

摘要

本论文的工作分成两部分：一是用 MOCVD 在 R 面蓝宝石上生长 A 面 GaN 材料，分析和研究外延材料的性能，二是研究 GaN 基发光二极管的光电性能。

在第一部分研究工作中，作者用 MOCVD 方法在 R 面蓝宝石上生长非极性的 A 面 GaN。通过分析改变生长条件对晶体质量的影响，研究了生长的机制。晶体表面形貌主要由 $\{1\bar{1}01\}$ 和 $(000\bar{1})$ 系列 N 极性面的稳定性和原子在表面的迁移长度控制：随着温度升高、反应室气压降低或者 V/III 比的降低，晶体表面的孔的密度和尺寸都减小，沿着 $[0001]$ 方向的条纹状结构变得更加明显。用 X 射线和喇曼光谱等手段分析了外延材料的性能。A 面 GaN 中存在很大的应力各向异性。研究表明，使用不同的载气对材料的性能有不同的影响。使用氢气作为载气生长的 GaN 的剩余应力比使用氮气作为载气要大得多。A 面 GaN 中存在结构上和电学输运等方面的各向异性。经过分析表明，A 面 GaN 的这些各向异性是表面原子迁移的各向异性而引起。

在第二部分研究工作中，作者研究了 GaN 基发光二极管的一些光电性能。首先，研究了 InGaN/GaN 多量子阱中 InGaN 量子点的起源，我们发现，在低 In 组分的时候，InGaN 量子点主要是由于螺旋位错和混合位错引起，在高 In 组分的时候，则主要是由于相分离引起。然后，研究了 GaN 基发光二极管的反向漏电流与位错之间的关系，随着电压增大，螺旋位错和混合位错引起的漏电流迅速增大，其它途径引起的漏电流占的比例越来越小。GaN 基 LED 的反向电流电压特性不能用常见的肖克莱二极管模型解释，可以用以下公式表示：

$$I = I_0 e^{qV/E_0},$$

其中， I_0 是漏电系数， V 和 E_0 分别是外加偏压和能量参数，在不同的偏压条件下，能量参数 E_0 也具有不同的数值。研究发现，能量参数 E_0 与螺旋位错和混合位错引起的电子态有关，漏电系数 I_0 与螺旋位错和混合位错密度平方成正比。在不同衬底上生长的样品中螺旋位错和混合位错引起的电子态有差别，在不同反应室气压条件下生长的样品中螺旋位错和混合位错引起的电子态也有差别。

关键词：金属有机物化学气相沉积，非极性面 GaN，GaN 基发光二极管，

InGaN 量子点，反向漏电流

ABSTRACT:

Dongsheng Li (Condensed Matter Physics)

Directed by Junming Zhou

Two parts are included in the thesis research work. The first one is “A-plane GaN films grown on r-plane sapphire substrates by metalorganic chemical vapor deposition”. The second one is “Optoelectric properties of GaN-based light-emitting diodes (LEDs)”.

In the first part, the surface morphology of a-plane GaN films grown on r-plane sapphire substrates by MOCVD changed with various conditions. The growth mechanism is investigated by study the surface morphology with AFM. The surface morphology is controlled by stability of N-polarity planes and in-plane migration lengths of adatoms. The pits density and size decreased with increasing growth temperature, decreasing growth pressure or decreasing V/III ratio, while the stripe features become more noticeable. Raman spectra provide us evidence that anisotropic stresses exist within the epitaxial GaN films. Carrier gas used in grown GaN significantly affects the stress states of epitaxial films. The stress increases with content of hydrogen in carrier gas. The structural and electronic transport properties of the films were in-plane anisotropic. The anisotropy results from anisotropic migration length of gallium adatoms.

In the second part, origin of quantum-dot-like structure in InGaN/GaN multiple quantum wells (MQWs) is investigated. In-rich clusters are readily formed by dislocations with screw component when indium content is low. Phase separation is the dominant formation mechanism of In-rich clusters when indium content is high or

dislocations are predominant pure edge. The reverse bias current–voltage ($I - V$) characteristics of GaN based light-emitting diodes (LEDs) were investigated. The leakage current exhibits exponential dependence on the bias voltage with different exponents for various voltage ranges,

$$I = I_0 e^{qV/E_0},$$

where V and E_0 are the diode voltage and the energy parameter, respectively, with I_0 being a preexponential factor. The preexponential factor I_0 is proportional to the square of the density of dislocations with a screw component. The energy parameter E_0 is related to the electrical activities of dislocations with a screw component. The electrical activities of dislocations with a screw component are very sensitive to the grown conditions. It is found that the sapphire substrate and the reactor pressure strongly influence the electrical activity of dislocations with a screw component.

Keywords: metalorganic chemical vapor deposition, nonpolar plane GaN, GaN-based light-emitting diode, InGaN quantum dots, reverse leakage current.

第一章 概述

1.1 引言

半导体的发展经历了以下三个阶段：

第一代半导体：20 世纪 50 年代，当时是以硅材料为主，其特征是频率低、非直接带隙，无发光器件；

第二代半导体：20 世纪 70 年代，出现了 GaAs 基、InP 基黄、红光发光管及激光器，促进了光电子及军用微电子(1-300GHz)的发展。在光纤通讯、无线通讯等领域获得了发展应用；

第三代半导体：20 世纪 90 年代，GaN 基半导体的兴起，其特征是宽带隙，由于紫外、蓝光 LED 的出现，使 LED 白光照明成为可能，同时在大容量存储方面也得到了发展应用。

由于 GaN 的高溶解温度和高氮气饱和蒸气压，目前很难得到大尺寸的 GaN 体单晶材料，所以只能在其它衬底上进行异质外延生长。1969 年，Maruska 和 Tietjen^[1]首先用 Hydride Vapour Phase Epitaxy (HVPE) 的方法开始了异质外延 GaN 薄膜的研究。早期人们利用外延的 GaN 材料研究了它的一些基本性质，如晶格常数、带隙、折射率、介电常数和声子能量等等。由于这些外延薄膜通常具有很高的电子背底浓度，P 型掺杂很难实现。所以，1971 年出现的第一支 GaN 基发光二极管 (LED) 只能采用 MIS 结构^[2]。

直到 1983 年，Yoshida 等人^[3]采用 AlN 中间层才提高了材料的电学和光学性能。随后 Amano 等人^[4]和 Nakamura^[5]等人分别采用低温 AlN 和 GaN 缓冲层的技术外延生长了高质量的、低电子背底浓度的 GaN 薄膜。在这个基础上 Amano 等人^[6]和 Nakamura^[7]等人生长了 Mg 掺杂的 GaN 分别采用 low-energy electron-beam irradiation (LEEBI) 和氮气环境下热退火处理技术，都获得了 P 型 GaN。

自从技术上取得突破以来，III 族氮化物受到广泛关注。20 世纪 90 年代，日本 Nichia Chemical Industries 利用 GaN 材料首先制成了绿光、蓝光、紫光和白光发光二极管，并首先制造出了蓝光半导体激光器，这标志着第三代半导体材料的兴起。用高效率蓝、绿、红光发光二极管制作的超大屏幕全色显示，可用于

室内室外各种场合的动态信息显示。高效率白光发光二极管作为新型高效节能固体光源，使用寿命超过十万小时，为白炽灯耗电的 $1/5 \sim 1/10$ ，达到了节约资源、减少环境污染双重目的，在世界范围内将引发照明电光源的一场划时代的革命。

历经艰辛，终于见到了七彩亮光。但是，III族氮化物还是有很多问题尚未得到最终的解决，比如如何进一步提高晶体质量、提高P型掺杂效率、LED的发光机制、如何提高发光效率以及器件工艺中的一些问题等等。以GaN为代表的第三代半导体具有很大的发展空间，在市场需求与技术进步的推动之下，产业化转化速度亦非常快：从低端产品不断向高端产品发展。

1.2 III族氮化物的基本性质

1.2.1 晶体结构

III族氮化物主要有两种晶体结构：纤锌矿（Wurtzite）和闪锌矿（Zincblende），它们的空间群分别是 C_{6v}^4 和 T_d^2 。在通常情况下，由于氮原子和III族金属原子电负性相差很大，它们形成的共价键存在很大的离子键成分，使纤锌矿结构成为热力学稳态结构，在外延时纤锌矿结构更容易生长。所以人们对纤锌矿结构的III族氮化物研究更多，以下如没有特别说明的地方，III族氮化物都是指纤锌矿结构的。

纤锌矿型 GaN 属于六角结构。Ga 和 N 双原子面沿[0001]方向交替堆垛而成，堆积顺序为：ABABAB…，如图 1-1 所示。闪锌矿型类似于金刚石结构，属于立方结构。它的密排面是(111)，每个密排面由 Ga 和 N 双原子面构成的。沿[111]方向的原子堆积顺序为：ABCABCABC…，如图 1-2 所示。

由以上的空间结构可知，它们都不具有空间中心反演对称性，并且 GaN 原子的电负性差别很大使 GaN 材料具有很强的极性。沿某密排堆积方向，如果 Ga 原子面或 N 原子面有平行于此方向的单键，则称此材料为 Ga 极性面或 N 极性面。极性面只是体效应结果，和最外层是什么原子并无关系。Ga 极性原子面通常是光洁如镜，相反 N 极性原子面却是很粗糙的。这是由于不同极性面具有不同的化学特性^[8]。这种不同的化学特性还使它们具有不同的表面重构，甚至影响了它

们的掺杂, 发光等行为^[9-12]。

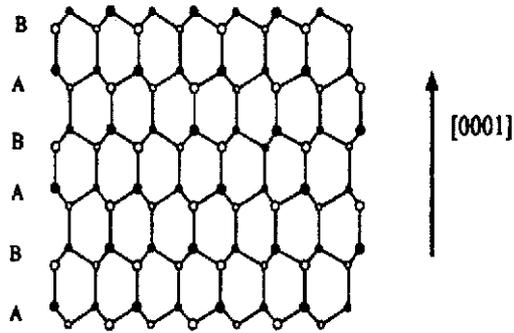


图 1-1 GaN 纤锌矿型原子密排情况

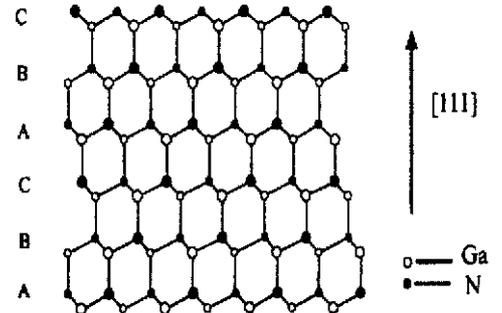


图 1-2 GaN 闪锌矿型原子密排情况

1.2.2 能带结构

以 GaN 为例, 纤锌矿和闪锌矿结构的晶体的第一布里渊区如图 1-3 所示。能带结构在很大程度上决定了材料的光学和电学性质, 所以随着 III 族氮化物的兴起, 人们对其能带结构的研究也越来越深入。人们使用了各种能带计算的方法来计算这些能带结构, 相关文献可以参考 Lambrecht 和 Segall 的综述文章^[13]。

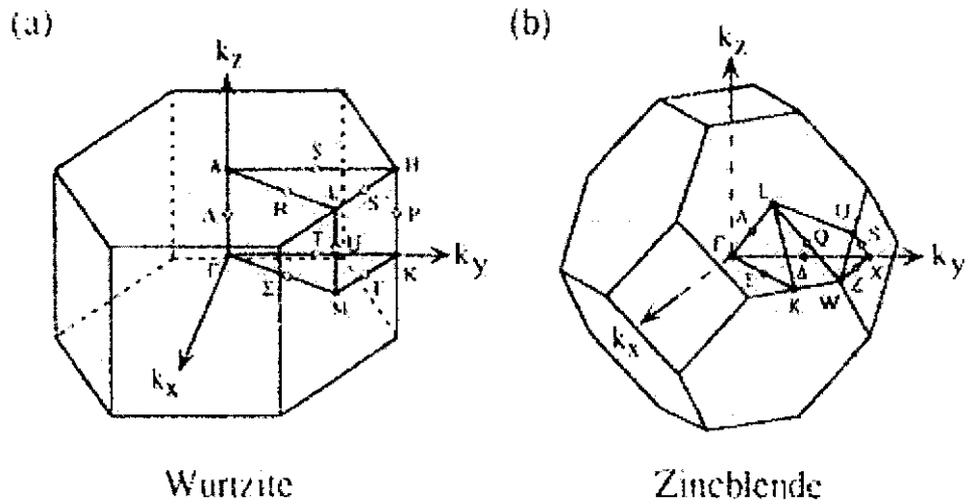


图 1-3(a), (b)分别为纤锌矿型和闪锌矿型 GaN 的第一布里渊区

图 1-4 所示是理论计算的纤锌矿和闪锌矿结构的 GaN 的能带结构。

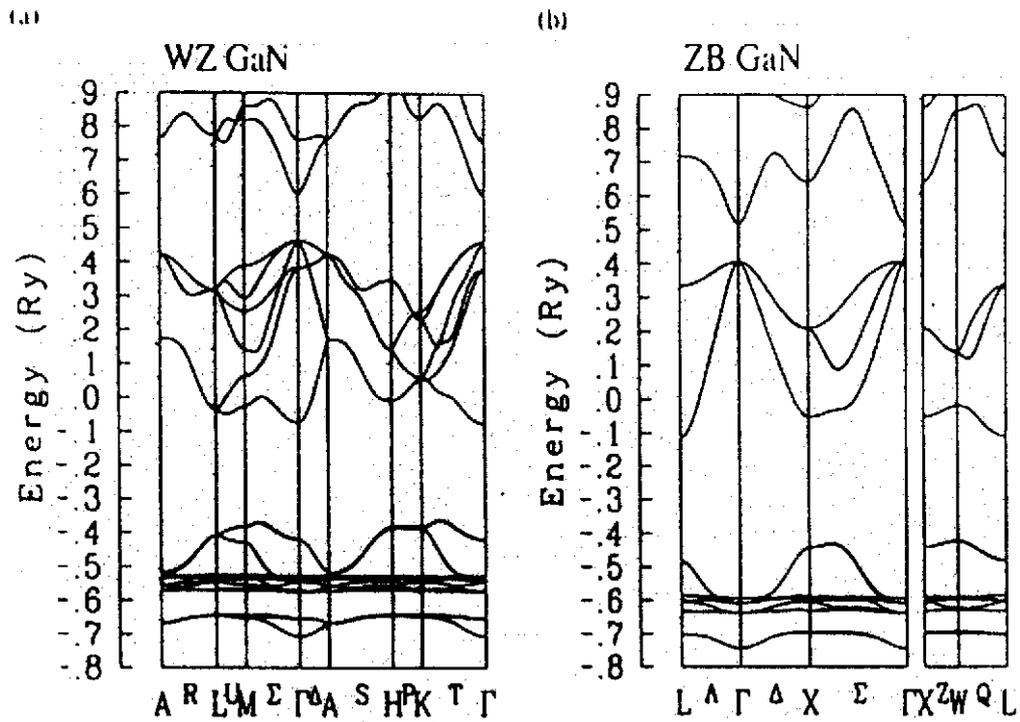


图 1-4(a), (b) 由理论计算的纤锌矿型和闪锌矿型 GaN 的能带结构

1.2.3 其他物理特性及一些基本参数

图 1-5 是 III 族氮化物和一些相关材料的晶格常数与带隙^[14]。从图上可以看出，三、四元合金的 III 族氮化物带隙可以从 1.9 eV 到 6.2 eV，从而在制造发光器件时可以覆盖红光到紫外的波长。

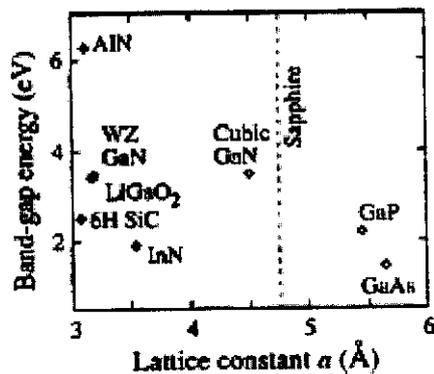


图 1-5 III 族氮化物和一些相关材料的晶格常数与带隙

图1-6是通过蒙特卡罗模拟计算的GaN的电子漂移速度和电场强度的关系，为了对比图中包含了Si、GaAs和SiC^[14]。从图中可以看到，GaN的峰值速度和饱和速度都要高于Si和GaAs的值。结合GaN的宽带隙和高热导率，III族氮化物可以应用于高频大功率电学器件。同时，高稳定性、抗化学腐蚀以及高硬度使GaN基材料能工作在高温和其他恶劣的环境下，可用于人造卫星、通讯和勘探等领域。

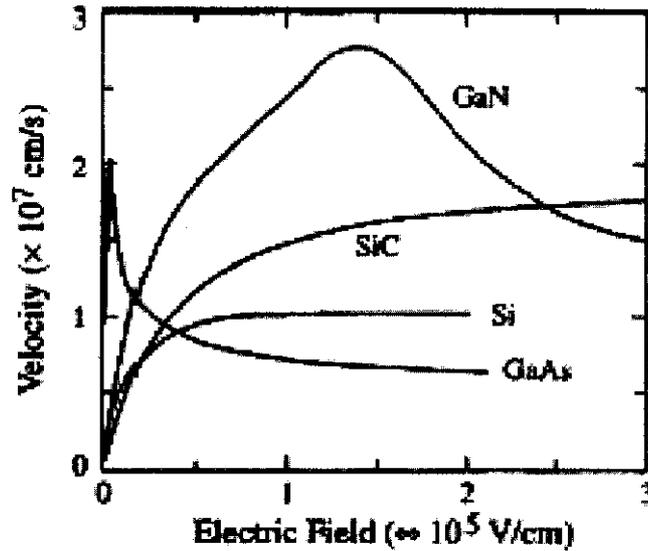


图1-6 模拟计算的GaN的电子漂移速度和电场强度的关系

声子能量对材料的载流子浓度和应力状态很敏感。所以人们经常利用喇曼光谱的方法来测量材料的载流子浓度和应力。根据群论理论分析，纤锌矿和闪锌矿结构的GaN具有的喇曼活性的光学声子如表1-1所示。表中的声子频率和能量并不十分精确，因为测量值和材料质量有很大的关系，不同的文献中报道的值并不一致^[16]。

表1-1 纤锌矿和闪锌矿结构的GaN的喇曼活性的光学声子。

Hexagonal					
TO	TO	LO	LO		
A ₁	E ₁	A ₁	E ₁	E ₂	E ₂
533 cm ⁻¹	559 cm ⁻¹	736 cm ⁻¹	743 cm ⁻¹	569 cm ⁻¹	145 cm ⁻¹
66.1 meV	69.3 meV	91.3 meV	92.1 meV	70.6 meV	18.0 meV
Cubic					
TO	LO				
553 cm ⁻¹	741 cm ⁻¹				
68.6 meV	91.9 meV				

1.3 III族氮化物的材料生长

由于体材料的限制，通常所说的III族氮化物的材料生长是指在其它衬底上进行外延生长。常用的衬底有蓝宝石、SiC 和 Si。表 1-2 是 GaN 外延生长的关键材料性能参数。

表 1-2 GaN 外延生长的关键材料性能参数

	晶格常数 Å	与 GaN 晶格常 数差 %	热导 W/cmK	热膨胀系数 $10^{-6}/K$
GaN	3.189		1.3	5.59
AlN	3.112	2.4	2	4.2
InN	3.538	10.9	0.8(估计)	3.6
6HSiC	3.08	3.4	4.9	4.2
Si	$5.43/\sqrt{2}$	16.9	1.5	3.59
蓝宝石	$4.758/\sqrt{3}$	13.4	0.5	7.5

相对来说，Si 和蓝宝石更便宜，蓝宝石衬底上生长的 GaN 不易解理，Si 衬底有利于光电集成，但很难生长高质量的 GaN 晶体；SiC 衬底导热性能好，而且与 GaN 之间晶格更匹配。

在这些衬底上外延III族氮化物都是大失配异质外延生长，会面临很多困难。虽然III族氮化物有关器件已经商品化了，但是III族氮化物的材料生长有几个关键地方值得注意：

首先，低温成核层的控制至关重要。由于 GaN 材料和衬底的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。为了能得到二维的 GaN 成核层，通常在初始生长时采用低温技术。在低温下，GaN 原子表面迁移长度减少，抑制了吉布斯最小能的驱动力，从而能得到准二维的 GaN 薄

膜成核层，有利于以后的生长。在具体的生长中，通常在衬底上先生长低温的 GaN 或 AlN 缓冲层，然后在此基础上再高温生长材料。这也是在大失配异质外延中所普遍采用的二步法生长。蓝宝石上生长 GaN 的条件非常苛刻，生长温度和 III/V 比的范围相当窄。要得到平整、综合缺陷少的 GaN 薄膜，必须探索最佳的低温生长温度、退火温度及缓冲层厚度，还要精确控制温度、MO 源流量以及 III/V 比。

其次，控制 N 型和 P 型掺杂。N 型 GaN 可以通过掺 Si 而得到，Si 作为施主的束缚能也只有 15meV 左右，是比较好的掺杂选择。P 型掺杂的 GaN 则面临很大的难度。由于外延的 GaN 通常是 N 型背底，在生长 P 型掺杂的 GaN 时，容易发生补偿，降低掺杂效率。目前最成功的 P 型掺杂剂是 Mg，但是在有氢的环境下掺杂的 Mg 受主会被氢钝化，形成 Mg-H 络合物，需要加热或其它方法激活受主杂质。另外，Mg 作为受主的束缚能为 160meV（也有文献报道 250meV），如此大的束缚能使受主杂质电离率很小，只有 1% 左右，掺杂效率很低。为了得到高空穴浓度，就要掺入很重剂量的 Mg，这样就会很难控制，而且会降低晶体质量。所以，今后还要寻求更好的 P 型掺杂剂。

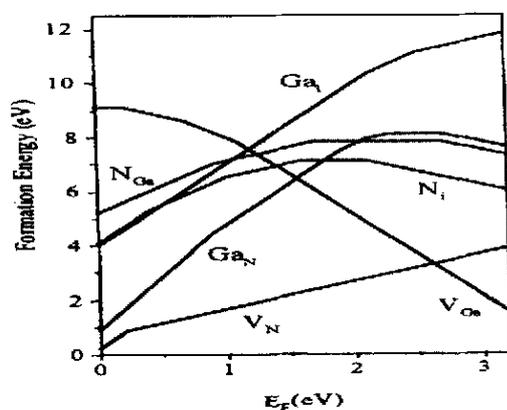


图 1-7 GaN 中费米能级与本征缺陷形成能的关系

图 1-7 表示了 GaN 中费米能级对本征缺陷的影响。从图中可以看出，当生长 n 型 GaN 时，费米能级较高，即 Ga 空位的形成能低，材料中易形成 Ga 空位。Ga 空位占据价带以上 1.1eV 的深能级，是 GaN 材料黄光带的主要来源。为了抑制 Ga 空位，在生长 n 型 GaN 时，宜采用高的 III/V 比。当生长 p 型 GaN 时，费米能级较低，即 N 空位的形成能低，材料中易形成 N 空位。而 N 空位在材料中起施

主作用，对掺入的 p 型杂质产生补偿效应。为了抑制 N 空位，在生长 p 型 GaN 时，应该采用低的 III/V 比。

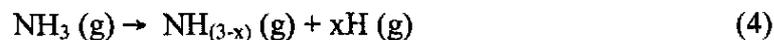
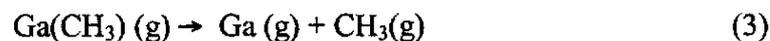
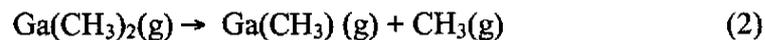
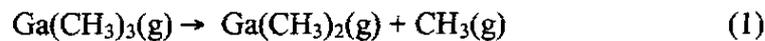
第三，三、四元合金和异质结的生长控制。无论是光电子还是微电子器件都离不开异质结。InGaN 是实现蓝、绿光 LED 和 LD 的关键。但是 InGaN 的生长远远比 GaN 的生长更难控制。GaN 和 InN 之间晶格失配达 11%，导致它们的互溶性很差，容易出现相分离，很难生长高 In 组分的 InGaN。同时 InN 的分解温度很低，InGaN 生长温度必须在 850℃ 以下，这样低的生长温度会造成很多问题：氨气分解率很低，很难得到高质量的材料，而且会出现 In 小颗粒等等。AlGaIn 的生长也有一些难题。在 MOCVD 生长时，Al 的有机源容易在到达反应界面前生成络合物，影响晶体质量。在生长 AlGaIn/GaN 异质结时，因为 Al 在表面迁移能力不强，造成界面质量不好，影响器件性能。

晶体质量的提高离不开外延技术的进步。现在人们研究 III 族氮化物的材料生长使用的生长技术主要有：金属有机物化学气相沉积 (MOCVD)、分子束外延 (MBE) 和氢化物气相外延 (HVPE)。

1.3.1 金属有机物化学气相沉积 (MOCVD)

MOCVD 使用金属有机物作为 III 族元素的原材料，氢化物作为 V 族元素的原材料。通过载气把有机源携带到反应室，在那里和氢化物发生反应，如图 1-8。^[16]

虽然 MOCVD 技术已经出现了三十多年了，但是基本的生长机制和动力学过程还不是很明确。对 GaN 生长来说，如果采用三甲基镓 (Ga(CH₃)₃) 和氨气 (NH₃) 作为源，一般认为可能涉及的过程有^[17,18]：



因此一种可能发生的反应是：



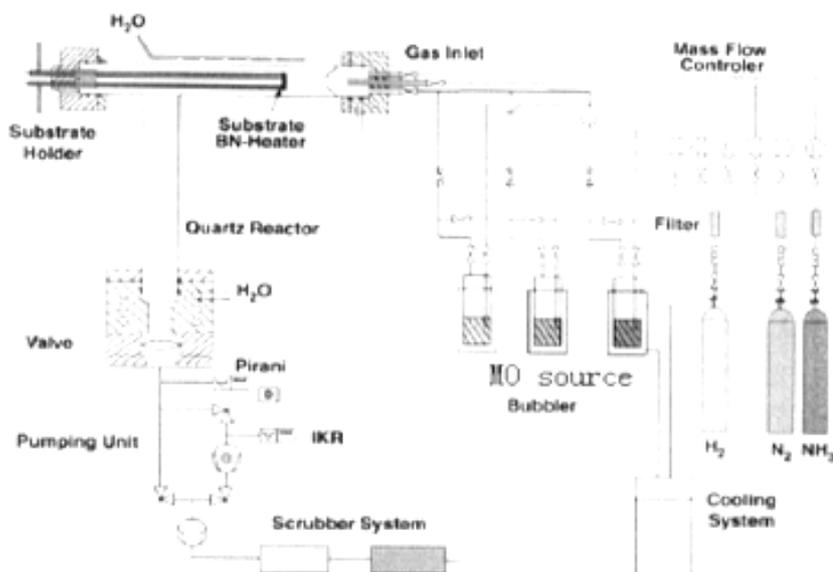


图 1-8 MOCVD 系统示意图

尽管 MOCVD 中生长机制很复杂，其过程可以简单分为以下几个阶段^[19,20]：

- (1) 反应物气体混合物输运到外延生长区。
- (2) 反应物分子通过扩散到达生长界面。在生长界面处发生化学反应，生成晶体分子和气体副产物。
- (3) 生成的晶体分子沿界面扩散，结合进晶体点阵。副产物从表面脱附，

扩散到界面以外被排出系统。Nakamura 在 1991 年改造了 MOCVD，采用双束流，即让 MO 源平行于衬底通过而让载气和氢化物垂直入射^[5]。这种方法成功地生产出 GaN 基的发光二极管和激光器，大大地推动了 GaN 事业的发展。

1.3.2 分子束外延 (MBE)

分子束外延技术是在超高真空系统中，将 Ga, N 或其它原子从束源中喷射到加热的衬底表面，这些原子在表面上进行了复杂的反应后生成 GaN 材料，如图 1-9^[16]。以生长 GaN 为例子，在超高真空系统里，束源里喷出的 Ga, 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，所以这个反应过程是个非平衡过程。图 1-10 是典型的 MBE 生长过程^[21]。来自气相

的分子被物理吸附后在衬底上迁移分解。当这些原子在表面上迁移到合适的位置后结合入晶格中。而未进入合适位置的原子就脱附而离开表面。

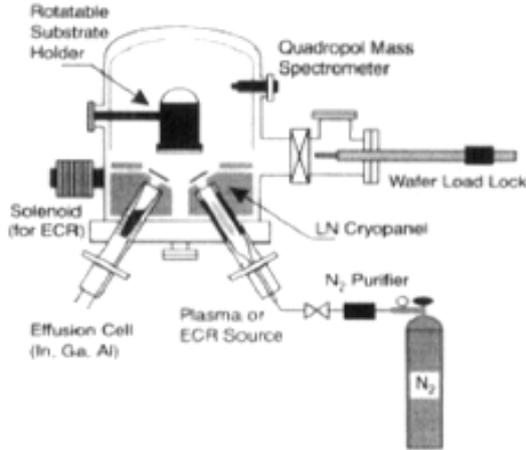


图 1-9 MBE 系统示意图

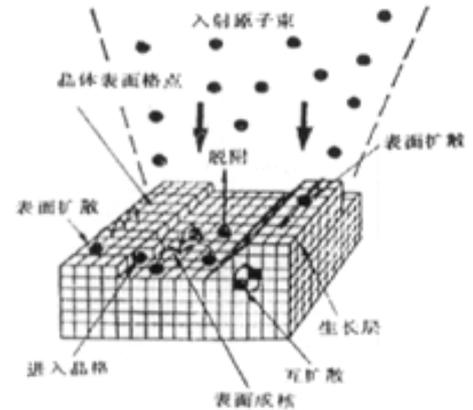


图 1-10 典型的 MBE 生长过程

到目前为止，绝大多数 GaN 基器件都是 MOCVD 外延生长的材料。在 20 世纪 90 年代中期外延生长 GaN 材料的 MOCVD 技术就已经成熟了，但是相关的 MBE 技术却发展得很慢。这是由于 MBE 受到两方面的限制：低生长温度和缺乏有效的氮源。

1.3.3 氢化物气相外延（HVPE）

HVPE 可以看作 MOCVD 的前身。把金属装入石英舟中加热熔化，让 HCl 气体通过石英舟形成金属氯化物气体，该气体被载气携带与 V 族元素的原材料同时通过被加热的衬底，在衬底上反应沉积薄膜。生长 GaN 使用的原料是 Ga, HCl 和氨气。涉及的反应有：

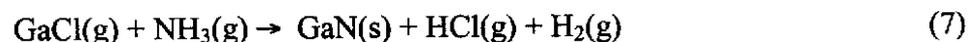
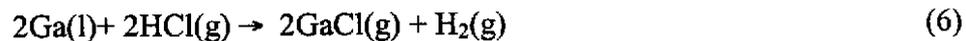


图 1-11 是 HVPE 外延生长 GaN 的示意图^[16]。这种技术的生长速率很高，可达 $100\mu\text{m}/\text{h}$ 。但是 HVPE 生长出的 GaN 具有很强的 N 型本底，不益于 P 型掺杂。

现在人们主要利用 HVPE 生长很厚的无应力的 GaN 薄膜作为其他外延方法的衬底或在图形衬底上侧向外延 (LEO) 低位错密度的材料。

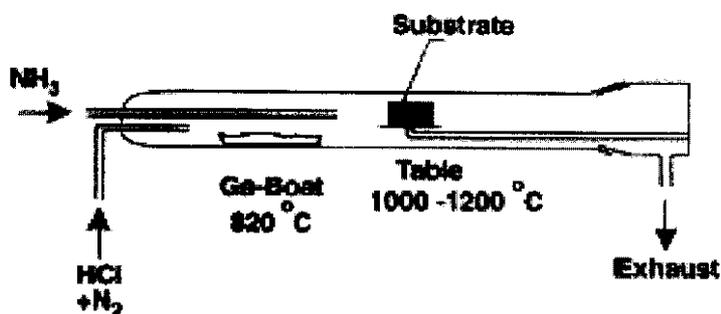


图 1-11 HVPE 外延生长 GaN 的示意图

1.4 III族氮化物器件

1.4.1 发光二极管 (LED)

20 世纪 60 年代 GaAs 基的红外 LED 被研发成功, 随后人们利用三、四元合金陆续制造了高亮度的红光、黄光 LED, 但是高亮度的蓝绿光 LED 一直未能实现。所以高亮度大屏幕全色显示和白光 LED 也很难实现。直到 20 世纪 90 年代初, 日本日亚 (Nichia Chemical Industries) 利用双流 MOCVD 系统首先制成了 GaN 基蓝光光发光二极管^[22]。接着这个公司利用 InGaN 作为有源层的双异质结制造了坎德拉级的蓝光 LED, 如图 1-12^[23]。

为了扩大 LED 的发射波长, 该公司采用了应变的 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产生了高密度位错。这种结构的发射波长为 525nm 和 590nm 时, 输出功率分别为 1mW 和 0.5mW^[24]。而传统的 GaP 基 LED 在 555nm 波长的时候输出功率只有 0.04mW。在得到高亮度的蓝绿发光管之后, 该研究小组又开发了白光发光二极管^[25]。他们在蓝绿发光管内壁涂上一层磷化物, 经过蓝光照射后所激发的黄光与原有的蓝光混合形成白光。发光效率可达到 5 流明/瓦。

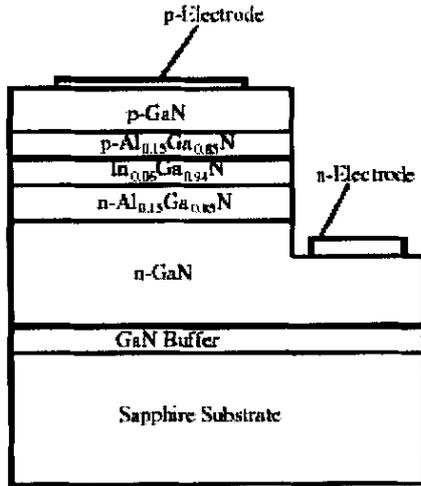


图 1-12 日亚制造的坎德拉级蓝光 LED

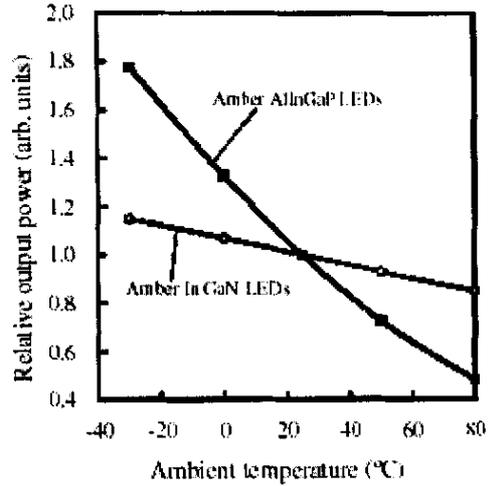


图 1-13 LED 的输出功率与温度关系

GaN 基材料和四元 AlInGaP 材料都可以用来制造黄光 LED，GaN 基 LED 不仅亮度更高，而且温度稳定性要好得多。图 1-13 是在 -30 到 80°C 范围内测量的两种 LED 的输出功率变化情况对比^[26]。图中两种 LED 在 25°C 时的输出功率都进行了归一化。AlInGaP 制作的 LED 因为有源层和势垒之间能带带阶太小，在高温时载流子发生溢出，导致发光效率降低。而 InGaN 黄光 LED 有源层和势垒之间能带带阶就大得多，所以温度稳定性更好。

虽然高亮度的蓝绿光 LED 已经商品化了，但是距离照明用的标准还有很大的差距。为了发展更高亮度的 LED，现在人们正在研究大尺寸管芯和倒装焊等技术。另外，耐高温、抗紫外的封装材料也是当前研究的热点。

1.4.2 激光二极管 (LD)

LD 是光电子的圣杯，也是 GaN 研究领域的圣杯^[27]。GaN 基激光器最早由日亚公司的 Nakamura 等人研制成功^[28]。图 1-14 是器件结构示意图，在此结构中采用的是 26 个周期的 $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ (25Å) / $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ (50Å) 作为有源层的。在 N 型 GaN 上面覆盖有 0.1μm 的 N 型 $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ 防止较厚的 AlGaIn 出现裂缝。在量子阱上面生长了 200Å 的 $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 防止生长 P 型层时 InGaIn 分解。因为在

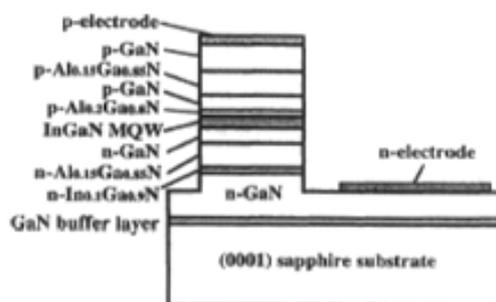


图 1-14 日亚最早的 LD 器件结构示意图

C 面蓝宝石上生长的 GaN 不易解理，反射镜面是用反应离子刻蚀 (RIE) 制作的。阈值电流密度和阈值电压分别是 4 KA cm^{-2} 和 34V 。由于电流密度高，发热量大，该器件只能工作在脉冲模式。后来他们经过多次改进：减小器件尺寸、减少量子阱数量、使用易解理的 A 面蓝宝石、使用 AlGaIn/GaN 应变超晶格取代 AlGaIn 限制层、使用侧向外延减少位错密度等等，已经使 LD 可以工作在连续波模式下，寿命超过了 10,000 小时，阈值电压也降到了 5.5V 。

GaN 基激光器相对 GaAs 基激光器波长要短得多，束斑尺寸更小，可以实现更高密度的数据存储。另外，在激光打印和激光扫描等方面也有很大的应用。

1.4.3 高电子迁移率晶体管 (HEMT)

GaN 有高电子漂移速度，高热导率等优点，可适用于高频大功率电学器件；同时，高稳定性、抗化学腐蚀以及高硬度使 GaN 基材料能工作在高温和其他恶劣的环境下，可用于人造卫星、通讯和勘探等领域。M. A. Khan 小组在一九九三年制备了第一只 AlGaIn/GaN HEMT^[29]，随后人们对 AlGaIn/GaN HEMT 进行了深入的研究。

GaN 的带隙为 3.4eV ，具有很高的击穿电场 ($3 \times 10^6 \text{ V/cm}$)，电子漂移峰值速度可达 $3 \times 10^7 \text{ cm/s}$ ，饱和速度也有 $1.5 \times 10^7 \text{ cm/s}$ ，AlGaIn/GaN 异质结可以有很高的带阶，加上自发极化和压电极化效应可以形成高浓度的二维电子气 ($>10^{13} \text{ cm}^{-2}$)，AlGaIn/GaN HEMT 可以期待具有优良的微波特性。

AlGaIn/GaN HEMT 材料生长有两个难点。首先，通常 GaN 材料背底电子浓度

太高，很难得到半绝缘的 GaN 缓冲层。缓冲层绝缘性能不好容易造成漏电，击穿电压降低。其次，高质量的 AlGaIn/GaN 异质结很难生长。由于 Al 原子的表面迁移率很低，在生长 AlGaIn/GaN 异质结时，引起界面不平 and 组分分布不均匀，使载流子受到界面散射和合金散射。AlGaIn/GaN 异质结生长受到生长动力学的限制，提高表面吸附原子的迁移率可以抑制岛状生长，所以在生长 AlGaIn 时，使用低的氨气流量，即低的 v / iii 比，可以使表面更平整。由于 GaN 和 AlN 之间的晶格失配达 2.4%，在弛豫的 GaN 上生长的 AlGaIn 会受到很大的应力，AlGaIn 层的厚度和组分选择既要考虑到二维电子气的浓度和迁移率，也要考虑到 AlGaIn 层的临界厚度，防止弛豫。

现在 AlGaIn/GaN HEMT 的器件已经达到较高水平了： 11 W mm^{-1} 的输出功率密度^[30]，51W 的总输出功率^[31]，V. Kumar 等人^[32]在 SiC 衬底上制作了 $0.12\mu\text{m}$ 栅长的 HEMT， $f_T = 121 \text{ GHz}$ ， $f_{\text{max}} = 162 \text{ GHz}$ ， $I_{\text{dss}} = 1.23 \text{ A/mm}$ ， $G_m = 314 \text{ mS/mm}$ 。

1.4.4 其它器件应用

由于 GaN 是直接带隙，禁带宽度高达 3.4eV，因此它可以在自然光背景下探测波长小于 365nm 的紫外光，并且 GaN 材料具有较高的电子迁移率，使它具有好的紫外探测响应。相关紫外探测器报道可参考 Razeghi 等人综述文章^[33]。

在双极晶体管的发展过程中，虽然已经有报道，但频率特性和放大系数还不是很理想。它的根本原因是在于基极的 P 型掺杂不够理想，所以电阻太高，载流子的渡越时间太长^[34]。目前解决这些问题的方法也在研究中。

1.5 本论文的安排

本论文的工作分成两部分：

第一部分是关于在 R 面蓝宝石上生长 A 面 GaN 的研究。第二章将详细介绍用 MOCVD 生长的过程，研究生长条件的优化。第三章分析载气对 R 面蓝宝石上生长的 A 面 GaN 的应力影响。第四章研究 R 面蓝宝石上生长的 A 面 GaN 的结构和电学各向异性的起源。

第二部分是关于 GaN 基发光二极管的研究。第五章将研究 InGaN/GaN 多量子阱 LED 中量子点的起源。第六章研究位错与 GaN 基 LED 的反向漏电流的关系。

参考文献:

- [1] H. P. Maruska and J. J. Tietjen, Appl. Phys. Lett. 15, 327(1969).
- [2] J. I. Pankove, E. A. Miller, and J. E. Berkeyheiser, RCA Rev. 32, 383 (1971).
- [3] S. Yoshida, S. Misawa, and S. Gonda, Appl. Phys. Lett. 42, 427 (1983).
- [4] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, and Y. Toyoda, Appl. Phys. Lett. 48, 353 (1986).
- [5] S. Nakamura, Jpn. J. Appl. Phys. 30, L1705 (1991).
- [6] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, I. Akasaki, and Y. Toyoda, Jpn. J. Appl. Phys. 28, L2112 (1989).
- [7] S. Nakamura, N. Iwasa, M. Senoh, and T. Mukai, Jpn. J. Appl. Phys. 31, L1258 (1992).
- [8] R. Dimitrov, M. Murphy, J. Smart, J. Appl. Phys. 87, 3375(2000).
- [9] P. Kozodoy, Y. P. Smorchkova, M. Hansen, Appl. Phys. Lett. 75, 2444(1999).
- [10] M. A. Khan, J. W. Yang and G. Simin, Appl. Phys. Lett. 75, 2806(1999).
- [11] H. S. Kim, J. Y. Lin and H. X. Jiang, Appl. Phys. Lett. 73, 3426(1998).
- [12] P. Riblet, H. Hirayama, A. Kinoshita, Appl. Phys. Lett. 75, 2241(1999).
- [13] W. Lambrecht and B. Segall, *Properties of Group III Nitrides (EMIS Data Review Series 11)* ed J H Edgar(London: INSPEC, IEE), chap 4(1994).
- [14] S. C. Jain, M. Willander, J. Narayan, R. V. Overstraeten, J. Appl. Phys. 87, 965(2000).
- [15] J. W. Orton and C. T. Foxon, Rep. Prog. Phys. 61, 1(1998).
- [16] O. Ambacher, J. Phys. D: Appl. Phys. 31, 2653(1998).
- [17] G. E. Coates, *Organometallic Compounds* (London: Methuen), p88(1960).
- [18] S. P. DenBaars, B. Y. Maa, P. D. Dapkus, A. D. Danner and H. C. Lee, J. Cryst. Growth 77, 188(1986).

- [19] 杨树人, 丁墨元, 外延生长技术, 国防工业出版社, 第三章 (1982) .
- [20] G. B. Stringfellow, *Organometallic Vapor-Phase Epitaxy: Theory and practice*, Academic Press, San Diego, U.S.A.
- [21] 周均铭, 晶体生长科学与技术(下), 张克从等编, (科学出版社, 1997).
- [22] S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh, *Jpn. J. Appl. Phys.* 30, L1998 (1991).
- [23] S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh, *Appl. Phys. Lett.* 64, 1687(1994).
- [24] S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa and S. Nagahama, *Jpn. J. Appl. Phys.* 34, L797 (1995).
- [25] S. Nakamura, *Proc. SPIE*, 26, 3002(1997).
- [26] T Mukai, S Nagahama, N Iwasa, M Senoh and T Yamada, *J. Phys. : Condens. Matter* 13, 7089 (2001).
- [27] H. Morkoç, *Nitride Semiconductors and Devices*, Springer Verlag(1999).
- [28] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku and Y. Sugimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* 35, L74(1996).
- [29] M. Asif .Khan, A. Bhattarai, J. N. Kuznia, and D. T. OIson, *Appl. Phys. Lett.* 63, 1214 (1993).
- [30] J. A. Eastman, 2nd GaN Electronics Workshop (Santa Barbara, CA, 2001).
- [31] Y .F .Wu, P. M .Chavarkar, M .Moore, P .Parikh, B .P .Keller , and U .K .Mishra , *Int. Electron Devices Meeting* (San Francisco, CA, 2000).
- [32] V. Kumar, A. Kuliev , R. Schwindt , G. Simin , J. Yang ,M. Asif. Khan , and I. Adesida, *phys. stat. sol. A* 194, 456 (2002).
- [33] M. Razeghi and A. Rogalski, *J. Appl. Phys.* 79, 7433(1996)
- [34] F. Ren, M. Hong, S. N. G. Chu, M. A. Marcus, M. J. Schurman, A. Baca, S. J. Pearton and C. R. Abernathy, *Appl. Phys. Lett.* 73, 3893(1998).

第二章 R 面蓝宝石上生长 A 面 GaN

2.1 引言

近年来, III族氮化物在光电子和微电子领域都取得了很大的进展^[1-3]。由于体材料的限制, III族氮化物的材料是在其它衬底上进行外延生长的。通常, 外延的 GaN 是沿着[0001]方向的, 就是常说的 C 面 GaN。对纤锌矿结构的 GaN 来说, [0001]轴是极性轴, 在这个方向上有自发极化和压电极化效应。极化效应在 III族氮化物器件中扮演着非常重要的角色。在 AlGaIn/GaN HEMT 中自发极化和压电极化效应可以形成高浓度的二维电子气 ($>10^{13}\text{cm}^{-2}$), 所以输出功率可以比 GaAs 基的同类器件大十倍以上。但是, 对于 AlGaIn/GaN 或 InGaIn/GaN 多量子阱结构的 LED, 极化电场将引起量子限制斯塔克效应 (quantum-confined Stark effect)^[4,5]。作为有源区的多量子阱因此发生能带倾斜, 量子阱内电子和空穴在空间上分开, 如图 2-1, 这样导致发光波长红移, 更严重的后果是电子和空穴波函数交叠变少, 发光效率大大降低。

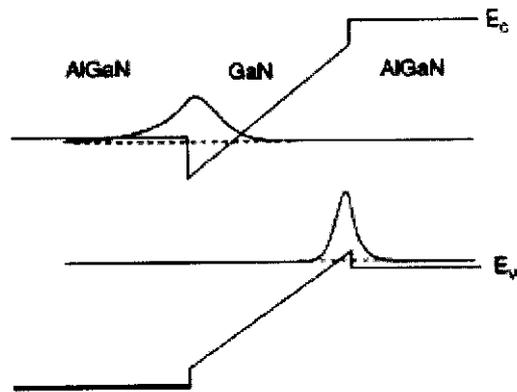


图 2-1 极化电场影响下的 AlGaIn/GaN 量子阱能带示意图

为了减小极化电场对量子阱发光效率的影响, 人们也研究过一些方法。但是最根本的方法就是生长非极性面的 GaN 基材料。最近 R 面蓝宝石上生长 A 面 GaN 成了这一领域的研究热点^[6-9]。

R 面蓝宝石上生长的 A 面 GaN 质量却不尽如人意, 外延的 GaN 表面有很多小孔, 并且有沿着[0001]方向的条纹状结构, 如图 2-2(a)^[8]和(b)^[10]。另外, R 面蓝

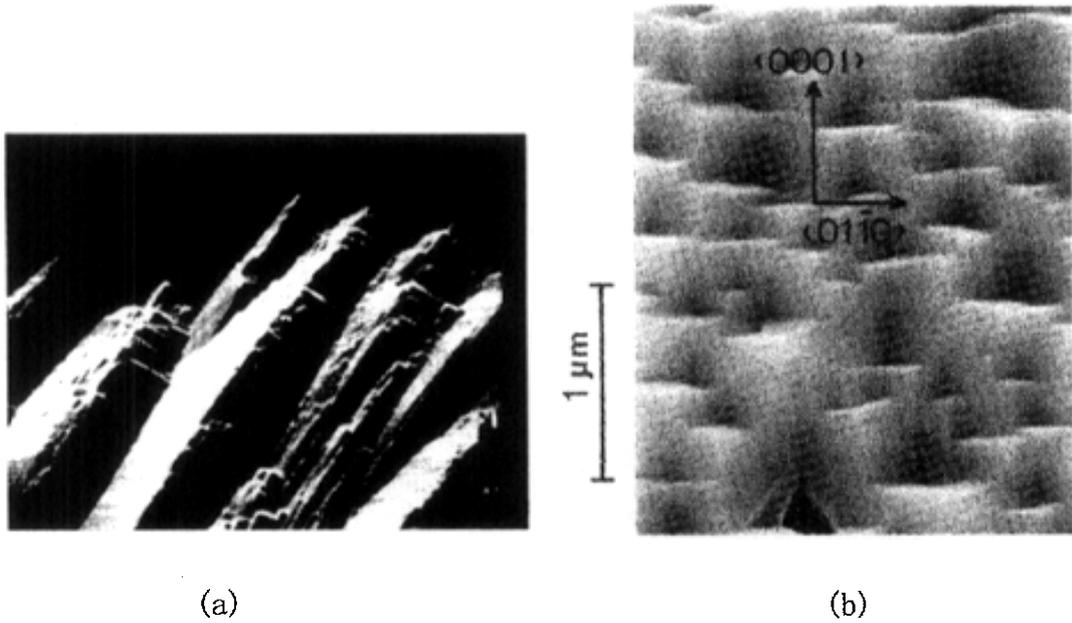


图 2-2 R 面蓝宝石上生长的 A 面 GaN 表面形貌

宝石上生长的 A 面 GaN 的 X 射线双晶摇摆曲线半峰宽约为 0.3° 左右，远远大于 C 面蓝宝石上生长的 C 面 GaN 的值（约为 $200''$ ）。所以，生长高质量的 A 面 GaN 仍是当前的研究重点。

2.2 材料的生长和优化

为了得到高质量的 A 面 GaN 材料，我们用 MOCVD 在 R 面蓝宝石上生长了 A 面 GaN，探索了各种生长条件对晶体质量的影响，并对生长条件进行了优化。

实验用的外延设备是德国 AIXTRON 公司生产的 2400G3 (HT) 型 MOCVD。该设备是为了生长 III 族氮化物而特别设计的，采用垂直气流、低气压生长的模式，可以同时生长 6 片 2 英寸的样品。反应室采用“行星式”结构，如图 2-3，为了保证样品的均匀性，生长时 6 片衬底做同心转动，同时每片衬底做自转。

具体的配置如下：

载气：氢气和氮气；

Ga 源：两个 TMGa 源，一个 TEGa 源；

In 源：两个 TMIn 源；

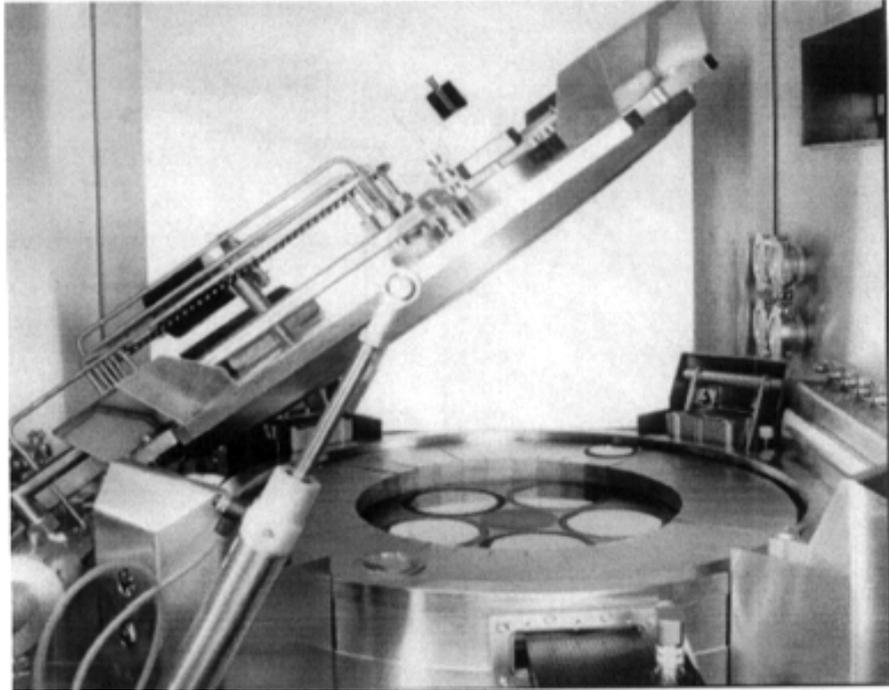


图 2-3 AIXTRON 的 2400G3 (HT) 型 MOCVD “行星式” 反应室

Al 源：一个 TMAI 源；

Mg 源：一个 Cp_2Mg 源；

Si 源：一个 SiH_4 源；

N 源：两路氨气源；

衬底加热：射频加热；

原位监测：Filmetrics，白光入射，探测光的波长为 600nm。

2.2.1 生长条件和步骤

实验采用常见的两步生长法，即先低温成核再高温生长。

首先，R 面蓝宝石衬底在氢气环境下加热到 $1150^{\circ}C$ ，并保持 10 分钟以获得清洁的衬底表面。然后衬底温度降到 $530^{\circ}C$ 左右，生长 25nm 厚的 GaN 成核层。衬底温度接着升高到 $1150^{\circ}C$ 退火。最后生长 $1.5\mu m$ 左右厚的 GaN 层。实验使用的原材料主要是 TMGa 和氨气，氢气作为载气。

我们对外延的 A 面 GaN 进行了 X 射线衍射分析。使用的设备是英国 BEDE 公司的 Bede D1 型 X 射线三晶衍射仪。图 2-4 是我们测量的 R 面蓝宝石上生长的 A 面 GaN 的双晶 ω - 2θ 扫描模式的曲线。

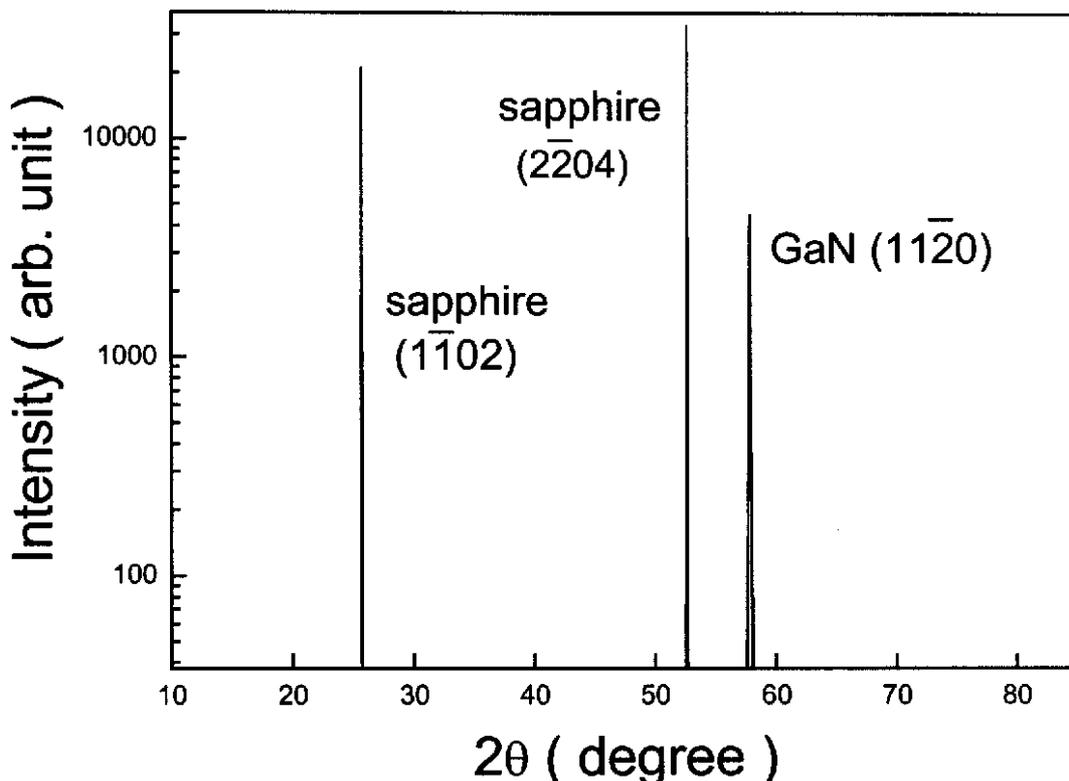


图 2-4 A 面 GaN 的双晶 ω - 2θ 扫描模式的曲线

从图中可以看出，在 $2\theta = 34.6^\circ$ 附近的位置没有出现 C 面 GaN 的(0002)衍射峰，在 $2\theta = 57.7^\circ$ 、 25.5° 和 52.5° 附近的衍射峰分别来源于 GaN 的(11 $\bar{2}$ 0)面，R 面蓝宝石的(1 $\bar{1}$ 02) 和 (2 $\bar{2}$ 04)面。这表明外延材料的表面是 GaN 的(11 $\bar{2}$ 0)面。

X 射线摇摆曲线的半峰宽常用来表征材料的质量。我们在 R 面蓝宝石上生长的 A 面 GaN 的双晶摇摆曲线的半峰宽大约在 0.24° 到 0.3° 之间。文献中曾经报道用 HVPE 侧向外延生长的材料最小值为 0.19° ，属于两次外延；我们的 0.24° 是迄今为止一次外延的报告的最好结果，但是这个值还是远远大于在 C 面蓝宝石

上生长的 C 面 GaN 的值。所以 R 面蓝宝石上生长的 A 面 GaN 的晶体质量还不是很很好。

图 2—5 是我们在 R 面蓝宝石上生长的 A 面 GaN 的室温光荧光谱。所用测试设备为英国 ACCENT 公司的 PL Mapping 设备，其中激发光源是 He—Cd 激光器的 325nm 线。

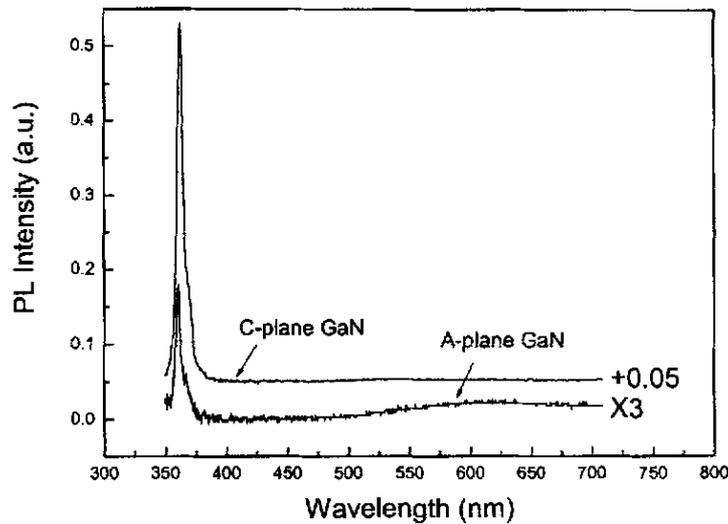


图 2—5 A 面和 C 面 GaN 的室温光荧光谱

为了便于比较，图 2—5 中也画出了 C 面蓝宝石上生长的 C 面 GaN 的室温光荧光谱，图中两个样品是同一次生长出来的。从图中可以看出，A 面 GaN 不仅发光峰强度比 C 面 GaN 要低很多，而且黄光带也更明显。这可能是由于 A 面 GaN 晶体质量不高，各种缺陷的密度更高，由此形成更高密度的非辐射复合中心，发光强度降低。由于黄光带可能来源于缺陷，所以 A 面 GaN 黄光带发光更明显。

2.2.2 生长条件的优化

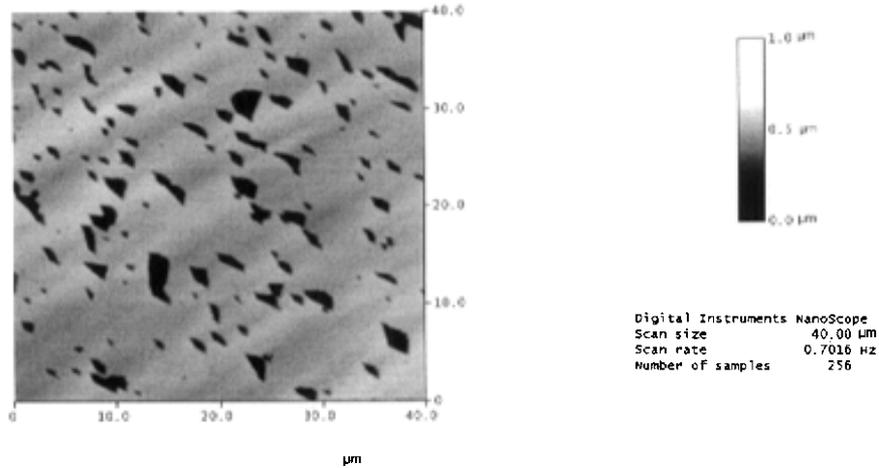
在 MOCVD 生长中，晶体质量与生长温度、反应室气压和 V/III 等等因素有关。通过对不同生长条件下生长的材料的研究，我们可以更进一步地理解生长机制，从而更好地控制生长。

R 面蓝宝石上生长的 A 面 GaN 质量不高，主要表现在晶体表面很粗糙，外延

的 GaN 表面有很多小孔，并且有沿着[0001]方向的条纹状结构。因此，我们通过研究不同条件下生长的晶体表面形貌来了解生长机制。

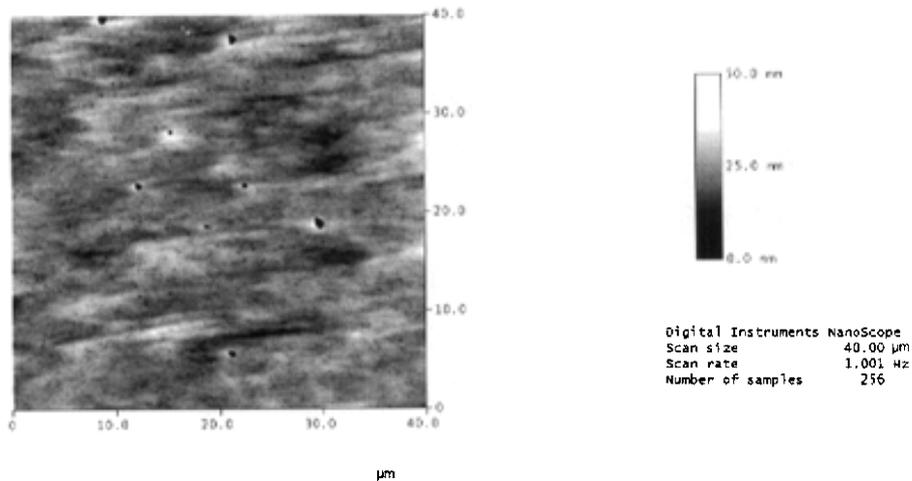
(i) 生长温度的影响

图 2-6(a)、(b)和(c)分别是生长温度为 1100℃、1150℃ 和 1200℃生长的样品表面 AFM 照片。生长时反应室气压均为 200mbar。



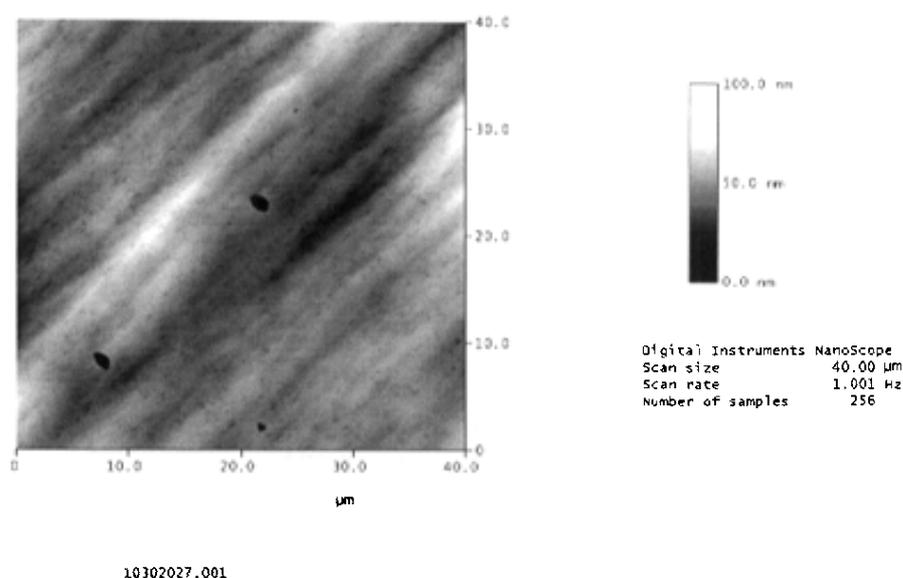
11131505.001

(a)



10301925.001

(b)



(c)

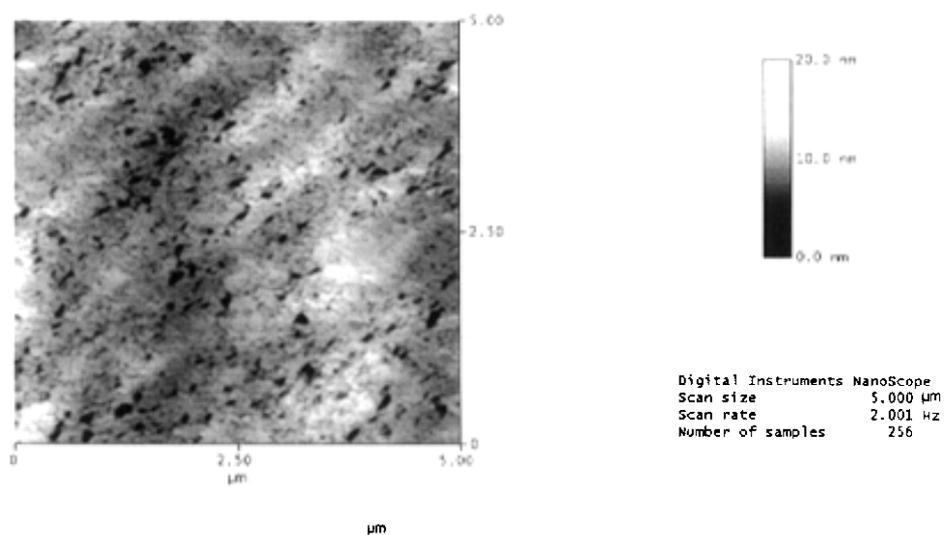
图 2-6 不同温度生长的样品表面 AFM 照片(a) 1100 $^{\circ}\text{C}$ 、(b) 1150 $^{\circ}\text{C}$ 和(c) 1200 $^{\circ}\text{C}$ 。

从图上可以看出，1100 $^{\circ}\text{C}$ 生长的样品表面有很多孔，而且孔的尺寸比较大。Wu 等人^[6]曾经报道，这些孔是由 $\{1\bar{1}01\}$ 和 $(000\bar{1})$ 系列晶面组成的。从图 2-6(a)我们也可以比较清楚地看到这些孔的边缘排列很整齐，是由一些晶面排列组成的。 $\{1\bar{1}01\}$ 和 $(000\bar{1})$ 系列晶面是 N 极性面。N 极性面在低温下更稳定^[11]。因此当生长温度提高到 1150 $^{\circ}\text{C}$ 时，这些晶面变得更不稳定，晶体表面的孔的密度和尺寸都减小，如图 2-6(b)所示。当温度升高到 1200 $^{\circ}\text{C}$ 时，晶体表面的孔的密度减小，但是尺寸并未有明显变化，我们认为可能是温度升高引起 V/III 比变化的原因。

另外，我们还注意到，随着温度升高，沿着 $[0001]$ 方向的条纹状结构变得更加明显，引起表面更加粗糙。文献曾经有报道，在 GaAs 的(331)等衬底上生长 GaAs 基材料也有类似现象^[12,13]。这种各向异性来源于生长时表面原子迁移长度的各向异性。随着温度升高，这种各向异性会更加明显^[12]。这种特性还在 GaAs 基材料中被用来外延生长量子线。

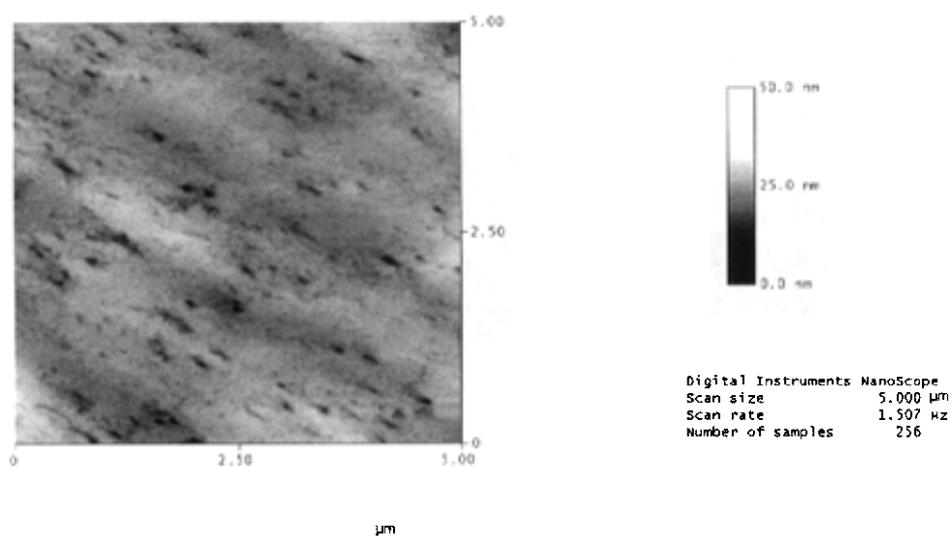
(ii) 反应室气压的影响

图 2-7(a) 和 (b) 分别是反应室气压为 200mbar 和 110mbar 生长的样品表面 AFM 照片。生长时衬底温度均为 1200℃。



11131542.001

(a)



11131636.001

(b)

图 2-7 不同反应室气压生长的样品表面 AFM 照片 (a) 200mbar、(b) 110mbar

我们看到，随着反应室气压降低材料表面的孔的密度和尺寸有所减小。这是

因为在高压下 N 极性面会更稳定^[11]。随着反应室气压的降低, 这些晶面会变得更不稳定, 由这些面形成的孔也会减少。同时, 随着反应室气压的降低, 沿着[0001]方向的条纹状结构变得更加明显, 引起表面更加粗糙。这可能是因为随着反应室气压的降低, 表面原子迁移长度的各向异性会更加明显。

(iii) V/III 比的影响

比较图 2-7(a) 和 2-6(c), 可以发现, 前者的孔的尺寸是纳米数量级而后者的孔的尺寸是微米数量级。这两个样品生长时的主要差别就是 V/III 比不同, 前者是后者的一半。所以, 孔的尺寸在低 V/III 比的时候大大减小。这意味着在低 V/III 比的时候 N 极性面会更不稳定。为了确认, 我们又生长了一个样品, 该样品与图 2-7(b) 中样品主要生长条件差别是前者的 V/III 比是后者的三倍。该样品的 AFM 照片如图 2-8。

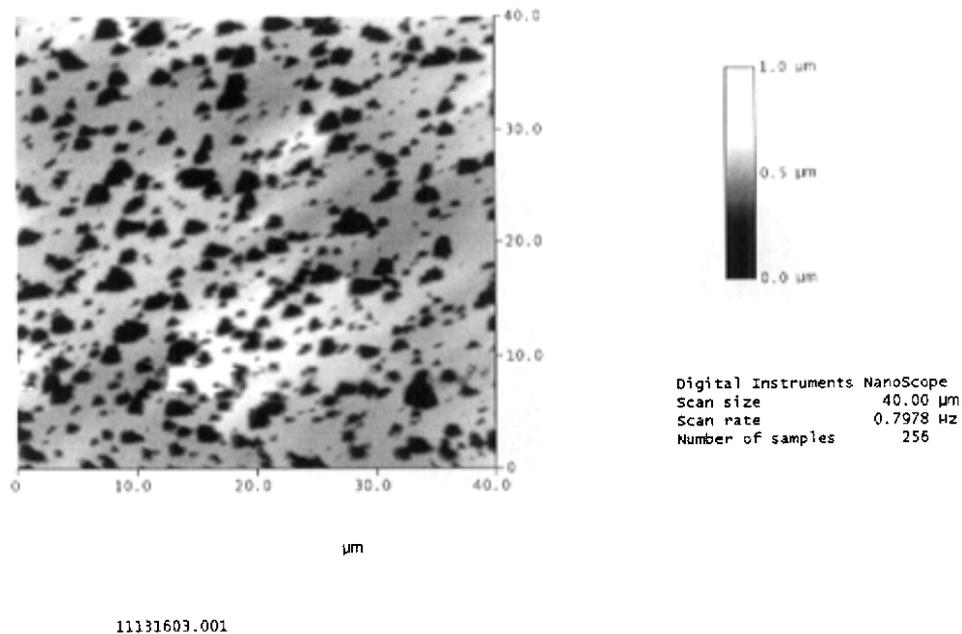


图 2-8 高反应室气压生长的样品表面 AFM 照片

图 2-8 中的孔的尺寸比图 2-7(b) 中的要大的多, 而且高 V/III 比条件下原子迁移能力减小, 表面条纹结构并不明显。因此, 基本可以确认在低 V/III 比的时候 N 极性面会更不稳定。

2.3 小结

本章研究了用 MOCVD 方法在 R 面蓝宝石上生长非极性的 A 面 GaN。通过分析改变生长条件对晶体质量的影响,研究了生长的机制。晶体表面形貌主要由 $\{1\bar{1}01\}$ 和 $(000\bar{1})$ 系列 N 极性面的稳定性和原子在表面的迁移长度控制:

- (1) 随着温度升高,晶体表面的孔的密度和尺寸都减小,沿着 $[0001]$ 方向的条纹状结构变得更加明显,引起表面更加粗糙。
- (2) 随着反应室气压降低,材料表面的孔的密度和尺寸有所减小,同时沿着 $[0001]$ 方向的条纹状结构变得更加明显。
- (3) 在低 V/III 比的时候 N 极性面会更不稳定。随着 V/III 比的降低,晶体表面的孔的密度和尺寸都减小。

所以,在进行生长条件的优化的时候,应该折衷考虑生长条件对晶体中的小孔和条纹结构的影响。

参考文献:

- [1] S. Nakamura, M. Senoh, and T. Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys.* 30, L1708 (1991).
- [2] S. Nakamura, N. Iwasa, M. Senoh, and T. Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys.* 31, L139 (1992).
- [3] M. Asif. Khan, A. Bhattarai, J. N. Kuznia, and D. T. Olson, *Appl. Phys. Lett.* 63, 1214 (1993).
- [4] P. Lefebvre, A. Morel, M. Gallart, T. Taliercio, J. Allègre, B. Gil, H. Mathieu, B. Damilano, N. Grandjean, and J. Massies, *Appl. Phys. Lett.* 78, 1252 (2001).
- [5] T. Takeuchi, C. Wetzel, S. Yamaguchi, H. Sakai, H. Amano, I. Akasaki, Y. Kaneko, S. Nakagawa, Y. Yamaoka, and N. Yamada, *Appl. Phys. Lett.* 73, 1691 (1998).
- [6] F. Wu, M. D. Craven, S. H. Lim, and J. S. Speck, *J. Appl. Phys.* 94, 942 (2003).
- [7] B. A. Haskell, F. Wu, M. D. Craven, S. Matsuda, P. T. Fini, T. Fujii, K. Fujito, S. P. DenBaars, J. S. Speck, and Shuji Nakamura, *Appl. Phys. Lett.* 83, 644 (2002).
- [8] W. A. Melton, and J. I. Pankove, *J. Crystal Growth* 178, 168 (1997).
- [9] M. D. Craven, S. H. Lim, F. Wu, J. S. Speck, and S. P. DenBaars, *Appl. Phys. Lett.* 81, 469 (2002).
- [10] T. Sasaki, S. Zembutsu, *J. Appl. Phys.* 61, 2533 (1987).
- [11] K. Hiramatsu, K. Nishiyama, A. Motogaita, H. Miyake, Y. Iyechika, and T. Maeda, *Phys. Stat. Sol. (a)* 176, 535 (1999).
- [12] H. P. Schönherr, J. Fricke, Z. C. Niu, K. J. Friedland, R. Notzel, and K. H. Ploog, *Appl. Phys. Lett.* 72, 566(1998).
- [13] Z. Gong, Z. D. Fang, Z. H. MIAO, Z. C. NIU, and S. L. FENG, *Chin. Phys. Lett.* 20, 1819(2003).

第三章 载气对 R 面蓝宝石上生长的 A 面 GaN 的应力影响

3.1 引言

MOCVD 使用金属有机物作为 III 族元素的原材料, 氢化物作为 V 族元素的原材料。通过载气把有机源携带到反应室, 在那里和氢化物发生反应。通常在生长 GaN 的时候使用的载气是氮气和氢气。因为这两种气体的物理和化学性质差别很大, 所以对晶体生长的影响也差别很大。比如, 在生长 InGaN/GaN 量子阱时, 为了增加 In 组分, 只能用 N_2 作为载气。因为 N_2 是惰性气体, 无法通过还原反应去除系统中的 O_2 、碳相关的杂质。如果在氮气中加入少量的氢气, 可抑制杂质进入晶体, 提高 InGaN/GaN 量子阱晶体质量。

R 面蓝宝石上生长 A 面 GaN 的研究目前还处于摸索中, 为了更好地理解生长机制, 我们通过改变生长时的载气成分, 分析载气对材料的影响。

3.2 实验过程

实验用的外延设备是德国 AIXTRON 公司生产的 2400G3 (HT) 型 MOCVD。实验采用常见的两步生长法, 即先低温成核再高温生长。

首先, R 面蓝宝石衬底在氢气环境下加热到 1150°C , 并保持 10 分钟以获得清洁的衬底表面。然后衬底温度降到 530°C 左右, 生长 25nm 厚的 GaN 成核层。衬底温度接着升高到 1150°C 退火。最后生长 $1\mu\text{m}$ 左右厚的 GaN 层。实验使用的原材料主要是 TMCa 和氨气。氢气, 氮气和 $H_2:N_2=1:1$ 等三种成分的气体分别作为载气生长了样品 A、B 和 C。

我们对外延的 A 面 GaN 进行了 X 射线衍射分析。使用的设备是英国 BEDE 公司的 Bede D1 型 X 射线三晶衍射仪。喇曼光谱也被用来表征材料性质。使用的设备是 JY-T64000 型喇曼光谱仪和 532nm 波长的 Verdi-2 型激光器。

3.3 实验结果和讨论

3.3.1 X 射线衍射分析

通常, 因为 GaN 和衬底之间晶格失配很大, 外延的 GaN 中含有马赛克结构。

图 3-1 是一个马赛克结构的示意图^[1]。

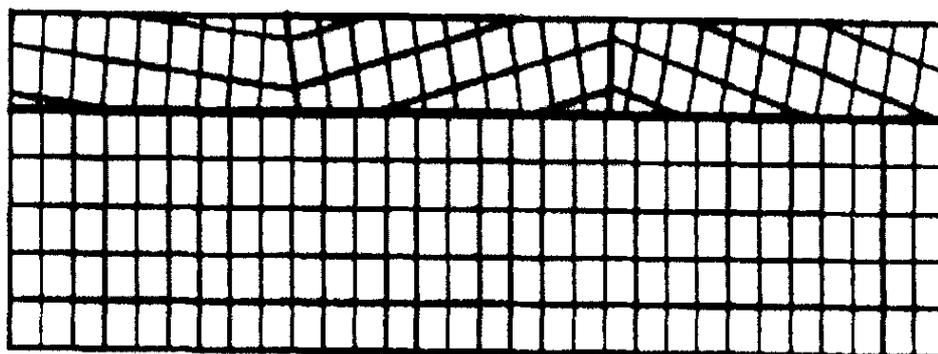


图 3-1 马赛克结构的示意图

X 射线衍射经常用来分析材料的质量。在用 X 射线分析这种结构的材料时, 必须考虑两种展宽效应: 马赛克效应和应变不均匀效应。图 3-2 是用倒易空间埃瓦德球来表示 X 射线衍射的示意图。 S_0 是入射 X 射线方向, S_D 是衍射 X 射线方向。图中由于马赛克结构导致晶面取向偏差而引起的衍射峰展宽用 $\Delta\theta_1$ 表示, 由于材料中应变不均匀导致晶面间距起伏而引起的衍射峰展宽用 $\Delta\theta_2$ 表示。

双晶衍射在探测器前面不加狭缝, 它探测的是一个区域, 不能区分马赛克效应和应变不均匀效应。为了区分这两个效应, 必须采用三轴晶衍射的模式, 相当于在探测器前面加了一个非常小的狭缝。三轴晶衍射的 Rocking Curve 模式的半峰宽为 $\Delta\theta_1$, 反映了马赛克效应。三轴晶衍射的 $\theta/2\theta$ 联动模式的半峰宽为 $\Delta\theta_2$, 反映了应变不均匀效应。

我们利用 X 射线衍射来分析 R 面蓝宝石上生长的 A 面 GaN 的材料性能。使用的衍射模式有双晶衍射和三轴晶衍射。图 3-3 是样品 A 的 X 射线双晶和三轴晶的 Rocking Curve 曲线。

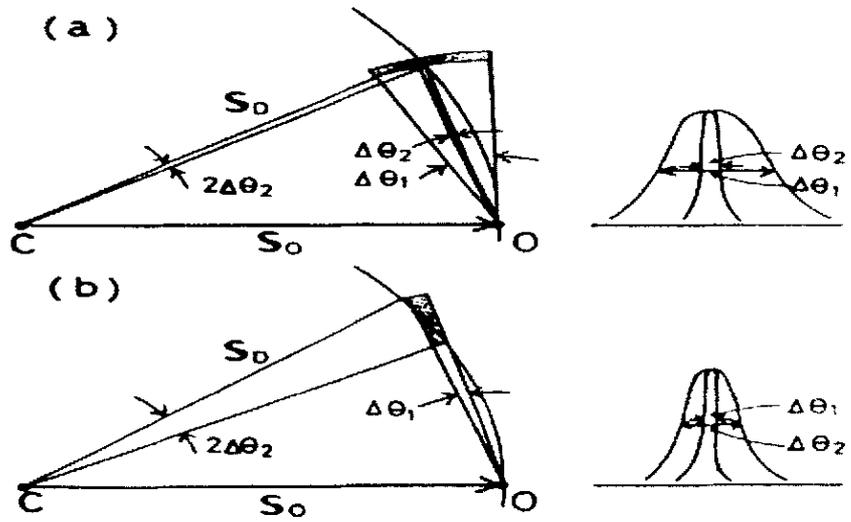


图3-2 (a). 样品中取向偏差占主导地位 $\Delta\theta_1 \gg \Delta\theta_2$,
 (b). 样品中晶面间距起伏占主导地位 $\Delta\theta_1 \ll \Delta\theta_2$

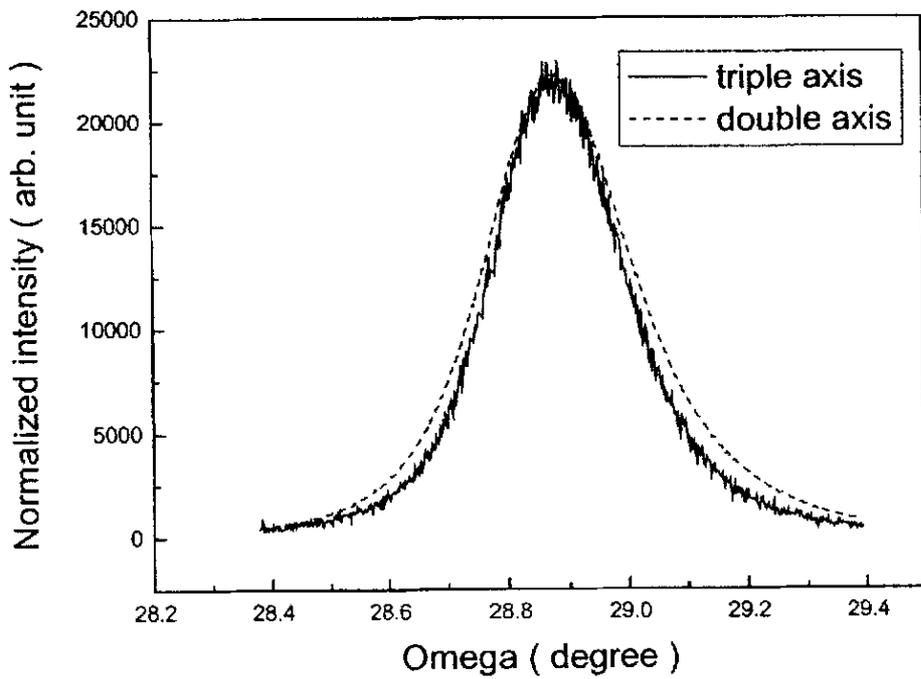


图 3-3 样品 A 的 X 射线双晶和三轴晶的 Rocking Curve 曲线

图 3-3 中虚线是双晶模式，半峰宽为 895 秒；实线是三轴晶模式，半峰宽为 800 秒。所以双晶模式的展宽主要是因为马赛克效应，而应变不均匀效应并不明显。

通过测量样品 A、B 和 C，我们发现无论是双晶模式，还是三轴晶模式的半峰宽与载气的关系并不密切，三个样品的半峰宽差别不超过 50 秒，其中氢气作为载气的样品 A 的半峰宽最小。

3.3.2 喇曼光谱分析

喇曼光谱是一种表征半导体材料质量的简便而又非破坏性的工具。纤锌矿结构的 GaN 具有的空间群是 C_{6v}^4 。根据群论理论分析，在 Γ 点的声子色散曲线中有以下光学支：

$$\Gamma = A_1(\text{IR/R}) + 2B_1 + E_1(\text{IR} \perp \text{R}) + 2E_2(\text{R}) \quad (1)$$

两个 E_2 模是喇曼(R)活性模，两个 B_1 模是非活性模， A_1 和 E_1 模具有喇曼 (R) 和红外 (IR) 活性。 A_1 模的偏振方向为 $[0001]$ 方向， E_1 模的偏振方向为 (0001) 平面内的 $[11\bar{2}0]$ 或 $[1\bar{1}00]$ 方向， E_2 模没有偏振方向。

根据喇曼散射理论，喇曼散射截面为：

$$ds = | \mathbf{e}_S \cdot \mathbf{R} \cdot \mathbf{e}_L | \quad (2)$$

其中 \mathbf{e}_S 和 \mathbf{e}_L 分别是散射光和入射光的偏振方向， \mathbf{R} 是二阶喇曼张量。那么，根据这个公式可以计算出，在不同的散射配置下，GaN 薄膜所允许的喇曼模，这就是常说的选择定则。在 $[11\bar{2}0]$ 背散射的配置下的选择定则如表一所示：

表一 GaN 在 $[11\bar{2}0]$ 背散射的配置下的喇曼选择定则

Scattering configuration	allowed modes
$x(yy) \bar{x}$	$E_2, A_1(\text{TO})$
$x(zy) \bar{x}$	$E_1(\text{TO})$
$x(zz) \bar{x}$	$A_1(\text{TO})$

其中, $x//[11\bar{2}0]$, $y//[1\bar{1}00]$ 和 $z//[0001]$ 。

我们测量了三个样品的喇曼光谱。样品 C 在 $[11\bar{2}0]$ 背散射的配置下的喇曼散射谱如图 3-4 所示,

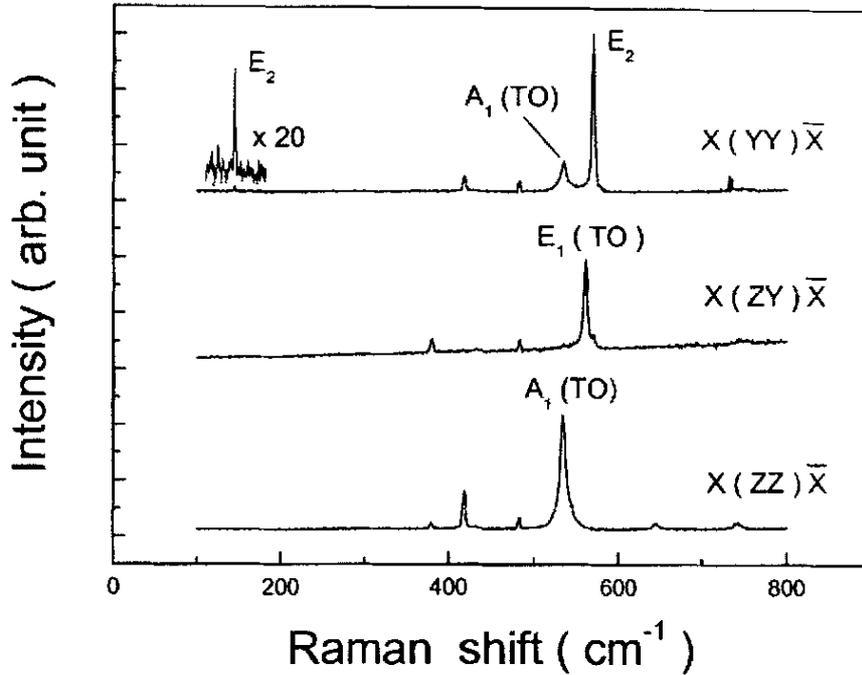


图 3-4 样品 C 的喇曼散射谱

在图 3-4 中,

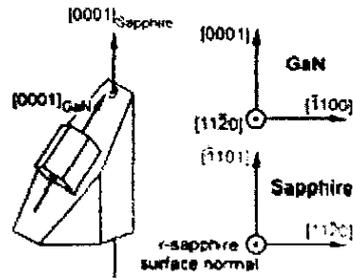
在 $x(yy)\bar{x}$ 配置下, 144.9cm^{-1} , 569.5cm^{-1} 和 534.1cm^{-1} 位置的峰分别是 E_2 低频, 高频 和 $A_1(\text{TO})$ 模。

在 $x(zy)\bar{x}$ 配置下, $E_1(\text{TO})$ 模位于 560.5cm^{-1} 处。

在 $x(zz)\bar{x}$ 配置下, 只有 $A_1(\text{TO})$ 模出现。

图 3-4 中出现的喇曼模与表一的选择定则是一致的。 E_2 高频模的半峰宽仅为 3.2cm^{-1} , 表明晶体中应变不均匀效应不明显, 这与 X 射线的结果相一致。

$(11\bar{2}0)$ 面 GaN 生长在 $(1\bar{1}02)$ 面蓝宝石上的取向关系是: $[0001]\text{GaN} // [\bar{1}101]$ 蓝宝石, $[\bar{1}100]\text{GaN} // [11\bar{2}0]$ 蓝宝石^[2], 如图 3-5,

图 3-5 $(11\bar{2}0)$ 面 GaN 生长在 $(1\bar{1}02)$ 面蓝宝石上的取向关系

$(11\bar{2}0)$ 面 GaN 平面内 $[0001]$ 和 $[\bar{1}100]$ 方向热膨胀系数差别很大^[3]。A 面 GaN 和 R 面蓝宝石之间晶格失配很大，而且平面内失配各向异性很大：GaN $[0001]$ 方向失配为 1.3%，GaN $[\bar{1}100]$ 方向失配为 15%。所以，外延生长的 A 面 GaN 可能存在平面内的应变各向异性。而喇曼光谱中声子频率对应变非常敏感。对于喇曼声子模 λ ，其声子频率移动与应力的关系可以用下面的公式表示：

$$\Delta\omega_{\lambda}=a_{\lambda}\sigma_{yy}+b_{\lambda}\sigma_{zz} \quad (3)$$

其中， $y//\text{GaN}[\bar{1}\bar{1}00]$ 和 $z//\text{GaN}[0001]$ 。我们采用 Wagner 和 Bechstedt^[4]计算的形变势常数 a_{λ} 和 b_{λ} ，如表二，来计算样品 C 中的应力状态。

表二 GaN 的形变势常数 a_{λ} 和 b_{λ} （单位： $\text{cm}^{-1}/\text{Gpa}$ ）

	a_{λ}	b_{λ}
$E_1(\text{TO})$ 模	-1.23	-0.8
E_2 高频模	-1.20	-1.12

参考声子 $E_1(\text{TO})$ 模和 E_2 高频模的无应力状态的频率分别取为 559 cm^{-1} 和 568 cm^{-1} 。^[5] 样品 C 中 $E_1(\text{TO})$ 模和 E_2 高频模的频率分别是 560.5 cm^{-1} 和 569.5 cm^{-1} 。我们计算的 A 面 GaN 的平面内的应力为：

$$\sigma_{yy}=-1.1 \text{ GPa} \text{ 和 } \sigma_{zz}=-0.1 \text{ Gpa}$$

可见 A 面 GaN 的平面内的应力确实存在很大的各向异性。这种各向异性可能来源于晶格失配各向异性,但是热失配的各向异性也是应力各向异性的主要的原因。因为在大失配异质外延的时候,晶格失配很快就会超过临界厚度,产生位错而释放部分应力。GaN 的生长温度一般在 1150°C 左右,当冷却到室温时,外延材料和衬底之间的热膨胀系数差异可以产生很大的应力,而热膨胀系数差异的各向异性就会导致应力的各向异性。

文献中曾经报道,用扫描电子显微镜、X 射线衍射和光荧光谱等方法分析外延材料,研究在 MOCVD 中使用不同的载气对 C 面蓝宝石上生长 C 面 GaN 的影响^[6]。使用氮气作为载气有利于提高材料厚度均匀性和减少黄光带发光;使用氢气作为载气有利于改善表面形貌和减少杂质发光。文中还提到光荧光发光峰位与载气有关,可能是应力不同导致。

我们用喇曼光谱来分析载气对 R 面蓝宝石上生长的 A 面 GaN 材料应力的影响。图 3-6 是样品 A、B 和 C 在 $x(yy)\bar{x}$ 配置下的 E_2 高频模的喇曼光谱。从图上可以看出,三个样品中的 E_2 高频模的频率有差别,表明三个样品中的应变状态有差异。

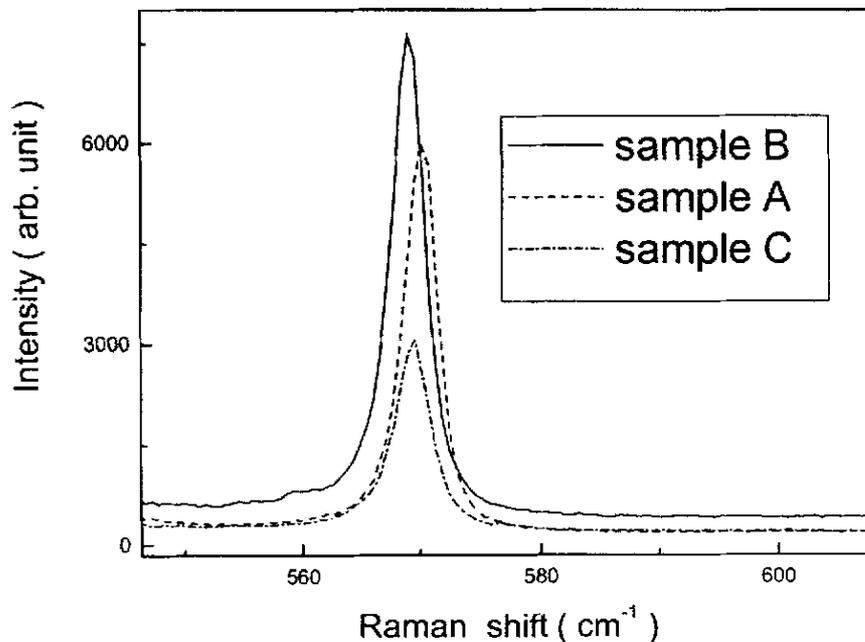


图 3-6 样品 A、B 和 C 在 $x(yy)\bar{x}$ 配置下的 E_2 高频模的喇曼光谱

图 3-7 是样品 A、B 和 C 在 $x(zy)\bar{x}$ 配置下的 $E_1(\text{TO})$ 模的喇曼光谱。从图上可以看出，三个样品中的 $E_1(\text{TO})$ 模的频率有差别，同样表明三个样品中的应变状态有差异。

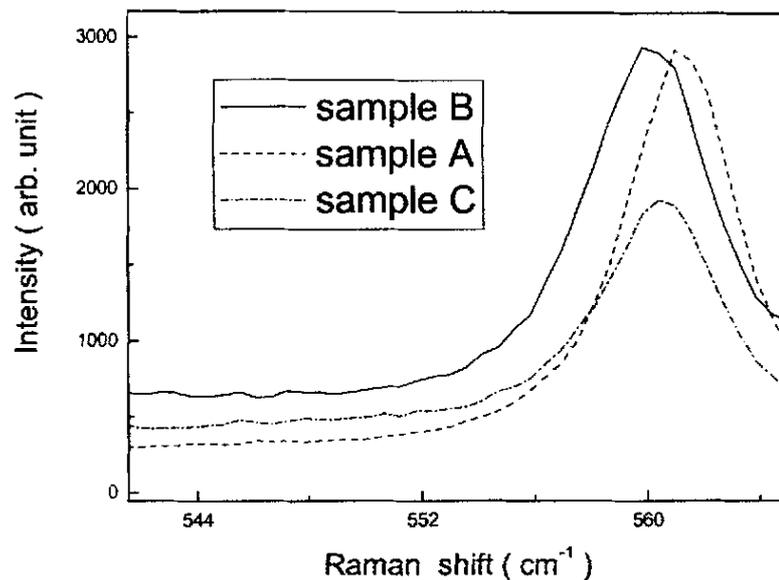


图 3-7 样品 A、B 和 C 在 $x(zy)\bar{x}$ 配置下的 $E_1(\text{TO})$ 模的喇曼光谱

根据公式(3)，我们计算出了三个样品中的应力大小，如图 3-8 所示，

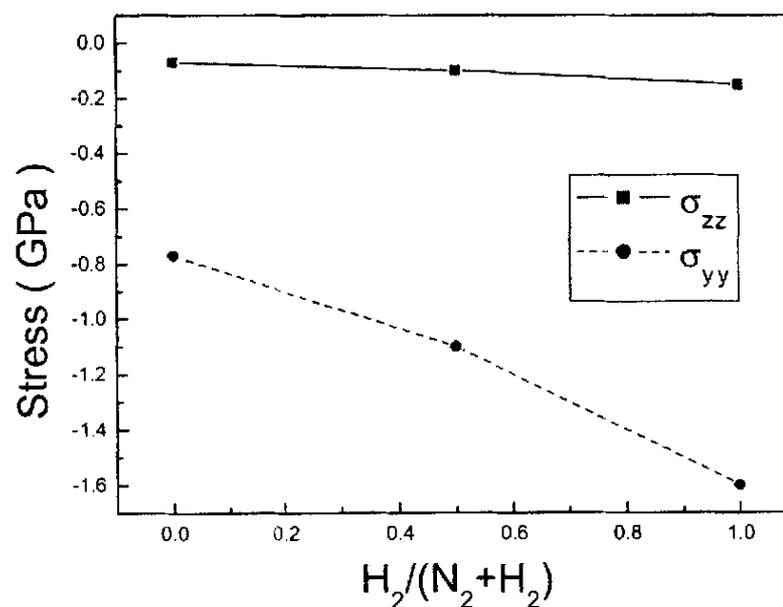


图 3-8 样品 A、B 和 C 中的应力

从图 3-8 中可以看到, 使用氢气作为载气的样品 A 中应力最大, 使用氮气作为载气的样品 B 的应力最小。

分析载气对应力的影响可以从两步生长法的第一步, 即低温成核层生长开始。低温成核层提供了高温生长的成核中心, 高温生长时经历了成核中心柱状长大形成柱晶, 侧向生长, 柱晶合并和准二维生长等过程。使用氢气作为载气时, 材料表面的原子或原子团迁移长度更长, 使低温成核层的小岛密度更小; 而使用氮气作为载气成核中心的密度更大。成核中心的密度的差异对晶体生长造成很大的差异。成核密度大的时候, 柱晶的尺寸就小。柱晶合并的时候, 柱晶之间会产生各种缺陷, 包括位错和小角晶界等等。当柱晶密度小的时候, 柱晶之间的界面就较多, 产生的缺陷也多。这些缺陷有助于应力的释放。

用氮气作为载气的时候, 生长的柱晶密度大, 所以释放的应力更多, 而用氢气作为载气因为柱晶更大, 释放的应力更少, 所以晶体中的剩余应力更大。

另外, 有文献报道, 用氢气作为载气生长是富 Ga 的生长模式, 用氮气作为载气则是富 N 的生长模式^[7]。富 Ga 状态下生长的 GaN 表面形貌一般要好于富 N 状态下生长的。这表明两种情况下的晶体生长差别很大, 应力释放状况可能也不同。这两种生长模式也会引起晶体中的缺陷, 特别是点缺陷的差别, 这也会影响材料的应力状况。

3.4 本章小结

用 MOCVD 在 R 面蓝宝石上生长了 A 面 GaN, 用 X 射线和喇曼光谱等手段分析了外延材料的性能。A 面 GaN 中存在很大的应力各向异性。研究表明, 使用不同的载气对材料的性能有不同的影响。使用氢气作为载气生长的 GaN 的剩余应力比使用氮气作为载气要大得多。这是因为, 载气影响了低温成核的密度。氮气作为载气的 GaN 的柱晶密度大, 但是柱晶界面多, 释放的应力多, 所以材料中剩余应力小。

参考文献:

- [1] 万里, 毕业论文 (2002) .
- [2] M. D. Craven, S. H. Lim, F. Wu, J. S. Speck, and S. P. DenBaars, *Appl. Phys. Lett.* 81, 469 (2002).
- [3] H. P. Maruska, J. J. Tietjen, *Appl. Phys. Lett.* 15, 327 (1969).
- [4] J.-M. Wagner and F. Bechstedt, *Appl. Phys. Lett.* 77, 346 (2000).
- [5] V. Y. Davydov, N. S. Averkiev, I. N. Goncharuk, D. K. Nelson, I. P. Nikitna, A. S. Polkovnikov, A. N. Smirnov, M. A. Jacobson, and Q. W. Semchinova, *J. Appl. Phys.* 82, 5097 (1997).
- [6] O. Schön, B. Schineller, M. Heuken, R. Beccard, *J. Crystal Growth* 189/190, 335 (1998).
- [7] Y. Kobayashi, N. Kobayashi, *J. Crystal Growth* 189/190, 301 (1998).

第四章 R 面蓝宝石上生长的 A 面 GaN 的各向异性的研究

4.1 引言

A 面 GaN 作为一种可以从根本上消除极化效应的材料而倍受关注。但是，因为用各种方法生长的晶体的质量都不好^[1-5]，严重阻碍了材料的发展和应用。生长在 R 面蓝宝石上的 A 面 GaN 的薄膜表面通常有有很多小孔，并且有沿着 [0001] 方向的条纹状结构。可以预见，这种结构上的各向异性会引起电学输运等方面的各向异性。本章将研究这些各向异性的表现和来源。

4.2 实验过程

实验用的外延设备是德国 AIXTRON 公司生产的 2400G3 (HT) 型 MOCVD。实验采用常见的两步生长法，即先低温成核再高温生长。

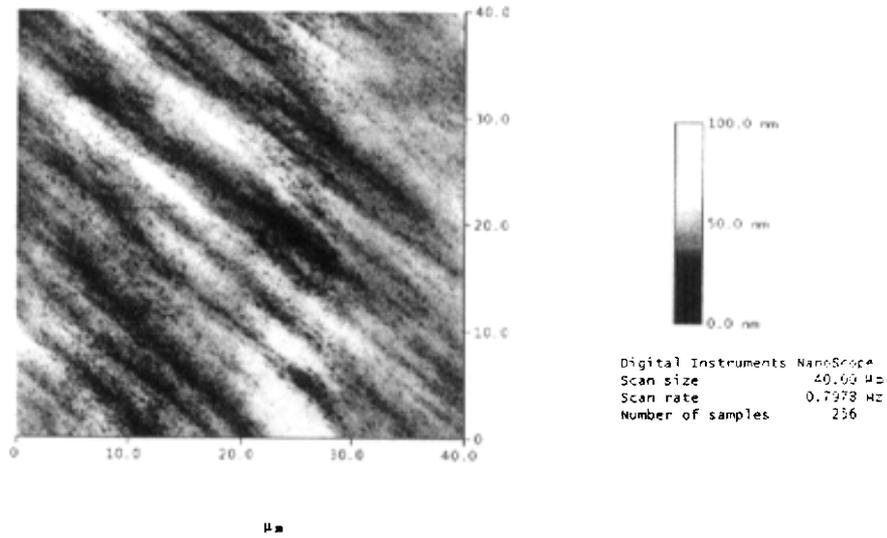
首先，R 面蓝宝石衬底在氢气环境下加热到 1150℃，并保持 10 分钟以获得清洁的衬底表面。然后衬底温度降到 530℃左右，生长 25nm 厚的 GaN 成核层。衬底温度接着升高到 1150℃退火。最后在 1200℃生长 1.5μm 左右厚的 GaN 层。实验使用的原材料主要是 TMGa 和氨气，氢气作为载气。为了便于分析，我们也在 C 面蓝宝石上生长了 C 面 GaN。

我们对外延的 GaN 材料的表面形貌用原子力显微镜进行了分析。使用的设备是 Digital Instruments 公司的原子力显微镜，测试采用接触模式。我们也使用了 X 射线衍射分析。使用的设备是英国 BEDE 公司的 Bede D1 型 X 射线三晶衍射仪。van der Pauw 方法的霍尔测量用来分析材料的输运特性，测量使用的欧姆接触电极是铟点，测量温度为室温。

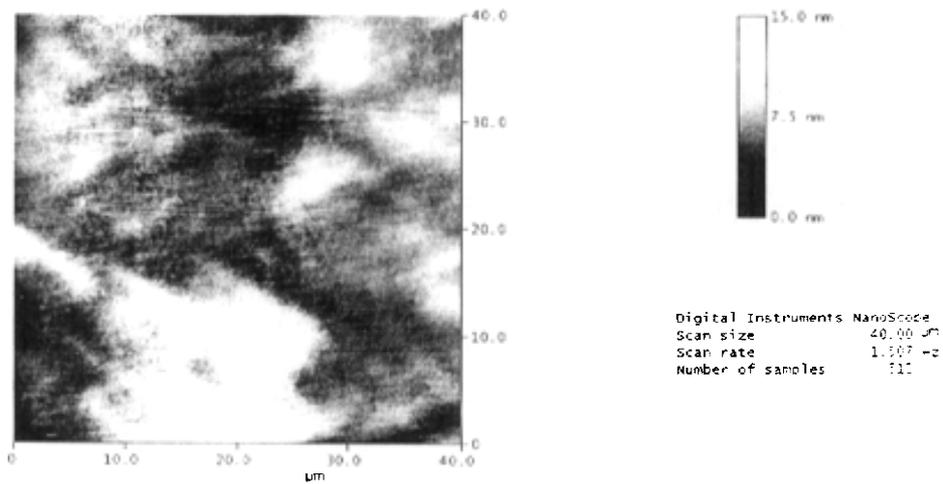
4.3 实验结果和讨论

4.3.1 AFM 分析

图 4-1 (a) 和 (b) 分别是 A 面 GaN 和 C 面 GaN 的样品表面 AFM 照片。



(a)



(b)

图 4-1 GaN 的样品表面 AFM 照片 (a) A 面 GaN, (b) C 面 GaN

C 面 GaN 的表面明显比 A 面 GaN 更平整。A 面 GaN 的表面有一个很大的特征就是有很多沿着[0001]方向的条纹。这种表面上的差异暗藏着晶体微结构上和材料性能上的差异。

4.3.2 X 射线衍射分析

图 4-2 是 A 面 GaN 的 X 射线双晶摇摆曲线。

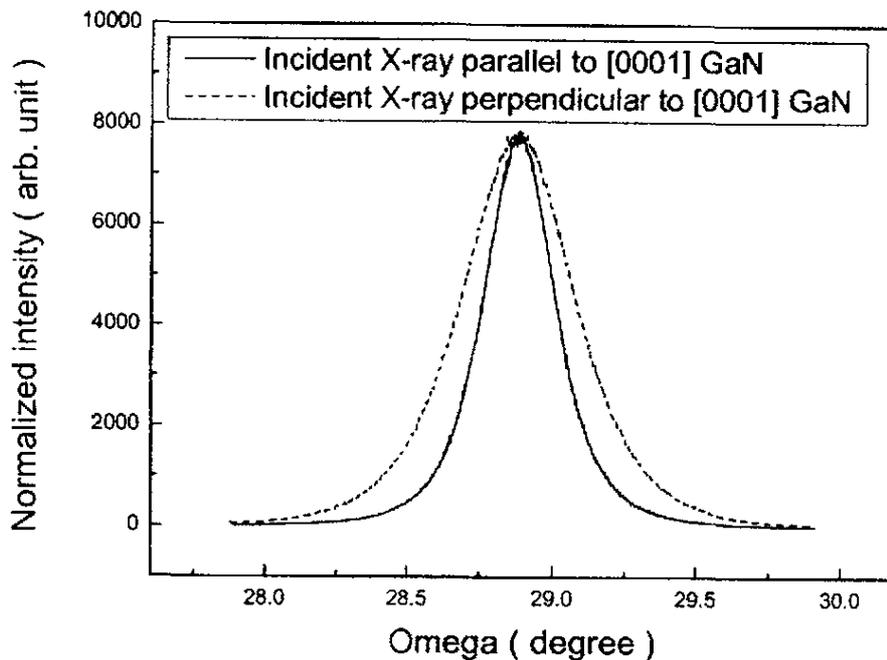


图 4-2 A 面 GaN 的 X 射线双晶摇摆曲线

图中包含两条曲线，实线是 X 射线沿着[0001]方向测量的曲线，半峰宽是 0.26° ；虚线是 X 射线沿着 $[\bar{1}100]$ 方向测量的曲线，半峰宽是 0.40° 。在大失配异质外延的时候，外延的模式是一种柱状晶体生长，如图 4-3。每个柱晶之间存在取向



图 4-3 GaN 柱状生长模式

偏差，所以X射线摇摆曲线半峰宽值较大。从图4-2中可看出，柱晶之间沿着 $[\bar{1}100]$ 方向的取向偏差更大。

C面GaN的X射线摇摆曲线半峰宽为220秒，没有显示出这个值与X射线的入射方向有任何关系，这表明柱晶在各个方向的取向偏差是一样的。

4.3.3 霍尔测量

通过霍尔测量，我们得到C面GaN的载流子浓度为 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ，迁移率为 $340 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ，没有明显的各项异性表现。而A面GaN表现出很强的各向异性，我们用万用电表测量四个电极之间的电阻，沿着 $[0001]$ 方向的电极之间电阻明显小于沿着 $[\bar{1}100]$ 方向的值。A面GaN的载流子浓度大约为 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ，沿着的 $[0001]$ 方向迁移率为 $10 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ，沿着 $[\bar{1}100]$ 方向的迁移率为 $6 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 。实际上，实验过程中经常在一些样品上，沿着 $[0001]$ 方向迁移率可以测量出来，而沿着 $[\bar{1}100]$ 方向的迁移率因为电阻太大却无法测量。

这种因为结构上的各向异性而引起输运性能的各向异性的现象在GaAs的(331)等衬底上生长GaAs基材料也有类似报道^[6]。这是因为在一个方向上结构更好，有序长度更长，载流子在这个方向上受到的散射就小。

4.4 各向异性的起因

4.4.1 起因之一：氮面生长速度慢

GaN是一种极性晶体，Ga极性原子面通常是光洁如镜，相反N极性原子面却是很粗糙的。这是由于不同极性面具有不同的化学特性^[7]。这种不同的化学特性还使它们具有不同的表面重构，甚至影响了它们的掺杂，发光等行为^[8-11]。

GaN的极性在材料生长的时候也起着重要的作用。比如，在 (0001) 晶面上侧向外延生长(LEO)的时候，开窗和掩膜的方向就非常关键，如果沿着 $[11\bar{2}0]$ 方向开窗，生长出的是三角形，两边侧面是 $\{\bar{1}101\}$ ，这些面是N面比较稳定，

生长速度慢；如果沿着 $[\bar{1}100]$ 方向开窗，生长出的是正方形状，容易获得平整晶面^[12]。

在 R 面上生长 A 面 GaN 也可能出现这种情况，如图 4-4 所示。这是一个简单的描述在 R 面上生长 A 面 GaN 的模型。由于可能存在某些氮面比较稳定，生长速度慢，这些晶面将露在外面。

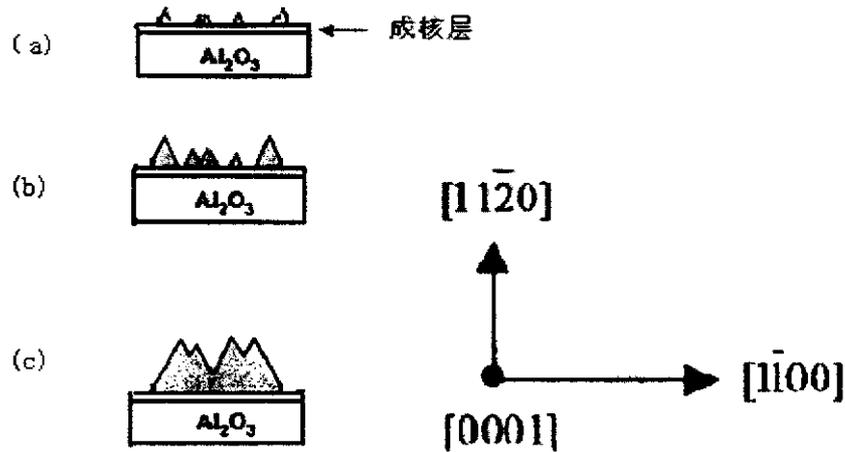


图 4-4 在 R 面蓝宝石上生长 A 面 GaN 的示意图，
(a)、(b)和(c)是外延时间的增加。

可以想象，按照这种方式生长，表面将会出现一些条纹状结构。条纹结构将会沿着 $[0001]$ 方向，这与图 4-1(a)中的现象符合。论文的第二章曾经提到，随着温度升高，A 面 GaN 表面的这种各向异性会更加明显。如果用这个模型来解释，因为 N 极性面在低温下更稳定^[13]，随着温度升高，氮面的稳定性降低，氮面露在外面的可能性降低了，那么 A 面 GaN 表面的这种各向异性不是更加明显，而是慢慢消失。所以，A 面 GaN 表面的条纹不是由氮面生长速度慢引起的。

经过进一步的分析，我们发现图 4-4 中的模型所需要的氮面是不可能存在的。如图 4-4 所示，这种氮面平行于 $[0001]$ 方向，就是说 C 轴包含在该平面内，平面上将同时含有 Ga 和 N 原子，那这种平面就不是极性面，更不可能是氮面。

4.4.2 起因之二：应力各向异性

有很多文献曾经报道应力与表面形貌的关系^[14-19]。材料中应力太大就会产生位错来释放应力，位错对随后的材料生长有很大影响，最终表面出现条纹结构。

P. Sutter 和 M. G. Lagally 在分析 Si 的(001)表面条纹时发现，位错使平面内应力不对称分布，一边受到压应力，另一边受到张应力；受到压应力的一边会向上突起，形成条纹。他们通过理论计算了位错线周围应力分布，有明显的不对称分布^[20]。

喇曼光谱中声子频率对应变非常敏感，在第三章我们曾经用喇曼光谱分析载气对材料的应力影响，不同载气生长的材料的喇曼峰位会不同。我们用微区喇曼光谱分析材料的应力，测量位置如图 4-5 中 1、2 和 3 处。

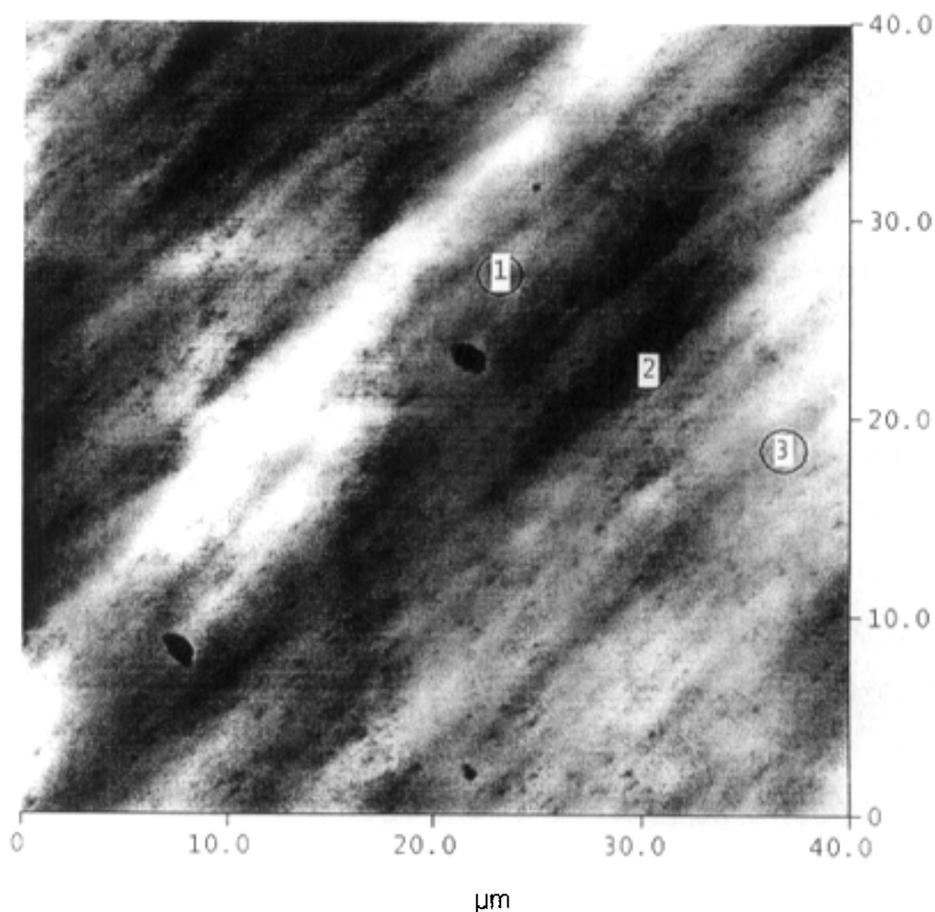


图 4-5 微区喇曼光谱测量位置 1、2 和 3 处

测量结果表明，图 4-5 中 1、2 和 3 处的喇曼峰位没有变化，所以大致可以

推断这三个地方的应力没有很大差别。因此，我们在 R 面蓝宝石上生长的 A 面 GaN 的表面条纹结构不是由于应力引起的。

4.4.3 起因之三：原子迁移长度各向异性

外延生长的晶体质量依赖于表面动力学过程。生长时如果温度太低，原子在表面活动能力就不强，原子不能扩散到表面晶格的扭曲或台阶处并进入合适的晶格点阵，晶体质量就很差。这是外延生长的常识。

但是，如果原子在表面的活动能力各向异性，就是说沿着某个方向活动能力大大超过其垂直方向，原子将沿着活动能力强的方向迁移，而在其垂直方向活动很小。这种各向异性将会导致晶体结构和某些性能上的各向异性。

N. Takeuchi 等人研究表明^[21]，在 Ge 的(111)-c(2 x 8)表面，表面吸附原子的迁移扩散是一个各向异性的过程。这是因为表面再构引起的表面形貌使原子在不同方向的活动能力不同。

在用MOCVD生长GaAs的时候，M. Kasu和N. Kobayashi研究发现^[22]，沿着[110]方向的成核中心的尺寸比 $[\bar{1}10]$ 方向要大两倍。这种各向异性来源于表面原子在这两个方向上的迁移能力不同，导致在沿着这两个方向的台阶边缘的粘附系数不同。沿着 $[\bar{1}10]$ 方向的台阶边缘的粘附系数是[110]方向的三倍。

GaN 的生长依赖于 Ga 原子在表面的迁移活动。原子在表面的活动能力与生长条件密切相关，同时与原子本身的化学性质有关，比如，与 Ga 原子相比，Al 的化学活性更大，表面活动能力小，这也使 AlN 和 GaN 的表面有很大的差异。另外，原子在台阶边缘的迁移与台阶的构造有很大的关系。Ga 原子在台阶边缘活动的时候，如果遇到 N 的悬挂键就容易被吸引而停留。所以，Ga 原子在台阶边缘的迁移活动能力与台阶边缘的 N 的悬挂键的密度有很大的关系。

图 4-6 是 A 面 GaN 的表面原子排列示意图。沿着[0001]方向的台阶边缘上同时有 Ga 和 N 原子，沿着 $[\bar{1}100]$ 方向的台阶边缘上只有一种原子，Ga 原子或者 N 原子。

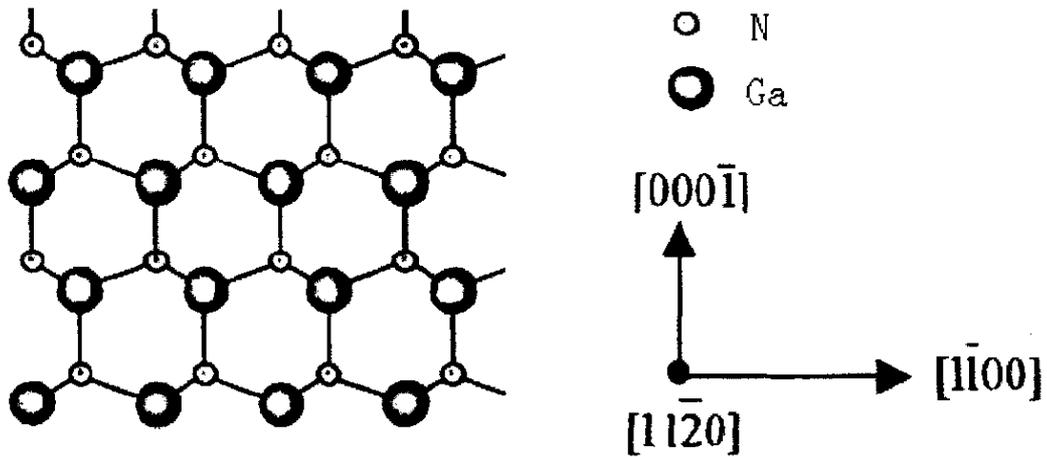


图 4-6 A 面 GaN 的表面原子排列示意图

沿着 $[000\bar{1}]$ 方向的台阶边缘是由 $\{\bar{1}100\}$ 系列晶面构成, 沿着 $[\bar{1}100]$ 方向的台阶边缘则是由 $\{0001\}$ 系列晶面构成。 $\{\bar{1}100\}$ 和 $\{0001\}$ 系列晶面的氮原子的悬挂键密度分别是 6.1 和 11.4 nm^{-2} 。^[13] 如此大的氮原子的悬挂键密度差距将导致 Ga 原子的表面迁移活动能力差别很大。沿着 $[000\bar{1}]$ 方向的台阶边缘的氮原子悬挂键密度是 6.1 nm^{-2} , 远小于沿着 $[\bar{1}100]$ 方向的台阶边缘氮原子悬挂键密度。所以, Ga 原子沿着 $[000\bar{1}]$ 方向的迁移长度要远远大于沿着 $[\bar{1}100]$ 方向的迁移长度。这种各向异性将会导致晶体各个方面的各向异性。

GaN 的生长采用两步生长法。在低温成核时, 由于温度低, 原子迁移慢, 不易成岛, 这是采用低温生长的理论基础。在低温成核生长获得比较平整的表面, 如图 4-7(a); 接着衬底温度开始升高到 1150°C 退火, 然后继续生长高温 GaN 层。在升温 and 退火的过程中, 表面原子和分子开始迁移, 表面变得粗糙, 如图 4-7(b)。因为表面迁移能力的各向异性, 表面将出现一些条纹结构, 如图 4-7(c)。在升温过程中形成的条纹结构基础上继续生长的高温 GaN, 因为高温生长时表面原子的迁移各向异性增强, 条纹结构会更加明显。

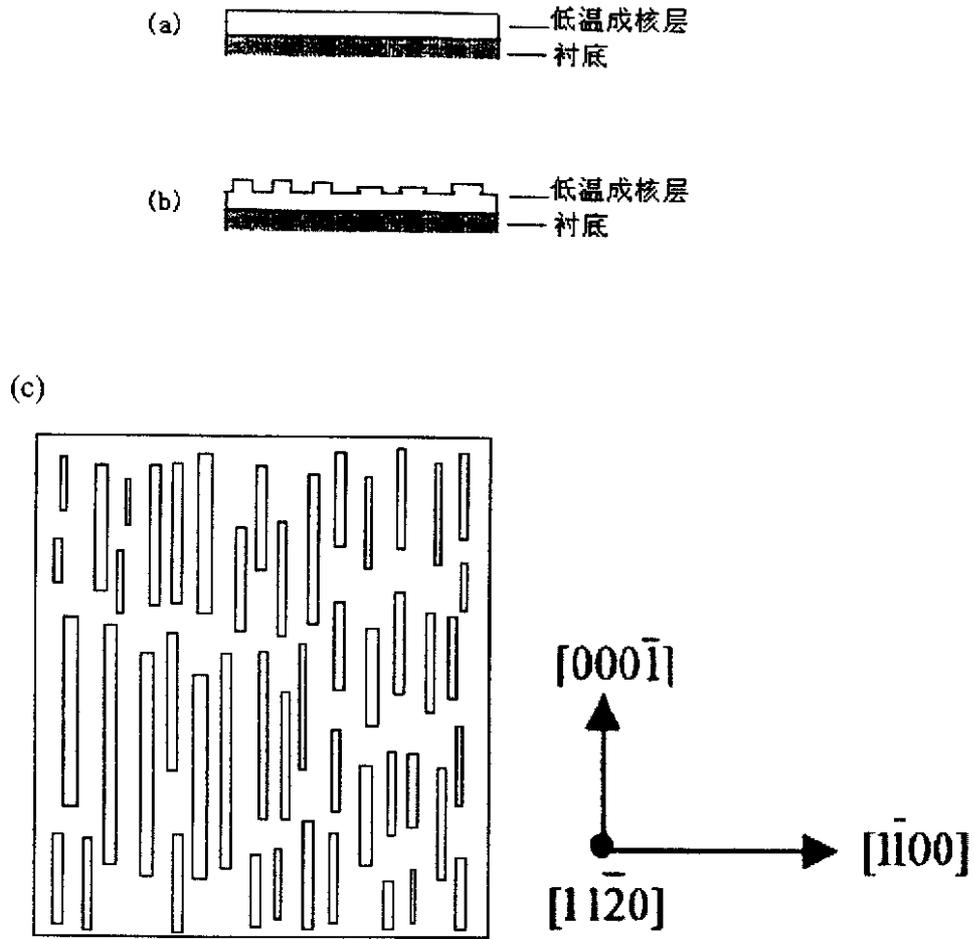


图 4-7 A 面 GaN 生长示意图(a)低温生长之后, (b)高温生长之前, (c)高温生长之前表面条状结构

在高温生长的时候, 这些条纹将慢慢变大, 有的会相互合并成更大的条纹。最终的晶体表面结构有可能如图 4-1(a) 中所示。

如果用这个模型来解释, 论文的第二章曾经提到的, 随着温度升高或者 V/III 比降低, 表面原子迁移长度会增加, A 面 GaN 表面的这种各向异性会更加明显; 就更合理了。Y. W. Mo 和 M. G. Lagally 等人^[23]通过 STM 研究 Si 在 Si(001) 表面的迁移扩散, 发现 Si 在表面扩散也是有各向异性, 而且随着温度升高, 原子迁移长度增加, 这种各向异性会更明显, 如图 4-8 所示^[23]。所以, A 面 GaN 生长时, 随着温度的升高, 原子的表面扩散迁移也将变得更加明显, 最终使 A 面 GaN 的表面条纹结构更加明显。

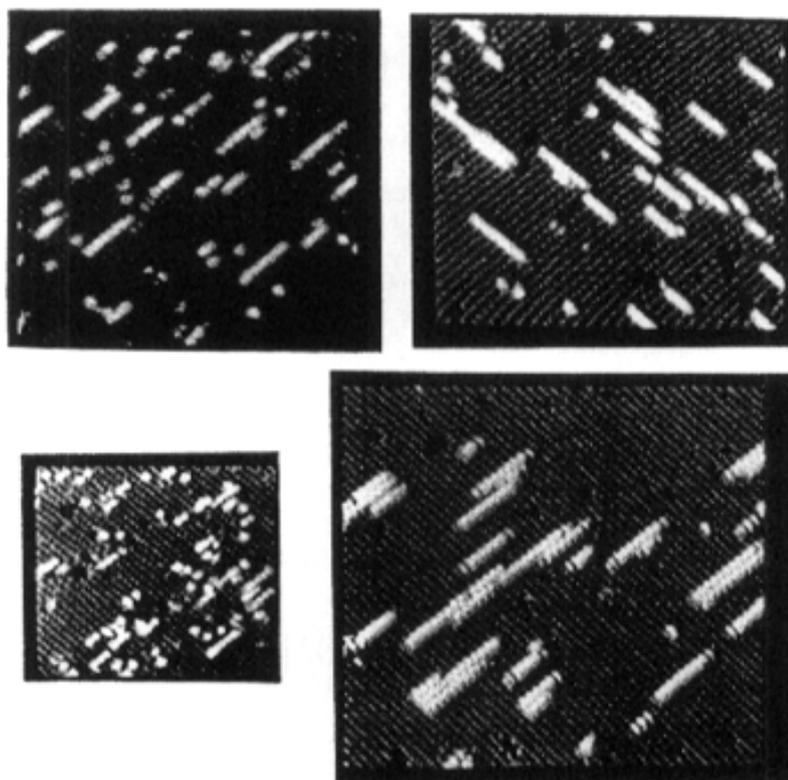


图 4—8 Si 在 Si (001) 表面的 STM 图像，左下图为 348K 温度时，左上图为 400K 温度时，右上图为 443K 温度时，右下图为 500K 温度时。

可以预见,A 面 GaN 的条纹结构将会对材料的物理和化学性质有很大的影响。在垂直于条纹的方向上,材料结构的有序长度更短,载流子在这个方向运动受到的散射更多,这个方向的电阻值明显更大。这些方面将大大影响材料的应用。

4.5 本章小结

用 MOCVD 在 R 面蓝宝石上生长了 A 面 GaN，用原子力显微镜、X 射线衍射和霍尔测量等手段分析了外延材料的性能。A 面 GaN 中存在结构上和电学输运等方面的各向异性。经过分析表明，A 面 GaN 的这些各向异性不是因为氮面生长速度慢导致的，更像是表面原子迁移的各向异性而引起。

虽然 A 面 GaN 的结构和性能的各向异性的来源还需要进一步的研究，我们还是可以借鉴 GaAs 材料的经验，利用表面的条纹结构制造量子线。如果这种特性能够应用到 A 面 GaN 中外延生长量子线，那用这种量子线代替常用的量子阱将使发光二极管和激光二极管的发光效率得到提高，而且没有极化效应带来的影响，发光效率将有望比 C 面 GaN 基的器件高很多。

参考文献:

- [1] T. Sasaki, S. Zembutsu, J. Appl. Phys. 61, 2533 (1987).
- [2] W. A. Melton, and J. I. Pankove, J. Crystal Growth 178, 168 (1997).
- [3] F. Wu, M. D. Craven, S. H. Lim, and J. S. Speck, J. Appl. Phys. 94, 942 (2003).
- [4] B. A. Haskell, F. Wu, M. D. Craven, S. Matsuda, P. T. Fini, T. Fujii, K. Fujito, S. P. DenBaars, J. S. Speck, and Shuji Nakamura, Appl. Phys. Lett. 83, 644 (2002).
- [5] M. D. Craven, S. H. Lim, F. Wu, J. S. Speck, and S. P. DenBaars, Appl. Phys. Lett. 81, 469 (2002).
- [6] H. P. Schönherr, J. Fricke, Z. C. Niu, K. J. Friedland, R. Notzel, and K. H. Ploog, Appl. Phys. Lett. 72, 566 (1998).
- [7] R. Dimitrov, M. Murphy, J. Smart, J. Appl. Phys. 87, 3375 (2000).
- [8] P. Kozodoy, Y. P. Smorchkova, M. Hansen, Appl. Phys. Lett. 75, 2444 (1999).
- [9] M. A. Khan, J. W. Yang and G. Simin, Appl. Phys. Lett. 75, 2806 (1999).
- [10] H. S. Kim, J. Y. Lin and H. X. Jiang, Appl. Phys. Lett. 73, 3426 (1998).
- [11] P. Riblet, H. Hirayama, A. Kinoshita, Appl. Phys. Lett. 75, 2241 (1999).
- [12] Ok-Hyun Nam, Michael D. Bremser, Tsvetanka S. Zheleva, and Robert F. Davis, Appl. Phys. Lett. 71, 2638 (1997).
- [13] K. Hiramatsu, K. Nishiyama, A. Motogaita, H. Miyake, Y. Iyechika, and T. Maeda, Phys. Stat. Sol. (a) 176, 535 (1999).
- [14] M. A. Lutz, R. M. Feenstra, F. K. LeGoues, P. M. Mooney, and J. O. Chu, Appl. Phys. Lett. 66, 724 (1995).
- [15] M. Albrecht, S. Christiansen, J. Michler, W. Dorsch, H. P. Strunk, P. O. Hansson and E. Bauser, Appl. Phys. Lett. 67, 1232 (1995).
- [16] J. W. P. Hsu, E. A. Fitzgerald, Y. H. Xie, P. J. Silverman, and M. J. Cardillo, Appl. Phys. Lett. 61, 1293 (1992).

- [17] S. Yu. Shiryayev, F. Jensen, and J. W. Petersen, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 3305 (1994).
- [18] T. Pinnington, C. Lavoie, T. Tiedje, B. Haveman, and E. Nodwell, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1698 (1997).
- [19] H. Chen, Y. K. Li, C. S. Peng, H. F. Liu, Y. L. Liu, Q. Huang, J. M. Zhou, and Qi-Kun Xue, *Phys. Rev. B* **65**, 233303 (2002).
- [20] P. Sutter and M. G. Lagally, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1490 (1999).
- [21] N. Takeuchi, A. Selloni, and E. Tosatti, *Phys. Rev. B* **49**, 10757 (1994).
- [22] M. Kasu and N. Kobayashi, *J. Crystal Growth* **170**, 246 (1997).
- [23] Y. W. Mo, J. Kleiner, M. B. Webb, and M. G. Lagally, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1998 (1991).

第五章 InGaN/GaN 多量子阱中 InGaN 量子点的起源

5.1 引言

在 III 族氮化物的应用中, 如发光二极管和激光二极管等, InGaN/GaN 异质结和多量子阱起着非常重要的作用。利用 InGaN/GaN 多量子阱作为有源区的 LED 已经商品化了, 关于 InGaN/GaN 多量子阱的发光机制, 已经有很多文献报道, 但是人们对此的看法不一, 目前依然是 III 族氮化物研究领域的一个重要课题。尽管生长在蓝宝石上的 GaN 和 InGaN 的位错密度非常高($10^8 \sim 10^{10} \text{ cm}^{-2}$), InGaN/GaN 多量子阱结构的 LED 的发光效率却非常高^[1,2], 这在通常的 III-V 化合物中是不可想象的。人们普遍认为, InGaN/GaN 多量子阱中 In 组分空间分布不均匀引起的 InGaN 量子点^[3-7]和极化效应引起的量子限制斯塔克效应^[8,9]在 InGaN/GaN 多量子阱的发光机制中起着非常重要的作用。

InGaN/GaN 多量子阱中存在着高密度的 InGaN 量子点已经得到很多实验的证实, 关于这些量子点的形成原因, 人们根据各自的实验结果提出了各种看法和模型, 目前还没有统一的说法, 甚至存在很大的争议。InGaN/GaN 多量子阱中的 InGaN 量子点形成模型大致可以分成以下几类:

(1) 应力导致岛状生长。在外延生长的时候, 晶格不匹配的异质结很容易出现三维岛状生长。这是因为应变的二维层状生长的材料是亚稳态; 而三维岛状生长由于释放了应力处于能量更小的状态, 是稳态^[10]。在 Si 上生长 GeSi 和在 GaAs 上生长 InGaAs 都是这种例子。因为岛状生长会导致界面粗糙和组分不均匀, 在大多数情况下, 人们尽量避免三维岛状生长。H. K. Cho 等人研究发现, 在 InGaN/GaN 多量子阱中应力导致岛状生长的 InGaN 量子点大大提高了光荧光的强度^[11]。K. Tachibana 等人通过研究却发现^[12], InGaN/GaN 多量子阱中的 InGaN 量子点不是应力导致岛状生长引起的, 而是相分离引起的。他们的实验表明, 在 GaN 上生长 19.1 原子层 InGaN 时的量子点密度是生长 6.4 原子层时的 10 倍左右。如果这些量子点是由应力导致岛状生长引起, 那随着 InGaN 的厚度从 6.4 到 19.1 原子层, 量子点的密度应该不会增加, 反而应该由于小岛之间相互合并而有所减小。所以, K. Tachibana 等人认为, InGaN/GaN 多量子阱中的 InGaN 量子点不是

应力导致岛状生长引起的，而更像是相分离引起的。

(2) InGaN相分离引起量子点^[13-16]。GaN和InN原子间距的巨大差别使它们的固相互溶性能很差，容易产生相分离。I. H. Ho 和 G. B. Stringfellow采用理论计算的方法表明^[14]，InGaN出现相分离的临界温度是1250°C，低于这个温度就会出现相分离，而且随着In组分增加相分离会变得更加明显。同时InN的分解温度很低，在MOCVD生长InGaN时，InGaN生长温度必须在850°C以下，这将使GaN上生长高质量的InGaN有很大的难度，例如在800°C生长时，In在GaN中的溶解度小于6%，高于这个组分就会出现相分离。图5-1是理论计算的In在GaN中和Ga在InN中的溶解度与温度的关系，由于理论计算有近似考虑，实际溶解度要大于图中值。从图上可以看出，常见的生长温度下生长的InGaN的In组分高于0.1的蓝、绿光发光二极管中肯定会有InGaN量子点，这就是LED高发光效率的原因之一。

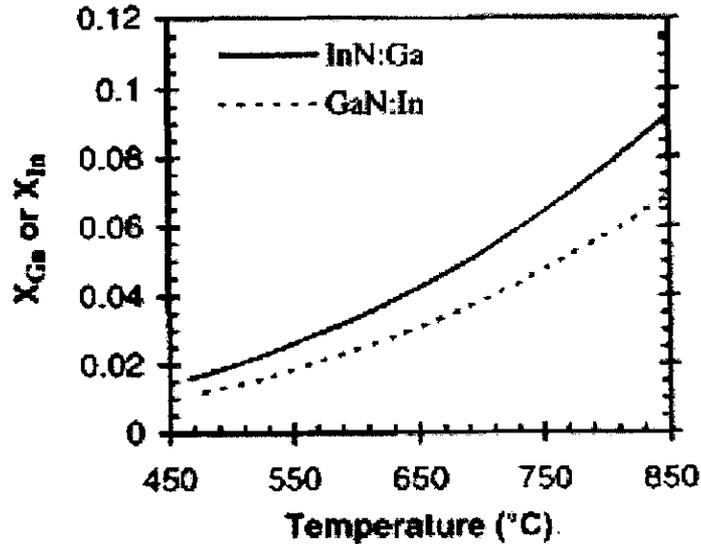


图 5-1 理论计算的 In 在 GaN 中和 Ga 在 InN 中的溶解度与温度的关系

(3) 位错引起岛状生长。T. Sugahara 等人通过阴极荧光和原子力显微镜研究发现，螺旋位错和混合位错导致 InGaN/GaN 多量子阱中形成 InGaN 量子点^[17]。这些现象也被其他研究者观察到，经过更深入的研究，人们也提出了各种理论来解释这些现象，其中主要有两种：一种认为，生长 InGaN 时，位错产生的应力场驱使 In 向位错线方向迁移，所以在位错周围形成富 In 的 InGaN 量子点^[18]；另一种认为，生长 InGaN 时，位错处容易成核生长，螺旋位错和混合位错的位错核产

生螺旋状的生长模式^[19]，如图 5-2。

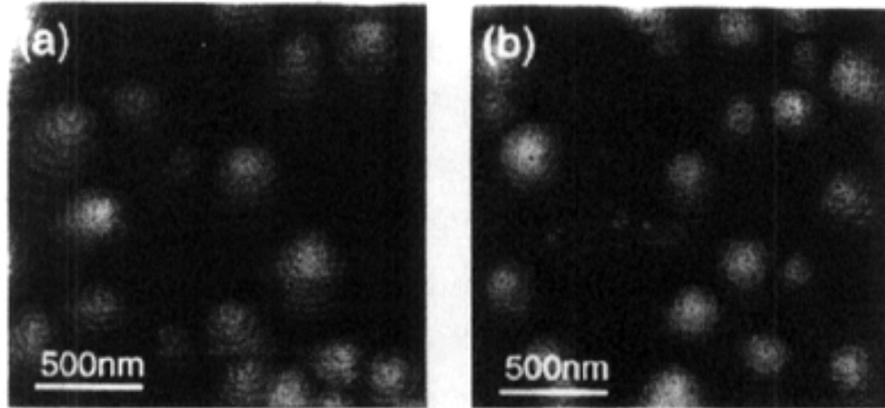


图 5-2 生长 InGaN 时位错核产生螺旋状的生长模式，

(a)低 TMGa 流量，(b)高 TMGa 流量

以上三种模型都有一定的理论基础，但是目前大多数人支持后面两种，而认为 GaN 上生长 InGaN 的生长模式与 GaAs 上生长 InGaAs 和 Si 上生长 GeSi 的生长模式不同，这可能是因为 III 族氮化物材料具有一些特殊的物理和化学性质。

为了更好地理解 LED 的发光机制，本章将通过研究 GaN 材料的结构和 InGaN/GaN 多量子阱结构的 LED 的发光性能、电流电压特性，分析和探讨 InGaN/GaN 多量子阱中 InGaN 量子点的起源的问题。

5.2 实验过程和分析

本实验的主要想法是通过研究生长在不同蓝宝石衬底上的发光二极管的发光性能与外延材料之间的关系，来分析 InGaN/GaN 多量子阱中 InGaN 量子点的起源。我们采用的衬底是 C 面蓝宝石和 A 面蓝宝石。

GaN 材料一般是外延生长在 C 面蓝宝石上。研究发现^[20]，外延的 GaN 和 C 面蓝宝石衬底之间的取向关系如图 5-1，GaN 原胞和蓝宝石原胞之间围绕着 C 轴相对转动了 30°。GaN 和蓝宝石衬底之间没有解理面平行排列，增加了器件制作的难度，比如划片、裂片和激光二极管的反射共振面。

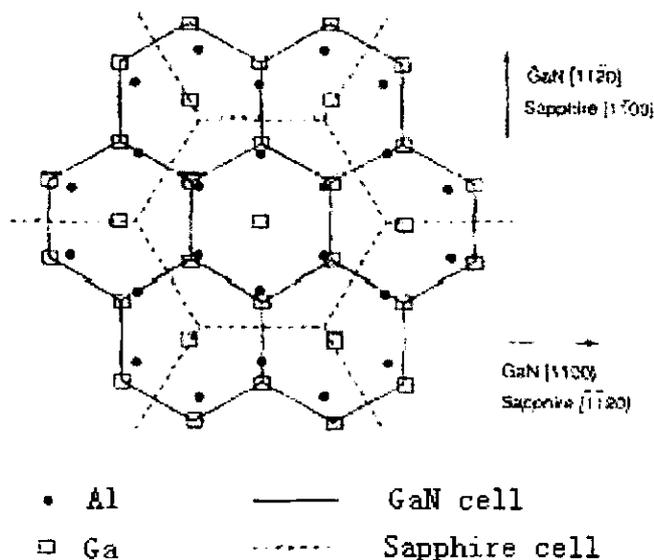


图 5-3 C 面 GaN 和 C 面蓝宝石衬底之间的取向关系

为了解决 GaN 和蓝宝石衬底之间的解理问题，就必须在蓝宝石衬底的其它的晶面上外延生长 GaN。在 A 面蓝宝石上生长 GaN 就是一个很好的选择。Nakamura 等人^[21]使用这个方法制造了 GaN 基激光二极管，可以沿着蓝宝石的 R 面解理，容易制作反射共振面。然而 A 面蓝宝石上生长 GaN 的研究并不多^[20-25]，而且 GaN 的晶体质量不如在 C 面蓝宝石上生长的 GaN。

所以，我们首先要优化生长条件，提高 A 面蓝宝石上生长 GaN 的质量，这里介绍我们采用高反应室气压的生长条件提高晶体质量的方法。

实验用的外延设备是德国 AIXTRON 公司生产的 2400G3 (HT) 型 MOCVD。实验采用常见的两步生长法，即先低温成核再高温生长。

首先，A 面蓝宝石衬底在氢气环境下加热到 1150℃，并保持 10 分钟以获得清洁的衬底表面。然后衬底温度降到 530℃左右，生长 25nm 厚的 GaN 成核层。衬底温度接着升高到 1150℃退火。最后生长 2μm 左右厚的 GaN 层。

图 5-4 是用 200mbar 和 400mbar 反应室气压生长的 GaN 的(0002)面 X 射线双晶摇摆曲线，半峰宽分别是 315 秒和 253 秒。X 射线衍射曲线的半峰宽越小说明材料质量越好，从这里我们可以粗略判断在 400mbar 反应室气压下生长的 GaN 晶体质量要好于 200mbar 反应室气压下生长的 GaN。但是，对于 GaN 这样马赛克结构和高位错密度的材料来说，只用对称面的 X 射线衍射分析很难判断材料

质量,还必须用非对称面的 X 射线衍射进行分析。这是因为,对(0001)面材料具有[0001]方向位错线的穿透位错来说,刃型位错只会影响非对称面的 X 射线衍射,而螺旋位错和混合位错会影响对称和非对称面的 X 射线衍射^[26]。所以,对称面的 X 射线衍射只是部分反映了螺旋位错和混合位错,并没有反映出刃型位错。

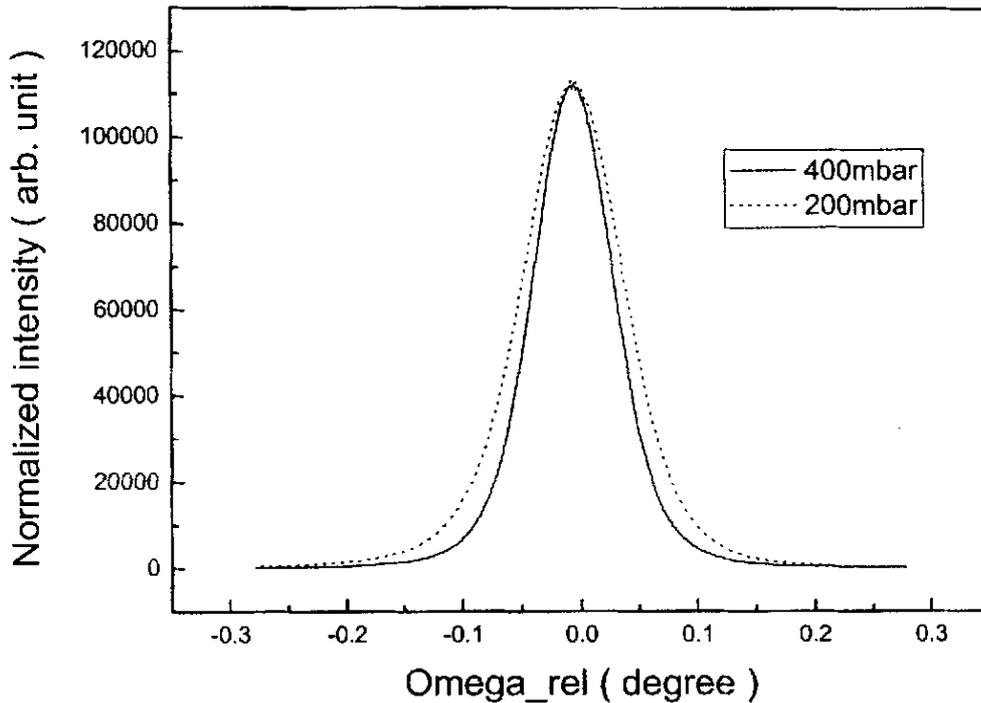


图 5-4 不同反应室气压生长的 GaN 的(0002)面 X 射线双晶摇摆曲线,实线是 400mbar,虚线是 200mbar。

为了更好的反映 GaN 晶体的质量,我们测量了非对称面($10\bar{1}5$)的 X 射线双晶摇摆曲线,如图 5-5 所示。200mbar 和 400mbar 反应室气压下生长的 GaN 的($10\bar{1}5$)面 X 射线双晶摇摆曲线半峰宽分别是 350 秒和 281 秒。

所以,无论是对称面还是非对称面的 X 射线衍射分析都表明,400mbar 反应室气压下生长的 GaN 晶体质量好于 200mbar 下生长的 GaN 晶体质量。从半峰宽的数值来看,在 400mbar 反应室气压下 A 面蓝宝石上生长的 C 面 GaN 已经具有

比较高的质量了，与同等条件下生长在 C 面蓝宝石上的 C 面 GaN 的质量相当。

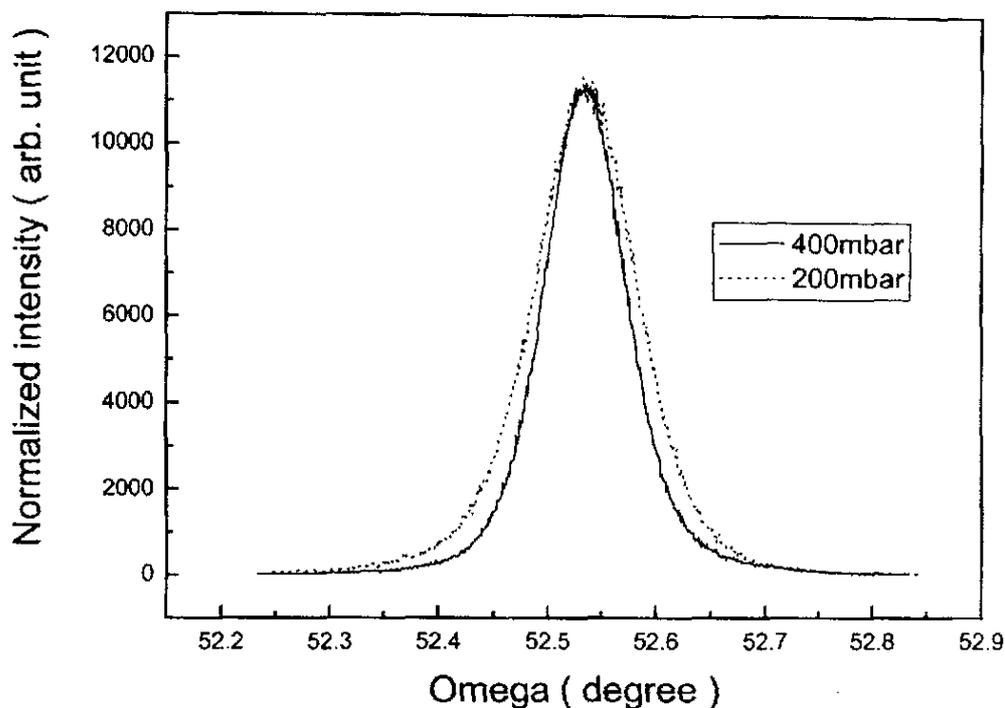


图 5-5 不同反应室气压生长的 GaN 的(10 $\bar{1}$ 5)面 X 射线双晶摇摆曲线，实线是 400mbar，虚线是 200mbar。

优化了 A 面蓝宝石上生长 GaN 的条件之后，我们利用 2400G3 (HT) 型 MOCVD 可以同时生长六片的特点，在生长的时候同时放入 A 面和 C 面蓝宝石衬底，这样可以更好地比较两种衬底上生长的 GaN 材料。我们 X 射线衍射和原子力显微镜来分析材料。表 5-1 是 X 射线双晶摇摆曲线半峰宽数值。

表 5-1 GaN 的 X 射线双晶摇摆曲线半峰宽数值(单位：秒)

衬底	(0002)面衍射半峰宽	(10 $\bar{1}$ 5) 面衍射半峰宽
A 面蓝宝石	261	266
C 面蓝宝石	252	264

GaN 的 X 射线双晶摇摆曲线半峰宽主要是马赛克结构引起的，但是应变不

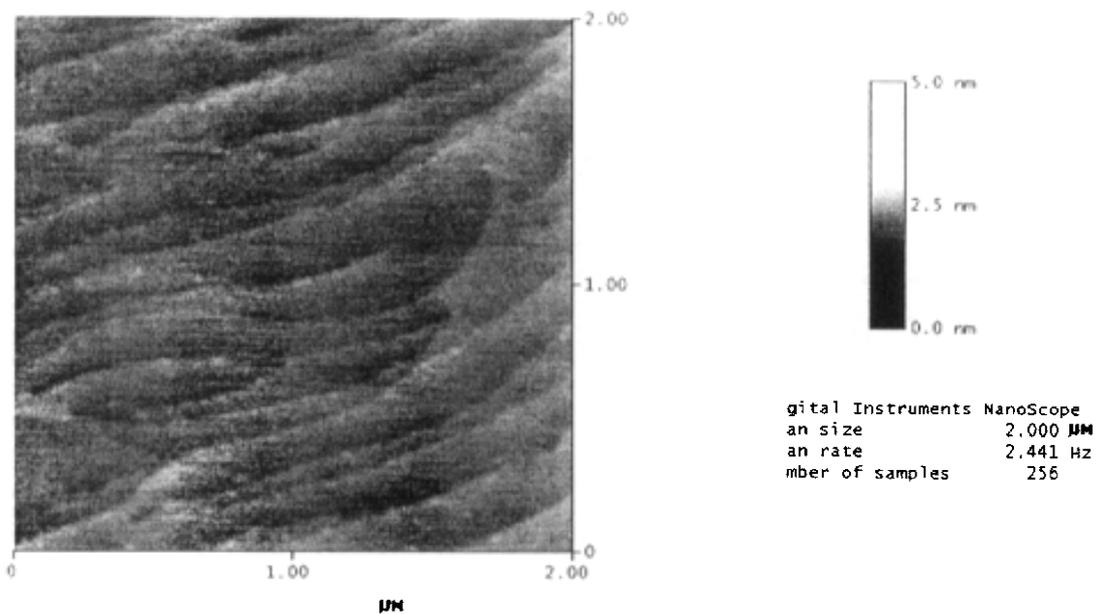
均匀和位错也会引起半峰宽变大。如果不考虑应变不均匀的影响, 比较表 5-1 中的数值, A 面蓝宝石上生长的 GaN 的对称面数值仅比非对称面数值小 6 秒, 而 C 面蓝宝石上生长的 GaN 的对称面数值比非对称面数值小 12 秒, 因为刃型位错只会影响非对称面的 X 射线衍射, 而螺旋位错和混合位错会影响对称和非对称面的 X 射线衍射^[26], 所以相对来说, C 面蓝宝石上生长的 GaN 的螺旋位错和混合位错密度可能比 A 面蓝宝石上生长的 GaN 的螺旋位错和混合位错密度更低。为了确认这个推测, 我们做了进一步的研究。

由于 GaN 和蓝宝石衬底之间晶格和热膨胀系数失配比较大, GaN 材料中有比较大的位错密度($10^8 \sim 10^{10} \text{ cm}^{-2}$)。研究材料中的位错密度通常要通过透射电子显微镜, 这是一个比较复杂的研究方法, 需要比较长的时间。于是, 人们探索用其它更加快速的方法来研究 GaN 中的位错密度。用热的磷酸腐蚀 GaN, GaN 表面会出现很多小孔。通过研究发现, 这些孔是由于螺旋位错和混合位错引起的, 所以可以通过 GaN 表面的腐蚀坑密度来表征材料中的螺旋位错和混合位错密度, 这被证明是一个快速而且可靠的方法^[27,28]。

我们 160 °C 的磷酸腐蚀在 A 面和 C 面蓝宝石上生长的 C 面 GaN 材料, 腐蚀时间是 6 分钟。用原子力显微镜来研究 GaN 材料腐蚀过的表面形貌。为了比较, 我们也用原子力显微镜研究了没有腐蚀的 A 面蓝宝石上生长的 GaN 材料的表面形貌, 如图 5-6(a)。图 5-6(b)和(c)分别是 A 面和 C 面蓝宝石上生长的 C 面 GaN 的腐蚀后的 AFM 照片。

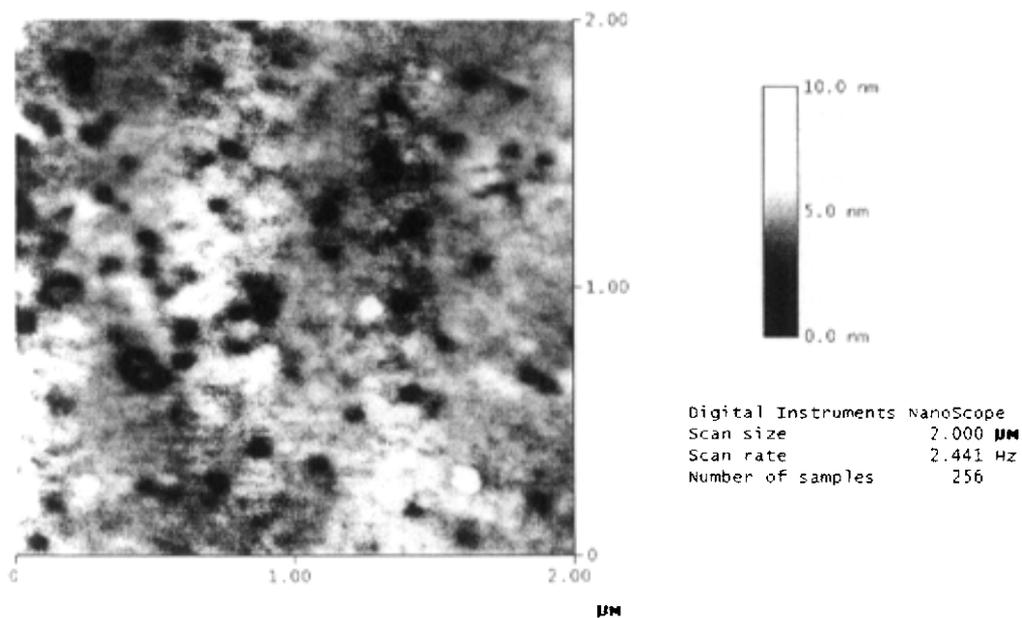
比较图 5-6(a)和(b)可以发现, GaN 表面由台阶流模式生长形成的原子台阶在腐蚀后消失了, 但是表面出现了很多腐蚀坑。A 面蓝宝石上生长的 GaN 和 C 面蓝宝石上生长的 C 面 GaN 的的腐蚀坑密度分别是 $1.1 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ 和 $7 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 。这说明在 A 面蓝宝石上生长的 GaN 的螺旋位错和混合位错密度大, 与 X 射线衍射分析的结果是一致的。

A 面蓝宝石上生长的 GaN 具有高密度的螺旋位错和混合位错, 可能的原因有两个。首先是 A 面蓝宝石和外延的 GaN 之间的晶格并非完全的一一对应, 因为蓝宝石的解理面 $\{1\bar{1}02\}$ 和 GaN 的解理面 $\{\bar{1}100\}$ 并非完全平行, 而是有 2.4° 的夹角^[20,23]。其次是晶格失配和热失配的平面内各向异性^[23]。



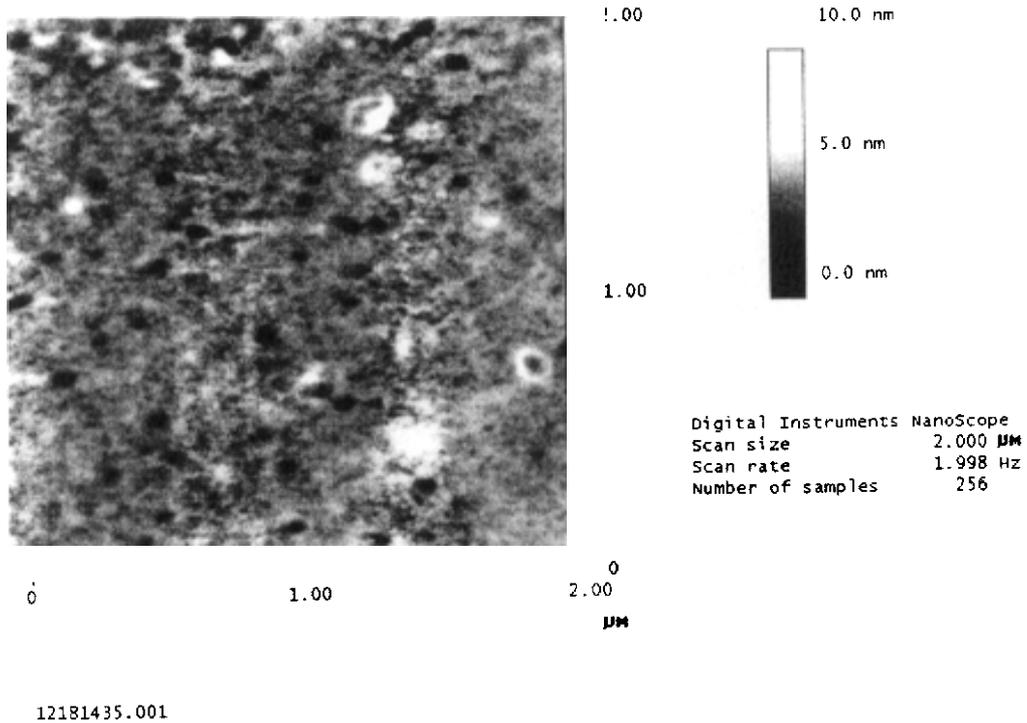
12131519.001

(a)



12131534.001

(b)



(c)

图 5-6 (a) A 面蓝宝石上生长的 GaN 的 AFM 照片，
 (b) A 面蓝宝石上生长的 GaN 的腐蚀后的 AFM 照片，
 (c) C 面蓝宝石上生长的 GaN 的腐蚀后的 AFM 照片。

在研究了 GaN 材料之后，我们按刚才的条件在 A 面和 C 面蓝宝石上生长了的 LED，具体结构包括： $2\mu\text{m}$ 厚的 GaN 层之后继续生长了 $2\mu\text{m}$ 厚的重 n 型掺杂的 GaN 层、五个周期的 InGaN/GaN 多量子阱、五个周期的 Mg 掺杂 AlGaIn/GaN 超晶格和 $0.3\mu\text{m}$ 厚的 Mg 掺杂的 GaN 层。通过改变 InGaIn/GaN 量子阱的 In 组分来调节发射波长。

根据标准的 GaN 基 LED 芯片制作工艺，制作了尺寸为 $300\mu\text{m} \times 300\mu\text{m}$ 的发光二极管芯片。透明电极使用的材料是 Ni/Au 薄膜。Ti/Al 和 Ni/Au 薄膜分别用来制作 n 型和 p 型电极。

在 GaN 基 LED 中，螺旋位错和混合位错是一种漏电通道^[31,32]。位错周围有

很多电子态，这些电子态是造成 GaN 基 LED 高泄漏电流的原因^[32]。图 5-7 是在 A 面和 C 面蓝宝石上生长的 InGaN/GaN 多量子阱结构的 LED 的反向 $I-V$ 特征曲线。

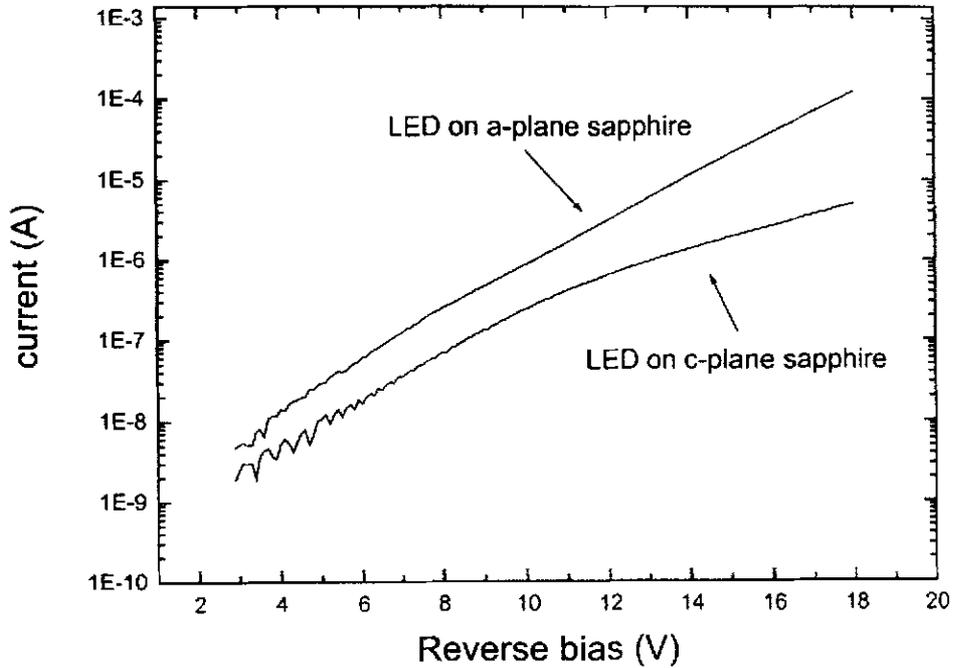


图 5-7 A 面和 C 面蓝宝石上生长的 InGaN/GaN 多量子阱结构的 LED 的反向 $I-V$ 特征曲线。

所以从图 5-7 中也可以看出，C 面蓝宝石上生长的 GaN 的螺旋位错和混合位错密度比 A 面蓝宝石上生长的 GaN 的螺旋位错和混合位错密度更低，这与 X 射线和 AFM 分析结果是一致的。

我们测量了 LED 芯片的正向电流为 20mA 的室温电荧光强度。定义 A 面蓝宝石上 LED 强度(I_a)与 C 面蓝宝石上 LED 强度(I_c)的比值是 R 。图 5-8 所示是 R 与发射波长的关系，其中，

$$R = \frac{I_a}{I_c} \quad (1)$$

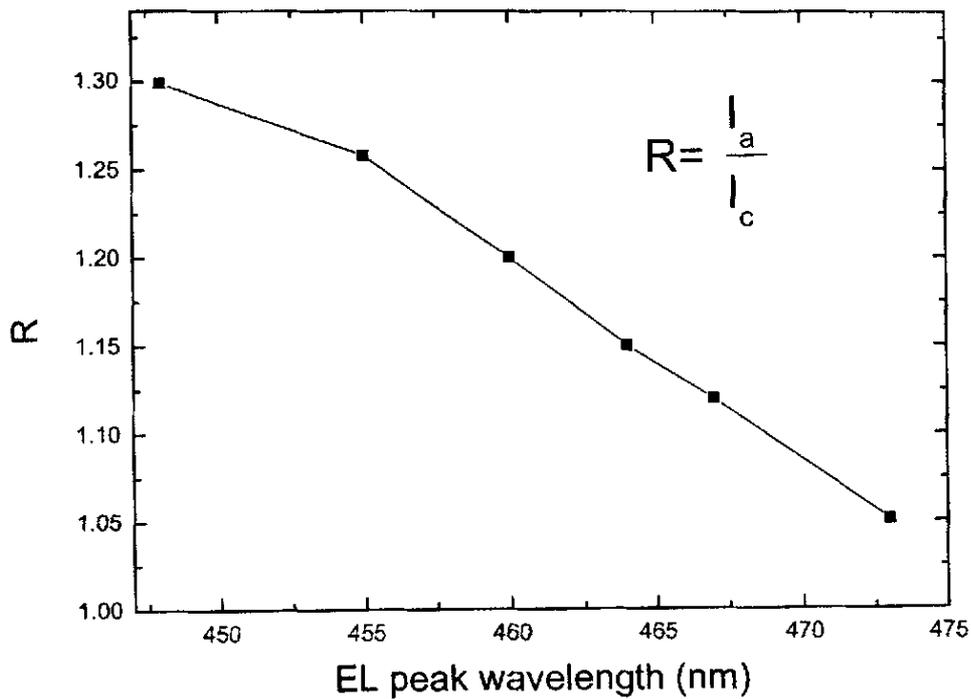


图 5—8 电荧光强度比值 R 与发射波长的关系

使用 InGaN/GaN 作为有源区的 LED 的发光强度受到极化效应、InGaN 量子点密度和位错密度等的影响。由于 InGaN/GaN 之间的自发和压电极化效应产生的电场使能带倾斜，量子阱内电子和空穴在空间上分开，电子和空穴波函数交叠变少，发光效率大大降低。从图 5—8 上看，C 面蓝宝石上的 LED 发光强度要小于 A 面蓝宝石上的 LED，如果从极化效应的角度来看，那 C 面蓝宝石上的 InGaN/GaN 多量子阱中的极化电场就更大；这样随着 In 组分的增加，极化效应会更加显著，两种衬底上的极化电场差距会更大。但是我们发现，随着波长的增加，也就是 In 组分的增加，两种衬底上的 LED 的发光强度差距逐渐减小。这说明除了极化效应，还有对 LED 的发光强度影响更大的因素。

T. Sugahara 等人通过阴极荧光和原子力显微镜研究发现，InGaN 中的位错是非辐射复合中心^[17]。GaN 中存在比较大的位错密度($10^8 \sim 10^{10} \text{ cm}^{-2}$)，这在通常的 III—V 化合物中会导致发光器件无法工作，但是 GaN 基 LED 的发光效率却很高，这是因为 InGaN/GaN 多量子阱中量子点是非常有效的辐射复合中心，注入的载流子大部分被量子点俘获，很少被位错俘获。如果位错密度小于 10^{10} cm^{-2} ，那么

位错间距就大于 100nm, 而少数载流子在 GaN 中的扩散长度小于 80nm^[29], 只要少数载流子的扩散长度小于位错间距, InGaN/GaN 多量子阱的发光效率就会很高^[30]。所以通常认为位错对 InGaN/GaN 多量子阱为有源区的 LED 的发光性能的影响很小。如果从位错影响发光强度的角度来分析图 5-8, 考虑到该设备的生长的可重复性很好, 可认为相同生长条件下每次生长的材料的位错密度变化很小, 那随着发光波长的增加两种 LED 的发光强度比值不应该减小。所以, 我们认为图 5-8 中的发光强度比值变化不是因为位错引起的。

InGaN/GaN 多量子阱为有源区的 LED 的发光性能之所以很好, 一个最主要的原因就是 InGaN 量子点的存在。我们认为, 图 5-8 上, C 面蓝宝石上的 LED 发光强度要小于 A 面蓝宝石上的 LED 的发光强度的一个主要原因就是 C 面蓝宝石上生长的 InGaN/GaN 多量子阱中的 InGaN 量子点密度更小。我们把 LED 的电荧光强度分成两部分: I_d 和 I_p , 其中 I_d 表示由于螺旋位错和混合位错引起的量子点发光, I_p 表示由于相分离引起的量子点发光。由于 C 面蓝宝石上生长的 GaN 的螺旋位错和混合位错比 A 面蓝宝石上生长的 GaN 的螺旋位错和混合位错密度低, 对 I_d 来说, C 面蓝宝石上生长的 LED 的强度(I_{cd})要比 A 面蓝宝石上生长的 LED 的强度(I_{ad})小。由于 A 面蓝宝石衬底和 C 面蓝宝石衬底上生长 InGaN/GaN 多量子阱的 InGaN 相分离机制是相同的, 我们近似认为在不同衬底上相分离引起的量子点密度大约相同, 并且随着 In 组分增加, 量子点密度增加方式也相同。所以, 可近似认为对于 I_p 来说, C 面蓝宝石上生长的 LED 的强度(I_{cp})等于 A 面蓝宝石上生长的 LED 的强度(I_{ap})。这样公式 (1) 可以改写成:

$$R = \frac{I_{ad} + I_p}{I_{cd} + I_p}, \quad (2)$$

如果认为, 在 In 组分低的时候, InGaN 量子点主要是螺旋位错和混合位错引起的, 那么 $I_{ad} > I_{cd} > I_p$ 。所以, $I_a > I_c$, 也就是 C 面蓝宝石上生长的 LED 的强度要比 A 面蓝宝石上生长的 LED 的强度小。随着 In 组分的增加, 相分离越来越显著; 所以随着波长的增加, 相对于 I_{ad} 和 I_{cd} , I_p 会慢慢增加, 当相分离是量子点形成的主要机制时, $I_p > I_{ad} > I_{cd}$ 。因此, 随着波长的增加, R 逐渐趋向于 1, 这与图 5-8 是吻合的。

根据 A 面蓝宝石上生长的 GaN 的螺旋位错和混合位错密度大约是 C 面蓝宝

石上生长的 GaN 的螺旋位错和混合位错密度的 1.5 倍, 我们可近似认为 $I_{ad} = 1.5 I_{cd}$ 。那么, 把图 5-8 中的数值带入公式 (2) 中, 我们就可以求得 I_p 与 I_{cd} 的比值, 如图 5-9,

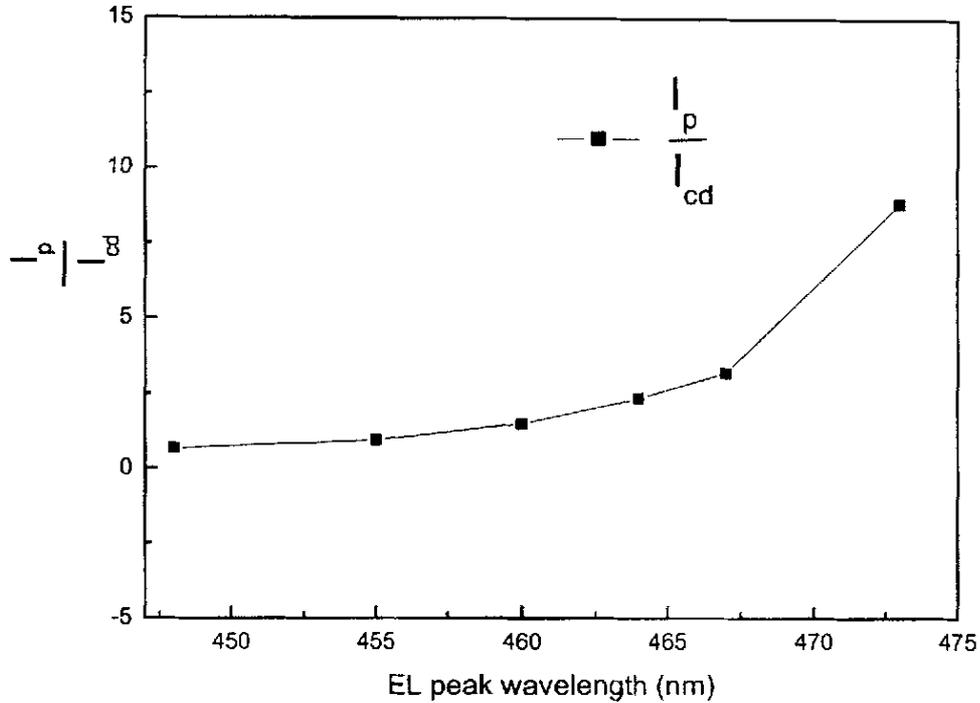


图 5-9 相分离引起的量子点发光强度与螺旋位错和混合位错引起的量子点发光强度的比值

由于 In 在 GaN 中的溶解度很小, 在生长高 In 组分的 InGaN 的时候就会有相分离引起的 InGaN 量子点出现, 如果 In 组分低于或者略高于溶解度, 那么这种现象就不明显。以上分析表明, 在低 In 组分的时候, InGaN 量子点主要是由于螺旋位错和混合位错引起, 在高 In 组分的时候, 则主要是由于相分离引起。从图 5-9 可以看出, 大约在波长 460 nm 左右相分离开始变得明显, 根据我们用 X 射线衍射分析的结果, 这时候的 In 含量大约是 11%, 生长量子阱的温度大约是 800 °C, 所以实验中出现相分离的 In 含量要高于 I. H. Ho 和 G. B. Stringfellow 采用理论计算的结果^[14]。

5.3 本章小结

通过研究生长在不同蓝宝石衬底上的发光二极管的发光性能和电学性能与外延材料之间的关系,来分析 InGaN/GaN 多量子阱中 InGaN 量子点的起源。A 面蓝宝石上生长的 GaN 的螺旋位错和混合位错密度要大于 C 面蓝宝石上生长的 GaN 的螺旋位错和混合位错密度; A 面蓝宝石上生长的 LED 发光强度略高于 C 面蓝宝石上生长的 LED 发光强度,而且两者之间的差距随着发光波长的增加慢慢减小。最后我们发现,在低 In 组分的时候, InGaN 量子点主要是由于螺旋位错和混合位错引起,在高 In 组分的时候,则主要是由于相分离引起。

由于在分析的时候,我们做了很多近似考虑,忽略了很多因素,比如两种衬底上 GaN 的应力差别、生长时对杂质的吸附不同、位错的非辐射复合以及界面质量的差别等等,所以我们的结果只是定性的,没有定量的给出很多数据。

参考文献:

- [1] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, Y. Sugimoto, and H. Kiyoku, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 4056 (1996).
- [2] I. Akasaki, S. Sota, H. Sakai, T. Tanaka, M. Koike, and H. Amano, *Electron. Lett.* **32**, 1105 (1996).
- [3] Y. Narukawa, Y. Kawakami, M. Funato, S. Fujita, S. Fujita, and S. Nakamura, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 981 (1997).
- [4] J. S. Im, S. Heppel, H. Kollmer, A. Sohmer, J. Off, F. Scholz, and A. Hangleiter, *J. Cryst. Growth* **189/190**, 597 (1998).
- [5] S. Chichibu, T. Azuhata, T. Sota, and S. Nakamura, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 4188 (1996).
- [6] K. P. O'Donnell, R. W. Martin, and P. G. Middleton, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 237 (1999).
- [7] P.G. Eliseev, P. Perlin, J. Lee, and M. Osinski, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 569 (1997).
- [8] T. Takeuchi, C. Wetzel, S. Yamaguchi, H. Sakai, H. Amano, and I. Akasaki, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1691 (1998).
- [9] M.D. Nardell, K. Rapcewic, and J. Bernhol, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 3135 (1997).
- [10] J. Tersoff, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3183 (1998).
- [11] H. K. Cho, J. Y. Lee, J. H. Song, P. W. Yu, G. M. Yang and C. S. Kim, *J. Appl. Phys.* **91**, 1104 (2002).
- [12] K. Tachibana, T. Someya, and Y. Arakawa, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 383 (1999).
- [13] R. Singh, D. Dopplapudi, T. D. Moustakas, and L. T. Romano, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1089 (1997).
- [14] I. H. Ho and G. B. Stringfellow, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2701 (1996).
- [15] M. K. Behbehani, E. L. Piner, S. X. Liu, N. A. El-Masry, and S. M. Bedair, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 2202 (1999).
- [16] M. D. McCluskey, L. T. Romano, B. S. Krusor, D. P. Bour, N. M. Johnson, and S. Brennan, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1730 (1998).
- [17] T. Sugahara, M. Hao, T. Wang, D. Nakagawa, Y. Naoi, K. Nishino, and S. Sakai. *Jpn. J. Appl. Phys.*, part2 **37**, L1195 (1998).

- [18] Y. S. Lin, K. J. Ma, C. Hsu, S. W. Feng, Y. C. Cheng, C. C. Liao, C. C. Yang, C. C. Chou, C. M. Lee, and J. I. Chyi, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2988(2000).
- [19] S. Keller, U. K. Mishra, S. P. Denbaars and W. Seifert: *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, L431 (1998).
- [20] T. Lei, K. F. Ludwig. Jr, and T. D. Moustakas, *J. Appl. Phys.* **74**, 4430 (1993).
- [21] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, and Y. Sugimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, L217 (1996).
- [22] H. Amano, K. Hiramatsu, and I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L1384 (1988).
- [23] A. Alemu, B. Gil, M. Julier, and S. Nakamura, *Phys. Rev. B* **57**, 3761 (1998).
- [24] M. Julier, J. Campo, B. Gil, J. P. Lascaray, and S. Nakamura, *Phys. Rev. B* **57**, R6791 (1998).
- [25] S. Tripathy, R. K. Soni, H. Asahi, K. Iwata, R. Kuroiwa, K. Asami, and S. Gonda, *J. Appl. Phys.* **85**, 8386 (1999).
- [26] B. Heying, X. H. Wu, A. S. Keller, Y. Li, D. Kapolnek, B. P. Keller, S. P. DenBaars, and J. S. Speck, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 643 (1996).
- [27] K. Shiojima, *J. Vac. Sci. Technol. B* **18**, 37 (2000).
- [28] S. K. Hong, T. Yao, B. J. Kim, S. Y. Yoon, and T. I. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 82 (2000).
- [29] J. C. Gonzalez, K. L. Bunker, and P. E. Russell, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1567 (2001).
- [30] T. Sugahara, H. Sato, M. Hao, Y. Naoi, S. Kurai, S. Tottori, K. Yamashita, K. Nishino, L. T. Romano, and S. Sakai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, L398 (1998).
- [31] J. E. Northrop, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 2288 (2001).
- [32] E. G. Brazel, M. A. Chin, and V. Narayanamurti, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2367 (1999).

第六章 反向漏电流与位错的关系

6.1 引言

由于没有晶格匹配的衬底材料, III族氮化物的材料通常是大失配异质外延生长在蓝宝石衬底, 这种外延材料的穿透位错密度非常高($10^8 \sim 10^{10} \text{ cm}^{-2}$), 在常见的 III-V 化合物中 10^4 cm^{-2} 的位错密度会导致发光器件无法工作^[1-3], 但是 GaN 基 LED 的发光效率却很高, 一般的解释是 InGaN/GaN 多量子阱中的量子点是非常有效的辐射复合中心并且位错对 InGaN/GaN 多量子阱为有源区的 LED 的发光性能的影响很小。有人认为, 穿透位错并没有引起 GaN 带隙中间的电子态或者位错引起的电子态不是电学活性的, 这个观点有理论^[4]和实验^[5]的支持。另一方面, 很多实验证实, GaN 中位错会引起电子态, 这些电子态是非辐射复合中心^[6,7]和漏电通道^[8,9]。大家都知道, 大泄漏电流依然是很多 GaN 电子器件正常工作的障碍, 也影响二极管的工作可靠性。然而, 目前大家仍然没有完全掌握位错和漏电流之间的神秘关系。由于理解这些关系对于提高器件性能至关重要, 迫切需要深入研究漏电流与位错的关系。

6.2 实验过程和分析

本章将研究 GaN 基 LED 的反向漏电流与位错之间的关系。为了方便研究, LED 使用相同的结构和掺杂分布。

实验用的外延设备是德国 AIXTRON 公司生产的 2400G3 (HT) 型 MOCVD。实验采用常见的两步生长法, 即先低温成核再高温生长。

首先, A 面蓝宝石衬底在氢气环境下加热到 1150°C , 并保持 10 分钟以获得清洁的衬底表面。然后衬底温度降到 530°C 左右, 生长 25nm 厚的 GaN 成核层。衬底温度接着升高到 1150°C 退火, 然后生长 $2\mu\text{m}$ 左右厚的 GaN 层。最后生长 LED 结构, 相继生长了 $2\mu\text{m}$ 厚的重 n 型掺杂的 GaN 层、五个周期的 InGaN/GaN 多量子阱、五个周期的 Mg 掺杂 AlGaIn/GaN 超晶格和 $0.3\mu\text{m}$ 厚的 Mg 掺杂的 GaN 层。

实验使用的原材料主要是 TMGa、TMIn 和氨气，氢气作为载气生长 GaN，氮气作为载气生长 InGaN/GaN 多量子阱。

我们研究了三组样品。第一组是样品 A 和 B，都是在 400mbar 反应室气压条件下生长在 C 面蓝宝石上，但是低温成核条件不同，材料质量略有不同。第二组是样品 C 和 D，都是在 400mbar 反应室气压条件下生长在 A 面蓝宝石上，但是低温成核条件不同，材料质量也略有不同。第三组是样品 E，在 200mbar 反应室气压条件下生长在 C 面蓝宝石上。

根据标准的 GaN 基 LED 芯片制作工艺，制作了尺寸为 $300\ \mu\text{m} \times 300\ \mu\text{m}$ 的发光二极管芯片。透明电极使用的材料是 Ni/Au 薄膜。Ti/Al 和 Ni/Au 薄膜分别用来制作 n 型和 p 型电极。图 6-1 是 LED 芯片结构示意图。

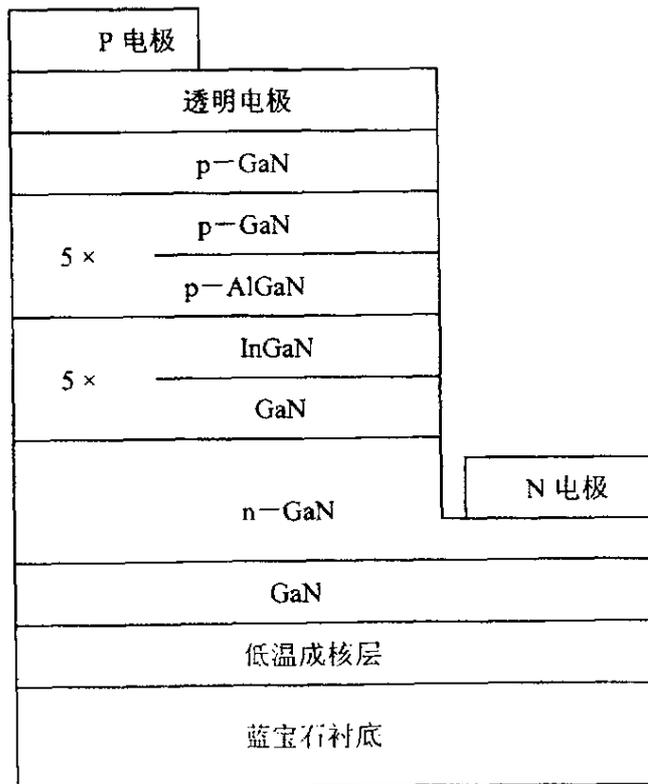


图 6-1 实验用的 LED 芯片结构示意图

考虑到该设备的生长的均匀性很好，可近似认为每次生长的六个外延片材料质量变化很小，我们从每次外延的材料中拿出一片制作器件，一片分析材料，通

过这种方法把材料和器件联系起来。

首先，我们测量了 LED 的反向偏压的电流电压特性。图 6-2 是样品 A 和 B 的 LED 的反向 $I-V$ 特征曲线。

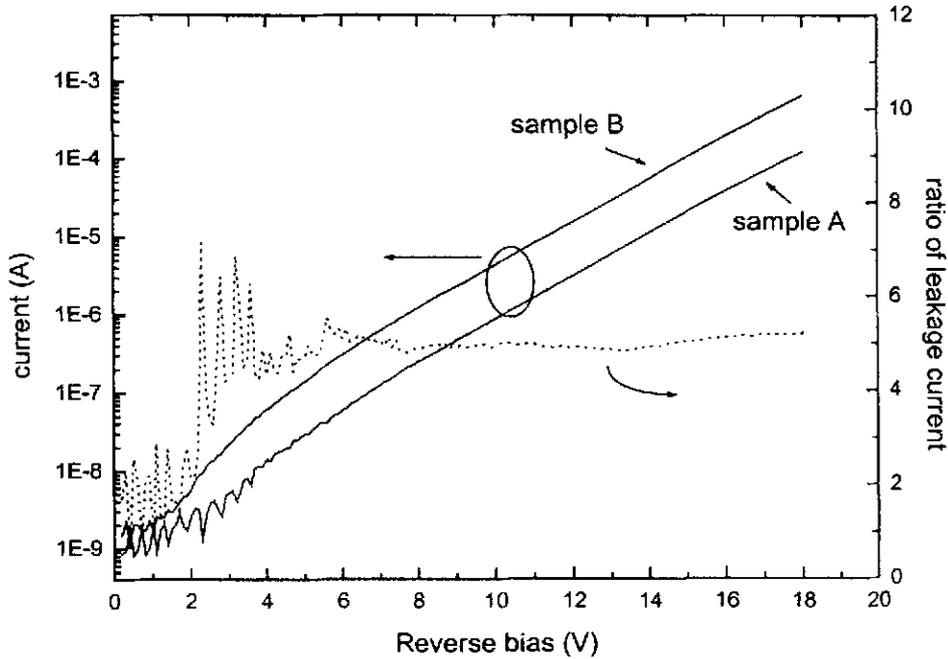


图 6-2 样品 A 和 B 的 LED 的反向 $I-V$ 特征曲线。

为了比较，样品 B 与样品 A 的 LED 的反向电流的比值也在图中用虚线表示出来。由于在小电压时电流太小，噪声干扰使电流有波动，但是，我们还是可以大致看出曲线的变化。GaN 基 LED 的反向偏压时的电流—电压 ($I-V$) 特征曲线可以用以下公式表示：

$$I = I_0 e^{\frac{qV}{E_0}}, \quad (1)$$

其中， I_0 是漏电系数， V 和 E_0 分别是外加偏压和能量参数^[10,11]。在不同的偏压条件下，能量参数 E_0 也具有不同的数值。GaN 基 LED 的这种特性不能用常见的肖克莱二极管模型解释。

LED 的反向漏电流来源主要有扩散电流、产生电流、表面漏电流和位错引起的漏电流等等。对于 GaN 这种宽带隙材料，反向偏压时的扩散电流会远小于

产生电流。根据计算, $200\ \mu\text{m} \times 200\ \mu\text{m}$ 的 GaN 材料的 P-N 结的产生电流大约是 $10^{-18}\ \text{A}$ 量级^[11], 比实际测量的值要小很多个数量级, 所以实际漏电流中扩散电流和产生电流占很小的比例。在器件制作过程中产生的表面态也可能引起漏电流, 电流的大小与器件工艺有关。GaN 材料中螺旋位错和混合位错是引起大漏电流的一个主要原因^[8,9], 电流大小与电压之间的关系可以用公式(1)来表示。

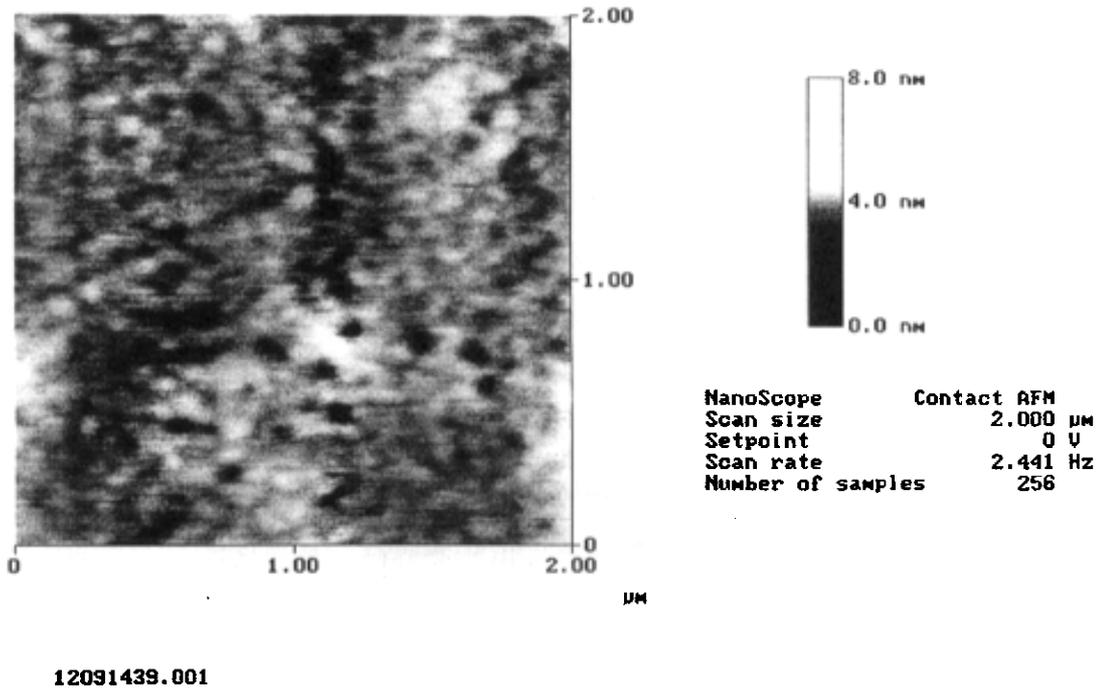
从图 6-2 可以看到, 当反向电压从 0 到 5 伏增加的时候, 两种 LED 电流比值也慢慢升高, 但是从 5 到 18 伏增加的时候, 两种 LED 电流比值几乎不变化而保持一个常数。当电压小的时候, 螺旋位错和混合位错引起的漏电流也小, 所以其它途径引起的漏电流不能忽略, 两种 LED 的漏电流大小相当; 随着电压增大, 螺旋位错和混合位错引起的漏电流迅速增大, 其它途径引起的漏电流占的比例越来越小, 所以两种 LED 的电流比值慢慢升高, 最后保持一个常数, 如果我们假定两种材料中螺旋位错和混合位错引起的电子态相似(因为生长条件相似), 那么两种 LED 的电流比值可能与两种 LED 材料的螺旋位错和混合位错密度的比值有关, 为此我们分析了两种材料的螺旋位错和混合位错。

由于 GaN 和蓝宝石衬底之间晶格和热膨胀系数失配比较大, GaN 材料中有比较大的位错密度($10^8 \sim 10^{10}\ \text{cm}^{-2}$)。研究材料中的位错密度通常要通过透射电子显微镜, 这是一个比较复杂的研究方法, 需要比较长的时间。于是, 人们探索用其它更加快速的方法来研究 GaN 中的位错密度。用热的磷酸腐蚀 GaN, GaN 表面会出现很多小孔。通过研究发现, 这些孔是由于螺旋位错和混合位错引起的, 所以可以通过 GaN 表面的腐蚀坑密度来表征材料中的螺旋位错和混合位错密度, 这被证明是一个快速而且可靠的方法^[12,13]。

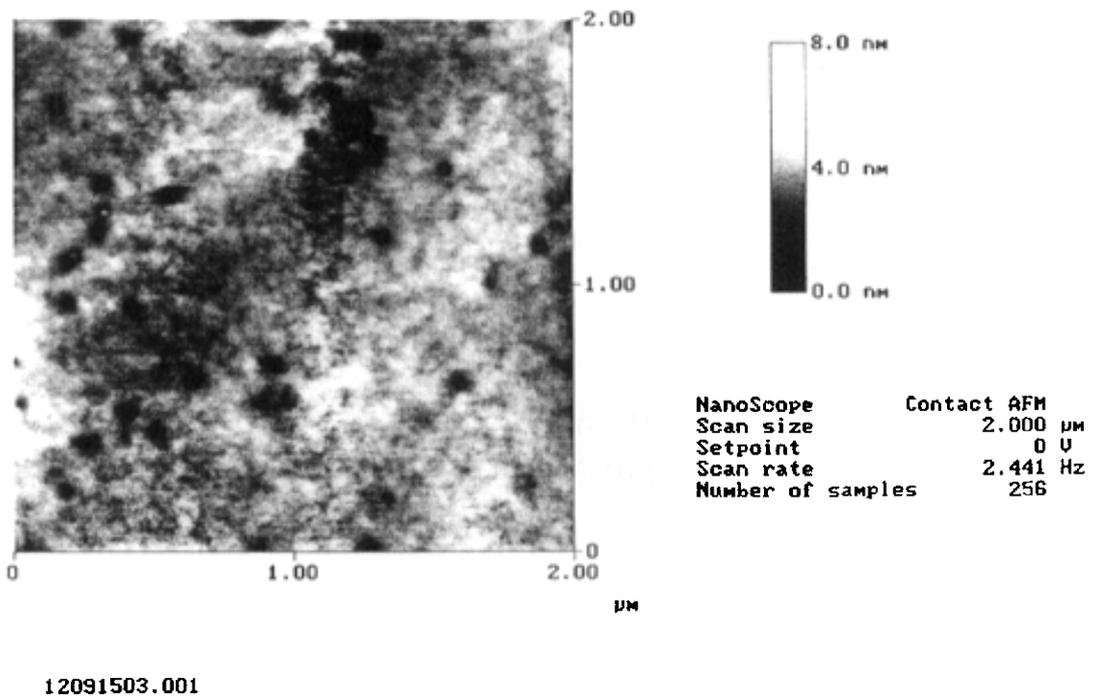
我们 $160\ ^\circ\text{C}$ 的磷酸腐蚀在蓝宝石上生长的 GaN 材料, 腐蚀时间是 6 分钟。用原子力显微镜来研究 GaN 材料腐蚀过的表面形貌。

图 6-3(a)和(b)分别是样品 A 和样品 B 的材料腐蚀后的 AFM 照片, 腐蚀坑密度分别是 $3.3 \times 10^8\ \text{cm}^{-2}$ 和 $7.5 \times 10^8\ \text{cm}^{-2}$ 。所以两种材料的螺旋位错和混合位错密度的比值为 2.3, 而图 6-2 中的电流比值大约是这个值的平方。

因为能量参数 E_0 与螺旋位错和混合位错引起的电子态有关^[14], 如果假定公式(1)中漏电系数 I_0 与螺旋位错和混合位错密度有关, 根据公式(1)可知道漏电系数 I_0 与螺旋位错和混合位错密度平方成正比。



(a)



(b)

图 6-3 (a)和(b)分别是样品 A 和样品 B 的材料腐蚀后的 AFM 照片

我们可以使用公式 (1) 来拟合图 6-2, 在 5 到 7.5 伏之间和 7.5 到 18 之间分别使用两个能量参数 E_0 , 如表 6-1。

表 6-1 不同样品在不同偏压范围的能量参数 E_0

反向偏压 (V)	5 ~ 7.5			7.5 ~ 18		
样品	A, B	C, D	E	A, B	C, D	E
能量参数 E_0 (eV)	1.35	1.83	2.10	1.71	1.76	1.98

螺旋位错和混合位错引起的电子态与生长条件、晶体结构和组分等有关^[9,15]。我们的第一组样品是生长在 C 面蓝宝石衬底上, 第二组样品是生长在 A 面蓝宝石衬底上的, 虽然在这两种衬底上生长的都是 C 面 GaN, 但是两种衬底的对称性不同而且 GaN 与两种衬底的匹配不同^[16,17], 因此, 我们可以通过分析比较两组样品来了解不同衬底对螺旋位错和混合位错引起的电子态是否有影响。图 6-4 是样品 C 和 D 的 LED 的反向 $I-V$ 特征曲线。

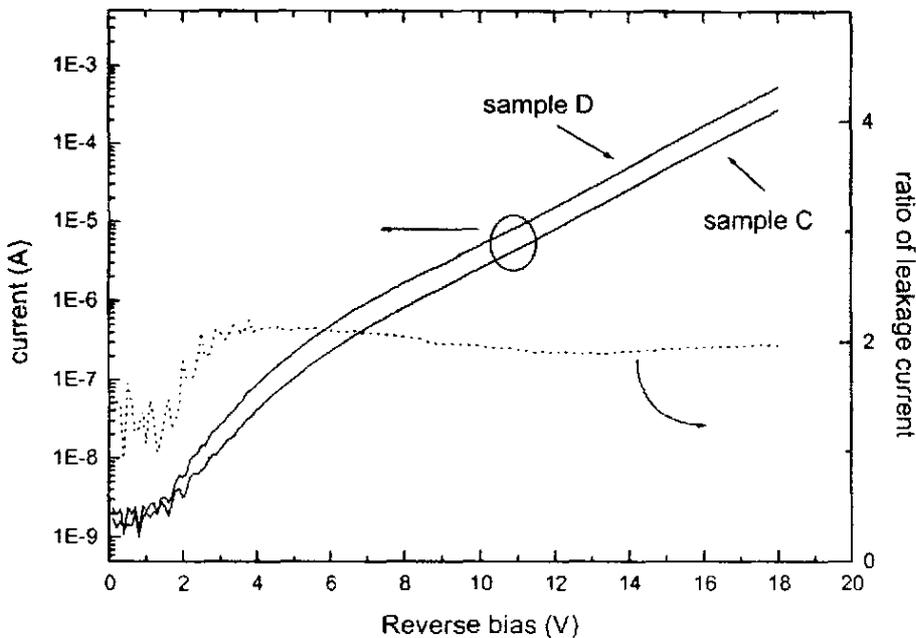
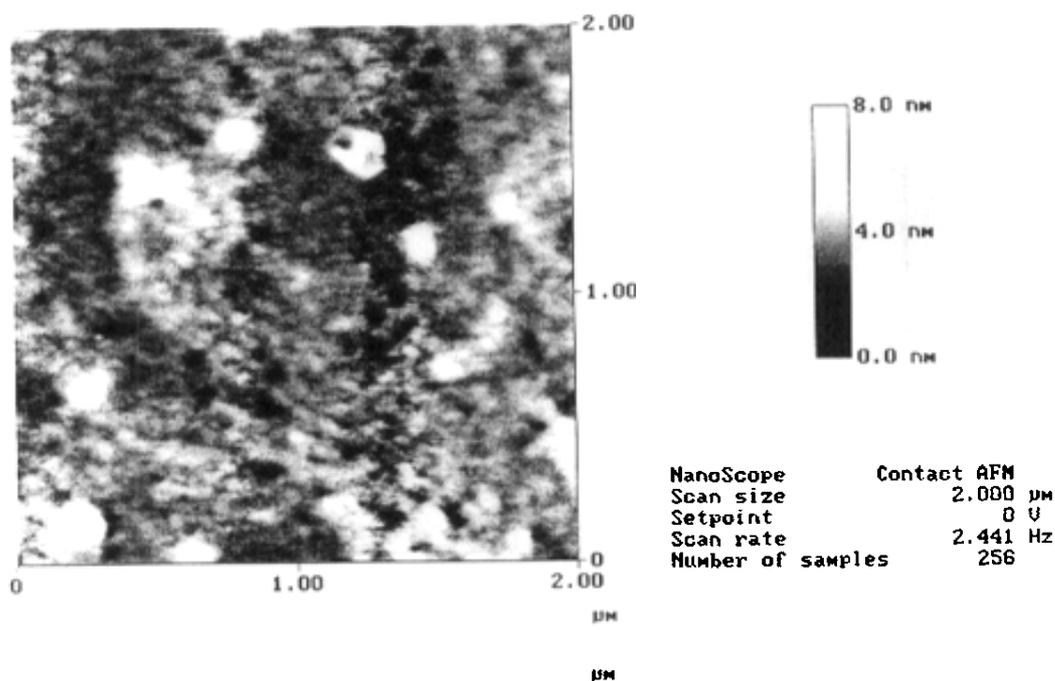


图 6-4 样品 C 和 D 的 LED 的反向 $I-V$ 特征曲线

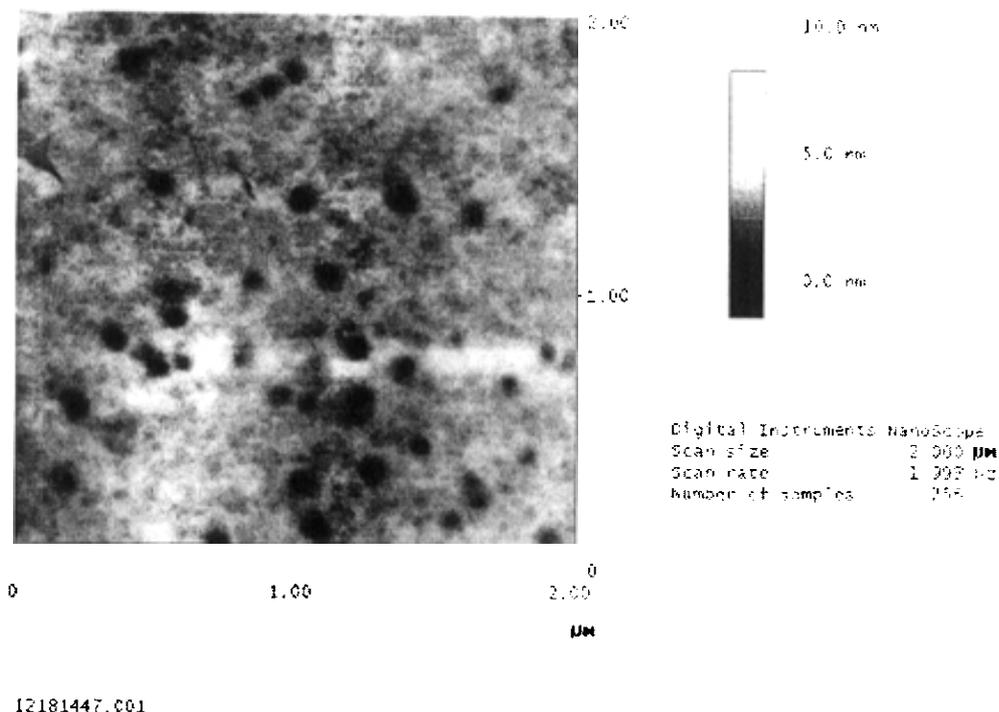
为了比较, 样品 C 与样品 D 的 LED 的反向电流的比值也在图中用虚线表示出来。图 6-4 与图 6-2 很相似, 当反向电压从 0 到 5 伏增加的时候, 两种 LED 电流比值也慢慢升高, 但是从 5 到 18 伏增加的时候, 两种 LED 电流比值几乎不变化而保持一个常数。根据公式 (1) 拟合的能量参数如表 6-1 所示, 可以看到两组样品的能量参数存在差别, 这也表明两组样品中螺旋位错和混合位错引起的电子态有差别, 即在不同衬底上生长的样品中螺旋位错和混合位错引起的电子态有差别。

进一步探讨漏电系数 I_0 与螺旋位错和混合位错密度的关系, 图 6-5(a)和(b)分别是样品 C 和样品 D 的材料腐蚀后的 AFM 照片, 两种样品的腐蚀坑密度分别是 $6.3 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 和 $9 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$, 所以两种材料的螺旋位错和混合位错密度的比值大约为 1.43, 而图 6-4 中的电流比值大约是这个值的平方, 根据公式 (1) 可知漏电系数 I_0 与螺旋位错和混合位错密度平方成正比, 这与第一组样品的分析结果是一致的。



12091518.001

(a)



(b)

图 6-5(a)和(b)分别是样品 C 和样品 D 的材料腐蚀后的 AFM 照片

最后，我们研究了生长时不同反应室气压对材料的漏电影响。第一组样品与第三组样品生长条件相同，但是 GaN 生长时反应室气压前者为 400mbar，后者为 200mbar，我们将分析这两组样品。

关于反应室气压对生长 GaN 的影响，有很多文献报道^[18-20]。在高反应室气压条件下生长时，GaN 的成核密度小。因为 GaN 的生长是一种柱晶生长模式，成核密度小就使柱晶密度小，这样柱晶的尺寸就大。柱晶之间有取向偏差，包括倾斜和扭曲，在柱晶之间的交界处有各种缺陷，增大柱晶的尺寸就可以减少这些缺陷的密度，从而提高晶体质量。所以高压条件下生长的 GaN 材料的漏电流将会更小。

另外，在材料生长的时候，不可避免有杂质进入晶格，不同反应室气压条件下，进入的杂质种类和活性会不同。我们知道，杂质通常容易被位错吸附。不同反应室气压条件下，位错线上原子的悬挂键也可能处于不同的状态。所以不同的

反应室气压条件可能会影响位错引起的电子能态。

图 6-6 是样品 E 的 LED 的反向 $I-V$ 特征曲线。根据公式 (1) 拟合的能量参数如表 6-1 所示, 可以看到第一组和第三组样品的能量参数存在差别, 这也表明两组样品中螺旋位错和混合位错引起的电子态有差别, 即在不同反应室气压条件下生长的样品中螺旋位错和混合位错引起的电子态有差别。

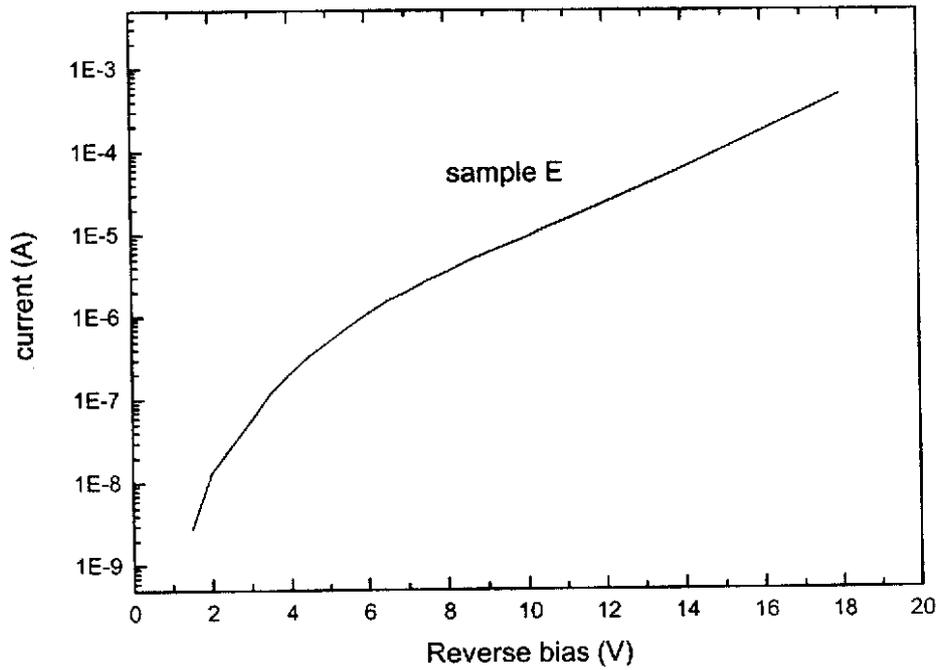


图 6-6 样品 E 的 LED 的反向 $I-V$ 特征曲线

6.3 本章小结

研究了不同样品的反向漏电流与位错之间的关系，GaN 基 LED 的反向电流电压特性不能用常见的肖克莱二极管模型解释。GaN 基 LED 的反向偏压时的电流-电压 ($I-V$) 特征曲线可以用以下公式表示：

$$I = I_0 e^{qV/E_0},$$

其中， I_0 是漏电系数， V 和 E_0 分别是外加偏压和能量参数，在不同的偏压条件下，能量参数 E_0 也具有不同的数值。

LED 的反向漏电流来源主要有扩散电流、产生电流、表面漏电流和位错引起的漏电流等等。研究发现，当电压小的时候，螺旋位错和混合位错引起的漏电流也小，所以其它途径引起的漏电流不能忽略；随着电压增大，螺旋位错和混合位错引起的漏电流迅速增大，其它途径引起的漏电流占的比例越来越小。

通过分析三组样品的反向电流电压特性，我们推断出能量参数 E_0 与螺旋位错和混合位错引起的电子态有关，漏电系数 I_0 与螺旋位错和混合位错密度平方成正比。在不同衬底上生长的样品中螺旋位错和混合位错引起的电子态有差别，在不同反应室气压条件下生长的样品中螺旋位错和混合位错引起的电子态也有差别。

参考文献:

- [1] W. A. Brantley, O. G. Lorimor, P. D. Dapkus, S. E. Haszko, and R. H. Sau, *J. Appl. Phys.* **46**, 2629 (1975).
- [2] A. H. Herzog, D. L. Keune, and M. G. Craford, *J. Appl. Phys.* **43**, 600 (1972).
- [3] R. J. Roedel, A. R. V. Neida, R. Caruso, and L. R. Dawson, *J. Electrochem. Soc.* **126**, 637 (1979).
- [4] J. Elsner, R. Jones, P. K. Sitch, V. D. Porezag, M. Elstner, T. Frauenheim, M. I. Heggie, S. Oberg, and P. R. Briddon, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3672 (1997).
- [5] A. Vertikov, M. Kuball, A. V. Nurmikko, Y. Chen, and S. Y. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2645 (1998).
- [6] S. J. Ronser, E. C. Carr, M. J. Luydowise, G. Girolami, and H. I. Erikson, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 420 (1997).
- [7] T. Hino, S. Tomiya, T. Miyajima, K. Yanashima, S. Hashimoto, and M. Ikeda, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 3421 (2000).
- [8] P. Kozodoy, J. P. Ibbetson, H. Marchand, P. T. Fini, S. Keller, J. S. Speck, S. P. DenBaars, and U. K. Mishra, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 975 (1998).
- [9] J. W. P. Hsu, M. J. Manfra, D. V. Lang, S. Richter, S. N. G. Chu, A. M. Sergent, R. N. Kleiman, L. N. Pfeiffer, and R. J. Molnar, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1685 (2001).
- [10] A. Osinsky, S. Gangopadhyay, R. Gaska, B. Williams, M. A. Khan, D. Kuksenkov, and H. Temkin, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2334 (1997).
- [11] D. V. Kuksenkov, H. Temkin, A. Osinsky, R. Gaska, and M. A. Khan, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1365 (1998).
- [12] K. Shiojima, *J. Vac. Sci. Technol. B* **18**, 37 (2000).
- [13] S. K. Hong, T. Yao, B. J. Kim, S. Y. Yoon, and T. I. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 82 (2000).
- [14] P. Perlin, M. Osinski, P. G. Eliseev, V. A. Smagley, J. Mu, M. Banas, and P. Sartori, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 1680 (1996).
- [15] J. W. P. Hsu, M. J. Manfra, S. N. G. Chu, C. H. Chen, L. N. Pfeiffer, and R. J.

- Molnar, Appl. Phys. Lett. **78**, 3980 (2001).
- [16] A. Alemu, B. Gil, M. Julier, and S. Nakamura, Phys. Rev. B **57**, 3761 (1998).
- [17] V. Darakchieva, P. P. Paskov, T. Paskova, E. Valcheva, B. Monemar, and M. Heuken, Appl. Phys. Lett. **82**, 703 (2003).
- [18] J. Chen, S.M. Zhang, B.S. Zhang, J.J. Zhu, X.M. Shen, G. Feng, J.P. Liu, Y.T. Wang, H. Yang, and W.C. Zheng, J. Crystal Growth **256**, 248 (2003).
- [19] P. Fini, X. Wu, E.J. Tarsa, Y. Golan, V. Srikant, S. Keller, S.P. DenBaars, J.S. Speck, Jpn. J. Appl. Phys. **37**, 4460 (1998).
- [20] K. Uchida, J. Gotoh, S. Goto, T. Yang, A. Niwa, J. Kasai, T. Mishima, Jpn. J. Appl. Phys. **39**, 1635 (2000).

攻读博士学位期间发表的专利和文章：

[1] 发明专利：

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

[2] 实用新型专利：

陈弘，周均铭，李东升，于洪波，贾海强，具有梯形量子阱结构的发光二极管，No.03263586.9

- [3] **Dongsheng Li**, H. Chen, H. B. Yu, Y. J. Han, X. H. Zheng, Q. Huang, J. M. Zhou, Effects of carrier gas on the stress of a-plane GaN films grown on r-plane sapphire substrates by metalorganic chemical vapor deposition, *Journal of Crystal Growth*, 263, 76(2004)
- [4] **D. S. Li**, H. Chen, H. B. Yu, X. H. Zheng, Q. Huang, J. M. Zhou, Anisotropy of A-plane GaN grown on R-plane sapphire by metalorganic chemical vapor deposition, *Journal of Crystal Growth*, 265, 107(2004)
- [5] **D. S. Li**, H. Chen, H. B. Yu, X. H. Zheng, Q. Huang, J. M. Zhou, Growth of a-plane GaN films on r-plane sapphire substrates by metalorganic chemical vapor deposition, *Chinese Physics Letters*, 21, 970(2004)
- [6] **D. S. Li**, H. Chen, H. B. Yu, H. Q. Jia, Q. Huang, J. M. Zhou, Dependence of leakage current on dislocations in GaN based light-emitting diodes, *J. Appl. Phys* (revised)
- [7] **D. S. Li**, H. Chen, H. B. Yu, H. Q. Jia, Q. Huang, J. M. Zhou, Effects of reactor pressure on GaN based light-emitting diodes grown on a-plane sapphire substrates, *Journal of Crystal Growth* (accepted)
- [8] Y. J. Han, H. Chen, H. B. Yu, **D. S. Li**, Z. B. Yan, Q. Huang, J. M. Zhou, Effects of ammonia flow at growth temperature ramping process on optical properties of InGaN/GaN multiple quantum wells, *Journal of Crystal Growth* 253, 203 (2003)
- [9] X. H. Zheng, H. Chen, Z. B. Yan, Y. J. Han, H. B. Yu, **D. S. Li**, Q. Huang, J. M. Zhou, Determination of twist angle of in-plane mosaic spread of GaN films by high-resolution X-ray diffraction, *Journal of Crystal Growth* 255, 63 (2003)
- [10] G. Q. Hu, L. Wan, X. F. Duan, H. Chen, **D. S. Li**, Y. J. Han, Q. Huang, J. M. Zhou, Transmission electron microscopy and atomic force microscopy studies of GaN films grown on AlAs/GaAs(001) substrates, *Journal of Crystal Growth* 252, 517 (2003)
- [11] H. B. Yu, H. Chen, **D. S. Li**, Y. J. Han, X. H. Zheng, Q. Huang, J. M. Zhou, Photoluminescence study of Si-doped $(11\bar{2}0)$ a-plane GaN grown on $(1\bar{1}02)$ r-plane sapphire by metalorganic chemical vapor deposition, *Journal of Crystal*

Growth 263, 94 (2003)

- [12] X. H. Zheng, H. Chen, Z. B. Yan, H. B. Yu, D. S. Li, Y. J. Han, Q. Huang, J. M. Zhou, 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, *Journal of Crystal Growth* 257, 326 (2003)

致 谢

本论文是在导师周均铭研究员和陈弘副研究员的精心指导和亲切关怀下完成的。他们渊博的学识，认真负责的敬业精神和平易近人的作风令我终生难忘。在整个学习和研究中，他们对我悉心指导，严格要求，使我顺利地完成博士论文。借此机会向他们表示衷心的感谢和崇高的敬意。

在学习和工作中，还得到本组的老师和同学的关心和帮助。在这里向他们表示衷心的感谢。他们是：黄绮研究员，杨中兴老师，包昌林老师，李永康老师，王文新老师，郭丽伟老师，贾海强老师，马少陆老师，彭长四老师，弓南老师，王克宁老师，林建明老师，李卫老师，王建明老师，丁新盛老师，牛萍娟博士，郑新和博士，董宏伟博士，刘斌博士以及万里，王文冲，韩英军，于洪波，尚勋忠，吴曙东，李志华，王晶，王晓辉，邢志刚，汪洋，秦齐，周忠堂等同学。

感谢物理所刘玉龙老师和刘双老师在测量方面的帮助。

此外，感谢严振斌老师在作者学习 MOCVD 方面给予很大的帮助。感谢上海兰宝公司和北京圣科佳公司员工的大力支持和帮助。

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、家人和女朋友多年来的支持和鼓励。