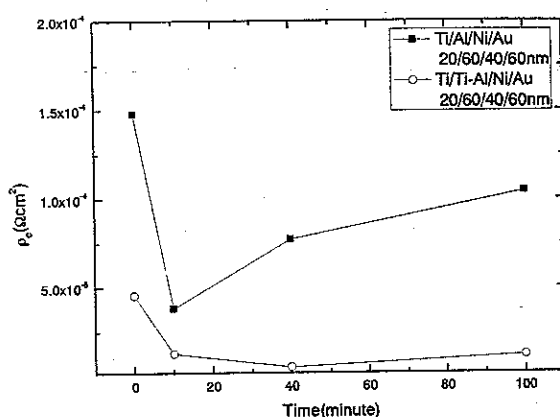


图 3-5 Ti/Al/Ni/Au 和 Ti/Ti-Al/Ni/Au 在空气下 600°C 老化过程中，比接触电阻随老化时间的变化

3.1.3.4 电极表面形貌的对比

电极表面形貌的保持也是电极热稳定性的一个方面，为此我们又用原子力显微镜 (AFM) 对比了 850°C 合金后的 Ti/Al/Ni/Au 和 Ti/Ti-Al/Ni/Au 的电极的表面形貌，如图 3-6 所示。可以看到，Ti/Ti-Al/Ni/Au 电极合金后的表面比 Ti/Al/Ni/Au 的平整，前者的 RMS 为 126nm，后者为 171nm。这可能是由于 Ti-Al

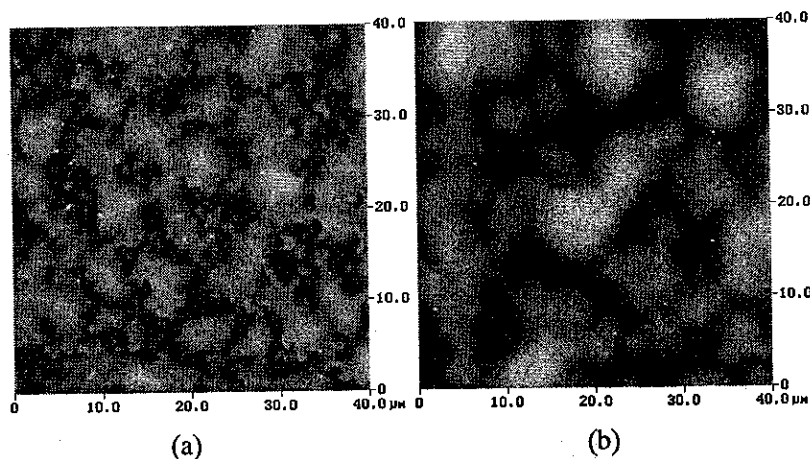


图 3-6 N2 下 850°C 合金 30s 后 (a) Ti(20nm)/Ti-Al(60nm)/Ni(40nm)/Au(60nm) 电极和 (b) Ti(20nm)/Al(60nm)/Ni(40nm)/Au(60nm) 电极表面形貌的原子力显微图像

合金电极中，由于 Ti 与 Al 之间已形成一定的合金，其在合金过程中的反应相对于 Ti/Al 双层电极就不剧烈，而后者的 Al 在反应中很容易发生缩球的现象，使表面形貌变差。

所以,综上所述,采用 Ti-Al 合金电极后,由于 Ti-Al 合金电极相对于 Ti/Al 双层电极有更好的抗氧化性,其热稳定性相对于后者也有较明显的改善。此外,若采用 Ti-Al 合金电极,则不用考虑 Ti/Al 双层电极中所需要考虑的 Ti/Al 的比例的问题,简化了工艺,对提高工艺的稳定性也有帮助。

3.2 不同 Au 扩散阻挡层对 n 型电极热稳定性的影响

3.2.1 样品的制备以及实验过程

实验中所用的 n-GaN 样品是用 MOCVD 生长方法得到的,其电子浓度和迁移率用范德堡霍尔测量方法测得分别为 $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 和 $310 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 。所有样品被分成两组,一组用于镀 Ti/Al/Pt/Au (20/60/60/125nm) 电极,其中有一块样品上的电极是 TLM 图形,用于测量不同合金温度及老化情况下的电学特性;另一组用于镀 Ti/Al/Ni/Au (20/60/60/125nm) 电极,同样有一块样品上的电极是 TLM 图形 [31]。镀膜方法是磁控溅射。两种电极结构中未镀 TLM 图形电极的样品,就用于 RBS 和同步辐射 XRD 实验。TLM 方法所要求的样品上的台阶结构采用基于 BCl_3/Ar 的反应离子刻蚀 (RIE) 方法得到。电极面积是 $200 \times 200 \mu\text{m}^2$, 间距分别是 7, 12, 17, 22, 33, and $37 \mu\text{m}$ 。在电学特性的测量中,为消除 n-GaN 样品本身的不均匀给实验结构带来的影响,每种电极结构的比接触电阻的测量在同一个样品上进行 [13], 在 N_2 下,从 350°C 到 900°C 累积温度合金,每个温度下合金 30s 后测量一次。两种电极结构的热稳定性的对比,在 N_2 下 600°C 累积时间合金实现。RBS 实验中所用的 He^+ 离子的能量为 1.57MeV 。背散射离子的接收角是实验室坐标下的 165° 。系统的能量分辨率是 12keV 。为研究合金后的界面反应,采用了北京同步辐射中心的高分辨 XRD。X 射线的波长是 $1.54\text{\AA}$ 。

3.2.2 分别采用 Ni 和 Pt 扩散阻挡层时的电学特性的对比

图3-7(a)显示了在 n-GaN 上的 Ti/Al/Pt/Au 电极的 I-V 曲线随合金温度的变化。可以看到,未合金样品的 I-V 曲线已经是直线,说明欧姆接触已经形成。但是,在 350°C 合金后, I-V 曲线开始偏离线性。更高的合金温度 (450°C) 使 I-V 曲线明显变为非线性的, 600°C 合金使电极的电学特性进一步退化。但是,当合金温度升

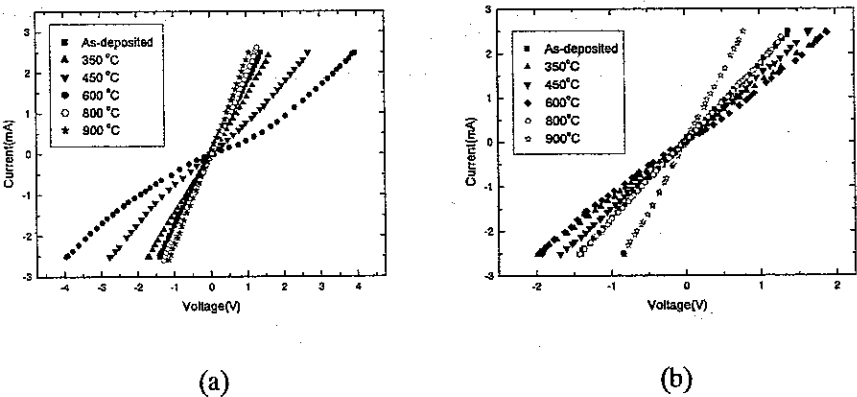


图3-7 (a)Ti/Al/Pt/Au(20/60/60/125nm)电极和(b)Ti/Al/Ni/Au(20/60/60/125nm)电极的I-V曲线受N₂下不同温度合金的影响，每个温度下合金30s

高到800℃时，I-V曲线又变成直线，接着，900℃合金使I-V曲线的斜率更陡，表明电极的电学特性进一步改善。但是，与Ti/Al/Pt/Au电极不同，Ti/Al/Ni/Au电极在不同合金温度下的I-V曲线始终保持线性（如图3-7(b)所示）。

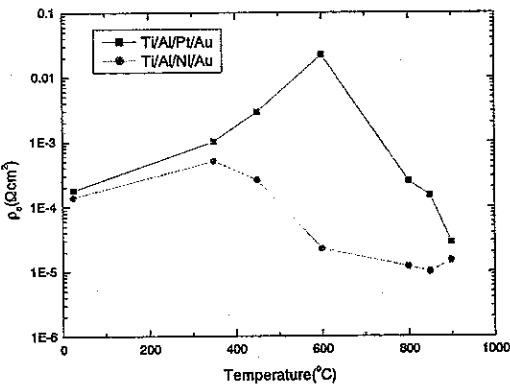


图3-8 Ti/Al/Pt/Au(20/60/60/125nm)和Ti/Al/Ni/Au(20/60/60/125nm)的比接触电阻率随合金温度的变化，气氛是N₂，每个温度下合金30s

由于未合金的 Ti/Al/Pt/Au 和 Ti/Al/Ni/Au 电极都已经是欧姆接触，所以可以准确测量他们的比接触电阻率。如图 3-8 所示，两种电极结构的比接触电阻非常接近，这说明 n-GaN 样品本身的不均于性在这两种电极结构的对比中没有影响。在 350℃合金后，两种电极结构的比接触电阻率仍然很接近。但是，当合金温度升高到 450℃时，两种电极结构的比接触电阻率开始出现明显的不同，Ti/Al/Pt/Au 电极的比接触电阻率 ($2.92 \times 10^{-3} \text{ } \Omega\text{cm}^2$) 是 Ti/Al/Ni/Au 电极的比接触电阻率 ($2.6 \times 10^{-4} \text{ } \Omega\text{cm}^2$) 的 10 倍多。进一步升高合金温度，两种电极结构的比接触电阻率

的不同变得更显著, 在 600℃ 合金后, Ti/Al/Pt/Au 电极的比接触电阻率甚至比 Ti/Al/Ni/Au 的比接触电阻率高了 3 个量级。但是, 900℃ 合金后, 两种电极结构的比接触电阻率再次变得很接近。

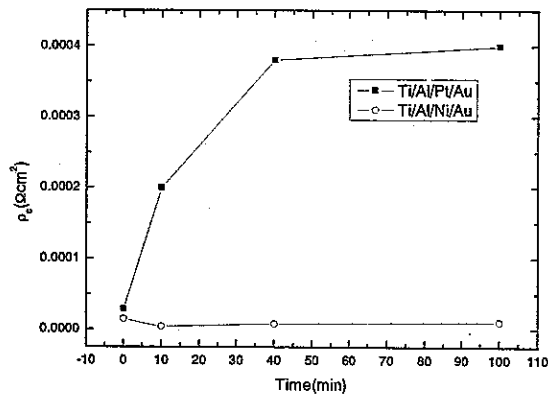


图 3-9 Ti/Al/Pt/Au(20/60/60/125nm)和 Ti/Al/Ni/Au(20/60/60/125nm)电极的比接触电阻率在 N_2 气氛 600℃ 下随老化时间的变化

为进一步对比两种电极结构的热稳定性, 我们又将两块完成比接触电阻率测量的样品在 N_2 气氛下 600℃ 进行累积时间的老化, 每老化一段时间后测一次比接触电阻率的变化, 实验结果如图 3-9 所示。可以看到, Ti/Al/Pt/Au 电极的比接触电阻率在老化 10min 后就开始明显升高, 而 Ti/Al/Ni/Au 电极的比接触电阻率反而从 $1.48 \times 10^{-5} \text{ } \Omega\text{cm}^2$ 降到 $3.83 \times 10^{-6} \text{ } \Omega\text{cm}^2$ 。进一步增加老化时间, Ti/Al/Pt/Au 的比接触电阻率进一步升高, 而 Ti/Al/Ni/Au 电极的比接触电阻率仅仅少量升高。所以, 在电极的老化对比实验中, Ti/Al/Ni/Au 电极的热稳定性明显优于 Ti/Al/Pt/Au 电极的热稳定性。

3.2.3 电极金属的扩散

图 3-10 显示了未合金的 Au/Pt/Al/Ti/n-GaN 样品的典型的 RBS 谱。图中标以 Au, Pt, Al, Ti 的短竖线分别指示了相应元素若在样品表面所应该反射回的 He^+ 离子的能量。被探测的元素的原子序数越高, 其反射回来的 He^+ 离子的能量就越高。所以, 图中在最右边的宽峰, 分别是 Au 和 Pt 的信号。左边形成很宽的台阶的信号则是 Ga 的信号。由于 Ti 和 Al 的原子序数比 Ga 小, 所以它们的信号叠加在 Ga 信号的台阶上。同理, 在图的最左端, N 的信号也叠加在在 Ga

的信号上，但其产额很低，叠加在 Ga 信号上后就更加难以分辨。所以，不同元

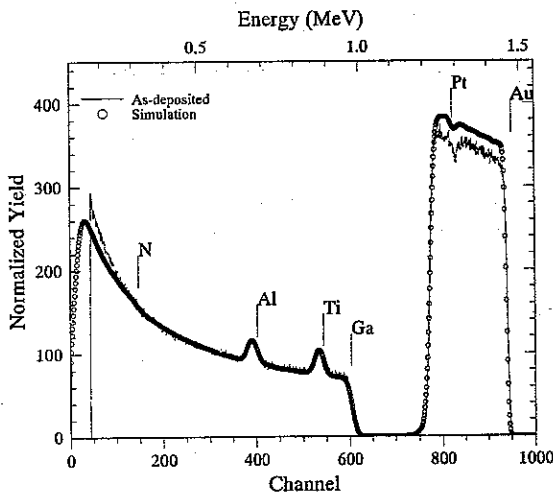


图 3-10 未合金状态下 Ti/Al/Pt/Au(20/60/60/125nm)电极的 RBS 实验谱和模拟谱

素的信号可以根据其反射回的 He⁺ 离子的能量而加以区分。为了更深入 Ti/Al/Pt/Au 电极样品中电极的扩散行为，需要用到 RBS 模拟软件包(RUMP)[32]。图 3-10 中同时显示了用 RUMP 对 RBS 实验谱进行模拟的结果，可以看到，模拟谱与实验谱符合得很好。根据模拟结果，Ti/Al/Pt/Au 电极中个层金属得实际厚度为 24/65/50/120nm，与实验设计的厚度相差不大。

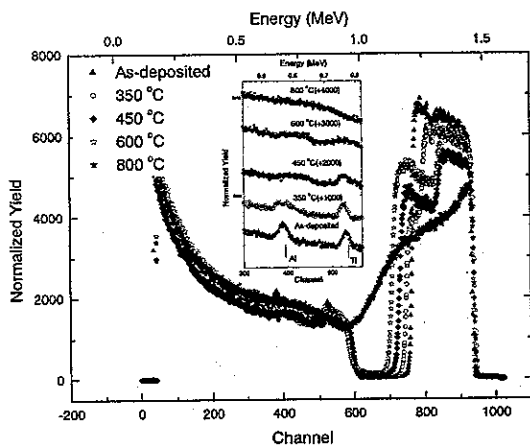


图3-11 n-GaN上Ti/Al/Pt/Au(20/60/60/125nm)电极的RBS谱随N₂下合金温度的化，每个温度下的合金时间都是30s。小插图显示了Ti和Al信号随合金温度的变化。

图3-11显示了增加合金温度对多层电极中金属互扩散的影响。可以看到，随着合金温度的升高，Pt信号逐渐向低能方向延伸。由于RBS实验中被探测的原子越深，其反射出的He⁺离子的能量就越低。所以，Pt信号这种随合金温度升高的

变化趋势表明Pt在不断向样品内部扩散。图3-12(a)和图3-12(b)分别显示了350℃和450℃合金后Ti/Al/Pt/Au电极的RBS实验谱和模拟谱。在模拟过程中,采用了超过30层的组分渐变的电极结构来模拟实验谱线。根据模拟结果,在350℃合金后,Pt和Au的互扩散不是很明显,但是,Pt与Al之间已经有了非常明显的互扩散,这一模拟结果与图3-11小插图中Al信号在350℃合金后向高能方向的展宽一致。

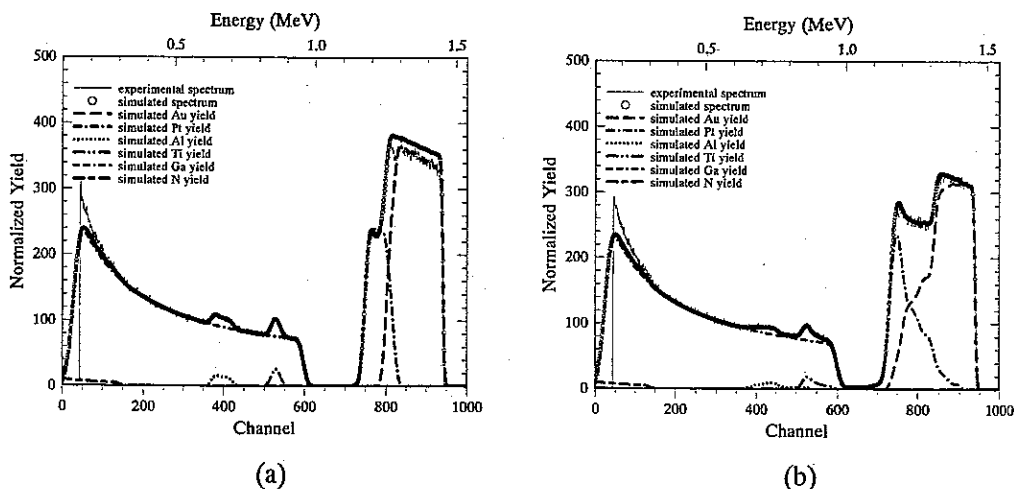


图3-12 n-GaN上Ti/Al/Pt/Au(20/60/60/125nm)分别在(a)350℃和(b)450℃合金后的实验谱和模拟谱

从图3-11的小插图中还可以看到,在350℃合金后,Ti信号的变化很小,表明350℃下,Al和Ti的互扩散并不严重,模拟结果则表明在金属/n-GaN界面仍有11nm的一层Ti。当合金温度升高到450℃时,如图3-12(b)所示,Au与Pt之间开始发生明显的互扩散。不仅如此,根据模拟结果,大部分的Pt已经扩散到了Al层中,甚至部分的Pt已经扩散到GaN中,同时Ga也向Pt中有扩散。Lu等人在400℃合金后的Ti(22nm)/n-GaN样品中已经发现了Ga向Ti中的扩散,这就进一步证实了我们实验中发现的450℃合金后Ga向外扩散的现象。所以,Ga与Pt很有可能在450℃就有反应(见后)。图3-13显示了不同温度下合金后的Ti/Al/Pt/Au样品在对数坐标下的RBS谱线。可以看到,随着合金温度的升高,在0.971-1.101MeV之间的信号逐渐增强。根据对450℃下Ti/Al/Pt/Au电极的模拟可知,这部分信号来自于向外扩散的Ga和向内扩散的Pt。既然Ga元素向外扩散,由GaN中大量的Ga所产生的Ga信号的台阶就应该向低能方向移动,这可以从图3-13的小插图中得到印证。所以,由对图3-11,图3-12,图3-13的分析,可以看到在450℃和更高的合金温度下,Pt与Ga之间的互扩散逐渐加剧。此外,另一个值得注意的现象就是,450℃合金后

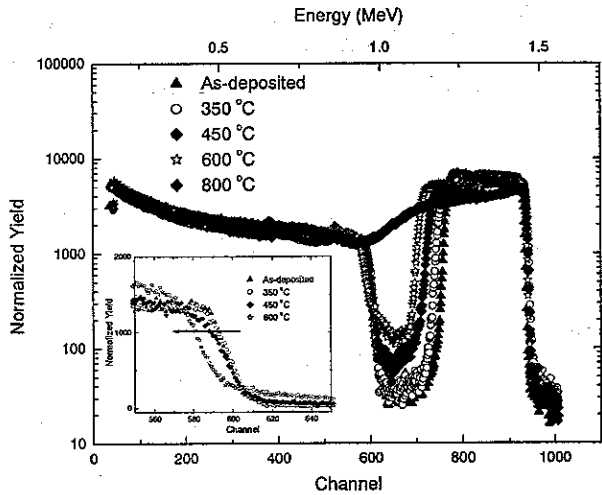


图3-13 对数坐标下不同温度合金后Ti/Al/Pt/Au电极的RBS实验谱
小插图显示了Ga信号台阶的局部放大图

大部分的Al已经扩散到了样品的表面，而且在整个电极内部的不同深度出都有Al的分布。但是这一温度下Ti的扩散行为与Al有很大的不同，其扩散不明显，界面层中仍含有大量的Ti。由图3-11中的小插图可以更明显的看到Ti和Al不同的扩散行为，但是，当合金温度升高到600℃后，它们的区别就很小了。

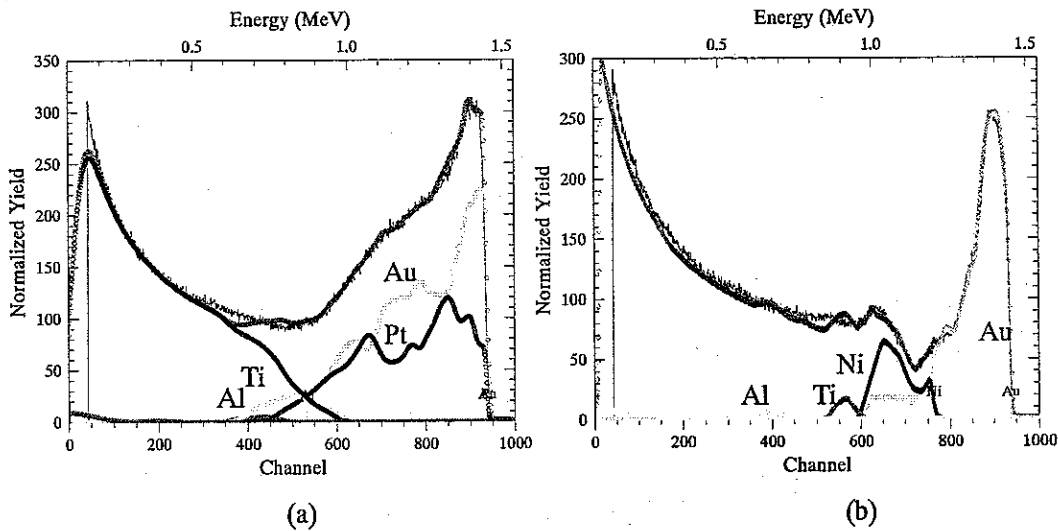


图3-14 N₂气氛下800℃合金30s后n-GaN上的(a)Ti/Al/Pt/Au和(b)Ti/Al/Ni/Au(20/60/60/125nm)电极的RBS实验谱和模拟谱

图3-14显示了N₂气氛下800℃合金30s后Ti/Al/Pt/Au和Ti/Al/Ni/Au电极中电极金属的扩散情况。图中标以元素名称的曲线是模拟得到的相应元素对RBS谱的贡献，并不是其组分分布。这些模拟的分谱在能量横坐标上的展宽情况可以反应相

应金属的扩散情况。可以看到, Pt作为阻挡层, 其本身不但有严重的扩散, 而且并未有效阻挡住金的扩散。而Ni作为阻挡层, 其本身扩散并不严重, 对Au扩散的阻挡效果远优于Pt。根据模拟结果此时Pt向电极内部的扩散已经达到了300nm, 而Ni的扩散不到20nm。

3.2.4 电极金属合金后的反应产物

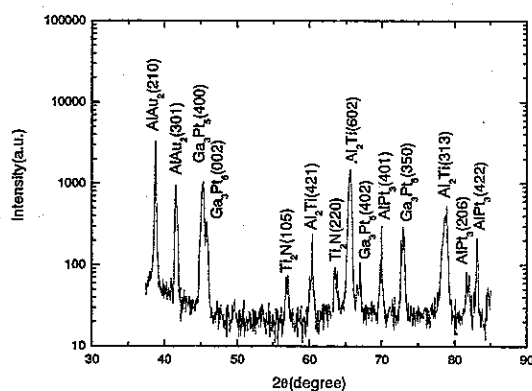


图3-15 N_2 气氛下800℃合金30s后n-GaN上Ti/Al/Pt/Au(20/60/60/125nm)电极的同步辐射XRD 2 θ 扫描曲线

为了进一步研究合金过程中金属扩散所导致的反应, 我们又对 N_2 气氛下800℃合金30s后的n-GaN上的Ti/Al/Pt/Au电极用同步辐射XRD进行了2 θ 扫描, 如图3-15所示。可以看到, $AlAu_2$, Ga_3Pt_5 , Al_2Ti , Ti_2N 和 $AlPt_3$ 都在合金后的电极中出现, 其中Al与所有电极金属都行成了合金, 这与模拟结果中Al在整个电极中的扩散一致。图3-16显示了未合金和不同温度下合金后的Ti/Al/Pt/Au电极的同步辐射XRD 2 θ 扫描曲线。由于Au(111) ($2\theta=38.184^\circ$), Ti(002) ($2\theta=38.422^\circ$)和Al (111) ($2\theta=38.473^\circ$)的衍射峰位很接近, 它们形成了图中在 37.7° 和 39.7° 之间的宽峰。同样, 在 43.6° 和 45.9° 之间的宽峰也是Au, Ti, Al形成的。而金属Pt的衍射峰虽然不是很明显, 但仍然可以在未合金和350℃合金的样品中看到。当合金在450℃以及更高的温度下进行, 可以看到明显的合金反应的发生, 包括形成 $AlAu_2$, Al_2Ti 和 Ga_3Pt_5 。Al-Au合金已经有人在550℃合金后的Au/Ni/Al/Ti/AlGaIn/GaN样品[18]和900℃合金后的Au/Ni/Al/Ti/GaN样品[33]的TEM图像中观察到。而在我们的工作中, Al-Au合金在450℃合金后的Ti/Al/Pt/Au电极中就已经出现, 而更低的合金

温度(350℃)下, 这样的反应不能发生。这和RBS的实验结果一致, 其显示了Al 仅仅在450℃合金后才扩散入Au中。所以, 可以看到Pt在阻挡Al向外扩散方面不

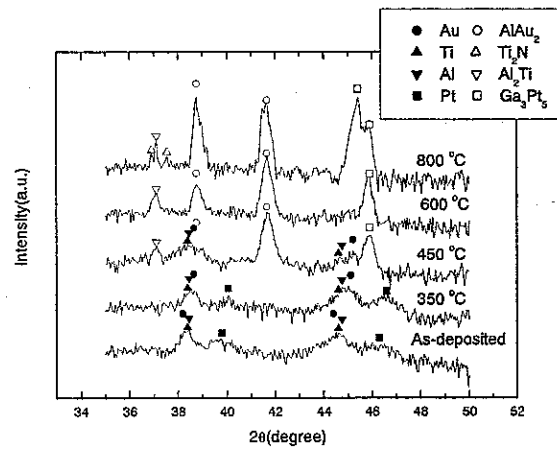


图3-16 N₂下不同温度合金30s后n-GaN上Ti/Al/Pt/Au(20/60/60/125nm)电极的同步辐射XRD 2θ扫描曲线

是很有效。在450℃时, 最明显的反应是Ga₃Pt₅的生成, 同时, Pt的衍射峰也在这个温度合金下的样品中消失。另一方面, RBS的模拟结果也显示了在450℃下Pt与GaIn之间有明显的互扩散。所以, 通过同步辐射XRD发现的450℃合金的Ti/Al/Pt/Au样品中的Ga₃Pt₅形成与RBS的结果一致。而在文献中, Ga₃Pt₅这一反应产物分别在600℃合金后的Au(80nm)/Re(30nm)/Pt(20nm)/p-GaN样品[34]和500℃合金后的Au (80nm)/Pt(30nm)/ Ni(20nm)/p-GaN样品[35]的掠入射角XRD中都有发现。图3-16中还可以看到800℃合金后Ti₂N 开始形成, 这与Shen等人的结果一致[23]。

3.2.5 对 Ni 和 Pt 阻挡层不同热稳定性差异的解释

图3-8显示了相同的合金温度对Ti/Al/Pt/Au和Ti/Al/Ni/Au电极的比接触电阻率的不同影响。可以看到, 在450℃两种电极结构的比接触电阻率开始出现较显著的差别。而在此合金温度下, 图3-16显示了Ga₃Pt₅ 的形成, 因而450℃合金后大量的Ga空位可能在金属/n-GaN界面形成。根据文献中广泛报道的结论[36-38], Ga空位是一种受主掺杂, 所以界面大量Ga空位的产生会补偿界面层中的电子, 使界面层中的电子浓度降低, 从而导致比接触电阻的升高。另一方面,

正如对450°C合金后样品的RBS实验谱的模拟所揭示的, Pt此时已扩散到n-GaN, 所以Pt的高功函数[30]也会引起电极比接触电阻率的升高。当合金温度升到600°C时, 由于Ga空位和Pt的高功函数的影响, Ti/Al/Pt/Au电极在n-GaN上甚至已不是欧姆接触(如图1(a)所示)。但是, 如图3-17所示, 600°C合金后,

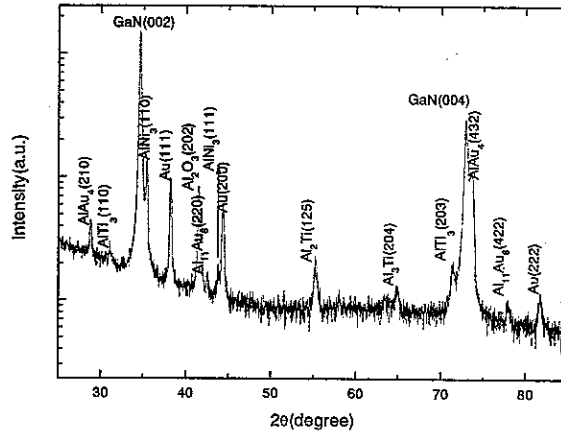


图3-17 N₂气氛下600°C合金30s后n-GaN上Ti/Al/Ni/Au(20/60/60/125nm)电极的粉末相XRD ω -2 θ 扫描曲线

n-GaN上的Ti/Al/Ni/Au电极中并未发现Ga与Ni或Ga与Au之间的化合物, 这与Ruvimov等人[33]和Bright等人[18]根据TEM得到的结果一致, 他们仅仅在合金后的Ti/Al/Ni/Au电极的TEM样品中发现了Al-Au, Ni-Al和Al-Ti合金。所以合金温度升高对n-GaN上Ti/Al/Ni/Au的欧姆接触基本没有不利的影响。当合金温度升高到800°C或更高时, 如图3-15和图3-16所示, TiN或Ti₂N将形成[10, 23, 39]。而Ti-N化合物的形成将会导致界面大量的N空位的产生, 这些N空位被认为是GaN中的施主[40], 仅仅形成两原子层的TiN就可以得到10nm厚的电子浓度为 10^{20}cm^{-3} 的n-GaN。所以两种电极结构的比接触电阻率在800°C合金后都有所降低, 其中Ti/Al/Pt/Au电极的比接触电阻率的降低显著, 而Ti/Al/Ni/Au电极的比接触电阻率甚至在600°C就开始明显降低了。在900°C合金后, Ti/Al/Pt/Au和Ti/Al/Ni/Au的比接触电阻率再次达到非常接近的值, 说明Ti/Al/Pt/Au电极中的Ga空位的影响已经完全被生成Ti₂N所产生的大量N空位所抵消。

3.3 小结

本章首先研究了 n-GaN 上的 Ti/Al/Ni/Au 和 Ti/Ti-Al/Ni/Au 电极中, Ti 层厚度对电极热稳定性的影响, 实验表明 Ti 若太厚, 由于其很易氧化, 其给整个电极带来的氧化的风险也就越大, 导致电极的热稳定性降低。为改善基于 Ti, Al 的 n-GaN 的欧姆接触的热稳定性, 我们直接采用 Ti-Al 合金电极与 n-GaN 形成接触, 得到的欧姆接触的热稳定性明显好于 Ti/Al 双层电极。通过同步辐射 XRD 和粉末相 XRD 分析 Ti/Al 双层和 Ti-Al 合金电极在不同温度合金后的成分, 我们发现 Ti-Al 电极抗氧化性的提高, 是其欧姆接触热稳定性改善的主要原因。此外, 我们通过 AFM 实验的对比还发现 Ti-Al 合金电极也有助于电极表面形貌的改善。接着, 我们采用 RBS, 同步辐射 XRD 和粉末相 XRD 首次对比研究了 n-GaN 上的 Ti/Al/Pt/Au 和 Ti/Al/Ni/Au 电极中电极金属的扩散和反应。实验表明 Pt 在 Ti/Al/Pt/Au 电极中的扩散较严重, 其不但不能阻挡 Au 向样品内部的扩散, 甚至还会和 GaN 反应生成 Ga_3Pt_5 , 这导致其热稳定性远差于 Ti/Al/Ni/Au 电极。

综上所述, 为提高 n 型电极的热稳定性, 一是要尽量抑制电极中 Ti 或 Al 的氧化, 二是注意防止电极金属与 Ga 反应。

参考文献

- [1]J. S. Foresi and T. D. Moustakas, Appl. Phys. Lett., 1993, 62, 2859.
- [2]L. L. Smith, R. F. Davis, M. J. Kim, R. W. Carpenter, Y. Huang, J. Mater. Res., 1996, 11, 2257.
- [3]A. T. Ping, M. A. Khan and I. Adesida, J. Electron. Mater., 1996, 25, 819.
- [4]B. P. Luther, S. E. Mohny, T. N. Jackson, M. A. Khan, Q. Chen and J. W. Yang, Appl. Phys. Lett., 1997, 70, 57.
- [5]Y.-F. Wu, W.-N. Jiang, B. P. Keller, S. Keller, D. Kapolnek, S. P. Denbaars, U. K. Mishra and B. Wilson, Solid-State Electron., 1997, 41, 165.
- [6]L. L. Smith, M. D. Bremser, E. P. Carlson, T. W. Weeks, Y. Huang, M. J. Kim, R. W. Carpenter and R. F. Davis, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 1996, 395, 861.

- [7]E. Kaminska, A. Piotrowska, M. Guziewicz, S. Kasjaniuk, A. Barcz, E. Dynowska, M. D. Bremser, O. H. Nam and R. F. Davis, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 1997, 449, 1055.
- [8]B. P. Luther, S. E. Mohny and R. F. Jr. Karliceck, presented at 39th Electronic Materials Conference, Fort Collins, Colorado, June 25-27, 1997
- [9]D. W. Jenkins and J. D. Dow, Phys. Rev. B, 1989, 39, 3317.
- [10]M. E. Lin, Z. Ma, F. Y. Huang, Z. F. Fan, L. H. Allen, and H. Morkoç, Appl. Phys. Lett., 1994, 64, 1003.
- [11]S. M. Gasser, E. Kolawa, and M.-A. Nicolet, J. Electron. Mater., 1999, 28, 949.
- [12]C. M. Pelto, Y. A. Chang, Y. Chen, R. S. Williams, Solid-State Electron., 2001, 45, 1597.
- [13]J. S. Kwak, S. E. Mohny, J. -Y. Lin, and R. S. Kern, Semicond. Sci. Technol., 2000, 15, 756.
- [14]H. Kawai, M. Mara, F. Nakamura, and S. Imanaga, Electron. Lett. 34, 592 (1998).
- [15]Z.-F. Fan, S. N. Mohammad, W. Kim, Özgür Aktas, Andrei E. Botchkarev, and H. Morkoç, Appl. Phys. Lett. 68, 1772 (1996).
- [16]B. Boudart, S. Trassaert, X. Wallart, J. C. Pesant, O. Yaradou, D. Theron, Y. Crosnier, H. Lahreche, and F. Omnes, J. Electron. Mater. 29, 603 (2000)
- [17]S. J. Cai, R. Li, Y. L. Chen, L. Wong, W. G. Wu, S. G. Thomas, and K. L. Wang, Electron. Lett. 34, 2354 (1998).
- [18]A. N. Bright, P. J. Thomas, M. Weyland, D. M. Tricker, and C. J. Humphreys, and R. Davies, J. Appl. Phys. 89, 3143 (2001).
- [19]Z.-X. Qin, Z.-Z. Chen, Y.-Z. Tong, X.-M. Ding, X.-D. Hu, T.-J. Yu, and G. Y. Zhang, Appl. Phys. A, 78, 729(2004)
- [20]C. -T. Lee, and H.-W. Kao, Appl. Phys. Lett. 76, 2364 (2000).
- [21]C. T. Lee, H. W. Kao, and F. T. Hwang, J. Electron. Mater. 30, 861 (2001).
- [22]Z. M. Zhao, R. L. Jiang, P. Chen, D. J. Xi, H. Q. Yu, B. Shen, R. Zhang, Y. Shi, S. L. Gu, and Y. D. Zheng, Appl. Phys. Lett. 79, 218 (2001).
- [23]B. Shen, H.M. Zhou, J. Liu, Y.G. Zhou, R. Zhang, Y. Shi a, Y.D. Zheng, T. Someya, Y. Arakawa, Optical Mater. 23, 197(2003).
- [24]D.-F. Wang, S.-W. Feng, C. Lu, A. Motayed, M. Jah, S. N. Mohammad, Kenneth A. Jones, and L. Salamanca-Riba, J. Appl. Phys. 89, 6214 (2001).
- [25]M. W. Fay, G. Moldovan, P. D. Brown, I. Harrison, J. C. Birbeck, B. T. Hughes, M. J. Uren,

- and T. Martin, J. Appl. Phys. 92, 94 (2002).
- [26] E. F. Chor, D. Zhang, H. Gong, G. L. Chen, and T. Y. F. Liew, J. Appl. Phys. 90, 1242 (2001)
- [27] V. Kumar, L. Zhou, D. Selvanathan, and I. Adesida, J. Appl. Phys. 92, 1712 (2002).
- [28] T. Nakayama, H. Miyamoto, Y. Ando, Y. Okamoto, T. Inoue, K. Hataya, and M. Kuzuhara
Appl. Phys. Lett. 85, 3775 (2004).
- [29] S. K. Noh and P. Bhattacharya, Appl. Phys. Lett. 78, 3642 (2001).
- [30] K. M. Tracy, P. J. Hartlieb, S. Einfeldt, R. F. Davis, E. H. Hurt, and R. J. Nemanich, J. Appl.
Phys. 94, 3939 (2003).
- [31] H. H. Berger, Solid-State Electronics, 15, 145 (1972).
- [32] L. T. Doolittle, Nucl. Instrum. Methods B 9, 344 (1985).
- [33] S. Ruvimov, Z. Liliental-Weber, J. Washburn, K. J. Duxstad, E. E. Haller, Z.-F. Fan, S. N.
Mohammad, W. Kim, A. E. Botchkarev, and H. Morkoç, Appl. Phys. Lett. 69, 1556 (1996).
- [34] V. Rajagopal Reddy, S. -H. Kim, J. -O. Song, T. -Y. Seong, Solid-State Electronics, 48, 1563
(2004).
- [35] J. -S. Jang, S. -J. Park, and T. -Y. Seong, J. Electrochem. Soc. 146, 3425 (1999).
- [36] J. Neugebauer and C. Van de Walle, Appl. Phys. Lett. 69, 503 (1996).
- [37] H. W. Jang, H. K. Cho, J. Y. Lee, and J. -Lam Lee, J. Electrochem. Soc. 150, G212 (2003).
- [38] C.-S. Lee, Y. -J. Lin, and C. -T. Lee, Appl. Phys. Lett. 79, 3815 (2001).
- [39] A. Motayed, R. Bathe, Mark C. Wood, Ousmane S. Diouf, R. D. Vispute, S. N. Mohammad, J.
Appl. Phys. 93, 1087 (2003).
- [40] D. W. Jenkins and J. D. Dow, Phys. Rev. B 39, 3317 (1989).

第四章 p-AlGaIn/GaN 超晶格垂直方向 电导率的实验和理论研究

早在 1996 年 Schubert 就从理论上预言了宽禁带材料的组分超晶格（如 AlGaIn/GaN 超晶格）利用能带的周期变化能有效降低受主杂质的离化能[1]，接着 Kozodoy 等人第一次在实验上验证了 Schubert 的理论，他们进一步分析了 AlGaIn/GaN 超晶格中的强极化场形成的锯齿状能带，认为其更有利于提高 Mg 受主杂质的激活效率。随着 AlGaIn/GaN 超晶格在提高空穴浓度上的优势逐渐被揭示出来，这个领域中的研究者逐渐将研究的兴趣转向了提高 p-AlGaIn/GaN 超晶格的电导率上。Kozodoy[2]等人在 AlGaIn/GaN 超晶格中采用了调制掺杂结构利用极化场使电离杂质与空穴在空间上分离，从而有效提高了 AlGaIn/GaN 超晶格中的电导率。但这两个工作提高的仅仅是 p-AlGaIn/GaN 超晶格的水平方向的电导率，而这种超晶格结构中，极化场所形成了二维空穴气，将使超晶格垂直方向和水平方向的电导率有很大的不同。这个问题首先在 Goepfert 和 Schubert 的工作中被注意到，考虑到这种超晶格形成的对于空穴的垂直输运形成的锯齿状势垒，他们在对超晶格中电流分布的理论模拟中认为，垂直方向的电阻率比水平方向的电阻率要高，而且随着 Al 组分的增加，这种差别越来越大。最近，Kausser 等人采用热电子发射和扩散理论计算了 30nm 周期的 p-AlGaIn/GaN 超晶格的垂直电导率和水平电导率[3]，他们发现在不采用组分渐变的超晶格结构中，水平方向的电导率能比垂直方向的电导率高 10^{14} 量级。但遗憾的是他们没有相应的实验工作。考虑到短周期 p-AlGaIn/GaN 超晶格在紫外发光二极管中的应用，其必然也会对相应的垂直结构器件的性能产生影响。在这一章中，我将着重介绍对短周期 p-AlGaIn/GaN 超晶格的垂直电导率的实验和理论研究。

4.1 实验测量

实验中采用的 p-GaN/Al_{0.11}Ga_{0.89}N(3nm/3nm)超晶格的结构如图 4-1 所示。

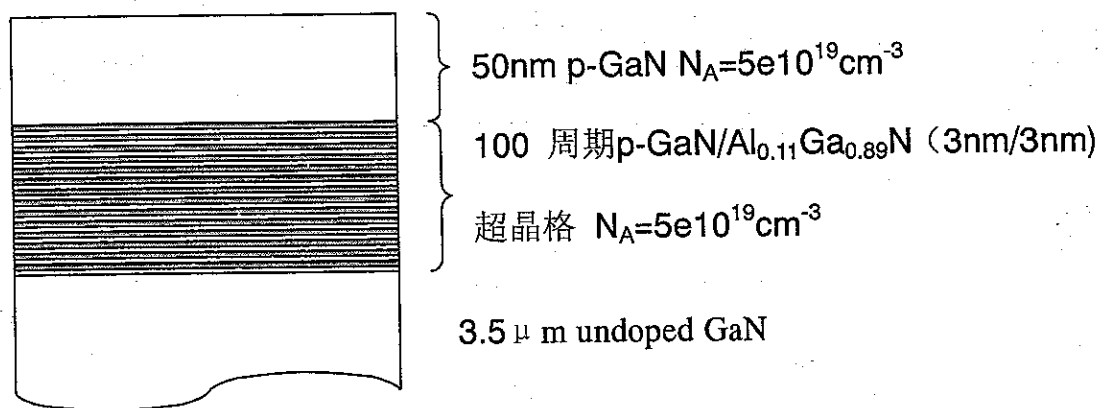
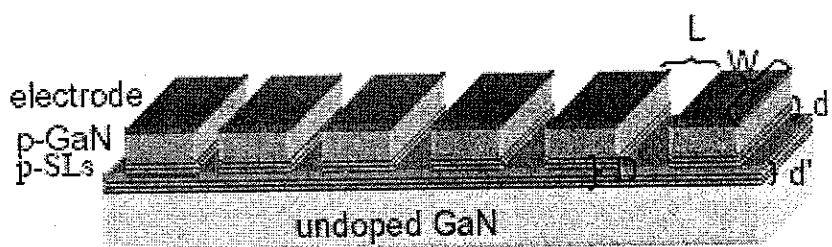


图 4-1 实验样品结构示意图

为了能得到 p-AlGaIn/GaN 超晶格的垂直电导率和, 我们将传统的线性传输线模型做了一些调整: 在用 RIE 刻好传输线的台阶后, 又将相邻电极间的半导体材料再刻下一部分, 三块样品分别刻不同的深度, 但都不刻过超晶格, 如图 4-2 所示。



L: contact separation; W: width of the electrodes

A: area of the electrode; D: whole depth of p-SLs

d: depth of the etched p-type $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ SLs; d' : $D-d$;

图 4-2 调整后的传输线模型的示意图

采用此示意图中的结构参数, 可将传统的传输线模型调整成如下形式

$$R_{tot} = 2R_c + 2R_{p-\text{GaN}} + 2R_{p-\text{SLV}} + R_{s_{p-\text{SLL}}} \frac{L}{W} = R_0 + R_{s_{p-\text{SLL}}} \frac{L}{W} \quad (4-1)$$

$$R_0 = 2R_c + 2R_{p-\text{GaN}} + 2R_{p-\text{SLV}} = R_0 + 2\rho_{p-\text{SLV}} \frac{d}{A} \quad (4-2)$$

$$R_0' = 2R_c + 2R_{p-\text{GaN}}$$

其中, R_{tot} 是相邻电极间的总电阻, R_c 是接触电阻, $R_{p-\text{GaN}}$ 是超晶格上面的一层 p-GaN 的电阻, $R_{p-\text{SLV}}$ 是 p 型超晶格被刻下去的部分的垂直方向电阻, $R_{s_{p-\text{SLL}}}$ 是

超晶格在实验中表现出的薄层电阻, ρ_{p-SLV} 是 p 型超晶格在垂直方向的电阻率。实验中采用 p 型超晶格是生长在 undoped GaN 层上的, 一般非掺 GaN 总是表现出 n 型的特点[4], 所以在应用传输线模型前有必要检验一下这层位于超晶格底部的非掺 GaN 会不会影响测量。图 4-3 给出了超晶格部分刻蚀最深的样品中, 间隔 $25\mu\text{m}$ 的两电极之间的 I-V 曲线。由图 4-1 可以看出超晶格层的总厚度是

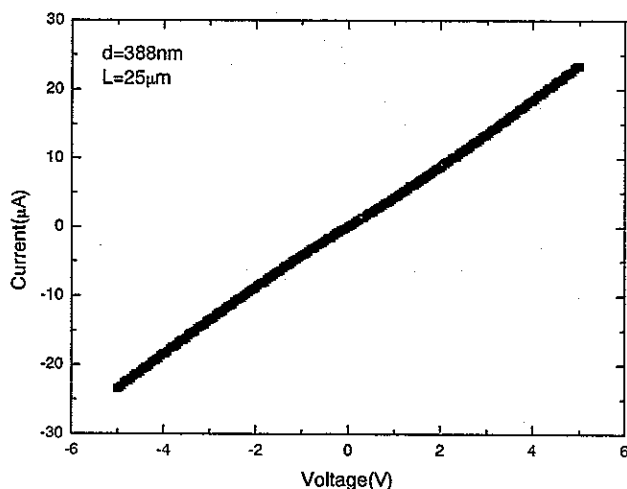


图 4-3 刻蚀最深 ($d=388\text{nm}$) 的超晶格样品的间隔 $25\mu\text{m}$ 相邻电极间的 I-V 曲线

600nm , 所以 388nm 的刻蚀深度必然还没有刻透超晶格, 而图 4-3 中 I-V 曲线良好的线性特点表明, 测量过程中, 电流没有从超晶格下面的非掺层走, 否则电流将表现出一定的整流特性。

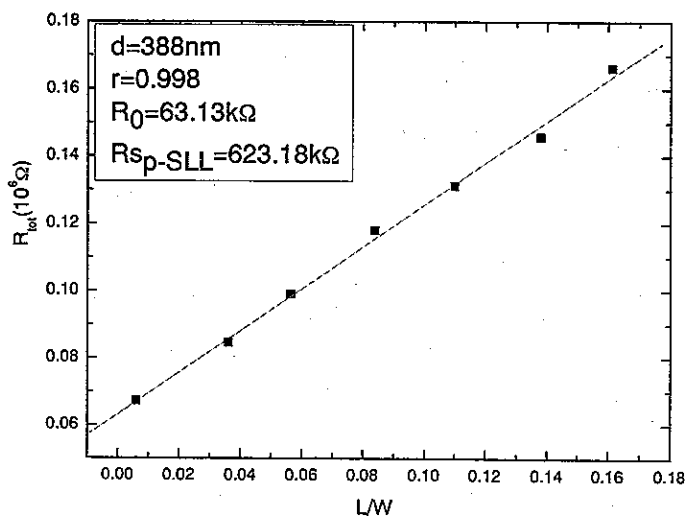


图 4-4 刻蚀最深的超晶格的电极间的总电阻随电极间距的变化 (为了计算方便, 这里的横坐标采用的是电极间距与电极宽度的比值)

图 4-4 显示了测量到的电极间总电阻随电极间距变化的典型曲线，其中， r 是线性拟合后得到的相关系数，达到了 0.998，可见这里采用传输线模型的合理性。参照式(4-1)，由图 4-4 中拟合直线的截距可以得到 R_0 ，由斜率可以得到 R_{p-SLL} ，结果都标于图中。用同样方法可以得到另外两个不同刻蚀深度的超晶格样品的 R_0 和 R_{p-SLL} 的值。

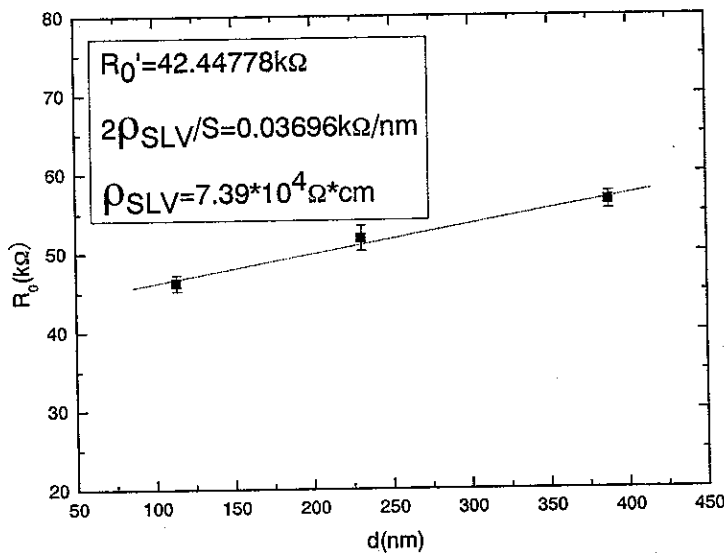


图 4-5 超晶格垂直方向电阻随超晶格刻蚀深度的变化

图 4-5 给出了测量到的 R_0 随超晶格刻蚀深度 d 的变化。参照式(4-2)，由线性拟合的截距可以得到接触电阻和超晶格之上的 p-GaN 层的总电阻 R_0' ，由斜率可以得到超晶格垂直方向的电阻率，其倒数是电导率，所以超晶格垂直方向的电导率为：

$$\sigma_{p-SLV} = 1/\rho_{p-SLV} = 1/7.39e4 = 1.35 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$$

超晶格的水平方向的电导率理论上可根据式(4-1)中的 R_{sp-SLL} 得到，若三块样品中超晶格未被刻蚀的部分都参与电流的传输，则 R_{sp-SLL} 应该随超晶格未被刻蚀部分的厚度 d (如图 4-2 所示)变化。但是图 4-6 给出的结果，与此前述分析不符。有两种可能导致这一现象的发生，其一是不同刻蚀深度的样品中相邻电极间的电流在未刻蚀的 p-AlGaIn/GaN 超晶的垂直方向的穿透深度相同；其二是刻蚀在相邻电极间的刻蚀面上行成了高界面态密度的表面，使电流横向传输时，

仅仅沿着刻蚀后露出的水平表面传导。基于此,由本实验难以给出超晶格横向的电导率。

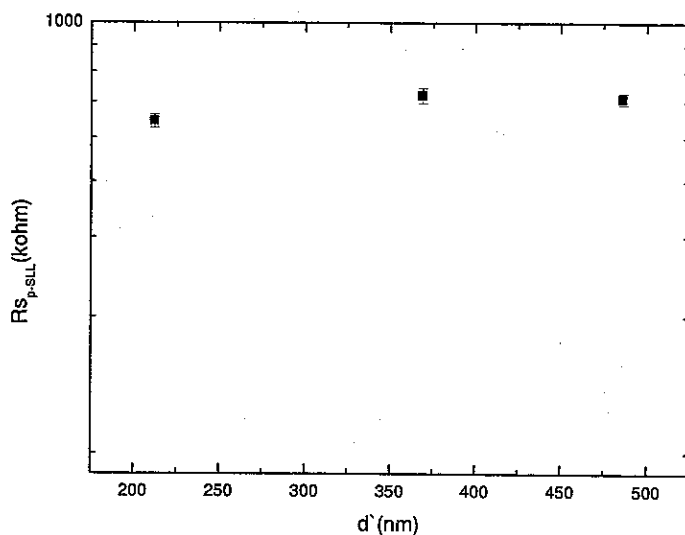


图 4-6 超晶格水平方向薄层电阻随超晶格层厚度的变化

4.2 理论计算

4.2.1 超晶格能带的计算

这里采用一维薛定谔-泊松方程自洽求解来计算 p-GaN/Al_{0.11}Ga_{0.89}N (3nm/3nm) 超晶格的能带[5], 下面简单介绍一下自洽求解的过程。

4.2.1.1 基本方程

一维单电子薛定谔方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2} \frac{d}{dz} \left(\frac{1}{m^*(z)} \frac{d}{dz} \right) \Psi(z) + V(z) \Psi(z) = E \Psi(z) \quad (4-3)$$

其中, $V(z)$ 是晶格中的势场,

泊松方程为

$$\frac{d}{dz} \left(\epsilon_c(z) \frac{d}{dz} \right) \phi(z) = - \frac{q[N_D^+(z) - N_A^-(z) + p(z) - n(z)]}{\epsilon_0} \quad (4-4)$$

其中, N_D^+ 是离化施主浓度, N_A^- 是离化受主浓度,

$$N_D^+ = \frac{N_D}{1 + 2 \exp \left[\frac{E_f - V_c(z) + E_D}{k_0 T} \right]} \quad (4-5)$$

$$N_A^- = \frac{N_A}{1 + 2 \exp \left[\frac{V_v(z) + E_A - E_f}{k_0 T} \right]} \quad (4-6)$$

其中, E_D 和 E_A 分别是施主电离能和受主电离能, $V_c(z)$ 和 $V_v(z)$ 分别是导带和价带的势函数。

4.2.1.2 薛定谔方程和泊松方程之间的联系

两者通过 $V(z)$ 和 $n(z)$ 的表达式联系起来 (以 n 型半导体为例):

$$V_c(z) = -q\phi(z) + \Delta E_c(z) \quad (4-7)$$

$$n(z) = \sum_{k=1}^m \Psi_k^*(z) \Psi_k(z) n_k \quad (4-8)$$

其中, m 是量子阱中束缚能级的数量, n_k 是在第 k 个束缚能级上电子的占据数,

$$n_k = \frac{m^*}{\pi \eta^2} \int_{E_k}^{\infty} \frac{1}{1 + \exp \left(\frac{E - E_f}{k_0 T} \right)} dE \quad (4-9)$$

4.2.1.3 自洽计算过程

- (1) 构造试探势函数 $V_{c0}(z)$, 相应地根据公式(4-5)表示出 $N_{D0}^+(z, E_f)$
- (2) 将构造的试探函数代入薛定谔方程 (方程(4-3)) 中求解出 $\Psi_0(z)$ 和 $E_{k0}(z)$
- (3) 将求得的 $\Psi_0(z)$ 和 $E_{k0}(z)$ 代入公式(4-8)和公式(4-9)中求出自由电子浓度

$n_0(z,E_f)$

- (4) 利用电中性条件 $\int N_D^+ - n(z)dz = 0$ 求出 E_f
- (5) 将求出的 E_f 代入公式(4-5)，(4-8)，(4-9)中，得到 $N_{D0}^+(z)$ 和 $n_0(z)$
- (6) 将 $N_{D0}^+(z)$ 和 $n_0(z)$ 代入到泊松方程（方程(4-4)）中，求解出 $\phi_1(z)$
- (7) 根据公式(4-7)，用 $\phi_1(z)$ 得到更进一步的试探势函数 $V_{c1}(z)$
- (8) 重复（1）到（7）步，直到计算结果达到所要求的精度

4.2.1.4 能带计算结果

在这里，能带计算采用的是 Snider 根据以上原理制作并发布的免费程序[6]，该程序的有效性已在 Heikman[7, 8]和 Kauser[3]等人发表的工作中得到了充分的证明。

表 1 自洽能带计算中所用到的参数

参数名称	取值	参考文献
受主浓度 N_A	$N_A = 5e19cm^{-3}$	
GaN 的禁带宽度 $E_{g,GaN}$	$E_{g,GaN} = 3.44eV$	[9]
AlN 的禁带宽度 $E_{g,AlN}$	$E_{g,AlN} = 6.2eV$	[9]
GaN 中的受主离化能 $E_{A,GaN}$	$E_{A,GaN} = 170meV$	[10]
Al _{0.11} Ga _{0.89} N 中的 $E_{A,AlGaIn}$	$E_{A,AlGaIn} = 230meV$	[10]
GaN 中空穴的有效质量 $m_{h,GaN}^*$	$m_{h,GaN}^* = 1.4m_0$	[11]
AlN 中空穴的有效质量 $m_{h,AlN}^*$	$m_{h,AlN}^* = 2.76m_0$	[12]
GaN 中的相对介电常数 $\epsilon_{r,GaN}$	$\epsilon_{r,GaN} = 10.4$	[9]
AlN 中的相对介电常数 $\epsilon_{r,AlN}$	$\epsilon_{r,AlN} = 8.5$	[9]
GaN/Al _{0.11} Ga _{0.89} N 界面的极化电荷面密度 σ	$\sigma = 5.29e12$	[13]

计算中用到的参数列于表 1 中，由于一般研究者都认为在整个组份范围内 Vegard 定理基本成立，所以 Al_{0.11}Ga_{0.89}N 多数参数采用线性插值方法由 GaN 和 AlN 的参数得到，即 $M_{Al_xGa_{1-x}N} = xM_{AlN} + (1-x)M_{GaN}$ ，但 AlGaIn 的禁带宽度用下式得到

$$E_{g,Al_xGa_{1-x}N} = xE_{AlN} + (1-x)E_{GaN} - x(1-x)。$$

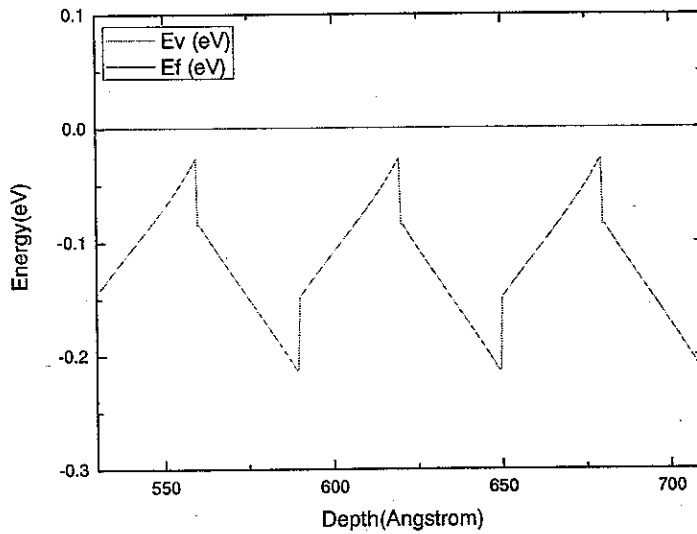


图 4-7 p-GaN/Al_{0.11}Ga_{0.89}N (3nm/3nm) 超晶格的能带图中的价带部分

图 4-7 即是用 Snider 的程序计算出的本实验中用到的 p-GaN/Al_{0.11}Ga_{0.89}N (3nm/3nm) 超晶格的能带图中的价带部分。可以看到，势阱中的空穴若要隧穿到临近的量子阱中，需要接连隧穿一个三角形和一个梯形的势垒。这里需要说明的是空穴的有效质量对能带计算得到的量子阱能级的位置影响很大，这里以一维无限深势阱的量子化能级的表达式为例[14]

$$E_n = \frac{\eta^2 \pi^2 n^2}{2ma^2} \quad n=1, 2, 3, \dots$$

其中 m 是电子的质量， a 是阱宽。可见，电子的有效重量越高，量子化能级越低，类比到本工作中空穴的情形，结论也是一样的。量子化能级在阱中所处的位置越低，则需要隧穿的势垒就越高，隧穿几率就越低，反之亦然。

图 4-8 中给出了 p-GaN/Al_{0.11}Ga_{0.89}N 超晶格的垂直电导率随着空穴有效质量的增加而迅速降低。可见空穴的有效质量要慎重选取。本工作中 GaN 的空穴有效质量采用了 Kasic 等人[11]用红外椭偏法测得的值，改工作是 2000 年发表的在 Physics Review B 上的，目前已被引用了 74 次，这可以一定程度上反映其结果的可靠性。而 AlN 中空穴的有效质量采用了 Silveira 等人[12]的最新试验结果。Silveira 等人采用测量 AlN 的光反射率和阴极发光的方法，得到了 AlN 中空穴的

有效质量介于 $2.26m_0 \sim 3.36m_0$ ，这一结果与 Vurgaftman 的综述文章[9]给出的范围相符合。另外，由于本实验中用到的超晶格的 Al 组分不高，仅有 0.11，所以 AlN 中空穴有效质量的选取对 $\text{Al}_{0.11}\text{Ga}_{0.89}\text{N}$ 中空穴有效质量的值影响不大。

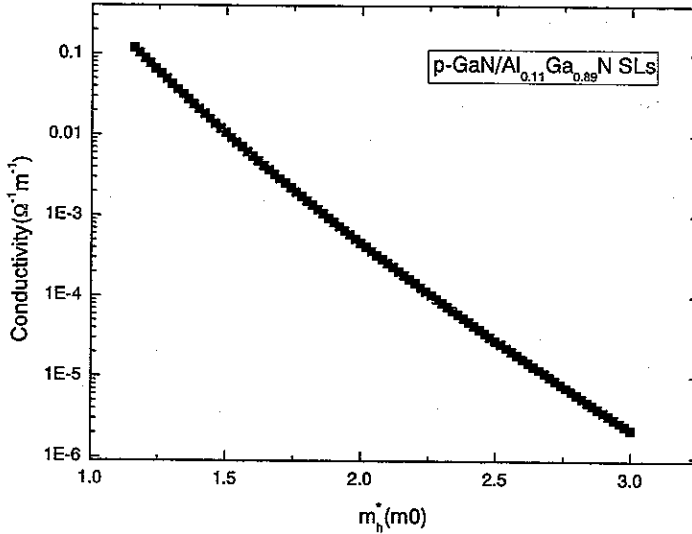


图 4-8 p-GaN/Al_{0.11}Ga_{0.89}N 超晶格的垂直方向电导率随空穴的有效质量的变化

4.2.2 垂直电导率电导率的计算

由于这里分析的是短周期超晶格，故在垂直电导率的计算中可采用 Waldron 等人在分析 n-AlGaIn/GaN 超晶格中用到的顺序隧穿模型[15]。

超晶格中的电流密度可表示为

$$J = epv = ep_{ava}^{2D} \tau^{-1} \quad (4-10)$$

其中 v 表示空穴在超晶格中垂直方向传输时的平均漂移速度， p_{ava}^{2D} 是可以参与隧穿的二维空穴浓度， τ 是空穴隧穿到临近量子阱之前，在原量子阱中的平均驻留时间。对于可以参与隧穿的空穴，要求在临近的量子阱中存在相同能量的空能级。于是可以参与隧穿的二维空穴浓度可表示为

$$p_{ava}^{2D} = \frac{\rho_{DOS}^{2D} \Delta E}{1 + \exp\left(\frac{E_F - E_0}{k_0 T}\right)} = \frac{\rho_{DOS}^{2D} e F_{appl} L_{SL}}{1 + \exp\left(\frac{E_F - E_0}{k_0 T}\right)} \quad (4-11)$$

其中 ΔE 是在加偏压时在两个临近量子阱之间的势能降低的量, ρ_{DOS}^{2D} 是二维态密度, F_{appl} 是外加偏压在超晶格中产生的电场强度, L_{SL} 是超晶格的周期。与 Waldron 等人的工作不同, 由于价带顶在费米能级之下, 价带顶大部分位置还是电子占据, 必须考虑费米分布, 这里将超晶格中对应 E_0 的子带中的所有能级上的占据几率近似为与 E_0 能级上的占据几率相同。

根据公式(4-10)中的定义, τ 是空穴发生隧穿前在原量子阱中的平均驻留时间, 所以有

$$\tau = \frac{2L_{QW}}{v} T^{-1} = \frac{2L_{QW}}{\sqrt{2E_0/m_h^*}} T^{-1} \quad (4-12)$$

其中, 假设量子阱中的本征能量 E_0 完全是动能, m_h^* 是空穴的有效质量, L_{QW} 是量子阱中阱层的厚度, T 是空穴的隧穿几率, 有

$$T = \exp \left\{ -4\pi \left(\frac{2m_h^*}{h^2} \right)^{1/2} \int_{x_1}^{x_2} [E(x) - E_0]^{1/2} dx \right\}$$

其中 $E(x)$ 表示点 x 处的势垒高度, E_0 为电子能量, x_1 及 x_2 为势垒区的边界[16], 对于三角形势垒和梯形势垒则有

$$T(E_0) = \exp \left(\frac{-4\sqrt{2m_h^*}}{3eF\eta} \phi \right)$$

当 $\Phi_0 < E_0 < \Phi$ 时, 有 $\phi = (\Phi - E_0)^{3/2}$

当 $E_0 < \Phi_0$ 时, 有 $\phi = (\Phi - E_0)^{3/2} - (\Phi_0 - E_0)^{3/2}$, 如图 4-8

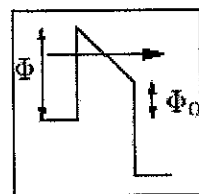


图 4-8 三角势及梯形势结构示意图

在实际模拟中, 设三角形势垒的隧穿几率为 T_I , 梯形势垒的隧穿几率为 T_{II} , 则有

$$T_I = \exp \left\{ \frac{-4\sqrt{2m_{hw}^*}}{3eF_{QW}\eta} (V_{QW} - E_0)^{3/2} \right\} \quad (4-13)$$

$$T_{II} = \exp \left\{ \frac{-4\sqrt{2m_{hb}^*}}{3eF_B\eta} [(V_B + \Delta E_V - E_0)^{3/2} - (\Delta E_V - E_0)^{3/2}] \right\} \quad (4-14)$$

其中, m_{hw}^* 和 m_{hb}^* 分别是阱和垒中空穴的有效质量。如图 4-9 所示, E_0 是量子阱

中基态的能级, F_{QW} 和 F_B 分别是阱和垒中的内建电场强度, V_{QW} 和 V_B 分别是阱和垒中由于内建电场形成的势能变化, ΔE_v 是价带断续。

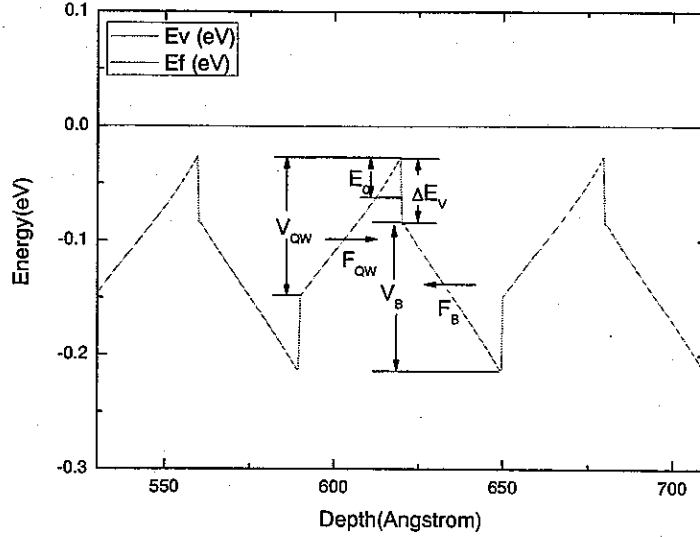


图 4-9 p 型超晶格中对空穴隧穿几率有影响的各参量的示意图

空穴从一个量子阱中隧穿到另一个量子阱中的总隧穿几率应为 $T = T_I \times T_{II}$, 将 (4-11) 至 (4-14) 式代入 (4-10) 式中得,

$$J = \frac{e^2 \rho_{DOS}^{2D} L_{SL}}{2L_{QW} \left(1 + \exp\left(\frac{E_F - E_0}{k_0 T}\right) \right)} \sqrt{\frac{2E_0}{m_{hw}^*}} F_{appl} \exp \left\{ \frac{-4\sqrt{2}}{3e\eta} \left[\frac{\sqrt{m_{hw}^*}}{F_{QW}} (V_{QW} - E_0)^{3/2} \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{\sqrt{m_{hb}^*}}{F_B} ((V_B + \Delta E_v - E_0)^{3/2} - (\Delta E_v - E_0)^{3/2}) \right] \right\} \quad (4-15)$$

其中 E_0 表示的是量子阱能级在能带图中的位置, 与 E_v 不同, 后者是量子阱能级相对于阱底的能级高度 (如图 4-9 所示)。利用 $J = \sigma_{SLV} F_{appl}$, 可以得到 p 型 AlGaIn/GaN 超晶格垂直方向的电导率为

$$\sigma_{p-SLV} = \frac{e^2 \rho_{DOS}^{2D} L_{SL}}{2L_{QW} \left(1 + \exp\left(\frac{E_F - E_0}{k_0 T}\right) \right)} \sqrt{\frac{2E_0}{m_{hw}^*}} \exp\left\{ \frac{-4\sqrt{2}}{3e\eta} \left[\frac{\sqrt{m_{hw}^*}}{F_{QW}} (V_{QW} - E_0)^{3/2} \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{\sqrt{m_{hb}^*}}{F_B} ((V_B + \Delta E_V - E_0)^{3/2} - (\Delta E_V - E_0)^{3/2}) \right] \right\} \quad (4-16)$$

将由超晶格能带计算的得到的 E_0 , F_{QW} , F_B , V_{QW} , V_B 和 ΔE_V 代入上式中可以得到 $\sigma_{p-SLV} = 2.26 \times 10^{-5} \text{Scm}^{-1}$, 而前面的实验结果为 $\sigma_{p-SLV} = 1.35 \times 10^{-5} \text{Scm}^{-1}$

可以看出理论计算的结果与实验符合得比较好, 理论值偏高可能是因为计算中采用的受主浓度 $5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 高于实际情况。值得注意的是, 这里与 Waldron 等人的计算很明显, 也很关键的不同是这里的计算考虑了费米分布, 而 Waldron 等人则采用了玻尔兹曼分布, 若也采用玻尔兹曼分布, 得到的计算结果则为: $\sigma_{p-SLV} = 2.32 \times 10^{-6} \text{Scm}^{-1}$, 几乎是实验值的 20 倍。为明确起见, 下表中分别列出了实验值, 采用费米分布得到的计算值和采用玻尔兹曼分布得到的计算值:

表 2 p-AlGaIn/GaN 超晶格垂直方向电导率的实验值
与不同理论方法计算值的对比

实验测量值	采用费米分布计算值	采用玻尔兹曼分布计算值
$1.35 \times 10^{-5} \text{Scm}^{-1}$	$2.26 \times 10^{-5} \text{Scm}^{-1}$	$2.32 \times 10^{-6} \text{Scm}^{-1}$

4.3 小结

本章介绍了对 p-AlGaIn/GaN 晶格垂直方向电阻率的实验测量和计算模拟。在测量中, 对传统的传输线方法作了些调整, 以反映超晶格垂直方向的电导率, 测得 p-Al_{0.11}Ga_{0.89}N/GaN 超晶格垂直方向的电导率为 $1.35 \times 10^{-5} \text{Scm}^{-1}$ 。接着我们采用顺序隧穿模型, 利用一维薛定谔-泊松方程自洽计算的得到的能带参数计算了该超晶格垂直方向的电导率, 得到的计算结果为 $2.25 \times 10^{-5} \text{Scm}^{-1}$, 与实验值符合得较好。其中对于 p-AlGaIn/GaN 超晶格的计算, 与所参照的文献中不同, 根据实际情况采用了费米分布, 很好的符合实验结果。

参考文献

- [1] E. F. Schubert, W. Grieshaber, and I. D. Goepfert, *Appl. Phys. Lett.*, 1996, 69, 3737.
- [2] Peter Kozodoy, Yulia P. Smorchkova, Monica Hansen, Huili Xing, Steven P. DenBaars, Umesh K. Mishra, A. W. Saxler, R. Perrin and W. C. Mitchel, *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 75, 2444.
- [3] M. Z. Kauser, A. Osinsky, A. M. Dabiran, and P. P. Chow, *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 85, 5275
- [4] S. J. Pearton, J. C. Zolper, R. J. Shul and F. Ren, *J. Appl. Phys.*, 1999, 86, 1.
- [5] I.-H. Tan, G. L. Snider, L. D. Chang and E. L. Hu, *J. Appl. Phys.*, 1990, 68, 4071.
- [6] G. L. Snider, Computer program 1D Posson/Schrodinger-A Band Diagram Calculator, University of Notre Dame, Notre Dame, IN (1996).
- [7] Sten Heikman, Stacia Keller, Daniel S. Green, Steven P. DenBaars and Umesh K. Mishra, *J. Appl. Phys.*, 2003, 94, 5321.
- [8] Sten Heikman, Stacia Keller, Yuan Wu, James S. Speck, Steven P. DenBaars and Umesh K. Mishra, *J. Appl. Phys.*, 2003, 93, 10114.
- [9] I. Vurgaftman and J. R. Meyer, *J. Appl. Phys.*, 2003, 94, 3675.
- [10] I. D. Goepfert, E. F. Schubert, A. Osinsky, P. E. Norris, and N. N. Faleev, *J. Appl. Phys.*, 2000, 88, 2030.
- [11] A. Kasic, M. Schubert, S. Einfeldt, D. Hommel and T. E. Tiwald, *Phys. Rev. B*, 2000, 62, 7365.
- [12] E. Silveira, J. A. Freitas, Jr., and O. J. Glembocki, G. A. Slack and L. J. Schowalter, *Phys. Rev. B*, 2005, 71, 41201.
- [13] O Ambacher, J Majewski, C Miskys, A Link, M Hermann, M Eickhoff, M Stutzmann, F Bernardini, V Fiorentini, V Tilak, B Schaff and L F Eastman, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2002, 14, 3399.
- [14] 曾谨言, 量子力学I, 北京: 科学出版社, 1998, p111.
- [15] E. L. Waldron, Y.-L. Li, E. F. Schubert, J. W. Graff and J. K. Sheu, *Appl. Phys. Lett.* 2003, 83, 4975.
- [16] 刘恩科, 朱秉升, 罗晋生等, 半导体物理学, 西安交通大学出版社, 1998, p177.

第五章 p-AlGaIn/GaN 超晶格中的 载流子屏蔽效应

由于 III 族氮化物材料有较强的极性,在异质结的界面会产生面密度为 $10^{12} \sim 10^{13}$ 量级的极化电荷,这样高密度的极化电荷将形成 $10^5 \sim 10^6 \text{ V/cm}$ 量级的极化场[1],这样强的极化场对 III 族氮化物异质结的光学电学性质有显著的影响,包括量子限制斯塔克效应产生[2], AlGaIn/GaN 异质结界面的二维电子气的形成[3]等。相应的,这些新特性又为器件的研制提供了新的思路,而其中一个重要的应用就是利用 p-AlGaIn/GaN 超晶格来解决 p-AlGaIn 中由于 Mg 的激活能较高而导致的空穴浓度过低的问题[4]。目前,虽然在揭示 p-AlGaIn/GaN 超晶格如何提高 Mg 受主的激活效率方面已经有了大量的工作[5-7],而且也得到了一致的结论。但是, p-AlGaIn/GaN 中空穴浓度的增加对极化场的屏蔽效应还没有引起足够的重视。虽然,在这方面,实验上已经发现了随 p-GaN/Al_xGa_{1-x}N 超晶格周期的增加[7]或 Al_xGa_{1-x}N 中 Al 组分的增加[8],超晶格中的空穴浓度会出现饱和的现象,但目前对这些现象的解释不但仅仅是停留在唯象的水平上,而且还有不同的解释,有人认为这是由于载流子的屏蔽效应引起空穴浓度的饱和[7],还有人认为是由于强极化场使大多数 Mg 受主离化而引起空穴浓度的饱和[8]。所以为了更有效的控制或提高 p-AlGaIn/GaN 超晶格中的空穴浓度,有必要对载流子屏蔽效应在超晶格中如何发生作用做进一步的研究,特别是从理论上要给出一个明确的解释。在这方面,我们做了一些尝试。

5.1 p-AlGaIn/GaN 超晶格中的载流子屏蔽效应的理论分析

5.1.1 物理图像

为了从理论上分析载流子对超晶格中极化场的屏蔽效益,首先需要对这一效应建立的过程有一个清晰的物理图像。图 5-1 显示的是调制掺杂(垒掺) AlGaIn/GaN 异质结的能带图中的价带部分。 A^0 所指示的空心圆点代表的是未离化的受主,而 A 所指示的实心圆点代表的是离化的受主,虚线代表费米能级,

$E_A(0^-)$ 表示受主离化能, 即由不带电 (0) 转变到带电 (-1) 所需要的能量。如图中 I 区和 II 区所示, AlGaIn 的价带分别在靠近和远离异质结界面的位置有两种斜率。为了理解这一现象, 需要先对受主能级随着极化场的变化有所了解。由于极化场的存在, 受主能级在能带图中的位置与其距离异质结界面的距离 z 有关, 可表示为:

$$E_a = E_b - F_z z + V_{tr}(z) \quad (5-1)$$

其中, E_b 是 Mg 在 AlGaIn 中的束缚能, F_z 是极化场的强度, $V_{tr}(z)$ 就是载流子对极化场形成的屏蔽势。由式 (1) 可见随着 z 的增大, 受主能级的位置逐渐降低, 在某一距离 z 处, 其必然降到费米能级以下, 产生离化。这也正是极化场有利于提高镁受主的激活效率的微观机制。图 5-1 中的 I 区即对应着受主能级尚未降到费米能级以下的部分, 这部分区域的受主尚未离化, 而 II 区则对应着受主能级降到费米能级以下的部分, 这部分的受主发生离化。而 I 区中的斜率较低,

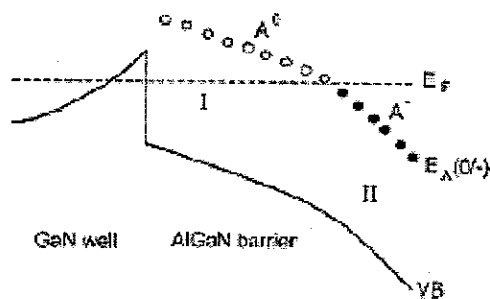


图 5-1 调制掺杂 AlGaIn/GaN 异质结价带示意图

是由于极化场被 II 区中的离化受主与异质结界面的空穴之间产生的屏蔽场所屏蔽; 而 II 区中的斜率较高, 是由于离化受主与势垒的另一界面的正的极化电荷之间形成的电场, 与极化场方向相同, 使能带图在该区域的斜率更高。

根据上述分析可知, p-AlGaIn/GaN 超晶格中的极化场有利于 Mg 受主的离化, 而且极化场 F_z 越强, E_a 降低的越快, 越有利于 Mg 受主的离化; 另一方面, 超晶格的周期增长 (z 增加) 也有利于 Mg 受主的离化。但是, 式 (5-1) 中还有代表载流子屏蔽场的一项 $V_{tr}(z)$, 该项会随着载流子浓度增加而逐渐增大, 最后有可能抵消超晶格周期增加使 Mg 受主离化增加的效应, 导致空穴浓度随超晶格周期

的增加出现饱和。但如果 p-AlGaIn/GaN 的掺杂浓度比较低, 虽然极化场较强, 但由于空穴浓度的增加受到 Mg 掺杂浓度的限制, 有可能几乎全部 Mg 受主都电离了, 也不会出现由于载流子屏蔽效应而导致的饱和效应, 这种情况在能带图上的表现就是, 图 5-1 中的 I 区和 II 区的斜率相差不大, 所以这时候出现的饱和效应必然是由于 Mg 受主的离化饱和了导致的。

5.1.2 极化场对 p-AlGaIn/GaN 超晶格的空穴浓度和能带图的影响

为了简化起见, 这里只考虑阱和垒的厚度相同的情况。图 5-2 显示了考虑极化场和不考虑极化场时, p-GaN/Al_{0.1}Ga_{0.9}N 超晶格中的空穴浓度随超晶格周期长度的变化。可见极化场对 p-AlGaIn/GaN 超晶格中的空穴浓度有着显著的影响, 一方面极化场的存在使空穴浓度显著增加, 另一方面考虑极化场时, 随着超晶格周期的增强, 空穴浓度很明显的饱和现象。而不考虑极化场时, 空穴浓度随超晶格周期的增加始终呈现递减的趋势。图 5-3 显示了超晶格周期为 20nm 时考虑和

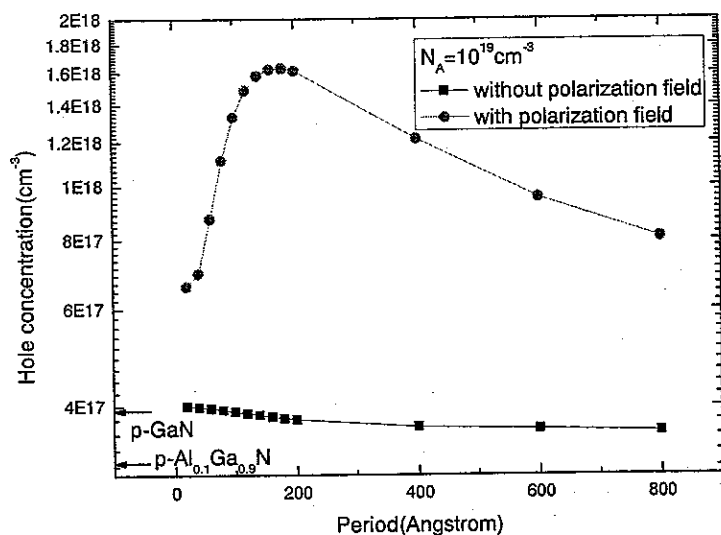


图 5-2 极化场的存在与否对 p-GaN/Al_{0.1}Ga_{0.9}N 超晶格的空穴浓度的影响

不考虑极化场时计算得到的超晶格的价带图, 可以看出考虑极化场时, 超晶格的价带变成了锯齿形, 如前述所解释的, 这有利于 Mg 受主的离化, 从而显著提高

了空穴浓度。

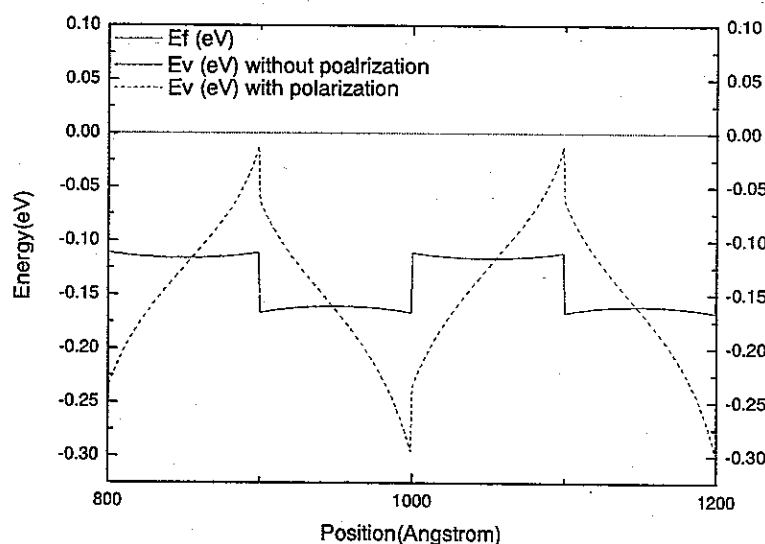


图 5-3 极化场对周期为 20nm 的 p-GaN/Al_{0.1}Ga_{0.9}N 超晶格的能带图的影响

5.1.3 p-Al_xGa_{1-x}N/GaN 超晶格中铝组分对

载流子屏蔽效应的影响

为了研究, p-AlGa_N/Ga_N 超晶格中铝组分变化对空穴浓度饱和现象的影响, 针对 Mg 受主的浓度 N_A 分别为 $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$, $5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$, $1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 时, 我模拟了超晶格中铝组分从 0.1 变化到 0.4 时, 超晶格的空穴浓度随超晶格周期长度的变化, 如图 5-4 所示。在不同的 Mg 受主浓度下, 不同铝组分对超晶格的空穴浓度随超晶格周期变化的影响有一些共同的特点: 第一, 都有明显的载流子饱和的现象; 第二, 在同一 Mg 受主浓度下, Al 组分不同的超晶格有不同的饱和空穴浓度; 第三, 在同一受主浓度下, 随着 Al 组分的增加出现空穴浓度饱和超晶格周期逐渐缩短, 且 Al 组分越高, 这种缩短越不明显 (如各图 5-4 (b), (c) 中箭头所指)。针对第一个现象, 在后面对能带图的分析中将看到, 这些空穴浓度饱和现象都是由于载流子屏蔽效应引起的。而第二个现象的出现则是由于 Al 组分越高, 极化场也越强, 相应的就需要更高的空穴浓度来屏蔽这样的极化场。第三个现象也很好理解, 铝组分越高, 极化场就越强, 如式(5-1)所示, 为使空穴浓度增加到对极化场有明显的屏蔽效应所需的 z 就越小, 在超晶格中, z 就代表了超晶格的周期。

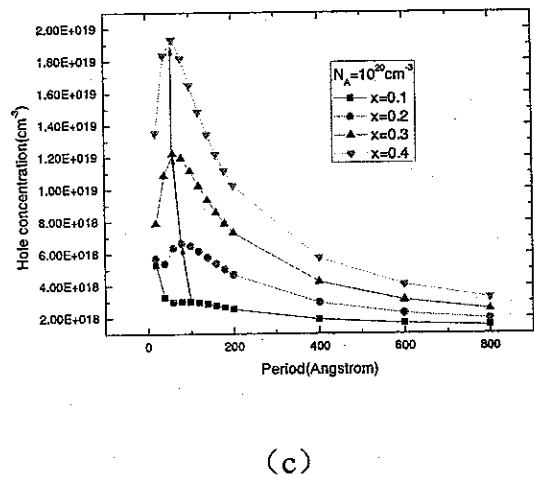
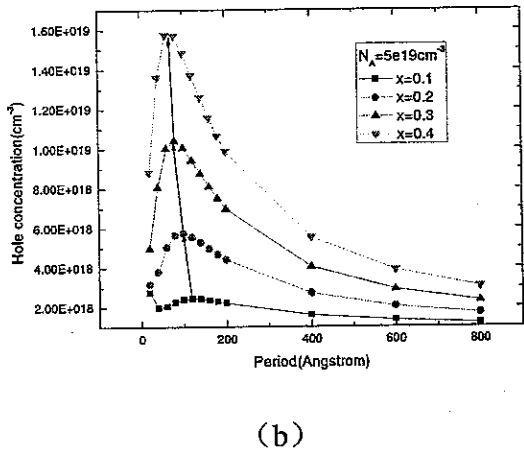
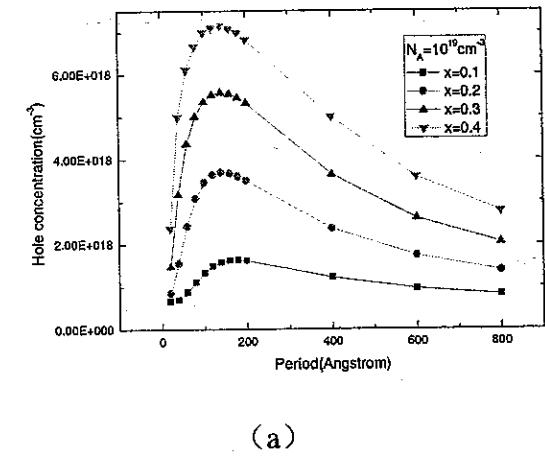


图 5-4 在不同 Mg 受主浓度下 p-GaN/Al_xGa_{1-x}N 超晶格的铝组分对载流子浓度饱和现象的影响: (a) $N_A=1\times10^{19}\text{cm}^{-3}$; (b) $N_A=5\times10^{19}\text{cm}^{-3}$; (c) $N_A=1\times10^{20}\text{cm}^{-3}$

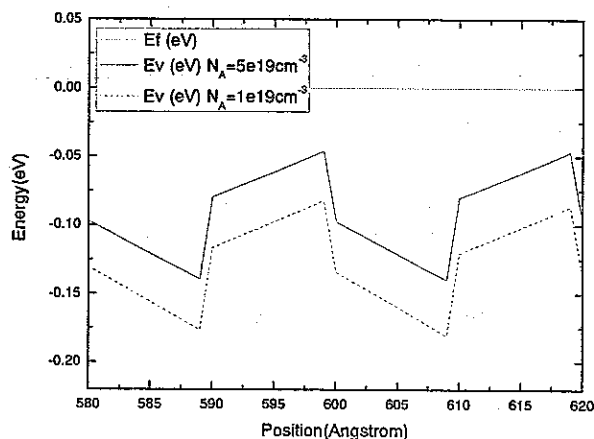
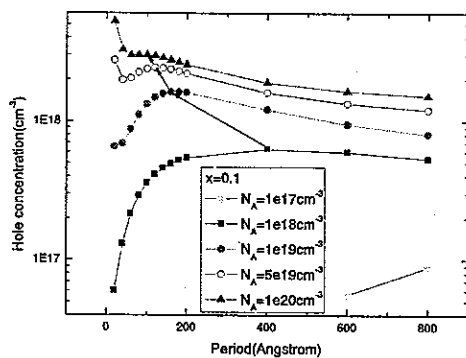
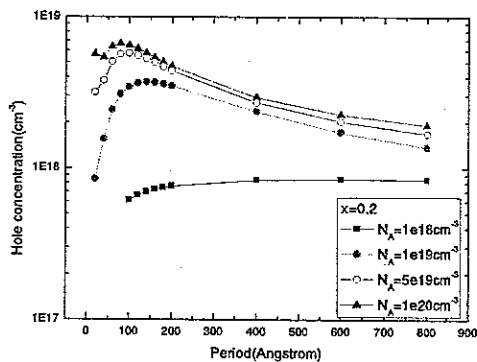


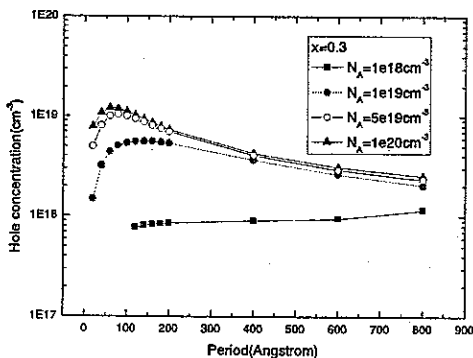
图 5-5 周期为 2nm 的 GaN/Al_{0.1}Ga_{0.9}N 超晶格在 Mg 受主浓度分别为 $5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 和 $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 时的能带图



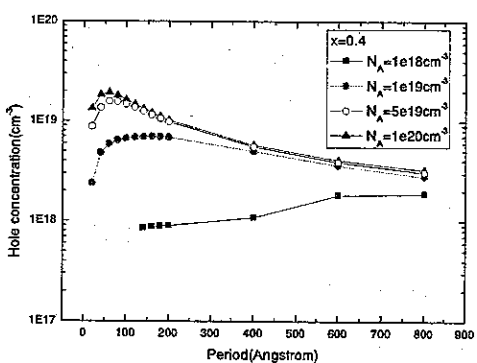
(a)



(b)



(c)



(d)

图 5-6 在不同铝组分下 p-GaN/Al_xGa_{1-x}N 超晶格的 Mg 受主浓度变化对载流子饱和现象的影响: (a) $x=0.1$; (b) $x=0.2$; (c) $x=0.3$; (d) $x=0.4$

当然,图 5-4 中三种不同的 Mg 受主浓度下,空穴浓度的饱和现象还有一些非常明显的不同点。这就是,随着 Mg 受主浓度的增加,Al 组分较低的情况下,逐渐开始出现空穴浓度先降低后升高的现象。如图 5-5 所示,在 Al 组分为 0.1,超晶格周期为 2nm 的情况下,超晶格的能带尚未形成很明显的锯齿状结构,意味着极化场的影响尚不是很明显,因而当 Al 组分较低,超晶格周期较短时,在较高的 Mg 受主浓度下,空穴浓度很容易达到屏蔽极化场的程度,从而随着超晶格周期的增加,表现出没有极化场时的特性。

5.1.4 p-GaN/Al_xGa_{1-x}N 超晶格中 Mg 受主浓度的变化

对载流子屏蔽效应的影响

在上一部分中,仅仅计算了 N_A 大于等于 $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 时, p-GaN/Al_xGa_{1-x}N 超晶格的空穴浓度在不同铝组分下随周期的变化。为了研究 Mg 受主浓度对超晶格中载流子屏蔽效应的影响,这里又进一步计算了 N_A 分别为 $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 和 $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 时,在不同铝组分下,空穴浓度随超晶格周期的变化。图 5-6 显示了在 Al 组分分别为 0.1, 0.2, 0.3 和 0.4 时,在不同 Mg 受主浓度下 p-GaN/Al_xGa_{1-x}N 超晶格的空穴浓度随超晶格周期的变化。和图 5-4 中一样,在不同 Al 组分下,超晶格的空穴浓度的饱和现象随 Mg 受主浓度的变化也有一些共同的特点。第一,如图 5-6 (a) 中的箭头所示,随 Mg 受主浓度的提高,达到饱和时的超晶格周期逐渐缩短,且缩短的幅度逐渐减小;第二,随着 Mg 受主浓度的增加,饱和时的空穴浓度,越来越接近。第一个现象很好理解, Mg 受主浓度越高,随着超晶格周期的增加, Mg 受主离化的速度也就越快,所以在较低的超晶格周期下,空穴浓度就可以达到足以明显屏蔽极化场的量值。而第二个现象,主要表现在当 x 分别为 0.1 和 0.2 时, Mg 受主浓度为 $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 和 $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 时的饱和空穴浓度相差较大,这说明这两种情况下,空穴产生饱和的机制有可能不一样。为了研究这一问题,我又计算了 Al 组分为 0.1, Mg 受主浓度分别为 $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$, $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 和 $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 时 AlGaIn/GaN 超晶格的能带图,如图 5-7 所示。这里需要说明的是,图 5-7 中的横坐标是归一化的超晶格周期, L 是阱层(垒层)的厚度,一个超晶格周期是 $2L$,图中显示了两个周期范围内超晶格的能带图。

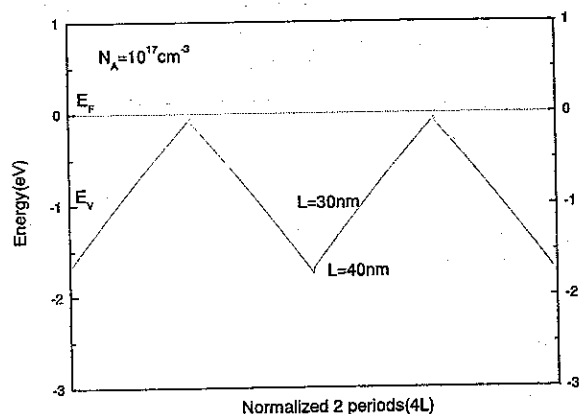
由图 5-7 可以看出随着 Mg 受主浓度的增加超晶格的价带有两方面的变化趋

势,一是极化场使价带的倾斜程度明显降低,这可以从图 5-7 (a), (b), (c) 中价带的最低能量值的变化看出,当 Mg 受主浓度仅有 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 时,超晶格价带的最低能量可以达到将近 -2eV,但是当 Mg 受主浓度增加一个量级达到 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 时,这一值降到了不到 -0.8eV,若 Mg 受主浓度进一步增加,此值更进一步降到了不到 -0.3eV。这一现象正是反映了载流子屏蔽效应的影响,载流子浓度越强,其对极化场的屏蔽也就越强,减弱了极化场使超晶格价带降低的效应(如图 5-1 所示)。这里需要说明的是,载流子对极化场的屏蔽,只要载流子在异质结界面聚集就已经发生作用了,并不是只有其对能带的形状产生明显影响时才存在。这可以从 Mg 受主浓度为 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 时,由能带计算得到的超晶格中的内建电场强度 ($4.27 \times 10^5 \text{ V/cm}$) 比直接用极化电荷计算得到的极化场强度 ($4.50 \times 10^5 \text{ V/cm}$) 稍小看出来。这里,单纯极化电荷产生的极化电场强度可由下式计算得到[9]。

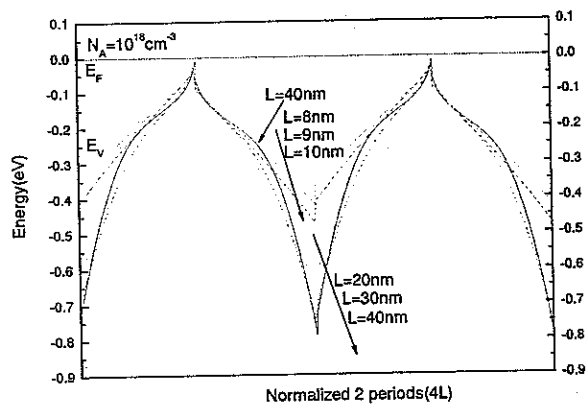
$$F_1 = \frac{P_2 - P_1}{\epsilon_0(\epsilon_1 + \epsilon_2 L_1/L_2)} \quad F_2 = -F_1(L_1/L_2) \quad (5-2)$$

其中下标 1 和 2 分别代表形成异质结的两种材料, F 是极化场强度, P 是电极化强度, $P_2 - P_1$ 得到的是界面的极化电荷面密度, L 是异质结两侧材料的厚度, ϵ 是材料的介电常数。

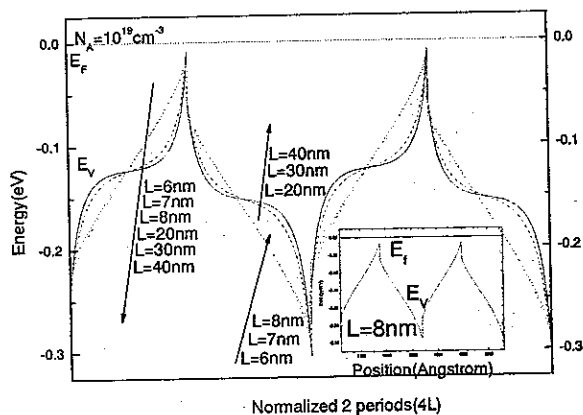
超晶格价带形状随着 Mg 受主浓度增加的另一变化趋势是,在周期较长时,价带弯曲的程度越来越大。以铝组分为 0.1 时的超晶格为例,图 5-7 (a) 中,对于 Mg 受主浓度为 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 的超晶格,当超晶格周期 $2L$ 增加到 80nm 时,超晶格价带都没有出现弯曲,说明载流子屏蔽效应还很弱,但由图 5-6 (a) 可知,此时超晶格中的空穴浓度已经非常接近 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 。所以对于 Mg 受主浓度为 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 的超晶格,可以判断其载流子的饱和机制是强极化场使大多数的 Mg 受主离化。当 $x=0.3$ 和 0.4 时, Mg 受主浓度为 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 的超晶格的空穴浓度的饱和现象也属于这种情况,这是因为,其一,他们的空穴浓度在超晶格周期较长时,已经达到甚至超过了 Mg 受主浓度;其二,他们的价带形状在空穴浓度饱和时没有发生明显的弯曲。对 Mg 受主浓度为 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 的超晶格,由图 5-7 (b) 可以看到,当超晶格的周期达到 40nm 时,超晶格的价带开始有明显的弯曲,说明载流子的屏蔽效应明显增强,参考图 5-6 (a),可以看到对 Mg 受主浓度为 1



(a)



(b)



(c)

图 5-7 Mg 受主浓度不同时 p-GaN/Al_{0.1}Ga_{0.9}N 超晶格的能带随超晶格周期的变化

(a) $N_A=1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ (b) $N_A=1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ (c) $N_A=1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$

$\times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 的超晶格, 其空穴浓度在超晶格周期为 40nm 时达到饱和, 而且此饱和值为 $6 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$, 已很接近于 Mg 受主浓度。可见, 当超晶格周期已达到 40nm 时, 由于 Mg 受主浓度不高, 超晶格周期进一步增加而产生的空穴浓度增加的效应不足以抵消随之而来的屏蔽效应的增强, 导致空穴浓度开始下降。所以可以说, 这种情况下的空穴浓度的饱和是载流子屏蔽效应和 Mg 受主浓度限制共同起作用的结果。当 $x=0.2$ 时, Mg 受主浓度为 $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 的超晶格的空穴浓度的饱和现象也属于这种情况。再看看 Mg 受主浓度为 $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 的超晶格的能带图 (图 5-7 (c)), 由其中的小插图可以看到当超晶格的周期达到 16nm 时, 价带已有较明显的弯曲, 对应于图 5-6 (a), 此时的空穴浓度达到了饱和, 而饱和空穴浓度仅为 $1.6 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, 远小于 Mg 受主浓度 $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 。再看看, 超晶格周期进一步增大后的能带图, 可以看到夹带的弯曲越来越严重, 当周期达到 80nm 时, 部分价带甚至几乎被拉平。这很明显是载流子屏蔽效应起作用的结果。对于 Mg 受主浓度大于 $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 的超晶格, 有类似的结论, 即空穴浓度的饱和主要是由于载流子屏蔽效应造成的。

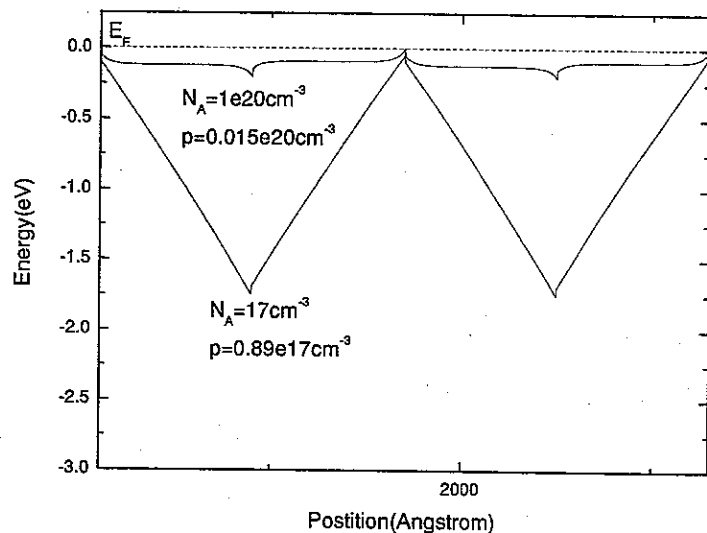


图 5-8 在不同 Mg 受主浓度下周期为 80nm 的 p-GaN/Al_{0.1}Ga_{0.9}N 超晶格的能带图

为进一步理解不同的空穴浓度饱和机制, 图 5-8 给出了 Mg 受主浓度分别为 $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 和 $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 时, 周期为 80nm 的 p-GaN/Al_{0.1}Ga_{0.9}N 超晶格的能带图。由这个图可以很直观的看出, 低受主浓度下 (比如 $N_A=1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$) 空穴

浓度的饱和是由于受主受主浓度限制; 而高受主浓度下(比如 $N_A=1\times 10^{20}\text{cm}^{-3}$), 空穴浓度的饱和则完全是载流子的屏蔽效应导致的了。

5.2 对目前已有文献报道的实验现象的解释

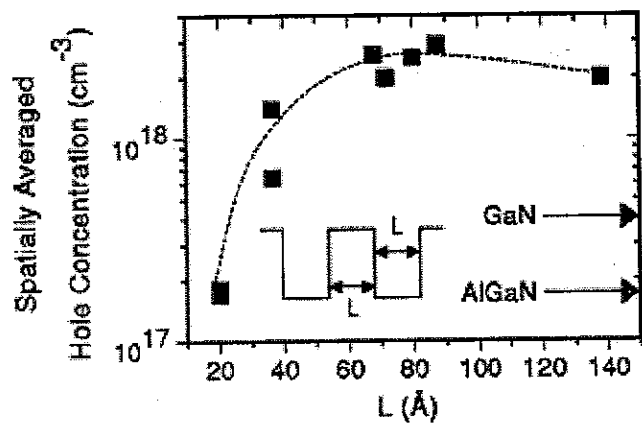


FIG. 3. Room temperature Hall effect measurements on superlattice samples. The arrows indicate values obtained on bulk films of Mg-doped GaN and $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$. The dashed line is an eye guide.

图 5-9 Kozodoy 等对 Al 组分为 0.1, Mg 掺杂浓度大于 $1\times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ 的 AlGa_{0.1}N/GaN 超晶格的实验结果

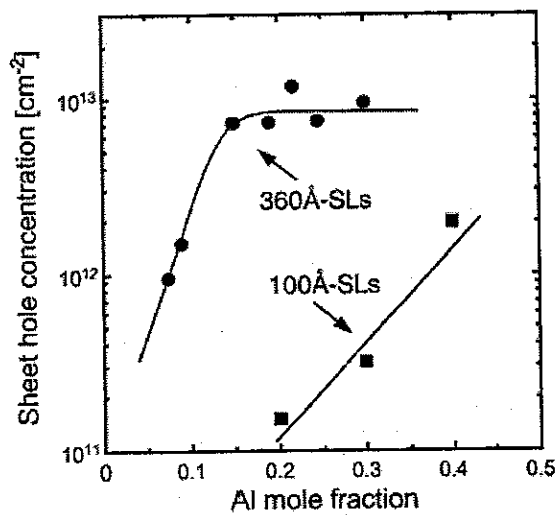


Fig. 1. Sheet hole concentration of uniformly Mg-doped $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ SLs with the period thicknesses of (●) 360 Å and (■) 100 Å as a function of Al mole fraction.

图 5-10 Kumakura 等人对不同铝组分下 Mg 掺杂浓度为 $2\times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ 的 p-AlGa_{0.1}N/GaN 超晶格的实验结果

目前在实验工作中,已经有人注意到了 p-AlGaIn/GaN 超晶格中随超晶格周期的增加空穴浓度的饱和效应[7, 8]。图 5-9 (a) 给出的是来之加州大学圣巴巴拉 (UCSB) 大学的 Kozodoy 等人的实验结果[7]。可以看到,他们的实验结果和本工作中相同条件下的模拟结果很接近(参图 5-6 (a)),根据我的模拟结果,他们的 Mg 受主浓度应该介于 $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 和 $5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 之间。Kozodoy 等人对于这种空穴浓度的饱和现象的解释和本工作中理论模拟得到的结论相同,即载流子屏蔽效应,这是因为他们的受主浓度大于 $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 。同时,日本 NTT 基础研究实验室的 Kumakura 等人则发现了随 Al 组分增加, p-AlGaIn/GaN 超晶格的空穴浓度会出现饱和的现象[8],如图 5-10 所示。他们认为这一现象是由于极化场将几乎所有 Mg 受主都离化了所导致的。但是,若将他们实验结果中的饱和空穴面密度转化为在一个周期的范围内的空穴浓度,将得到 $2.7 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$,此值远小于他们的超晶格样品中的 Mg 掺杂浓度 ($2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$)。而根据本工作的模拟结果,只有 Mg 受主浓度小于 $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 时,才会出现 Mg 受主浓度限制而产生的空穴浓度饱和现象。而由图 5-6 可知随着 Al 组分的增加,空穴浓度应该也是逐渐增加的。所以,我认为,他们对实验结果的解释欠妥。根据对文献的调研,我认为对他们的实验结果的更合理的解释是 AlGaIn 的临界厚度的限制[10]。对于 36nm 周期的 AlGaIn/GaN 超晶格,当 Al 组分增加到大于 0.15 时,超晶格中的 AlGaIn 层的厚度很可能已达到或接近了相应临界厚度,从而导致极化场的驰豫,使空穴浓度不会进一步增加,从而出现了饱和。

5.3 载流子屏蔽效应对 p-AlGaIn/GaN 超晶格的垂直方向电导率的影响

为计算不考虑屏蔽场时超晶格垂直方向的电导率,将上一章的式 (4-16) 稍作修改如下,

$$\sigma_{p-SLV} = \frac{e^2 \rho_{DOS}^{2D} L_{SL}}{2L_{QW} \left(1 + \exp\left(\frac{E_F - E_0}{k_0 T}\right) \right)} \sqrt{\frac{2 \left(\frac{3}{16} \frac{ehF_{pol}}{\sqrt{2m_{hw}^*}} \right)^{2/3}}{m_{hw}^*}}}$$

$$\times \exp \left\{ \frac{-4\sqrt{2}}{3e\eta} \left[\frac{\sqrt{m_{hw}^*}}{F_{QW}} \left(F_{QW} L_{QW} - \left(\frac{3}{16} \frac{ehF_{pol}}{\sqrt{2m_{hw}^*}} \right)^{2/3} \right)^{3/2} \right. \right. \quad (5-3)$$

$$\left. \left. + \frac{\sqrt{m_{hb}^*}}{F_B} \left(\left(F_{QB} L_{QB} + \Delta E_V - \left(\frac{3}{16} \frac{ehF_{pol}}{\sqrt{2m_{hw}^*}} \right)^{2/3} \right)^{3/2} - \left(\Delta E_V - \left(\frac{3}{16} \frac{ehF_{pol}}{\sqrt{2m_{hw}^*}} \right)^{2/3} \right)^{3/2} \right) \right] \right\}$$

其中, F_{pol} 采用式(5-2)代入。计算结果如图 5-11 所示。可以看到, 超晶格垂直方向的电导率受屏蔽场的影响非常大, 考虑屏蔽场时得到的电导率比不考虑屏蔽场时的电导率高出了 10^{15} 量级, 而且载流子屏蔽效应越强 (Mg 受主浓度越高), 电导率也越高。由图 5-8 可以看到载流子屏蔽效应能使隧穿势垒高度由 $1.75eV$ 降低到 $0.25eV$, 而由上一章的式 (4-13), (4-14) 可以看到隧穿几率和隧穿势垒高度成负 e 指数关系, 相应的电导率的巨大差异也就很好理解了。所以, 在考虑与 III 族氮化物异质结中的内建电场有关的现象时, 要慎重考虑是否可以忽略屏蔽效应的影响, 否则有可能使分析结果与真实情况之间产生巨大的差异。

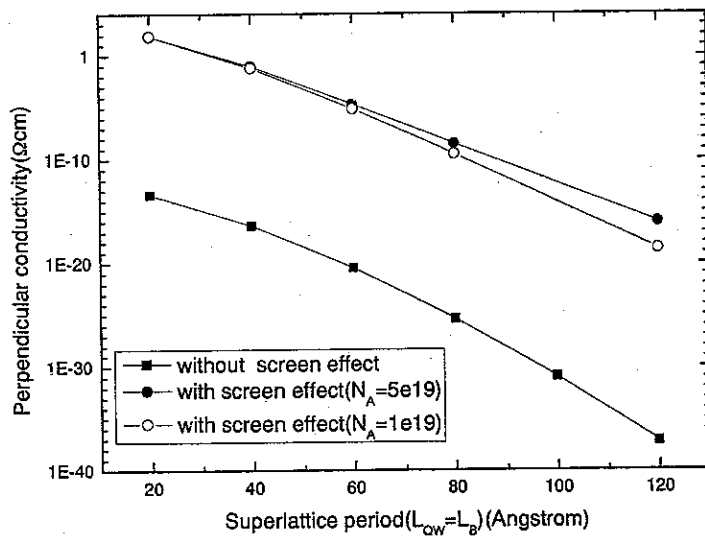


图 5-11 载流子屏蔽效应对 p-GaN/Al_{0.11}Ga_{0.89}N 超晶格的垂直方向电阻率的影响

5.4 小结

本章从理论上研究了 Mg 受主浓度, 超晶格周期及 Al 组分对 p-AlGaIn/GaN 超晶格中的载流子屏蔽效应的影响。发现当 Mg 受主浓度小于 $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 时, 超晶格中空穴浓度随超晶格周期的增加而饱和的现象, 是由 Mg 受主浓度限制而产生的。但是, 当 Mg 受主浓度高于 $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 时, 这一空穴浓度饱和现象的出现则是由于载流子屏蔽效应而产生的。最后, 本章对比了考虑屏蔽效应前后, 超晶格垂直方向电导率的变化, 发现考虑屏蔽效应后超晶格中的垂直方向的电导率提高了 10^{15} 量级。说明屏蔽效应对超晶格乃至所有 III 族氮化物异质结的影响通常是非常大的, 在分析实际问题时, 需要慎重考虑是否可以忽略载流子的屏蔽效应。

参考文献

- [1] O. Ambacher, B. Foutz, J. Smart, J. R. Shealy, N. G. Weimann, K. Chu, M. Murphy, A. J. Sierakowski, W. J. Schaff, L. F. Eastman R. Dimitrov, A. Mitchell and M. Stutzmann, J. Appl. Phys., 2000, 87, 00334.
- [2] S. J. Pearton, J. C. Zolper, R. J. Shul and F. Ren, *J. Appl. Phys.*, 1999, 86, 1.
- [3] S. C. Jain, M. Willander, J. Narayan and R. Van Overstraeten, *J. Appl. Phys.*, 2000, 87, 965.
- [4] I. D. Goepfert, E. F. Schubert, A. Osinsky, P. E. Norris, and N. N. Faleev, *J. Appl. Phys.*, 2000, 88, 2030.
- [5] E. F. Schubert, W. Grieshaber, and I. D. Goepfert, *Appl. Phys. Lett.*, 1996, 69, 3737.
- [6] Peter Kozodoy, Yulia P. Smorchkova, Monica Hansen, Huili Xing, Steven P. DenBaars, Umesh K. Mishra, A. W. Saxler, R. Perrin and W. C. Mitchel, *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 75, 2444.
- [7] Peter Kozodoy, Monica Hansen, Steven P. DenBaars, and Umesh K. Mishra, *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 74, 3681.
- [8] Kazuhide Kumakura, Toshiaki Makimoto and Naoki Kobayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2000, 39, 2428.
- [9] A. D. Bykhovski, B. L. Gelmont and M. S. Shur, *J. Appl. Phys.*, 1997, 81, 6332.
- [10] Kazuhide Kumakura and Naoki Kobayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 1999, 38, L1012.

第六章 大功率 LLO-LED 的初步研究

蓝宝石衬底硬度高, 导热导电不好, 这就给其上外延生长的 III 族氮化物器件的工艺制备及工作性能带来很多不利的影响 (如图 6-1(a)), 基于此人们发展了激光剥离(LLO)技术, 将蓝宝石衬底进行剥离, 制备出 LLO-LED, 由于在散热、电流扩展等方面的极大改善, 这种 LED 较传统 LED 已表现出很强的优势。

LLO 技术在 III 族氮化物材料中的应用开始于 1996 年[1], William S. Wong (美国) 和 Michael K. Kelly (德国) 在这一技术的发展应用中起到了关键作用 [1-5]。所谓 LLO 技术, 就是利用 GaN 瞬时吸收短波长(比如 248nm)激光能量而热分解的特点实现蓝宝石与 GaN 的分离, 具体应用中, 用短波长激光从蓝宝石背面射入样品, 由于这些光在蓝宝石中没有吸收, 其就直达蓝宝石和 III 族氮化物外延层的界面, 并被界面的 GaN 缓冲层所吸收, 而缓冲层本身晶体质量就不过, 吸收了这些激光能量后很容易分解, 从而实现蓝宝石与 III 族氮化物外延层的分离。

最早的 GaN 基 LLO-LED 是由 Wong 等人实现的[6, 7], 而后很多工作着眼于, 着眼于对比激光剥离前后 LED 光电性能的变化[6, 8-11], 但是由于大多数激光剥离制备的 LED 都是小面积 LED($300 \times 300 \mu\text{m}^2$), 针对大面积($1\text{mm} \times 1\text{mm}$)、大功率 LED 的光电性能在剥离前后的对比还没有。虽然针对小管芯(小面积 LED)的研究结果, 表明激光剥离过程对 LED 的光电性能没有影响, 但对于大管芯(大面积 LED), 这一结论是否仍然成立, 仍是一个值得研究的问题, 这是因为: (1) 激光的光斑有一定面积, 且激光光斑能量分布不均匀, 所以管芯越大受其影响越大; (2) 管芯越大, 受激光剥离可能产生的漏电的影响就越大。基于此, 我们利用倒装焊大功率蓝光 LED 对此问题进行了研究。

此外, 由于激光剥离后得到的 n-GaN 表面是 N-面的, 利用 N 面 GaN 易于腐蚀的特点[12, 13], 可以实现如图 6-1(b)所示 LLO-LED 的表面粗糙化。基于此, 我们在这方面也开展了一些初步的研究, 研究了光辅助化学腐蚀 N-面 GaN 过程中, 腐蚀时间, 腐蚀液浓度及光强度对表面粗化效果的影响。

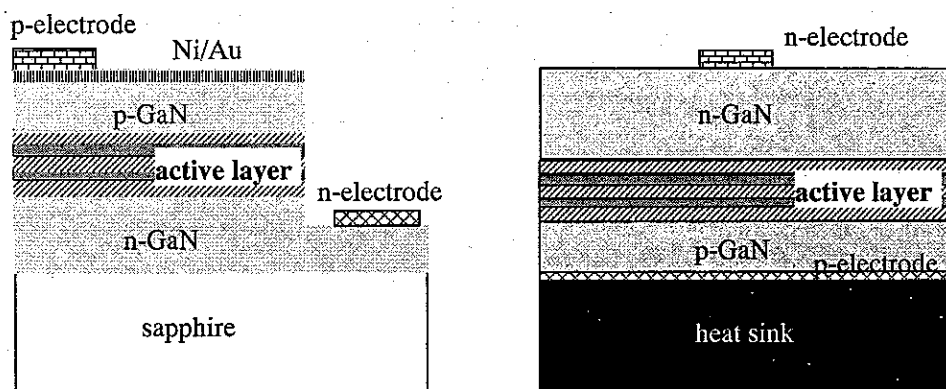


图 6-1 GaN 基 LED 结构示意图 (a)平面结构 (b)垂直结构

6.1 大功率 LED 激光剥离前后光电性能对比研究

6.1.1 实验过程

为对比大功率 LED 激光剥离前后光电性能的变化, 我们分别采用了尚未装到管座上的管芯和已经装到管座上但尚未封装的管芯。

对于未装到管座上的管芯, 我们将管芯分为两部分, 我们将其中一部分采用了如图 1(a)所示的实验过程先剥离蓝宝石时候再测量, 具体实验过程为先将管芯蓝宝石向上用能溶于丙酮的胶倒扣着粘在支撑材料上, 接着进行蓝宝石的剥离, 然后用不溶于丙酮的胶将玻璃作为透明支撑粘在激光剥离面上, 最后用丙酮将最初采用的支撑移去, 重新露出管芯的电极, 采用图中小插图所示的方式, 从透明的玻璃支撑这一面进行剥离后管芯光功率的测量; 为进行对比, 我们又将另一部分未剥离管芯也放在玻璃上, 透过玻璃进行光功率的测量。对于已装在管座上的管芯, 我们则在剥离之前先测了其电流电压(I-V), 光功率电流(L-I)曲线, 外量子效率电流(η_{ext} -I)曲线。接着, 我们再将其进行激光剥离, 由于其已经倒装在管座上, 蓝宝石向上露出, 所以可以直接用激光进行剥离, 但在剥离之前, 我们先要用环氧树脂将管芯与管座之间的空隙填满, 以免剥离过程中外延片崩裂。剥离蓝宝石后, 我们对同一管芯又再次测量了其 I-V, L-I 和 η_{ext} -I 曲线。

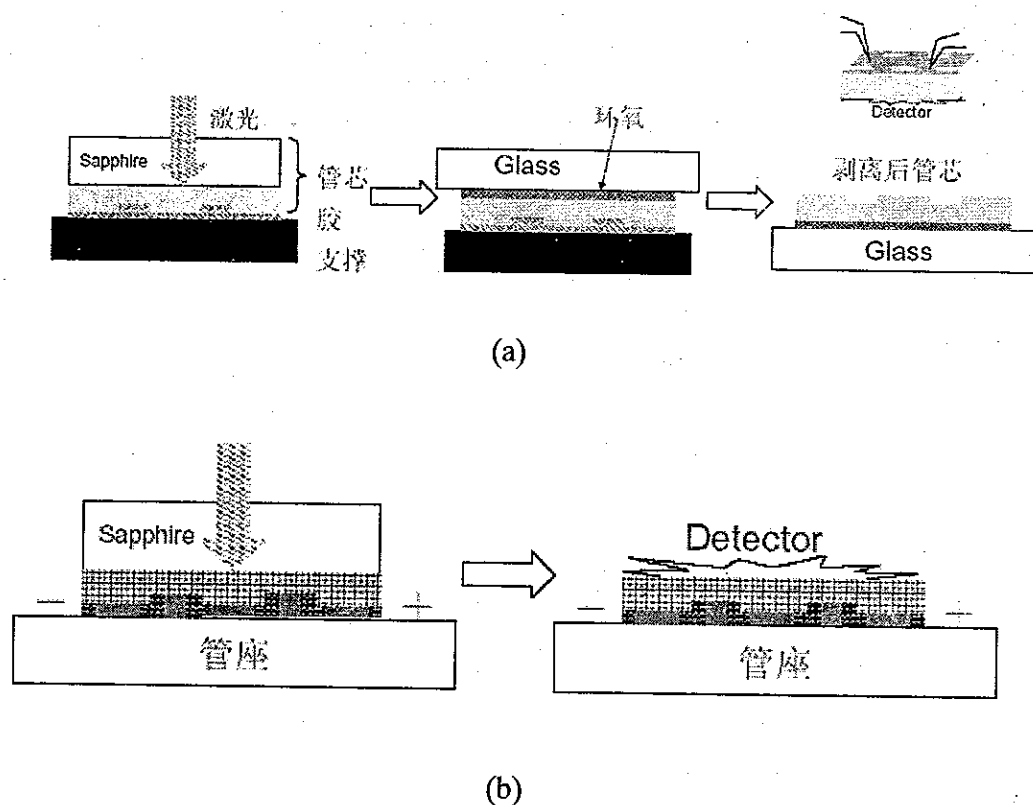


图 6-2 (a)不同管芯(尚未倒装)间激光剥离前后对比;

(b)同一管芯(已经倒装)剥离前后对比

6.1.2 不同管芯间对比激光剥离前后出光性能的变化

图 6-3 显示了激光剥离前后大功率 LED 的 L-I 曲线在不同管芯之间的对比。虽然不是同一管芯剥离前后的对比,但是我们可以看到未剥离管芯(10 个)的 L-I 曲线有很好的的一致性,这说明实验中所采用的这批样品的均匀性很好,所以虽然由于工艺上的难度[如图 6-2(a),需要将剥离后的管芯翻转并转移到玻璃支撑上],我们只得到了一个剥离后管芯的 L-I 和 η_{ext} -I 曲线,但我们仍可以认为其结果能真实的反应激光剥离的影响。由图 6-3,我们可以看到,剥离后 LED 的出光功率不降反升,说明蓝宝石的剥离对于提高 LED 的出光效率很有帮助(350mA 时提高 28%),这是因为通过剥离蓝宝石减少了 LED 中的光出射时所需经过的界面数,也就减少了反射损失。根据由全反射角决定的出射光锥,我们可以得到界面是平面时由光密质到光疏质的出光效率为:

$$\frac{1}{2}(1 - \cos \Phi_c) \quad (6-1)$$

根据上式可以计算得到蓝光先后经过 GaN 蓝宝石和蓝宝石空气界面时的出光效率为 1.42%，而直接从 GaN 出射到空气中的出光效率为 4.55%，可以看到理论上剥离蓝宝石将使出光效率提高 4 倍。但我们实验的效果没有这么明显，这是因为我们所采用的 LED 管芯是在图形化衬底上生长的，GaN 与蓝宝石的界面不是平面，已经提高了出光效率，所以剥离蓝宝石的效果才不明显。

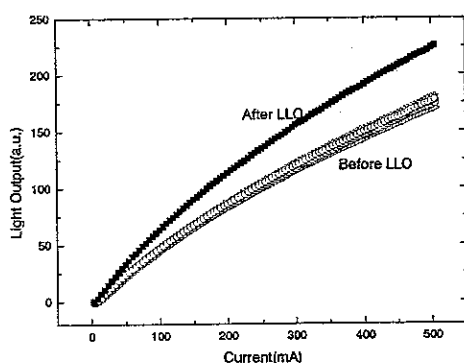


图 6-3 激光剥离前后 L-I 曲线在不同管芯之间的对比

6.1.3 同一管芯激光剥离前后光电性能的对比

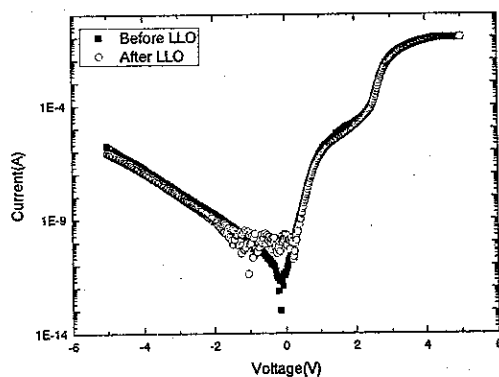


图 6-4 激光剥离前后 I-V 曲线在同一管芯上的对比

图 6-4 用对数坐标显示了激光剥离前后同一管芯的 I-V 曲线的变化。采用对数坐标可以精确的反应 LED 中的小电流受激光剥离的影响，而这部分小电流恰恰反应了 LED 中的隧道电流[14]，若激光剥离给量子阱带来了损伤，势必通过

产生的缺陷使隧道电流增加。但是我们可以看到激光剥离过程对 LED 中的小电流几乎没有影响,说明激光剥离并未增加大管芯 LED 中的漏电,这与 Wong 等人对小管芯的实验结果一致[6]。由于电学性能对器件中的缺陷更敏感,我们的实验进一步证实了激光剥离技术在大功率 LED 中应用的可行性。

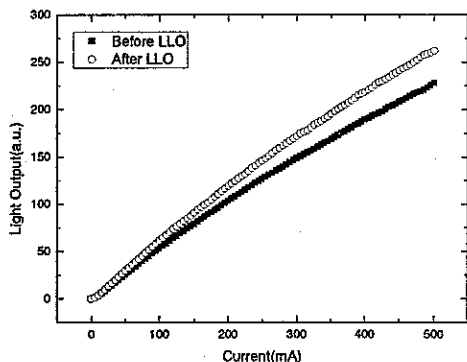


图 6-5 激光剥离前后 L-I 曲线在同一管芯上的对比

图 6-5 显示了激光剥离前后同一管芯的 L-I 曲线的变化。图中反应的结果与图 6-3 由不同管芯之间对比得到的结果相同,进一步证实了蓝宝石的剥离对提高 LED 出光效率的作用。

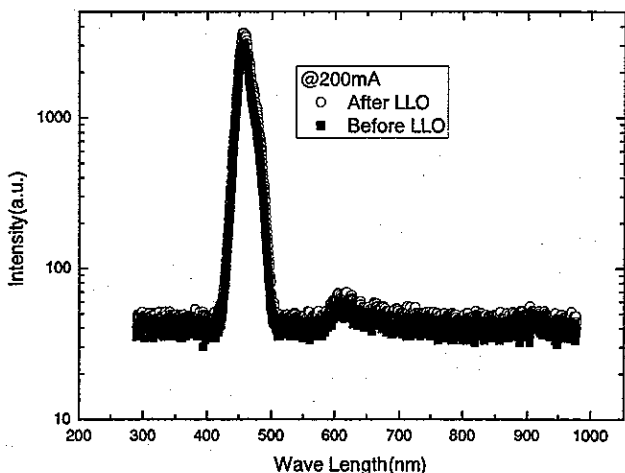


图 6-6 激光剥离前后 E-L 谱在同一管芯上的对比

图 6-6 显示了激光剥离前后同一管芯的电致发光谱(EL)的变化,可以看到蓝

宝石剥离后 LED 电致发光的峰值波长没有变化, 同样与 Wong 等人的实验结果一致[6]。

所以, 综上所述, 虽然大功率 LED 的芯片面积较大, 受激光能量密度不均匀的影响也更大, 我们通过倒装焊 LED 管芯在剥离前后的 L-I, I-V, EL 曲线的变化说明, 激光剥离技术容样适用于大功率 LED, 不会造成其漏电的增加, 影响其性能, 另一方面, 通过剥离蓝宝石可以使 LED 中产生的光直接由 GaN 出射到空气中, 促进了 LED 出光效率的增加。

6.2 N 面 GaN 表面粗糙化的研究

6.2.1 实验过程

我们的实验是在激光剥离后的 LED 外延片上进行的。首先, 我们将外延片的 p 型面用银胶粘在硅片上, 使蓝宝石面向上露出。接着, 我们采用 KrF 准分子激光从蓝宝石面射入样品实现蓝宝石的剥离, 露出 LED 外延片的 N 极性面。由于如图 6-1(b)所示, N-面 GaN 上还有 n-型电极, 容易理解, 为了将表面粗糙化技术应用到器件上, 要求其对电极没有钻蚀现象。为了研究电极在腐蚀过程中所受的影响, 在腐蚀之前, 我们先在样品上用 Au 镀上了电极图形。腐蚀实验是在氙灯照射下的 KOH 溶液中进行的。首先, 我们固定氙灯的光强和 KOH 溶液的浓度, 研究不同腐蚀时间对表面粗化效果的影响; 接着, 我们固定氙灯光强和腐蚀时间, 研究不同 KOH 溶液浓度对表面粗化效果的影响; 最后, 我们固定 KOH 溶液的浓度和腐蚀时间, 研究不同光强对表面粗化效果的影响。对表面粗化效果的评价, 我们是通过扫描电子显微镜(SEM)观察腐蚀后表面来进行的。

6.2.2 腐蚀时间的影响

图 6-7 显示了光强为 80mW/cm^2 , KOH 溶液浓度为 2.2M 时, 不同腐蚀时间对表面粗化效果的影响。所有结果都是放大 15 万倍的, 图中标尺代表 200nm。可以看到腐蚀时间对表面粗糙化效果的影响非常明显, 而且腐蚀后的形貌是六棱锥形, 反映了 III 族氮化物的晶体对称性, 与 Gao 等人[13]的实验结果一致。腐蚀 2 分钟开始有明显的粗糙化效果, 腐蚀 4 分钟后, 表面特征形貌的尺度就已达

到 200nm, 随着腐蚀时间的增加, 表面形貌的尺度进一步增大。到腐蚀 10min 时, 表面形貌的尺度已经接近微米量级。

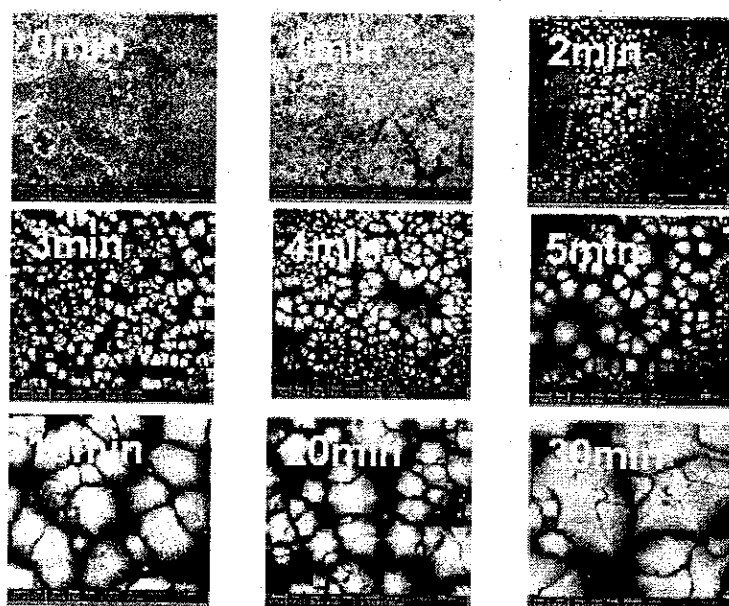
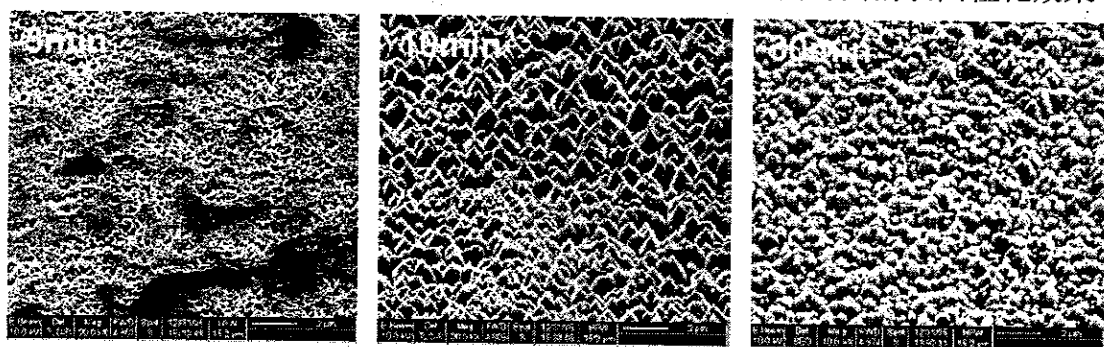
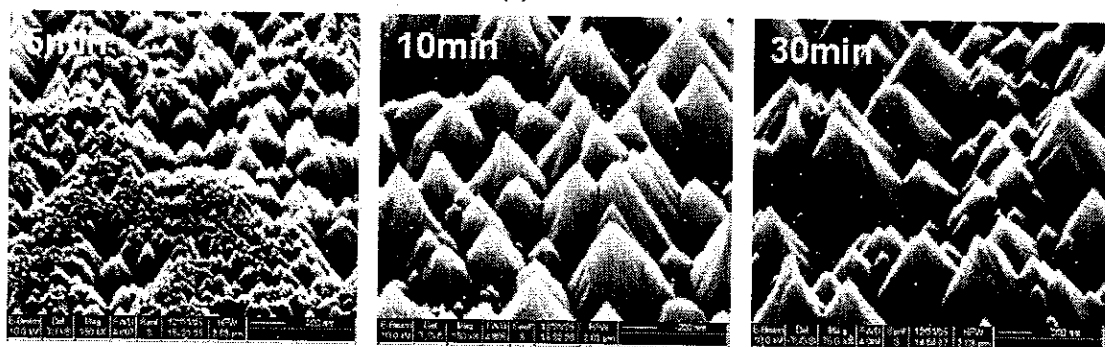


图 6-7 光强为 $80\text{mW}/\text{cm}^2$, KOH 溶液浓度为 2.2M 时不同时间的表面粗化效果



(a) 1 万倍



(b) 15 万倍

图 6-8 不同腐蚀时间样品从 50° 角观察得到的 SEM 图像:(a)1 万倍,(b)15 万倍

图 6-8 显示了从倾斜 50° 角的方向观察不同时间下腐蚀样品得到的 SEM 图像, 由其中放大 1 万倍的图像可以看到腐蚀 10 分钟后, 表面六棱锥形貌的高度

就已经接近 $1\mu\text{m}$ 。

6.2.3 KOH 溶液浓度的影响

图 6-9 显示了 KOH 溶液浓度不同对 N-面 GaN 表面粗糙化效果的影响。其中，溶液浓度以摩尔浓度计量。由针对腐蚀时间影响的实验，我们已经知道腐蚀 2 分钟后，表面粗糙化

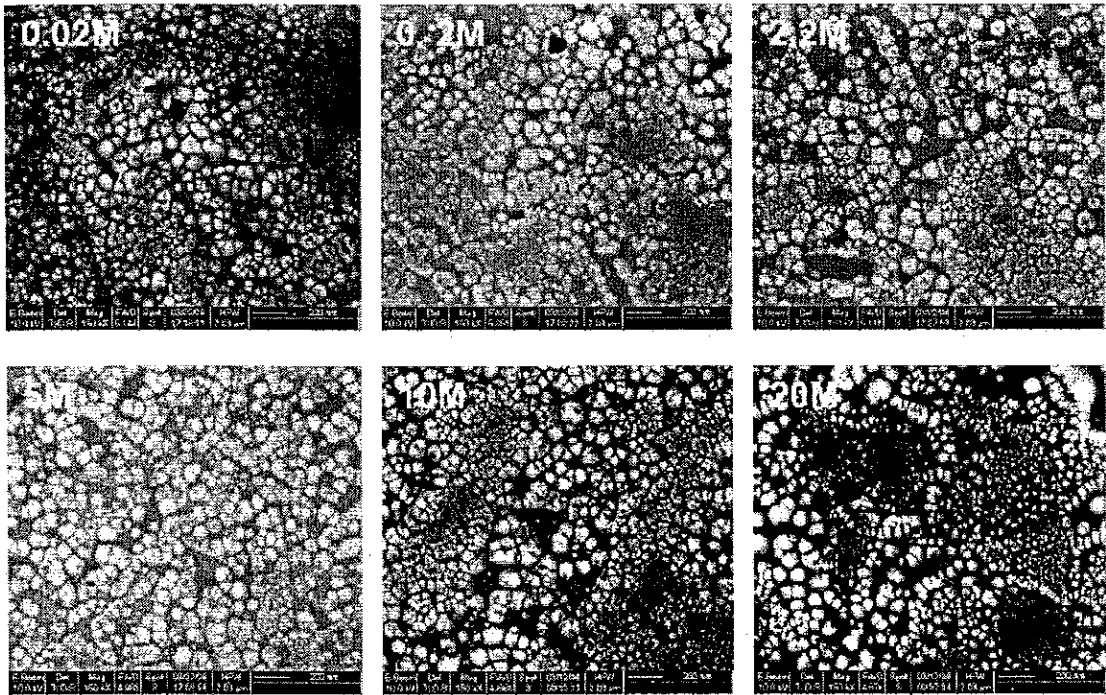


图 6-9 光强为 $80\text{mW}/\text{cm}^2$ ，腐蚀时间为 2min 时不同浓度 KOH 的表面粗化效果

的效果开始明显，而且腐蚀效果对腐蚀时间的变化比较敏感，为了避免腐蚀时间过长而掩盖 KOH 溶液浓度变化的影响，我们就将这一组实验中的腐蚀时间固定为 2 分钟。可以看到，仅仅 0.02M 的 KOH(质量百分比浓度约为 0.1%)就可以产生明显的腐蚀效果，而 KOH 溶液的浓度增加 2500 倍达到 5M 后，仍未给表面形貌带来质的变化。所以腐蚀效果对 KOH 溶液的浓度很不敏感。在应用这一技术的过程中不需要用很浓的 KOH 溶液，仅仅 0.02M 就已经可以。

6.2.4 氙灯光强的影响

图 6-10 显示了不同氙灯光照强度对表面粗化效果的影响，根据之前两组分别

针对腐蚀时间和 KOH 溶液浓度的腐蚀效果的实验,我们在此将腐蚀时间定为 2min, KOH 溶液的浓度定为 2.2M。可以看到,没有光照时用 KOH 腐蚀对 N-面 GaN 的粗糙化就已经有了微弱的效果,当光照强度达到 40mW 时,腐蚀效果开始明显,之后光强增大一倍,达到 80mW,仍未给腐蚀效果带来明显的变化。所以腐蚀效果对光照强度的变化也不太敏感。

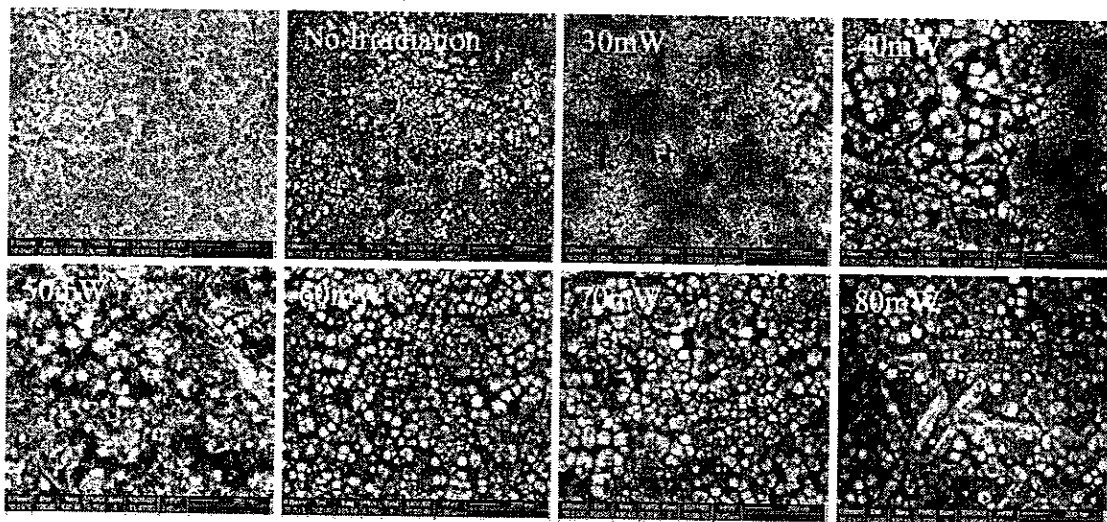


图 6-10 腐蚀时间为 2min, KOH 溶液浓度为 2.2M 时不同氙灯光照强度的表面粗化效果

6.2.5 腐蚀对电极位置下的 GaN 的影响

为了研究腐蚀过程中的钻蚀情况,我们将 6.3.2 中介绍的变时间的这组样品中的腐蚀 5min 的样品上的 Au 电极用 KI 溶液洗掉后,观察其表面形貌,并与同一块样品上无电极位置处的表面形貌对比,如图 6-11(a),(b)所示。可以看到对于腐蚀 5 分钟的样品,钻蚀现象已比较明显。图 6-11(c)则显示了腐蚀 20 分钟的样品电极边界处的形貌,其通过倾斜 50 度角观察,更直观的说明了腐蚀中确实存在比较明显的钻蚀现象。出现这一现象的一种可能的原因是电极是直接将 Au 镀在样品上而形成的,导致其在样品上的黏附性不强,有利于钻蚀现象的发生。所以为了更进一步研究腐蚀对电极的影响,还需要在 N-面 GaN 上镀有真正的 Ti/Al/Ni/Au n 型电极的样品上进行相同的实验。

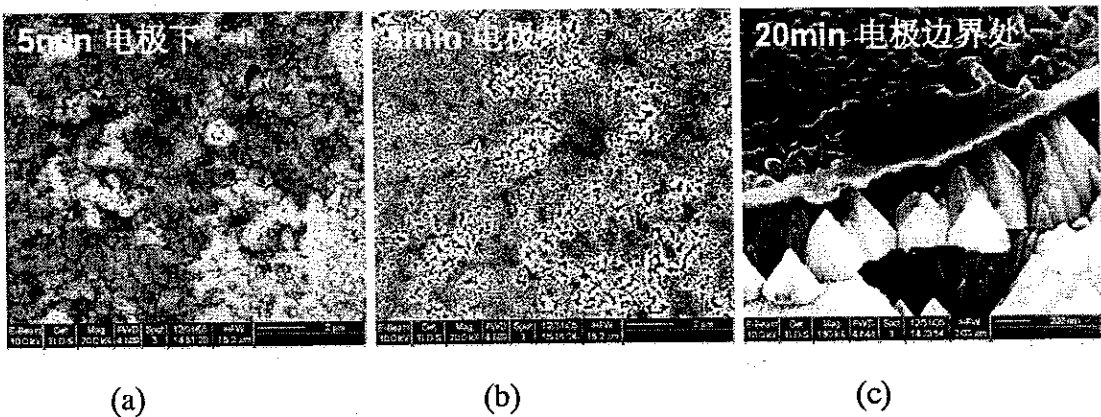


图 6-11 腐蚀对电极位置下 GaN 的影响:(a)腐蚀 5min 后电极下部形貌; (b)腐蚀 5min 后无电极处形貌; (c)腐蚀 20min 后从 50 度角处观察电极下的钻蚀现象

6.2.6 N-面粗糙化在大功率 LED 上的应用

为了检验 N-面粗糙化对出光效率的影响，我们将前面 6.2.3 中所说的在倒装焊管座上剥离出来的大功率 LLO-LED 进行了表面粗糙化的实验，采用的实验条件为：光强 80mW，时间 2min，KOH 溶液浓度 2.2M。腐蚀结果如图 6-12 所示，可以看到表面粗化的效果很明显。

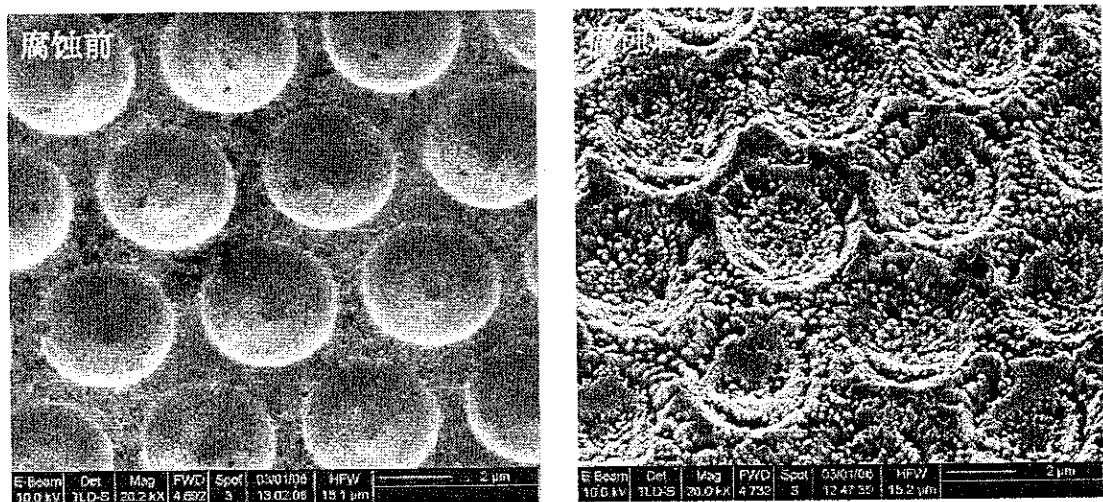


图 6-12 激光剥离后大功率倒装焊芯片的 N-面形貌(倾 50 度角观察):
(a)腐蚀前, (b)腐蚀后

对腐蚀后的样品，我们再次测量了其 L-I 曲线，并与腐蚀前的曲线对比，如图 6-13 所示。可以看到出光效率的增加并不明显，这可能是由于我们的 LED 是在图形化蓝宝石衬底上生长的，导致剥离出的 N-面 GaN 表面在腐蚀前就已经有

了利于出光的表面形貌，使腐蚀对出光改善的效果表现不出来。

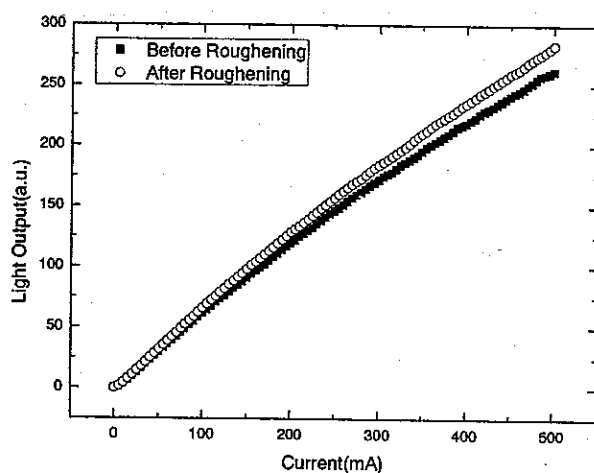


图 6-13 剥离后的同一倒装焊管芯 N-面表面粗化前后 L-I 曲线的变化

6.3 小结

本章着眼于激光剥离 LED(LLO-LED)技术在大功率 LED 上的应用，首先，采用倒装结构大功率 LED 分析了其在激光剥离蓝宝石前后的光电性能的变化。我们发现，激光剥离过程对大功率 LED 的 I-V 曲线没有影响，不会增加 LED 中的漏电，同时，蓝宝石的剥离，使 LED 中产生的光直接由 GaN 出射到空气中，减少了其出射所要经过的界面，从而提高了其出光效率。接着，为进一步提高 LLO-LED 的出光效率，我们采用氙灯照射 KOH 溶液腐蚀的方法，实现了激光剥离后的 N-面 GaN 的表面粗糙化，并为将这一技术有效应用到 LLO-LED 上，而仔细研究了腐蚀时间，KOH 溶液浓度和光照强度对表面粗糙化效果的影响。我们发现表面粗糙化效果受腐蚀时间的影响最大，而对 KOH 溶液浓度和光照强度的变化不敏感。

参考文献

- [1] M. K. Kelly, O. Ambacher, B. Dahlheimer, G. Groos, R. Dimitrov, H. Angerer and M. Stutzmann, Appl. Phys. Lett., 1996, 69, 1749
- [2] W. S. Wong, T. Sands and N.W. Cheung, Appl. Phys. Lett., 1998, 72, 2.
- [3] W. S. Wong, T. Sands and N. W. Cheung, Appl. Phys. Lett., 1998, 72, 599.
- [4] W. S. Wong, Y. Cho, E. R. Weber, T. Sands, K. M. Yu, J. Krüger, A. B. Wengrow and N. W. Cheung, Appl. Phys. Lett., 1999, 75, 1887.
- [5] Claudio R. Miskys, Michael K. Kelly, Oliver Ambacher, and Martin Stutzmann, phys. stat. sol. (c), 2003, 0, 1627.
- [6] W. S. Wong, T. Sands, N. W. Cheung, M. Kneissl, D. P. Bour, P. Mei, L. T. Romano, and N. M. Johnson, Appl. Phys. Lett., 1999, 75, 1360.
- [7] W. S. Wong, T. Sands, N. W. Cheung, M. Kneissl, D. P. Bour, P. Mei, L. T. Romano, and N. M. Johnson, Appl. Phys. Lett., 2000, 77, 2822.
- [8] Z. S. Luo, Y. Cho, V. Loryuenyong, T. Sands, N. W. Cheung and M. C. Yoo, IEEE Photon. Technol. Lett., 2002, 14, 1400.
- [9] Chen-Fu Chu, Fang-I Lai, Jung-Tang Chu, Chang-Chin Yu, Chia-Feng Lin, Hao-Chung Kuo, and S. C. Wang, J. Appl. Phys., 2004, 95, 3916.
- [10] Shui-Jinn Wang, Kai-Ming Uang, Shiue-Lung Chen, Yu-Cheng Yang, Shu-Cheng Chang, Tron-Min Chen and Chao-Hsuing Chen, Appl. Phys. Lett., 2005, 87, 11111.
- [11] X. A. Cao and S. D. Arthur, Appl. Phys. Lett., 2004, 85, 3971.
- [12] T. Palacios, F. Calle, M. Varela, C. Ballesteros, E. Monroy, F. B. Naranjo, M. A. Sanchez-Garacia, E. Calleja, and E. Munoz, Semicond. Sci. Technol., 2000, 15, 996
- [13] T. Fujii, Y. Gao, R. Sharma, E. L. Hu, S. P. DenBaars and S. Nakamura, Appl. Phys. Lett., 2004, 84, 855.
- [14] X. A. Cao, E. B. Stokes, P. M. Sandvik, S. F. LeBoeuf, J. Kretchmer and D. Walker, IEEE Electron Devices Lett., 2002, 23, 535.

第七章 总结和对下一步工作的设想

III 族氮化物中的 AlGaIn/GaN 材料体系是目前发展高温、高频、大功率电子器件以及紫外乃至深紫外光电子器件的最重要也是最基本的材料体系, 深受国际上的关注。因此, AlGaIn/GaN 异质结材料与器件的研究已成为当前研究的前沿领域和热点。此外, 目前 III 族氮化物器件的一个更广范的应用是其在半导体照明领域中的应用, 如何提高大功率 LED 的出光效率改善其散热特性成为了国际上这一领域中的研究热点。其中, 激光剥离 LED(LLO-LED)技术由于其在改善 LED 的电流扩展和散热特性方面的优势, 受到了越来越多的重视。本文系统研究了 Au/Ni/p-GaN 欧姆接触的实现机理, n-GaN 欧姆接触的热稳定性, p-AlGaIn/GaN 超晶格中空穴的垂直输运及载流子对极化场的屏蔽效应, 为进一步降低 p-GaN 欧姆接触的比接触电阻率, 提高 n-GaN 欧姆接触的热稳定性及促进 p-AlGaIn/GaN 超晶格的应用提供了实验和理论依据。此外, 为进一步发展大功率 LLO-LED 技术, 本文还系统研究了激光剥离前后大功率 LED 光电性能的变化以及对激光剥离得到的 N-面 GaN 的表面粗糙化。现将主要结果总结如下:

一、Au/Ni/p-GaN 欧姆接触实现机理

将同步辐射 XRD, 粉末相 XRD 和卢瑟福背散射(RBS)结合对 Au/Ni/p-GaN 的欧姆接触的微结构随合金温度和合金时间的变化进行了研究, 形成如下结论:

1. 发现 450°C 合金后大部分的 Au 扩散到 p-GaN 表面并在其上开始形成外延, 同时 NiO 在 GaN 上的外延结构也开始形成。这些转变对该合金温度下比接触电阻率的骤降起到了关键作用。当合金温度升高到 600°C 时, 我们通过 O 和 Ni 元素在电极内向外扩散, 认为与 GaN 形成接触的 NiO 开始脱离 GaN, 同时我们还观察到该温度下 NiO 在 GaN 上的外延结构变差, 佐证了 NiO 与 GaN 的脱离。这些转变是导致 Ni/Au 电极 600°C 以上合金后比接触电阻率迅速升高的重要原因。
2. 首次发现空气下 500°C 合金 60s 后, Ni/Au 电极中的 Au 已经扩散到了金属/半导体界面。结合同步辐射 XRD 的分析结果及相应条件下比接触电阻率的测量,

实验表明 500°C 合金时, Au 扩散到金属/半导体界面在 p-GaN 表面形成外延结构对于 Au/Ni/p-GaN 的欧姆接触的形成起到了关键作用

3. 我们还通过 RBS 沟道谱研究了电极中较轻的氧元素的扩散行为, 发展了 RBS 的应用方法。

二、 n-GaN 欧姆接触的热稳定性的改善

1. 结合 n-GaN 欧姆接触实现的机理, 我们直接采用 Ti-Al 合金在 n-GaN 上形成欧姆接触, 其热稳定性及表面形貌相对于 Ti/Al 双层的电极结构都有所改善。采用同步辐射 XRD 和粉末相 XRD 对电极中合金成分的分析实验表明 Ti-Al 合金电极的采用有效抑止了电极的氧化, 是其热稳定性和表面形貌改善的主要原因。

2. 我们还对比研究了 Ti/Al/Ni/Au 和 Ti/Al/Pt/Au 电极在 n-GaN 上形成欧姆接触的热稳定性, 首次发现 Pt 在电极内扩散反应的现象很严重, 仅 450°C 合金就会扩散到 n-GaN 表面与 GaN 产生反应, 使电极的比接触电阻升高, 实验表明 Pt 的这些扩散和反应特点是其热稳定性明显比 Ti/Al/Ni/Au 电极差的主要原因。

三、 p-AlGaIn/GaN 超晶格中输运特性

1. 我们首次通过实验测得我们的 p-Al_{0.1}Ga_{0.9}N/GaN(3nm/3nm)超晶格样品中的垂直方向电导率为 $1.35 \times 10^{-5} \text{Scm}^{-1}$, 而我们利用能带计算得到的参数, 在顺序隧穿势垒模型中采用费米分布, 计算得到的理论值为 $2.25 \times 10^{-5} \text{Scm}^{-1}$, 两者符合的比较好。

2. 通过自洽计算薛定谔-泊松方程, 我们首次研究了 p-AlGaIn/GaN 超晶格中 Al 组分, Mg 受主浓度及超晶格周期对载流子屏蔽效应的影响, 发现:

(1) 当 Mg 受主浓度小于 $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 时, 超晶格中空穴浓度随超晶格周期的增加而饱和的现象, 是由 Mg 受主浓度限制而产生的;

(2) 当 Mg 受主浓度高于 $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 时, 饱和效应的出现则是由于载流子屏蔽效应而产生的;

(3) 若不考虑载流子屏蔽效应, 计算得到的超晶格垂直方向的电导率将低 10^{15} 量级。

四、 大功率 LLO-LED 的研究

1. 我们首次通过实验对比研究了激光剥离前后倒装焊大管芯 LED 的电流电压 (I-V) 曲线, 光功率电流 (L-I) 曲线及电致发光谱 (EL) 的变化, 发现激光剥离工艺对大管芯 LED 的光电特性没有影响, 而蓝宝石的剥离由于减少了光出射所经的界面, 能显著提高 LED 的出光效率
2. 利用光辅助化学腐蚀方法, 我们在国内首次实现了激光剥离后 N 面 GaN 的表面粗糙化, 研究了腐蚀液浓度, 腐蚀时间及光照强度对粗糙化效果的影响, 为将这一技术应用到大功率 LLO-LED 上提供了实验基础。

建议进一步开展以下工作:

1. 通过 TEM 深入分析 Ti-Al 合金电极在合金过程中的反应, 研究 Pt 在 Ti/Al/Pt/Au 电极中的反应。
2. 设计实验, 验证本文中对于 p-AlGaIn/GaN 超晶格中的载流子屏蔽效应的理论工作中的发现。
3. 从理论上计算 N-面 GaN 表面粗糙化所成的几何结构对出光效率的改善。
4. 在 N-面 GaN 的表面粗糙化实验中, 研究如何在粗糙化过程中保护好 N-面 GaN 上的 n 型电极; 研究粗糙化过程对 N-面 GaN 上已有电极的电学特性的影响。

发表论文

期刊收录:

1. **C Y Hu**, Z B Ding, Z X Qin, Z Z Chen, Y J Wang, Z J Yang, X D Hu, T J Yu, L S Yu, S D Yao, G Y Zhang, **Influence of Pt Barrier on Ti/Al/Pt/Au Ohmic Contacts to n-GaN Studied by Rutherford Backscattering Spectrometry and X-ray Diffraction**, *Semiconductor Science and Technology*, 2006, 21, 938-944
2. **Hu CY**, Z.X. Qin, Z.Z. Chen, Z.J. Yang, T.J. Yu, X.D. Hu, K. Wu, Q.J. Jia, H.H. Wang, G.Y. Zhang, **Influence of various annealing temperatures on microstructure evolution of oxidized Ni/Au ohmic contact to p-GaN studied by synchrotron X-ray diffraction**, *Journal of Crystal Growth*, 2005, 285(3), 333-338
3. **C.Y. Hu**, Z.X. Qin, Z.X. Feng, Z.Z. Chen, Z.J. Yang, T.J. Yu, X.D. Hu, S.D. Yao, G.Y. Zhang, **Temperature dependent diffusion and epitaxial behavior of oxidized Au/Ni/p-GaN ohmic contact**, *MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING B-SOLID STATE MATERIALS FOR ADVANCED TECHNOLOGY*, 2006, 128(1-3), 37-43
4. **Hu CY**, Qin ZX, Chen ZZ, Yang H, Wu K, Wang Q, Yang ZJ, Yu TJ, Hu XD, Zhang GY, **Microstructure evolution of oxidized Ni/Au ohmic contacts to p-GaN studied by X-ray diffraction**, *MATERIALS SCIENCE IN SEMICONDUCTOR PROCESSING*, 2005, 8 (4), 515-519
5. **Hu CY**, Qin ZX, Feng ZX, Chen ZZ, Yang H, Yang ZJ, Yu TJ, Hu XD, Yao SD, Zhang GY **Investigation on mechanism of oxidized Au/Ni/p-GaN ohmic contact**, *Chinese Journal of Semiconductors*, 2005, 26(6), 1154-1158
6. Chen ZZ, Qin ZX, **Hu CY**, Hu XD, Yu TJ, Tong YZ, Ding XM, Zhang GY, **Ohmic contact formation of Ti/Al/Ni/Au to n-GaN by two-step annealing method**, *MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING B-SOLID STATE MATERIALS FOR ADVANCED TECHNOLOGY*, 2004, 111 (1), 36-39
7. Pan YB, Yang ZJ, Lu Y, Lu M, **Hu CY**, Yu TJ, Hu XD, Zhang GY, **Improvement of properties of p-GaN by Mg delta doping**, *CHINESE PHYSICS LETTERS*, 2004, 21 (10), 2016-2018
8. 罗浩俊, 胡成余, 姚淑德, 秦志新, 退火对 Mg 离子注入 p-GaN 薄膜的性能影响, *材料研究学报*, 2006, 20 (2), 120-124
9. 明帆, 林红斌, 胡成余, 秦志新, 陈志忠, 张国义, **TiAl₃ 和 Ti/TiAl₃ 非合金化电极 n 型 GaN 欧姆接触的实现**, *发光学报*, 2005, 26 (3), 399-403

10. 康香宁, 章蓓, 胡成余, 王琦, 陈志忠, 张国义, 高反射率 **p-GaN** 欧姆接触电极, 发光学报, 2006, 75(1), 75-79
11. 杨华, 秦志新, 陈志忠, 胡成余, 胡晓东, 于彤军, 杨志坚, 张国义, 空气和氧气氛下 **p-GaN/Ni/Au** 合金性质, 发光学报, 2004, 25(6), 691-695
12. 陈伟华 胡晓东 章蓓 黎子兰 潘尧波 胡成余 王琦 陆羽 陆敏 杨志坚 张国义, **GaN/AlGaIn** 超晶格透射电镜分析, 半导体学报, 2005, 26 supplement, 28-31

会议收录:

13. **C.Y. Hu**, Z.B. Ding, Z.X. Qin, Z.Z. Chen, Z.J. Yang, K. Xu, B. Shen, G.Y. Zhang, Ohmic contact mechanism of Ni/Au contact to p-type GaN studied by Rutherford backscattering spectrometry, The Thirteenth International Conference on Metal Organic Vapor Phase Epitaxy (ICMOVPE-XIII), 2006
14. **C.Y. Hu**, Y.J. Wang, K. Xu, X.D. Hu, L.S. Yu, R. Li, Z.J. Yang, G.Y. Zhang Vertical and lateral p-type conductivity of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ superlattices measured with modified transmission line model, The Thirteenth International Conference on Metal Organic Vapor Phase Epitaxy (ICMOVPE-XIII), 2006
15. **C.Y. Hu**, X.N. Kang, H. Fang, M. J. Wang, Z. X. Qin, Z. Z. Chen, H. Yang, G. Y. Zhang Influences of laser lift-off process on the performances of high power flip-chip light-emitting diodes, The Thirteenth International Conference on Metal Organic Vapor Phase Epitaxy (ICMOVPE-XIII), 2006
16. **C. Y. Hu**, Z. B. Ding, Z. X. Qin, Z. Z. Chen, H. J. Luo, Z. J. Yang, S. D. Yao, G. Y. Zhang Investigation on the different barrier effect of Ni and Pt in the Ti/Al/Ni/Au and Ti/Al/Pt/Au contacts to n-type GaN, The Thirteenth International Conference on Metal Organic Vapor Phase Epitaxy (ICMOVPE-XIII), 2006
17. H. Fang, **C.Y. Hu**, X.N. Kang, Z.X. Qin, Z.Z. Chen, H. Yang, G.Y. Zhang, Studies of Improving Light Extraction Efficiency of High Power Blue Light-Emitting Diode by Photo-Enhanced Chemical Etching, The Thirteenth International Conference on Metal Organic Vapor Phase Epitaxy (ICMOVPE-XIII), 2006
18. 胡成余 罗浩俊 秦志新 沈波 张国义, $\text{TiAl}_3/\text{Ti}/\text{n-GaN}$ 非合金化欧姆接触机理的研究, 第九届全国MOCVD学术会议, 2005
19. 胡成余 秦志新 陈志忠 杨华 王琦 杨志坚 陈伟华 张国义, 同步辐射x射线研究氧化Au/Ni/p-GaN欧姆接触的形成机制, 第九届全国固体薄膜学术会议, 2004
20. 明矾 林红斌 胡成余 秦志新 陈志忠 张国义, TiAl_3 和Ti/TiAl₃非合金化电极n型GaN欧姆接触的实现, 第九届全国固体薄膜学术会议, 2004
21. 陈伟华 胡晓东 章蓓 黎子兰 潘尧波 胡成余 王琦 陆羽 陆敏 杨志坚 张国义, **GaN/AlGaIn** 超晶格透射电镜分析, 第九届全国固体薄膜学术会议, 2004

已申请的专利

Low resistance ohmic contact to n-type GaN

发明人: Chengyu Hu, Xiaodong Hu, Ke Xu, Guoyi Zhang, Bei Zhang, Zhijian Yang, Xiangning Kang, Ti Li, Kui Bao, Qiyuan Wei

申请号: 200510086869.3

Fabrication of p-type electrodes in GaN-based stripe and ridge LD

发明人: Rui Li, Xiaodong Hu, Ke Xu, Tao Dai, Weihua Chen, Chengyu Hu, Kui Bao, Yanjie Wang, Guoyi Zhang

申请号: 200510086871.0

致谢

“夕阳将尽，伤别离。

韶光金不换，春风何处寻？

江行千里，终须泊岸，捕一船鱼虾，满载而归。”

这是以前偶然摘抄下的一阙词，早已不明出处，在这里写出，只是觉得非常符合我现在的心境。

在北大攻读博士学位这六年，我之所以能完成从一个懵懂无知的本科生到一个初具科研能力的博士生的转变，得益于这几年来实验室内外许多人的帮助，需要感谢的人太多太多，谨以此文表达我最诚挚的谢意。

首先，要感谢我的导师张国义教授多年来的谆谆教诲和无尽的包容，使我能够从一次次的失败中积累宝贵的经验，并得以窥见科研的门径。张老师对于严谨治学和力求创新的严格要求，不但促成了我科研工作中点点滴滴的进步，更是帮助我树立了求实创新的科研态度，这必将对我在科研事业上的发展产生积极深远的影响。

在此还要一一感谢于彤军老师，秦志新老师和陈志忠老师先后对我的指导。于彤军老师带我跨入科研的门槛，秦志新老师和陈志忠老师具体指导我深入的科研，这些对于我完成从一个学生到一个科研者的转变都至关重要，在此一并表达我深深的谢意。

在具体的科研工作中，与胡晓东教授，章蓓教授和杨志坚老师对一些具体问题的讨论也使我受益良多，非常感谢三位老师无私的指点和帮助。还要特别感谢虞丽生教授对于我如何撰写论文的具体指导，而且与虞老师多次的讨论也每每使我颇受启发。

在攻读博士学位的最后一年中，我还得到了徐科老师和沈波教授的关心和指点，使我博士期间科研工作的广度和深度有了进一步的提高，在此也一一表达我不尽的谢意。

在这里，我还要感谢王舒民教授，童玉珍老师在工作中给予的帮助和教益；感谢阎和平老师在实验器材设计和实验设备维护方面的辛勤工作和热心帮助；感谢康香宁博士的许多具体指导和热心帮助；感谢杨海燕同志不厌其烦，耐心细致的工作。

在此还要感谢北京大学技术物理系姚淑德教授，丁志博同学，他们优秀的科研合作精神使我的工作能得以顺利进行。

在实验室的具体工作，还离不开师兄及师弟师妹们的帮助。衷心感谢周劲，陆敏，黎子兰，杨华，任谦，陈志涛，张振生，雷双瑛，陈伟华，张敬东，潘尧波，包魁，李睿，王茂俊，许福军，唐宁，鲁麟，王彦，罗浩俊，商树萍，李偶，苏月永，代涛，岑龙兵，王彦杰，林亮，魏启元，杨学林，郭严，方浩，穆森，赵璐冰，黄森，许谏等同学在具体的实验中以及对研究内容的交流和讨论上给予的帮助。挂一漏万，可能尚有一些未提及的师兄及师弟师妹，在此一并致谢。

最后，还要感谢我的家人长期以来对我学习，工作和生活上方方面的倾力支持，正是这些支持使我得以度过工作生活上的困境，顺利完成博士期间的科研工作。

最后，谨以此篇文献给六年间所有关心帮助过我的人。