

第一章 GaN 基材料与紫外发光二极管介绍

1.1 引言

半导体材料是推动信息时代前进的原动力和发动机,是现代高科技的核心和先导。半个多世纪的实践表明 IT 产业的每一次重大发展都是从半导体材料的进步和突破开始[1]。在半导体工业中,占主要地位的 Si 是第一代半导体材料。六十年代,发展了第二代半导体材料。即 III-V 化合物半导体,其中包括 GaAs, GaP, InP 以及它们的合金。近年来发展的宽禁带半导体材料如碳化硅,金刚石以及 III-V 族氮化物等,由于其广阔的应用前景,被誉为第三代半导体[2-5]。第三代材料具有带隙宽、发光效率高、电子漂移饱和速度高、热导率高、硬度大、介电常数小、化学性质稳定以及抗辐射、耐高温等特性。其中以 GaN 及其相关氮化物的发展尤为引人注目,成为半导体领域中的研究热点[6-8]。GaN 及其相关氮化物的禁带宽度覆盖了从红光到紫外的光谱范围,可以广泛地应用于光电子领域,特别是在蓝光和紫外区域。较高的禁带宽度和硬度,较高的物理和化学稳定性,较强的抗辐射能力以及较大的饱和电子迁移速度使得 III-V 族氮化物在高温和大功率器件领域具有重要的应用前景。

氮化物的研究还将对光储存,光探测和光指示,以及国防等应用领域产生巨大的推动作用。近年来, GaN 材料研究与应用已成为目前全球高技术研究的前沿课题,正在成为微电子、光电子领域重要的新型半导体材料[9-10]。GaN 短波长发光器件已取得了令世人瞩目的进展。如果 20 世纪的产业革命是以硅材料及其集成电路为主的微电子信息产业的话,那么 21 世纪的产业革命将以半导体光源为基础的光电子信息产业。

1.2 GaN 基材料概述

GaN 及其相关 III 族氮化物材料包括:二元的 InN、GaN、AlN, 三元的 InGaN、AlGaIn 和四元的 InGaAlN 等。由于其特有的带隙范围,通过调整合金组份,可以获得从紫外光到可见光这样一个很宽范围的频谱,其优良的光电性能,

优质的材料机械特性和良好的化学稳定性,也使得它们在诸多领域有着很迷人的应用前景[11-12]。其中包括:高亮度彩色发光二极管,高性能紫外光电探测器,蓝色激光二极管等等。同时又由于 GaN 材料具有高热导率、高电子饱和漂移速度和大临界击穿电压等特点,成为研制高频大功率、耐高温、抗辐射半导体微电子器件和电路的理想材料,在通信、汽车、航空、航天、石油开采以及国防等方面有着广泛的应用前景。另外,很强的化学稳定性以及高硬度使 GaN 基材料能够在恶劣的环境下工作,诸如在发动机、太空及航空电子设备中。GaN 基材料的另外一个重要应用领域是紫外波段注入激光器。这类激光器在高密度存储的激光视盘有很好的应用前景。光盘存储的密度和波长 λ 的平方成反比,现在使用的光盘存储的波长是红外和红光,如果使用蓝光激光器,可以使存储密度提高 3-4 倍,使用紫外激光器则可以使存储密度提高 5 倍。此外, GaN 基材料还可以实现白光二极管,其发光效率高于传统的荧光灯,而所需工作电压只要几个伏特,远远低于其他任何照明光源。GaN 基材料的白光 LEDs 可能成为照明光源的下一个革命。表 1-1 列出纤锌矿结构 III-V 族氮化物的物理参数[13],并与前两代半导体材料 Si 和 GaAs 参数作比较。其中有些物理参数(如 InN 的禁带宽度)[14-15]还有待于进一步研究。

总之,以 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(AIN, GaN 和 InN)以及与它们相关的合金和异质结材料,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、高饱和电子迁移速度、高热导率和适中的介电常数等一系列优点。

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)	0.7 (300K)	1.119	1.424
晶体结构	纤锌矿	纤锌矿	纤锌矿	金刚石	纤锌矿
晶格常数 (Å)					
	a=3.112	a=3.189	a=3.548	5.431	5.642
	c=4.982	c=5.185	c=5.8		
热膨胀系数 ($10^{-6}K^{-1}$)					
	a: 4.2	a: 5.59		2.44	6.0
	c: 5.3	c: 3.17			
热导率 W/cm.K	2	1.3		1.40	0.54
折射率					
	2.15	2.33	2.80~3.05	3.4223	4.03
	(0.41 μ m)	(1.24 μ m)		(5 μ m)	(0.55 μ m)
介电常数					
	$\epsilon_0=8.5$	$\epsilon_0=10$	$\epsilon_0=15.3$	$\epsilon=11.9$	$\epsilon_0=13.18$
	$\epsilon_\infty=4.68$	$\epsilon_\infty=5.5$	$\epsilon_\infty=8.4$		$\epsilon_\infty=10.88$
熔点 (K)	3487	2791	2146	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)	3.23	6.15	6.81	2.328	5.307
饱和电子漂移 速度 (cm/s)	1.4×10^{-7}	2.5×10^{-7}	2.5×10^{-7}	1.0×10^{-7}	2.0×10^{-7}

1.3 GaN 基材料的晶体结构

GaN 基材料一般以两种晶体结构形式存在: 即具有六方对称性的纤锌矿结构和立方对称性的闪锌矿结构, 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 [16-17]。另外, 还有很少见的食盐结构。以常见的六方对称性的纤锌矿结构和立方对称性的闪锌矿结构为例。两者都为直接带隙半导体材料, 其中立方带隙 $E_g = 3.26 \text{ eV}$, 六方带隙 $E_g = 3.39 \text{ eV}$ 。通常情况下, GaN 易结晶成六方相, 这与其

它 III-V 族半导体材料化合物有所不同。另外,纤锌矿结构的 GaN 其[001]方向是有极性的,而传统的 III-V 族半导体材料则在[001]方向是无极性的。纤锌矿结构是热力学稳定的相结构,而闪锌矿结构是亚稳相结构。六方 GaN 的晶体结构是由 Ga 或 N 为中心,周围联系了四个近邻的 N 或 Ga,组成的 Ga-N 或 N-Ga 配位四面体,相互连接构成的。沿[100]方向观察, GaN 晶体沿 C 轴方向呈六方紧密堆积排列,见图 3-1 及图 3-2。

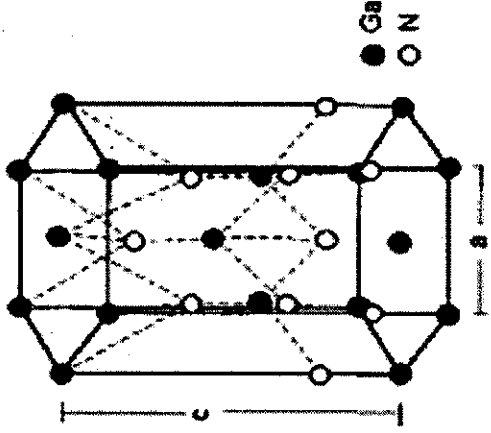


图 3-1. 纤锌矿结构示意图

Fig.3-1. Schematic structure of wurtzite

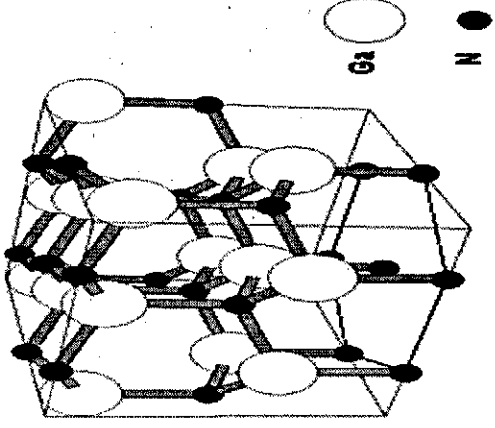


图 3-2. 闪锌矿结构示意图

Fig.3-2. Schematic structure of blende

1.4 GaN 基材料性质

1.4.1 结构与化学性质

对于六方 GaN, 每个单胞含 2 个分子, 则第一布里渊区共有 12 个自由度, 即有 12 个晶格振动模式。其点群为 C_{6v} , 根据群表示理论, 在第一布里渊区中心 Γ 点, 这些振动模式可根据点群的不可约表示分类为: $2A_1 + 2E_1 + 2E_2 + 2B_1$, 其中, 一个 A_1 与一个 E_1 是声学振动模, E_2 模式是 Raman 活性的, A_1 与 E_1 模式是 Raman 红外都活性的, 而 B_1 模式是二者都非活性的。则共有 6 个 Raman 活性模式, 分别为 $A_1(\text{TO})$, $A_1(\text{LO})$, $E_1(\text{TO})$, $E_1(\text{LO})$, $E_2(\text{high})$, $E_2(\text{low})$ 。

GaN 材料非常坚硬, 化学性质也特别稳定。1932 年, Johnson 等人[18]用 Ga 和 NH_3 反应首次合成了 GaN, 并指出这是一种化学性质很稳定的化合物, 不和稀或浓的 HCl 、 HF 和 HNO_3 反应, 但可以和热浓 H_2SO_4 或 NaOH 反应。Maruska 和 Tietjen [19]报道 GaN 在室温下既不溶于水, 也不溶于酸, 但是可缓慢地溶于热的碱溶液

中。实验中发现,结晶质量不好的GaN会被NaOH, H_2SO_4 和 H_3PO_4 腐蚀,而且腐蚀速度很快。Kim等[20]报道用 H_3PO_4 、NaOH和KOH溶液能够去除GaN晶体表面的缺N层,在180℃,腐蚀速度能达到 $45\text{\AA s}^{-1}$ 。Stocker等[21]发现用 H_3PO_4 可以腐蚀{1012}面和{1013}面,熔融的KOH可以腐蚀{1010}面和{1011}面。由于GaN的化学性质很稳定,所以,在很多情况下常规的湿化学腐蚀法难以凑效。近来,干法腐蚀越来越受到关注。用RIE (reactive ion etching) 方法刻蚀GaN晶体,取得了较好的结果[22],关于GaN基器件的腐蚀工艺及研究进展,Pearton等进行了详细的综述报道[23]。

1.4.2 电学性质

对于半导体材料,禁带宽度 E_g 是一个重要的基本参数。一般来说,把禁带宽度大于 2.3eV 的半导体称作宽禁带半导体材料。GaN 是一种宽禁带、直接带隙半导体材料。通常制备的非故意掺杂的 GaN 中普遍存在较高的 n 型本底载流子浓度,大约为 $10^{17}\text{--}10^{21}\text{cm}^{-3}$ [24],这曾经是阻碍氮化物器件研究的重要原因。研究表明:III 族氮化物本底载流子不是来自杂质,而是来自晶体的本征缺陷[25]。人们普遍认为它来自 III 族氮化物中的 N 空位。它将补偿施主,影响 P 型掺杂的效率。

GaN 材料的迁移率测量一般数值为几百 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。当 $T > 200\text{K}$, 主要是声子散射机制, 100K 以下, 是电离杂质散射机制。Ilegems 与 Montgomery 的研究显示[26], 随着载流子浓度增大, 迁移率减小, 这与电离杂质的散射增加相符。Nakamura 等在 1992 年报道了用 MOVPE 方法制得 GaN 样品[27], 室温下电子浓度为 $3.2 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$, $T = 70\text{K}$ 时, 迁移率达 $3000\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。

1.4.3 光学性质

GaN 及其合金材料通过调整合金成分, 其发光波长涵盖了从红色到紫外的光谱范围。Maruska 和 Tietjen 等人首先精确测量了室温时 GaN 的能带结构, 确定其为直接带隙半导体, 带隙宽度为 3.39 eV。从理论上说, 直接带隙半导体材料的电光转化效率最高, 且最容易发光。因为在直接带隙半导体中, 位于价带顶的空穴和位于导带底的电子具有相同的动量方向, 电子要与空穴复合产生光子,

有限和保护可持续发展的需求日益增长的双重背景下,具有十分诱人的应用前景和潜在的巨大市场规模。

人类照明的历史经历了漫长的发展过程,到了1879年爱迪生发明白炽灯后,人类的照明从此进入一个崭新的时代。上世纪九十年代末,随着第三代半导体材料氮化镓的突破和蓝、绿、白光发光二极管的问世,又在孕育一场新的产业革命(照明革命),其标志是半导体灯将逐步替代白炽灯和荧光灯。目前我国能源危机日益严峻,而半导体照明可大大达到节电目的,预计2010年我国用电量将达到2.7万亿度,照明用电量超过3000亿度。由于同样亮度下,半导体灯用电量仅为白炽灯的1/10,只要有1/3的白炽灯被半导体灯取代,每年就能为国家节省用电近1000亿度,相当于一个三峡工程的发电量。发光二极管的正向工作电压低,工作电流小,因此工作安全性好。LED在发光过程中,只有很少一部分的电能变为热能,大部分都变为了光能,半导体灯采用发光二极管作为新光源,在与普通白炽灯保持同样亮度下,其耗电量仅为后者的十分之一,因此能耗小。随着技术的进步,它将成为一种新型的照明光源。目前白光LED的光效已经达到40lm/W,优于白炽灯,次于荧光灯(60lm/W~100lm/W),人们按现在LED技术发展的速度预测,到2010~2015年,白光LED的光效将达到150lm/W~200lm/W,远远超过所有照明光源的光效。此外,现在使用的白炽灯工作的过程中,发出过多的热量,影响环境温度;而现在广泛使用的荧光灯、汞灯等光源中含有危害人体健康的汞,这样在发光过程和废弃的灯管都会对人体的人身健康和环境造成危害。而LED则没有这些问题,是一种无污染的光源。一般来讲,普通白炽灯的寿命约为1000h,荧光灯寿命约10000h,而LED的寿命可达到2~10万h,可见其寿命长得多。LED发光响应快,它的响应时间为纳秒级,荧光灯为0.1ms,日光灯一般为毫秒级。综上所述,LED是一种符合绿色照明要求的光源。

1.5.2 GaN 基发光二极管介绍

GaN 及其合金是九十年代中期迅速发展的半导体材料。GaN 基材料具有发光效率高、热导率高、耐高温、抗辐射、耐酸碱、高强度和高硬度等特性,被认是目前世界上最先进的半导体材料。氮化镓材料可以通过调整合金成份,从而获得从200 nm到653 nm的连续可调的带隙能。因此三族氮化物能覆盖从紫外光

到可见光这样一个很宽范围的频谱,这使得它在诸多领域有着很迷人的应用前景[28]。GaN 基材料的蓝、绿光 LED,作为应用 III-V 族氮化物材料的重要发光器件之一,具有亮度高、能耗低、寿命长、响应快、无辐射等优点,目前已得到广泛的应用。长期以来一直都没有蓝光发光二极管和纯绿光 LED,而 GaN 基材料却弥补了这一缺陷,填补了三基色的空白,成为市场急需、有巨大经济效益的产品并且迅速形成产业, GaN 基器件在高亮度蓝、绿和白光 LED 和紫光、蓝光激光二极管(LD)等领域有广阔的应用潜力和良好的市场前景[29-30]。

GaN 发光二极管(LED)约三十年前由 Pankove 制成[31]。由于没有实现 P 型掺杂,所以器件结构采用 M-I-S 结构(金属-绝缘体-半导体结构)。以后十余年 LED 的研究几乎没有取得进展。随后 Nakamura 等人在克服 P 型掺杂问题后,很快制成了 GaN 的同质结 LED, Nakamura 领导的日亚研究小组在氮化物发光器件的研究中不断取得突破,始终保持了世界领先地位并引起了全世界对 GaN 的研究热潮,被称之为“蓝光革命”[32]。

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,光电转换效率低。在 III-V 族化合物半导体中,适用于制作蓝光 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 0.7eV(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,在世界上掀起了研究 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。

1.6 GaN 基紫外发光二极管介绍

GaN 基蓝、绿光二极管已经取得很大进展,已被广泛用于全色显示和交通信号灯。目前,普通绿色至紫外范围的 LED 广泛应用于交通信号灯、全色显示、液晶屏幕背光板、汽车仪表及内装灯等。GaN 基紫外光 LED 的研制与开发是氮化物半导体材料制备的蓝、绿光 LED 产品的进一步开发与利用。近些年来,紫外发光二极管(UV LED)进入市场,主要用于生物粒子的探测(如吸收范围在 260—340nm 的细菌芽孢的探测)、空气和水的纯化、医疗和诊断等。紫外光 LED 已在国防军事、卫星探测、导弹寻道、鉴别伪钞和小面积卫生消毒等方面有广泛

的应用[33]。传统的紫外灯是采用汞蒸气放电法以获取紫外光源。与其相比,紫外发光二极管发光的紫外光子能量大,是一种新的半导体光电器材,符合环保要求。寿命在 10 万小时,比紫外灯长 100 倍,同时具有单色性好、体积小、寿命长、响应速度快、可靠性高等特点。与一般的发光二极管相比,紫外发光二极管对材料的质量要求更高。目前研究热点是白光二极管和深紫外波段二极管:图 1-3 为目前常用制备白光的三种方式。三原色管芯混合封装可以得到很好的显色指数,但是其制备的高成本使其不是今后发展的方向,针对实现通用照明的目标,蓝光 LED 以及将其转换成黄光的荧光粉材料,红色成分会比较弱,将白光照射在红色物体上会呈现微弱的橙色。目前得到广泛的共识是发展紫外光 LED 来激发多色荧光粉,因为紫外光的能量比蓝光高,制备出的白光 LED 光效可以进一步提高,同时光谱范围更宽,显色指数可以进一步增加,并可以根据需要制备出不同色温或不同颜色的 LED 产品。可以克服由于蓝光色温不均而造成不均匀白光发射的弱点。采用波长 400 nm 附近,具有较高的外量子效率,另外采用 400 nm 波长还有望提高荧光体 RGB 转换效率,这是因为 RGB 各自波长与紫外光之间波长差距很小,波长差距越大,波长转换前后的光能量差也就越大,这一能量差将转换成热能,最终减少转换成光的能量。在低流明照明方面和指示方面,可以采用蓝光+YAG 方式,而在通用照明方面需要发展紫外+荧光粉,获得高质量,低成本紫外 LED 是今后发展通用照明的主要方向。

传统 GaN 基发光二极管的生长是在诸如蓝宝石、硅衬底上进行的,这些衬底的晶格常数和热膨胀系数与 GaN 基材料相差很大,这导致 GaN 基材料生长层的穿透位错密度高达 $10^8\text{--}10^{10}\text{cm}^{-2}$ 。而 InGaN/GaN 量子阱基蓝光 LED 的性能对此影响并不是很大。一般认为,由于 In 组分波动导致的载流子局域化,可以降低非辐射复合几率,因此其发光效率对位错密度不是很敏感[34-35]。但是高位错密度的存在限制了光电子器件性能的进一步提高。特别是对紫外发光二极管而言,由于其有源区 In 的含量少,没有形成有效的局域化效应来抵消位错形成的非复合中心。所以降低位错密度对提高紫外发光二极管性能具有十分重要的意义。同时紫外光在白光照明、屏幕印刷、聚合物固化、环境保护以及军事探测等领域都有重大应用价值,当前的紫外光源比较单一,主要是汞灯和气体激光器,功率较小,发光波长也比较单一。GaN 基 UV-LED 具有长寿命、低电压、波长

可调、环保、方向性好、迅速切换、耐震耐潮、轻便灵活等众多优点，有其它紫外光源无法比拟的优势，随着研究的深入，必将成为应用的主流。

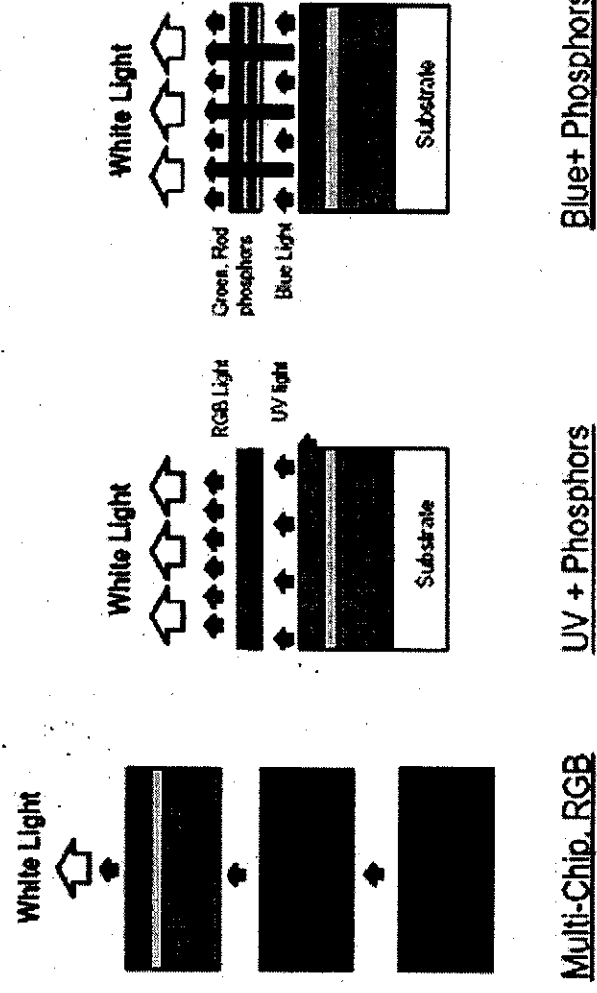


图 1-3. 目前常用制备白光的方式

Fig.1-3. Three common ways to produce white light

参考文献

- [1] 刘恩科,朱秉升,罗晋升等.半导体物理学.北京:国防工业出版社,2002,1-3
- [2] W. C. Johnson, J. B. Parsons, and M. C. Crew. Nitrogen compounds of Gallium III. Gallic nitride. *J. Phys. Chem.* 1932 (36):2651-2654.
- [3] F.A.Ponce,D.P. Bour. Nitride-based semiconductors for blue and green light-emitting devices. *Nature*, 1997(86):351-359.
- [4] 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.* 1986(48)353-355.
- [5] M. Drechsler, D. M. Hofmann, B. K. Meyer, T. Detchprohm, H. Amano and I. Akasaki. Determination of the Conduction Band Electron Effective Mass in Hexagonal GaN. *Jpn.J.Appl.Phys.* 1995 (34): 1178-1179.
- [6] S. Nakamura, M. Senoh, SI. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, T. Kozaki, H. Umemoto, M. Sano, K. Chocho. Continuous-wave operation of InGaN/GaN/AlGaN-based laser diodes grown on GaN substrates. *Appl Phys Lett*, 1998(72): 2014-2016.
- [7] S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh. Candela-class high-brightness InGaN/AlGaN double-heterostructure blue-light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.* 1994 (64) 1687-1689.
- [8] Y.B. Lee, T. Wang, Y.H. Liu, J.P. Ao, Y. Izumi, Y Lacroix. High-Performance 348 nm AlGaN/GaN-Based Ultraviolet-Light-Emitting Diode with a SiN Buffer Layer. *Jpn. J.Appl. Phys.* 2002(41) 4450-4453.
- [9] S.J.Pearton, J.C.Zolper, R.J.Shul, F.Ren. GaN: Processing, defects, and devices. *J.Appl.Phys.* 1999 (86):1-78.
- [10] D.Kapolek, S.Keller, R.Vetury, R.Underwood, P.Kozodoy, S.DenBaars, and U.Mishra. Anisotropic epitaxial lateral growth in GaN selective area epitaxy. *Appl. Phys. Lett.* 1997(71):1204-1206.
- [11] Z.Sitar, M.J.Paisley, B.Yan, J.Ruan, W.J. Choyke, and R.F. Davis. Growth of AlN/GaN layered structures by gas source molecular-beam epitaxy Growth of

AlN/GaN layered structures. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 1990 (8):316-322.

- [12] J W Orton and C T Foxon. Group III nitride semiconductors for short wavelength light-emitting devices. *Rep.Prog.Phys*, 1998 (61):1-75.
- [13] Y. F. Wu, B. P. Keller, S. Keller, D. Kapolnet, P. Kozodoy, S. P. Den-Barrs and U. K. Misshra. Very high breakdown voltage and large transconductance realized on GaN heterojunction field effect transistors. *Appl. Phys. Lett*, 1996(69):1438-1440.
- [14] Wu. J et al. Unusual properties of the fundamental band gap of InN. *Appl. Phys. Lett*, 2002 (80):3967-3969.
- [15] Matsuoka T, Okamoto H, Nakao M, Harima H and Kurimoto E. Optical bandgap energy of wurtzite InN. *Appl. Phys. Lett*. 2002(81):1246-1248.
- [16] J.Karpinski, and S.Porowski. High pressure thermodynamics of GaN.J. Cryst.Growth, 1984 (66):11-20.
- [17] C. Y. Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen, and A. Zunger. Zinc-blende-wurtzite polytypism in semiconductors. *Phys. Rev. B*, 1992(46):10086-10097.
- [18] W. C. Johnson, J. B. Parsons, and M. C. Crew.Nitrogen compounds of Gallium III. Gallic nitride, *J. Phys. Chem*, 1932 (36):2651-2654.
- [19] H.P.Maruska and J.J.Tietjen. The preparation and properties of vapor-deposited single-crystal-line GaN. *Appl.Phys.Lett*, 1969 (15):327-329.
- [20] B. J. Kim, J. W. Lee, H. S. Park, Y. Park, and T. I. Kim. Wet etching of (0001) GaN/Al₂O₃ grown by MOVPE. *J. Electron. Mater*, 1998 (27):32-34.
- [21] D. A. Stocker, E. F. Schubert, and J. M. Redwing. Crystallographic wet chemical etching of GaN. *Appl. Phys. Lett*, 1998 (73):2654-2656.
- [22] H. Morkoç, 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.*, 1994 (76):1363-1398.
- [23] Z.Sitar, M.J.Paisley, B.Yan, J.Ruan, W.J. Choyke, and R.F. Davis. Growth of AlN/GaN layered structures by gas source molecular-beam epitaxy Growth of AlN/GaN layered structures. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 1990 (8):316-322.
- [24] 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*.

1986(48):353-355.

- [25] N. Yoshimoto, T. Matsuoka, T. Sasaki, and A. Katsui. Photoluminescence of InGaN films grown at high temperature by metalorganic vapor phase epitaxy. Appl.Phys.Lett. 1991(59) :2251-2252.
- [26] Illegems M and Montgomery H C, Electrical properties of n-type vapor-grown gallium nitride. J.Phys.chem.solid. 1973 (35):885-895
- [27] Nakamura S,Mukai T and Senoh M, In situ monitoring and Hall measurements of GaN grown with GaN buffer layers. J.Appl.Phys. 1992 (71):5543-5549
- [28] Mukai T, Yamada M and Nakamura S. Characteristics of InGaN-Based UV/Blue/Green/Amber/Red Light-Emitting Diodes. Jpn. J. Appl. Phys. 1999(38): 3976-3981.
- [29] S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh. Candela-class high-brightness InGaN/AlGaIn double-heterostructure blue-light-emitting diodes. Appl. Phys. Lett, 1994 (64): 1687-1689.
- [30] J. W. Orton and C. T. Foxon. Group III nitride semiconductors for short wavelength light-emitting devices. Rep.Prog.Phys, 1998 (61):1-75
- [31] R.L.Aggarwal, P A .Maki, R .J. Molnar, Z .L .Liau and L.Melngaili. Optically pumped GaN/Al_{0.1}Ga_{0.9}N double-heterostructure ultraviolet laser, 1996(79): 2148-2150.
- [32] T.J. Schmidt, X.H.Yang, W Shan, J. J. Song, A. Salvador, W Kim, O. A ktas, A .Botchkarev and H.Morkoc. Room-temperature stimulated emission in GaN/AlGaIn separate confinement heterostructures grown by molecular beam epitaxy. Appl. Phys.Lett,1996(68):1820-1822.
- [33] T. Mukai, D. Morita, and S. Nakamura. High power UV InGaN/AlGaIn double heterostructure LEDs. J. Cryst. Growth, 1998(189/190):778-781.
- [34] D. D. Koleske, A. J. Fischer, A. A. Allerman, C. C. Mitchell, K. C. Cross, S. R. Kurtz, J. J. Figiel, K. W. Fullmer, W. G. Breiland.Improved brightness of 380 nm GaN light emitting diodes through intentional delay of the nucleation island coalescence. Appl. Phys. Lett, 2002(81):1940-1942.
- [35] Y.B. Lee, T. Wang, Y.H. Liu, J.P. Ao, Y. Izumi, Y Lacroix. High-Performance 348

nm AlGaIn/GaN-Based Ultraviolet-Light-Emitting Diode with a SiN Buffer Layer. Jpn. J. Appl. Phys, 2004(41):4450-4453.

第二章 GaN 基材料外延生长概述

2.1 引言

1938年Juza等人用氨气通过热源首次合成了针尖状GaN[1], 1969年 Maruska采用氢化物汽相外延(HVPE)首先在蓝宝石上制备GaN单晶薄膜[2]。尽管人们对于GaN体单晶材料的生长进行了许多探索, 但是由于GaN在高温生长时氮的裂解压很高, 目前很难得到大尺寸的GaN体单晶材料, 即使采用了高温和高压技术, 也只能制备出针状或小尺寸的片状GaN晶体。所以只能在其它衬底上进行异质外延生长。目前最广泛采用的是蓝宝石衬底[3], 它具有与III族氮化物相同的六方对称性, 其制备工艺成熟, 价格较低, 易于清洗和处理, 而且在高温下具有很好的稳定性, 可以大尺寸稳定生产。但是蓝宝石的晶格常数与GaN相差14%, 这样大的失配度不可避免地在在外延薄膜中引起高密度的缺陷[4,5]。但是高的位错密度仍然是GaN基光电子器件进一步发展的重要瓶颈, 如何进一步提高晶体质量仍然是氮化物材料体系研究的重点之一。

2.2 GaN 基材料生长研究历史

Maruska等人于1969年第一次成功地制备出GaN单晶膜, 当时采用的生长方法为氢化物汽相外延(HVPE)法。通过该方法制备出的较好质量的GaN为随后氮化物的大量研究奠定了基础。然而, 当时的GaN材料的载流子浓度一般为 10^{19} cm^{-3} , 本底浓度较高, 影响了氮化物材料研究的进展, 所以, 氮化物的研究十分缓慢。本世纪的80年代和90年代, 在氮化物的研究取得了几个关键性的突破:

首先出现了双流法的金属有机化学汽相沉积(MOCVD)生长工艺, 所谓双流就是让MO源平行于衬底通过而让载气和氢化物垂直入射[6]。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材料的发展, 为提高材料的质量提供了技术保障。该工艺的采用主要避免了寄生反应的发生, 提高材料的表面光洁度, 从而提高了材料的质量。几乎在采用双流流法的同时, 人们又

采用了两步生长法,即先低温生长AlN或GaN缓冲层和而后生长GaN单晶层的方法[7]。这一突破推动了GaN材料突飞猛进的发展。两步生长工艺首先在较低的温度下($500\sim 600^{\circ}\text{C}$)生长一层很薄的GaN和AlN作为缓冲层(buffer),再将温度调整到较高温度以生长GaN外延层。从而在蓝宝石衬底上制备出了高质量的、能满足器件要求的氮化物材料。另外一个重要的突破就是P型GaN材料的实现。制作高亮度发光二极管和激光二极管,必须采用p-n结载流子注入,以提高注入效率。但长期以来人们一直得不到P型氮化物,主要原因是电子浓度过高和找不到理想的P型掺杂剂。1989年,Amano和Akasaki在对掺Mg的GaN单晶膜进行低能电子束辐照时,首次获得p型GaN。1992年,Nakamura研究小组采用在 N_2 气氛下对掺Mg的GaN进行退火后得到了P型GaN[8,9]。与低能电子束辐照工艺相比,采用热退火的方法,具有方便快捷,样品的空穴浓度均匀等优点。在此以后人们一直采用该方法获得高亮度LED和LD的高度P型化GaN层。随后人们也相继提出了产生P型的机制。实验结果表明,氮化物中受主补偿的机制主要是在生长过程中受主和H原子结合形成中性复合物而产生受主的钝化现象,而激活的过程实际上是被钝化的受主的脱H过程。这一机制也被后来的许多实验和理论计算所证实。在以上几个突破的基础上,人们通过不断改进生长工艺,并采用Si、Zn共掺的InGaN有源层,以增加有效发光中心,1992年,Nakamura在GaN单晶膜上生长出高质量且具有很强带边发光峰的InGaN合金膜,制作出双异质结(DH)高亮度蓝、绿发光二极管。侧向外延生长法的采用是GaN材料发展的又一重要的里程碑。用MOCVD生长的GaN及其合金材料,尽管已经制备出高亮度的发光二极管,但其位错密度很高,往往可达 $10^{10}\sim 10^{12}\text{cm}^{-2}$ 。这主要是由于氮化物与衬底之间存在巨大的晶格失配和热应力造成的。由于该方法的出现,使一直困扰人们的GaN材料的高密度位错问题得到了解决。采用该工艺已经成功制备出寿命高于10000小时的激光器,侧向外延的生长方法具有很大的应用前景。

2.3 金属有机化学气相沉积(MOCVD)介绍

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(Metal-organic Chemical Vapor Deposition 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,更加具有其它外延方法不可比拟的优势。金属有机化学气相沉积已经成为制备GaN及其相关三元、四元合金薄膜的主流生长技术[10,11]。

MOCVD设备一般可分为五个主体部分:载气和源供应系统,反应室,控制系统,尾气处理系统和安全保障系统。MOCVD所用的源有气体源和需要用载气携带的固、液体源;控制系统又分为开关、压强、流量和温度四个控制系统,分别控制阀门的开和关,输送管道和反应室的压强,载气及气体源的流量和反应室以及源的温度等;尾气处理系统由裂解炉和喷淋塔或化学催化吸附室组成,用于分解和吸收尾气中的有毒物质,减少污染;安全系统包括高温、高压、水冷、有毒气体和可燃气体报警装置以及应急反应装置,用于保证系统和操作人员的安全。

MOCVD的工作原理大致为:当有机源处于某一恒定温度时,其饱和蒸汽压是一定的。通过流量计控制载气的流量,便可知载气流经有机源时携带的有机源的量。多路载气携带不同的源输送到反应室入口混合,然后输送到衬底处,在高温作用下发生化学反应,在衬底上外延生长。反应副产物经尾气排出。MOCVD中生长机制很复杂,其过程可以简单分为以下几个阶段[12-13]:

- (1) 反应物气体混合物输送到外延生长区。
- (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, MOCVD方法的生长速率适中,可以比较精确地控制膜厚,特别适合于LEDs和LDs的大规模工业化生产。目前已经成为使用最多,生长材料和器件质量最高的方法。

其它常见生长 GaN 基材料的方法还有氢化物气相外延 (HVPE)、分子束外延 (MBE)。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。HVPE 技术的材料生长速率很高,可达 100 $\mu\text{m}/\text{h}$ 。HVPE 的缺点是很难精确控制膜厚,反应气体对设备具有腐蚀性,影响 GaN 材料纯度的

进一步提高。同时 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低位错密度的材料。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。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。这种方法的生长速率较慢, 可以精确地控制膜厚, 特别适合于量子阱、超晶格等超薄层结构的生长。但对于外延层较厚的器件, 生长时间较长, 不能满足大规模生产的需要。同时, 较低的生长温度和有效氮源的缺乏也限制了 MBE 在 GaN 基材料和器件领域的进一步发展。

综上, 与其它外延方法相比, MOCVD 方法更易实现低压外延生长, 能减少自掺杂, 能减少外延生长过程的存储效应和过渡效应, 从而获得衬底—外延界面杂质分布更陡的外延层[14-15]。低压下, 能减少某些气相中的化学反应, 便于生长含 In 组分的 InGa_xN_{1-x} 化合物外延层。

2.4 侧向外延 Epitaxial lateral overgrowth (ELO)

虽然 GaN 材料与器件研究开发已经取得了很大进展, 但是仍然存在一些因素制约了 GaN 器件性能的进一步提高, 由于 GaN 熔点高、硬度大、饱和蒸汽压高, 要生长大尺寸 GaN 体单晶十分困难, 而且生长成本高, 离实际应用还有相当长的距离。所以目前都是在异质衬底上生长氮化物薄膜。现在最普遍使用的氮化物外延膜衬底材料是 c 面蓝宝石, 这主要是因为 Al₂O₃ 晶体生长工艺成熟、成本相对较低、物化性能稳定。但是由于 (0001) Al₂O₃ 晶体与其上外延的 (0001) GaN 膜的晶格失配比较大(大于 14%), 在外延膜中产生了较大的应力从而引起大量的缺陷, 降低 GaN 外延层中的缺陷密度是改善 GaN 晶体质量和提高器件性能的重要途径, 而实践已经证明侧向外延(Epitaxial Lateral Overgrowth)能有效降低 GaN 外延层中的缺陷密度 [16-18]。此外, 已经发展出多种方案来降低 GaN 中的位错密度, 这包括悬臂生长(Pendeo Epitaxy)[19,20], 原位淀积 SiN_x 掩模[21]等。用侧向外延的方法来降低晶体中的位错密度已经是提高 GaN 材料质量的重要手段之一。

侧向外延是在已经获得的 GaN 外延层上淀积掩膜材料, 主要是 SiO₂ 或 Si₃N₄,

并光刻出特定的图形窗口，一般是在GaN外延层上进行，两步法生长的GaN外延层，起侧向外延时GaN再生长时模板的作用，以实现选区域生长和侧向外延。具具体方法如下：先用溅射方法沉积一定厚度的 SiO_2 ， Si_3N_4 等材料作为掩膜，然后用，常规的光刻和腐蚀刻蚀出所需的图形窗口。由于GaN在 SiO_2 上异质成核，形成能远大于在GaN窗口的形成能，从而实现选择性外延，当占空比(掩膜宽度/窗口宽度)合适时，侧向生长一定时间后相邻窗口区域的GaN便可以相互汇合，从而生长出连续、平整的GaN外延层[22-24]。侧向外延之所以能大幅度降低GaN层中的位错密度，改善GaN的外延层质量，主要是依靠位错转向和闭合位错环实现位错湮灭[25]和掩膜层对位错的遮拦[26]来实现降低位错密度。

1997年，Nakamura利用侧向外延技术成功制备出了寿命超过10000小时的GaN蓝光激光器，并在此基础上实现了器件的商品化。现在，侧向外延技术已经成为GaN器件制备中重要的外延方法。

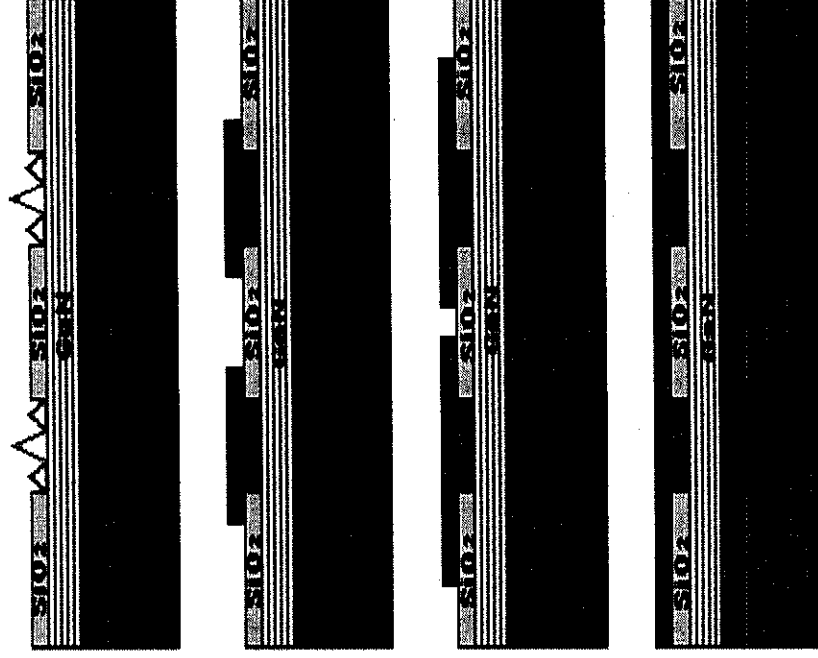


图2-2. GaN侧向外延过程的示意图

Fig. 2-2. A schematic procedure of Lateral Epitaxial Overgrowth (LEO)

2.5 图形衬底上侧向外延生长

侧向外延生长技术并不完美,目前来讲仍然存在很多问题。对于有 SiO_2 或 SiN_x 掩膜层的外延生长技术,掩膜层的存在易导致自掺杂引入生长层中,增加位错,不利于晶体质量的提高[27-28]。许多侧向外延技术首先要生长一定厚度的 GaN,而后进行掩膜处理。这样就必须要间断生长,并把样品从生长室中取出另行掩膜操作。整个过程将不可避免对样品造成一定程度的污染。掩膜层做完后要进行一次生长。反复操作也不利于降低成本,节省时间和资源。此外,对于掩膜层与生长层接触式的外延生长容易在生长层中引进应力,也不利于位错密度的降低。

目前,外延技术中普遍存在 wing tilt 问题,即侧向外延 GaN 的晶向与在衬底部位生长的 GaN 晶向不一致,存在的偏角称为 wing tilt [28]。Wing tilt 的存在导致侧向结合处位错增多,且不容易使 GaN 长平整。需要生长很厚(超过 $10\text{ }\mu\text{m}$)的 GaN 才能消除 wing tilt。因此需要进一步的优化和发展侧向外延生长技术。

目前广泛采用的干法刻蚀容易对蓝宝石衬底表面,特别是台面边缘部位,造成一定的污染和损伤,不利于外延层晶体质量的进一步提高[28]。为了克服上述缺点,本课题组发展了一种采用在湿法刻蚀出图形的蓝宝石衬底上侧向外延 GaN 的方法。

首先在 C 面蓝宝石上淀积一层 SiO_2 ,并用标准的光刻技术在 SiO_2 掩膜上延伸 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 和 $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ 方向制作出长条形图案;然后在 300°C 浓硫酸中腐蚀数分钟,在没有 SiO_2 保护的蓝宝石表面将被腐蚀出三角形的深沟,紧接着将衬底上的 SiO_2 去除并清洁衬底表面,最后在这种衬底上依照通行的两步生长法生长 GaN 外延膜。由于外延不能在深沟的侧面上发生,外延膜只能生长在没有腐蚀的 C 面蓝宝石上,并向两边侧向外延,得到了质量非常好的外延薄膜。

2.6 Aixtron2400HT 设备简介

本论文实验中材料生长采用的设备是德国 Aixtron 公司的 2400G3 (HT) 型 MOCVD,见图 2-3。Aixtron 公司设备以“行星式旋转”生长 GaN 技术为代表,该设备采用水平式生长和气浮轴承式结构,衬底盘比较大且缓慢进行匀速公转,衬

底盘上的晶片被从下到上的气流轻轻托起进行匀速自转,同时源材料气流从反应室顶部注入,在衬底上方变成平流方式,补充了源材料因为生长消耗引起的不均匀性,从而保证了材料大面积,均匀地生长。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,表面涂附有一层SiC材料。

Aixtron 2400HT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: $2 \times \text{TMGa}$, 用于生长GaN Buffer; TEGa , 用于生长 InGaN ; In 源为 TMIIn ; Cp_2Mg : 用于p型掺杂。MO源的载气为高纯的 H_2 和 N_2 , n型掺杂采用 SiH_4 。N源为两路高压气瓶装液态 NH_3 , 其纯度为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, 分别由上下两层从中心通入加热的反应室当中, 用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, 用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天花板(ceiling)隔离, ceiling背面与水冷铝盖板之间流过 H_2 和 N_2 的混合气体, 由于 H_2 和 N_2 的比热不同, 可以通过以改变 H_2 和 N_2 的比例来控制反应腔内的温度场的分布。

在材料生长中, 进行原位监控。具体为采用一束光照射到蓝宝石衬底表面, 然后探测反射光强度随生长的变化。反射光强度受衬底表面及晶体质量影响。因此, 可以利用反射光强度直接比较评价生长条件对所得外延片质量的影响。由于外延层上下面对光反射产生光程差, 形成一系列干涉峰。其振幅的大小及变化也反映了晶体质量的变化。通过干涉峰的振荡周期还可计算生长层的厚度。

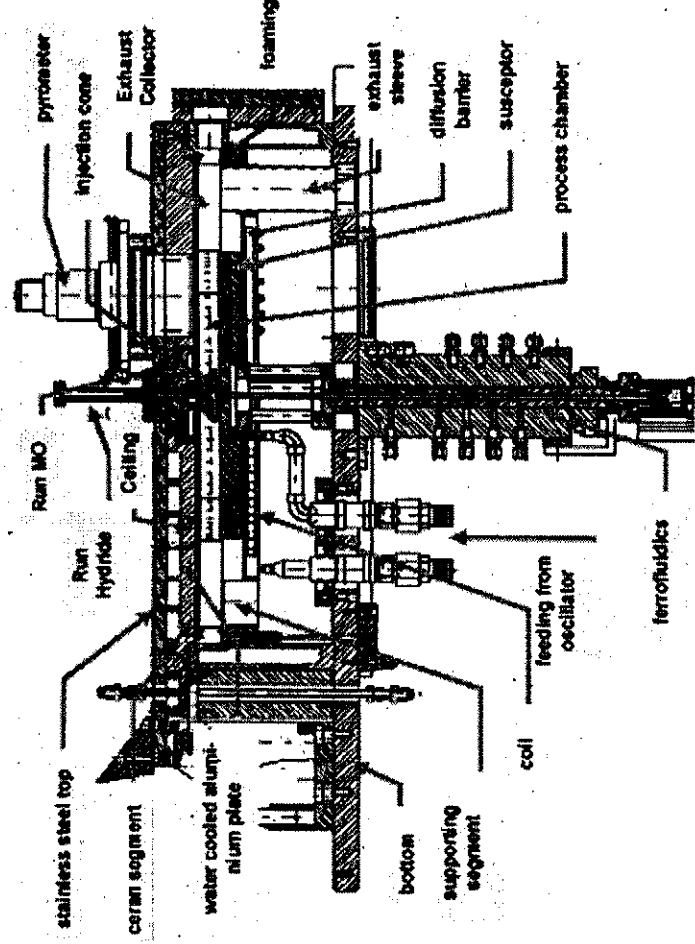


图 2-3. Aixtron2400HT 型 MOCVD 反应室结构

Fig. 2-3. Aixtron2400HT MOCVD reactor structure

参考文献

- [1] W. C. Johnson, J. B. Parsons, and M. C. Crew, Nitrogen compounds of Gallium III. Gallic nitride. *J. Phys. Chem.*, 1932 (36):2651-2654.
- [2] H.P. Maruska and J.J. Tietjen. The preparation and properties of vapor-deposited single-crystal-line GaN. *Appl. Phys. Lett.*, 1969 (15):327-329.
- [3] S. Nakamura and G. Fasol, *The Blue Laser Diode* (Springer), Berlin, (1997).
- [4] X. H. Wu, P. Fini, S. Keller, E. J. Tarsa, B. Heying, U. K. Mishra, S. P. DenBaars, and J. S. Speck. Excimer-Laser Crystallization of Silicon-Carbon Films and Their Thin-Film Transistor Application. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1996(35):1648-1651.
- [5] P. Venneques, B. Beaumont, S. Haffouz, M. Vaille, and P. Gibart. Influence of in situ sapphire surface preparation and carrier gas on the growth mode of GaN in MOVPE. *J. Cryst. Growth*, 1998 (187):167-177.
- [6] I Akasaki, H Amano, Y Koide, et al. Effects of an buffer layer on crystallographic structure and on electrical and optical properties of GaN and Ga_{1-x}Al_xN (0 < x ≤ 0.4 films grown on sapphire substrate by MOVPE. *J Cryst Growth*, 1989, (98): 209 -219.
- [7] 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.*, 1986 (48) :353-355.
- [8] 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.*, 1989 (28): 2212-2214.
- [9] Wonseok Lee, Jae Limb, Jae-Hyun Ryou, Dongwon Yoo, Theodore Chung and Russell D. Dupuis. Effect of thermal annealing induced by p-type layer growth on blue and green LED performance. *Journal of Crystal Growth*, 2006(287) :577-581
- [10] A.G Thompson. MOCVD technology for semiconductors. *Mater. Lett.*, 1997 (30):255-263.
- [11] J.J. Coleman. Metalorganic chemical vapor deposition for optoelectronic devices.

Proceedings of the IEEE, 1997(85):1715-1729.

- [12] G. B. Stringfellow, A critical appraisal of growth mechanisms in MOVPE, Journal of Crystal Growth, 1984(68):111-122.
- [13] G. B. Stringfellow, Organometallic Vapor-Phase Epitaxy Theory and Practice, (Academic Press, USA, 1999).
- [14] D. W. Shaw, Kinetic aspects in the vapour phase epitaxy of III-V compounds, Journal of Crystal Growth, 1975(31): 130-141.
- [15] K.Hiramatsu, S.Itoh, H.Amano, I.Akasaki, N.Kuwano, T.Shiraishi, and K.Oki, Growth mechanism of GaN grown on sapphire with AlN buffer layer by MOVPE. Journal of Crystal Growth, 1991(115): 628-633
- [16] Kapolnek D, Keller S, Vetry R, Underwood R D, Kozodoy P, Denbaars S P, and Mishra U K, Anisotropic epitaxial lateral growth in GaN selective area epitaxy. Appl. Phys. Lett, 1997 (71): 1204-1206.
- [17] Davis, R. F., Gehrke, T., Linthicum, K. J., Zheleva, T. S., Preble, E. A., Rajagopal, P., Zorman, C. A., Mehregany, M. Pendeo-epitaxial growth of thin films of gallium nitride and related materials and their characterization. Journal of crystal growth, 2001 (225):134-140.
- [18] Davis, R. F., Nam, O. H., Zheleva, T. S., Gehrke, T., Linthicum, K. J., Rajagopal, P.. Lateral- and pendeo-epitaxial growth and defect reduction in GaN thin films. Materials science forum, 2000 (338):1471-1476.
- [19] S.Yoshida, S. Misawa and S. Gonda. Improvements on the electrical and luminescent properties of reactive molecular beam epitaxially grown GaN films by using AlN-coated sapphire substrates. Appl. Phys. Lett. 1983 (42):427-429
- [20] Gehrke T, Linthicum K J, Preble E, Rajagopal P, Ronning C, Zorman C, Mehregany M, and Davis R F. Pendeo-epitaxial growth of gallium nitride on silicon substrates. Journal of Electronic Materials, 2000 (29):306-310.
- [21] Wang T, Morishima Y, Naoi N, et al. A new method for a great reduction of dislocation density in a GaN layer grown on a sapphire substrate. Journal of Crystal Growth, 2000 (213):188-192.
- [22] Kapolnek D, Keller S, Vetry R, Underwood R D and Kazodoy P. Anisotropic

epitaxial lateral growth in GaN selective area epitaxy. Appl. Phys. Lett. 1997(71):1204-1206.

[23] Marchand H, Wu X H, Ibbeston J P, Fini P, Kozodoy P, Keller S, Speck J S, DenBaars S P, and Mishra U K. Microstructure of GaN laterally overgrown by metalorganic chemical vapor deposition. Appl. Phys. Lett. 1998(73):747-749.

[24] T.S. Zheleva, O. H. Nam, M.D. Bremser, and R.F. Davis. Dislocation density reduction via lateral epitaxy in selectively grown GaN structures. Appl. Phys. Lett. 1997(71):2472-2474.

[25] W. Yang, S. A. McPherson, Z. Mao, S. Mckernian, C. B. Carter. Single-crystal GaN pyramids grown on (1 1 1)Si substrates by selective lateral overgrowth. Journal of Crystal Growth, 1999(204):270-274.

[26] J. Z. Domagala, Z. R. Zytewicz, B. Beaumont, J. Kozlowski, R. Czernietzki, P. Prystawko, and M. Leszczynski. X-ray diffraction studies of epitaxial laterally overgrown (ELOG) GaN layers on sapphire substrates. Journal of Crystal Growth, 2002 (245): 37-49.

[27] Hailong Zhou, S.J. Chua, Keyan Zang, L.S. Wang, S. Tripathy, N. Yakovlev and Osipowicz Thomas. InGaN multiple quantum wells grown on ELO GaN templates and the optical properties characterization. Journal of Crystal Growth, 2007(298): 511-514.

[28] C. I. H. Ashby, C. C. Willan, Han Jung, N. A. Missert, P. P. Provencio, et al. Low-dislocation-density GaN from a single growth on a textured substrate. Appl. Phys. Lett. 2000 (77): 3233-3235.

第三章 蓝宝石图形衬底外延生长 GaN 研究

2.1 引言

GaN 是制备光电子和微电子器件的重要材料, 传统的 GaN 的生长是在诸如蓝宝石, 硅衬底上。由于 GaN 与衬底之间的晶格常数以及热膨胀系数存在很大的差异, 这就导致了 GaN 中位错密度高达 10^8 - 10^{10} [1-2]。这限制了 GaN 基器件性能的进一步提高。研究已表明侧向外延生长 (ELO) 是一种可以有效降低位错密度的方法[3-4], 图形衬底外延的生长方式就是侧向外延生长的一种方法, 目前世界上很多课题组都有报道采用这种方法外延生长出高质量的 GaN 基材料。对于蓝宝石图形衬底的刻蚀, 一般采用的都是干法刻蚀技术[7-9]。干法刻蚀容易对蓝宝石衬底表面, 特别是台面边缘部位, 易造成一定的污染和损伤, 不利于外延层晶体质量的进一步提高。我们课题组采用的是湿化学刻蚀的蓝宝石图形衬底[5-6], 与通常采用的干法刻蚀制备得到衬底相比, 可以克服干法刻蚀对衬底造成损伤和污染, 有利于外延层晶体质量的进一步提高。“Wing tilt” (即台面 GaN 与侧向外延 GaN 之间的晶向不一致) 是侧向外延生长中常见的一种现象, 对此尚没有统一的理论解释。在本章中分别对非优化生长条件下的已汇合与尚未汇合样品中出现“wing tilt”的形成机制做了研究。

3.2 实验过程

图3-1为湿化学刻蚀法制备蓝宝石图形衬底示意图, 首先采用等离子体加强的化学气相沉积 (PECVD) 方法在清洁的2英寸c面蓝宝石 (α - Al_2O_3) 衬底上蒸镀3000Å厚度的二氧化硅薄膜, 在刻蚀蓝宝石的过程中, 二氧化硅充当保护膜, 保护其下面的衬底部分不被刻蚀。经过光刻胶显影成像后, 然后进行烘烤, 目的在于移去剩余的溶剂及水汽, 使光刻胶内未被溶解的感光化合物和树脂间的结合更紧密, 以增加光刻胶对热的稳定性及和底层物质的附着力, 在将来的刻蚀工艺中起到保护好图形的作用。然后用去胶液去除光刻胶, 形成表面具有周期性二氧化

化硅条形图纹的蓝宝石样品, 然后以硫酸与磷酸的混合物($\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_3\text{PO}_4=3:1$) 在 400°C 进行湿法刻蚀蓝宝石图形衬底, 得到槽宽大约 $3\mu\text{m}$, 台面宽 $3.5\mu\text{m}$ 的周期性蓝宝石图形衬底, 随后用稀释的 HF 酸去除二氧化硅保护膜, 接着用去离子水将样品冲洗十分钟, 最后用高纯氮气吹干。

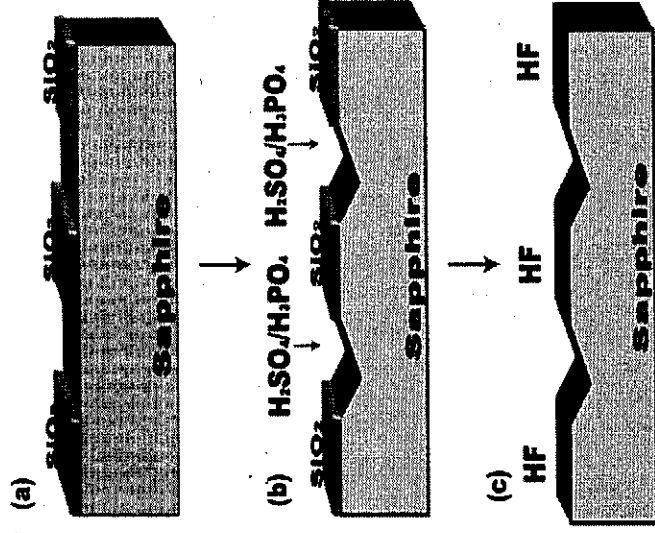


图 3-1. 湿化学刻蚀法制备蓝宝石图形衬底示意图

Fig. 3-1. A schematic procedure of preparing maskless grooved sapphire by wet chemical etching.

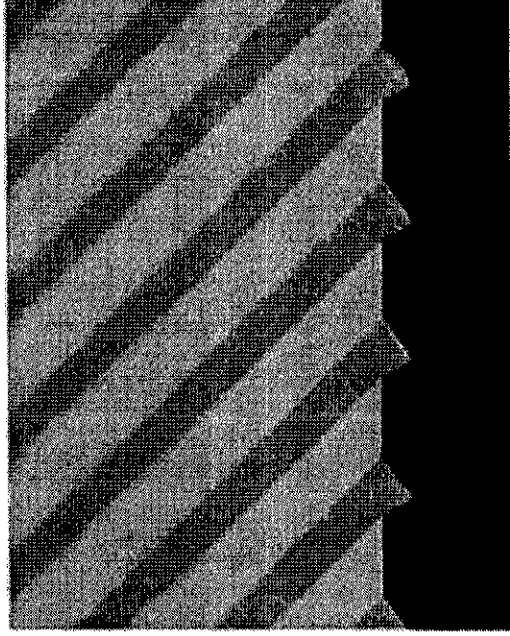


图 3-2. 湿化学刻蚀法制备蓝宝石图形的断面扫描电镜图

Fig.3-2. Cross-sectional SEM micrograph of maskless grooved sapphire obtained by wet chemical etching

将前面湿法刻蚀得到的图形衬底和普通 C 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。随后衬底温度升高到 1150℃进行高温退火。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。并采用 EpiMetric 原位监视反射谱, 其原理是使用干涉测量法测量厚度不断变化的外延层, 因为从一个外延层的底面和上表面反射上来的光的相位不同, 当入射的光波长是一定时, 干涉的强度就会随着顶层的外延层生长过程产生周期震荡。

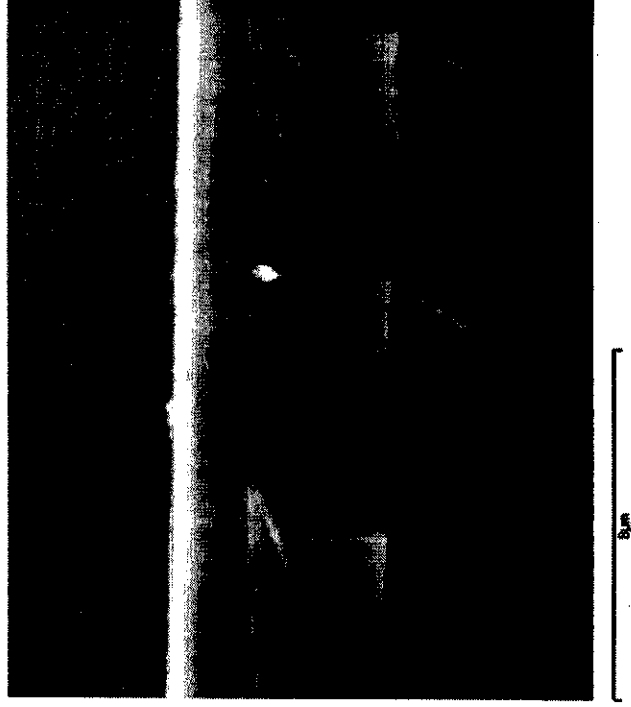


图 3-3. 湿化学刻蚀制备蓝宝石图形衬底生长 GaN 的断面扫描电镜图

Fig.3-3. Cross-sectional SEM micrograph of GaN grown on maskless grooved sapphire by

wet chemical etching

3.3 Wing tilt 形成机制研究

“Wing tilt”是侧向外延生长中常见的一种现象[10-11], 所谓“wing tilt”是指台面生长的 GaN 与侧向外延的 GaN 之间的晶向不一致, 在优化条件下, 在湿法刻蚀的蓝宝石图形衬底上可以得到没有“wing tilt”的高晶体质量的 GaN, 但是目前国际上对于“wing tilt”的形成机制还没有统一的理论解释。

GaN 材料的表面形貌用原子力显微镜进行表征。采用的设备是 Digital Instruments 公司的原子力显微镜, 测试采用接触模式。同时使用高分辨 X 射线

衍射确定 tilt 的角度。设备是英国 BEDE 公司的 Bede D1 型 X 射线三晶衍射仪。同时还对材料进行了喇曼光谱测试,用以表征材料的应力状态。使用的设备是 JY-T64000 型喇曼光谱仪和 532 nm 波长的 Verdi-2 型激光器。

3.3.1 尚未汇合 GaN 样品的 Wing wilt 形成机制研究

3.3.1.1 扫描电子显微镜(SEM)表征

图 3-4 是蓝宝石图形衬底上生长尚未汇合 GaN 样品的横截面扫描电子显微镜照片。在图中分别标明了台面区 Mesa 和侧向外延 Wing 区域。

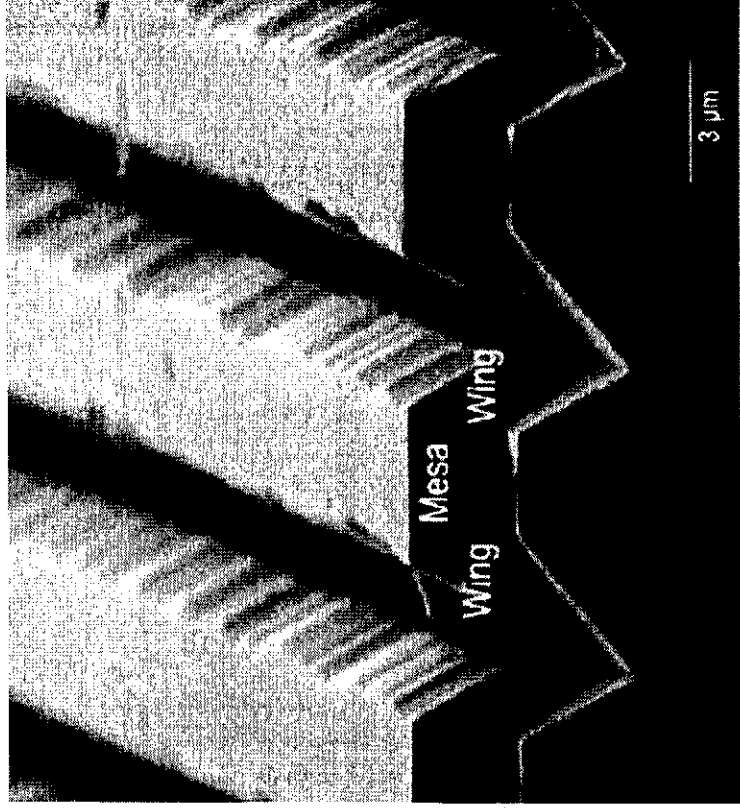


图 3-4. 尚未汇合 GaN 样品的横截面扫描电子显微镜照片

Fig.3-4. Cross-sectional SEM of uncoalesced GaN grown on maskless grooved sapphire

3.3.1.2 X 射线衍射分析

侧向外延生长 GaN 材料中, wing tilt 形成会在 X-ray (0002) 垂直条纹方向表现为“多峰”[10]。这是由于台面 GaN 与侧向外延 GaN 之间的晶向不一致造成。如图 3-4 即为在非优化条件下生长的样品的双晶 X 射线摇摆曲线,在垂直条

纹方向的 X 射线的 (0002) 衍射峰当中存在两个衍射峰, 即出现了“wing tilt”。通过“劈裂峰”的位置, 可以计算出“wing tilt”的角度为 0.035° 。

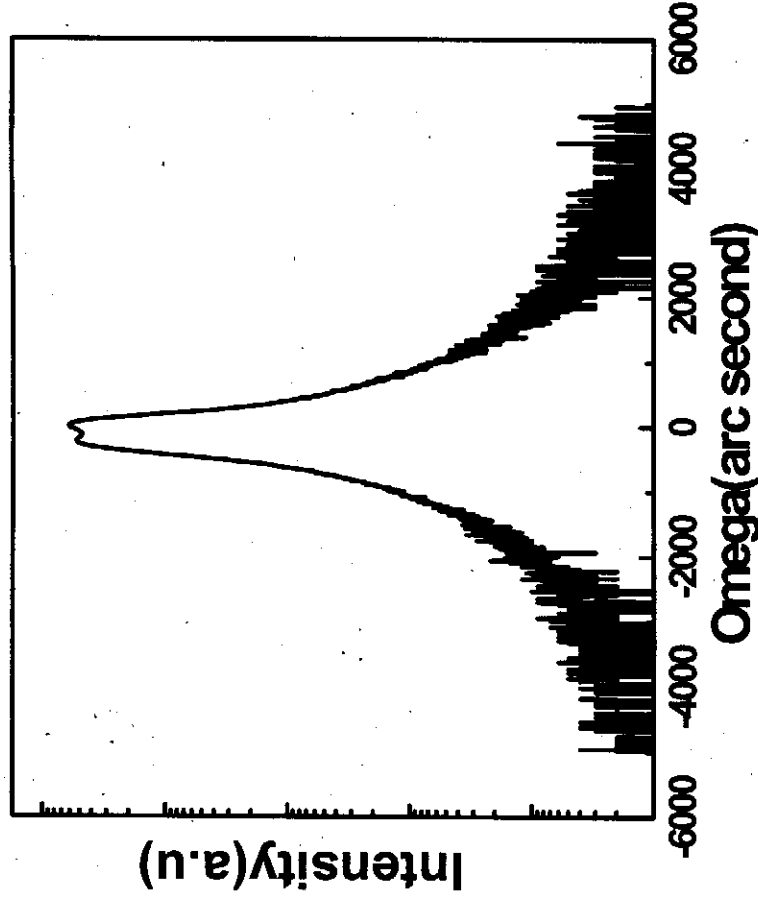


图 3-5. 图形衬底生长尚未汇合的 GaN 双晶摇摆曲线

Fig.3-5. X-ray rocking curve of the (0002) omega scan of GaN grown on maskless grooved sapphire

3.3.1.3 有限元模拟分析(finite element analysis)

有限元分析是使用有限元方式来分析静态或动态的物理物体或物理系统。在这种方法中一个物体或系统被分解为由多个相互联结的、简单、独立的点组成的几何模型。在这种方法中这些独立的点的数量是有限的, 因此被称为有限元。本文采用的有限元模拟软件为 Abaqus, Abaqus 是一套功能强大的模拟工程的有限元软件, 其解决问题的范围从相对简单的线性分析到许多复杂的非线性问题。采用有限元软件 Abaqus 模拟, 并参照 SEM 建立模型, 假设热应力的主要来源于降温过程中 GaN 和蓝宝石热膨胀系数的差异所致。GaN 和 Sapphire 弹性系数, 泊松比, 热膨胀系数的选取见文献[12-13]。图 3-6 为样品表面有限元模拟结果, 图中数值代表距 GaN 和 sapphire 界面的距离, 从图中可以看出, GaN 和 sapphire

界面附近处压应力最大, 同时应力的分布对于台面区域 (Mesa) 和侧向外延区域 (Wing) 有着很大地差异, 同 Mesa 区域相比, Wing 区域的应力有所降低, 这是由于侧向外延的 Wing 区域 GaN 和 sapphire 没有接触, 消除了由于热膨胀系数不同而产生的应力。通过对不同区域的由应力引起的变形模拟, 可以计算出表明附近处 tilt 的角度为: $0.044^\circ (\pm 0.005^\circ)$

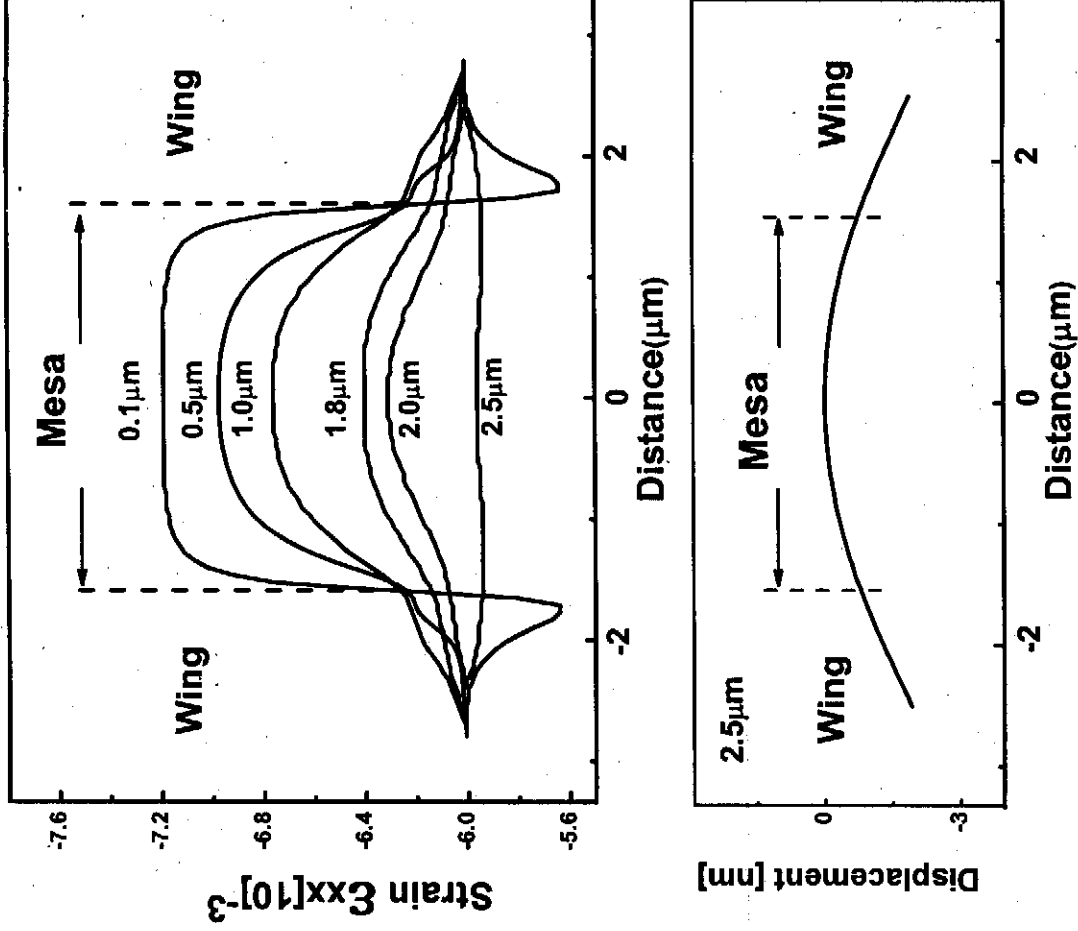


图 3-6. 图形衬底生长 GaN 应力分布的有限元模拟

Fig.3-6. Line scans of the strain in GaN along the X-axis for different Z (Z is the distance from the GaN/sapphire interface)

3.3.1.4 拉曼光谱分析

拉曼散射是研究晶格振动的有效方法, 同时也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 。由固体晶格振动理论知,每个原胞含 2 个分子式的原子极性晶体有 9 个光学声子模式和 3 个声学声子模式,根据群论分析可知, A_1 和 E_1 模式是拉曼和红外活性的, E_2 模式仅为拉曼活性, B 模式为拉曼和红外非活性的。GaN 材料的晶体质量和晶体结构可以从拉曼光谱的声子峰形状和所遵循的选择定则来判定。比如从 E_2 模式的出现与否,可以判定立方相 GaN 中是否有六方相。拉曼散射能够提供 GaN 晶体中分子、原子振动状态的信息,这些信息对晶体微观上的结构无序非常敏感。 E_2 模式已经证实对应力极为敏感[14],根据 E_2 的位移可以研究因晶格失配产生的应力效应。应力的产生是由于外延层与衬底热膨胀系数的差异所致。图 3-7 为生长在图形衬底的 GaN 不同区域的 E_2 模式的拉曼散射谱,从图中可以看出, Wing 和 Mesa 区域的 E_2 模式分别对应于 568.52 cm^{-1} 和 569.09 cm^{-1} ,对于无应力的 GaN 晶体其 E_2 模式对应 567.2 cm^{-1} ,所以两个区域都呈现出压应力,根据 GaN 的 E_2 模式与应力成线性关系式 ($2.9\text{ cm}^{-1}/\text{Gpa}$) [15],可以计算出 Wing 和 Mesa 区域对应的压应力分别为 0.452 Gpa 和 0.652 Gpa , Wing 区域显示出较小的压应力,这与 Wing 区域未与 sapphire 接触从而消除了由于热膨胀系数不同而产生的应力有关。微区拉曼光谱结果显示 Wing 和 Mesa 区域的应力分布不均匀,这与前面有限元模拟的结果是一致的,由此推测正是不同区域的应力释放差异是造成 tilt 形成的原因。

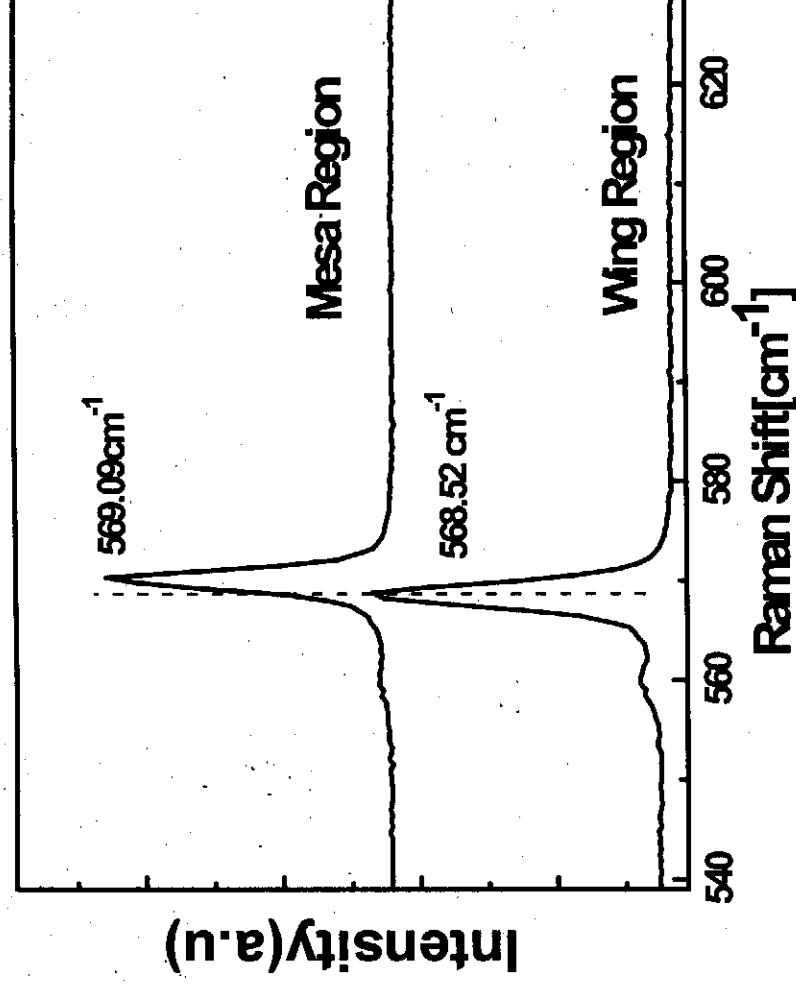


图 3-7. 蓝宝石图形衬底外延生长 GaN 不同区域的微区拉曼光谱

Fig.3-7. Micro-Raman spectra of mesa and wing region of GaN grown on maskless periodically grooved sapphire

3.3.2 已汇合 GaN 样品的 Wing wilt 形成机制研究

通过前面的研究表明：在非优化条件下，蓝宝石图形衬底上生长的尚未汇合样品的 Wing tilt 的形成是由于 Mesa 和 Wing 区域降温过程中应力释放的不均匀所致。下面对非优化条件下图形衬底上的生长的已汇合样品做进一步的分析以探求 Wing tilt 的形成原因。

3.3.2.1 X 射线衍射分析

图 3-8 为非优化条件下，蓝宝石图形衬底外延生长已汇合的 GaN 样品的双晶摇摆曲线，从中可以看出，出现了明显的多峰，即有 tilt 出现，根据峰的位置差异可以得到 tilt 的角度为 0.085° 。

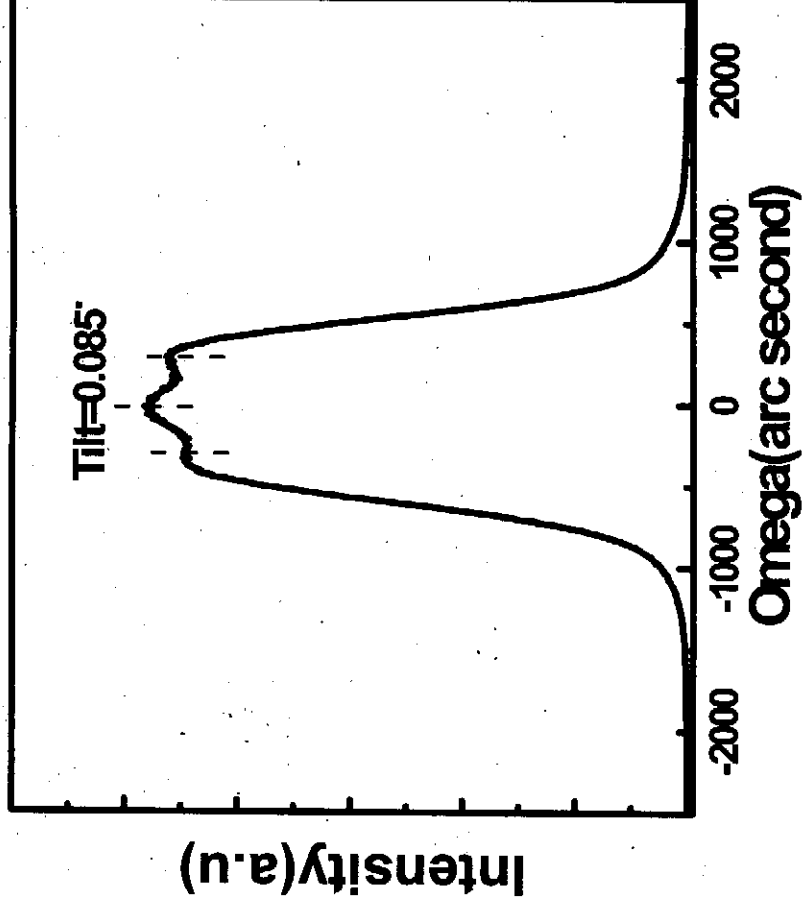


图 3-8. 蓝宝石图形衬底外延生长已汇合的 GaN 样品的双晶摇摆曲线

Fig. 3-8. X-ray rocking curves of the (0002) Omega scan with the direction of the incident X-ray

beam is perpendicular to the stripe

3.3.2.2 原子力显微镜测试分析

图 3-9 为样品的原子力照片, 从图中可以看出, 样品的表面呈周期性高低起伏的形貌, 较高的区域为侧向外延 Wing 区域, 台面 Mesa 为较低区域。呈现这种形貌的原因与不同区域所受应力的分布不同从而造成不同变形程度有关, 通过原子力显微镜沿着表面的线扫描结果, 可以得到不同区域沿着垂直方向的变形程度, 从而计算出 tilt 角大小在 0.102° 与 0.112° 之间。

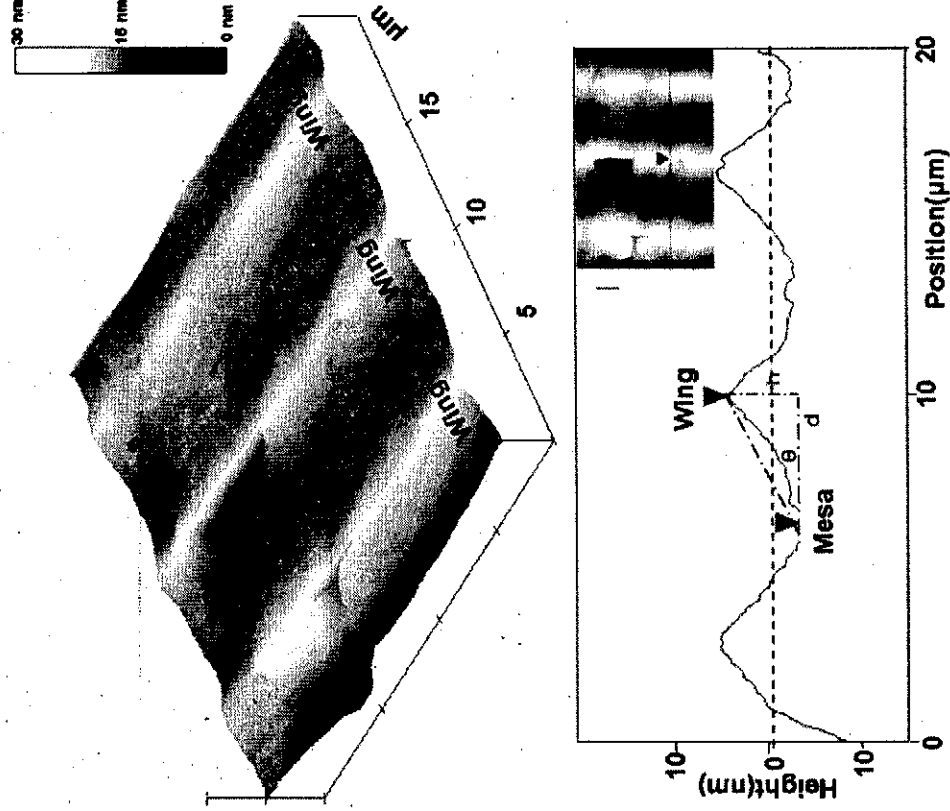


图 3-9. 蓝宝石图形衬底外延生长已汇合的 GaN 样品原子力扫描图

Fig. 3-9. Surface morphology of GaN grown on maskless periodically grooved sapphire by AFM

3.3.2.3 拉曼光谱测试分析

图 3-10 为样品不同生长区域的微区拉曼光谱图, 分别在各自区域注明了拉曼振动模式, 同 Mesa 区域相比, Wing 区域的拉曼光谱出现了 $A_1(\text{TO})$ 和 $E_1(\text{TO})$ 模式, 这在很多侧向外延生长中都有观察到, 对此的解释为这与侧向过程中, 台面区域呈“金字塔”形生长向侧向区域汇合有关[16]。GaN 的 $E_2(\text{high})$ 模式对应应力极为敏感, 可以用来表征材料所受的应力状态 [15], 对于无应力的 GaN 晶体其 E_2 模式对应 567.2cm^{-1} 。Mesa 区和 Wing 区的 $E_2(\text{high})$ 模式分别 570.3cm^{-1} 和 569.8cm^{-1} 。说明 Wing 区和 Mesa 区受到的都是压应力, 根据 GaN 的 E_2 模式与应力成线性关系式 ($2.9\text{cm}^{-1}/\text{Gpa}$), 可以计算出 Wing 区和 Mesa 区所受的压应力分别为

0.897 GPa 和 1.07 GPa ,Wing 区域显示出较小的压应力,这与侧向外延生长的 Wing 区域未与蓝宝石接触,从而消除了由于热膨胀系数不同而产生的应力有关。微区拉曼光谱结果显示 Wing 和 Mesa 区域所受的应力分布不均匀,这与前面有限元模拟的结果是一致的,由此推测正是不同区域的应力释放差异是造成 tilt 形成的原因。

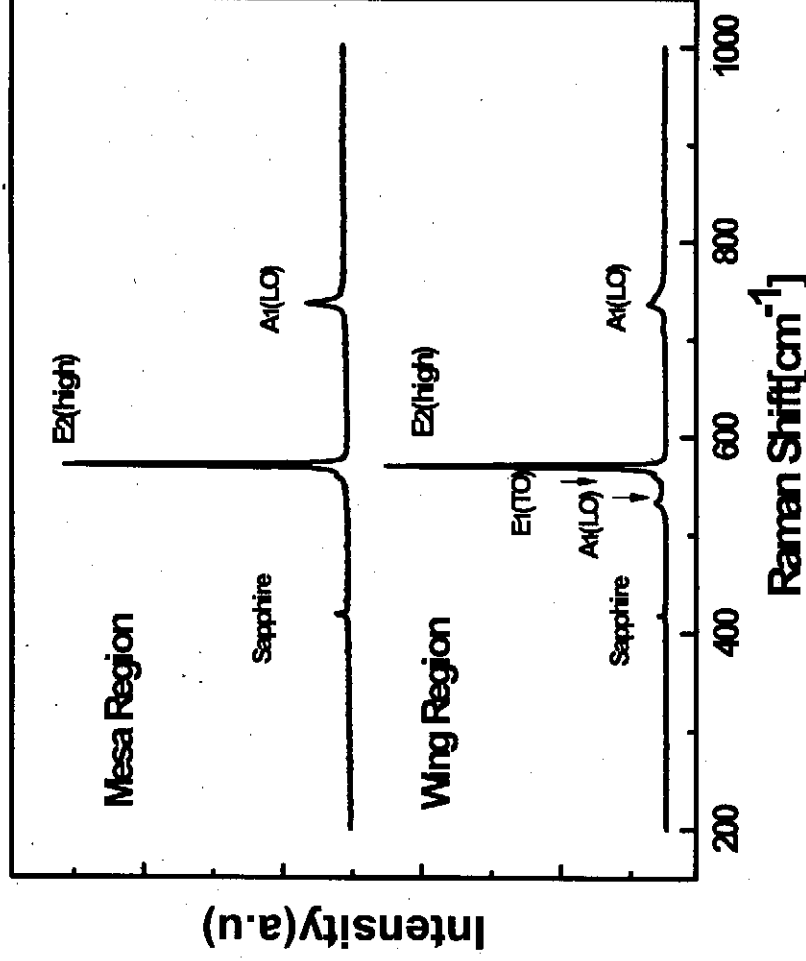


图 3-10. 蓝宝石图形衬底外延生长 GaN 微区拉曼光谱

Fig.3-10. Micro-Raman spectra of mesa and wing region of GaN grown on maskless periodically grooved sapphire

3.3.2.4 有限元分析结果

图 3-11 为采用有限元分析软件 Abaqus 模拟的不同生长区域应力分布图,同时分别对距离表面不同位置进行了模拟,从图中可以看出应力的分布成周期分布,台面区域 (Mesa) 由于蓝宝石衬底与样品之间的热失配而呈现较大的应力,相比之下,由于侧向外延区域 (Wing) 衬底与外延并不接触,消除了与蓝宝石衬底直接接触而产生的巨大失配,从而呈现较低的应力状态,通过对不同区域的由应力引起的变形模拟,可以计算出 tilt 的角度为: $0.065 \pm 0.015^\circ$,这与前面 X

射线以及原子力显微镜得到的结果基本是一致的。由此可以看出,不同区域的应力释放差异是造成 tilt 形成的原因。

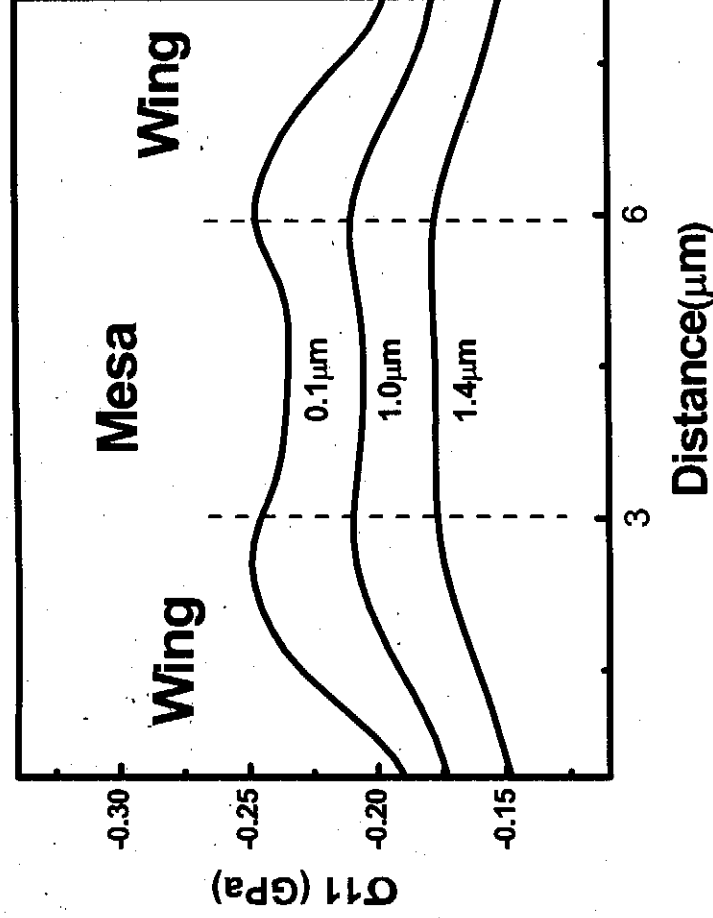


图 3-11. 蓝宝石图形衬底上外延生长 GaN 应力分布的有限元模拟

Fig. 3-11. Stress distribution of GaN grown on patterned sapphire simulated by FEA

本章小结

本章主要介绍了采用湿法腐蚀蓝宝石图形衬底上外延生长 GaN 的生长方法,此方法可以克服干法刻蚀容易对衬底造成损伤和污染,有利于外延层晶体质量的进一步提高,是一种具有很大发展前途的生长方式。同时在本章中,还对外延中非优化生长条件下常出现的 Wing tilt 形成机制做了研究,分别对已汇合和尚未汇合的外延样品进行了 X 射线摇摆曲线,微区拉曼光谱测试,以及有限元模拟等的测试分析,结果表明台面区域 (Mesa) 呈现较大的应力,这是由于蓝宝石衬底与样品之间接触产生的热失配造成的。相比之下,由于侧向外延区域 (Wing) 衬底与外延并不接触,消除了直接接触而产生的热失配,从而呈现较低的应力状态。因此通过本章的研究,可以得出不同区域的应力释放差异而造成台面区域 (Mesa) 和侧向外延区域 (Wing) 的不同变形程度有关是造成侧向外延 Wing tilt 形成的原因。

参考文献

- [1] W. Qian, M. Skowronski, M. DeGraef, K. Doverspike, L.B. Rowland, D.K. Gaskill. Microstructural characterization of GaN films grown on sapphire by organometallic vapor phase epitaxy. *Appl. Phys. Lett.* 1995 (66):1252-1254.
- [2] S.D. Lester, F.A. Ponce, M.G. Craford, D.A. Steigerwald, High dislocation densities in high efficiency GaN-based light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.* 1995 (66): 1249-1251.
- [3] D. Kapolnek, S. Keller, R. Vetry, R.D. Underwood, P. Kazodoy, S.P. Denbaars, and U.K. Mishra, Anisotropic epitaxial lateral growth in GaN selective area epitaxy *Appl. Phys. Lett.* 1997(71):1204-1206.
- [4] Wang J, Guo LW, Jia HQ, et al. Lateral epitaxial overgrowth of GaN films on patterned sapphire substrates fabricated by wet chemical etching. *Thin Solid Films.* 2006(515): 1727-1730.
- [5] Wang J, Guo L W, Jia H Q, Xing Z G, Wang Y, Chen H and Zhou J M, Origin of Selective Growth of GaN on Maskless V-Grooved Sapphire Substrates by Metalorganic Chemical Vapor Deposition. *Jpn. J. Appl. Phys.* 2005(44): 982-984.
- [6] Wang J, Guo L W, Jia H Q, Wang Y, Xing Z G, Li W, Chen H, and Zhou J M, Fabrication of patterned sapphire substrate by wet chemical etching for maskless lateral overgrowth of GaN *Journal of The Electrochemical Society.* 2006(153):182-185.
- [7] C.H. Jeong, D.W. Kim, J.W. Bae, Y.J. Sung, J.S. Kwak, Y.J. Park, G.Y. Yeom, Dry etching of sapphire substrate for device separation in chlorine-based inductively coupled plasmas *Mater. Sci. Eng. B*, 2002(93): 60-63.
- [8] D.W. Kim, C.H. Jeong, K.N. Kim, H.Y. Lee, H.S. Kim, Y.J. Sung, G.Y. Yeom, High rate sapphire (Al₂O₃) etching in inductively coupled plasmas using axial external magnetic field. *Thin Solid Film*, 2003(435) :242-246.
- [9] C. H. Ashby, C. C. Mitchell, J. Han, N. A. Missert, P. P. Provencio, D. M. Follstaedt, G. M. Peake, and L. Griego. Low-dislocation-density GaN from a single growth on a textured substrate. *Appl. Phys. Lett.* 2000(77):3233-3235.

- [10] P. Fini, H. Marchand, J. P. Ibbetson, S. P. DenBaars, U. K. Mishra, and J. S. Speck. Determination of tilt in the lateral epitaxial overgrowth of GaN using X-ray diffraction. *Journal of Crystal Growth*, 2000(209): 581-590.
- [11] J. Z. Domagala, Z. R. Zytewicz, B. Beaumont, J. Kozlowski, R. Czernetzki, P. Prystawko, and M. Leszczynski. X-ray diffraction studies of epitaxial laterally overgrown (ELOG) GaN layers on sapphire substrates. *Journal of Crystal Growth*, 2002(245): 37-49.
- [12] M. Benyoucef, M. Kuball, G. Hill, M. Wisnom, B. Beaumont, P. Gibart, Finite element analysis of epitaxial lateral overgrown GaN: Voids at the coalescence boundary. *Applied Physics Letters*, 2002(79):4127-4129.
- [13] C. Kisielowski, J. Kruger, S. Ruvimov, T. Suski, J. W. Ager, E. Jones, Z. Liliental-Weber, M. Rubin, E. R. Weber, M. D. Bremser, and R. F. Davis. Strain-related phenomena in GaN thin films. *Phys. Rev. B*, 1996 (54): 17745-17753.
- [14] T.C. Wen, W. I. Lee, J. K. Sheu, G. C. Chi. Observation of dislocation etch pits in epitaxial lateral overgrowth GaN by wet etching. *Solid-State Electronics*. 2002 (46): 555-558.
- [15] F. Demangeot, J. Frandon, M. A. Renucci, O. Briot, B. Gil, and R. L. Aulombard. Raman determination of phonon deformation potentials in α -GaN. *Solid State Commun*, 1996(100): 207-210.
- [16] M. Pophristic, F. H. Long, M. Schurman, J. Ramer, and I. T. Ferguson, Raman microscopy of lateral epitaxial overgrowth of GaN on sapphire. *Applied Physics Letters*, 1999 (74) : 3519-3521.

第四章 蓝宝石图形衬底外延生长紫外 InGaN/GaN 基 LED 结构

4.1 引言

近年来, GaN 基半导体材料已经被广泛用来制造蓝绿紫光发光二极管和激光器。在这些光电器件的制作中, 通常采用 InGaN 量子阱结构做为有源层[1]。通过前面的介绍可以知道, 传统 GaN 基材料的生长是在诸如蓝宝石、硅、碳化硅衬底上进行的, 由于这些衬底的晶格常数和热膨胀系数与 GaN 的相比相差很大, 这就导致 GaN 基生长层的穿透位错密度高达 $10^8 \sim 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ [2-3]。采用湿法刻蚀的蓝宝石图形衬底外延生长的技术可以有效地降低充当非辐射复合中心的位错密度, 对 GaN 基蓝绿光发光二极管来讲, 由于量子阱中 In 的含量较多, 会形成如类似量子点或是富 In 区, 较高的 In 组分可以俘获载流子于局域化的辐射中心, 继而有效地抑制了由位错形成的非辐射中心[4-6]。虽然高亮度的蓝色、绿色发光二极管已经研制成功, 但是高的位错密度限制了光电子器件性能的进一步提高, 特别是对于紫外发光二极管而言, 位错密度的减少将对其有决定性意义。其 InGaN 量子阱有源层中, 由于 In 组分的减少, 局域化效应减弱, 局域的载流子减少, 同时被穿透位错和非辐射复合中心俘获的载流子数目增多, 导致其至今难以实现高功率输出。

4.2 实验过程和分析

实验采用的外延设备是德国 AIXTRON 公司的 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。在生长外延材料前, 两种不同的蓝宝石衬底首先在氢气氛围中加热到 1050°C 处理 10 分钟, 以去除衬底表面的可挥发型杂质, 并保持 10 分钟以获得清洁的衬底表面。三甲基镓 (TMGa) 和氨气 (NH_3) 分别被用来作为生长 GaN 材料的 Ga 源和 N 源, H_2 做为载气。具体生长过程如下: 首先在 525°C 生长约为 25nm 厚的 GaN 低温成核层, 经过高温退火后, 1120°C 下生长 $3\mu\text{m}$ 厚的 GaN:Si, 之后生长 5 个周期的 InGaN/GaN 多量子阱, 阱和垒的生

长温度分别为810℃和880℃。之后生长隔离区和p型区，二茂镁(CP₂Mg)作为P型掺杂的Mg源，具体外延结构如图4.1所示。

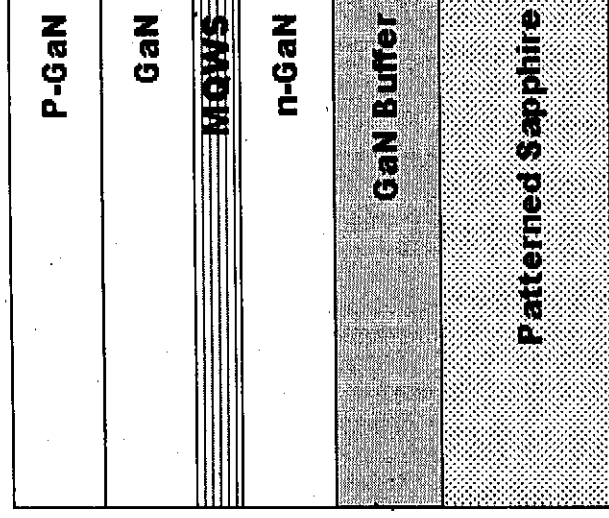


图4-1. 蓝宝石图形衬底生长紫外LED结构示意图

Fig. 4-1. Schematic illustration of GaN-based ultraviolet LED grown on maskless periodically

grooved sapphire

4.3 结果和讨论

4.3.1 扫描电子显微镜(SEM)

图4-2为图形衬底上生长样品的扫描电子显微镜 (SEM) 图，台面生长部分和侧向外延生长部分分别用Mesa和Wing表示，从图中可以看出，侧向外延生长部分汇合的很好，界面较为平整，同时也没有出现在其它常见侧向外延生长中汇合处所产生的空洞。

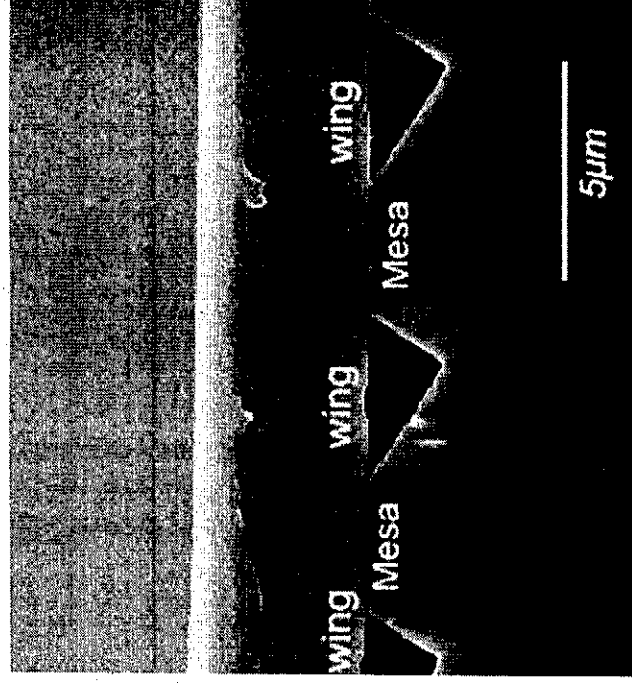


图4-2. 蓝宝石图形衬底上生长样品的扫描电子显微镜 (SEM) 图

Fig. 4-2. Cross-section SEM image of a GaN-based LED structure film grown on maskless periodic grooved sapphire

4.3.2 X 射线衍射分析

X 射线双晶衍射是一种非破坏性的材料测试手段, 它可以提供材料的厚度、晶格常数、结晶完整性、均匀性、组分、应变、缺陷和界面等重要信息。同时由于它测试精度高、方法简便, 这一技术已经被广泛地应用于多层结构的测试分析中, 这些多层结构包括多量子阱异质结构, 超晶格以及其它一些多层异质结构。在光电子材料研究领域, 它不仅为材料生长工艺提供准确的参数, 指导生长工艺, 同时也为器件研究和物理研究提供了可靠的基础。

图 4-3 为生长在不同衬底上样品的 (0002) 面高分辨 X 射线双晶摇摆曲线, 其中普通蓝宝石衬底生长的样品用符号 A 表示, 对于图形衬底上生长的样品, 分别测试 X 射线的入射方向与图形条纹的方向相垂直和平行的两个方向, 分别用符号 B1 和 B2 表示。从图中可以看出, 对于图形衬底上生长的样品, 垂直方向和平行方向 (X 射线的入射方向与条纹的方向) 的半高宽分别为 191.9 arc sec 和 188.3 arc sec 都要小于普通蓝宝石上生长样品的半高宽 217.3 arc sec。

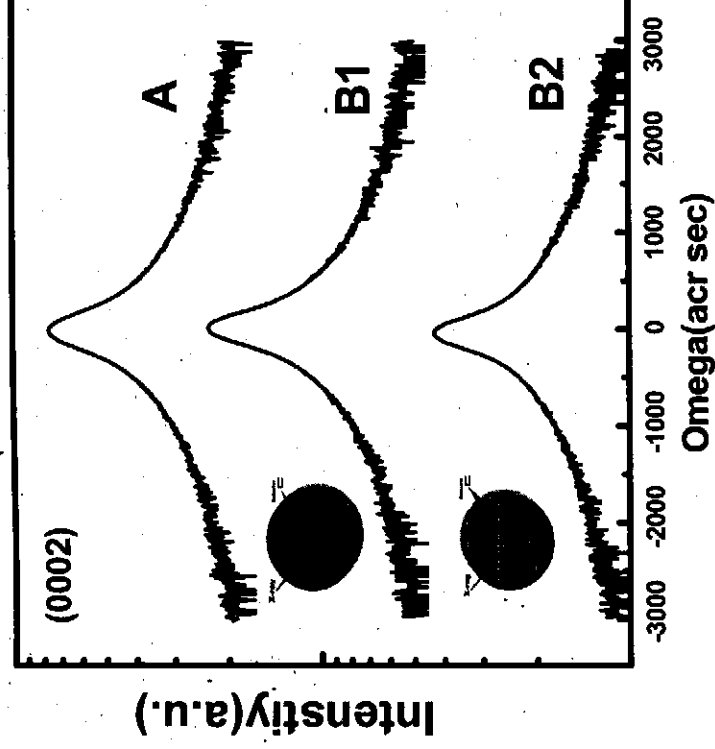


图4-3. 蓝宝石图形衬底上生长样品的(0002) 面高分辨X射线双晶摇摆曲线

Fig. 4-3. HRXRD rocking curves by ω scan with (0002) diffraction of ultraviolet LED structure grown on maskless period grooved (A) and planar(B)sapphire substrates

对于 GaN 基材料来说, 由于具有马赛克结构和高的位错密度, 只用对称面的 X 射线衍射分析很难衡量材料质量, 还必须采用非对称面的 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。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 [7]。为了更好的反映 GaN 晶体的质量, 我们测量了非对称面 (10-12) 的 X 射线双晶摇摆曲线, 如图 4-4, 从图中可以看出, 沿平行方向和垂直方向图形衬底上生长的样品非对称面 (10-12) 衍射其半峰宽分别为 202.5 和 207 arc sec, 远小于普通蓝宝石上生长的样品的半峰宽 278.3 arc sec。

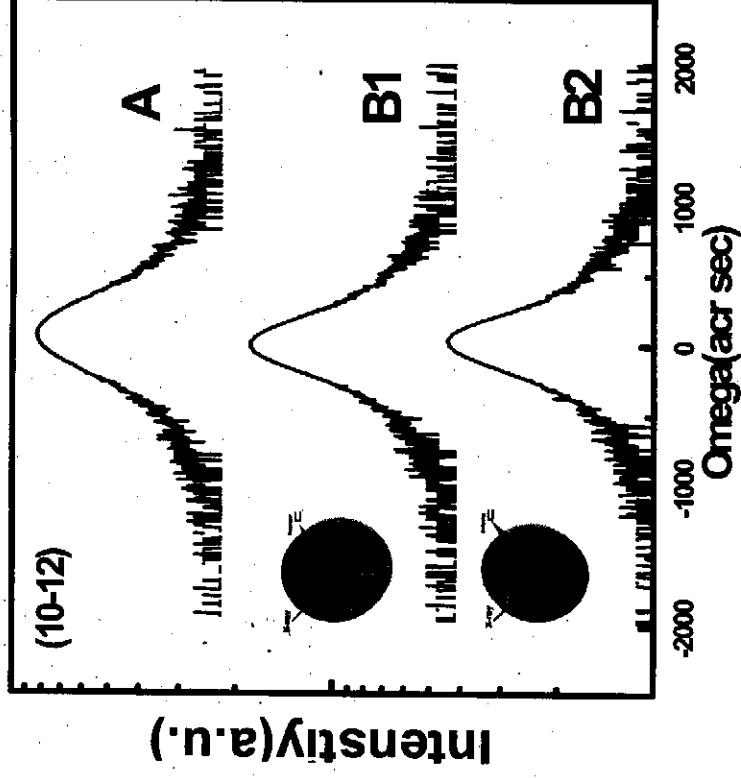


图4-4. 蓝宝石图形衬底上生长样品的(10-12) 面高分辨X射线双晶摇摆曲线

Fig. 4-4. HRXRD rocking curves by ω scan with (10-12) diffraction of ultraviolet LED structure

grown on maskless period grooved (A) and planar(B)sapphire substrates

同时我们还对生长在不同衬底的样品测试了多组对称和非对称 X 射线衍射, 并结合前面的 (0002) 和 (10-12) 测试, 其结果见图.4-5。其中实心方块和实心圆分别代表普通蓝宝石衬底和图形衬底生长的样品。可以看出对各组衍射晶面, 湿法刻蚀蓝宝石衬底外延生长的样品其半高宽均都小于普通蓝宝石上生长的样品。对样品的对称面和非对称面 X 射线双晶摇摆曲线测试表明图形衬底生长的样品具有较高的晶体质量。

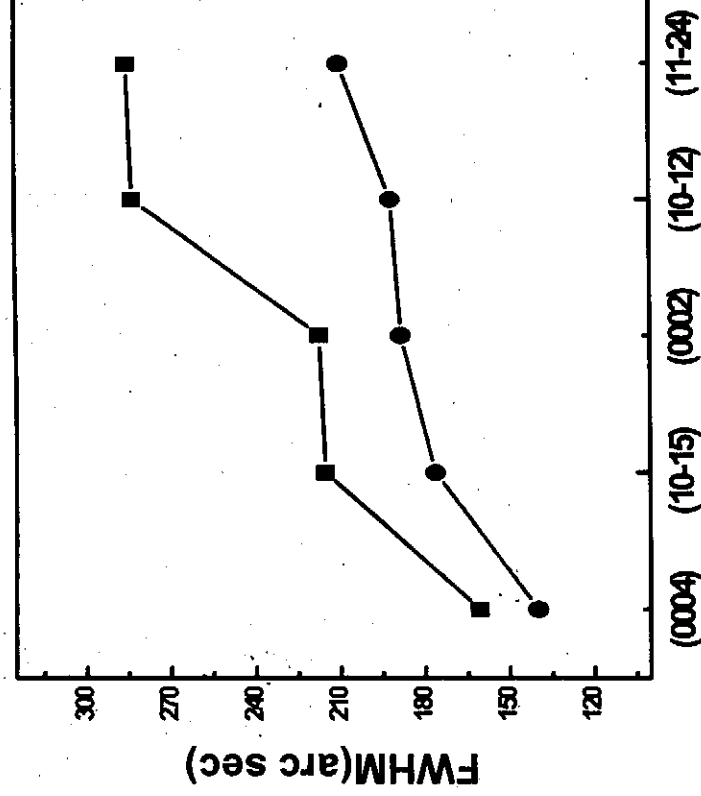


图4-5. 普通蓝宝石衬底和图形衬底上生长样品的对称与非对称面

高分辨X射线双晶摇摆曲线半高宽

Fig. 4-5. HRXRD rocking curves by ω scan with symmetry and asymmetry diffraction for

samples grown on maskless periodically grooved (A) and planar(B)sapphire substrates

同时还对生长在不同蓝宝石衬底的样品进行了 ω - 2θ 摇摆曲线扫描, ω - 2θ 扫描, 也叫联动扫描, 就是样品和探测器都在转动, 对量子阱结构材料, 除了强度最大的衬底峰外, 会在其左右出现一些次级卫星峰, 其间的距离, 强度, 形状与量子阱周期长度, 周期数以及应力状态有关。

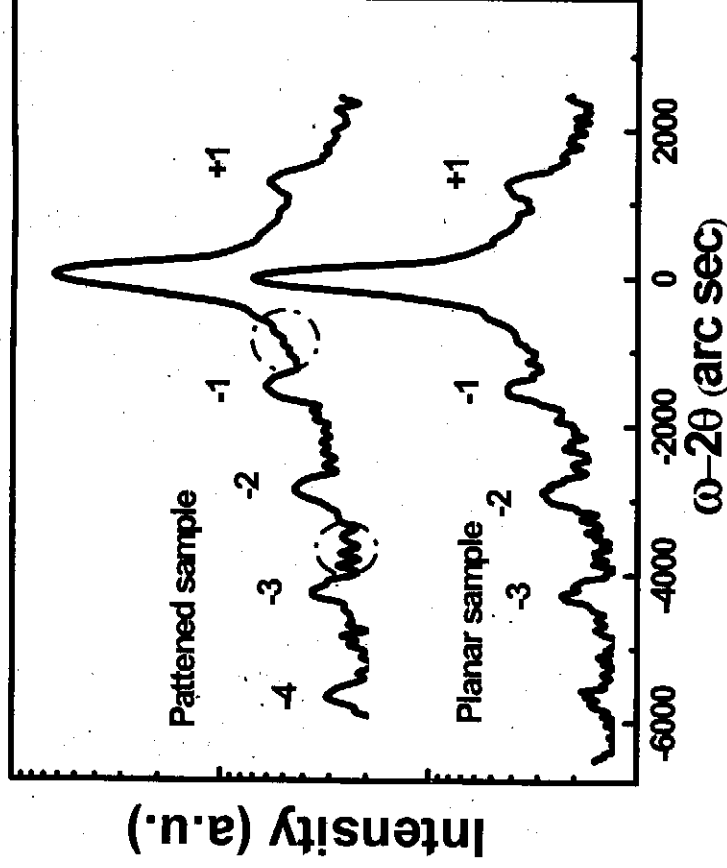


图4-6. 普通蓝宝石衬底和图形衬底上生长的样品的 ω -2 θ 高分辨X射线双晶摇摆曲线

Fig. 4-6. HRXRD rocking curves by ω -2 θ for sample grown on maskless periodically grooved (A) and planar (B)sapphire substrates.

图4-6为在普通蓝宝石和图形衬底生长的样品的(0002)晶面 ω -2 θ 高分辨X射线扫描曲线图。图中样品曲线的衍射强度最强峰来自于GaN“衬底”，从衍射曲线可以看出，两个样品都出现了许多高级的“卫星峰”，说明二者的量子阱都具有很好的周期重复性。但是同普通蓝宝石衬底生长的样品比较，图形衬底的多量子阱可以看到4级卫星衍射峰，同时可以观察到明显的Pendellösung干涉条纹(图中用圆圈标注)，这说明生长在图形衬底蓝宝石的多量子阱界面质量较好[8]。通过高分辨X射线衍射结果可以看出，同生长在普通蓝宝石的样品相比，采用图形衬底生长的样品具有较高的晶体质量。

4.3.3 透射电子显微镜(TEM)分析

透射电子显微镜(TEM)是研究物质微观结构最有力的工具之一。其原理是用几百 KeV 的电子束作为入射光线照射被测样品，对穿透样品的电子用电磁透镜聚焦成像，从透射电子信息中得到被测样品信息的电子光学仪器。透射电子显微镜对样品的形貌分析是在双束条件(透射电子束和衍射电子束)下进行的。选

取透射束或衍射束成像分别对应着透射电子显微镜的明场像和暗场像。由于穿过晶格完整区域的电子束满足 Bragg 衍射条件, 而经晶格非完整区域 (如位错和面缺陷) 的电子束不满足 Bragg 衍射条件, 因此引起衍射强度的不一致, 形成了衍射衬度。透射电子显微镜对样品的高分辨分析是严格地沿着晶带轴进行的, 通过电子束 (包括透射电子束和衍射电子束) 之间的相位差, 使晶格点与晶格之间就形成了衬度。

图 4-7 为生长在蓝宝石图形衬底样品的横断面投射电子显微镜暗场像照片, 样品的制备过程如下: 首先将样品用金刚刀具解理成 $5\text{mm} \times 1\text{mm}$ 大小的长方条, 然后将长方条样品外延层表面对粘在一起, 以保护外延层。之后进行初级减薄: 将对粘的横断面样品厚度由 2mm 减薄到几十个微米薄片, 为离子减薄做准备。最后将样品放入等离子减薄机中, 用 Ar 离子以一定角度进行减薄, 直到形成“薄区”对电子束透明。从图中可以清晰地看出, 侧向外延区 Wing 区域的位错密度要远小于台面位错密度, 台面 Mesa 区域的位错密度为 $5.2 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$, 侧向外延的 Wing 区域为 $5.7 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$, 位错密度下降了一个数量级。

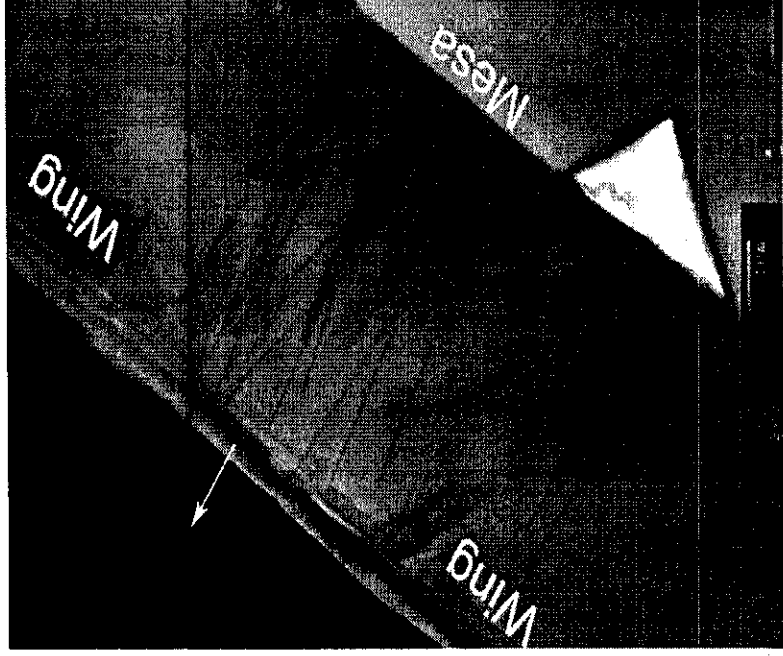


图 4-7. 图形衬底生长样品的横截面 TEM 图

Fig. 4-7. Cross-sectional TEM micrograph of sample grown on maskless periodically grooved

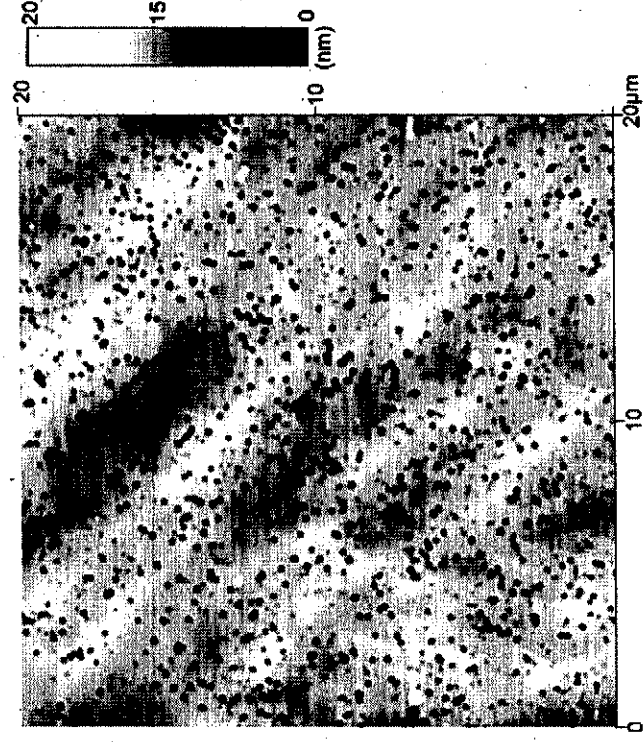
sapphire

4.3.4 湿法腐蚀结合原子力显微镜(AFM)表征位错密度

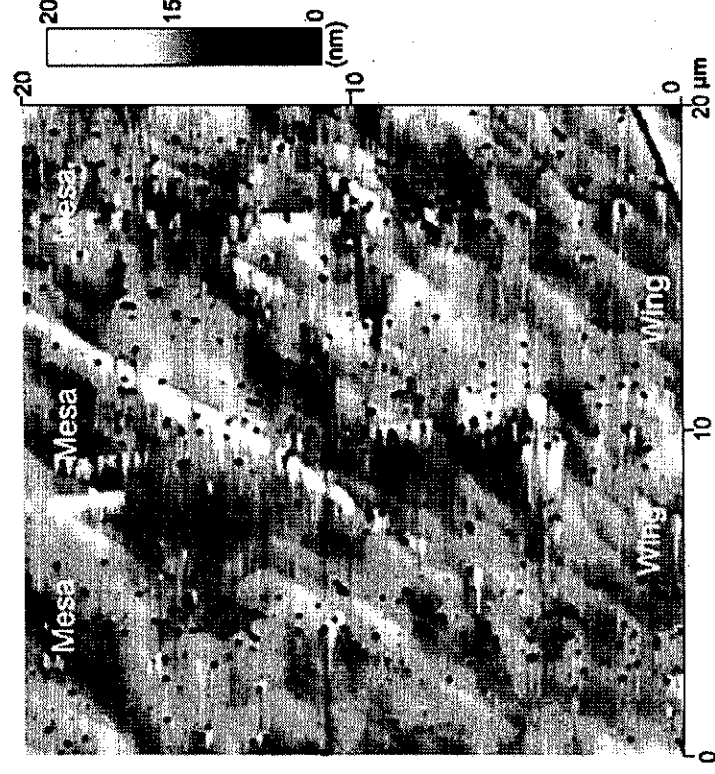
正如前面所提及到的, 由于 GaN 基材料和蓝宝石衬底之间晶格常数和热膨胀系数差别比较大, GaN 基材料中有较高的位错密度。研究材料中的位错密度通常要通过透射电子显微镜表征, 从前透射电子显微镜测试可以看出, 图形衬底样品的位错密度有了显著地降低, 特别是对侧向外延区域(wing 区域), 但是透射电子显微镜需要高真空环境, 还需要特殊的样品制备, 操作比较烦琐。特别是 GaN 基材料本身的高硬度又增加了样品制备难度, 往往制样需要比较长的时间。于是, 人们探索用其它更加快速且有效的方法来研究 GaN 中的位错密度。近年来, 湿化学腐蚀结合原子力显微镜 (AFM) 的方法已被用来表征[9-12] GaN 基材料中的位错密度, 通过研究发现, 经过适当时间腐蚀后, 样品表明会出现“腐蚀坑”。这些“坑”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, 这种方法已被证明是一个快速而且可靠的方法[13-15]。

本文采用磷酸和硫酸按一定比例 (3:1) 的混合酸进行腐蚀, 在 280℃ 腐蚀 15 分钟。用原子力显微镜来研究材料腐蚀过的表面形貌。图 4-8(a)和(b)分别是普通蓝宝石衬底和图形衬底生长样品的腐蚀后的 AFM 照片。

从图 4-8 中可以看出, 普通蓝宝石上生长样品, 其腐蚀坑密度为 $5.0 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 。相比之下, 图形衬底生长的样品其腐蚀坑密度得到了显著降低。台面和侧向外延区域(wing 区域)的腐蚀坑密度分别为 $4.0 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 和 $4.2 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 。这与透射电子显微镜观察的结果是一致的, 说明采用图形衬底侧向外延生长的方式可以有效地降低位错密度, 同时也说明采用酸腐蚀结合原子力显微镜的方式也可以有效地表征位错密度分布和数量。



4-8(a)



4-8(b)

图 4-8. 生长在不同蓝宝石衬底的样品酸腐蚀原子力形貌图

Fig. 4-8. Etched surface morphology of sample grown on planar and patterned sapphire substrates.

4.3.5 光致发光谱(PL)分析

光致发光分析测试 (PL) 是研究半导体光学性质的重要表征手段, 其基本原理是当激光光源发出 $h\nu > E_g$ 的光照射到被测样品的表面时, 由于本征吸收而在材料表面区域激发产生大量的电子-空穴对, 样品处于非平衡状态, 电子-空穴对通过不同的复合机制复合, 其中的辐射复合发出的光进入单色仪, 经过光电倍增管接受转变为电信号并进行放大与记录, 从而得到发光强度按光子能量分布的曲线, 即为光致发光谱。

图 4-9 为生长在不同衬底的样品的室温光致发光谱, 从图中可以看出两个样品的发光峰位都在 400 nm 附近, 同时可以明显地看出生长在图形衬底底荧光强度是普通衬底样品强度的 2 倍。

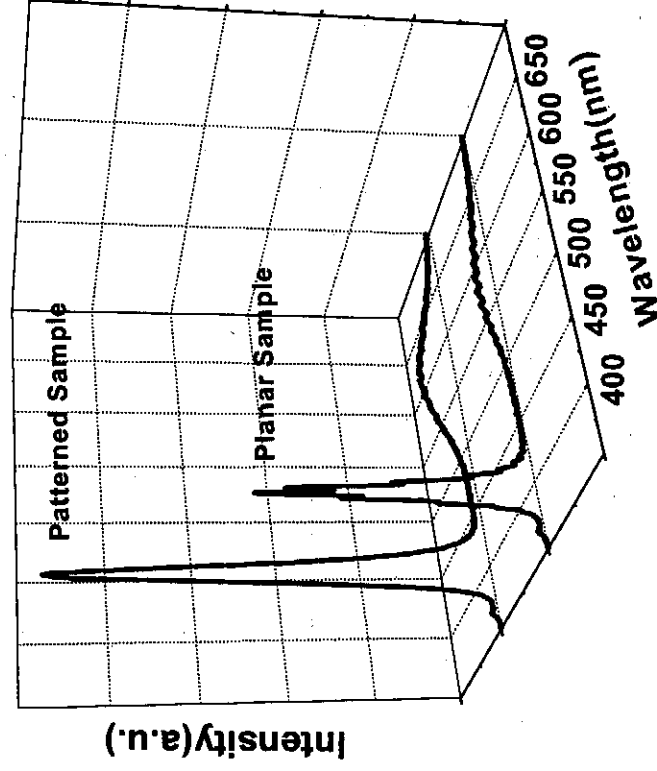


图 4-9. 生长在不同蓝宝石衬底的样品的光致发光图

Fig. 4-9. PL spectra of samples grown on planar and patterned sapphire

同时, 我们也对生长在不同蓝宝石衬底的样品进行了 PL Mapping 测试, 用以测试整片样品 (2 英寸) 的光致发光强度分布, 见图 4-10。从图中可以看出, 经过归一后生长在普通蓝宝石和图形衬底的样品平均强度分别为 0.152 和 0.290, 生长在图形蓝宝石衬底样品整片的平均光致发光光谱强度提高了将近了 2 倍。

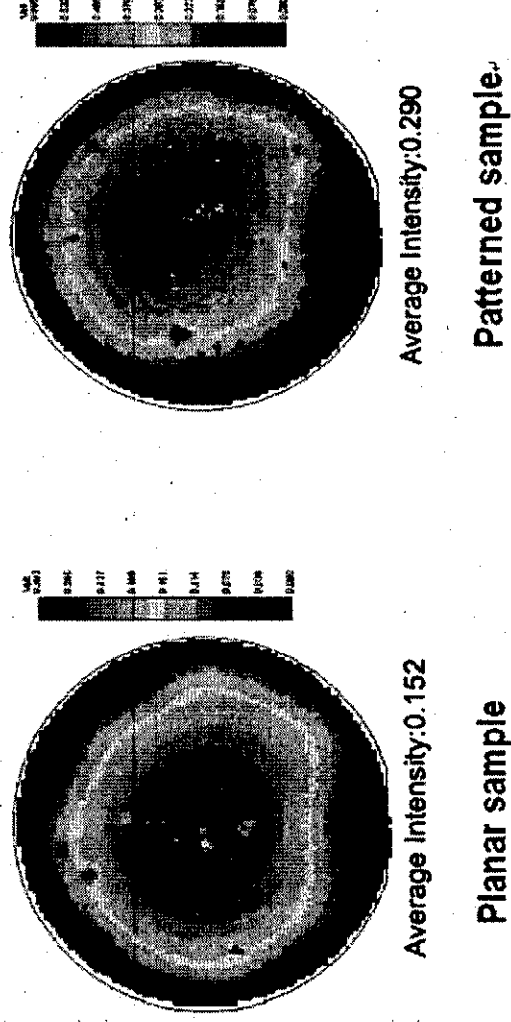


图 4-10. 生长在不同蓝宝石衬底的样品的光致发光 Mapping

Fig.4-10. Room temperature PL Mapping of samples grown on different sapphire substrates

为了更好的研究生长在不同蓝宝石衬底上的样品的光学性质,对两个样品进行了变温光致发光测试,测试范围从10到250K。图4-11为样品的PL峰积分强度与温度的关系曲线。从图中可以看出,在低的温度区间内 ($10\text{K} < T < 50\text{K}$), 两个样品的光强衰减都不明显,但是随着温度进一步的升高,生长在普通蓝宝石的样品光强衰减趋势开始比生长在图形衬底的样品要大。假设内量子效率在17K时候为100%[16-18],从光强衰减可以估算出室温附近生长在普通蓝宝石和图形衬底的内量子效率分别为10%和3.8%,图形衬底样品内量子效率有了2倍的提高。另外,对曲线分别进行了阿累尼乌斯方程拟合[19],方程如下:

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + \alpha e^{(-E_a/kT)}} \quad (1)$$

其中 $I(T)$, I_0 分别为在温度 T 和 0K 的PL积分强度, α 为比例因子, E_a 为激活能, k 为玻尔兹曼常数。拟合曲线见图4-12。从拟合结果可以看出,普通蓝宝石和图形衬底的样品激活能分别为 37.85 meV 和 35.88 meV , 而反映非复合中心的比例因子 α 对于两个不同样品有着很大的差异,图形衬底的 α 为 24.26 而普通蓝宝石上生长的样品为 80.21 。这说明图形衬底上的非辐射复合中心得到了抑制,这是因为位错充当了非辐射复合中心[20-22],采用图形衬底侧向外延的方法有效地降低了位错密度,从而抑制了非辐射复合中心。

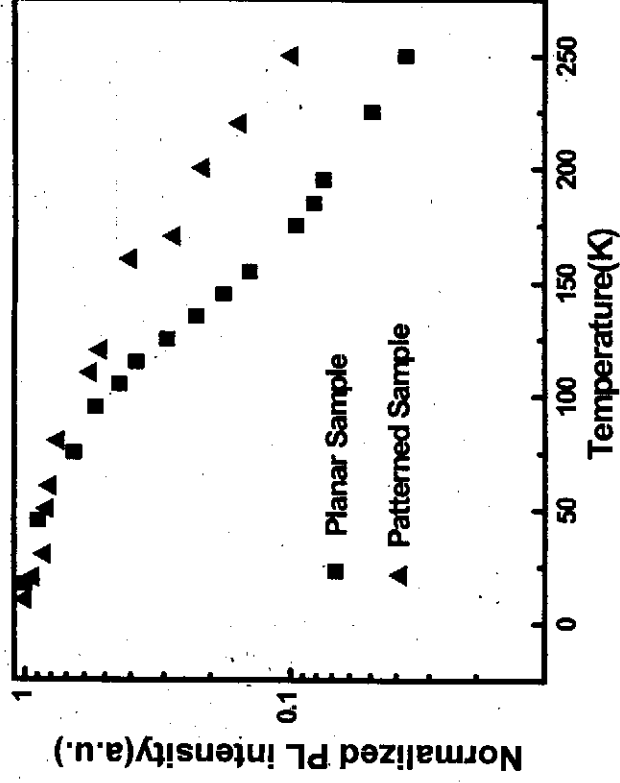


图 4-11. 生长在不同蓝宝石衬底样品的变温光致发光光谱

Fig. 4-11. Temperature-dependent PL measurements for sample A (closed squares) and sample B (closed triangles) respectively.

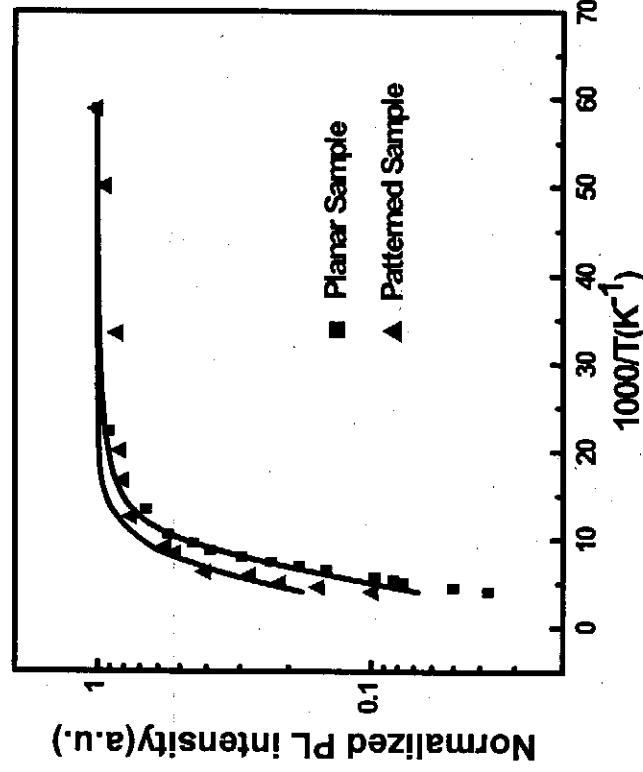


图 4-12. 阿累尼乌斯方程拟合生长在不同蓝宝石衬底样品变温光致发光光谱

Fig. 4-12. Arrhenius plots of integrated PL intensity for InGaN/GaN MQWs prepared by using sample A (closed squares) and sample B (closed triangles) respectively. The solid lines are the fitting curves by Eq.(1)

本章小结:

本章分别采用普通蓝宝石和图形衬底蓝宝石生长了近紫外 InGaN/GaN 多量子阱结构, 通过高分辨 X 射线衍射, 透射电子显微镜, 湿法腐蚀结合原子力显微镜对生长在不同衬底的样品做了表征。不论对称还是非对称高分辨双晶摇摆曲线, 生长在图形蓝宝石衬底的样品其半高宽都有了显著地降低, 湿法腐蚀结合原子力显微镜和透射电子显微镜证实采用图形衬底生长的样品其位错密度有了显著地降低。同时本章还对生长在不同衬底的样品进行了光学表征。室温光致发光谱测试结果表明: 同普通蓝宝石衬底生长的多量子阱相比, 采用图形衬底生长的样品其光学性质有了显著地提高。同时采用变温光致发光光谱研究了生长在不同衬底的样品发光机制, 结果表明: 由于采用图形衬底的生长方式有效地降低了充当非辐射中心的位错, 从而样品表现出较高的晶体和光学性质。

参考文献

- [1] S. Nakamura and G. Fasol, *The Blue Laser Diode* (Springer-Verlag, Heidelberg, ed. 1, 1997).
- [2] W. Qian, M. Skowronski, M. DeGraef, K. Doverspike, L.B. Rowland, D.K. Gaskill, Microstructural characterization of GaN films grown on sapphire by organometallic vapor phase epitaxy. *Appl. Phys. Lett.* 1995 (66):1252-1254.
- [3] S.D. Lester, F.A. Ponce, M.G. Craford, D.A. Steigerwald. High dislocation densities in high efficiency GaN-based light-emitting diodes *Appl. Phys. Lett.* 1995(66):1249-1251.
- [4] L. Nistor, H. Bender, A. Vantomme, M. F. Wu, J. Van Landuy, K. P. O'Donnell, R. Martin, K. Jacobs, I. Moerman. Direct evidence of spontaneous quantum dot formation in a thick InGaN epilayer. *Appl. Phys. Lett.* 2000 (77): 507-509.
- [5] C. Adelmann, J. Simon, G. Feuillet, N. T. Pelekanos, B. Daudin, G. Fishman. Self-assembled InGaN quantum dots grown by molecular-beam epitaxy. *Appl. Phys. Lett.* 2000 (76):1570-1572.
- [6] Tomoya Sugahara, Maosheng Hao, Tao Wang, Daisuke Nakagawa, Yoshiki Naoi, Katsusi Nishino and Shiro Sakai. Role of Dislocation in InGaN Phase Separation *Jpn. J. Appl. Phys.* 1998 (37):1195-1198.
- [7] B. Heying, X. H. Wu, A. 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.* 1996(68): 643-645.
- [8] Influence of interface quality on structural and optical properties of $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}/\text{Al}_y\text{In}_{1-y}\text{As}$ superlattices lattice matched to (001) InP L. Tapfer, W. Stolz, and K. Ploog. *J. Appl. Phys.* 1989(66): 3217 -3219.
- [9] Dislocation density in GaN determined by photoelectrochemical and hot-wet etching. P. Visconti, K. M. Jones, M. A. Reschchikov, R. Cingolani, and H. Morkoc, R. J. Molnar. *Appl. Phys. Lett.* 2000(77): 3532-3534.
- [10] Atomic force microscopy and transmission electron microscopy observations of

- KOH-etched GaN surfaces. Shiojima K, J Vac Sci Technol B, 2000(18):37-40.
- [11] D. A. Stocker, E. F. Schubert, and J. M. Redwing, Crystallographic wet chemical etching of GaN. Appl. Phys. Lett, 1998(73): 2654-2656.
- [12] C. Youtsey, L. T. Romano, and I. Adesida, Gallium nitride whiskers formed by selective photoenhanced wet etching of dislocations. Appl. Phys. Lett, 1998(73): 797-799.
- [13] T.C. Wen, W. I. Lee, J. K. Sheu, G. C. Chi.. Observation of dislocation etch pits in epitaxial lateral overgrowth GaN by wet etching. Solid-State Electronics, 2002(46):555-558.
- [14] C. Youtsey, L. T. Romano, R. J. Molnar, I. Adesida, Rapid evaluation of dislocation densities in n-type GaN films using photoenhanced wet etching. Appl. Phys. Lett, 1999 (74): 3537-3539.
- [15] Chen J, Wang JF, Wang H, et al. Measurement of threading dislocation densities in GaN by wet chemical etching. Semiconductor Science and Technology. 2006 (21):1229-1235
- [16] Y. Narukawa, Y. Kawakami, S. Fujita, and S. Nakamura, Dimensionality of excitons in laser-diode structures composed of InxGal-xN multiple quantum wells. Phys. Rev. B 1999(59):10283 -10288.
- [17] S. F. Chichibu, M. Sugiyama, T. Onuma, T. Kitamura, H. Nakanishi, T. Kuroda, A. Tackeuchi, T. Sota, Y. Ishida, and H. Okumura, Localized exciton dynamics in strained cubic $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}/\text{GaN}$ multiple quantum wells. Appl. Phys. Lett, 2001 (79):4319-4321.
- [18] Tetsuya Akasaka, Hideki Gotoh, Tadashi Saito, and Toshiki Makimoto, High luminescent efficiency of InGaN multiple quantum wells grown on InGaN underlying layers. Appl. Phys. Lett, 2004 (85): 3089-3091.
- [19] D. S. Jiang, H. Jung, and K. Ploog, Temperature dependence of photoluminescence from GaAs single and multiple quantum-well heterostructures grown by molecular-beam epitaxy. J. Appl. Phys, 1988 (64): 1371-1377.
- [20] S. J. Rosner, E. C. Carr, M. J. Ludowise, G. Girolami, and H. I. Erikson, Correlation of cathodoluminescence inhomogeneity with microstructural defects

in epitaxial GaN grown by metalorganic chemical-vapor deposition. Appl. Phys.

Lett, 1997 (70): 420-422.

[21] 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 GaN. Jpn. J. Appl. Phys. 1998(37): 398-400.

[22] T. Sugahara, M. Hao, T. Wang, D. Nakagawa, Y. Naoi, K. Nishino, and S. Sakai, Role of Dislocation in InGaN Phase Separation. Jpn. J. Appl. Phys. 1998(37): 1195-1198.

第五章 图形衬底生长 GaN 基紫外发光二极管的器件性能评价

5.1 引言

由于紫外发光二极管在白光照明上有着巨大的应用潜力和广阔的发展前途[1,2], 各国都在致力于研究提高紫外发光二极管的发光功率。一方面通过有效地降低位错形成的非辐射复合中心, 增加内量子效率[3,4], 令一方面则是在器件结构上, 比如说通过表面粗化技术[5,6], 即通过内部及外部的几何形状粗化, 减少光线在材料体内的全反射以提高提取效率, 这种方法最早是由日亚化学提出的。但这种方式的主要缺点是容易造成 GaN 表面缺陷增多, 对有源层造成损伤, 甚至破坏有源区或增加反向漏电流, 降低内量子效率。其它常见提高出光率的方法有: 优化 LEDs 芯片的几何形状、生长窗口层(包括电流分散层和电流阻塞层)、生长分布式布拉格反射层(DBR)、倒装结构、光子晶体等途径[7-11]。

而采用图形衬底侧向外延的生长方式不仅可以有效地较低位错密度从而达到提高内量子效率的目的, 另外研究表面图形衬底本身还可以有效地散射有源区向下发射的光, 从而大大增加出光效率[12-14]。

5.2 实验过程和分析

首先, 将生长在不同蓝宝石衬底上的紫外 LED 外延结构材料置于 N_2 中于 700°C 进行退火, 时间为 20 分钟。然后对样品进行光刻和 ICP 刻蚀。Ni/Au 和 Ti/Al/Ni/Au 分别用作 p 型 GaN 和 n 型 GaN 的欧姆接触电极。器件制备的基本工艺流程如下:

淀积 SiO_2 : PECVD 淀积 SiO_2 , 厚度 $4000\text{\AA}$;

光刻台面: 光刻台面图形后, 干法刻蚀沟道处 SiO_2 ;

刻蚀台面: ECR 法刻蚀台面, 射频功率 150W , 微波功率 1500W ;

光刻 N 区: 光刻 N 区图形后, 干法刻蚀 N 区处 SiO_2 ;

刻蚀 N 区: ECR 法刻蚀 N 区, 射频功率 150W , 微波功率 1500W ;

腐蚀 SiO_2 : 表面 SiO_2 湿法腐蚀干净;

表面处理: 乙醇、王水中超声 5 分钟, 去离子水冲洗 2 分钟, KOH 水溶液超声

声 10 分钟, 去离子水冲洗 2 分钟, N_2 气吹干;

制作透明电极: 光刻透明电极, $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}=1:1$ 漂洗 2 分钟, 去离子水冲洗 2 分钟, N_2 气吹干, 快速装入电子束蒸发台, 抽真空至 5×10^{-6} mbar, 蒸发 Ni/Au 透明电极;

N_2 气氮合金: N_2 气流量 2 升/分钟, 合金温度 650°C , 时间 5 分钟;

制备 N、P 电极: 用电子束蒸发台蒸发 Ti/Al/Ti/Au, 厚度依次为 25nm/ 200nm/ 20nm/ 3000nm;

5.2 器件性能表征

对生长在不同蓝宝石衬底上样品的器件分别进行了 I-V 特性和电致发光谱以及相对发光功率的测试。

5.2.1 I-V 特性表征

图 5-1 为生长在不同衬底的器件正向 I-V 特性测试, 图 5-2 为器件的反向 I-V 特性曲线。以上测试采用的设备是远方半导体测试分析仪, 从正向 I-V 特性曲线可以看出在 20 mA 电流下生长在普通蓝宝石衬底 (实线) 和图形衬底 (虚线) 对应的正向开启电压分别为 3.56 V and 3.59 V。这说明生长在图形衬底的正向电压与普通蓝宝石上生长的样品器件特性一致。在反向电压 3 V 下, 生长在普通蓝宝石衬底 (实线) 和图形衬底 (虚线) 对应的反向漏电流分别为 2.1×10^{-6} A 和 2.4×10^{-7} A。生长在图形衬底上的样品反向漏电流的降低可以归结于位错密度的显著降低。

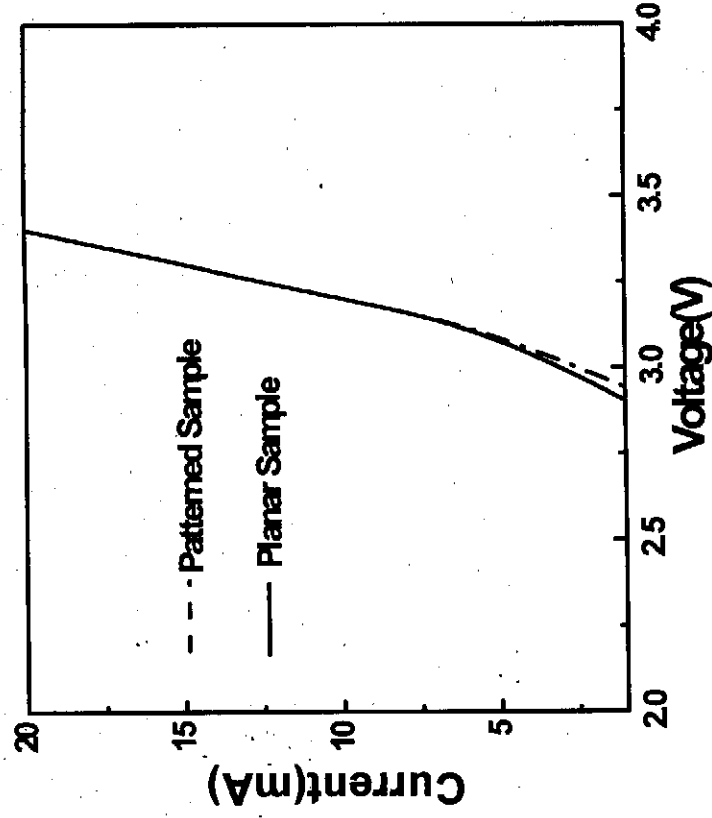


图 5-1. 普通衬底(实线)和图形衬底(虚线)衬底上生长样品的正向电流—电压曲线

Fig.5-1. Forward I-V characteristics of samples grown on planar(solid line) and patterned (dash line) sapphire substrates

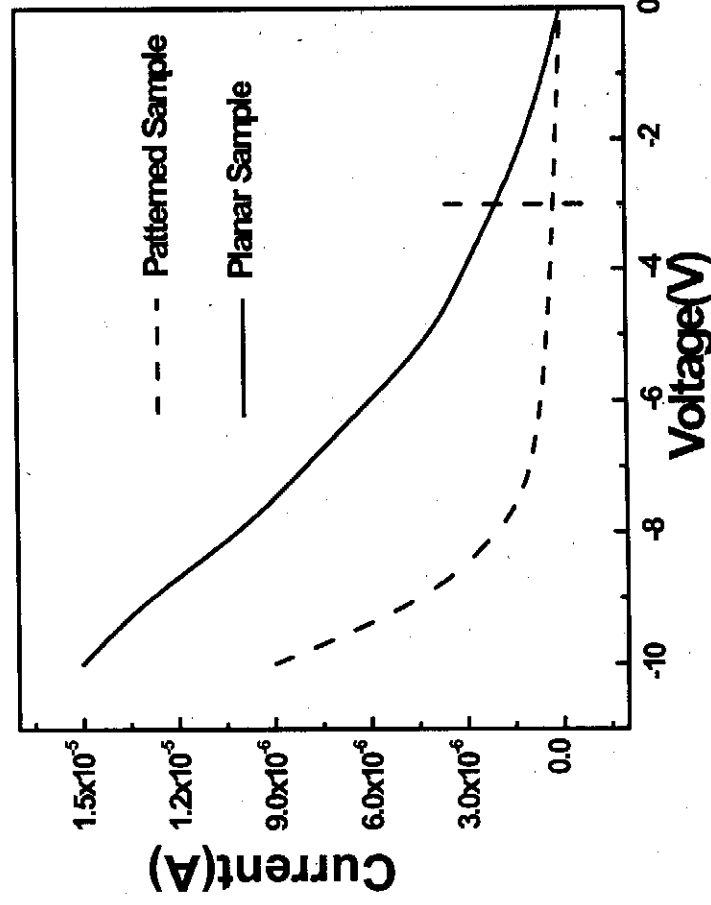


图 5-2. 普通衬底(实线)和图形衬底(虚线)衬底上生长样品的反向电流—电压曲线

Fig.5-2. Reverse I-V characteristics of samples grown on planar(solid line) and patterned (dash line) sapphire substrates

5.2.2 电致发光 EL 谱测试

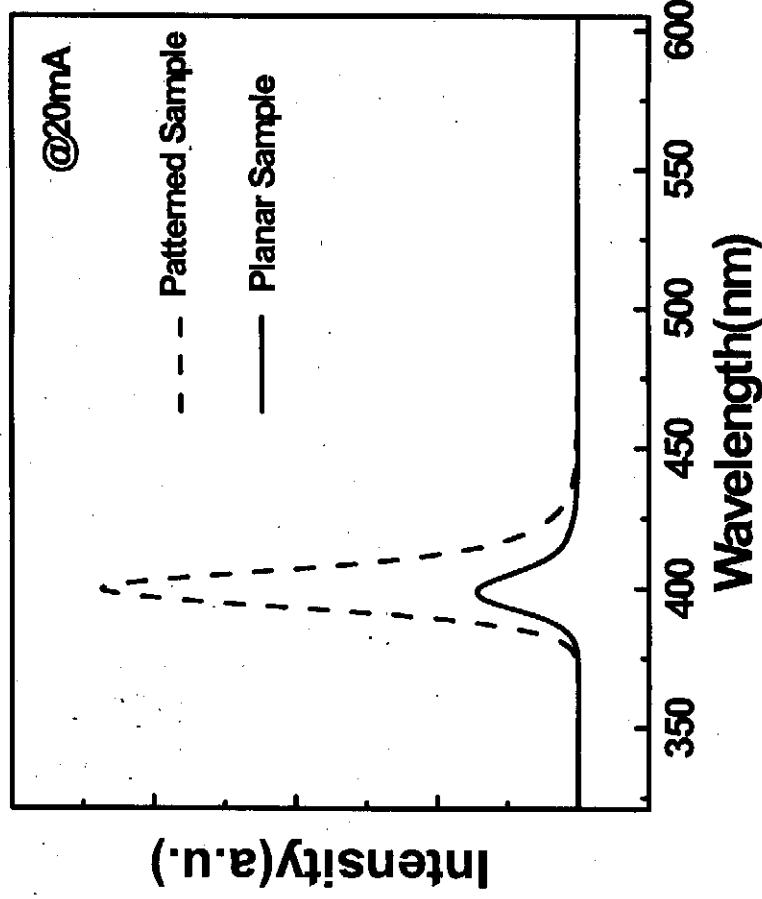


图 5-3. 普通衬底(实线)和图形衬底(虚线)衬底上生长样品 20mA 下的室温电致发光光谱

Fig.5-3. Room-temperature EL spectra of samples grown on planar(solid line) and patterned (dash line) sapphire substrates at a forward current of 20mA.

图 5-3 为在同样的注入电流条件下(20mA)对生长在普通蓝宝石和图形衬底上生长样品进行的室温电致发光谱测试 (EL)。其中虚线代表图形衬底蓝宝石生长的样品, 实线为在普通蓝宝石衬底上生长的样品。从图中可以看出, 两块样品的 EL 谱峰位置都在 400 nm 附近, 同时可以明显地看出: 图形衬底衬底上生长的样品发光峰强度是普通蓝宝石衬底样品的 3 倍多, 发光强度有了显著地提高。

大量实验结果表明: InGaN 薄膜中经常存在大量的线位错, 这些线位错充当俘获中心, 被其俘获的电子和空穴将发生非辐射复合, 但是对 In 含量较高的 InGaN 材料, 其发光效能对线位错并不十分敏感[15-17], 这主要是由于 n 型和 p 型区注入的 InGaN 层中的电子和空穴在被这些俘获中心俘获之前已被 InGaN 层中的局域能级俘获并发生辐射复合。

5.2.3 相对光输出功率测试

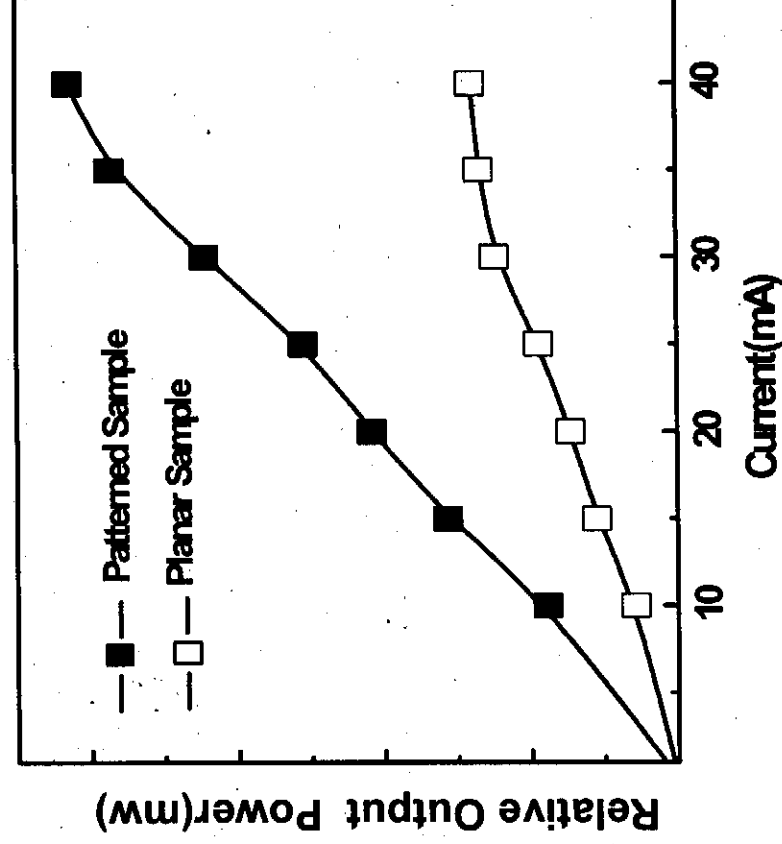


图 5-4. 普通衬底(空心方块)和图形衬底(实心方块)衬底上生长样品

在不同电流下的相对输出功率

Fig 5-4. Relative output power as a function of injection current of UV LED patterned sample (solid square) and planar sample (open square).

图 5-4 为室温生长在不同蓝宝石衬底的 InGaN/GaN 量子阱基紫外发光二极管的相对光输出功率和不同注入电流的关系。图中实心的正方形代表生长在图形衬底的样品, 空心正方形则表示生长在普通蓝宝石上的样品, 从图中可以看出, 在注入电流小于 40mA 时候, 光输出功率随着注入电流单调递增, 在注入电流在 40mA 时候, 光输出功率趋于饱和。对图形衬底生长的样品来说, 其输出功率有了显著提高, 是同样生长条件下普通蓝宝石衬底生长的样品 3 倍。

5.2.4 TracePro 模拟光输出

LED 的核心发光部分是 P 型和 n 型半导体构成的 PN 结, 当注入 PN 结的少数载流子与多数载流子复合时候, 就会发出可见光、紫外光或近红外光, 但是 PN 结发出的光子是非定向的, 即向各个方向发射有相同的几率, 由于 GaN 基材料折射率与空气折射率相差很大, GaN 折射率和空气的折射率分别为 2.5 和 1.0。使得内部光的全反射临界角很小, 有源层产生的光只有少部分被取出, 大部分光在内部经过多次反射而被吸收, 因全反射实际出光率不足 10%。目前对于提高外量子效率常见的有以下几个途径:

(一) 改变外型(TIP 结构)

传统发光二极管的制作为标准的矩型外观。因为一般半导体材料折射系数与封装环氧树脂的差异大, 而使界面处全反射临界角小, 而矩形的四个截面互相平行, 这使得光子在界面处离开半导体材料的机率变小, 让光子只能在内部全反射直到被吸收殆尽, 使光转成热的形式, 造成了发光效果不佳。TIP(Truncated Inverted Pyramid)型结构, 4 个截面将不再是互相平行, 而光就可很有效地被引出。因此, 改变 LED 形状是一个有效提高发光效率的方法。但是然而 TIP LED 一般只适用在易于加工的四元红光发光二极管上, 对于使用硬度极高的蓝宝石上生长的 GaN 系列发光二极管而言还是有相当的困难。

(二) 覆晶封装技术(Flip Chip)

对于使用蓝宝石衬底的 GaN 基系列的材料而言, 因为其 P 极及 N 极的电极必须做在组件的同一侧, 因此若采用传统的封装方法, 那么占器件大部分发光角度的上方发光面将会因为电极的挡光而损失相当程度的光量。所谓的 Flip Chip 结构即是将传统的组件反置, 并在 p 型电极上方制作反射率较高的反射层, 用以将原先从组件上方发出的光线从组件其它的发光角度导出, 而由蓝宝石衬底边缘取光。这样的方法因为降低了在电极侧的光损耗, 可以实现接近于传统封装方式两倍左右的光通量输出。另一方面, 因为覆晶结构可直接借助电极或是凸块与封装结构中的散热结构直接接触, 而大幅提高组件的散热效果, 进一步提高组件的光通量。

GaN 基材料的外量子效率很低, 这与其反射率有关, 使外量子效率显著下降的主要原因是半导体本身的吸收, 和光从半导体射入空气时的反射损失和全反

射损失造成的。

(三)表面粗化 (surface roughness)技术

此方法最早是由日亚化学所提出,其粗化方法基本上是在组件的几何形状上形成规则的凹凸形状,借助将组件的内部及外部的几何形状粗化,破坏光线在组件内部的全反射,用以提高组件的出光效率。

通过前面的研究表明:图形衬底外延长可以有效地降低了充当非辐射复合中心的位错密度,提高了内量子效率。另外图形衬底的“V”槽可以有效地散射来自量子阱向下发出的光,光线经过多次散射,大大增加了光的出射几率,见示意图 5-5。

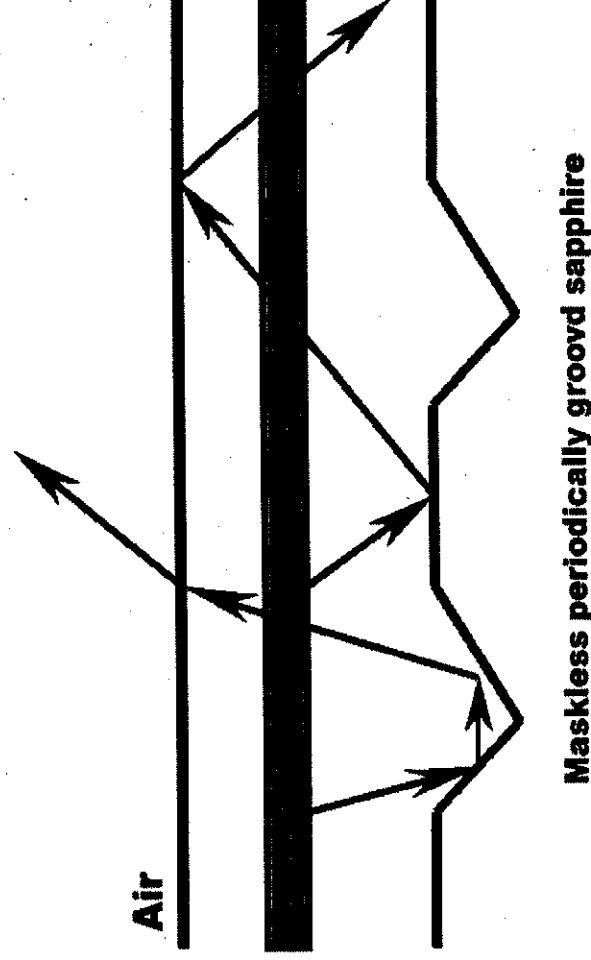


图 5-5 采用图形衬底提高光输出示意图

Fig.5-5 The schematic diagram of improving extraction efficiency of emission light of using

maskless periodically grooved sapphire

为了进一步证实采用图形衬底可以增加光输出,我们通过光线追踪的方法分别对两种衬底的出光进行了模拟,采用的软件是 Tracepro[18]。TracePro 是美国 Lambda 开发的一套光机构仿真软件,主要是以 ACIS (CAD) 为基础的光学仿真程序,所以跟 3D 实体模型的兼容度非常高。所采用的光线计算方式是 Non-Sequential 以及 MonteCarlo,让整个仿真趋近于真实。此外,TracePro 所追求的是让使用者能够利用最方便的软件来帮助设计产品,所以所有接口及设定都

非常的简单易操作。是一套普遍用于照明系统、光学分析、辐射度分析及光度分析的光线模拟软件。

图 5-6 为生长在不同蓝宝石衬底上样品的光输出 Tracepro 模拟。从图中可以明显地看出, 生长在图形衬底的样品其向下发出的光, 经过“V”槽的光线经过多次散射, 光的出射几率大大增加。

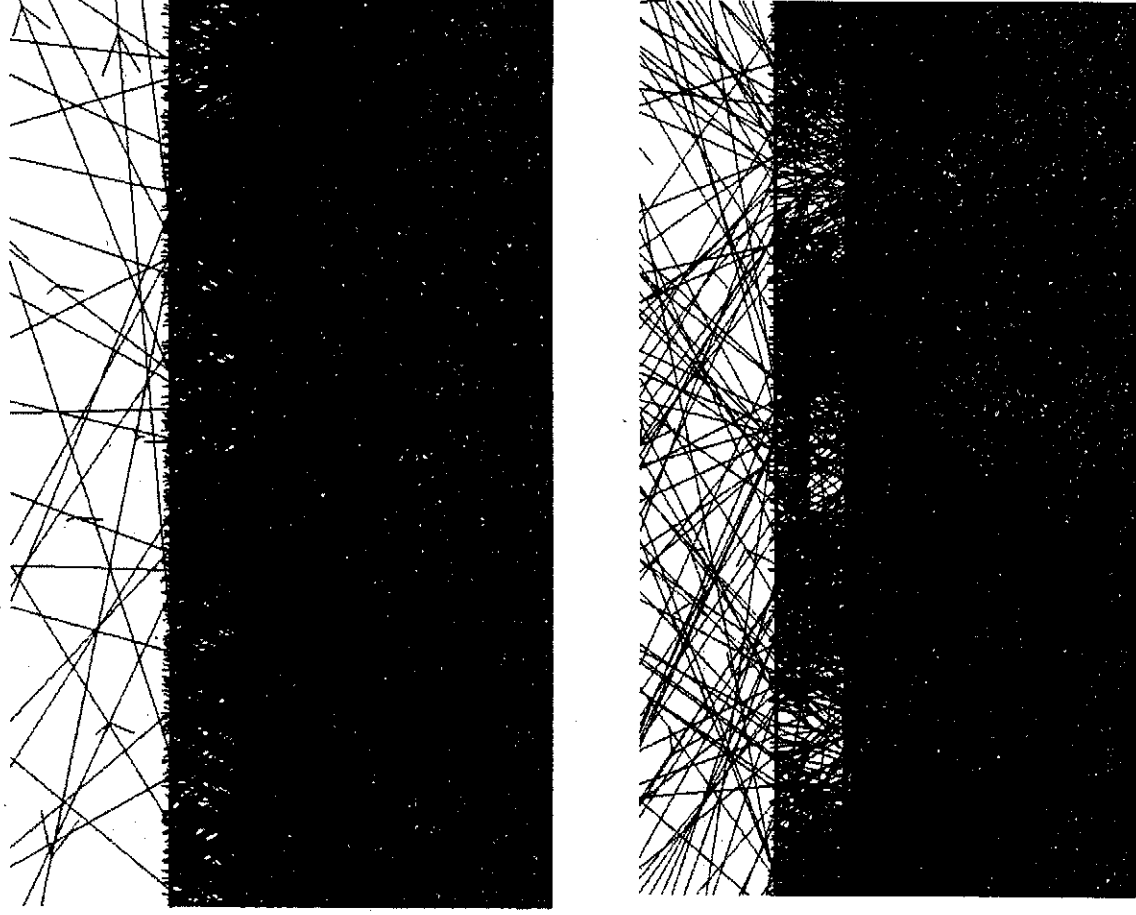


图 5-6 生长在不同蓝宝石衬底上样品的光输出模拟

Fig.5-6 Output light simulation of UV LED structure grown on different substrates

通过前面的测试和模拟的结果可以看出, 采用图形衬底生长的紫外发光二极管器件性能有了显著的提高, 一方面, 反向电流有了显著地降低, 另一方面,

电致发光强度和光输出功率都有了很大程度的提高。其原因可以归结为：采用图形衬底侧向外延的生长方式，可以显著降低充当了非辐射复合中心的位错密度，另外采用图形衬底湿法腐蚀形成的“V”形槽有效地散射了有源区向下发出的光，太大的增加了正面出光率。

本章小结

本章主要对生长在不同蓝宝石衬底的样品的器件性能进行了性能表征，I-V 特性测试显示生长在图形衬底上的样品和普通蓝宝石上的样品正向开启电压基本一致，而反向漏电流却有了显著地降低，电致发光光谱和光输出功率测试结果表明生长在图形衬底衬底的样品具有较高的发光峰强度和光输出功率。其原因可以归结为：采用图形衬底侧向外延的生长方式，一方面可以显著地降低充当了非辐射复合中心的位错密度，另外通过 Tracepro 模拟表明：图形衬底湿法腐蚀形成的类“V”形槽有效地散射了有源区向下发出的光，大大的增加了正面出光率。以上结果说明采用图形衬底侧向外延生长的方法可以显著地提高器件性能，具有很大的发展潜力。

参考文献:

- [1] S.Nakamura, M.Senoh, S.Nagahama, N.Iwasa, T.Yamada, T.Matsushida, Y. Sugimoto, H.Kiyoku. Continuous-wave operation of InGaN multi -quantum -well -structure laser diodes at 233 K. Appl.Phys.Lett, 1996(69): 3034-3036.
- [2] Huang. Z. C , Wickenden. D, Wickenden. D. Characterization of GaN using thermally stimulated current and photocurrent spectroscopies and its application to UV detectors. Journal of Crystal Growth, 1997(170): 362-366.
- [3] Cheong HS, Na MG, Choi YJ, et al. Structural and optical properties of near-UV LEDs grown on V-grooved sapphire substrates fabricated by wet etching. Journal of Crystal Growth, 2007(298): 699-702.
- [4] W.K. Wang, D.S. Wu, W.C. Shih, J.S. Fang, C.E. Lee, W.Y. Lin, P. Han, R.H. Horng, T.C Hsu, T.C. Huo, M.J. Jou, A. Lin, Y.H. Yu. Near-Ultraviolet InGaN/GaN Light-Emitting Diodes Grown on Patterned Sapphire Substrates. Jpn. J.Appl. Phys,2005(44):2512-2515.
- [5] Liu CH, Chuang RW, Chang SJ, et al. Improved light output power of InGaN/GaN MQW LEDs by lower temperature p-GaN rough surface. Materials Science and Engineering: B, 2004 (112): 10-13.
- [6] T. Fujii, Y. Gao, R. Sharma, E. L. Hu, et al .Increase in the extraction efficiency of GaN-based light-emitting diodes via surface roughening. Appl. Phys. Lett, 2004 (84) :855-857.
- [7] Huh. C, Lee. K. S, Kang. E. J and Park. S. J. Improved light-output and electrical performance of InGaN-based light-emitting diode by microroughening of the p-GaN surface. J, J.Appl.Phys, 2003(93):9383-9385.
- [8] Wierer. J. J etal. High-power AlGaInN flip-chip light-emitting diodes. Appl. Phys. Lett,2001(78):3379-3381.
- [9] Jin. S. X, Li. J, Lin. J. Y and Jiang. H. X. InGaN/GaN quantum well interconnected microdisk light emitting diodes. Appl.Phys.Lett, 2000(77):3236-3238.
- [10] Oder. T. N, Kim. K. H, Lin. J. Y and Jiang. H.X. III-nitride blue and ultraviolet photonic crystal light emitting diodes. Appl.Phys.Lett, 2004(84):466-468.

- [11] Peng. W.C, Wu. YCS. Improved luminance intensity of InGaN-GaN light-emitting diode by roughening both the p-GaN surface and the undoped-GaN surface. *Appl.Phys.Lett*, 2006(89):041116-041118.
- [12] Z.H. Feng, Y.D. Qi, Z.D. Lu and Kei May Lau. GaN-based blue light-emitting diodes grown and fabricated on patterned sapphire substrates by metalorganic vapor-phase epitaxy. *Journal of Crystal Growth*. 2004 (272): 327-332.
- [13] Y. J. Lee, T. C. Hsu, H. C. Kuo et al. Improvement in light-output efficiency of near-ultraviolet InGaN-GaN LEDs fabricated on stripe patterned sapphire substrates. *Mater. Sci. Eng. B*, 2005(122):184-187.
- [14] K. Tadatomo, H. Okagawa, Y. Ohuchi et al. High Output Power InGaN Ultraviolet Light-Emitting Diodes Fabricated on Patterned Substrates Using Metalorganic Vapor Phase Epitaxy. *Phys. Status Solidi A* .2001(188):121-125.
- [15] Y. B. Lee, T. Wang, Y. H. Liu, J. P. Ao, Y. Izumi, et al. High-Performance 348 nm AlGaIn/GaN-Based Ultraviolet-Light-Emitting Diode with a SiN Buffer Layer. *Jpn. J. Appl. Phys*, 2002 (41):4450-4453.
- [16] T. Wang, Y. H. Liu, Y. B. Lee, Y. Izumi, J. P. Ao, J. Bai, H. D. Li and S. Sakai. Fabrication of high performance of AlGaIn/GaN-based UV light-emitting diodes. *Journal of Crystal Growth*. 2002(235):177-182.
- [17] D. D. Koleske, A. J. Fischer, A. A. Allerman, C. C. Mitchell, K. C. Cross, et al. Improved brightness of 380 nm GaN light emitting diodes through intentional delay of the nucleation island coalescence. *Appl. Phys. Lett*, 2002 (81):1940-1942.
- [18] D.Eisert and V.Harle, "Simulations in the development process of GaN -based LED's and laser diodes," in *Int.Conf. Numerical Simulation of Semiconductor Optoelectronic Devices*, 2002, Session3: Photonics De-vices, invited paper.

第六章 总结

本文主要对采用湿法腐蚀蓝宝石图形衬底上侧向外延生长 GaN 基紫外发光二极管材料进行了研究。此方法不需掩膜,也不需要二次外延生长。同时采用湿法腐蚀也可以减少干法对衬底的损伤,具有工艺简单,成本低的优点。同时本文还对在非优化条件下生长的已汇合与尚未汇合 GaN 样品的 Wing tilt 形成机制做了研究。现总结如下:

采用扫描电子显微镜、原子力显微镜、X 射线、微区拉曼光谱等表征技术,结合有限元模拟分析,分别对非优化生长条件下,蓝宝石图形衬底上侧向外延生长的已汇合与尚未汇合的 GaN 薄膜中形成“wing tilt”机制做了研究。结果表明:对于生长区域的应力释放差异是造成“wing tilt”形成的主要原因。

分别采用普通蓝宝石和湿法腐蚀得到的图形衬底蓝宝石生长了近紫外 InGaN/GaN 多量子阱结构,通过高分辨 X 射线衍射,扫描电子显微镜,透射电子显微镜,湿法腐蚀结合原子力显微镜,光致发光光谱等测试方法对生长在不同衬底的样品性能做了表征。同生长在普通蓝宝石上的样品相比,采用图形衬底生长的样品具有更高的晶体质量,透射电子显微镜显示侧向外延生长区位错密度降至 $5.7 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$, 湿法腐蚀结合原子力显微镜也进一步证实了位错密度有了显著地降低,同时,材料的光学性质也有了显著地提高。室温条件的光致发光光谱强度有了 2 倍的提高。采用变温光致发光光谱研究了生长在不同衬底的样品发光机制,结果表明:由于采用图形衬底的生长方式有效地降低了充当非辐射中心的位错,从而样品表现出较高的晶体和光学性质。

另外本文对生长在不同蓝宝石衬底上的样品器件性能做了比较,图形衬底上的样品其反向漏电流有了显著地降低。同时,生长在图形衬底衬底的样品其室温测试电致发光光谱强度和光输出功率有 3 倍的提高。通过 Tracepro 模拟表明:图形衬底湿法腐蚀形成的“V”形槽可以有效地散射了有源区向下发出的光,太大的增加了正面出光率。

综上所述,采用湿法腐蚀蓝宝石图形衬底上侧向外延的方法可以有效地降低位错密度,这对提高提高紫外发光二极管性能有着重要的影响,同时湿法腐蚀形

成的“V”形槽可以有效地散射了有源区向下发出的光，也增加了出光效率。以上结果说明采用这种侧向生长方式有着很好的发展潜力和应用前景。