

摘 要

本文系统介绍了III-V族氮化物材料的物理性能,生长技术和基于该材料体系的基本器件结构,并介绍了金属有机物化学气相沉积(MOCVD)的反应机理。在此基础上,详细讨论了作者在以下几个方面的工作:

利用低压MOCVD技术在a面和c面蓝宝石衬底上生长出高质量的GaN和InGaN量子阱材料,研究了穿透位错对InGaN多量子阱的光学性能的影响与温度的关系以及在a面和c面蓝宝石衬底上生长InGaN多量子阱的光学性能的差别。

实验结果显示,一方面,穿透位错使量子阱的界面起伏变大,量子阱局域化效应增强。另一方面,变温光荧光测量的结果证实,穿透位错在InGaN有源层中是有效的非辐射复合中心。穿透位错对InGaN量子阱光学性能的影响取决于其引入的局域化效应和非辐射复合效应之间的竞争。

虽然生长在c面和a面蓝宝石衬底上的InGaN/GaN多量子阱的穿透位错密度和性质都十分相似,但是a面蓝宝石上生长的量子阱显示出更强的局域化效应。这是由于在相同的生长温度下,两者的平面应力不同,影响了InGaN合金的相分离所造成的。局域化效应在获得高效率的GaN基LED中起关键作用,所以这个结果值得重视。

在r面蓝宝石衬底上成功地生长出非极性的a面GaN,从样品的X射线衍射半峰宽和PL测量结果来看,我们得到了目前来说晶体质量较好的a面GaN。对采用不同生长条件样品的室温PL研究的结果表明,O杂质对GaN材料的黄光带的产生起重要作用,O原子占据N的位置与Ga空位形成的络合物是产生GaN材料黄光带的关键原因。在样品的低温PL谱上观察到的与(0001)GaN相似的激子发光峰,激子发光是高质量晶体的一个重要标志。与(0001)GaN不同的是,LO和TO声子伴线在低温下同时出现,这与材料的晶体取向有关。能量位于3.42eV的主峰是施主-受主对发光。

关键词: 金属有机物化学气相沉积, III-V族氮化物, 多量子阱, X射线衍射, 变温光荧光谱, 局域化效应, 激子。

Abstract

The dissertation includes: the fundamental physical properties of III-V nitrides and its growth technique of MOCVD, and the following work which the author have done during the period of PH. D. candidate:

The relationship of the optical characteristics of InGaN/GaN multi-quantum wells (MQWs) and threading dislocations (TDs) at different temperature and the structural and optical properties of InGaN-based MQWs structures grown on *a* and *c* plane sapphire substrates were studied.

On the one hand, threading dislocations deteriorate the quantum wells interfacial abruptness, and can enhance the localization effect. On the other hand, the temperature-dependent PL results give evidence that TDs act as efficient nonradiative recombination (NR) centers in InGaN active layer at higher temperature. So it is inferred that the influence of TDs on the optical properties of InGaN-based quantum well depends on the competition between localization induced by TDs and the NR effect of TDs.

We found that the MQWs grown on *a*-plane sapphire substrate show stronger exciton localization effect in comparison with the sample grown on *c*-plane sapphire, although both the density and character of the threading dislocations in the two samples are very similar. We attribute the different intensities of localization effect to different in-plane strain of the MQWs grown on *a* and *c* plane sapphire substrates at growth temperature. Since the exciton localization effect plays a key role to obtain high efficiency InGaN-based optoelectronics devices, the presented result should be emphasized.

Reasonable quality non-polar (11-20) *a*-plane GaN has been grown by MOCVD on (1-102) *r*-plane sapphire substrates according to the X-ray and PL measurement results. Optical properties of the films were studied by photoluminescence spectroscopy. Our experimental results suggest that not V_{Ga} but the $V_{Ga}-O_N$ complex is the key defect responsible for yellow luminescence in GaN. At low temperature, the excitons similar to (0001) GaN are observed. Different to (0001) GaN, the

longitudinal optical and transverse optical phonon replicas are found emerging simultaneously. Another peak at 3.42 eV is interpreted as donor-acceptor pair transition.

Key words: MOCVD, III-V nitrides, multi-quantum wells, X-ray diffraction, temperature-dependent PL, localization effect, exciton.

目 录

摘要

Abstract

第一章 III-V 族氮化物材料与器件概述	1
1.1 引言	1
1.2 III-V 族氮化物材料的基本物理特性	1
1.2.1 III-V 族氮化物材料的晶格结构和基本物理参数	1
1.2.2 III-V 族氮化物材料的能带结构	3
1.3 III-V 族氮化物材料的外延生长	5
1.3.1 半导体外延技术简介	5
1.3.2 III-V 族氮化物材料的外延生长技术	6
1.3.2.1 氢化物气相外延技术 (HVPE) :	6
1.3.2.2 分子束外延技术 (MBE) :	7
1.3.2.3 金属有机化合物气相沉积技术 (MOCVD) :	9
1.3.3 III-V 族氮化物材料的外延生长方法	10
1.3.3.1 蓝宝石衬底上外延 GaN 基材料	11
1.3.3.2 Si 衬底上外延 GaN 基材料	12
1.3.3.3 SiC 衬底上外延 GaN 基材料	14
1.4 III-V 族氮化物材料光发射器件	15
1.4.1 发光二极管 (LED)	15
1.4.2 蓝光激光器 (LD) :	17
1.5 本材料体系的研究背景以及本论文的安排	18
参考文献:	19
第二章 MOCVD 外延机理及设备介绍	23
2.1 MOCVD 反应概述	23
2.2 MOCVD 源材料	27
2.3 MOCVD 反应室结构简介	28
2.4 Aixtron2400HT 设备简介	29
参考文献:	32
第三章 C 面蓝宝石上生长 InGaN/GaN 多量子阱	33
的结构和光学性能	33
3.1 引言	33
3.2 穿透位错对 InGaN/GaN 多量子阱的结构和光学性能的影响	33
3.2.1 实验条件	34
3.2.2 实验结果与讨论	36
3.3 不同 In 含量的 InGaN 量子阱的光学性能	46
3.3.1 实验条件	47
3.3.2 实验结果与分析	47
3.4 本章小结	50

参考文献:	51
第四章 A 面和 C 面蓝宝石上生长 InGaN/GaN 多量子阱.....	53
的结构和光学性能.....	53
4.1 引言	53
4.2 实验条件.....	55
4.3 实验结果与讨论	55
4.4 本章小结	64
参考文献:	65
第五章 r 面蓝宝石衬底上外延 a 面 GaN 的光学性质	67
5.1 引言	67
5.2 实验条件	69
5.3 实验结果与分析	69
5.4 本章小结.....	75
参考文献:	77
专利和文章.....	79
致 谢.....	81

第一章 III-V 族氮化物材料与器件概述

1.1 引言

近年来, 以 SiC 和 GaN 为代表的第三代宽禁带半导体材料受到人们的广泛关注和大力研究。尤其是 III-V 族氮化物半导体材料 (AlN, GaN 和 InN) 以及它们相关的合金和异质结, 在高温, 高频大功率电子器件和短波长光电子器件方面具有极大的优势。这是因为与以 Si 为代表的第一代半导体和以 GaAs 为代表的第二代半导体相比, GaN 基材料具有宽的直接带隙, 大饱和电子迁移速度, 高的热导率和适中的介电常数等一系列优点。另外, 很强的化学稳定性以及高硬度使 GaN 基材料能够在高温和其他恶劣的环境下工作。

人类研究 GaN 基材料有较长的历史: 1938 年 Juza 等用氨气通过热源首次合成针尖状 GaN[1], 1969 年 Maruska 采用 HVPE 首先在蓝宝石上制备 GaN 单晶薄膜[2]。由于 GaN 和蓝宝石之间存在很大的晶格失配和热失配, 要获得表面平整, 无裂纹的 GaN 外延薄膜非常困难。另外, 外延材料具有很高的背底电子浓度, 难以实现 P 型掺杂。直到八十年代后期, GaN 材料的研究取得突破性进展: 1986 年, Amano 引入低温缓冲层提高 GaN 晶体质量[3]。1989 年 Akasaki 用低能电子辐照(LEEBI)获得掺 Mg 的 P 型 GaN 并得到第一支 GaN p-n 结 LED[4]。1992 年 Nakamura 采用退火方法激活 Mg 受主[5]。在这些突破的基础上, 日本 Nichia 公司于 1993 年宣布 GaN 基 LED 实现商品化。目前, 尽管从紫外到绿光波段高效率的发光二极管以及紫外激光器已经成功实现了商品化, 但与 III-V 族氮化物材料与器件有关的基本问题譬如发光机制, 缺陷对材料性能的影响等, 还没有完全被人们所认识。因此, III-V 族氮化物为研究者提供了广阔的空间。

1.2 III-V 族氮化物材料的基本物理特性

1.2.1 III-V 族氮化物材料的晶格结构和基本物理参数

经过几十年的研究和探索, 人们已经掌握了 III-V 族氮化物的大部分基本物理参数。III-V 族氮化物与 GaAs 不同, 都具有闪锌矿和纤锌矿两种晶体结构。

其中纤锌矿结构是热力学稳定相，属于六角结构。这种结构是由 Ga 和 N 原子各自形成密排六方结构的子晶格，沿 c 轴平移 5/8 晶格常数套构而成，如图 1.1(a) 所示。Ga 和 N 双原子面沿[0001]方向交替堆垛，每两个双原子面形成一个周期，

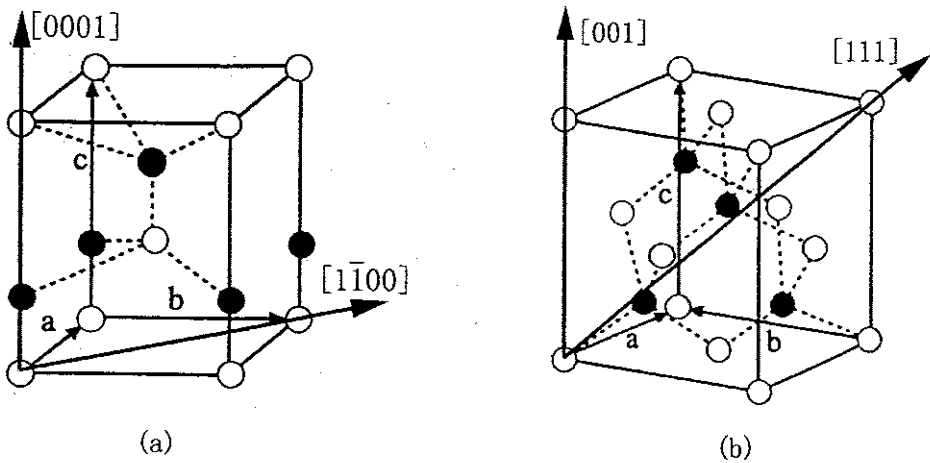


图 1.1 III-V 族氮化物纤锌矿 (a) 和闪锌矿 (b) 型的原子结构，

图中圆圈代表 Ga 原子，黑点代表 N 原子

按 ABAB... 周期排列。III-V 族氮化物闪锌矿结构是亚稳相，属于立方结构。在这种结构里，Ga 原子和 N 原子各自构成的面心立方结构，沿体对角线平移四分之一长度套构而成，如图 1.1(b) 所示。Ga 和 N 双原子面沿[111]方向交替堆垛，每三个双原子面形成一个周期，按 ABCABC...周期排列。闪锌矿与纤锌矿结构很相似，两者的主要区别在于双原子面的堆垛次序不同。

在这两种结构中，尽管理论上闪锌矿结构的 III-V 族氮化物有更多优点，但由于其属于亚稳相，不易获得。表 1.1 列出纤锌矿结构 III-V 族氮化物的物理参数，并与 Si 和 GaAs 参数作比较。其中有些物理参数（如 InN 的禁带宽度）有待进一步研究。

表 1.1 III-V 族氮化物的基本物理参数 (Si 和 GaAs 参数作为比较)

	AlN	GaN	InN	Si	GaAs
禁带宽度 (eV)	6.2 (300K)	3.39 (300K)	1.89 (300K)	1.119	1.424
晶体结构	纤锌矿	纤锌矿	纤锌矿	金刚石	闪锌矿

晶格常数 (Å)	a=3.112 c=4.982	a=3.189 c=5.185	a=3.548 c=5.8	5.431	5.642
热膨胀系数 (10^{-6}K^{-1})	a: 4.2 c: 5.3	a: 5.59 c: 3.17		2.44	6.0
热导率 W/cm•K	2	1.3		1.40	0.54
折射率	2.15 (0.41 μm)	2.33 (1.24 μm)	2.80~3.05	3.4223 (5 μm)	4.03 (0.55 μm)
介电常数	$\epsilon_0=8.5$ $\epsilon_\infty=4.68$	$\epsilon_0=10$ $\epsilon_\infty=5.5$	$\epsilon_0=15.3$ $\epsilon_\infty=8.4$	$\epsilon=11.9$	$\epsilon_0=13.18$ $\epsilon_\infty=10.88$
熔点 (K)	3487 ^[8]	2791 ^[9]	2146 ^[10]	1693	1511
电子有效质量 (m_0)	0.27	0.18	0.17	0.97	0.067
密度(g/cm)	3.23	6.15	6.81	2.328	5.307
饱和电子漂移速度 (cm/s)	$1.4\times 10^{-7[12]}$	$2.5\times 10^{-7[13]}$	$2.5\times 10^{-7[14]}$	1.0×10^{-7}	2.0×10^{-7}

1.2.2 III-V 族氮化物材料的能带结构

纤锌矿型氮化物属于 C_{6v}^4 : $P6_3mc$ 空间群, 它们的第一布里渊区如图 1.2 所示。

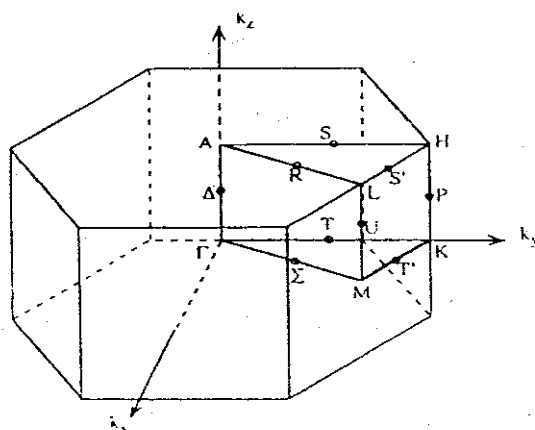


图 1.2 纤锌矿型空间结构单胞的第一布里渊区

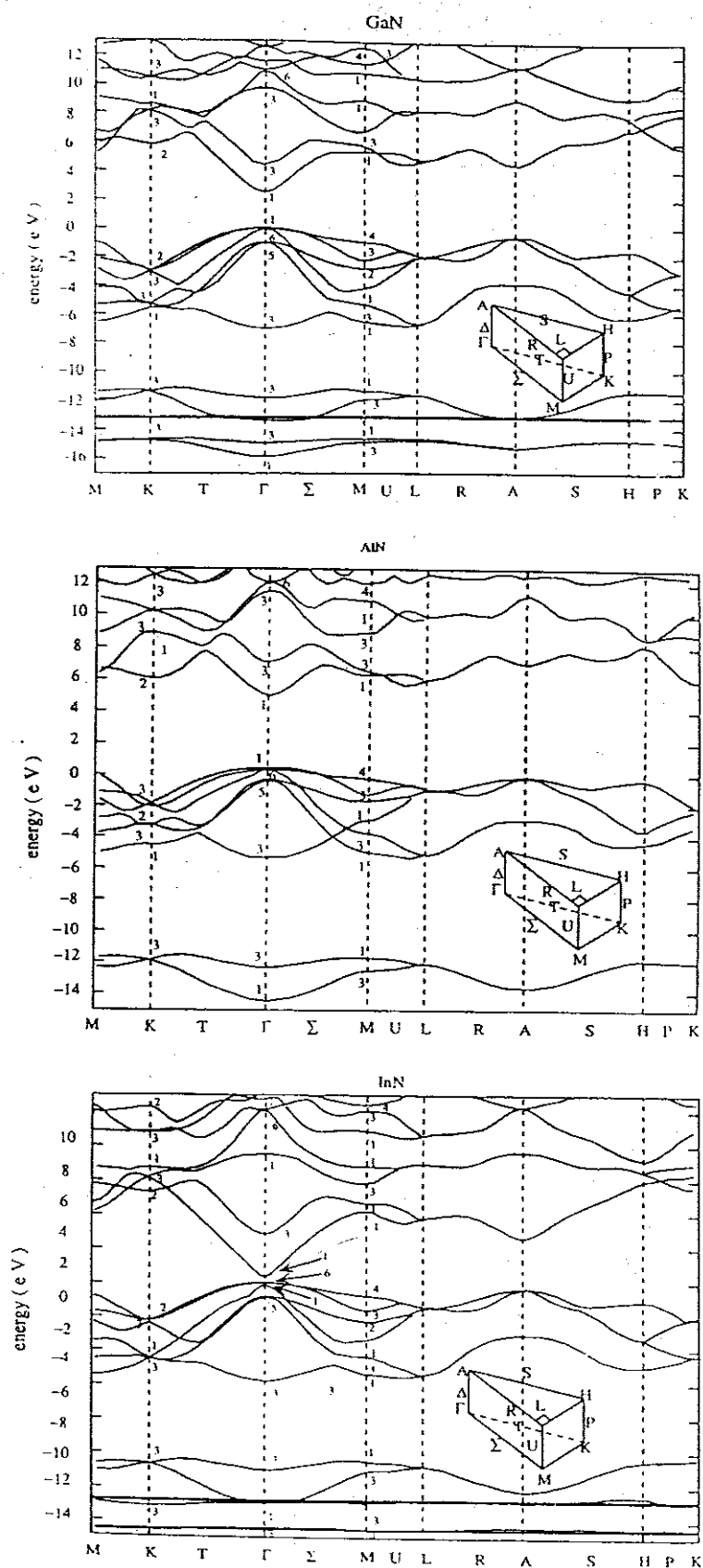


图 1.3 纤锌矿结构 GaN, AlN 和 InN 的能带计算结果

对于它们的能带结构已经通过局域密度函数近似(LDA)等方法计算出来,如图 1.3 所示。从图中可以发现,III-V 族氮化物能量色散关系在第一布里渊区内高度对称,其价带顶与 GaAs 不同。值得注意的是,这几种二元材料以及由它们所组成的多元合金都具有直接的宽禁带。在晶体场和自旋轨道耦合的共同作用下,闪锌矿结构价带顶 Γ_{15v} 带劈裂成一个 Γ_{9v} 态和两个 Γ_{7v} 态,在图 1.4 中示出。Dingle[6]把 GaN 中的三种自由激子(A,B 和 C)归结为导带 Γ_{7c} 态到价带顶 Γ_{9v} 态和两个 Γ_{7v} 态之间的跃迁。通过极化反射光谱得到在低温下(2K)激子能量分别为: $E_{ex}(A)=3.474\pm0.002$ eV, $E_{ex}(B)=3.480\pm0.002$ eV 和 $E_{ex}(C)=3.501\pm0.01$ eV。

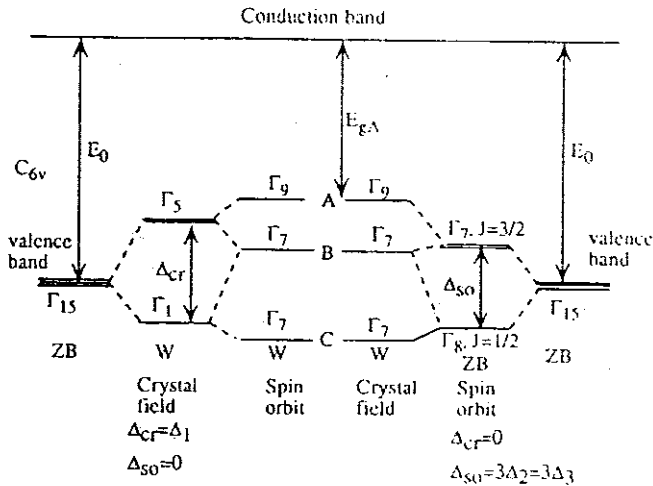


图 1.4 六方结构 GaN 价带顶在晶体场和自旋轨道耦合作用下的劈裂

1.3 III-V 族氮化物材料的外延生长

1.3.1 半导体外延技术简介

高质量的半导体外延薄膜材料是目前半导体材料及器件研究的热点,而材料的晶体质量的提高在很大程度上依赖于外延技术的进步。最常用的外延技术包括:液相外延(LPE),氢化物气相外延(HVPE),金属有机化合物气相沉淀(MOCVD)和分子束外延(MBE)等。半导体薄膜材料的外延是一个化学反应的过程,化学反应热力学在反应过程中起到十分重要的作用,决定反应能否发生。图 1.5 给出了几种常用半导体外延技术的化学反应 Gibbs 自由能驱动力对比[7],由图中可以看出, MOCVD 和 MBE 的化学反应驱动力很大,在液相外延(LPE)

的反应驱动力比较小, 而 HVPE 介于它们之间。因为液相外延反应的热力学驱动力(液相与固相之间化学能之差)比较小, 生长过程在整个系统中是一个近平衡的过程。人们很早就认识到反应热力学和生长结果之间的联系, 对于气相外延技术, 如 MOCVD, 尽管输入反应室气体的化学能要比反应固体产物的化学能大很多, 但在气相与固相的界面处, 依然满足近平衡的条件, 热力学驱动力仍然控制大部分的反应过程。正是由于 MOCVD 和 MBE 的化学反应驱动力远远大于液相外延, 所以它们被广泛用来生长液相外延难以生长的材料体系。

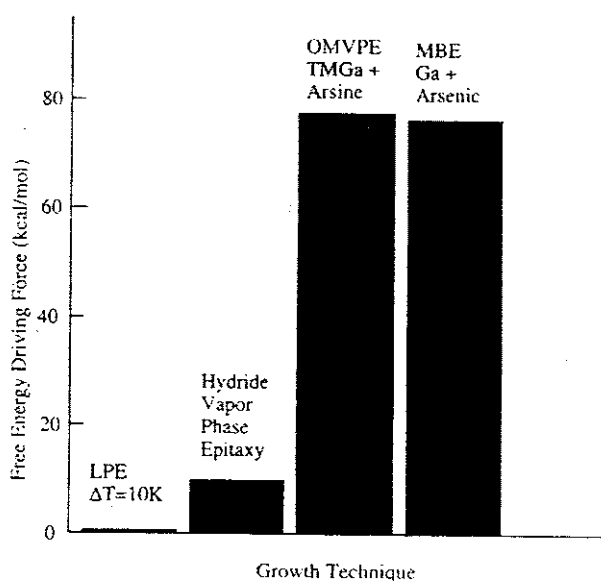


图 1.5 几种常用外延技术化学反应 Gibbs 自由能驱动力

1.3.2 III-V 族氮化物材料的外延生长技术

由于 N 在 Ga 中的溶解度很低而饱和蒸汽压又很高, 加之 GaN 材料的熔点极高, 不能采用传统的 Bridgeman 和 Czochralski 方法生长。目前, 高质量的 GaN 大块单晶的生长对研究者来说还仍然是一个巨大的挑战。GaN 基材料的获得主要是采用异质外延的方法生长在其他材料的衬底上, 常用的生长技术有以下几种:

1.3.2.1 氢化物气相外延技术 (HVPE):

HVPE 属于化学气相沉积, 通常采用热壁反应室。这种技术的生长过程是首

先使 HCl 气体流过高温 (750-900℃) 的金属 Ga, 反应生成 GaCl, 然后 GaCl 被输送到衬底表面与 NH₃ 在 900-1100℃ 条件下反应, 得到 GaN 材料, 如图 1.6 所示。它的反应式是:



HVPE 技术在 GaN 材料的发展史上占据重要的地位, 1969 年 Maruska 采用 HVPE 方法第一次在蓝宝石上制备出 GaN 单晶薄膜[2]。目前, 尽管对 GaN 基材料和器件的研究都取得了很大的进展, 但由于采用大失配异质外延技术, 在外延薄膜

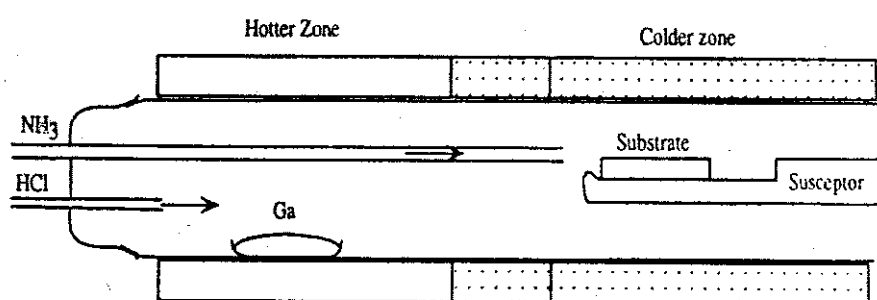


图 1.6 用于 GaN 材料生长的 HVPE 水平式反应室示意图

中会产生高密度的缺陷及应力, 这些都会使器件的特性和人们对材料基本性质的研究受到制约。与 MBE 和 MOCVD 相比, HVPE 的生长速度很快, 可以用来生长大面积, 很厚的无应力 GaN 薄膜, 为其他外延方法提供准体材料的同质外延衬底[8], 所以受到人们很大关注。近年来研究者在 HVPE 生长中引入蓝宝石衬底氮化[9], 高温缓冲层[10,11]和调制生长等技术[12], 使 GaN 外延薄膜的位错密度降到 10^7cm^{-2} , 有效地提高了材料的晶体质量和电学, 光学性能。

1.3.2.2 分子束外延技术 (MBE):

分子束外延可以被认为是一种精确的超高真空蒸发系统, 其结构如图 1.7 所示。MBE 的生长温度在 600-800℃, 而作为氮源的氨气和氮气在这个温度范围内比较稳定, 所以有必要发展新的设备激励氮源分解。一般来说, 有三种方法: 第一是采用射频氮气源 (Radio Frequency), 用 13.56MHz 的射频等离子体在氮气压大于 10^{-6}torr 的放电腔中裂解氮气[13]。另一种方法是采用电子回旋共振

(ECR) 微波等离子体产生低能氮流, 这是采用 2.45GHz 微波与静磁场中电子共振频率相耦合产生的[14]。第三种方法是直接使用氨气在衬底表面裂解[15]。研究表明, 衬底温度在 830℃ 时裂解效率可以达到 4%。进一步升高温度会导致 GaN 分解和 Ga 的再蒸发[16]。III 族元素采用传统的蒸发炉加热高纯元素, 束流是通过改变炉温来实现的。In 元素的粘滞系数在 540℃ 以下接近 1, Al 和 Ga 在 710℃ 以下近似是 1[16]。

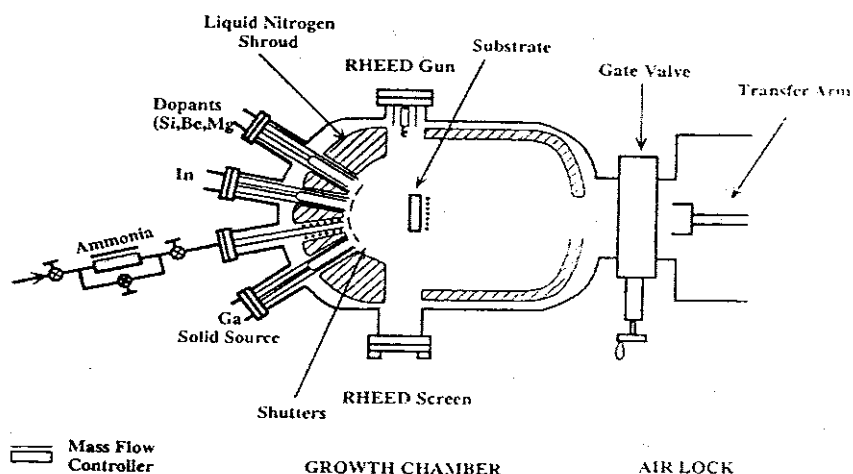


图 1.7 以氨气为氮源 MBE 系统的结构示意图

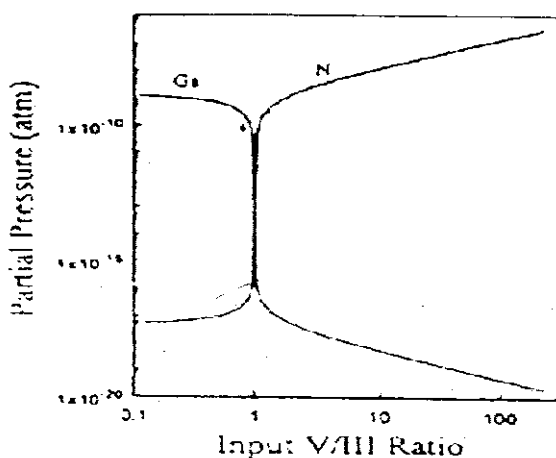


图 1.8 V/III 比对 GaN MBE 生长的影响

在超高真空系统里, 束源里喷出的 Ga 和 N 原子达到衬底之前几乎没经过碰撞, 它们在系统中并没有形成各自的平衡分压, 所以这个过程是个非平衡过程。

对于 Ga 或 N 原子组分, 均有一个从束源中喷射出的非平衡分压记作 $P_0(\text{GaN})$, Stringfellow 等人经过研究后认为在任何的外延生长中, 表面的热力学和动力学原则是不变的。因此, 尽管 MBE 生长是个非平衡反应过程, 如果认为 Ga, N 原子在生长表面的迁移反应时间很短, 则这种非平衡反应仍可近似看作平衡反应。在衬底表面上, Ga, N 原子和 GaN 化合物均有各自的平衡分压, 记作 $P_{(\text{Ga}, \text{N}, \text{GaN})}$ 。基于这样的模型, SEKI 分析了 V/III 与衬底温度对生长的影响[17]。结果如图 1.9 所示当 $V/\text{III} > 1$ 时, Ga 的平衡分压下降。这是因为 Ga 进入了 GaN 固相。反之则相反。如果 $P > P_0$, 则生长是个表面刻蚀过程。如果 $P > P_v$, P_v 是金属 Ga 的蒸气压, 则在生长中析出 Ga 滴。如果 $P < P_0$, 且 $P < P_v$, 则 GaN 处在正常的生长过程。

1.3.2.3 金属有机化合物气相沉积技术(MOCVD):

金属有机化学气相沉积(MOCVD)又叫金属有机化学气相外延(MOVPE), 是目前应用十分广泛的气相外延生长技术。它是马纳斯维特(Manasevit)于 1968 年提出的一种制备化合物半导体薄膜单晶的方法[18]。80 年代以来得到了迅速的发展, 日益显示出在制备薄层异质材料, 特别是生长量子阱和超晶格方面的优越性。MOCVD 采用 III 族, II 族元素的有机化合物和 V 族, VI 族元素的氢化物作为源材料, 以热分解反应方式在衬底上进行气相外延, 生长 III-V 族, II-VI 族化合物半导体及其多元固溶体的薄层单晶。金属有机化合物大多是具有高蒸汽压的液体。用氢气, 氮气或惰性气体作载气, 通过装有该液体的鼓泡器, 将其携带与 V 族, VI 族的氢化物 (PH_3 , AsH_3 , NH_3 等) 混合, 通入反应室。当它们流经加热衬底表面时, 就在上面发生热分解反应, 并外延生成化合物晶体薄膜。

MOCVD 设备从反应室来分有立式和卧式两种, 加热方式有高频感应加热, 辐射加热和电阻加热之分, 工作气压分为常压和低压。MOCVD 系统如图 1.9 所示, 由源供给系统, 气体输运和流量控制系统, 反应室及温度控制系统, 尾气处理及安全防护报警系统, 自动操作及电控系统等组成。

对于 III-V 族氮化物材料的生长, MOCVD 扮演了极为重要的角色, 可以说 MOCVD 技术推动了氮化物半导体的产业化发展。早在 1971 年, Manasevit 报道了用 MOCVD 技术在蓝宝石衬底上外延 GaN 薄膜, 由于 GaN 与蓝宝石衬底的晶格失配和热失配都很大, 早期生长的样品表面形貌很差, 外延薄膜存在裂纹,

n 型背底浓度通常在 10^{18}cm^{-3} 以上。此后的十几年的时间里，对 III-V 族氮化物材料的研究进展不大。直到 1986 年，Akasaki 首先引入低温 AlN 作为缓冲层，用 MOCVD 生长得到了高质量的 GaN 薄膜单晶。两步生长法即首先在较低的温度

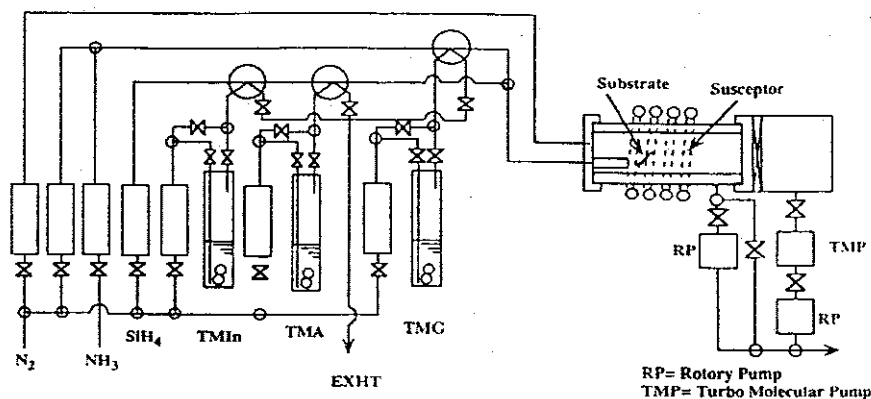


图 1.9 MOCVD 系统的示意图

下 ($500\sim 600^{\circ}\text{C}$) 生长一层很薄的 GaN 或 AlN 作为缓冲层(buffer), 经高温退火后, 再将温度升高到 1000°C 以上生长 GaN 外延层。这种方法的实质是在外延薄膜层和大失配的衬底之间插入一层“软”的薄层, 以降低界面自由能。实验结果表明, 引入低温缓冲层后, 外延薄膜的表面形貌和晶体质量显著提高, 材料的 n 型背底浓度下降两个数量级以上, 并且材料的光学性能 (PL) 也有提高[3]。两步生长法已经成为蓝宝石上外延 GaN 的标准方法。

但 MOCVD 技术也存在一些缺点, 如原材料昂贵且都是易燃、易爆和毒性大的物质, 生长需要控制的参数较多等。有关用 MOCVD 外延生长 GaN 基材料的知识, 我们在下一章详细介绍。

1.3.3 III-V 族氮化物材料的外延生长方法

在 GaN 基材料的发展进程中, 克服的主要困难是衬底选择, 减少缺陷密度和提高 P 型掺杂等几方面的问题。

衬底选择是 GaN 基材料外延生长中的首要问题, 如前面介绍, 由于没有合适的单晶衬底, 也没有其他晶格匹配和热匹配衬底, GaN 材料只能外延生长在失配衬底上。对 GaN 材料外延衬底的选择, 要考虑以下几点:

1. 对 MOCVD 生长的气氛和高温的稳定性。

- 2. 衬底的晶格常数、热胀系数和晶体结构应有利于 GaN 外延材料晶体质量的提高。
- 3. 大尺寸，高质量，价格适当。

表 1.1 GaN 与常用衬底的晶格常数，热胀系数以及它们之间的失配

材料	a (Å)	c (Å)	热导 (W/cm K)	热胀系数 ($10^{-6} K^{-1}$)	晶格失配 (%)	热失配 (%)
GaN	3.189	5.185	1.3	5.59	—	—
AlN	3.11	4.98	2.85	4.2	2.4	25
Si (111)	5.430	—	1—1.5	2.59	-16.9	54
6H-SiC	3.08	15.12	3.0—3.8	4.2	3.5	25
sapphire	4.758	12.991	0.5	7.5	16	-34

研究者对多种衬底材料进行了研究，包括蓝宝石 (Al_2O_3)、SiC、Si、GaAs、ZnO[19]、GaP[20]、尖晶石 (Spinel) [21]、MgO[22]等。经过多年的研究，目前得到广泛应用的衬底是蓝宝石和 SiC。其中蓝宝石由于其大尺寸，高质量，透明和在高温下稳定的单晶很容易得到，而且价格很有竞争力，在商品化的 LED 中应用最为广泛。

1.3.3.1 蓝宝石衬底上外延 GaN 基材料

通常使用的蓝宝石衬底有 c 面 (0001)， a 面 (11-20) 和 r 面 (10-12)，有关详细介绍可以参见文献[23]。其中绝大多数的 GaN 薄膜都是外延在蓝宝石的 c 面 (0001) 上，对 c 面衬底上外延 GaN 的研究也最多。 c 面蓝宝石上外延 c 面 GaN 的晶格失配按理论计算大于 30%，但在实际外延时，GaN 解理面(1-100)与蓝宝石的(1-100)解理面并不在同一平面内，而是沿 c 轴旋转 30° 。它们的位向关系为： $(0001)_{GaN} // (0001)_{Al_2O_3}$ ， $[01-10]_{GaN} // [-12-10]_{Al_2O_3}$ ， $[-12-10]_{GaN} // [-1100]_{Al_2O_3}$ 。 30° 旋转后 GaN 与蓝宝石之间的实际晶格失配为 14%，这样大的晶格失配对外延生长低位错密度的高质量 GaN 基材料存在难以克服的障碍。

在普通的异质外延中，由于 GaN 材料和衬底有着晶格失配而使薄膜中存在

应力能, 并且 GaN 薄膜的初始生长会改变衬底的表面能。在生长中, 这两项能量之和受吉布斯能最小原理的限制。由于岛状薄膜相对二维薄膜表面积小, 从而表面能降低。并且岛状更易于释放应力, 而使应力能降低。所以成核层会以岛状模式生长。但这样的生长模式所得到的 GaN 薄膜质量很差。Akasaki 首先以 AlN 作为缓冲层生长得到了高质量的 GaN 晶体, 提高了材料的电学和光学性能 [3]。

在 a 面 (11-20) 蓝宝石上外延生长得到的是 c 面 (0001) GaN, 它们的位向关系为 $[2-1-10]_{\text{GaN}} // [0001]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, $[10-10]_{\text{GaN}} // [10-10]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, $[10-12]_{\text{GaN}} // [11-20]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 。由理论计算可知, 沿 GaN[11-20] 方向的晶格失配为 2%, 而沿 GaN[1-100] 方向的晶格失配为 -0.5%, 可见 a 面蓝宝石上外延 GaN 的晶格失配远小于 c 面蓝宝石。

在 r 面 (10-12) 蓝宝石上外延得到的是非极性的 a 面 GaN, 两者晶格失配在 [0001]GaN 方向为 1%, 在 [1-100]GaN 方向为 16%。与其他两个晶向的蓝宝石衬底相比, 在 r 面上外延 GaN 最为困难, 得到的晶体质量最差。但由于 a 面的 GaN 从根本上消除了材料的和器件的自发极化和压电极化效应, 对于人们研究 GaN 基材料的基本物理性质和进一步提高 GaN 基发光器件的性能, 具有十分重要的意义。

1.3.3.2 Si 衬底上外延 GaN 基材料

由于 Si 材料在半导体微电子工业的大规模应用, 人们希望能将光电器件和现有成熟的 Si 工艺集成在一起。在上世纪 80 年代和 90 年代初, 研究者对光发射器件和高速电子器件与 Si 微电子技术的集成进行了大量研究和探索。对 GaAs/Si, InP/Si 系统进行的研究表明, 但由于大的晶格失配在外延层中引入大量缺陷, 并且低的“黑线”激活能, 使激光器的寿命远远达不到实用要求 [24]。与此相对照的是, GaN 材料由于没有大块单品只能异质外延在其他衬底上, 并成功地研制出光电子和高速微电子器件。

Si 与 GaN 晶格失配约为 17%, 但两者热胀系数相差 2.5 倍, 降温过程中会引起外延层开裂。Si 上氮化物的研究源于上世纪 70 年代, 但一直进展很慢。直到 90 年代末, S.Guha [25] 采用 MBE 的方法生长了 LED 结构并成功实现 p 型掺

杂,才引起人们的关注。经过多年的努力,目前 Si 上与蓝宝石衬底上氮化物的晶体质量可以相比拟[24]。Si 上氮化物生长有其特殊性,主要存在以下几个方面的问题: Ga 与 Si 反应反向刻蚀, Si 与 N 反应生成非晶态化合物,外延层开裂的临界厚度小和衬底 Si 原子向外延层扩散,等等。要想得到器件质量的外延材料,必须解决好这些问题。

GaN 与 Si 是不浸润的,通常情况下,研究者首先生长 25nm 左右的低温 AlN 成核层,成核层不能太薄,以防止衬底 Si 扩散上来。为避免 Si 衬底发生氮化反应,在成核前先喷一定的 Al[26]。Chen[27]发现在生长高温 AlN 前喷适量 Al 也可以提高晶体质量。研究者对高温和低温 AlN 成核层进行了较多的研究,现在倾向于利用低温 AlN 成核层,原因是反应室残存的 GaN 可能在高温时与 Si 反应,对 Si 衬底表面产生影响[28]。另外, AlN 与 Si 能带差很大,低温 AlN 层晶体质量差,可以减弱了两者能带差,也就减小了电阻[29],对制造 Si 上垂直接触 LED 有利。

为了克服外延层开裂的问题,研究者利用了很多方法。裂纹是由于外延层中的张应力产生的,故消除裂纹应着眼于不牺牲外延层晶体质量前提下,消除或者平衡掉张应力。许多研究者经过实验,找到几种解决方法,主要包括以下几种:

1. 过渡生长法(AlGaIn buffer): AlGaIn buffer 通常生长在 AlN 成核层与 GaN 层之间,可以提高 GaN 层晶体质量,并引入压应力。而且 AlGaIn buffer 还可以提高外延层电阻,对高频电子器件有利。Ishikawa[30,31] 在 AlGaIn buffer 上得到 1 μ m 无裂纹的 GaN, X 射线 ω 扫描半峰宽为 600 秒, 4.2K 时 PL 的半峰宽为 8.8meV。

2. Al(Ga)N/GaN 多层生长法: 在 AlAs/GaAs 中,应用超晶格可以减少位错密度,因为位错可能在超晶格界面处与其他位错复合。对于 Si 上 GaN 来说, Al(Ga)N/GaN 结构的利用不但可以减少位错,还可以在上面的 GaN 层中引入压应力。A.Dadgar[32] 在 720°C, 30nm 的 AlN 成核层上先生长 200 nm GaN:Si, 然后引入 15 个周期掺 Si 的 Al_{0.18}Ga_{0.82}N/GaN 多层结构,总厚度 1.5 μ m,再生长 400 nm GaN:Si。

3. 夹层法: 夹层法可以分为低温(600-700°C) AlN 夹层和高温超晶格夹层(即上面所提到的多组超晶格)。低温 AlN 夹层首先被 Iwaya[33] 用来在蓝宝石上生

长厚的无裂纹 AlGaIn 层, 现在实验证明这种方法对 Si 上 GaN 也是有效的。AlN 夹层厚度 10-20 nm 左右, 可以消除掉 0.7-1 μ m 厚的 Si 上 GaN 中的张应力。消除应力的原理可以简单地解释为低温 AlN 夹层可以使其上下的 GaN 层脱偶。

4. 引入原位 SiN 层: 此方法首先被应用在蓝宝石上生长 GaN, 想法是利用 SiN 层 “盖住” GaN 表面, 来阻挡位错或使位错弯曲。上面的 GaN 从没有被 SiN 层 “盖住” 处形核, 经岛状生长, 侧向生长然后又二维生长。露出来的位错在侧向生长时向水平方向弯曲, 侧向生长接合时可以复合, 降低位错密度。P.R.Hageman[34]与 A.Dadgar[35]分别在 1 μ m GaN 上和低温 AlN 成核层上生长 SiN 层进行了研究, 发现都可以降低应力, 并使 PL 强度增强。另外, 有文献表明 Si 上生长 GaN 也利用图形衬底, 屈服衬底等方法[36], 这里不详述。

1.3.3.3 SiC 衬底上外延 GaN 基材料

SiC 作为衬底有许多优点: 它与 GaN 的晶格失配只有 3.5%, 与 AlN 的失配更小, 热胀系数也很接近; SiC 的热导率高, 对 LED 和大功率电子器件的散热有利; 而且 SiC 的可以掺杂, 有利于简化制造 LED 器件的工艺。但 SiC 衬底相对于蓝宝石价格比较昂贵, 而且衬底的预处理复杂, 所以 SiC 衬底的应用远没有蓝宝石那样广泛。

在早期 GaN 生长工作中, 所得到的材料晶体质量很差。直到后来在生长方法上有所突破后, 晶体质量才得到迅速的提高。除前面介绍的两步生长法外, 常用的方法还包括:

选区外延生长或侧向外延生长技术: 采用这种技术可以进一步减少位错密度, 改善 GaN 外延层的晶体质量。首先在合适的衬底上(蓝宝石或碳化硅)生长一层 GaN, 再在其上沉积一层多晶态的 SiO₂ 掩膜层, 然后利用光刻和刻蚀技术, 形成 GaN 窗口和掩膜层条。在随后的生长过程中, 外延 GaN 首先在 GaN 窗口上生长, 然后再横向生长于 SiO₂ 条上。试验结果表明: 生长于 SiO₂ 条上的 GaN 其位错密度比 GaN 窗口上小几个数量级[37]。目前 ELO 技术已经应用于蓝光 LD, 并获得了满意的结果。这种方法的问题是在横向生长区域的 GaN 外延层发生了 c 轴的倾斜现象, 而且在接合区域形成位错。

悬空外延技术(Pendeo-epitaxy): 采用这种方法可以大大减少由于衬底和外

延层之间晶格失配和热失配引发的外延层中大量的晶格缺陷，从而进一步提高 GaN 外延层的晶体质量。首先在合适的衬底上(6H-SiC 或 Si)采用两步工艺生长 GaN 外延层。然后对外延膜进行选区刻蚀，一直深入到衬底。这样就形成了 GaN/缓冲层/衬底的柱状结构和沟槽交替的形状。然后再进行 GaN 外延层的生长，此时生长的 GaN 外延层悬空于沟槽上方，是在原 GaN 外延层侧壁的横向外延生长。采用这种方法，不需要掩膜，因此避免了 GaN 和掩膜材料之间的接触。于是生长在沟槽上空的 GaN 外延层应该是无应力的。测试结果还表明：存在于原 GaN 外延层中的位错并没有传播到悬空于沟槽上方的 GaN 外延层中去。

1.4 III-V 族氮化物材料光发射器件

1.4.1 发光二极管 (LED)

由前面的介绍，III-V 族氮化物半导体 AlGaInN 具有直接带隙，并且禁带宽度从 1.9eV (InN) 到 6.2eV (AlN) 连续变化。因此，III-V 族氮化物可以制造从紫外到红光波段的光发射器件。在采用二步生长法提高材料的晶体质量和 Mg 掺杂后高温退火获得 P 型 GaN 的技术突破的基础上，日亚公司的 Nakamura 首先研制成功了坎德拉级的 GaN 基蓝色 LED [38]。LED 外延材料采用双气流 MOCVD

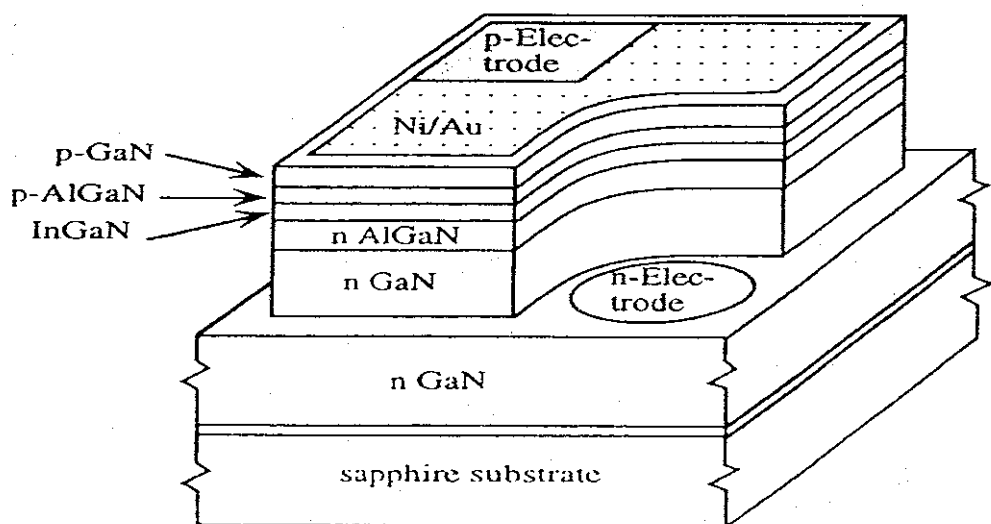


图 1.10 用 InGaIn 作为有源层的蓝光发光二极管

技术，在常压下生长在 c 面 (0001) 蓝宝石衬底上。采用 InGaIn 作为有源层，

夹在 n 型和 p 型的 $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ 限制层中间形成双异质结 (DH) 结构, 如图 1.10 所示。

在 Nakamura 的结构中, 有源层是 Zn 和 Si 共掺的[13], LED 发光为 D-A 发光, 在波长峰值为 450nm 时, 半峰宽为 70nm; 器件在 20mA 的工作电流下, 功率为 1.5mW。为了获得更长 LED 的发射波长, 必须提高 InGaN 合金中 In 含量, 使有源层与垒层之间的晶格失配增大。Nakamura 采用了应变的 InGaN 单量子阱作为有源层, 避免了因 In 组分加大而使双异质结应力释放而产生高密度位错。应变的 InGaN 量子阱 LED 属于带边发光, 波长峰值为 450nm 时, 半峰宽为 20nm; 器件在 20mA 的工作电流下, 功率达到 5mW。近年来基于 InGaN 量子阱的 LED 的发展很快, 已经有报道外量子效率接近 30%。

目前, 商业化的可见光发光二极管已经覆盖从红光到紫外的波段范围, 红光二极管以 AlGaAs 材料为主, 橙光至黄绿光主要以 AlGaInP 材料为主, 绿光至紫外以 AlGaInN 材料为主。与传统光源相比, 发光二极管具有长寿命, 节约能源的优点, 其潜在的大规模应用前景是取代传统的白炽灯, 成为新一代的通用照明光源。要获得白光发射, 主要有三种解决方案: 一是在 GaN 基蓝色 LED 管芯上加少量钇铝石榴石为主的荧光粉, LED 发射的蓝光一部分激发荧光粉发黄光与透射的蓝光混合, 形成白光。二是采用红、绿、蓝三元色发光 LED, 混合后形成白光。但由于三种 LED 的材料体系不同, 实际应用中较难控制。三是采用紫外 LED 激发三基色荧光粉或其它荧光粉, 产生多色光混合成白光发射。这种方法被多数研究者所看好, 目前, 紫外 LED 的研制是 GaN 基 LED 的研发热点之一。

三种技术均已实现产业化, 由此制造出来的半导体灯小巧, 可靠, 寿命长, 低电压, 节能, 无污染, 堪称绿色光源, 是照明方式的一次革命。白光 LED 与白炽灯相比可节省 80%~90% 的电, 且寿命超过数万小时。目前主要问题是芯片成本高, 但从电子产品的发展规律看, 半导体灯进入普通家庭已为期不远。目前, 高性能白光 LED 广泛应用于一些特殊场所, 如军用装置, 矿山, 潜水, 探险等行业。可以说, 高性能的白光 LED 正在成为一种极有竞争力的新型光源, 它的产业化必将带来照明技术的一场革命。

1.4.2 蓝光激光器 (LD) :

GaN 蓝色 LED 的研究成功有力地推动了蓝光 LD 的研究。1995 年日本名古屋大学报道了以 SiC 和蓝宝石为衬底的 InGaN/AlGaN 双异质结结构二极管在低温下实现了蓝光受激辐射, 这是探求氮化物蓝光半导体激光器中的重要进展。1996 年, Nakamura 获得氮化物蓝光电注入激光器件[39]。器件结构如图 1.11 所示。

激光器的商业化相对于 LED 晚一点。这是由于激光器的寿命经历了两次重要的突破。首先是用 AlGaIn/GaN 应变超晶格取代 AlGaIn 限制层, 从而大大减少了 AlGaIn 限制层中经常出现的微裂纹缺陷。其次是 Nakamura 巧妙地利用 SiO₂ 作掩膜, 采用 GaN 的侧向外延生长技术, 大大降低了 GaN 中的位错密度。这些突破使 LD 的寿命超过了 10,000 小时, 阈值电压也降到了 5.5V。

1997 年, 日亚公司报道了采用 Si 掺杂的不同组分的 InGaIn 量子阱代替以前未掺杂的量子阱作为有源层, 从而降低了 J_{th} , 减小了由电流产生的热效应, 提高了器件的寿命。Nakamura 认为是 In 在 InGaIn 中偏析, 形成富 In 的量子点, 从

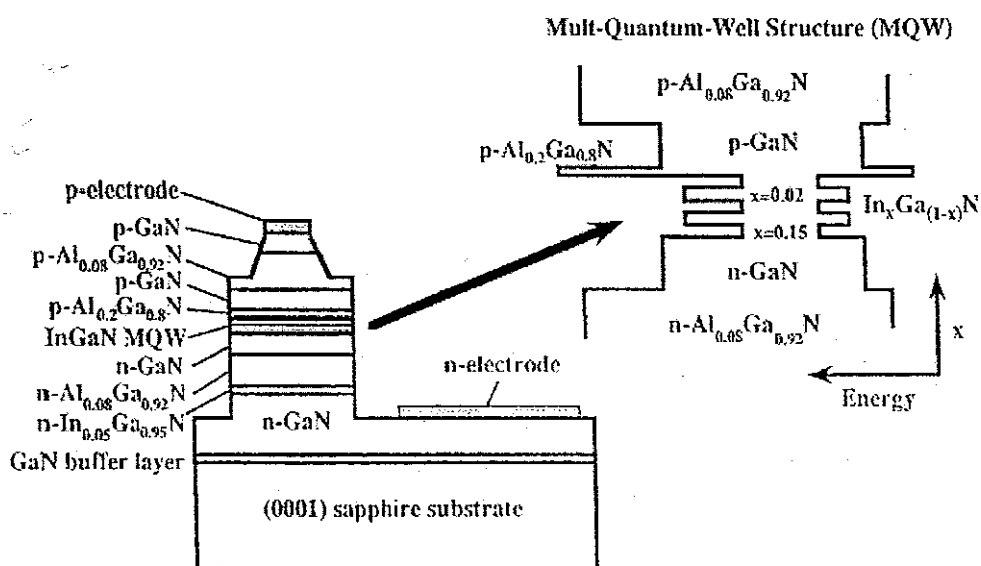


图 1.11 GaN 基多量子阱激光器的结构和能带示意图

而载流子被局域在这些量子点中复合发光。日亚公司又报道了 InGaIn 多量子阱激光器, 使用调制掺杂应变限制层, 外推室温寿命可达 10000 小时以上, 取得了

实用化的重大突破。

1.5 本材料体系的研究背景以及本论文的安排

用来外延 GaN 基材料的蓝宝石衬底常用的有 c 面 (0001), a 面 (11-20) 和 r 面 (1-102), 在 c 面和 a 面衬底上生长得到的是极性 c 面 GaN, 而在 r 面衬底上得到非极性的 a 面 GaN。

对于穿透位错对 InGaN 量子阱发光性能的影响, 还存在很多争论, 有必要对 GaN 外延材料中穿透位错的影响进行进一步的研究。 a 面蓝宝石上外延 GaN 的解理面 a 面平行于蓝宝石的解理面 r 面, 对制造 GaN 基激光器非常有利, 但目前对 a 面衬底上 InGaN 量子阱的结构光学性能研究还不很多。自发极化和压电极化效应对材料特性和器件性能有重要的影响, 因此, 研究生长非极性面的 GaN, 对于提高发光二极管及激光器的发光效率, 提供了重要的途径。

在这样的研究背景下, 本论文首先从提高蓝宝石衬底上外延 GaN 材料的晶体质量入手, 得到高质量的 GaN 基外延材料和结构, 在此基础上, 论文的第三, 四, 五章分别对以下三个方面进行了研究: 1. 穿透位错对 c 面蓝宝石衬底上 InGaN/GaN 量子阱的结构和光学性能的影响。2. c 面和 a 面蓝宝石衬底外延 InGaN/GaN 多量子阱的结构和光学性能的差别。3. r 面蓝宝石衬底上外延非极性的 a 面 GaN 的光学性能。

在本章中, 我们概述了 III-V 族氮化物的基本性能, 材料生长方法和技术, 以及器件应用。

参考文献

- [1] R. Juza, H. Hahn, Z. Anorg. Allg. Chem. 234(1938) 282.
- [2] H. P. Maruska and J. J. Tietjan, The preparation and properties of vapor-deposited single-crystal-line GaN, Appl. Phys. Lett. **15** (1969) 367.
- [3] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki and Y. Toyoda, Metalorganic vapor phase epitaxial growth of a high quality GaN film using an AlN buffer layer, Appl. Phys. Lett. **48** (1986) 353.
- [4] Hiroshi Amano, Masahiro Kito, Kazumasa Hiramatsu and Isamu Akasaki, P-Type Conduction in Mg-Doped GaN Treated with Low-Energy Electron Beam Irradiation (LEEBI). Jpn. J. Appl. Phys. Vol. **28** (1989) L2212.
- [5] Shuji Nakamura, Takashi Mukai, Masayuki Senoh and Naruhito Iwasa, Thermal Annealing Effects on P-Type Mg-Doped GaN Films, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. **31** (1992) L139-142.
- [6] Dengle, R., Sell, D.D., Stokowski, S.E. and Ilegems, M., Absorption, Reflectance, and Luminescence of GaN Epitaxial Layers, 1971, Phys. Rev. B, **4**, P. 1211.
- [7] G. B. Stringfellow, Fundamental aspects of vapor growth and epitaxy, J. Cryst. Growth: **115** (1991) 1.
- [8] Jaime A. Freitas, Jr. Ok-Hyun Nam and Robert F. Davis, Optical characterization of lateral epitaxial overgrown GaN layers, Appl. Phys. Lett. **72** (1998) 2990.
- [9] B-Y. Tsaur, R. W. McClelland, John C. C. Fan, R. P. Gale, J. P. Salerno, B. A. Vojak, and C. O. Bozler, Low-dislocation-density GaAs epilayers grown on Ge-coated Si substrates by means of lateral epitaxial overgrowth, Appl. Phys. Lett. **41**(1982) 347.
- [10] W. Zhang, S. Roesel, P. veit, T. Riemann, H. R. Alves, D. Meister, W. Kriegseis, D. M. Hofmann, J. Christen, B. K. meyer, Proc. Int. Workshop on Nitride Semicond., IPAP Conf. Series 1, 27 (2000).
- [11] X. Zhang, P. D. Dapkus, and D. H. Rich, Lateral epitaxy overgrowth of GaN with NH_3 flow rate modulation, Appl. Phys. Lett. **77** (2000) 1496.
- [12] Wei Zhang and B. K. Meyer, Growth of GaN quasi-substrates by hydride vapor phase epitaxy, phys. stat. sol. (c), (2003) 1571.

- [13] C. R. Abertanhy, GaN and Related Materials, ed. S. J. Pearton, (Gordon and Breach, New York, 1997), P. 11.
- [14] T. D. Moustakas and R. J. Molnar, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **281**(1991)253
- [15] T. Kachi, K. Tomita, K. Itoh and H. Yanado, Efficiency of NH_3 as nitrogen source for GaN molecular beam epitaxy, Appl. Phys. Lett. **72** (1998) 350.
- [16] S. C. Jain, M. Willander, J. Narayan, and R. Van Overstreten. III-nitrides: Growth, characterization, and properties, J. Appl. Phys. **87** (2000) 965.
- [17] Hisashi SEKI and Akinori Koukitu, Thermodynamic analysis of molecular beam epitaxy of III-V semiconductors, J. Crystal Growth, **78**, (1986) 342.
- [18] H. M. Manasevit, The use of metalorganics in the preparation of semiconductor materials: Growth on insulating substrates, J. Crystal Growth, **13/14**, (1972) 306.
- [19] F. Hamdani, M. Yeadon, W. Kim, A. Botchkarev, J. M. Gibson, H. Morkoc, S. C. Y. Tsen and D. J. Smith, Microstructure and optical properties of epitaxial GaN on ZnO (0001) grown by reactive molecular beam epitaxy, J. Appl. Phys. **83** (1998) 983.
- [20] C. T. Foxon, T. S. cheng, S. V. Novikov, D. E. Lacklison and V. V. Tretiakov, The growth and properties of group III nitrides, J. Cryst. Growth. **150** (1995) 892.
- [21] T. George, E. Jacobsohn, W. T. Pike, P. Chang-Chien, M. A. khan, K. W. Yang and S. Mahajan, Novel symmetry in the growth of gallium nitride on magnesium aluminate substrates, Appl. Phys. Lett, **68**(1996)337.
- [22] R. C. Powell, N. E. Lee, Y. W. Kim and J. E. Green, Heteroepitaxial wurtzite and zinc-blende structure GaN grown by reactive-ion molecular-beam epitaxy: Growth kinetics, microstructure, and properties, J. Appl. Phys. **73** (1998) 189
- [23] T. Lei and K. F. Ludwig, Jr. and T. D. Moustakas, Heteroepitaxy, polymorphism, and faulting in GaN thin films on silicon and sapphire substrates, J. Appl. Phys. **74** (1993) 4430
- [24] A. Krost and A. Dadgar, GaN-based device on Si, phys. stat. sol. (a) **194**, No. 2, (2002) 361.
- [25] S. Guha and N. A. Bojarczuk, Ultraviolet and violet GaN light emitting diodes on silicon, Appl. Phys. Lett. **72**, (1998) 415.
- [26] A. Dadgar, J. Christen, S. Richter, F. Bertram, A. Diez, J. Blaßing, A. Krost, A.

- Strittmatter, D. Bimberg, A. Alam, and M. Heuken, IPAP Conference Series 1, 845 (2000).
- [27] P. Chen, R. Zhang, Z. M. Zhao, D. J. Xi, B. Shen, Z. Z. Chen, Y. G. Zhou, S. Y. Xie, W. F. Lu, and Y. D. Zheng, Growth of high quality GaN layers with AlN buffer on Si(1 1 1) substrates, J. Cryst. Growth. 225 (2001) 150.
- [28] I.-H. Lee, S. J. Lim, and Yongjo Park, Growth and optical properties of GaN on Si(1 1 1) substrates, J. Cryst. Growth. 235 (2002) 73.
- [29] A. Dadgar, M. Poschenrieder, J. Blaßing, K. Fehse, A. Diez, and A. Krost, Thick, crack-free blue light-emitting diodes on Si(111) using low-temperature AlN interlayers and *in situ* Si_xN_y masking, Appl. Phys. Lett. 80, (2002) 3670.
- [30] H. Ishigawa, G. Y. Zhao, N. Nakada, T. Egawa, T. Soga, T. Jimbo, and M. Umeno, High-Quality GaN on Si Substrate Using AlGa_xN/AlN Intermediate Layer, phys. stat. sol. (a) 176, 599 (1999).
- [31] H. Ishigawa, G.-Y. Zhao, N. Nakada, T. Egawa, T. Jimbo, and M. Umeno, GaN on Si Substrate with AlGa_xN/AlN Intermediate Layer, Jpn. J. Appl. Phys. 38 (1999) L492.
- [32] A. Dadgar, J. Christen, T. Riemann, S. Richter, J. Blaßing, A. Diez, A. Krost, A. Alam, and M. Heuken, Bright blue electroluminescence from an InGa_xN/GaN multiquantum-well diode on Si(111): Impact of an AlGa_xN/GaN multilayer, Appl. Phys. Lett. 78 (2001) 2211.
- [33] M. Iwaya, S. Terao, N. Hayashi, T. Kashima, H. Amano, and I. Akasaki, Realization of crack-free and high-quality thick Al_xGa_{1-x}N for UV optoelectronics using low-temperature interlayer, Appl. Surf. Sci. 159–160 (2000) 405.
- [34] P. R. Hageman, S. Haffouz, V. Kirilyuk, A. Grzegorzczak, and P. K. Larsen, High Quality GaN Layers on Si(111) Substrates: AlN Buffer Layer Optimisation and Insertion of a SiN Intermediate Layer, phys. stat. sol. (a) 188, (2001) 523.
- [35] A. Dadgar, M. Poschenrieder, A. Reiher, J. Blaßing, J. Christen, A. Krtischil, T. Finger, T. Hempel, A. Diez, and A. Krost, Reduction of stress at the initial stages of GaN growth on Si(111), Appl. Phys. Lett. 82 (2002) 28.
- [36] D. Zubia, S. H. Zaidi, S. R. J. Brueck, and S. D. Hersee, Nanoheteroepitaxial

- growth of GaN on Si by organometallic vapor phase epitaxy, Appl. Phys. Lett. 76, (2000) 858
- [37] A. Usui, H. Sunakawa, A. Aakai, and A. A. Yamaguchi, Thick GaN Epitaxial Growth with Low Dislocation Density by Hydride Vapor Phase Epitaxy, Jpn. J. Appl. Phys, Part 2, 36, (1997) L899
- [38] S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh, Candela-class high-brightness InGaN/AlGaIn double-heterostructure blue-light-emitting diodes, Appl. Phys. Lett. 64, (1994) 1687
- [39] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku and Y. Sugimoto, InGaIn-Based Multi-Quantum-Well-Structure Laser Diodes, Jpn. J. Appl. Phys. 35, (1996) L74

第二章 MOCVD 外延机理及设备介绍

在上一章所提到的各种半导体外延技术中,毫无疑问,对于III—V族化合物半导体外延材料和器件,应用最广泛和最灵活的生长技术是金属有机化学气相沉积(MOCVD)。MOCVD 技术从上世纪 80 年代以来得到了迅速的发展,日益显示出在制备薄层异质材料,特别是生长量子阱和超晶格方面的优越性。尤其是对于大规模工业化生产,更加具有其他外延方法不可比拟的优势。

由于 MOCVD 的反应过程十分复杂,所以与相对简单的 MBE 技术相比,它的技术发展比较慢。但也正是因为技术复杂性,使它在外延生长中具有高度的灵活性,可以用来外延包括磷化物和氮化物在内的几乎所有的III—V族化合物半导体及其合金。MOCVD 及分子束外延(MBE)这些新的生长技术的发展,开拓了高速电子器件,各种量子阱、超晶格器件,集成光电子器件及“能带工程”的研究与发展[1]。

2.1 MOCVD 反应概述

MOCVD 与 MBE 在反应机理上不同。MBE 是基于超高真空的精确的蒸发系统(真空度优于 10^{-11} Pa, 分子平均自由程可达 1m), 束源里喷出的原子或分子达到衬底之前几乎没经过碰撞,到达衬底表面后,沿表面移动与表面发生反应,生长成单晶薄膜。而 MOCVD 采用III族, II族元素的有机化合物和V族, VI族元素的氢化物作为源材料,以热分解反应方式在衬底上进行气相外延。源材料在到达衬底之前,已经相互混合,在气相中发生热解反应和预反应。纵观 MOCVD 的整个反应过程,薄膜晶体生长一般可以用反应热力学和动力学来表征[2]。热力学决定整个生长过程的驱动力,动力学则决定了各步反应的反应速度。

在 MOCVD 生长过程中,整个化学反应从总体上可以分为完全在气相中发生的反应:均相反应(Homogeneous reactions)和在气相与固相界面处发生的反应:异相反应(Heterogeneous reactions)[2]。均相反应主要包括金属有机物和氢化物的部分热解,以及热解后的产物发生化学反应生成中间产物。异相反应则是气相与固相在固体表面发生的反应,反应产物直接进入固相(外延薄膜)。因此

很多情况下, 气/固界面处的异相反应主导着整个化学反应进程。图 2.1 给出从金属有机源 AR_n (A 代表金属元素, R 代表有机原子团) 到元素 A 进入外延薄膜的反应步骤, 由图中可以看出是一个既包括物理过程又包括化学反应的十分复杂的多步过程, 许多重要的化学反应还没有完全研究清楚。

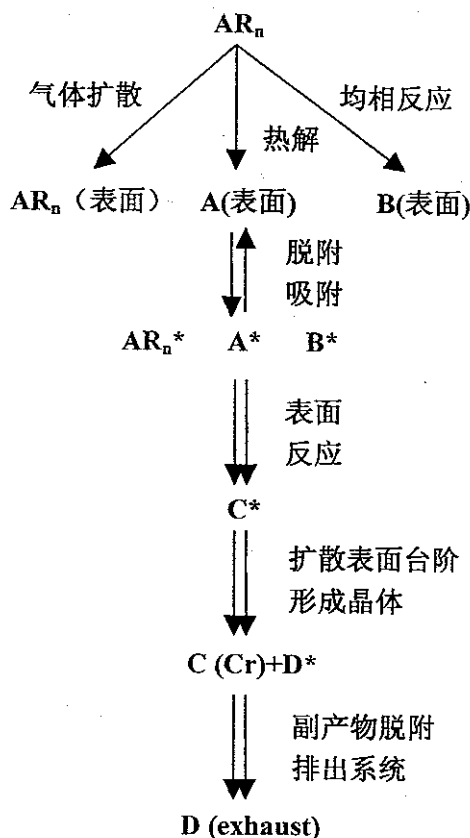


图 2.1 从金属有机源 AR_n 到元素 A 进入晶体的反应

Stringfellow 提出了 MOCVD 反应机理的简单模型, 模型的关键是引入了滞留边界层 (Boundary layer) 的概念。这一层紧贴气相与固相界面, 在滞留边界层内只是靠扩散机构产生浓度变化。下面简要说明生长过程的大体步骤: 1) 参加反应的气体混合物部分热解, 发生均相反应。生成的中间产物、热解产物和未反应气相的混合物向淀积区输运。2) 混合物穿过滞留层, 扩散到衬底表面。3) 热表面对氢化物分解起催化作用, 分解产生的 III 族和 V 族元素被固相表面吸附。4) III 族和 V 族元素在固相表面移动, 找到合适的晶格位置并在那里生长。5) 副产物分子通过解吸、扩散被排出系统。这些过程是瞬间依次发生的, 其中最慢的一步决定着总的生长速率。如果反应物输运的扩散, 对流等过程最慢, 则称此反应

为“质量输运控制”。若是受固体表面热解，吸附，脱附的化学反应过程所控制，则称为“化学动力学控制”。若以上两者的速率差不多，则在衬底附近的反应物有充分的停留时间，足以与生长表面达到平衡，这时体系呈现按热力学规律变化的特征，可以认为整个反应过程是受“热力学控制”的。外延生长速率与外部参

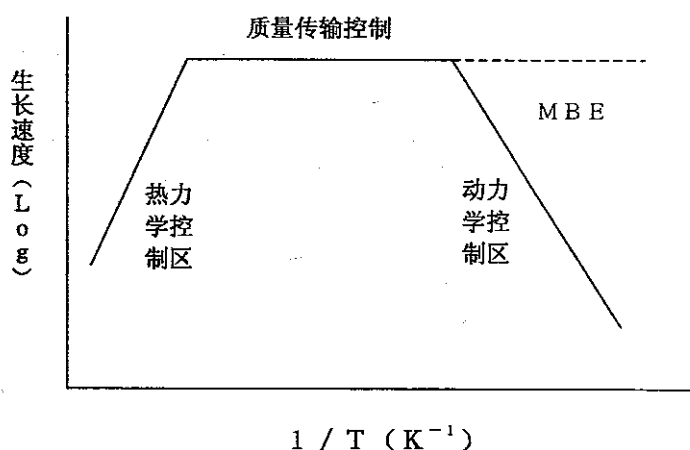


图 2.2 MOCVD 的生长速度与生长温度的关系简图

数，如衬底温度，输入源材料的流率之间的关系，可以反映 MOCVD 的化学反应机制，Shaw[3]的研究表明，MOCVD 的生长速率与温度的关系可以判断出反应是由哪一种机制控制的，如图 2.2 所示。

在较低的温度下，MOCVD 的生长速率随温度的升高，呈指数规律增长。在这种情况下，生长速率受 III 族源的表面热分解速率控制，处于“化学动力学控制”区[2]。因为生长速率与生长温度有很强的依赖关系，衬底表面的很小的温度梯度就会造成外延薄膜的厚度和成分的不均匀，所以外延生长时一般不用这个温度区间。由图 2.2 可知，MBE 生长温度处于这个温度区间，但外延的生长速率与温度没有依赖关系。

随着温度的升高，MOCVD 的外延生长进入质量传输控制区。在这个温度区间内，生长速率几乎与温度没有依赖关系。此时，III 族源材料在气相或界面反应中完全热分解，生长速率受 III 族元素的原子扩散到固相表面的量来控制，即质量传输控制。实际外延生长中一般选择此温度区间作为 MOCVD 的生长温度，即通过精确控制流过金属有机化合物液体的载气流量来控制有机化合物的量，从而控制生长速度和生成的化合物的组分。由此可以看出，MOCVD 的生长温度较

MBE 要高, 这对于提高外延材料的晶体质量有利。

在更高的温度区间, 外延生长速率随着温度的升高而下降, 这时 MOCVD 外延生长处于热力学控制区[4]。一方面, 由于温度高, 反应物原子从固相表面脱附严重, 降低了合成外延薄膜的速度。另一方面, 随着温度升高, 均相寄生反应和反应产物在反应室内壁沉积加剧, 使外延生长速度降低。

前面我们提到, MOCVD 是一个非平衡的反应过程, 其反应的化学驱动力比 LPE 和 HVPE 大许多 (见图 1.5)。对于 MOCVD 系统, 其实际生长速率总是要比利用热力学方法计算的值低, 这表明表面反应速率和气相中质量传输过程的动力学都无法在整个系统中建立热力学平衡的条件。图 2.3 表示了 MOCVD 的化学反应驱动力与每一步反应的对对应关系[5]。在反应室中, 输入的气体处于很大过饱和状态 (系统总的化学驱动力 $\Delta\mu^* \gg 0$), 化学驱动力主要驱动在两个过程, 一是反应物穿过边界层的扩散过程 ($\Delta\mu_D$), 二是在固相表面的反应过程 ($\Delta\mu_s$)。如果界面反应动力学比扩散动力学快很多, 也就是说假设两个反应的反应速率相同, 则 $\Delta\mu_D \gg \Delta\mu_s$, 如图 2.3 (b) 所示。这个过程属于扩散控制, 或称为质量运输控制, 见图 2.3 (b)。在这种情况下, 固相生长表面满足近平衡的条件。不考

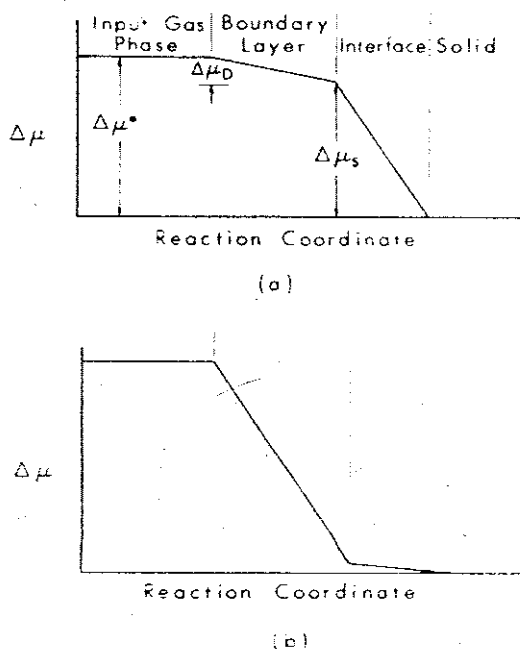
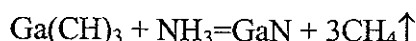


图 2.3 MOCVD 化学反应驱动力的对应关系

(a) 一般情况 (b) 质量运输控制过程

虑这些复杂的反应步骤, MOCVD 外延 GaN 的反应过程如下(以三甲基镓和氨气为例):



综上所述, MOCVD 之所以能够成为当今化合物半导体的主要外延生长方法, 取得十分广泛的应用, 是因为它具有下列明显的优点:

(1) 金属有机化合物一般为液体, 可以通过精确控制流过金属有机化合物液体的载气流量来控制有机化合物的量, 从而控制生成的化合物的组分, 易于制备多组元化合物。

(2) 可以通过改变III族源的流量, 在较大范围内控制化合物的生长速度(0.1-10 $\mu\text{m/hr}$)。这样既可以生长比较厚的外延薄膜, 又易于生长量子阱和超晶格等精细结构。

(3) 气体在系统中流速快, 易于通过切换气流制备界面陡峭的异质结或多层不同组分的化合物。

(4) 反应室的温度可以在较大范围内调节, 适于生长不同体系的化合物半导体材料。

(5) 生长的材料纯度高, 易于掺杂, 均匀性好。特别适合于的大规模工业化生产。

2.2 MOCVD 源材料

MOCVD 的很多特征和外延材料的质量在很大程度上决定于源材料, 源材料的进步有力地促进了 MOCVD 技术的发展。以III-V族化合物半导体为例, V族元素多以它们的氢化物 AsH_3 , PH_3 , NH_3 作为源材料, 其优点是在氢化物热分解时可以在外延薄膜的表面生成 H 原子, 有利于与含 C 的化学基结合后排出反应室, 减小外延材料的 C 杂质。缺点是V族元素氢化物的化学性质很稳定, 只有在较高的温度下才能有效分解。另外 AsH_3 和 PH_3 有很强的毒性, 并且都贮存在高压气罐中, 对管道系统的密封性有很高的要求[2]。为克服氢化物的上述不足, 近年来研究者开发出新的V族有机源, 如 TBAs, TBP 等, 但由于价格较高, 在生产中还没有得到广泛的应用。

III族元素金属有机源可供选择的比较多, 选择时要考虑以下几点: 1) 有机源在室温下最好是液态, 并且具有合适的蒸汽压。2) 常温贮藏时化学性质稳定, 不易分解变质。3) 生长过程中在合适的温度区间发生热解反应, 预反应少。4) 纯度高, 化学基中的 C 容易排出, 毒性低。

生长III-V族化合物时, 常用的III族有机分子包括三甲基(TM)化合物(TMGa, TMAI, TMIn)和三乙基(TE)化合物(TEGa, TEAl, TEIn)系列, 两者各自有不同的优点和不足。三甲基化合物由于其蒸汽压高, 化学性质稳定, 是最常用的金属有机源。但化合物中的甲基(CH_3)容易热解成高活性的 CH_2 , 在外延材料中引入C的杂质。三乙基化合物化学稳定性差, 在较高温度生长时, 容易与氢化物发生预反应, 所以这种化合物适用于生长温度较低, 或反应气压较低的情况, 这样可以有效抑制预反应的发生。因为三乙基化合物热解时不会产生 CH_2 , 所以一般来说三乙基金属有机源与三甲基有机源相比, 生长的外延材料的C杂质含量低[6]。

在实际的外延生长中, 要根据具体的反应条件来选用恰当的源材料。与其他外延生长方法一样, MOCVD外延含Al的半导体是比较困难的问题, 因为Al的化学性质非常活泼, 极易与杂质O和C结合, 进入外延材料中。近年来, 研究者又开发了新的MOCVD金属有机源[7,8], 但目前的应用还不是很广泛。

2.3 MOCVD 反应室结构简介

由于设计和维护都相对简单, 早期研究者最常使用的MOCVD反应室是水平的管式结构。但这种结构只适用于单片生长。近年来, MOCVD技术的一个重大进步就是适用于大规模产业化生产的反应室的成功开发, 许多研究组和公司在这方面下了很多功夫。目前, 生产中常用的反应室结构有以下几种, 如图2.4所示。

采用这三种反应室的MOCVD都可以获得高质量的GaN外延材料, 三种反应室的设计各有自己的特点, 气体在反应室的分布和流动有所不同。垂直式高速旋转型反应室的特点是: 气体垂直进入反应室, 适用于低压生长, 反应室容积大。高速旋转的衬底托盘把通入的气体吸到衬底表面, 形成均匀的边界薄层, 缺点是对原料的消耗比较大。垂直式紧凑型反应室的特点是, 衬底托盘表面与反应室顶

部距离很近, 气体垂直进入反应室直接到达衬底表面, 可以有效地减小气体的对流, 适用于常压生长, 原材料的消耗较少。行星式水平气流反应室与前面两者不

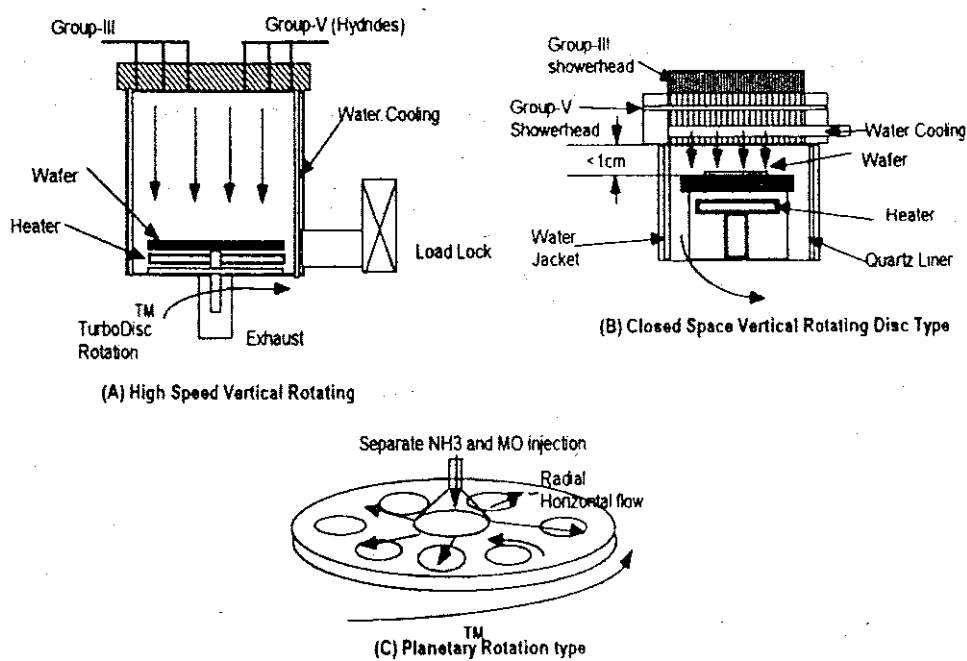


图 2.4 三种生产型 MOCVD 的反应室结构

(a) 垂直式高速旋转型, (b) 垂直式紧凑型 (c) 行星式水平气流型

同, 气流沿水平方向从中心进入反应室, 衬底大托盘和行星式小托盘同时旋转, 有利于提高外延材料的均匀性。外延生长气压可以在较大范围内调节, 反应室容积大。缺点是反应室设计复杂, 日常维护和保养成本高。

2.4 Aixtron2400HT 设备简介

本论文所用的实验样品均采用 Aixtron2400HT 型 MOCVD 在低压条件下生长。Aixtron2400HT 高温型 MOCVD 是为生长III—V 族氮化物而特别设计的, Aixtron 公司生产的 MOCVD 采用行星式结构水平设计, 可以同时生长 6 片 2 英寸的样品, 其反应室结构如图 2.5 所示。设计中考虑尽量提高原料的利用效率。

生长材料时, 通过马达带动衬底大托盘旋转, 同时, 一股气流从反应室的底部中心通入, 吹动行星衬底小托盘旋转。衬底大托盘和小托盘同时旋转, 可以提高外延材料的均匀性。衬底大托盘和小托盘都是由石墨材料制造, 为防止石墨

吸潮，表面涂附一层 SiC。

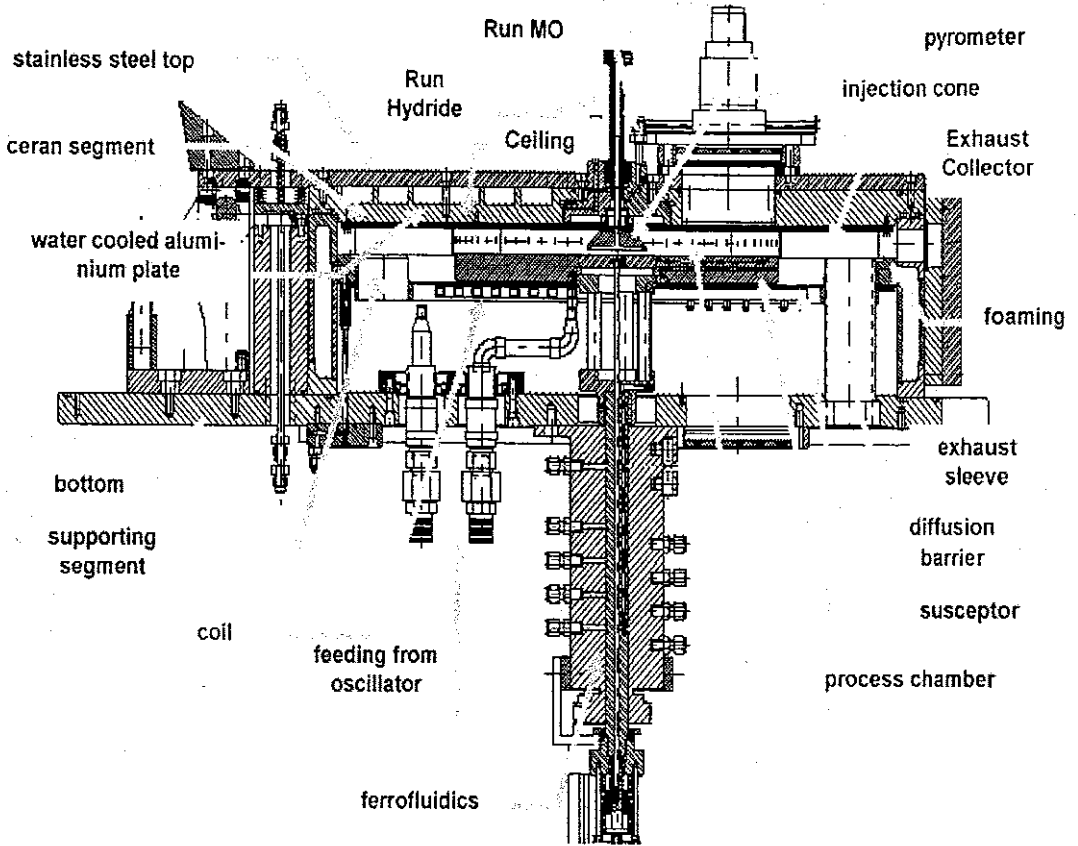


图 2.5 Aixtron2400HT 型 MOCVD 的反应室结构

Aixtron2400HT 型 MOCVD 的反应室为不锈钢材料，采用水冷降温，RF 加热方式，最高温度可以达到 1250℃。金属有机源的配置为：2×TMGa，用于生长 GaN Buffer 和 AlGaN；TEGa，用于生长 InGaN；In 源和 Al 源为 2×TMIn，TMAI；Cp₂Mg：用于 p 型掺杂。MO 源的载气为高纯的 H₂ 和 N₂，n 型掺杂采用 SiH₄。N 源为两路高压气瓶装液态 NH₃，纯度 99.99994%。

材料生长时，金属有机源和氢化物在进入反应室前不经混合，分上下两层从中心通入加热的反应室，以降低预反应的发生。通过调节两路气体的流量，使气体在反应室中以层流方式流过衬底托盘表面，以保证外延薄膜的厚度和掺杂的均匀性。反应腔的顶部与水冷铝盖板之间以石英 ceiling 隔离，ceiling 背面与水冷铝盖板之间流过 H₂ 和 N₂ 的混合气体，由于 H₂ 和 N₂ 的比热不同，可以通过以调节 H₂ 和 N₂ 的比例来控制反应腔内的温度场分布。

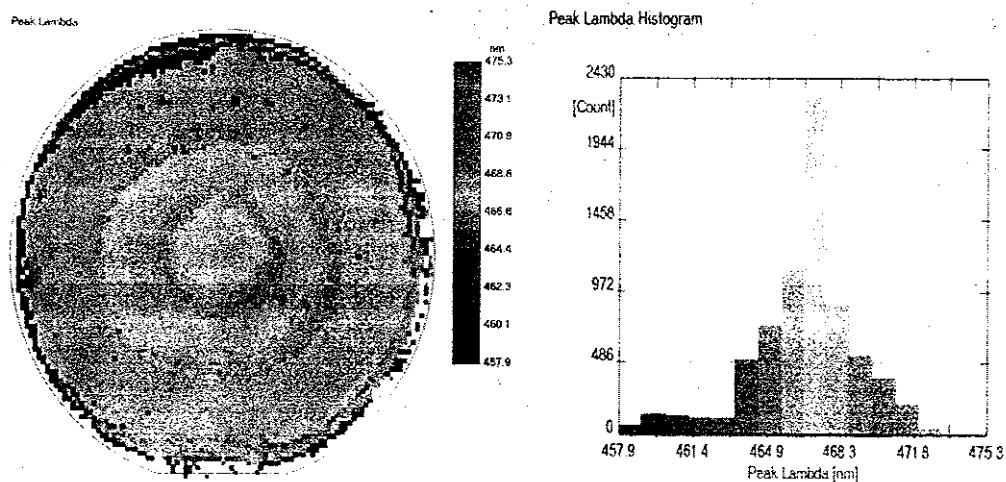


图 2.6 LED 外延片的波长分布测试结果

实际生长前，要精确调节大盘旋转轴与气体喷口轴重合，以确保反应气体在各小盘上均匀分布。同时，使大盘旋转平稳，在旋转过程中各小盘到加热圈的距离相等，样品受热均匀，稳定。通过调节气体流量，使 InGaN 量子阱厚度均匀，荧光强度与波长一致。图 2.6 为 LED 外延片的波长分布测试结果：平均波长为 466.7nm，标准差为 2.542nm。

参考文献:

- [1] 江剑平, 半导体激光器, (电子工业出版社, 2000).
- [2] G. B. Stringfellow, *Organometallic Vapor-Phase Epitaxy Theory and Practice*, (Academic Press, USA, 1999)
- [3] D. W. Shaw, Kinetic aspects in the vapour phase epitaxy of III-V compounds, *J. Cryst. Growth*, **31**, (1975)130
- [4] F. Turco and J. Massies, Strain-induced In incorporation coefficient variation in the growth of $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ alloys by molecular beam epitaxy, *Appl. Phys. Lett.* **80**, (1987) 1989
- [5] G. B. Stringfellow, A critical appraisal of growth mechanisms in MOVPE, *J. Cryst. Growth*, **68**, (1984)111
- [6] T. F. Kuech, E. Veuhoff, T. S. Kuan, V. Deline and R. Potemski, The influence of growth chemistry on the MOVPE growth of GaAs and $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ layers and heterostructures, *J. Cryst. Growth*, **77**, (1986) 257
- [7] C. A. Wang, Organometallic vapor phase epitaxial growth of AlSb-based alloys, *J. Cryst. Growth*, **170**, (1997) 725
- [8] C. Plass, H. Heinecke, O. Kayser, H. Lüth and P. Balk, A comparative study of $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$, $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ and $\text{Ga}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ in the low pressure MOCVD of GaAs, *J. Cryst. Growth*, **88**, (1988) 455

第三章 C 面蓝宝石上生长 InGaN/GaN 多量子阱 的结构和光学性能

3.1 引言

在过去 30 年的技术发展过程中, LED 产业大放异彩, 唯独蓝色半导体光源发展很慢。采用 SiC 合成物制造的 LED, 由于它属于间接带隙, 电光转换效率低。在 III-V 族化合物半导体中, 适用于作蓝光 LED 器件的只有氮化物。因为氮化物及其合金属于直接带隙, 禁带宽度从 1.9eV (InN) 到 6.2eV (AlN) 连续变化。

自从 Nichia 公司于 1993 年宣布 GaN 基蓝光 LED 实现商品化以来, 在世界上掀起研究 III-V 族氮化物材料和器件的热潮。从紫外到绿光波段的 LED 及紫光 LD 取得了很大的发展, 并实现了产业化[1,2]。目前, III-V 族氮化物 LED 和 LD 的有源层大多采用 InGaN 量子阱结构, 所以研究 InGaN 量子阱的发光机理以及材料结构与发光性能的关系, 对于进一步提高发光器件的性能具有十分重要的意义。

研究者对 InGaN/GaN 结构的生长条件, 结构特性, 发光性能进行了广泛而深入的研究。但由于 InN 和 GaN 的晶格失配大, 固溶度小, 外延生长条件非常苛刻, 晶体质量不高。在生长过程中, InGaN 合金会发生所谓相分离现象, 形成类似于量子点的 In 的富集区, 对载流子产生局域化效应[3-5]。加之外延层的位错密度很高 ($10^8-10^{12}/\text{cm}^2$), 而 GaN 基 LED 大多是沿[0001]方向外延生长, 氮化物在此方向上存在自发极化和压电极化效应, 这些因素综合在一起, 使问题更加复杂。所以对于 InGaN/GaN 量子阱, 还有许多问题有待进一步研究。

3.2 穿透位错对 InGaN/GaN 多量子阱的结构和光学性能的影响

与其它化合物半导体体系的外延不同, III-V 族氮化物只能大失配异质外延在其它衬底上。GaN 与蓝宝石的晶格失配为 14%, 这样大的失配度不可避免地在在外延薄膜中引起两个基本问题: 高密度的缺陷和较大的平面应力。采用两步生长法, 外延 GaN 材料的穿透位错密度为 $10^8-10^{12}/\text{cm}^2$, 但令人惊奇的是, 尽

管存在这样高的位错密度, GaN 基 LED 的外量子效率目前已接近 30%, 寿命达到数万小时。这在砷化物和磷化物半导体中是不可想象的, 引起了人们很大的兴趣, 对 GaN 外延材料中位错的特性进行了深入的研究。

早期对日亚公司的 GaN 基 LED 研究发现, 外延材料的位错起源于成核层, 并穿透整个 LED 结构, 如图 2.1 所示。基于位错密度 $2\sim 10\times 10^{10}/\text{cm}^2$, 但还具有很高的发光效率, 研究者认为 GaN 外延材料中的穿透位错不是有效的非辐射复合中心[6,7]。但近年来, 研究者利用近场光学扫描显微镜, 原子力显微镜 (AFM) 和阴极射线发光谱 (CL) 的研究表明 GaN 中的穿透位错是非辐射复合中心[8-11]。还有研究表明螺型位错和刃型位错对材料的光学性能影响不同[12]。

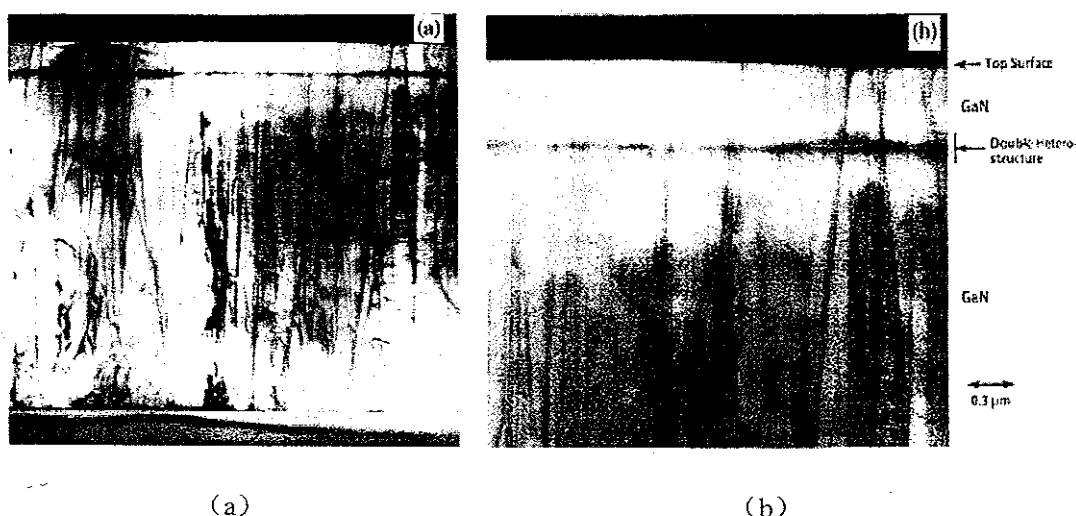


图 2.1 GaN 基 LED 的 TEM 图像, (a) 结构的整体, (b) 结构的上半部分[1]

本实验选择最常用的 c 面蓝宝石 (0001) 作为衬底, 利用低压 MOCVD 系统生长具有多量子阱的 LED 结构, 通过改变生长条件来获得具有不同穿透位错密度的外延薄膜。利用变温荧光, AFM, 高分辨 X 射线衍射等手段研究穿透位错对 InGaN/GaN 多量子阱结构的结构和光学性能的影响。

3.2.1 实验条件

在外延材料生长前, 蓝宝石衬底在氢气氛围中加热到 1050°C 处理 10 分钟, 以去除衬底表面的杂质。外延生长采用两步生长法, 首先在 $500\sim 600^{\circ}\text{C}$ 生长 30nm 厚的 GaN 低温缓冲层, 经 1000°C 高温退火后, 在高温下生长 LED 结构。结构包括在 1050°C 下生长 $4\mu\text{m}$ 厚的 GaN:Si, 800°C 下生长 5 个周期的 InGaN/GaN 多量

子阱，以及在 1000℃ 下生长的 p 型区，外延 LED 结构如图 2.2 所示。量子阱的 GaN 势垒层掺 Si，掺杂浓度为 $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ，InGaN 不掺杂。本实验采用样品 A 和样品 B 的结构完全相同，不同之处是在高温 GaN 的生长初始阶段，两者采用不同的 V / III 比（样品 A 的 V / III 为 1280，样品 B 为 640）生长 10 分钟，之后两者都采用 V / III 为 1280 生长完高温 GaN 层。在生长过程中，采用光学测量的方法进行原位监测，探测光波长 600nm，用以优化生长条件。

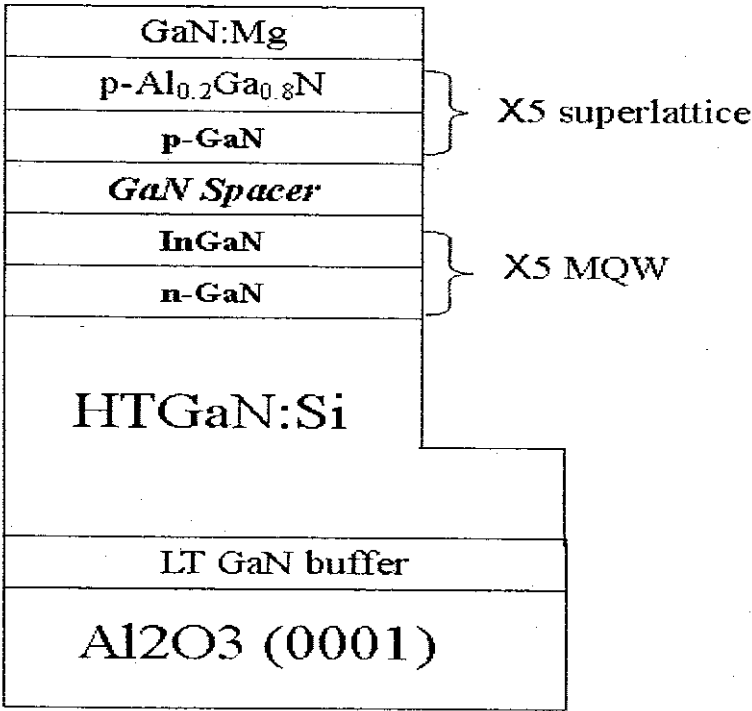
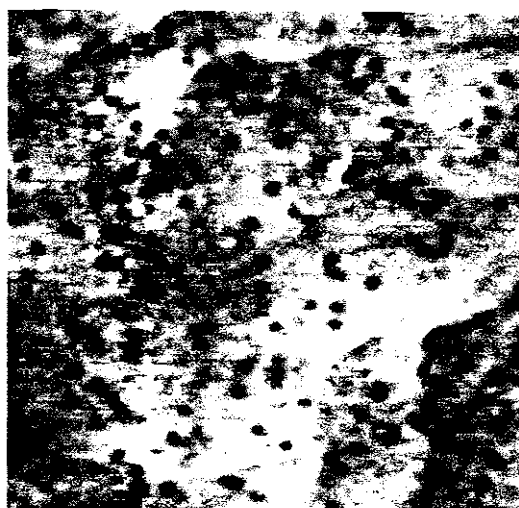


图 2.2 实验样品的结构

在光荧光的测量中，激发光源采用 7mW 的 325nm He-Cd 激光器，系统配置 0.5m 单色仪，GaAs 光电倍增管探测器，变温测量的温度范围为 10K—300K。光谱曲线经过洛仑兹拟合以去处 F-B 干涉的影响，从而得到准确的荧光峰峰值和积分强度。高分辨 X 射线衍射采用 Bede D1 系统测量，X 射线波长为 $\lambda = 0.1541 \text{ nm}$ 。在测量完外延结构的光荧光特性后，利用等离子刻蚀的方法将 p 型区和多量子阱区去掉，然后将样品在温度为 160℃ 磷酸中腐蚀 6 分钟，以研究外延薄膜的位错密度和特性，处理细节见文献[13]。

3.2.2 实验结果与讨论

刻蚀后的样品通过 AFM 测量来确定位错密度, AFM 的测量区域为 $3\mu\text{m}\times 3\mu\text{m}$, 图像如图 2.3 所示。图像中的黑点是穿透位错终止在薄膜的表面[14], 被磷酸腐蚀后形成的凹坑。通过测量黑点的密度可以推算出外延材料的穿透位错密度。由图中可以看出, 刻蚀后的样品 A 和样品 B (以下分别记为 BLA 和 BLB) 的位错密度分别为 $1.6\times 10^9\text{cm}^{-2}$ 和 $7\times 10^7\text{cm}^{-2}$, BLB 与 BLA 相比, 位错密度低。



(a)



(b)

图 2.3 刻蚀后样品 A (a) 和样品 B (b) 的 AFM 图像, 测量区域为 $3\mu\text{m}\times 3\mu\text{m}$

由于 BLA 的位错密度高, 所以刻蚀表面要比 BLB 粗糙。在两步生长法外

延 GaN 过程中, 尽管低温缓冲层晶体质量很差, 但它降低了 GaN 与蓝宝石之间的界面能, 为高温 GaN 的生长提供一个容易成核表面。高温 GaN 首先在缓冲层上成核形成 GaN 的岛, 生长初期 GaN 岛不断长大直至相遇, 形成连续外延膜, 生长转化为台阶流模式, GaN 薄膜变为表面有许多台阶的光滑膜。严格地讲 GaN 外延薄膜是一种类似于马赛克的结构, 此时穿透位错有两部分组成, 小部分在岛中间, 大部分在岛相遇的交界处。所以高温 GaN 的初始生长阶段的生长条件对整个外延薄膜的晶体质量有决定性的影响。在此阶段, 大部分应力得以释放, 伴随着岛的相遇熟化, 位错在岛的交界处产生。而研究表明 V / III 比可以有效地影响外延材料生长初期的岛的大小, 从而改变材料中的位错密度[15,16], 这里的实验结果证实了这一点。由于合理地选择了高温 GaN 生长初期的 V / III 比, 使样品 B 的位错密度降低了一个数量级以上。

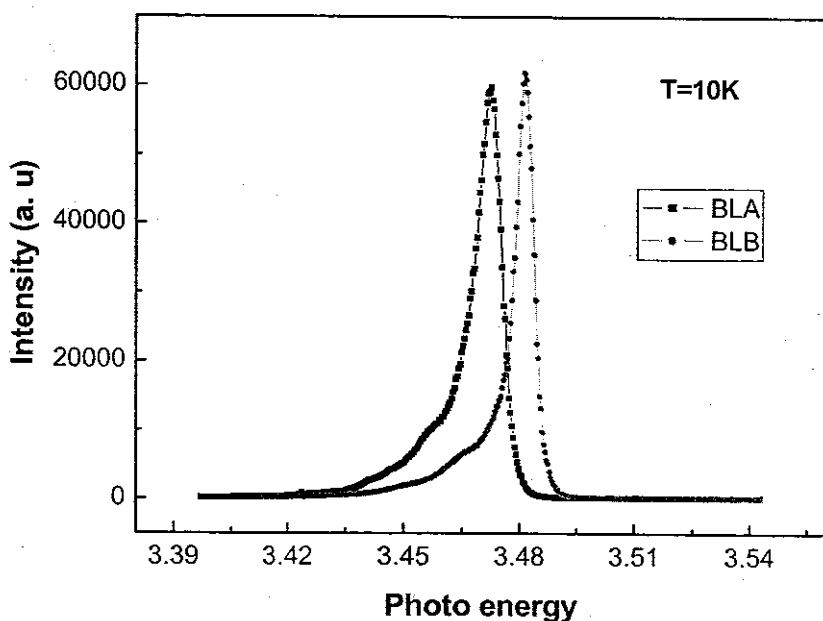


图 2.4 样品 BLA 和 BLB 的低温光荧光谱

图 2.4 给出了刻蚀后 BLA 与 BLB 在低温 (10K) 的光荧光谱。从图中可以看出, 两个样品光谱曲线的线性相似, 主峰为施主束缚激子发光 (D^0X)。但 BLA 和 BLB 的光谱峰位有所不同, 峰值能量分别为 3.473eV 和 3.481eV。光荧光峰值的位置受到外延材料平面应力的影响, 平面内的压应力使荧光峰位向高能

方向移动。由此可知在低温下，两块样品的平面应力不同。这是由于高温 GaN 生长的初期，是外延薄膜与衬底之间的应力得到释放的过程，改变了 V / III 比影响了材料的生长模式，也改变了外延薄膜中的应力大小。样品 A 和 B 的荧光峰半高宽分别为 8.38meV 和 5.36meV，从低温光荧光的角度来说，样品 B 的晶体质量比样品 A 要好，此数据与 AFM 的结果一致。

X 射线衍射摇摆曲线 (ω 扫描) 包括对称扫描和非对称扫描，是一种被广泛用来研究外延薄膜缺陷的方法，摇摆曲线的半峰宽可以反映位错的密度和性质。图 2.5 给出了 BLA 和 BLB 对称 (002) 与非对称 (105) 的 X 射线 ω 扫描曲线，对实验数据的拟和结果显示 BLA 的对称 (002) 与非对称 (105) 扫描的半峰宽

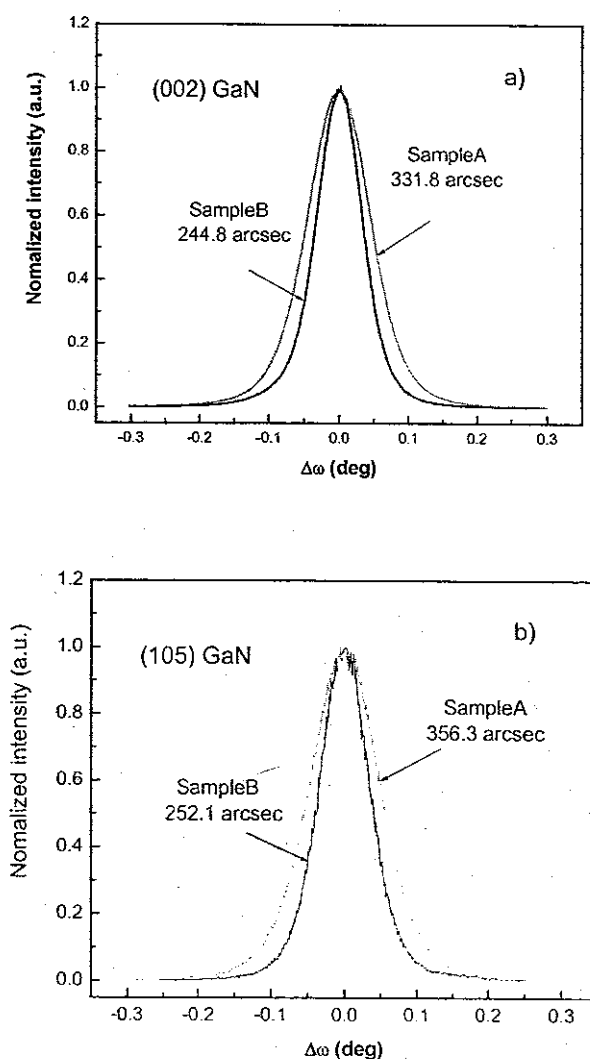


图 2.5 样品对称 (002) 与非对称 (105) 的 X 射线 ω 扫描曲线

分别为 331.8arcsec 和 356.3arcsec，对应 BLB 的拟和数据分别为 244.8arcsec 和

252.1arcsec。可以看出，非对称扫描比对称扫描的摇摆曲线展宽明显。根据 B. Heying 的研究[17]，对于对称（002）扫描方式，只有外延层中的螺型位错和混合位错会引起其峰形展宽，纯刃型位错对峰形展宽没有影响；而对于非对称扫描方式，所有类型的位错都会引起峰形展宽。另外对 GaN（002）衍射峰的拟和发现其线形接近纯粹的高斯线形，这说明外延薄膜具有马赛克结构，衍射峰的展宽主要由马赛克晶粒的晶体取向偏差，横向尺寸效应和外延薄膜位错应力场共同作用所引起的。从两个样品的半峰宽来看，BLB 的半峰宽较小，表现出更好的晶体质量，这与 AFM 测量的结果相一致。

总之，AFM，低温光荧光和 X 射线摇摆曲线的测量都证明了通过优化高温 GaN 生长初期的 V / III 比，可以有效地降低外延材料的位错密度，使材料的晶体质量和光学性能得到提高。在得到不同位错密度 GaN 外延材料的基础上，我们研究了穿透位错对 InGaN 量子阱的结构和光学性能的影响。

一般来说，X 射线双晶衍射对外延单晶薄膜的测量通常采用两种扫描方式：样品旋转 θ 角度，探测器旋转 2θ 角度的 θ - 2θ 扫描方式或是探测器固定在两倍衍射角的位置上，而只在衍射角附近旋转样品的 ω 扫描方式，即摇摆曲线。简单地说， θ - 2θ 扫描对晶体在垂直于表面方向的晶格畸变敏感， ω 扫描则对平行于晶体表面方向的畸变敏感。

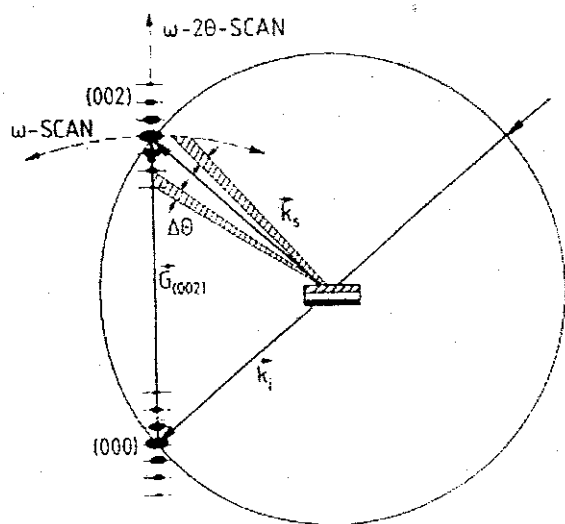


图 2.6 对称衍射超晶格卫星峰的厄瓦尔德球反射球

我们利用高分辨 X 射线衍射仪对多量子阱的结构和特性进行了研究，图 2.6

给出了对称衍射超晶格(量子阱)卫星峰的厄瓦尔德反射球示意图。测量采用 θ -2 θ 三晶扫描方式,在探测器前加的第三块晶体,可以形象地理解为双晶衍射在探测器前加一非常细小的狭缝,在理想的情况下,可看成为一宽度接近为0的狭缝。采用三晶扫描方式,虽然牺牲了信号强度,但提高了测量的精度。高分辨 X 射

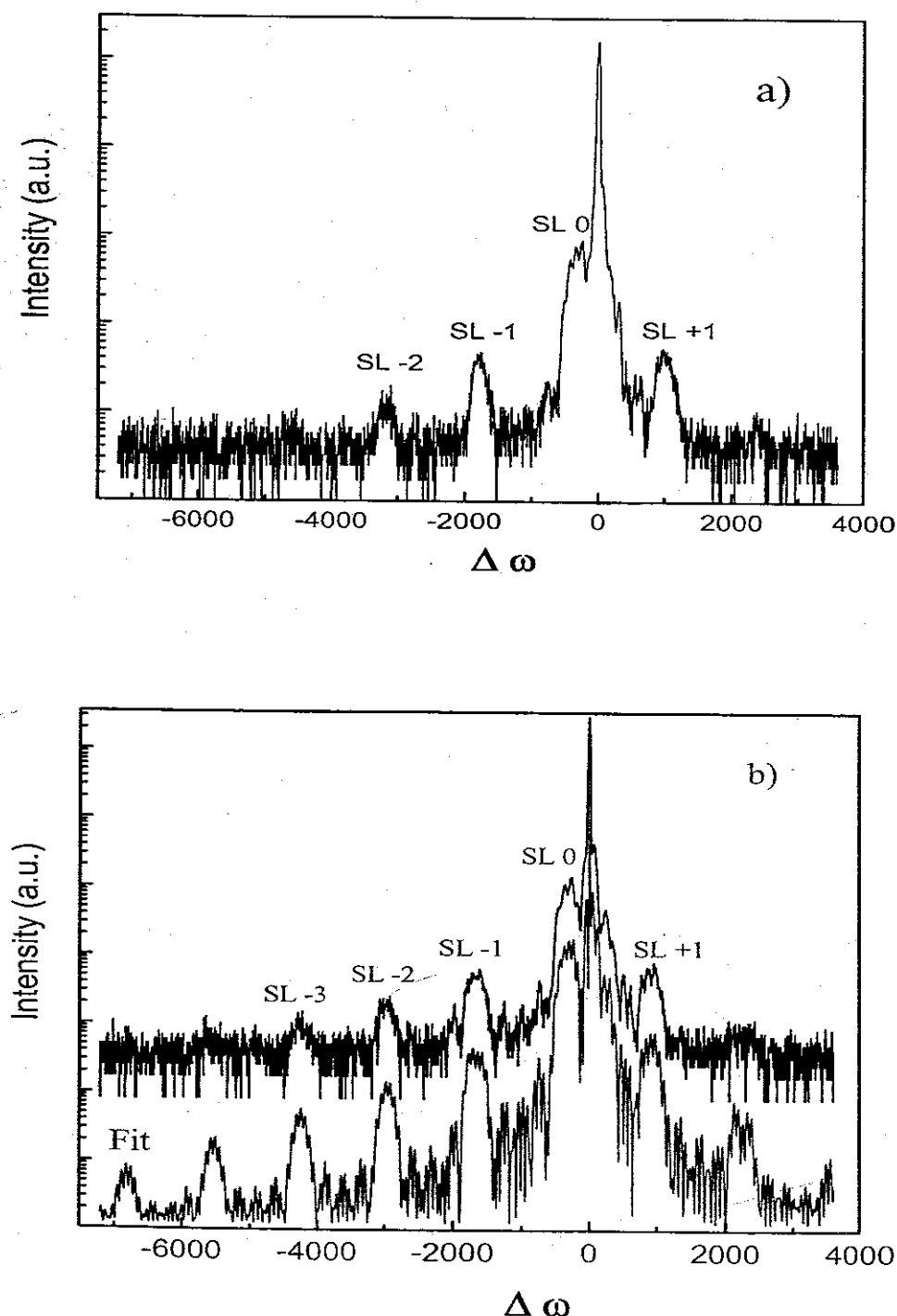


图 2.7 样品 A 和 B 的对称 θ -2 θ 扫描曲线,在 b)中给出了拟合的结果

线衍射是研究超晶格和量子阱非常有力的手段，通过对扫描曲线的测量和拟合，能够得到关于超晶格和量子阱的许多重要信息，诸如总厚度，平均组分，阱垒的厚度比，阱层和垒层的组分等。

样品 A 和 B 的 (002) 对称 θ -2 θ 扫描曲线见图 2.7，在 b) 中给出了曲线的基于动力学理论的拟合结果。首先，在两条曲线中峰宽很窄的最强峰是来自于多量子阱下面的 GaN 层的衍射，样品 A 的半峰宽比样品 B 的宽，这是它们的晶体质量的反映。在两条曲线中，都可以清晰地观察到多量子阱卫星峰，这说明量子阱生长质量较好，界面较陡。两者的区别在于，样品 B 与样品 A 相比，可以观察到更高级数的卫星峰，这说明样品 B 的量子阱有更好的界面质量。由此可以看出，外延薄膜中的位错可以影响量子阱的界面质量，使界面质量变差。这是因为量子阱的阱区和垒区 In 的含量不同，存在浓度差。InGaN/GaN 量子阱的生长温度较低，但在生长 p 型 GaN 和后续高温退火过程中，所需温度比较高，会使 In 原子在阱与垒的界面处发生扩散。而外延材料的穿透位错穿过整个量子阱区 [6]，位错相当于原子级的管道，穿透位错的存在会促进扩散的进行，导致界面更加弥散。另外有研究表明 [10]，螺型位错会促进 InGaN 相分离的发生，使 In 原子发生偏聚，也是造成量子阱界面质量变差的原因。

根据对样品 B 曲线的拟合结果，InGaN/GaN 量子阱的垒和阱厚度分别为 12.6nm 和 2.5nm，阱中 In 的含量为 9.6%。

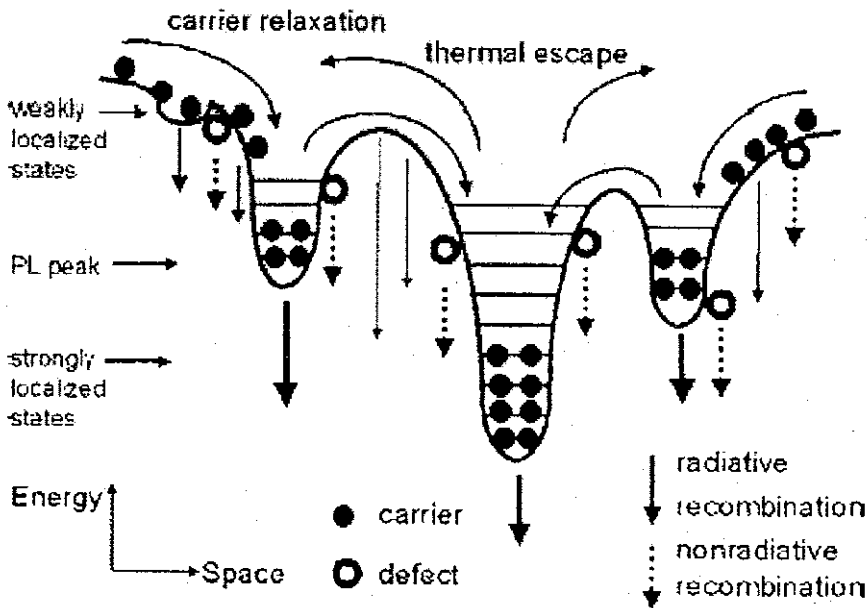


图 2.8 载流子局域能级示意图 [18]

为了进一步弄清穿透位错对多量子阱的光学性能的影响, 我们利用变温光荧光对两块样品进行了研究, 测量的温度范围为 10K—300K。

有研究表明, GaN 基 LED 之所以具有这样高的发光效率, 是因为在 InGaN 合金中会发生相分离现象, 形成类似于量子点的 In 的富集区, 对载流子产生局域化效应, 有利于电子和空穴复合发光。所以, InGaN 量子阱的发光显示出局域化的特征。由于在量子阱中存在大量的富 In 区域, 而不同的富 In 区域中 In 的组分有所不同, 这样对于电子和空穴来说, 相当于存在不同的势能极小值, 如图 2.8 所示。在很低的温度下, 热激发能小, 光生载流子只能任意分布在不同的势能极小值处, 形成局域化激子, 非辐射复合和热效应可以忽略。

图 2.9 给出了样品 A 和 B 量子阱发光区在 10K 下的低温光荧光谱, 两条谱线显示的发光峰值都在大约 2.68eV (463nm)。在光谱的低能一侧, 样品 A 的强度比样品 B 的略高, 两条谱线的线形比较一致。而在高能端, 样品 A 的强度比样

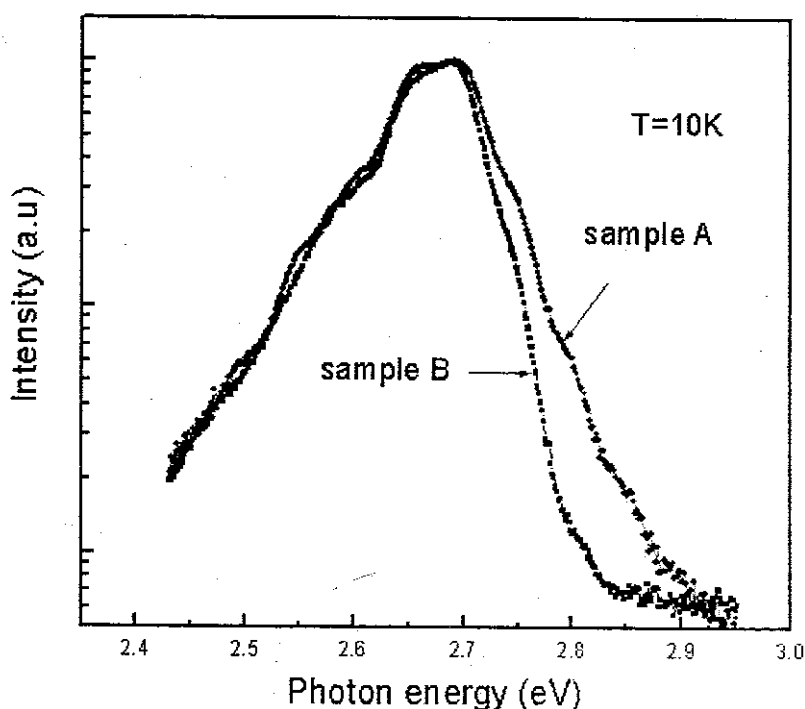


图 2.9 样品 A 和 B 的量子阱低温 PL 谱

品 B 大得多。如上所述, InGaN 量子阱在低温下是局域化激子复合发光, 谱线高能端和低能端分别反映了光生载流子在较弱局域化能级和较强局域化能级处的复合, 这说明穿透位错引入了浅的局域化能级, 而对深的局域化能级影响不大。

InGaN 量子阱的局域化效应主要来源于两个方面: InGaN 合金的相分离和量子阱的界面起伏形成量子阱的宽度波动。由 HRXRD 的分析 (图 2.7) 所知, 样品 A 的量子阱界面起伏较样品 B 大, 所以可以认为较浅的局域化能级来源于量子阱界面的起伏。

随着温度的升高, 在温度区间 $10\text{K} < T < 75\text{--}100\text{K}$, 局域在浅能级的光生载流子获得了足够的能量, 被激发出来。低温下辐射复合占主导地位, 载流子寿命较长, 载流子在辐射复合之前, 有较大的机会从浅能级迁移至较深的能级处辐射复合, 所以 PL 光谱的高能端强度减弱, 从而使得荧光峰位首先出现红移。随着温度的进一步升高, 在温度区间 $75\text{K--}100\text{K} < T < 200\text{--}250\text{K}$, 更多的载流子受激发从局域化能级解离出来。在这个温度区间内, 光生载流子非辐射复合逐渐增强, 载流子的寿命随之下降, 越来越多的载流子在没有迁移至更低的局域化能级 (能带带尾) 之前发生复合, 这样使光谱高能端强度增强, 峰位发生蓝移。当温度升高到区间 $200\text{--}250\text{K} < T < 300\text{K}$ 时, 载流子的非辐射复合占主导地位, 寿命接近常数。光生载流子的复合受其寿命的影响很小, 发光峰位随带隙收缩而发生红移。由此可见, 在温度区间 $10\text{K} < T < 300\text{K}$, 随温度的升高, 由于载流子的在局域化能级间的迁移, 使 InGaN 量子阱的发光波长发生红—蓝—红的移动趋势, 形成所谓“S”形曲线。

有研究表明, InGaN 合金对载流子的局域化效应是 GaN 基 LED 具有很高发光效率的关键因素。为了更好地理解穿透位错对 InGaN 量子阱局域化效应的影响, 图 2.10 给出了样品 A 和 B 的量子阱发光峰位随温度变化的曲线。由图中可以看出, 两个样品的曲线随温度的升高, 峰位的变化都不遵从 Varshni 定律, 而是表现出典型的“S”形变化趋势, 这反映出 InGaN 量子阱中的载流子的局域化效应和富 In 区域的 In 组分的涨落。但从曲线中可以看到, 样品 A 的红移到蓝移和蓝移到红移的转变温度都较样品 B 的低, 预示两块样品的局域化程度有所不同。

Petr G. Eliseev[19]采用高斯分布的带尾填充模型, 很好地解释了 InGaN 量子阱发光波长随温度的升高而蓝移的趋势, 并给出了曲线的拟合公式:

$$E(T) = E(0) - \alpha T^2 / (T + \beta) - \sigma^2 / K_B T$$

公式中 $E(0)$ 为材料在 0K 温度下的带隙, α 和 β 为 Varshni 带隙拟合参数。式中第三

项来源于InGaN合金的局域化效应，其中 σ 表示局域化的强度， σ 数值越大说明材料的局域化强度越大， K_B 是玻尔兹曼常数。此公式只适用于曲线的较高温区间。

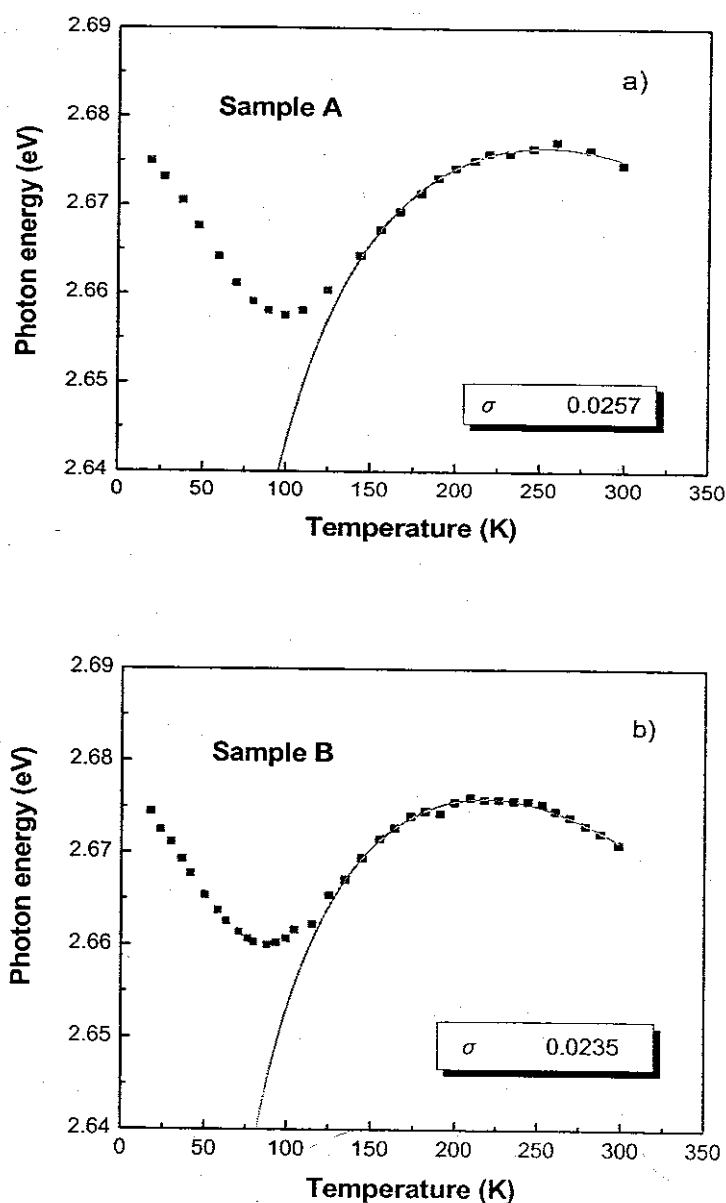


图2.10 样品A和B的量子阱发光能量随温度变化曲线

我们利用这个公式对样品A和B的量子阱发光能量随温度变化曲线进行了拟合，结果见图2.10。结果显示，样品A和样品B的 σ 值分别为25.7meV和23.5meV，样品A的数值略大，这说明样品A比样品B的局域化强度大。由于此拟合是在较高的温度区间，在此温度区间内载流子已经从弱的局域化能级离化，所表征的是

高In组分强的局域化效应。造成样品A具有较大局域化强度可能有两个原因，一种可能是由位错引起的，有研究表明螺型位错会促进InGa合金的相分离[10]，另一种可能是由应力引起的，图2.4低温PL谱所示两个样品的平面应力不同，这个问题还有待进一步研究。

为了研究InGa量子阱的局域化效应和发光强度随温度升高而衰减的趋势，图2.11给出了样品A和B的量子阱发光积分强度随温度的变化曲线。为了比较两者的变化趋势，内部的插图给出了曲线从50K到300K的变化细节。从图中可以看出，在很低的温度区间内 ($10\text{K} < T < 50\text{K}$)，样品A和B的光强衰减都不明显。随

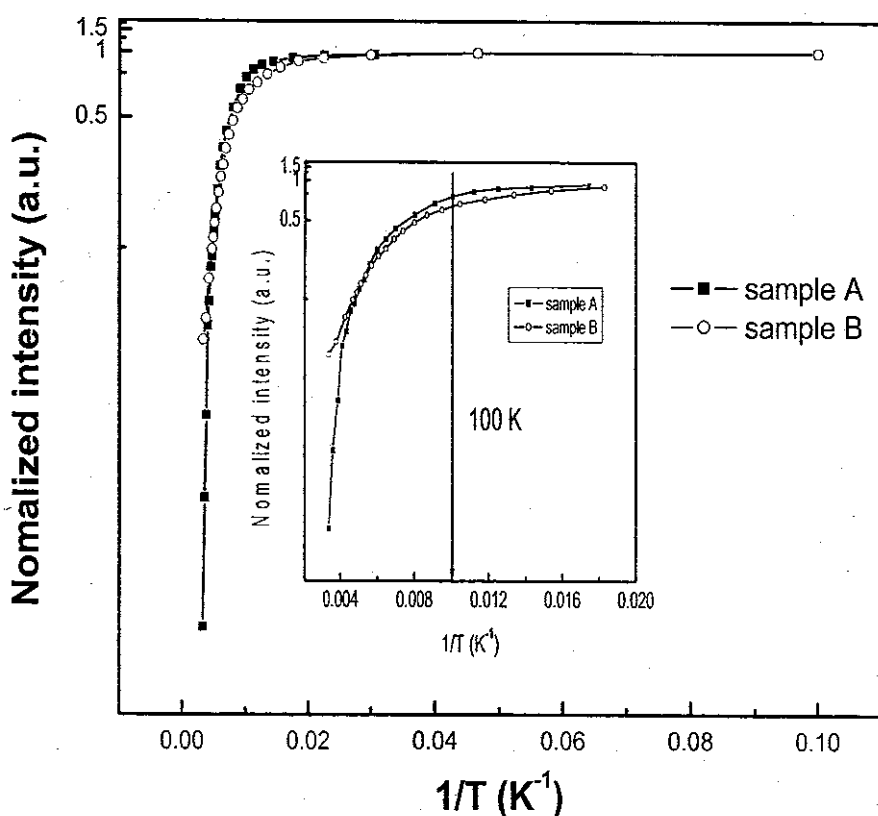


图 2.11 样品 A 和 B 的量子阱发光强度随温度变化曲线

着温度的升高到 $50\text{K} < T < 100\text{K}$ ，尽管样品B的穿透位错密度比样品A高许多，但样品B的发光强度衰减趋势比样品A的弱。温度进一步升高，高于100K后，样品B的光强衰减趋势开始变得比样品A强。当温度高于200K时，样品B的光强开始低于样品A。温度从10K升高到300K，样品A和B的量子阱发光强度分别衰减了9.8

倍和5.4倍。

对于两个样品的量子阱发光的积分强度随温度的变化趋势的不同,可以这样解释:在 InGaN 量子阱中同时存在辐射复合和非辐射复合中心,当温度很低时($10\text{K}<T<50\text{K}$),光生载流子被束缚在不同强度的局域化能级处,局域化激子的辐射复合占主导地位。温度开始升高使局域在很浅能级处的载流子受激发,跃迁到局域能级较深处复合发光,载流子复合的温度效应不明显,量子阱发光强度的衰减较弱。随着温度的升高,在 $50\text{K}<T<100\text{K}$ 区间,光生载流子的辐射复合系数变小,发光强度开始下降。但局域在较弱能级处的载流子会迁移至较强的局域化能级处,较强的局域化有利于载流子的辐射复合,可以在一定程度上抵消温度效应。由于在样品 A 中位错引入的弱局域化能级比样品 B 的多,所以在此温度区间内,样品 A 有更多的载流子发生迁移,光强衰减也比较弱。 $10\text{K}<T<100\text{K}$ 的温度区间对应着量子阱发光能量随温度变化曲线的第一段红移部分,光生载流子由浅局域化能级到深局域化能级的跃迁占主导地位。

随着温度的进一步升高,热能将载流子从局域化能级处激发出来,越来越多的载流子被材料的非辐射复合中心所俘获,非辐射复合过程开始增强直至占据主导地位。由于样品 A 的穿透位错密度比样品 B 高,样品 A 在此温度区间的衰减比样品 B 显著。这一点可以证明在 InGaN 量子阱中,穿透位错的确是有效的非辐射复合中心。

综合以上实验结果,可以看出,穿透位错对量子阱的结构和光学性能的影响有以下方面,首先穿透位错会劣化量子阱的界面质量,在 InGaN 量子阱中引入了局域化效应。另一方面,穿透位错在量子阱中是非辐射复合中心,使 InGaN 量子阱的发光强度降低。

3.3 不同 In 含量的 InGaN 量子阱的光学性能

GaN 基 LED 的有源层为 InGaN 量子阱,随着阱中 In 组分的增加,材料的禁带宽度变窄,其发光波长会向长波方向移动,覆盖从紫外到整个可见光波段。量子阱中 In 组分不同,会引起量子阱的晶体质量,压电极化和自发极化效应,InGaN 合金的相分离等一系列变化,从而影响量子阱的光学性能。

3.3.1 实验条件

InGaN 合金的生长是外延氮化物材料的一个难点, 由于热力学的因素, InN 中的 In 原子容易脱附, 很难在高温下获得较高 In 组分的 InGaN 合金。但 InGaN 量子阱的发光强度与生长温度有关, 这是因为生长温度较高时, 材料的晶体质量会得到提高。Nakamura 正是通过改变生长条件, 成功地将生长 InGaN 合金的温度从 500℃ 提高 700℃ 以上, 获得高亮度的蓝光 LED。在这个温度区间内, InGaN 量子阱中 InN 的 MOCVD 生长温度区域属于热力学控制区, 随着温度的升高, In 的脱附使 InN 相对于 GaN 的生长速度变小, 从而造成 InGaN 合金中的 In 组分下降。

本实验中, 外延结构采用低压 MOCVD 技术生长在蓝宝石 (0001) 衬底上, 外延材料的结构见图 2.2。在生长 InGaN 量子阱时, 金属有机源 TMIn 的流量保持不变, 仅通过改变量子阱区的生长温度来控制 In 组分, 达到改变量子阱发光波长的目的, 从而获得了从紫外到绿光波段的光发射。为了抑制 InGaN 合金中 In 原子的脱附, 在生长量子阱区时采用 N₂ 作载气, 其它部分生长则采用 H₂ 作载气。InGaN/GaN 量子阱的参数诸如 In 组分, 阱和垒的厚度通过对 HRXRD 衍射曲线的拟合来确定。对量子阱发光能量随温度变化的“S”形曲线的拟合可以确定局域化的能量。

3.3.2 实验结果与分析

图 3.12 给出了 InGaN 量子阱不同发光波长代表性的室温 PL 谱, 波长在可见光波段分别位于 390nm, 460nm 和 512nm, 对应于紫光, 蓝光和绿光。InGaN 量子阱的生长温度分别为 835℃, 796℃ 和 760℃, 由于温度探测器处于衬底大托盘的下面, 所以探测温度与衬底的实际温度有一定的偏差。从图中可以看出, 三者的除峰位不同外, 强度和峰形也存在明显的差异。其中按发光强度由强到弱排列依次为: 蓝光, 绿光和紫光。紫光发光峰的长波端和短波端强度的变化趋势都比较陡, 其半峰宽为 11nm; 绿光发光峰的长波端的强度变化趋势平缓, 有比较明显的“脱尾”现象, 其半峰宽为 32nm; 蓝光的峰形和半峰宽介于两者之间, 半峰宽为 20nm。

量子阱不同发光波长的光强和峰形的不同是由 InGaN 合金的晶体质量和 In 含量的不同引起的, 量子阱生长温度和 In 组分的不同会引起量子阱的局域化的

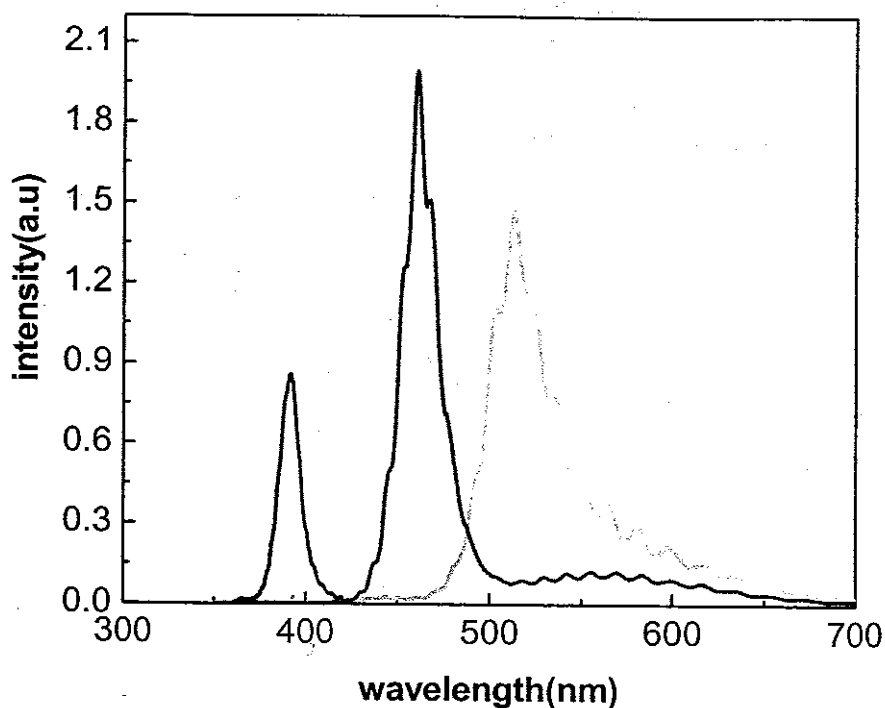


图 3.12 不同波长 InGaN 量子阱发光的室温 PL 谱

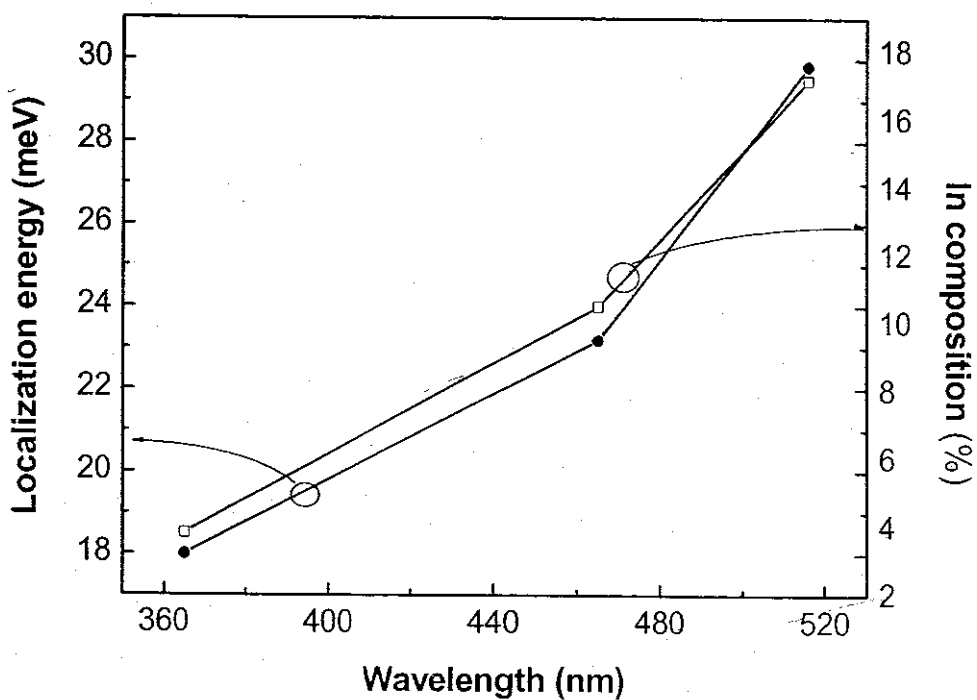


图 3.13 量子阱发光波长与 In 组分及局域化能量的关系

不同。图 3.13 给出了量子阱的发光波长与 In 组分及局域化能量的关系，从图中可以看出，随着量子阱发光波长从 365nm, 460nm 增加到 516nm, InGaN 合金中的 In 含量呈上升的趋势，从 3.1%, 9.6% 增加到 17.6%；量子阱的局域化能量也呈上升的趋势，从 17.9meV, 23.7meV 增加到 29.8meV。可见量子阱的 In 组分和局域化能量在此发光波段内有相同的变化趋势，证明了量子阱的局域化效应主要是由 In 原子的加入引起的。

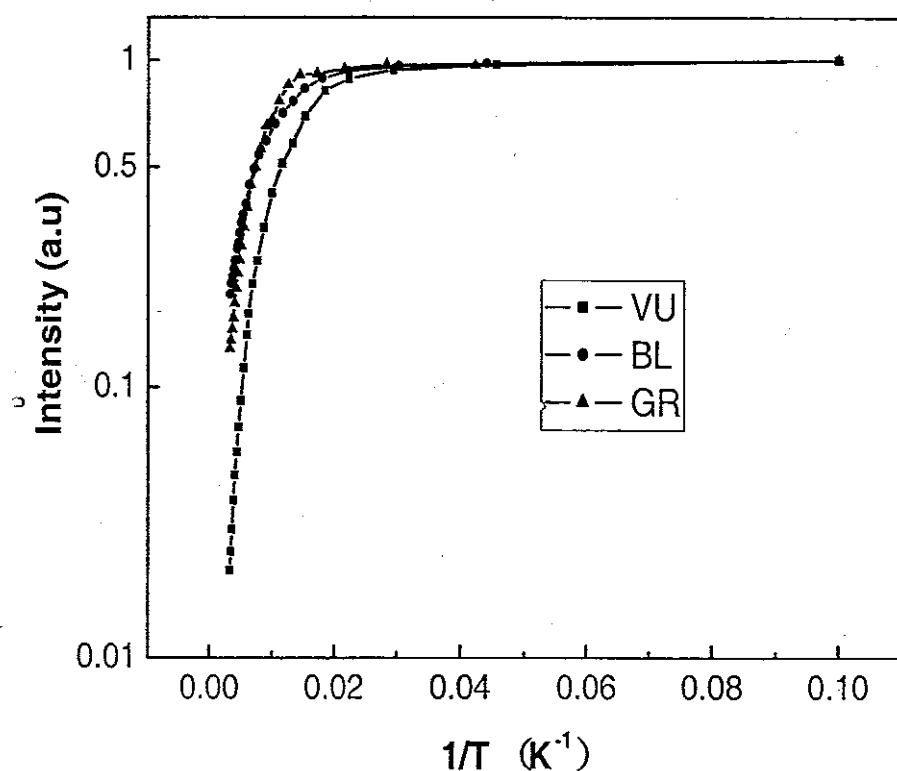


图 3.14 不同发光波长的光强随温度变化

图 3.14 给出了 InGaN 量子阱不同发光波长的光强积分强度随温度的变化曲线，在图中紫外，蓝光和绿光分别用 UV, BL 和 GR 表示。由图中可以看出，在整个温度区间内，UV 与 BL 和 GR 相比的区别非常明显，光强衰减最显著。UV 发光从较低的温度（~30K）就开始明显衰减，温度从 10K 升高到 300K，光强衰减了 25 倍。这主要是由于量子阱的 In 组分低，难以通过相分离形成富 In 的区域，这样量子阱对光生载流子的局域化强度低（见图 3.13）。随温度的升高，载流子很容易被非辐射复合中心所俘获，使发光强度降低。由此可见量子阱中的

In 原子的加入并引起的局域化效应对于量子阱的发光特性有决定性的影响。

BL 和 GR 的光强衰减在低温区间和高温区间的变化趋势不同，在低温区间 GR 的光强衰减慢，而在高温区间情况正好相反。GR 的量子阱中 In 组分高，局域化强度大，在低温区间光强的衰减比较弱。但随着温度的升高，非辐射复合变强，由于 GR 的量子阱 In 组分高，生长温度低，所以晶体质量相对来说较差，非辐射复合中心密度大，造成光强的衰减显著。从 10K 到 300K，BL 和 GR 的光强分别衰减了 5.6 倍和 9.2 倍。

从上面的结果可知，InGaN 量子阱的发光特性是受局域化效应和材料的晶体质量两方面控制，与紫光和绿光相比，蓝光发射具有较好的光学性能，是两个方面平衡的结果。

本章小结

本章研究了穿透位错对 c 面蓝宝石上外延 GaN 基量子阱的结构和光学性能，以及不同 In 含量的 InGaN 量子阱的光学性能，研究发现：

一方面，穿透位错会使量子阱的界面弥散，起伏变大，从而使量子阱局域化效应增强。另一方面，穿透位错作为非辐射复合中心，使量子阱的发光强度降低。穿透位错对 InGaN/GaN 多量子阱光学性能的影响决定于两者之间的竞争。

InGaN 量子阱的局域化效应强度在一定的波长范围内与 In 含量具有相同的变化趋势。量子阱中的 In 含量对光强随温度的衰减有重要影响，但高的 In 含量会使量子阱的晶体质量变差，与紫光和绿光相比，蓝光发射具有较好的光学性能，是两个方面的平衡的结果。

参考文献:

- [1] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, Candela-class high-brightness InGaN/AlGaIn double-heterostructure blue-light-emitting diodes, *Appl. Phys. Lett.* **64** (1994) 1687
- [2] S. Nakamura, G. Fasol, S.J. Pearton, *The Blue Laser Diode*, Springer, New York, 2000
- [3] S. Chichibu, T. Azuhata, T. Sota and S. Nakamura, Spontaneous emission of localized excitons in InGaIn single and multiquantum well structures, *Appl. Phys. Lett.* **69** (1995) 4188
- [4] Yukio Narukawa, Yoichi Kawakami, Shizuo Fujita, Shigeo Fujita and Shuji Nakamura, Recombination dynamics of localized excitons in $\text{In}_{0.20}\text{Ga}_{0.80}\text{N-In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ multiple quantum wells, *Phys. Rev. B* **55** (1997) R1938
- [5] Yukio Narukawa, Yoichi Kawakami, Mitsuru Funato, Shizuo Fujita, Shigeo Fujita and Shuji Nakamura, Role of self-formed InGaIn quantum dots for exciton localization in the purple laser diode emitting at 420 nm, *Appl. Phys. Lett.* **70** (1997) 981
- [6] S. D. Lester, F. A. Fonce, M. G. Craford, and D. A. Steigerward, High dislocation densities in high efficiency GaN-based light-emitting diodes, *Appl. Phys. Lett.* **66** (1995) 1249
- [7] T. Mukai, K. Takekawa, and S. Nakamura, InGaIn-Based Blue Light-Emitting Diodes Grown on Epitaxially Laterally Overgrown GaIn Substrates, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2* **37** (1998) L839
- [8] S. J. Rosner, E. C. Carr, M. J. Ludowise, G. Girolami, and H. I. Erikson, Correlation of cathodoluminescence inhomogeneity with microstructural defects in epitaxial GaIn grown by metalorganic chemical-vapor deposition, *Appl. Phys. Lett.* **70** (1997) 420
- [9] T. Sugahara, H. Sato, M. Hao, Y. Naoi, S. Kurai, S. Tottori, K. Yamashita, K. Nishino, L. T. Romano, and S. Sakai, Direct Evidence that Dislocations are Non-Radiative Recombination Centers in GaIn, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2* **37** (1998) L398

- [10] T. Sugahara, M. Hao, T. Wang, D. Nakagawa, K. Nishino, and S. Sakai, Role of Dislocation in InGa_N Phase Separation, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2* **37** (1998) L1195.
- [11] M. S. Jeong, J. Y. Kim, Y.-W. Kim, J. O. White, E.-K. Suh, C.-H. Hong and H. J. Lee, Spatially resolved photoluminescence in InGa_N/Ga_N quantum wells by near-field scanning optical microscopy, *Appl. Phys. Lett.* **79** (1997) 976
- [12] T. Hino, S. Tomiya, T. Miyajima, K. Yanashima, S. Hashimoto, and M. Ikeda, Characterization of threading dislocations in Ga_N epitaxial layers, *Appl. Phys. Lett.* **76** (1997) 3421
- [13] P. Visconti, D. Huang, M.A. Reshchikov, F. Yun, R. Cingolani, D.J. Smith, J. Jasinski, W. Swider, Z. Liliental-Weber, H. Morkoc, *Mater. Sci. Eng., B.* **93** (2002) 229
- [14] D. Kapolnek, X. H. Wu, B. Heying, S. Keller, B. P. Keller, U. K. Mishra, S. P. DenBaars, and J. S. Speck, Structural evolution in epitaxial metalorganic chemical vapor deposition grown Ga_N films on sapphire, *Appl. Phys. Lett.* **67**, (1995) 1541
- [15] T. Yang, K. Uchida, T. Mishima, J. Kasai, J. Gotoh, Control of Initial Nucleation by Reducing the V/III Ratio during the Early Stages of Ga_N Growth, *Phys. Stat. Sol. (a)* **180**, (2000) 45
- [16] S. Figge, T. Bottcher, S. Einfeldt, D. Hommel, In situ and ex situ evaluation of the film coalescence for Ga_N growth on Ga_N nucleation layers, *J. Crystal Growth* **221** (2000) 262
- [17] B. Heying, X. H. Wu, S. Keller, Y. Li, D. Kapolnek, B. P. Keller, S. P. DenBaars, and J. S. Speck, Role of threading dislocation structure on the x-ray diffraction peak widths in epitaxial Ga_N films, *Appl. Phys. Lett.* **68**, (1996) 643
- [18] Shih-Wei Feng, Yung-Chen Cheng, Impact of localized states on the recombination dynamics in InGa_N/Ga_N quantum well structures, *J. Appl. Phys.* **92** (2002) 4441
- [19] Petr G. Eliseev, Piotr Perlin, Jinhyun Lee, and Marek Osinski, "Blue" temperature-induced shift and band-tail emission in InGa_N-based light sources, *Appl. Phys. Lett.* **71** (1997) 569

第四章 A 面和 C 面蓝宝石上生长 InGaN/GaN 多量子阱 的结构和光学性能

4.1 引言

由于难以获得 GaN 体材料, GaN 基的 LED 只能大失配异质外延在其它衬底上。由于大尺寸, 高质量的蓝宝石单晶容易获得, 并且蓝宝石具有透明, 在高温下稳定等优点, 成为目前外延 GaN 材料的首选衬底。可以用来外延 GaN 材料的蓝宝石衬底有 c 面 (0001), a 面 (11-20) 和 r 面 (10-12), 其中绝大多数的 GaN 薄膜都是外延在蓝宝石的 c 面 (0001) 上, 对 c 面衬底上外延 GaN 的研究也最多[1-3]。

按理论计算, c 面蓝宝石上外延 c 面 GaN 的晶格失配大于 30%。但在实际外延时, 由于界面自由能的影响, GaN 相对于蓝宝石的晶格沿 c 轴旋转 30°。它们的位向关系为: $(0001)_{\text{GaN}} // (0001)_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, $[01-10]_{\text{GaN}} // [-12-10]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, $[-12-10]_{\text{GaN}} // [-1100]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, 如图 4.1 所示。30° 旋转后, GaN 解理面 (1-100) 与蓝宝石的 (1-100) 解理面并不在同一平面内, 这样就会给外延材料的解理造成很大的困难。GaN 与蓝宝石之间的实际晶格失配为 14%, 这样大的晶格失配对外延生长低位错密度

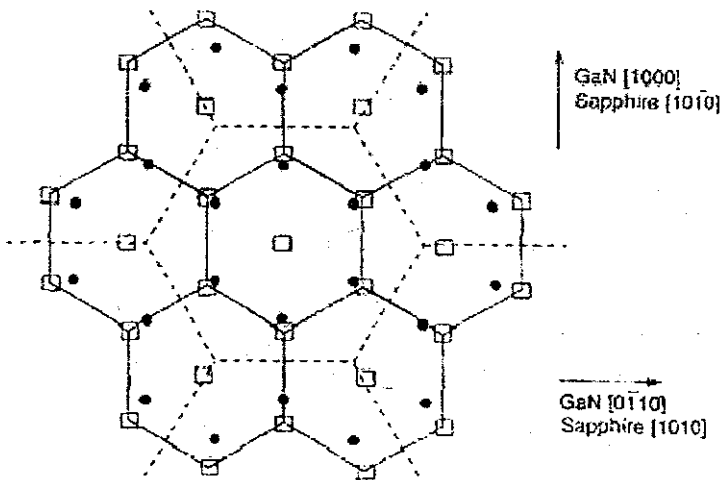


图 4.1 蓝宝石 c 面与外延 GaN 的位向关系[1]

的高质量 GaN 基材料存在难以克服的障碍。如果采用普通的异质外延方法, 由

于 GaN 材料和衬底有着晶格失配而使薄膜中存在应力能, 使材料的生长模式为三维的岛状生长, 这样的生长模式所得到的 GaN 薄膜质量很差。Akasaki 首先以 AlN 作为低温缓冲层生长得到了高质量的 GaN 晶体, 提高了材料的电学和光学性能, 两步生长法已经成为蓝宝石上外延 GaN 的标准方法。

在 a 面 (11-20) 蓝宝石上外延生长得到的是 c 面 GaN, D. Doppalapudi [4] 给出了它们的位向关系, 如图 4.2 所示。从图中可以看出: $[2-1-10]_{\text{GaN}} // [0001]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, $[10-10]_{\text{GaN}} // [10-10]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, $(10-12)_{\text{Al}_2\text{O}_3} // (11-20)_{\text{GaN}}$ 。由理论计算可知, 沿 GaN[11-20] 方向的晶格失配为 2%, 而沿 GaN[1-100] 方向的晶格失配为 -0.5%, a 面蓝宝石上外延 GaN 的晶格失配远小于 c 面蓝宝石。在 a 面蓝宝石上外延 GaN 的另一个优点是 GaN 的解理面 a 面平行于蓝宝石的解理面 r 面, 如图 4.2 所示, 这样 a 面蓝宝石上生长的 GaN 材料容易解理, 对制造 GaN 基激光器非常有利。Nakamura

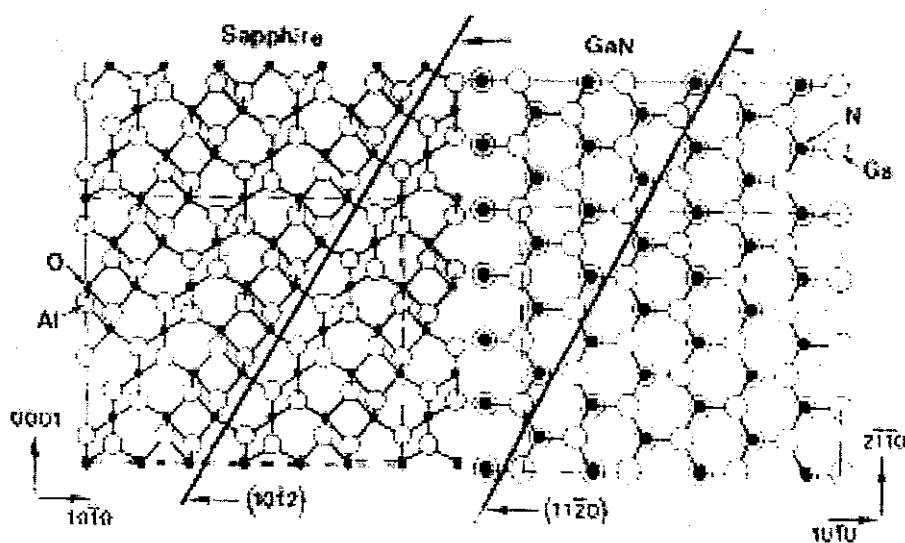


图 4.2 蓝宝石 a 面与外延 GaN 的位向关系

及其合作者已经成功地在 a 面蓝宝石衬底上, 利用蓝宝石的 r 面作解理面制造出蓝光 LD[3]。尽管利用 a 面蓝宝石衬底外延 GaN 基材料具有很多优点, 但于此衬底上外延 GaN 薄膜和 InGaN 量子阱的研究还不是很多。有研究认为在 a 面蓝宝石很难获得高质量的 GaN 材料[5], 相反也有研究表明在 a 面蓝宝石上获得的 GaN 晶体质量比在 c 面蓝宝石上好, 这些都有待进一步研究。

我们在进行了大量的生长实验后, 在蓝宝石的 c 面和 a 面衬底上成功地外

延出高质量的 GaN 薄膜和 InGaN/GaN 多量子阱结构。在此基础上, 利用 AFM, X 射线衍射, 光荧光谱等手段对外延材料的结构和光学性能进行了研究。实验结果显示与 c 面蓝宝石上生长的 InGaN/GaN 多量子阱相比, a 面衬底上外延多量子阱的局域化效应更强, 这是由于在相同生长温度下外延薄膜的平面应力不同所致。由于局域化效应在 InGaN 量子阱获得高发光效率方面起关键作用, 所以 a 面蓝宝石是一种很有前途的衬底材料。

4.2 实验条件

本实验采用商品化的两英寸蓝宝石 a 面和 c 面衬底, 衬底在进入反应室前不需要预处理。材料生长利用 Aixtron2400HT 型 MOCVD 设备, 此设备采用水平气流行星式结构设计, 可以同时生长六片两英寸外延片。蓝宝石 a 面和 c 面衬底在同一炉生长前进入反应室, 以保证两者的生长条件完全相同。

通过优化生长条件, 我们首先采用两步生长法在低压条件下生长了 $2\mu\text{m}$ 厚的单层 GaN 薄膜, 生长过程中利用 SiH_4 作掺杂剂, 掺杂浓度为 $5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 。生长结束后利用 AFM 对未经任何处理的材料进行表面分析, 用低温光荧光方法测试其光学性能。

在此基础上, 在蓝宝石 a 面和 c 面衬底上生长了完整的 InGaN/GaN 多量子阱蓝光 LED 结构, 结构如图 2.2 所示, 具体生长条件这里不再赘述。

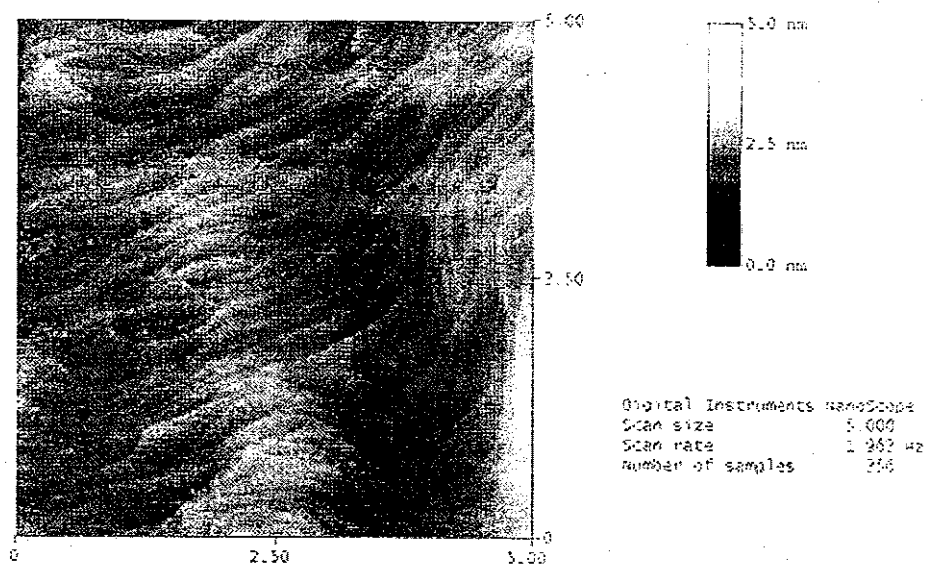
在获得 LED 结构后, 首先利用变温荧光光谱对样品进行光学测量, 激发光源为 325nm He-Cd 激光器, 温度范围为 10K-300K, 数据经过洛仑兹拟合以去除 F-B 干涉的影响, 从而得到准确的荧光峰峰位和积分强度。我们利用 Bede D1 高分辨 X 射线衍射仪对多量子阱的结构和特性进行分析, 测量采用三晶衍射 X 射线 θ - 2θ 对称扫描的方法。

为获得外延材料的位错密度的信息, 在测量光荧光和 X 射线衍射后, 我们利用等离子刻蚀的方法, 将外延结构的 p 型区和多量子阱区去掉, 然后在 160°C 的磷酸中腐蚀 6 分钟, 以确定外延材料的穿透位错密度[6]。

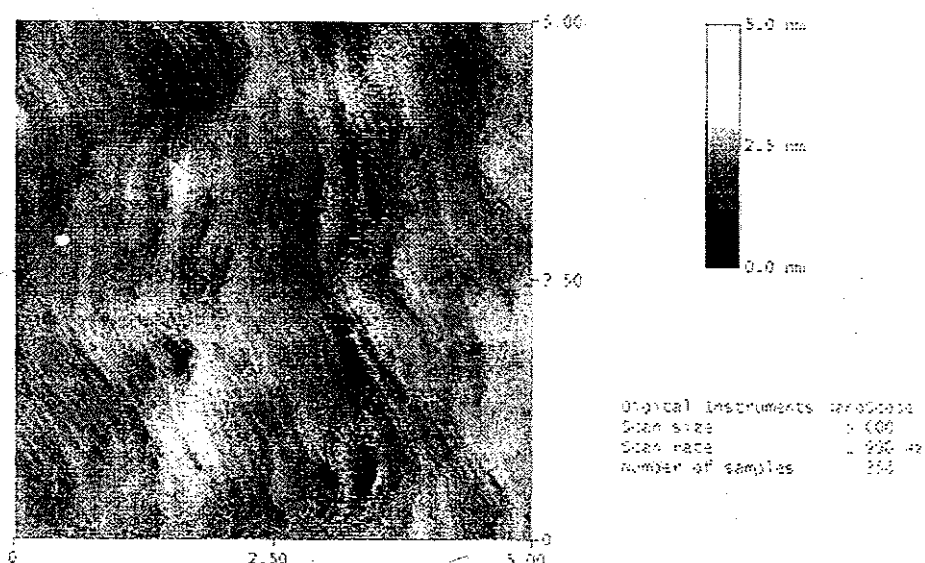
4.3 实验结果与讨论

图 4.3 给出了在 a 面和 c 面蓝宝石衬底上外延 GaN 薄膜的 AFM 图像, 样

品生长结束后, 未经过任何表面处理, 图像的取样面积为 $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$ 。由图中可以看出, 两块样品的 GaN 薄膜表面都显示出典型的台阶流动生长模式, 样品表



(a)



(b)

图 4.3 *a* 面 (a) 和 *c* 面 (b) 衬底外延 GaN 薄膜的表面 AFM 图像

面比较平整。但两者的区别也比较明显, *a* 面蓝宝石上生长的 GaN 薄膜的台阶比 *c* 面上生长的 GaN 薄膜明显宽得多, 说明原子在薄膜的表面迁移长度大, 有利于提高材料的晶体质量。AFM 测得 *a* 面和 *c* 面蓝宝石衬底上 GaN 材料表面起伏分别为 0.264nm 和 0.327nm , 证明在 *a* 面蓝宝石上生长的 GaN 薄膜具有较好

的表面平整度，与观察到的台阶特征相一致。如前面所述，a 面蓝宝石外延 GaN 的晶格失配小于 2%，而 c 面衬底与 GaN 的晶格失配为大约 14%，这可能会造成外延薄膜的应力和表面原子的迁移不同，影响了材料的表面平整度。

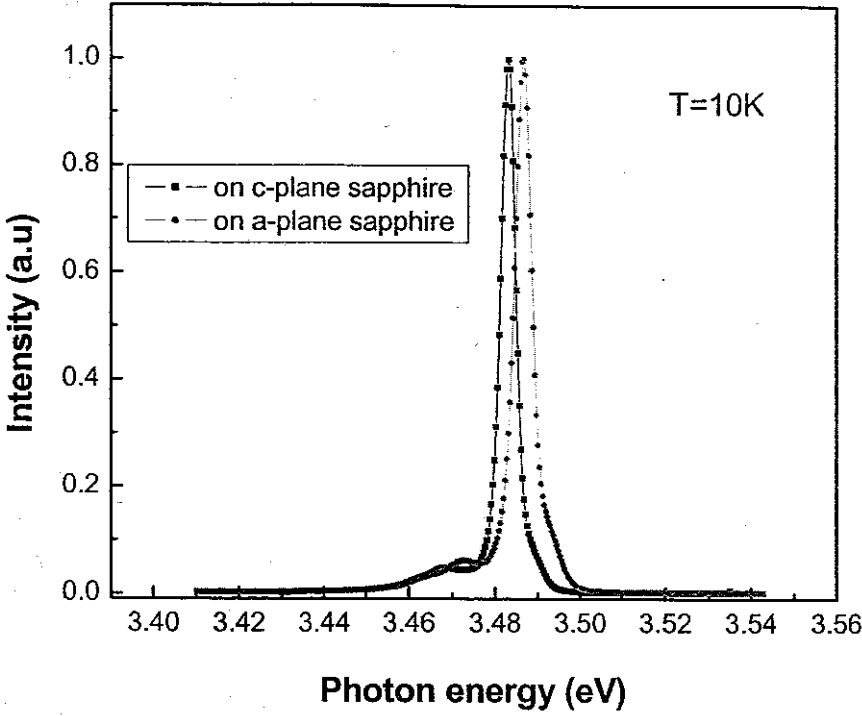


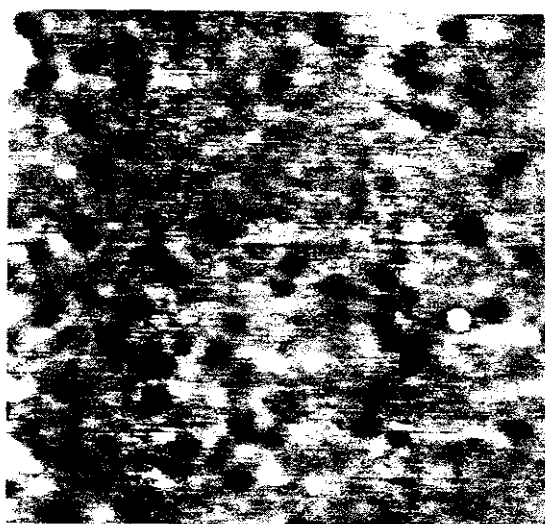
图 4.4 a 面和 c 面蓝宝石衬底上生长 GaN 材料的低温 PL 谱

图 4.4 给出了两块样品的低温光荧光谱，测试温度为 10K。两者的峰形非常相似，在谱线上可以分辨出三个发光峰，根据发光的能量位置，对应能量由高到低分别为自由激子（FEA），施主束缚激子（ D^0X ）和受主束缚激子发光。两者的主要区别在于，a 面蓝宝石上生长的 GaN 薄膜的激子发光的能量比 c 面衬底上生长的高，两者的 D^0X 发光峰分别位于 3.487eV 和 3.483eV。这说明在低温下，a 面蓝宝石衬底外延 GaN 薄膜的平面应力比较大。另外，a 面和 c 面衬底外延样品的发光主峰（ D^0X ）的半峰宽分别为 4.77meV 和 4.03meV，从这个数据上看，c 面衬底外延样品的光学性能要好一些。我们还对腐蚀后的两块样品进行 AFM 测量（这里未给出图像），发现两者的位错密度接近，约为 $6 \times 10^8 \text{cm}^{-2}$ 。

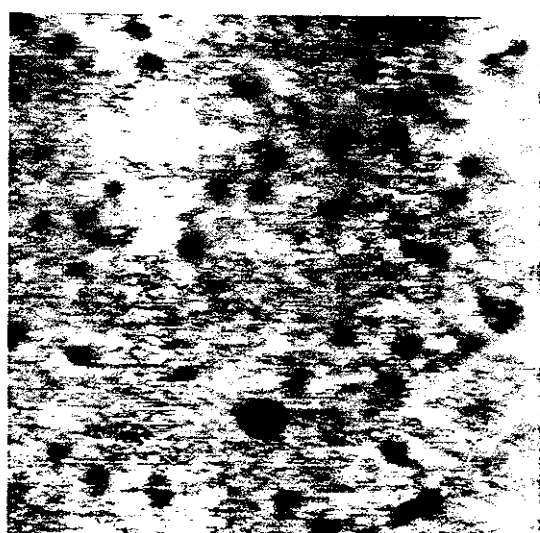
总之，我们对未经处理的 a 面和 c 面蓝宝石衬底外延 GaN 样品进行了 AFM 和低温光荧光测量，结果显示，在 a 面上生长的 GaN 薄膜表面台阶宽度大，平整度好，在低温下平面应力较大；在 c 面上生长的 GaN 薄膜的低温荧光性质要

好一些。

通过多次生长和测量实验，我们发现外延材料的位错密度受生长条件变化的影响，但在一般情况下，在 a 面蓝宝石上外延 GaN 的位错密度比 c 面略高或非常接近。尽管 a 面和 c 面蓝宝石衬底与 GaN 的晶格失配相差很大，但由于同样是采用两步生长法，两者的位错密度相差不大。



(a)



(b)

图 4.5 刻蚀后样品 LA 和 LC 的 AFM 图像 ($2\mu\text{m}\times 2\mu\text{m}$)

在同一次生长的外延 LED 结构的样品中，我们分别选择了 a 面和 c 面衬底上的生长的 LED 结构（分别记为样品 LA 和 LC），以研究不同晶面衬底对

InGaN/GaN 多量子阱的结构和光学性能的影响。

首先，我们对刻蚀后的样品 LA 和 LC（以下记为 BLA 和 BLC）进行研究，以确定不同晶面蓝宝石衬底上生长 GaN 材料的位错密度和晶体质量。图 4.5 给

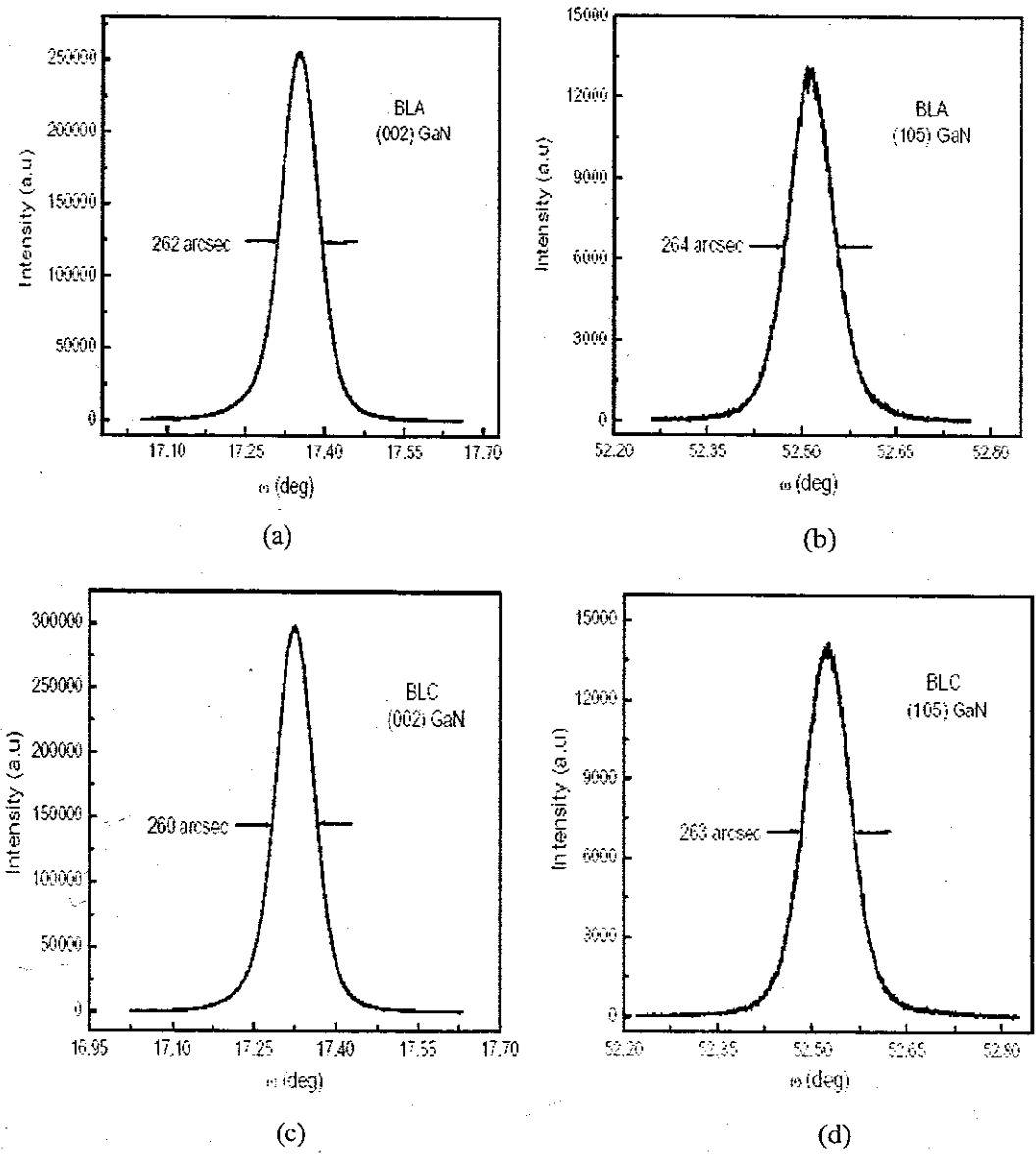
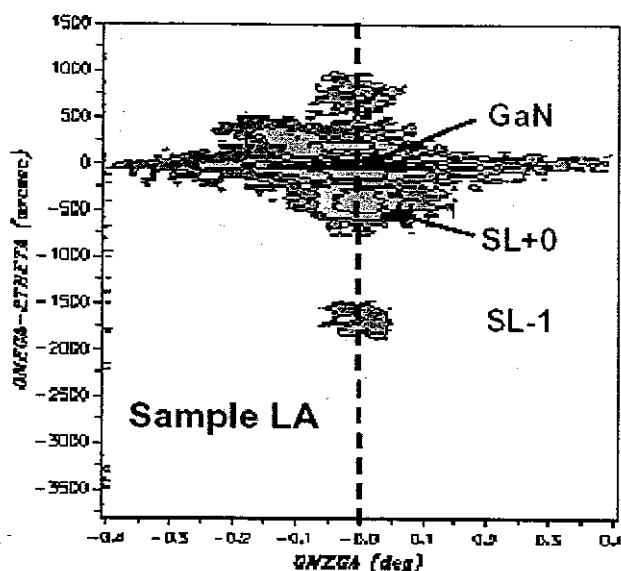


图 4.6 BLA 和 BLC 的对称与非对称 X 射线 ω 扫描曲线

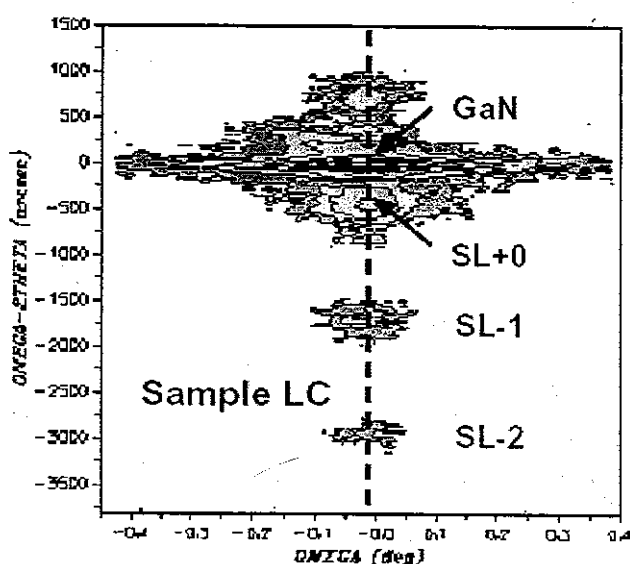
出了 BLA 和 BLC 的 AFM 图像，图像中的黑点是穿透位错终止在外延薄膜表面 [7]，经磷酸腐蚀后形成的腐蚀坑。从图中可以看出两块样品的穿透位错密度几乎相同，约为 $1 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ 。

对称和非对称的 X 射线衍射的 ω 扫描（摇摆曲线）是评定外延薄膜晶体质量的一种重要方法，螺型位错和混合位错会使对称扫描曲线的半峰宽展宽，而所

有类型的位错都会使非对称摇摆曲线的半峰宽展宽,所以摇摆曲线的半峰宽反映了外延薄膜中的位错密度和性质[8]。BLA 和 BLC 的对称 (002) 和非对称 (105) 的摇摆曲线如图 4.6 所示,利用高斯拟合的方法可以得到摇摆曲线的半峰宽。样



(a)



(b)

图 4.7 样品 LA 和 LC 的对称 X 射线衍射 Mapping

品 BLA 的 (002) 和 (105) 摇摆曲线的半峰宽分别为 262arcsec 和 264arcsec, 对应于样品 BLC 的数值分别为 260arcsec 和 263arcsec。不论对称还是非对称扫描, 两者的数值几乎完全一样。这说明尽管 BLA 和 BLC 生长在不同的衬底上,

但外延材料中的位错密度和性质非常接近。

高分辨 X 射线衍射 Mapping 作为一种无损测量手段, 可以给出许多有关量子阱和超晶格的信息, 诸如量子阱与 Buffer 层的取向, 量子阱的元素平均组分, 量子阱的应变或弛豫状态等等, 日益在多层薄膜材料的分析中得到广泛的应用。在测量 X 射线衍射 Mapping 时, 相当于在取定的角度范围内, 对于每一个固定的样品角度 ω 值, 进行一次 $\omega/2\theta$ 联动的扫描, 然后按一定步长改变 ω 角, 重复进行 $\omega/2\theta$ 扫描。得到多组曲线后, 经过数据处理可以获得 X 射线衍射的 Mapping 图形。在 ω 方向的扫描实际上分析了倒格点平行于样品表面的分布情况, 而 $\omega/2\theta$ 扫描给出了倒格点垂直方向的分布。两者结合起来, 就得到了该衍射峰附近的衍射强度分布情况。X 射线衍射 Mapping 也可以分为对称衍射和非对称衍射, 两者给出的信息不同, 结合起来对分析材料的特性更加有利。

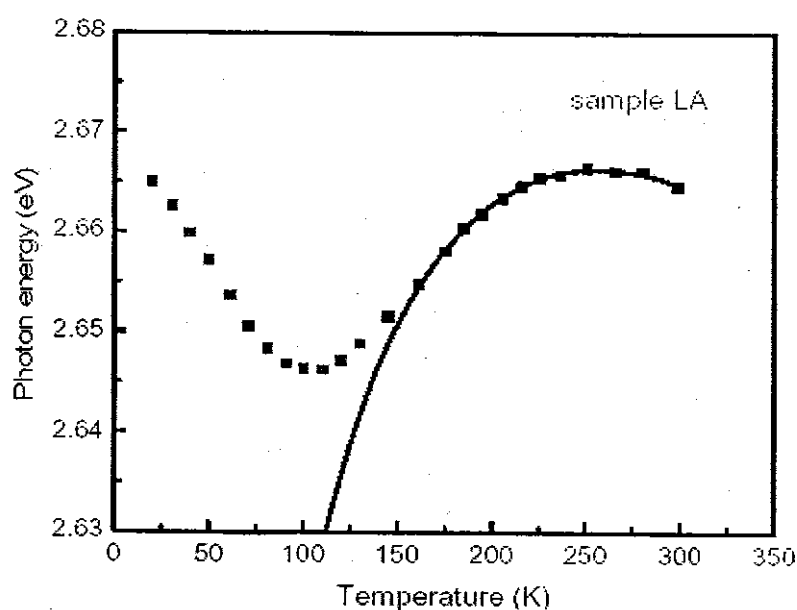
图 4.7 给出了样品 LA 和 LC 的对称 (002) 衍射 Mapping, 从图中可以看出两者的量子阱卫星峰斑点清晰, 说明量子阱的完整性较好, 界面较陡。同时两个样品的 GaN 衍射峰和量子阱卫星斑点分布在 Mapping 图的 $\omega=0$ 直线上, 说明在 a 面和 c 面衬底上生长量子阱没有发生倾斜, 与 GaN 的取向一致。两者的区别在于, 样品 LC 的量子阱卫星峰斑点的强度更大, 可以观察到更高级数的卫星峰, 这说明样品 LC 的量子阱完整性更好, 界面更陡。

前面对 AFM 图像 (见图 4.3) 的分析可知, 在 a 面蓝宝石衬底上生长的 GaN 薄膜具有更好的表面平整度, 但 X 射线衍射 Mapping 的结果显示样品 LA 的量子阱界面质量比 LC 差, 这说明量子阱的界面起伏不是由 GaN 层的表面起伏引起的, 是其它的因素会影响了量子阱的界面起伏。

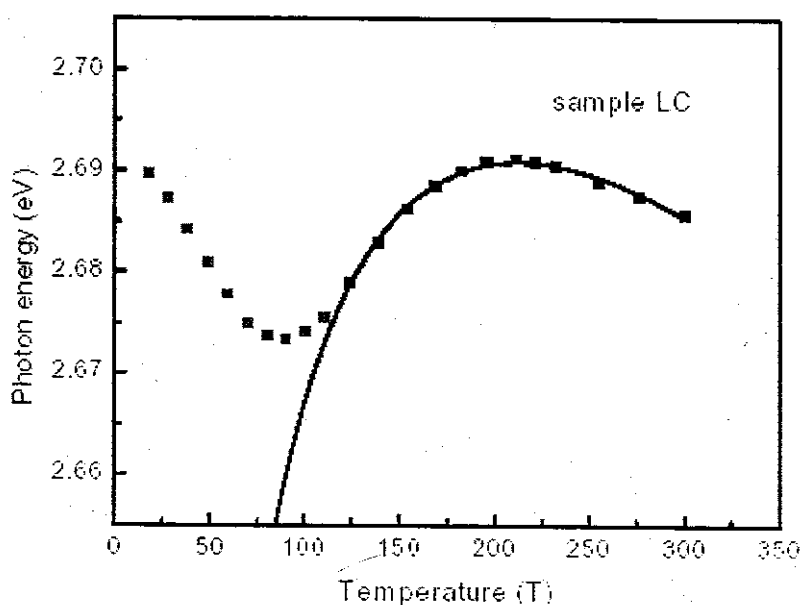
为了进一步研究不同晶面衬底上生长量子阱的光学性能, 我们对样品 LA 和 LC 进行了变温光荧光测量, 测量温度区间为 10K 到 300K。图 4.8 给出了两块样品的量子阱发光能量随温度变化曲线, 可以看出样品 LA 和 LC 的峰位随温度变化趋势都不遵守 Varshni 定律, 而是呈现典型的“S”形曲线。这说明两块样品的量子阱发光都表现出局域化的特点[9]。

利用前面给出的公式进行拟合的结果显示, 样品 LA 的局域化能量为 30.6 meV, 样品 LC 的为 25.5 meV, 这说明样品 LA 量子阱局域化效应比样品 LC 强。Tao Wang[10]在研究中也发现, 生长在 a 面蓝宝石衬底上的 InGaN 量子阱的局域

化效应比生长在 c 面衬底上的强, 并且解释为是由于在 a 面衬底上生长的薄



(a)



(b)

图 4.8 样品 LA 和 LC 的量子阱发光能量随温度变化曲线

膜的位错密度高, 位错会促进 InGa_N 合金相分离。但在我们的实验中, 样品 LA 和 LC 的位错密度和性质都非常相似, 样品 LA 的量子阱局域化效应依然要比 LC 强, 显然有其它原因影响了量子阱的局域化效应。

InGa_N 合金的相分离是在生长温度下发生的[11,12], *Ab initio* 理论计算和

Raman 实验测量都验证了平面双轴应力会显著抑制 InGaN 合金的相分离[13], 而蓝宝石的 a 面和 c 面衬底与 GaN 的晶格失配相差很大, 这样势必会造成外延材料的平面双轴应力不同, 这一点低温光荧光谱 (见图 4.4) 可以给出证明。所以, 我们认为在蓝宝石 a 面和 c 面衬底上生长的量子阱局域化效应的不同是在相同的生长温度下, 外延材料的平面应力不同引起的。

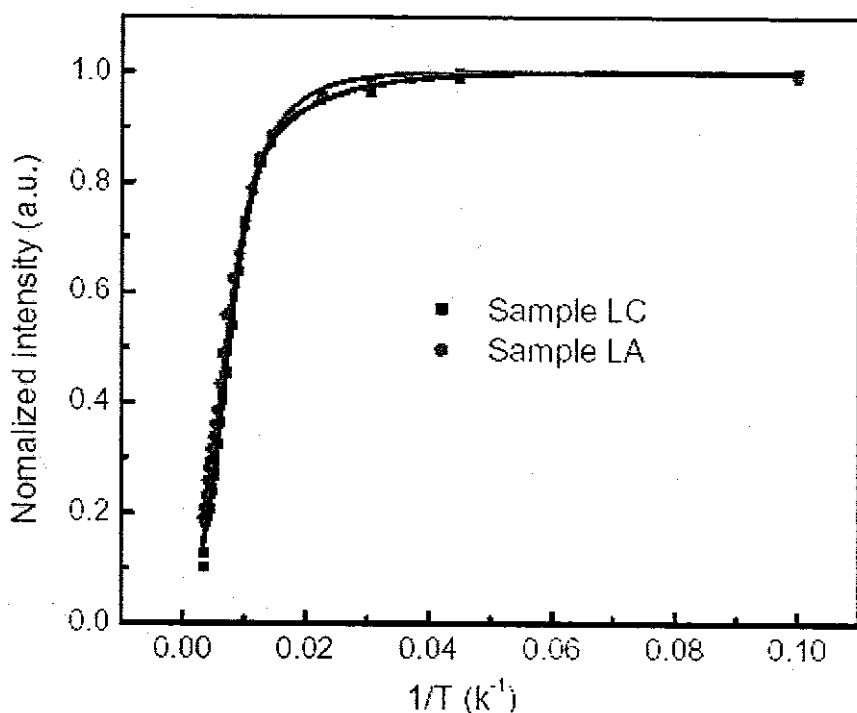


图 4.9 样品 LA 和 LC 的光强随温度变化曲线

图 4.9 给出了样品 LA 和 LC 的量子阱发光积分强度随温度的变化曲线, 温度区间为 10K 到 300K。InGaN 量子阱的发光衰减是非辐射复合引起的, 如果存在多种非辐射复合中心, 光强衰减可以用 P. J. Dean [15] 提出的模型来描述:

$$I(T) \propto 1/[1 + \sum_{i=1} S_i \exp(-\varepsilon_i/K_B T)]$$

式中 ε_i 为非辐射复合中心对应的激发能, S_i 为对应于这种非辐射复合中心的密度。我们发现对于两个样品, 采用两种非辐射复合中心来拟合可以得到很好的拟合结果; 见图 4.9 中的实线所示。

拟合的结果显示, 样品 LA 和 LC 的第一个非辐射复合中心对应于较低的温度区间, 其的激发能分别为 13.6 meV 和 8.0 meV。在较高温度区间, 样品 LA

和 LC 的另一个非辐射复合中心的激发能分别为 43.1 meV 和 42.6 meV。其中激发能约为 43 meV 的非辐射复合中心对应于位错的非辐射复合效应, 由于两块样品的位错密度和特性很相似, 所以两者的激发能相近。根据 M. Hao[16]的研究, 在低温下, InGaN 量子阱的辐射复合占主导地位。随着温度的升高, 光生载流子首先从弱的局域化能级解离。较低的温度区间的非辐射复合对应于光生载流子从量子阱界面起伏的局域化能级的解离。由 X 射线衍射的 Mapping (图 4.7) 可知, 样品 LA 的量子阱界面起伏比样品 LC 大, 这造成了样品 LA 在低温下非辐射复合中心的激发能比样品 LC 高。样品的变温荧光测量结果与量子阱的结构特征相一致。由于样品 LA 的局域化效应比 LC 强, 从 10K 到 300K, 样品 LA 和 LC 的光强分别衰减了 6.2 倍和 8.8 倍。

4.4 本章小结

我们利用 MOCVD 技术在 a 面和 c 面蓝宝石衬底上生长出高质量的 GaN 和 InGaN/GaN 多量子阱结构, 通过 AFM, HRXRD 和变温光荧光测量对材料的结构和光学性能进行了研究。在 a 面蓝宝石衬底上生长的 GaN 薄膜表面平整度好, 在低温下平面应力较大, 在 c 面衬底上生长的 GaN 薄膜的 PL 半峰宽小。

虽然生长在 c 面和 a 面蓝宝石衬底上的 InGaN/GaN 多量子阱的穿透位错密度和性质十分相似, 但是 a 面蓝宝石上的量子阱显示出更强的局域化效应。这是由于在相同的生长温度下, 两者的平面应力不同引起 InGaN 合金的相分离不同所造成的。由于局域化效应在 GaN 基 LED 的光发射中起关键作用, 所以 a 面蓝宝石是一种很有前途的衬底材料。

参考文献:

- [1] I. Akasaki and H. Amano, J. Electrochem. Soc. **141**, (1994) 2266
- [2] S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, and S. Nagahama, High-Brightness InGaN Blue, Green and Yellow Light-Emitting Diodes with Quantum Well Structures, Jpn. J. Appl. Phys. **34**, (1995) L797
- [3] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, and Y. Sugimoto, InGaN-Based Multi-Quantum-Well-Structure Laser Diodes, Jpn. J. Appl. Phys. **35**, (1996) L74
- [4] D. Doppalapudi, E. Iliopoulos, S. N. Basu, and T. D. Moustakas, Epitaxial growth of gallium nitride thin films on *A*-Plane sapphire by molecular beam epitaxy, J. Appl. Phys. **85**, (1999) 3582
- [5] S. Tripathy, R. K. Soni, H. Asahi, K. Iwata, R. Kuroiwa, K. Asami, and S. Gonda, Optical properties of GaN layers grown on *C*-, *A*-, *R*-, and *M*-plane sapphire substrates by gas source molecular beam epitaxy, J. Appl. Phys. **85**, (1999) 8386
- [6] P. Visconti, D. Huang, M.A. Reshchikov, F. Yun, R. Cingolani, D.J. Smith, J. Jasinski, W. Swider, Z. Liliental-Weber, H. Morkoc, Mater. Sci. Eng., B. **93**, (2002) 229
- 7 D. Kapolnek, X. H. Wu, B. Heying, S. Keller, B. P. Keller, U. K. Mishra, S. P. DenBaars, and J. S. Speck, Structural evolution in epitaxial metalorganic chemical vapor deposition grown GaN films on sapphire, Appl. Phys. Lett. **67**, (1995) 1541
- 8 B. Heying, X. H. Wu, S. Keller, Y. Li, D. Kapolnek, B. P. Keller, S. P. DenBaars, and J. S. Speck, Role of threading dislocation structure on the x-ray diffraction peak widths in epitaxial GaN films, Appl. Phys. Lett. **68**, (1996) 643
- 9 Petr G. Eliseev, Piotr Perlin, Jinhyun Lee, and Marek Osinski, "Blue" temperature-induced shift and band-tail emission in InGaN-based light sources, Appl. Phys. Lett. **71**, (1997) 569
- 10 Tao Wang, Jie Bai and Shiro Sakai, Proc. Int. Workshop on Nitride Semiconductor, IPAP Conf. Series 1, 382 (2000).
- 11 S. Chichibu, T. Azuhata, T. Sota and S. Nakamura, Spontaneous emission of

- localized excitons in InGaN single and multiquantum well structures, Appl. Phys. Lett. **69**, (1996) 4188
- 12 Y. Narukawa, Y. Kawakami, Sz. Fujita and S. Nakamura, Recombination dynamics of localized excitons in $\text{In}_{0.20}\text{Ga}_{0.80}\text{N}$ - $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ multiple quantum wells, Phys. Rev. **B55**, (1997)1938R
- 13 A. Tabata, L. K. Teles, L. M. R. Scolfaro, J. R. Leite, A. Kharchenko, T. Frey, D. J. As, D. Schikora, K. Lischka J. Furthmuller and F. Bechstedt, Phase separation suppression in InGaN epitaxial layers due to biaxial strain, Appl. Phys. Lett. **80**, (2002) 769
- 14 T. Matsuka, T. sakai and A. Katsui, Optoelectron. Device Technol. **5**, (1990) 53
- 15 P. J. Dean, Phys. Rev. **157**, (1967) 655
- 16 M. Hao, J. Zhang, X. H. Zhang, S. Chua, Photoluminescence studies on InGaN/GaN multiple quantum wells with different degree of localization, Appl. Phys. Lett. **81**, (2002) 5129

第五章 r 面蓝宝石衬底上外延 a 面 GaN 的光学性质

5.1 引言

半导体材料的光学性质是半导体物理性质的最重要的方面之一，它一方面提供了辐射在半导体中产生，传播，湮灭和散射的行为规律，另一方面又提供了有关半导体的能带结构，声子，自由和束缚载流子等最基本的物理性质。所以近二十年来，光学方法作为检测和标定半导体材料质量的最基本，最重要的手段而被广泛利用。其中光荧光谱（PL）的检测以其操作简便，提供的信息量大及对材料无损害等优点成为半导体材料分析中最有力的实验技术。PL 的基本原理就是通过一束能量大于半导体带隙的光照射到样品上，通过收集样品发出的荧光来得到样品中杂质，缺陷，应力等一系列信息。

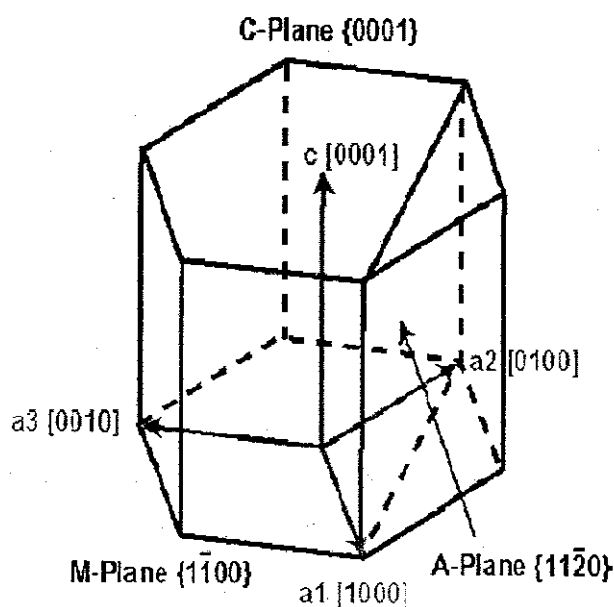


图 5.1 GaN 晶体的主要晶向和晶面

蓝宝石是外延 GaN 基材料的最常用衬底，而绝大多数的 GaN 基 LED 和 LD 都是外延在 c 面蓝宝石上[1-5]。在 c 面蓝宝石上得到的是 c 面的 GaN，III-V 族氮化物材料的空间结构不具有空间中心反演对称，并且 V 族元素的原子和 N 原子的电负性相差很大，因此沿 GaN 的 $\langle 0001 \rangle$ 方向具有很强的极性。极化效应与

晶体的极性密切相关, 在 III-V 族氮化物材料中, 极化效应分为压电极化效应和自发极化效应。对于异质结构, 其压电极化效应由晶格常数和热膨胀系数的不同所决定, 自发极化则由材料本身的自发极化系数决定, 它们对材料特性和器件性能有重要的影响。

极化效应在 III-V 族氮化物外延层中产生强度较高的内建电场, 使能带弯曲、倾斜, 能级位置发生变化, 发光波长发生红移[6]; 同时由界面电荷产生的电场还会使正负载流子在空间上分离, 电子与空穴波函数的交迭变小, 材料的发光效率大大降低。因此, 研究生长非极性面的 GaN, 消除电子, 空穴的空间分离, 对于提高发光二极管及激光器的发光效率, 提供了重要的途径。

目前生长非极性的 GaN 主要有以下两个方向: 1. 在 γ -LiAlO₂ 的 (0 0 1) 衬底上利用 MBE 技术生长 (1-100) M 面 GaN[7]; 2. 在 *r* 面 (1-102) 蓝宝石衬底上用 MBE, MOCVD 和 HVPE 技术生长 *a* 面 (11-20) GaN[8-10]。与 γ -LiAlO₂ 相比, *r* 面蓝宝石因为其在高温下稳定, 并且生长的 GaN 材料背底掺杂浓度低, 是一种更有前途的衬底材料。

在 *r* 面 (10-12) 蓝宝石衬底上外延 *a* 面 (11-20) GaN, 它们的位向关系如图 5.2 所示: $[0001]_{\text{GaN}} // [-1101]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, $[1-100]_{\text{GaN}} // [11-20]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 。两者晶格失配在 $[0001]_{\text{GaN}}$ 方向为 1%, 在 $[1-100]_{\text{GaN}}$ 方向为 16%[11]。与 *a* 面和 *c* 面的蓝宝石衬底相比, 在 *r* 面上外延 GaN 最为困难, 得到的晶体质量最差。M. Sano 早在

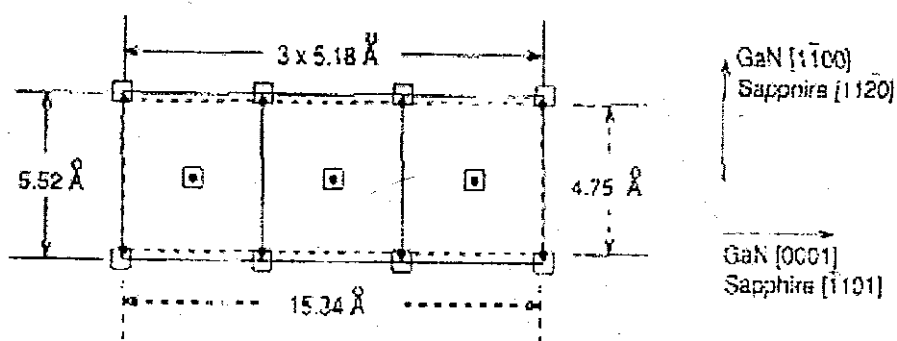


图 5.2 蓝宝石 *r* 面与外延 GaN 的位向关系[11]

1976 年就对 *r* 面蓝宝石上外延 GaN 进行了研究, 但许多年来一直进展不大。研究发现, *a* 面 GaN 外延材料表现出严重的不对称性, 原子沿 $[0001]$ 方向和 $[1-100]$ 方向的迁移不同, 造成外延材料难以实现二维层状生长, 而是形成条状结构。有

研究者对 r 面蓝宝石上外延的 GaN 材料的光学性能进行了研究[12], 但由于晶体质量的原因, 低温下并没有观察到 GaN 的激子峰。

我们利用低压 MOCVD 技术, 在蓝宝石的 r 面衬底上成功地生长了表面平整的 a 面 GaN, 并通过 X 射线衍射和变温荧光测量等手段, 对 a 面 GaN 的结构和光学性能进行了研究。

5.2 实验条件

a 面 GaN 材料外延生长在商品化的 2 英寸 r 面蓝宝石衬底上, 衬底在进入反应室前不需要预处理。采用两步生长法, 首先在较低的温度 ($500-600^{\circ}\text{C}$) 下生长 30nm 厚的 GaN 缓冲层, 经高温原位退火处理后, 再在较高的温度 ($1050-1150^{\circ}\text{C}$) 下生长 $1.5\mu\text{m}$ 厚的 GaN 层, 生长过程中以 SiH_4 作为掺杂剂, 掺杂浓度为 $5\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 。生长时采用 TMGa 作为金属 Ga 有机源, NH_3 作 N 源, 生长气压为 200mbar。

高分辨 X 射线衍射的测量采用 Bede D1 系统, X 射线波长 $\lambda=0.1541\text{nm}$ 。在光荧光的测量中, 激发光源为 7mW 的 325nm He-Cd 激光器, 系统配置 0.5m 单色仪, GaAs 光电倍增管探测器。

5.3 实验结果与分析

我们利用 X 射线衍射来分析样品的晶体结构, 图 5.3 给出了外延薄膜的 X 射线衍射对称 ω - 2θ 扫描曲线。从图中可以看出, 在测量仪器的灵敏度范围内, 除了探测到蓝宝石的 (10-12), (20-24) 和 GaN (11-20) 面的衍射峰外, 没有探测到六方 GaN 的 (0002) 或其它晶面以及立方相 GaN 的衍射峰。从这个意义上说, 样品只含有六方相 GaN 的成分, 并且外延薄膜的表面为 GaN 的 a 面 (11-20)。

实验中我们选取了两块样品, 记为样品 A 和样品 B。两者生长条件的区别在于: 样品 A 采用 H_2 作载气, 金属有机源 TMGa 的流率为 $300\mu\text{mol/min}$ (生长速度 $2.0\mu\text{m/h}$), 样品 B 采用 N_2 作载气, TMGa 的流率为 $150\mu\text{mol/min}$ (生长速度 $1.0\mu\text{m/h}$)。两块样品生长时作为 N 源的 NH_3 的流率相同, 其它生长条件也完全相同。

图 5.4 给出了样品 A 的 X 射线对称扫描双晶摇摆曲线, 对实验数据的拟合结果

表明曲线的半峰宽为 0.25° ，M. D. Craven[9]最近报道在r面蓝宝石上生长a面GaN的X射线摇摆曲线的半峰宽是 0.29° ，样品A的半峰宽低于这个值。较小的半峰宽反映了样品晶粒的取向和大小更均匀，有较少的缺陷。从样品的X射线衍射半峰宽来看，我们得到了目前来说晶体质量较好的a面GaN。

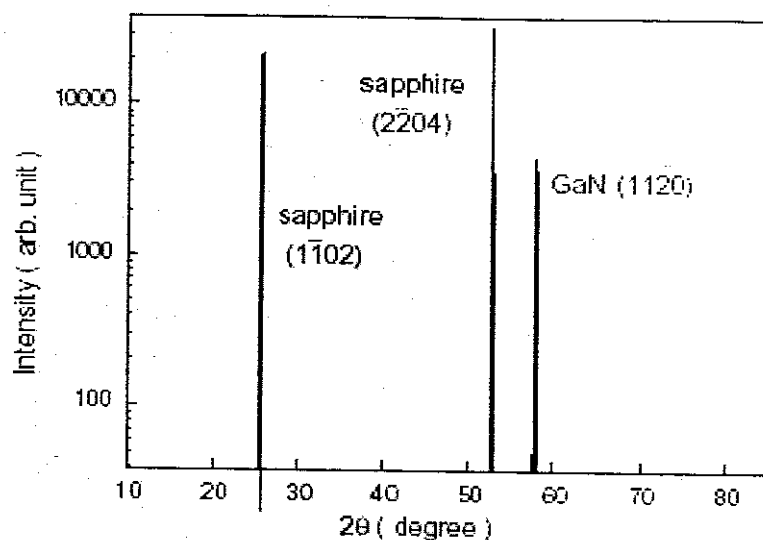


图 5.3 样品的 X 射线衍射图

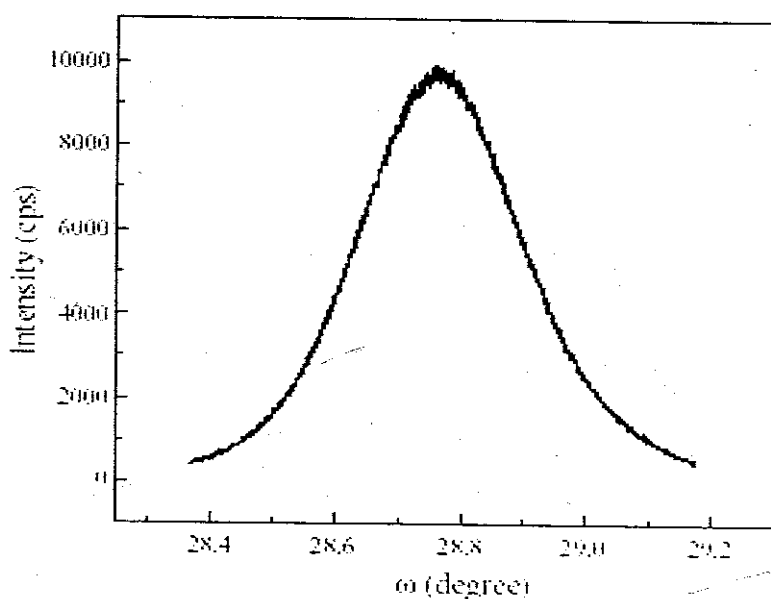


图 5.4 样品 A 的双晶摇摆曲线

图5.5给出了样品A和B的室温光荧光谱，从图中可以看出，两条谱线在紫外

发光区均有较强的近带边发光峰, 半峰宽约为 85meV 。在能量为 $2.2-2.3\text{eV}$ 处, 都可以观察到被称为黄光带的发光峰。对于 GaN 外延材料中黄光带的起源, 有很多研究和争论, Neugebauer 和 Van de Walle [13] 通过第一性原理计算, 提出 Ga 原子的空位是形成黄光带的关键因素, Ga 空位还会与占据 N 空位的 O 原子形成络合物 ($V_{\text{Ga}}-\text{O}_{\text{N}}$), 而这种络合物会使 Ga 原子空位的形成能降低, 反过来促进 Ga 空位的形成, 因此 Ga 空位和 $V_{\text{Ga}}-\text{O}_{\text{N}}$ 络合物共同作用是造成黄光带的主要原因。这种观点得到了许多实验结果的支持[14,15], 可以解释在富 Ga 条件下生长, GaN 的黄光带受到显著抑制的实验事实[16], 目前为研究者所普遍接受。

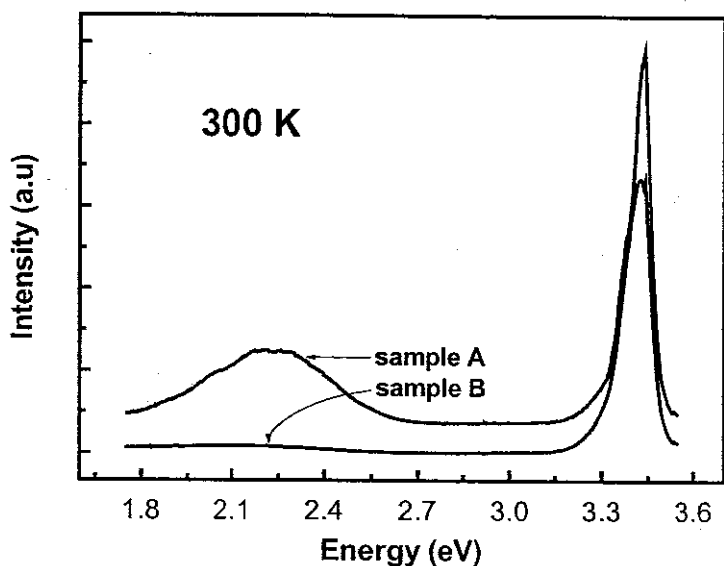


图 5.5 样品 A 和 B 的室温光荧光谱

然而, 我们注意到, 在实验中样品 A 的 Ga/N 原子比是样品 B 的两倍, 但样品 A 和 B 带边发光与黄光带的强度比分别为 3 和 40。就是说尽管样品 A 比样品 B 生长条件富 Ga, 但样品 A 的黄光带比样品 B 强, 这与前面提到的观点相矛盾, 我们把它归结为是由于载气的影响。根据 Yasuyuki[17]的实验结果, 在 MOCVD 的生长温度下, 如果 GaN 在 N_2 的氛围下生长, 材料的表面是富 N 的, 若在 H_2 的氛围下生长, 材料的表面是富 Ga 的。因此, 可以认为样品 B 由于采用 N_2 作载气, 在材料生长时表面富 N, 在富 N 的条件下, O_{N} (O 占据 N 的原子位置) 的形成能高, 这样也就进一步抑制了 $V_{\text{Ga}}-\text{O}_{\text{N}}$ 络合物的形成。样品 A 采用

H_2 作载气, 尽管在材料生长时表面富 Ga, 但 Ga 原子空位作为深能级受主, 在 n 型 GaN 材料中是很容易形成的本征缺陷, 所以在这种条件下, $V_{Ga}-O_N$ 络合物也容易形成。由此我们认为, O 杂质对于 GaN 材料的黄光带的形成有重要影响, $V_{Ga}-O_N$ 络合物是 GaN 材料产生黄光带的关键因素。

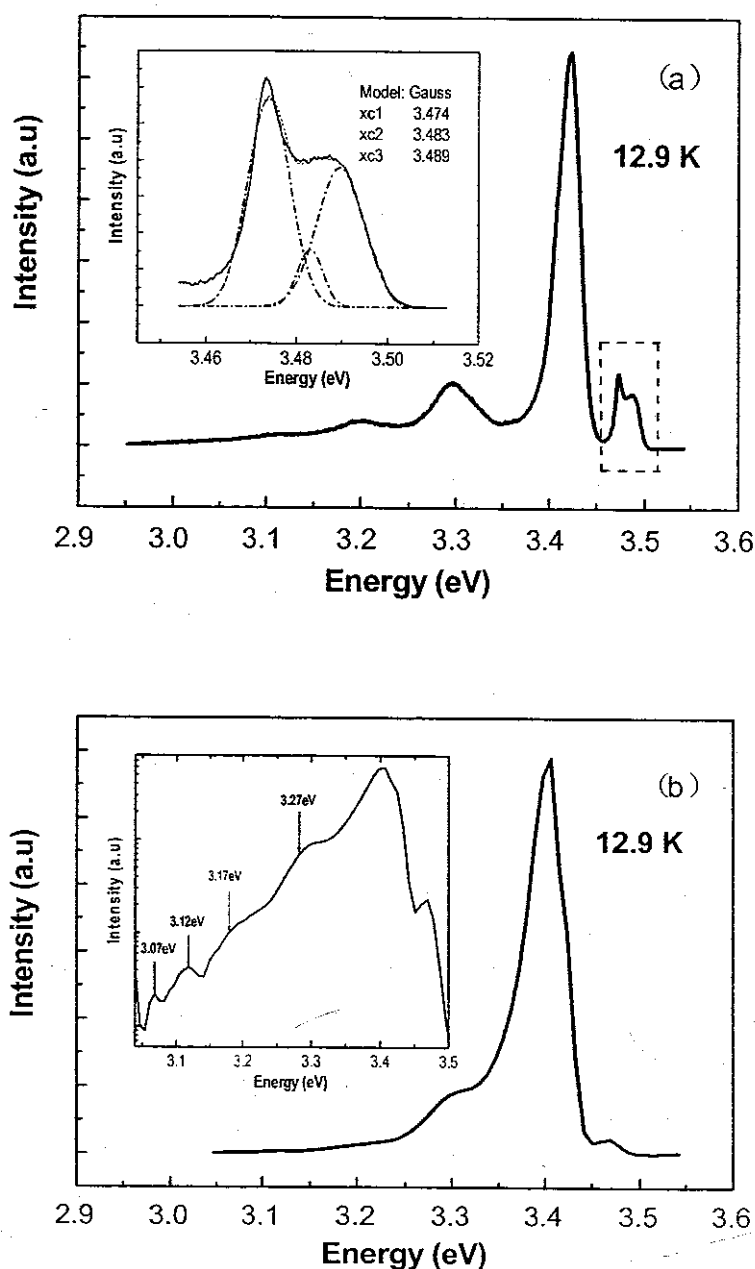


图 5.6 样品 A(a)和 B(b)的低温光荧光谱

图 5.6 (a) 和 (b) 分别给出了样品 A 和 B 的低温光荧光谱, 测量温度为

12.9K。由图中可以看出, 两条谱线的发光峰可以从能量上分为三个区域, 其中光强最大的峰位于大约 3.42eV, 位于主峰低能端的能量约为 3.28eV 的发光峰在 GaN: Si 材料中很常见, 被指认为是施主-受主对发光, 受主来源于 Mg 或 C 的杂质[18]。在样品 A 的光谱的高能端的 GaN 激子发光区, 可以明显地观察到激子发光峰, 图 5.6 (a) 的插图给出了相应的细节。高斯拟合的结果显示这个发光峰由三个峰组成, 峰值能量分别位于 3.489eV, 3.483eV 和 3.474eV。通过变温荧光的测量, 高能的发光峰依次被标定为自由激子发光峰 (FEA), 施主束缚激子发光峰 (D^0X)。但发光能量为 3.474eV 的峰与自由激子发光能量比, 束缚能为 15meV。这个能量既不同于束缚在施主的束缚能 (通常为 6—9meV), 也不同于束缚在 Mg 受主上的束缚能 (约为 25meV)。有研究者在 (0001) GaN 材料中也观察到这个发光峰, 将它标定为自由激子束缚到中型的受主原子上 (记为 I_x), 但没有解释受主的来源[19]。

由此可见, 样品 A 在激子发光区域的的发光峰与 Si 掺杂的 (0001) GaN 的激子发光峰十分相似, 而与 Zhen[12]的研究结果不。这应当归因于 (11-20) GaN 外延材料的晶体质量的提高, 激子发光峰是高质量晶体的一个重要标志。由于外延薄膜具有较强的平面应力, 样品 A 的激子发光峰与体材料相比蓝移了 15meV。

为了更好地研究样品 B 光谱的细节, 在图 5.6 (b) 的插图中给出了光谱纵坐标数值取对数后的曲线。从图中可以看出在主峰的低能端存在四个峰, 能量分别位于约 3.27, 3.17, 3.12 和 3.07eV。可以注意到 3.27, 3.17 和 3.07eV 三个峰的能量间隔为约为 100meV, 与 GaN 材料 LO 声子的能量接近。能量为 3.27eV 的峰对应于零级声子峰, 伴随着两个 LO 声子伴线 (3.17eV 和 3.07eV) [20,21]。根据与零级声子峰的能量差值, 峰值位于 3.12eV 的峰对应于 TO 声子的二级声子伴线, TO 声子的一级声子伴线的能量应当位于 3.195eV, 与 LO 声子的一级声子伴线 (3.17eV) 的能量比较接近, 在此光谱图上没有分辨出来。

在 (0001) GaN 的研究中没有见到有关 TO 声子的报道, Zhen Chen[9]在研究 r 面蓝宝石衬底上生长 a 面 GaN 时, 在低温荧光谱上观察到 TO 声子伴线。我们在 a 面 GaN 样品的低温荧光普中观察到 TO 声子伴线和 LO 声子伴线同时存在, 这是前人没有报道过的, 应当归因于 GaN 材料的晶体取向。

对于能量位于约 3.40eV 左右的发光峰, 许多研究者在 GaN 低温荧光谱上都

有发现。有关此发光峰的性质,主要有两种代表性的观点。一种观点认为是 GaN 材料中的施主-受主对 (DAP) 发光[22], 另一种观点则认为是激子束缚到材料面缺陷堆垛层错的束缚激子发光[14]。

我们利用变温荧光测量的方法来研究样品 A 和 B 发光主峰的性质, 样品 B 的光谱如图 5.7 所示, 图中的插图给出了峰位随温度的变化趋势。由图中可见, 在低温下 (12.9K) 此荧光峰的能量位于 3.419eV, 随着温度的升高, 发光能量

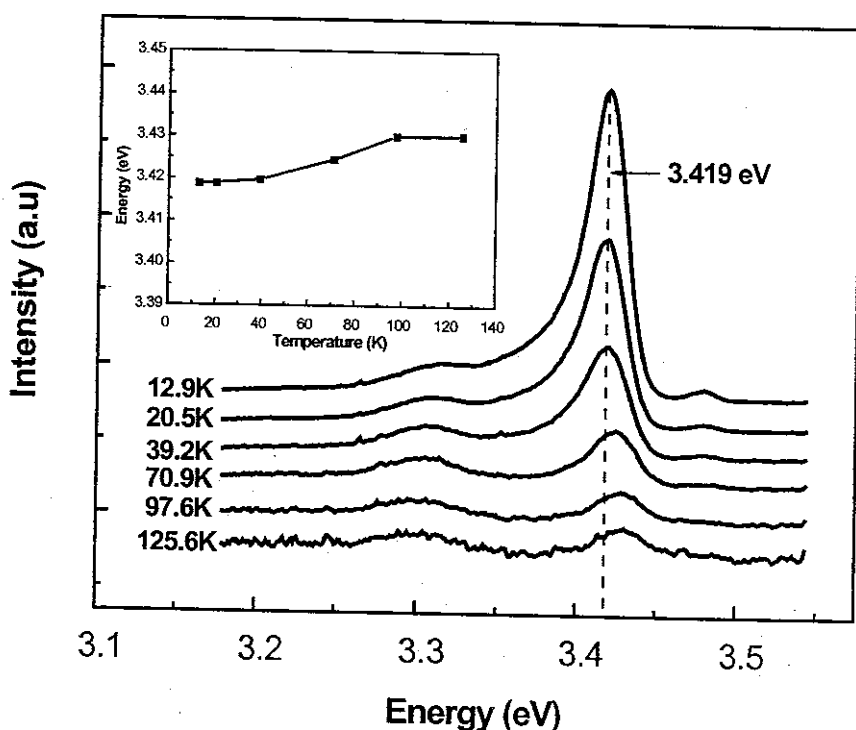


图 5.7 样品 B 的变温光荧光谱

没有随带边的变化发生红移, 而是向能量升高的方向移动, 在温度区间 20.5K 到 100K 变化趋势最为明显。温度从 12.9K 升高到 97.6K, 发光能量蓝移了约 10meV。这种发光能量随温度升高的变化趋势表现出典型的 DAP 发光特征。随着温度的升高, 施主的电子受激发电离到导带上, 使发光的能量发蓝移。另外, 在 12.9K 低温下, 此发光峰的半峰宽为 27.5meV, 要明显大于典型的激子发光的半峰宽。根据变温荧光的结果和发光峰的半峰宽, 我们将此峰标定为 DAP 发光。

利用常用的 Ren[22]给出的模型公式, 我们可以计算出受主的束缚能。

$$h = E_g - (E_A + E_D) + e^2/4_0R$$

公式中 E_g 为禁带宽度, E_A 和 E_D 分别为受主和施主的电离能, 最后一项表示电荷库仑作用。由于材料是掺杂 Si, 施主电离能约为 20meV, 这样可以计算出受主的电离能约为 80meV, 这个能量远远小于常用的 p 型掺杂剂 Mg 的电离能 (约为 250meV)。

与 (0001) 面的 GaN 不同, 其它研究者和我们的研究都发现[9,23], a 面 GaN 的结构存在很高密度的面缺陷, 沿 $\langle 1-100 \rangle$ 方向呈条状分布, 形成 c 面的侧壁, 见图 5.8。这主要是由于 a 面 GaN 沿 [0001] 和 [1-100] 方向的原子分布和价键

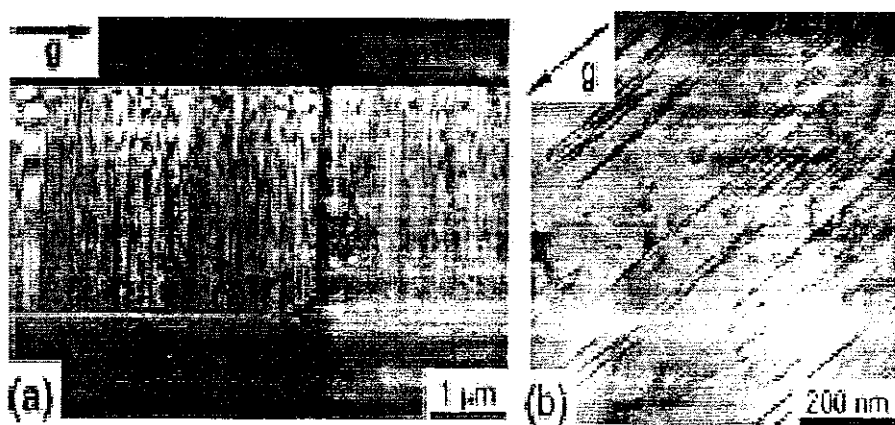


图 5.8 (11-20) GaN 的剖面 (a) 和表面 (b) 的 TEM 图像[9]

状态不同, 造成材料生长时沿两个方向的生长速度不同。(11-20) GaN 的这种晶体结构会严重地影响材料的杂质和本征缺陷, 我们认为这种浅的受主来源于外延 a 面 GaN 的面缺陷。所以, 要获得高质量的 a 面 GaN 的关键, 是降低外延材料的面缺陷密度。

5.4 本章小结

我们利用低压 MOCVD 技术, 成功地在 r 面蓝宝石衬底上外延生长了质量较好 Si 掺杂 a 面 GaN, 并且利用 X 射线衍射和变温光荧光方法研究了材料的结构和光学性质。

从 X 射线衍射 $\omega-2\theta$ 扫描的结果分析, 外延薄膜为六方相 GaN, 并且薄膜的表面为 GaN 的 (11-20) a 面, X 射线摇摆曲线的半峰宽显示, 我们得到了目

前来说晶体质量较好的 a 面 GaN。

通过对采用不同生长条件样品 A 和 B 的室温光荧光谱研究,我们认为 O 杂质对 GaN 材料的黄光带的起重要的作用, O 原子占据 N 的位置与 Ga 空位形成的络合物是生成 GaN 材料黄光带的关键原因。

在样品的低温光荧光谱上可以观察到自由激子(FEA),施主束缚激子(D^0X)和受主束缚激子(Ix)的发光峰,显示与(0001) GaN 相似的光学特性,激子发光峰是高质量晶体的一个重要标志。与(0001) GaN 不同的是, LO 和 TO 声子在低温下同时出现,这与材料的晶体取向有关。

变温光荧光的研究表明,材料低温下发光的主峰是 DAP 发光,受主的束缚能约为 80meV。

参考文献:

- [1] I. Akasaki, H. Amano, M. Kito, and K. Hiramatsu, *J. Lumin.* **48**, (1991) 666
- [2] S. Nakamura, T. Mukai, and M. Senoh, Candela-class high-brightness InGaN/AlGaIn double-heterostructure blue-light-emitting diodes, *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 1687 (1994)
- [3] S. Nakamura, G. Fasol, and S. J. Pearton, *The Blue Laser Diode* (Springer, New York, 2000).
- [4] H. Morkoc, S. Strite, G. B. Gao, M. E. Lin, B. Sverdlov, and M. Burns, Large-band-gap SiC, III-V nitride, and II-VI ZnSe-based semiconductor device technologies, *J. Appl. Phys.* **76**, (1994)1363
- [5] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Jwasa, T. Tamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, and Y. Sugimoto, InGaIn-Based Multi-Quantum-Well-Structure Laser Diodes, *Jpn. J. Appl. Phys, Part 2* **35**, L74 (1996).
- [6] F. Bernardini and V. Fiorentini, Macroscopic polarization and band offsets at nitride heterojunctions, *Phys.Rev.B* **57**, (1998) 9427
- [7] P. Waltereit, O. Brandt, A. Trampert, H.T. Grahn, J. Menniger, M. Ramsteiner, M. Reiche and K.H. Ploog, Nitride semiconductors free of electrostatic fields for efficient white light-emitting diodes, *Nature (London)* **406** (2000) 865
- [8] H.M. Ng, Molecular-beam epitaxy of GaN/Al_xGa_{1-x}N multiple quantum wells on R -plane (10 $\bar{1}2$) sapphire substrates, *Appl. Phys. Lett.* **80** (2002) 4369
- [9] M. D. Craven, S.H. Lim, F. Wu, J.S. Speck, S.P. DenBaars, Structural characterization of nonpolar (11 $\bar{2}0$) a -plane GaN thin films grown on (1 $\bar{1}02$) r -plane sapphire, *Appl. Phys. Lett.* **81** (2002) 469
- [10] Changqing Chen, Jinwei Yang, Hongmei Wang, Jianping Zhang, V. Adivarahan, M. Gaevski, E. Kuokstis, ZhengGong, Ming Su, M.A. Khan, Lateral Epitaxial Overgrowth of Fully Coalesced A-Plane GaN on R-Plane Sapphire, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** (2003) 640
- [11] T. Lei, K. F. Ludwig and T. D. Moustakas, Heteroepitaxy, polymorphism, and faulting in GaN thin films on silicon and sapphire substrates, *J. Appl. Phys.* **74**, (1992)

4430

- [12] Zhen Chen, Da-Cheng Lu, Xianglin Liu, Xiaohui Wang, Peide Han, Du Wang, Hairong Yuan, and Zhanguo Wang, Luminescence study of (11 $\bar{2}$ 0) GaN film grown by metalorganic chemical-vapor deposition, *J. Appl. Phys.* **93**, (2003) 316
- [13] Joërg Neugebauer and Chris G. Van de Walle, *Appl. Phys. Lett.* **69**, (1996) 503
- [14] G. Salviati, M. Albrecht, C. Zanotti-Fregonara, N.Armani, M. Mayer, Y. Schreter, M. Guzzi, V. Melnik Yu, K. Vassilevski, V.A. Dmitriev, H.P. Strunk, *Phys. Stat. Sol. a* **171** (1999) 325.
- [15] H.Z. Xu, A. Bell, Z.G. Wang, Y. Okada, M. Kawabe, I. Harrison, C.T. Foxon, Competition between band gap and yellow luminescence in undoped GaN grown by MOVPE on sapphire substrate, *J. Crystal Growth* **222** (2001) 96
- [16] X. Zhang, P. Kung, M. Razeghi, In: R.D. Dupuis, F.A. Ponce, J.A. Edmond, S. Nakamura (Eds.), *GalliumNitride and Related Materials*, Vol. 395, MRS Symposia Proceedings, World Scientific, Singapore, 1995
- [17] Yasuyuki Kobayashi, Naoki Kobayashi, Influence of N₂ carrier gas on surface stoichiometry in GaN MOVPE studied by surface photoabsorption, *J. Crystal. Growth* **189/190** (1998) 301
- [18] J.K. Sheu, G.C. Chi, *J. Phys.: Condens. Matter* **14** (2002) 657
- [19] D.G. Chetkine, G.D. Gilliland, Z.C. Feng, S.J. Chua, D.J. Welford, S.E. Ralph, M. Schurman, I. Ferguson, Temperature Dependence of Bound Exciton Emissions in GaN, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* **4s1** (1999) G6 47
- [20] R. Dingle, M. Ilegems, *Solid State Commun.* **9** (1971) 175
- [21] O. Lagerstedt, B. Monemar, Luminescence in epitaxial GaN : Cd, *J. Appl. Phys.* **45** (1974) 2266
- [22] B.G. Ren, J.W. Orton, T.S. Cheng, D.J. Dewsnip, D.E. Lacklison, C.T. Foxon, C.H. Malloy, X. Chen, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* **1** (1996) 22
- [23] B.A. Haskell, F. Wu, M.D. Craven, S. Matsuda, P.T. Fini, T. Fujii, K. Fujito, S.P. DenBaars, J.S. Speck, Shuji Nakamura, Defect reduction in (11 $\bar{2}$ 0) α -plane gallium nitride via lateral epitaxial overgrowth by hydride vapor-phase epitaxy, *Appl. Phys. Lett.* **83** (2003) 644

攻读博士学位期间申请的专利和发表的文章:

四项发明专利:

1. 陈弘, 于洪波, 韩英军, 贾海强, 周均铭, 黄绮, GaN基多量子阱结构及采用该结构的发光二极管, No.02149482.7
2. 陈弘, 韩英军, 于洪波, 周均铭, 黄绮, 氮化镓单晶薄膜的制备方法, NO.02131080.7
3. 陈弘, 韩英军, 周均铭, 于洪波, 黄绮, 一种多量子阱结构及采用该结构的发光二极管, No.02131081.5
4. 陈弘, 周均铭, 李东升, 于洪波, 贾海强, 具有GaN基多量子阱结构的发光二极管, NO.03149187.1 以及5项实用新型专利

发表的文章:

1. Photoluminescence characteristics of the Si-doped $(11\bar{2}0)$ a-plane GaN grown on $(1\bar{1}02)$ r-plane sapphire by MOCVD; H. B. Yu, H. Chen, Dongsheng Li, Y. J. Han, X. H. Zheng, Q. Huang, and J. M. Zhou; (Journal of Crystal Growth, 263 (2004) 94 - 98)
2. Influence of threading dislocations on the properties of InGaN-based multiple quantum wells; H. B. Yu, H. Chen, Dongsheng Li, J. Wang, Z. G. Xing, X. H. Zheng, Q. Huang, and J. M. Zhou; (Journal of Crystal Growth, in press)
3. The structural and optical characteristics of InGaN/GaN multi-quantum wells grown on A and C plane sapphire substrate; H. B. Yu, H. Chen, Dongsheng Li, and J. M. Zhou; (Chinese physics letters, accepted)
4. Effect of carrier gas on the stress of a-plane GaN films grown on r-plane sapphire substrates by metalorganic chemical vapor deposition; Dongsheng Li, H. Chen, H. B. Yu, Y. J. Han X. H. Zheng, Q. Huang, J. M. Zhou; (Journal of Crystal Growth, 263 (2004) 76 - 79)
5. Anisotropy of A-plane GaN grown on R-plane sapphire by metalorganic chemical vapor deposition, Dongsheng Li, H. Chen, H. B. Yu, Y. J. Han X. H. Zheng, Q. Huang, J. M. Zhou; (Journal of Crystal Growth, 265 (2004) 107 - 110)
6. Growth of a-plane GaN films on r-plane sapphire by metalorganic chemical vapor deposition, D. S. Li, H. Chen. H. B. Yu, X. H. Zheng, Q. Huang, J. M. Zhou; (Chinese physics letters, in press)

7. Effects of reactor pressure on GaN based light-emitting diodes grown on a-plane sapphires, D. S. Li, H. Chen, H. B. Yu, H. Q. Jia, Q. Huang, J. M. Zhou; (Journal of Crystal Growth, accepted)
8. Effects of ammonia flow at growth temperature ramping process on optical properties of InGaN/GaN multiple quantum wells, Yingjun Han, H.Chen, H. B. Yu, D.S.Li, Z.B.Yan, Q.Huang and J.M.Zhou; (Journal of Crystal Growth 253 (2003) 203 –207)
9. Effects of TMIn flow rate of barrier layer on the optical and structural properties of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ multiple quantum wells; X.H.Zheng, H.Chen, Z.B.Yan, H. B. Yu, D.S.Li, Y.J.Han, Q.Huang and J.M.Zhou; (Journal of Crystal Growth 257 (2003) 326 –332)
10. Determination of twist angle of in-plane mosaicspread of GaN films by high-resolution X-ray diffraction; X.H.Zheng, H.Chen, Z.B.Yan, Y.J.Han, H. B. Yu, D.S.Li, Q.Huang and J.M.Zhou; (Journal of Crystal Growth 255 (2003) 63 –67)

致 谢

本论文是在周均铭研究员，陈弘副研究员的悉心指导下完成的。从论文的选题和全面设想到具体问题的分析处理，都倾注了导师无数的心血，而且导师在提供良好工作条件、环境等方面给予了无条件的支持。他们精深而渊博的学识，严谨求实的治学态度，认真负责的敬业精神和平易近人的作风令我终身受益。正是由于他们的精心指导和严格要求，使我顺利地完成博士论文。借此机会，谨向导师表示衷心的感谢和崇高的敬意。

作者特别感谢黄绮研究员的指导和鼓励，特别感谢严振斌老师在 MOCVD 技术上的悉心指导和生活上的关心和帮助。

感谢清华大学材料系苗伟老师在 X 射线测量上的合作和指导，感谢光物理开放实验室刘玉龙老师的帮助，感谢磁学重点实验室的方以坤同学在 AFM 测量上的帮助。

在学习和研究中，还得到本组老师的关心和大力帮助，在这里谨向他们表示衷心的感谢。他们是：杨忠兴老师，包昌林老师，李永康老师，弓南老师，贾海强老师，郭丽伟老师，王文新老师，李卫老师，林建明老师，王建明老师，丁新盛老师，王克宁老师以及万里博士，韩英军博士，王文冲博士，牛萍娟博士后，郑新和博士后，董洪伟博士后。

还要感谢本组同学的支持和协助，他们是：李东昇，尚勋忠，吴曙东，李志华，王晶，刑志刚，王晓晖，周忠堂，汪洋，秦琦。

感谢上海蓝宝公司和北京圣科佳公司的所有员工大力支持和帮助。

感谢曾经关心，支持和帮助过作者的所有老师，同学和朋友。

感谢父母和家人多年来无私的支持和鼓励。

感谢妻子王艳红的体贴，鼓励和支持。