

## 版权声明

任何收存和保管本论文各种版本的单位和个人，未经本论文作者同意，不得将本论文转借他人，亦不得随意复制、抄录、拍照或以任何方式传播。否则，引起有碍作者著作权之问题，将可能承担法律责任。



## 摘 要

GaN 基 LED 在大注入电流密度时的“efficiency droop”现象及出光效率低下,成为限制大功率 LED 发光效率的两个首要问题。载流子泄露,结温升高,平面电极结构电流注入的不均匀性都有可能是上述问题的重要原因。设计高效率的电子阻挡层结构降低载流子泄露及采用导电性好的 Cu 或 Si 作为转移衬底制备垂直结构器件并制作表面微结构是提高 GaN 基 LED 器件效率的两个重要方法。本论文主要研究了新型多量子垒电子阻挡层结构提高 GaN 基 LED 注入效率的机制及制备 GaN 基垂直结构 LED 的关键技术,提出了提高出光效率的表面粗化的新方法,制备多种 GaN 基垂直结构 LED 器件并对其光电特性及老化特性进行了研究。主要研究成果如下:

(1) 理论分析了 AlGaIn 单层、GaN/AlGaIn 短周期超晶格和 GaN 厚度逐渐增加或减少的 GaN/AlGaIn 多量子垒 (MQB) 等四种电子阻挡层结构对载流子泄露的抑制效率,发现阱宽逐渐增加的多量子垒阻挡层结构对泄露的载流子具有最好的阻挡效果,并且对空穴输运造成的阻碍最小。首次制备了具有多量子垒阻挡层的 InGaIn/GaN 多量子阱 LED 器件,使得在大电流注入下,包含 MQB 的样品的光功率及外量子效率有了分别有了 23%和 26%的提高。

(2) 根据全向反射镜 (ODR) 的设计原理首次提出将 GaN/ITO/Ag ODR 结构应用于 GaN 基垂直结构 LED。理论计算得到 GaN/ITO/Ag ODR 结构在 450nm 波长的 0 至 90° 角平均反射率为 94%,实验证明其在可见光范围内具有比 GaN/Ag 结构更高的反射率。

(3) 实现了完整 2 英寸 GaN 外延片的激光剥离,且总成品率在 95%以上。剥离后器件反向漏电没有增加,正向电压显著降低 0.2V,光功率提高 20%,光功率饱和电流提高了一倍。提出并制备了应用厚膜 GaN 上的外延器件制备 33 微米自支撑 GaN 基垂直结构 LED,与 Cu 热沉上的 4 微米薄膜垂直结构 LED 相比,漏电降低 2 个数量级,光功率提高 30%,具有很大应用潜力。

(4) 利用热磷酸腐蚀激光剥离后生成的 N 面 GaN,发现腐蚀后的 GaN 表面呈现十二棱锥形貌。随着腐蚀时间和腐蚀温度的增加,十二棱锥的尺寸(高度、底面面积)增大,呈现出更加明显的晶向性。得到该腐蚀过程的活化能为 1.25eV,提出了热力学机制限制及动力学机制调制的反应模型。

(5) 从理论上系统研究了表面棱锥型微结构对 GaN 基垂直结构 LED 出光效率的影响,发现棱锥密度对出光效率影响最大,随着棱锥密度的增加,出光效率迅速提高,但当棱锥密度达到一定程度时,出光效率提高达到饱和。在实验上证明了热磷酸腐蚀是一种有效的提高出光效率的表面粗糙化手段。利用热磷酸腐蚀粗化 GaN 基垂直结构 LED,与未粗化样品相比,光功率提高了 2.5 倍。由于热磷酸对光刻胶、SiO<sub>2</sub> 等常用掩模没有破坏作用,因此具备比常规的 KOH 溶液具有更大的实际应用意义。

关键词: 氮化镓, 发光二极管, 电子阻挡层, 垂直结构 LED, 湿法腐蚀



# *Study of High Efficiency GaN based Vertical Injection Light Emitting*

## *Diodes Devices*

*Shengli Qi (Condensed Physics)*

*Directed by Guoyi Zhang & Zhizhong Chen*

### ***Abstract***

The “efficiency droop” phenomena under high current injection level and low light extraction efficiency has inhibited the efficiency of high power Light Emitting Diodes(LED). Carrier leakage, high junction temperature and non-uniform current injection of lateral structure LED are the important reasons for the problem above. Designing effective electron blocking layer to inhibit the leak current and fabricating vertical injection devices with high thermal and electrical conductivity such as copper and silicon substrate as well as textured surface to improve the light extraction efficiency are two of the most important methods. In this thesis, for the purpose to improve the efficiency of GaN based LED, we propose new-designed multiquantum barrier electron blocking layer to improve the current injection efficiency, investigate the key technology for vertical injection LED including fabricating p type reflective contact and textured surface, propose new method for surface texturing, fabricate various type GaN based vertical LED and investigate the opto-electrical and aging property of them. The main results of the thesis are summarized as follow:

(1) The effect of bulk AlGa<sub>N</sub>, GaN/AlGa<sub>N</sub> short superlattice, multiquantum barriers electron blocking layer(EBL) with increasing(MQB-1) or decreasing(MQB-2) well width on blocking the leak current was investigated by theory simulation, which showed that MQB-1 type is most effective. InGa<sub>N</sub>/GaN multiquantum well LED with MQB-1 type EBL was fabricated for the first time, and was compared with the reference LED, the light output power and the extern quantum efficiency increased by 23% and 26%, respectively.

(2) GaN/ITO/Ag Omni-Directional Reflector(ODR) structure was proposed as the highly reflective low resistance p type contact for vertical LED for the first time. The angle-average reflectivity of the ODR structure is 94% at the wavelength of 450nm, which is higher than that of GaN/Ag reflector. It was conformed by the experiment.

(3) 2 inch wafer-level GaN-based vertical injection LED was fabricated with yield higher than 95%, and the reverse leakage remain unchanged, the forward voltage decreases 0.2V, light output power(LOP) increases by 20%, the saturation current of LOP increases by one order. To inhibit the leak current introduced by laser lift-off process generally, 33 $\mu$ m freestanding GaN based vertical LED was first proposed and fabricated, compared with 4 $\mu$ m thin film vertical LED on copper substrate, the reverse leakage decreased by two order, LOP increased by 30%, implying high potential of application.

(4) Hot phosphor acid etching is presented to form a roughened surface with dodecagonal pyramids on laser lift-off N face GaN grown by metalorganic chemical

vapor deposition for the first time. It is found that the base and height of the dodecagonal pyramid increased and the density of the pyramid decreased with the prolonged etching duration and increased etching temperature. The activation energy of the H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> etching process is 1.25 eV, indicating the process is reaction-limited scheme and the incline angle of the pyramid variation with the etching temperature implies modulation of the kinetic-limited process.

(5) With detailed theory simulation analysis, it is found that the pyramid density influence the light extraction efficiency(LEE) very much. The LEE increases until saturates with the increasing pyramid density. The light output power of a vertical injection LED with proper roughened surface by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> shows about 2.5 fold increase compared with that of LED without roughened surface experimentally, which is very promising for industrial application for H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> has little attack to common used mask such as photo resist and SiO<sub>2</sub>.

*Keywords: GaN, light emitting diodes, electron blocking layer, vertical injection, wet etching*

# 目 录

第一章 绪论 .....	1
1.1 III 族氮化物半导体材料概述 .....	1
1.1.1 III 族氮化物半导体材料的发展简史 .....	1
1.1.2 III 族氮化物材料的基本结构和性质 .....	2
1.2 III 族氮化物中的极化效应 .....	6
1.2.1 III 族氮化物中的极化效应的起源 .....	6
1.2.2 III 族氮化物异质结中的极化电荷 .....	8
1.3 GaN 基材料的湿法腐蚀 .....	9
1.3.1 Ga 面 GaN 基材料的湿法腐蚀 .....	10
1.3.2 N 面 GaN 基材料的湿法腐蚀 .....	12
1.4 GaN 基发光二极管(LED) .....	14
1.4.1 GaN 基发光二极管的基本电学特性 .....	15
1.4.2 GaN 基发光二极管的发光效率 .....	16
1.4.3 GaN 基发光二极管的内量子效率和“efficiency droop” .....	18
1.4.4 GaN 基发光二极管的出光效率 .....	20
1.5 键合、激光剥离和 GaN 基垂直结构 LED 器件 .....	23
1.5.1 GaN 基垂直结构 LED 器件提出 .....	23
1.5.2 GaN 基垂直结构 LED 的关键技术 .....	24
1.6 本论文的工作和安排 .....	27
第二章 高效率 GaN 基 LED 的外延结构设计 .....	30
2.1 多量子垒电子阻挡层的设计及理论模拟 .....	30
2.1.1 问题的提出 .....	30
2.1.2 多量子垒阻挡层的理论模拟 .....	31
2.2 多量子垒电子阻挡层的实验研究 .....	38
2.3 本章小结 .....	43
第三章 GaN 基垂直结构 LED 器件的制备及研究 .....	44
3.1 高反射率、低电阻 P 型 GaN 反射电极的研究 .....	44
3.1.1 GaN/ITO/Ag ODR 结构的理论研究 .....	45
3.1.2 GaN/ITO/Ag ODR 结构的实验研究 .....	48
3.2 GaN 基垂直结构 LED 的制备和光电特性 .....	50
3.2.1 Si 衬底 GaN 基垂直结构 LED 器件制备及特性研究 .....	50
3.2.2 Cu 衬底 GaN 基垂直结构 LED 器件制备及特性研究 .....	58
3.2.3 新型 33 微米自支撑 GaN 基垂直结构 LED 器件的提出和制备 .....	60
3.3 GaN 基垂直结构 LED 器件老化特性研究 .....	64
3.4 本章小结 .....	69
第四章 GaN 基垂直结构 LED 表面出光结构的研究 .....	71
4.1 激光剥离 N 面 GaN 热磷酸湿法腐蚀研究 .....	72
4.1.1 样品制备与实验过程 .....	72
4.1.2 腐蚀形貌的研究 .....	73
4.1.3 腐蚀动力学过程及机理的研究 .....	76
4.2 磷酸腐蚀 N 面 GaN 在提高 LED 出光效率上的应用研究 .....	81
4.2.1 表面结构对 GaN 基 LED 出光效率影响的模拟研究 .....	81

4.2.2 热磷酸腐蚀 N 面 GaN 提高垂直结构 LED 出光效率实验研究.....	86
4.3 本章小结 .....	89
第五章 总结 .....	91
参考文献 .....	94
攻读学位期间发表的学术论文和专利 .....	103
致 谢 .....	104
北京大学学位论文原创性声明和使用授权说明 .....	105



# 第一章 绪论

## 1.1 III 族氮化物半导体材料概述

半导体行业的发展,经历了从硅(Si)、锗(Ge)等第一代半导体材料,砷化镓(GaAs)、磷化铟(InP)等第二代窄禁带半导体材料,到近些年发展起来的以氮化镓(GaN)、氧化锌(ZnO)、碳化硅(SiC)为代表的第三代宽禁带半导体材料的过程。以GaN, AlN和InN及其三元合金所形成的III族氮化物材料系,具有覆盖从红外到紫外的波长范围,并且良好的电学、光学特性以及机械性质和化学性质,使其满足制备先进的光电器件、微电器件以及特殊条件下应用的半导体器件的需要。20世纪90年代以后,伴随着MBE、MOCVD、HVPE等氮化物外延技术的发展,特别是伴随着p型掺杂的突破性进展,以及近期GaN同质衬底的进展,使得III族氮化物半导体材料得到了广泛的研究和迅速的发展。

### 1.1.1 III族氮化物半导体材料的发展简史

对GaN半导体材料的合成和研究最早可追溯到1938年, Juza和Hahn采用将氨气通过热镓源的方法,首次合成了针状GaN晶体[1]。1959年Grimmeiss等人用同样的方法获得了GaN单晶颗粒,并对其进行了光致荧光谱特性的测量[2]。十年之后, Maruska和Tietjen通过化学气相外延的方法成功的在蓝宝石表面合成了大面积的单晶GaN薄层[3]。从1983年起, Yoshida, Akasaki和Amano等人陆续开始通过两步生长法——即先以较低的温度(500℃左右)在蓝宝石衬底上生长一层AlN缓冲层,再以较高的温度生长GaN层的方法——获取具有较高晶体质量的GaN外延层[4]。然而,在早期的研究工作中,人们很难通过对GaN材料进行Mg掺杂来获得p型半导体。同时,本征GaN半导体样品中也呈现出很高的电子浓度,这主要是由于GaN样品中有大量的N空位,而被四个Ga原子包围的N空位将会表现出施主的性质[5]。因此,无法有效地获得p型GaN半导体材料在很长一段时间内限制了III族氮化物在半导体器件方向上的发展。直到1988年, Amano和Akasaki等人率先发现通过对Mg掺杂的GaN晶体进行低能电子束辐照可有效地激活晶体表层中的Mg受主,从而使GaN外延层获得了p型导电特性[6]。此后, Nakamura等人意识到在这种激活过程中很可能是热效应起到了关键作用,于是在750℃的N<sub>2</sub>气氛下对Mg掺杂的GaN材料进行热退火,

并同样实现了 GaN 半导体的 p 型激活[7]。Nakamura 的这一发现为 III 族氮化物发光器件的研制铺平了道路。从此，GaN 基发光二极管、激光器等发光器件迅速发展起来。

### 1.1.2 III 族氮化物材料的基本结构和性质

#### 1) 晶体结构

III族氮化物半导体材料主要有 GaN、AlN 和 InN 以及由它们组成的三元合金，它们可能具有的结构为：六方对称的纤锌矿(Wurtzite)结构[ $C_{6v}(6mm)$ 点群， $C_{6v}^4(P6_3mc)$ 空间群]、立方对称的闪锌矿(Blende)结构[ $T_d^2(F\bar{4}3m)$ 空间群]和 NaCl 结构，如图 1-1 所示。GaN、AlN 和 InN 及它们的三元合金晶体的稳定结构是六方对称性的纤锌矿结构，具有包含四个原子的六角单胞。立方对称性的闪锌矿结构是亚稳相，具有立方单胞。纤锌矿氮化物通常以 (0001) 为生长方向。在 (0001) 平面内，由两层非常接近的原子层组成，一层是 N 原子排列而成，另一层由金属原子排列而成。这就带来了一个极性面的问题，即 N 面和 Ga 面，如图 1-2 所示。晶体的极性将引起极化电场，从而对晶体的光电性质产生重要的影响。在 (0001) 蓝宝石上 MOCVD 生长的高质量 GaN 通常是 (0001) 方向的 Ga 面，而 MBE 生长的 GaN 一般为 (000 $\bar{1}$ ) 方向的 N 面[8]-[13]。

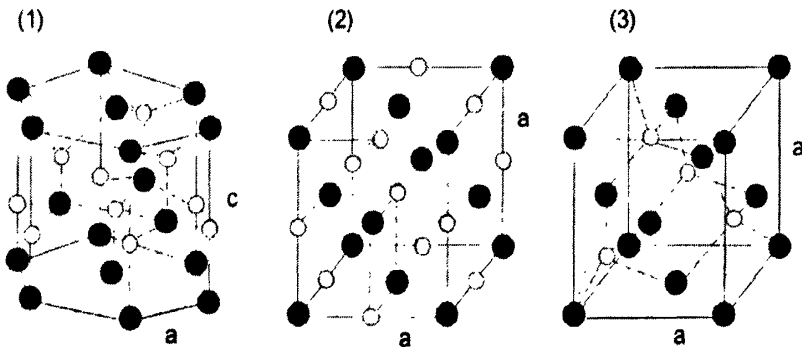


图 1-1 氮化物的三种基本结构：(1)纤锌矿结构；(2)闪锌矿结构；(3)NaCl 结构

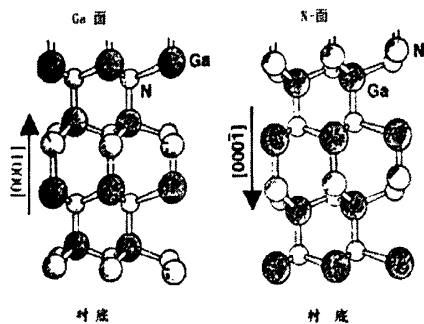


图 1-2 纤锌矿结构 GaN(WZ-GaN)的晶体的极性

## 2) 化学性质

III 族氮化物的化学性质比较稳定，在室温下不溶于水、酸和碱，但在特定的条件和方法下会与酸或碱溶液发生反应。GaN 基材料的湿法腐蚀特性将在 1.3 节中具体介绍。

## 3) 电学性质

通常在蓝宝石衬底上制备的非故意掺杂的 GaN 外延薄膜呈 n 型，且存在较高的 n 型本底载流子浓度，它将补偿施主，影响 p 型掺杂的效率。研究表明，GaN 中的本底电子不是来自杂质，而可能是来自 GaN 晶体的本征缺陷，普遍认为它来自 GaN 中的 N 空位。理论上 Littlejohn 等人用 Monte Carlo 方法计算了 GaN 的低场室温迁移率。当 GaN 中电离杂质浓度为  $10^{20} - 10^{17} \text{cm}^{-3}$  时，其迁移率将为  $100 - 1300 \text{cm}^2/\text{Vs}$ 。实验上，Khan 等人报道了 GaN/Al<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>N 异质结构中二维电子气迁移率达到  $5000 \text{cm}^2/\text{Vs}$  (150K)。对于 p 型 GaN，室温下迁移率通常小于  $50 \text{cm}^2/\text{Vs}$ [14]-[17]。

## 4) 光学性质

Maruska 和 Tiejen 最早精确测量了 GaN 的禁带宽度为 3.39 eV。GaN 的带隙与温度的关系通常可用如下公式表示：

$$E_g(T) = E_g(0) + \frac{\gamma T^2}{T + \beta} \quad (1-1)$$

式中 T 为温度， $\beta$ 是与德拜温度相关的特征温度， $\gamma$ 为常数[18]-[21]。结合反射谱、透射谱和光致发光谱可获得 GaN 基材料基本能带结构的信息。GaN 为直接带隙，其价带因晶体场导致简并解除，分裂为三个带。因此在 PL 光谱中可观察到三种自由激子。GaN 的低温光致发光谱中经常出现自由激子峰、束缚激子峰及其声

子伴线等带边结构。此外还有处于低能带的施主受主对峰和声子伴线，以及一些与 GaN 中缺陷相关的非本征跃迁峰。室温光致发光峰通常只有带边峰和 2.2 eV 的黄光峰。晶体质量较差的样品禁带中间将形成较多的缺陷能级，其室温光致发光谱的带边峰强度减弱，黄光峰等非本征发光增强。人们常用 GaN 的带边峰与黄光峰强度之比作为晶体质量好坏的一个标准。黄光峰的发光机制为浅施主到深受主的跃迁或深施主到浅受主的跃迁[22]-[26]。

### 5) 能带结构

III 族氮化物半导体材料如 GaN、InN 和 AlN 是直接带隙能带结构。计算能带结构的理论方法有：ab-initio(从头计算法)，tight-binding(紧束缚法)，Linear Muffin-Tin Orbital(LMTO, 线性多重轨道方法)，Linear Combination of Atomic Orbital (LCAO, 原子轨道线性组合法)，Linear Augmented Plane Wave(LAPW, 线性增量平面波)，Pseudopotential(赝势法)等。几个研究小组通过电子的全势能线性增加的平面波(FLAPW)，采用局域态密度近似，计算了 GaN 和 AlN 的能带结构，如图 1-4 所示。六方相 GaN 在  $\Gamma$  点附近的价带受到晶体场劈裂和自旋-轨道耦合影响，价带劈裂成 A、B、C 三个子带。他们的对称性分别是  $\Gamma_9$ ,  $\Gamma_7$ ,  $\Gamma_7$ 。其中，

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

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

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

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

$\Delta_{SO}$  和  $\Delta_{CF}$  可以从  $\Delta E_{AB}$  与  $\Delta E_{BC}$  的测量值拟合出来。对于 GaN 来说，理论计算的分别  $\Delta_{SO}$  和  $\Delta_{CF}$  为 15.6meV 和 72.9meV，实验测量值分别为 9-16meV 和 42meV。

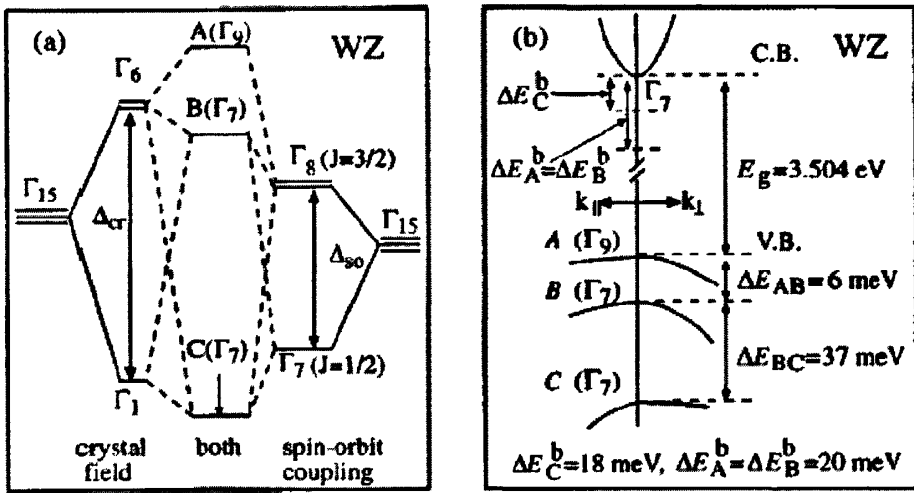


图 1-4 GaN 的价带劈裂结构

(a)晶体场和白旋-轨道耦合导致价带分裂；(b)布里渊中心处的价带劈裂。

Luttinger-kohn 等人用 K-P 微扰法计算了六方相结构的能带结构，如图 1-5 所示为该计算方法得到的 GaN、InN 和 AlN 的能带结构[27]-[31]。

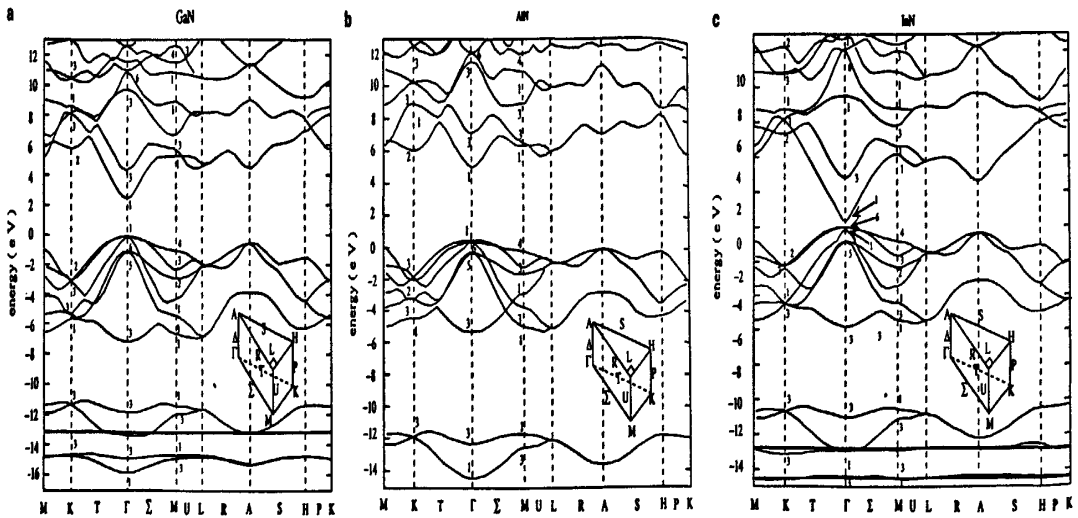


图 1-5 III 族氮化物的能带结构图

(a)GaN 的能带结构；(b)AlN 的能带结构；(c)InN 的能带结构。

而通过赝势法计算出 Ga 3d 电子与 S 态, P 态电子强烈地杂化, 这对 GaN 能带结构, 晶格常数等有影响。没有 d 电子的杂质形成浅受主。对于室温 P 型掺杂的 GaN, Mg 没有 d 电子, 结果形成浅受主。另一方面, 有 d 电子的 Zn, Cd, Hg 在 GaN 中形成深能级。氮化物在布里渊区的  $\Gamma$  点附近导带与价带之间发生直接跃

迁。导带底的对称性为 $\Gamma_7$ ，价带顶分裂为A,B,C 三个子带，分别有三个自由激子与其相关联[32][36]。

## 6) 掺杂特性

为了控制III族氮化物的电学和光学特性，人们研究了III族氮化物的掺杂和注入特性。表 1-1 列出了一些重要受主杂质的荧光峰能量位置[37]-[40]。

表 1-1 一些文献报道的 GaN 中杂质荧光峰位置。

Zn <sub>Ga</sub>	2.8eV
Zn <sub>N</sub>	2.5-2.6eV, 2.2eV, 1.8-1.9eV
Mg	3.2eV, 2.95eV
Cd	2.7eV, 2.85eV
Be	2.2eV
Hg	2.43eV, 2.9eV
C	2.15eV
Li	2.23eV
P	2.85eV
As	2.58eV

## 1.2 III 族氮化物中的极化效应

### 1.2.1 III 族氮化物中的极化效应的起源

#### 1) 自发极化的起源

由于 III 族元素(比如 Ga)和 N 之间电负性的差异很大，因而其形成的化学键的离子性很强，这就为 III 族氮化物中极化效应的产生提供了一个基本的前提。如前所述，纤锌矿结构 III 族氮化物 InN, GaN 和 AlN 是通过共价键结合，由四面体构成的半导体，具有六方布拉维晶格。如图 1-2，晶格结构可由六方格子的边长  $a$ ，棱柱的高  $c$  表征。在标准的六方晶格中应该有  $c/a=1.633$ ，但实际的 III 族氮化物半导体的晶格常数并不能满足这一比例，对所有 III 族氮化物有  $c/a < 1.633$ [41][42]，因此将产生自发极化，由于晶格水平方向上的极化强度总是对称的变化，水平方向上总极化强度始终为零，所以总自发极化强度沿始终沿  $c$  轴

方向。所以参照图 1-2 可知,对于 Ga 面的 III 族氮化物,自发极化方向为(0001),若以(0001)方向为正方向,则自发极化强度为负值,指向衬底,并且按照 GaN, InN, AlN 依次增大[43], 如表 1-2 所示。

表 1-2 III 族氮化物在室温下的晶格常数、自发极化常数, 压电极化常数和介电常数 43

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

<sup>a</sup>Reference 21.

<sup>b</sup>Reference 29.

<sup>c</sup>Reference 28.

<sup>d</sup>Reference 32.

<sup>e</sup>References 30 and 31.

<sup>f</sup>Reference 33.

<sup>g</sup>Reference 34.

## 2) 压电极化的起源

由于 III 族氮化物二元合金的晶格常数按 InN>GaN>AlN 的规律变化, 如表 1 所示。所以, 由于晶格失配, III 族氮化物的异质结中将会产生压应变(或张应变), 导致晶体内部极化强度的变化, 这就是压电极化的来源[44][45]。III 族氮化物中的双轴应变和单轴应变可由如下应变张量的三个分量得到[46][47]:

$$\epsilon_x = \epsilon_y = (a - a_0) / a_0 \quad (1-2)$$

$$\epsilon_z = (c - c_0) / c_0 = -\frac{2C_{13}}{C_{33}} \epsilon_x \quad (1-3)$$

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

$$P_{PE} = e_{33}\epsilon_z + e_{31}(\epsilon_x + \epsilon_y) \quad (1-4)$$

将式(1.2)和式(1.3)代入式(1.4), 压电极化张量在  $c$  轴上的分量可以由下式得出:

$$P_{PE} = 2 \frac{a-a_0}{a_0} (e_{31} - e_{33} \frac{C_{13}}{C_{33}}) \quad (1-5)$$

对于压应变和张应变, 压电极化强度分别是正值和负值[以(0001)方向为正方向][48]。由表 1-3 可知 III 族氮化物中的压电极化常数比 GaAs 基的材料大了接近十倍[49]。这也正是 GaN 基材料与 GaAs 基材料的基本的不同之一, 使得人们对 GaN 基材料的应用有了许多与 GaAs 基材料完全不同的考虑。

表 1-3 六方相和立方相 III 族氮化物的弹性常数的计算值和实验值 43

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

<sup>a</sup>Ref. 19.

<sup>b</sup>Ref. 20.

<sup>c</sup>Ref. 21.

<sup>d</sup>Ref. 22.

<sup>e</sup>Ref. 23.

### 1.2.2 III 族氮化物异质结中的极化电荷

由介质的极化所产生的极化电荷密度由下式表征[50]:



$$\rho_p = -\bar{\nabla} \cdot \bar{P} \quad (1-6)$$

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

$$|\sigma| = |P(top) - P(bottom)| = [|P_{SP}(top) + P_{PE}(top)|] - [|P_{SP}(bottom) + P_{PE}(bottom)|] \quad (1-7)$$

极化电荷的符号则与 III 族氮化物材料是 Ga 面的还是 N 面的有关。

### 1.3 GaN 基材料的湿法腐蚀

通常半导体的湿法腐蚀过程包括了半导体表面的氧化及随后该氧化层在溶剂中溶解两个部分。氧化过程需要由化学或电化学方式提供的空穴参与。按照机理的不同，半导体的湿法腐蚀通常分为两大类，一是电化学腐蚀，包括阳极腐蚀、无电极腐蚀、光电化学腐蚀，二是化学腐蚀，包括传统的腐蚀剂水溶液的腐蚀和熔融碱的缺陷选择性腐蚀[51]。

GaN 材料的化学性质非常稳定，表 1-3[52]-[54]列举了 Ga 面 GaN 材料在各种酸碱的溶液中的腐蚀反应情况，可以看到 GaN 材料通常不与酸或碱溶液发生化学反应。但在在特定的情况下，如阳极腐蚀、光电化学腐蚀和熔融碱等条件下，GaN 基材料可以和酸或碱发生化学反应，同时腐蚀过程体现出严重的材料极性、晶体质量和掺杂情况的依赖性。

表 1-3 Ga 面 GaN 材料在各种酸碱的溶液中的腐蚀反应情况

Etching solutions	GaN etch rate (nm/min)	AlN etch rate (nm/min)
Citric acid	0 (75 °C)	0 (75 °C)
Succinic acid	0 (75 °C)	0
Oxalic acids	0 (75 °C)	0
Nitric acid	0 (85 °C)	0 (85 °C)
Phosphoric acid	0 (82 °C)	0 (82 °C)
Hydrochloric acid	0 (80 °C)	0 (80 °C)
Hydrofluoric acid	0	0
Hydroiodic acid	0	0
Sulfuric acid	0 (82 °C)	0
Hydrogen peroxide	0	0
Potassium iodide	0	0
2% Bromine/methanol	0	0
<i>n</i> -Methyl-2-pyrrolidone	0	0
Sodium hydroxide	0	50 (75 °C)
Potassium hydroxide	0	2265
AZ100K photoresist developer	0	~6-1000
Hydroiodic acid/hydrogen peroxide	0	0
Hydrochloric acid/hydrogen peroxide	0	0
Potassium triphosphate	0 (75 °C)	0 (75 °C)
Nitric acid/potassium triphosphate	0 (75 °C)	0 (75 °C)
Hydrochloric acid/potassium triphosphate	0 (75 °C)	0 (75 °C)
Boric acid	0 (75 °C)	0 (75 °C)
Nitric/boric acid	0 (75 °C)	0 (75 °C)
Nitric/boric/hydrogen peroxide	0	0
HCl/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /HNO <sub>3</sub>	0	0
Potassium tetra borate	0 (75 °C)	Oxide removal
Sodium tetra borate	0 (75 °C)	0 (75 °C)
Sodium tetra borate/hydrogen peroxide	0	0
Potassium triphosphate	0 (75 °C)	0 (75 °C)
Potassium triphosphate/hydrogen peroxide	0	0

### 1.3.1 Ga 面 GaN 基材料的湿法腐蚀

对于 Ga 面 GaN 基材料，在光电化学腐蚀中，利用 He-Cd 激光或汞弧灯等紫外光源照射 GaN 样品，KOH 或 HCl 溶液为电解液，并利用 Pt 等惰性金属作为阴极，通过能量大于禁带宽度的光子照射激发出电子空穴对，其中的空穴会辅助半导体表面氧化反应的发生，而多余的电子通过电解液中的氧化剂的还原反应或相对电极的还原反应来消耗。腐蚀原理和装置的示意如图 1-6 所示[55]。

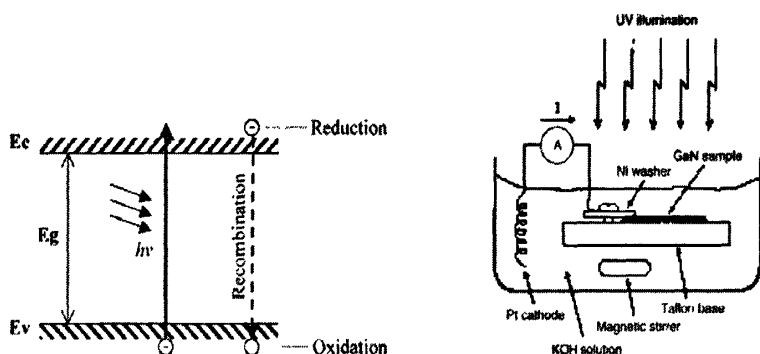
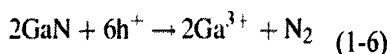


图 1-6 光辅助电化学腐蚀原理及装置示意图

Youtsey 等人采用上图的装置，通过计算在腐蚀过程中通过电极的总电荷，提出在 GaN 的分解过程中发生了如下的氧化反应：



由于 GaN 基材料中的位错会成为电子空穴对的非辐射复合中心，位错位置产生的电子空穴对会迅速被消耗掉，限制了上述氧化反应的发生，使得位错位置的 GaN 腐蚀速率其他位置的慢很多，因此，光电化学腐蚀会对位错很强的选择性，造成各项异性腐蚀，表面会形成与位错对应的须状分布，如图 1-7 所示[56]。同时，由于不同禁带宽度材料对相同入射光的吸收率不同，以及不同掺杂情况下对产生的电子空穴对的作用不同，光电化学腐蚀也具有掺杂类型[57][58]和禁带宽度的选择性[59][60]，如图 1-8 所示。人们可以利用这些特性将光电化学腐蚀应用于 GaN 基材料位错的数量估计和器件的制备工艺[61]-[64]。

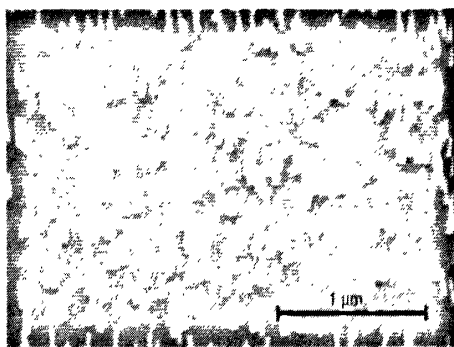


图 1-7 PEC 腐蚀 GaN 表面形成的须状物



图 1-8 非掺 GaN 上 n 型 GaN 的选择性腐蚀

Ga 面的 GaN 基材料还会与热的磷酸溶液[65][66]或熔融的 KOH[67][68]等发生反应。腐蚀溶剂还可以是磷酸和硫酸的混合物[69]、熔融的 KOH 和 NaOH 混合物[70]等。腐蚀反应后会在 GaN 表面产生六角形腐蚀坑，通过同一区域的扫描电子显微镜 (SEM) 和阴极荧光 (CL) 实验可以看到这些腐蚀坑在 CL 图像中不发光，[71]因此推测这些腐蚀坑对应于 GaN 基材料中的贯穿位错。部分报道认为腐蚀坑的密度比通过 TEM 测量出的位错密度要低[72]，然而现在大家相信通过仔细的控制腐蚀条件，这种化学腐蚀产生的腐蚀坑密度可以与 GaN 基材料的位错密度相对应，而且进一步的研究发现腐蚀坑具有不同的形状，横截面分别为梯形、三角形、梯形与三角形的组合形状[73]。通过扫描电子显微镜 (SEM)、原子力显微镜 (AFM) 和透射电子显微镜 (TEM) 的观察，发现三种形状分别对应螺位错、刃位错和混合型位错，如图 1-9 所示[74]。目前这种化学腐蚀产生的腐蚀坑被广泛应用来表征 GaN 基材料的位错密度[75]。

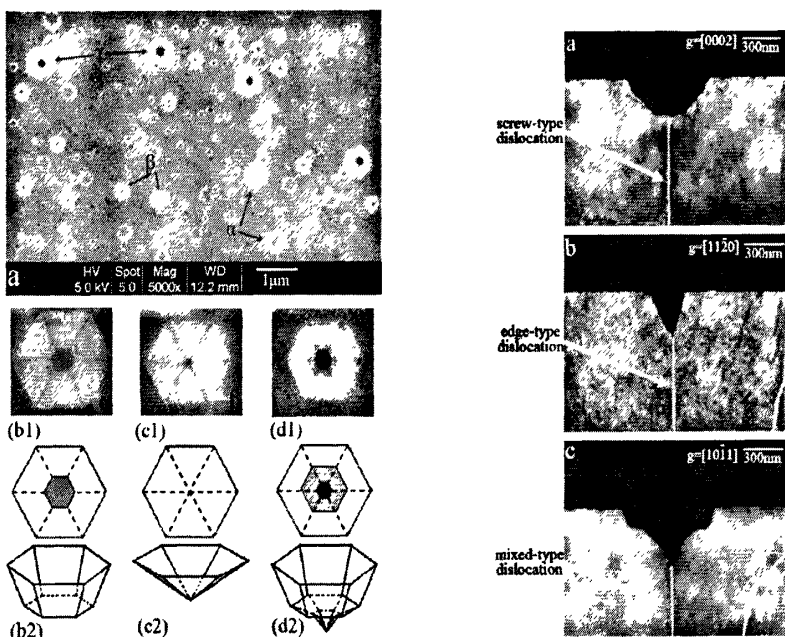


图 1-9 KOH 化学腐蚀 GaN 后表面、六角坑示意图及其与位错的对应关系

### 1.3.2 N 面 GaN 基材料的湿法腐蚀

由于极性的不同，N 面 GaN 的湿法腐蚀特性与 Ga 面 GaN 有很大的不同。图 1-10 中显示了通过 MBE 制备的在横向上 Ga 极性和 N 极性交替变化的同一个 GaN 外延层在 2M 的 KOH 溶液中腐蚀 45min 后的表面情况[76]。可以清晰地看到，Ga 面 GaN 表面只是产生了部分的六角腐蚀坑，而 N 面 GaN 表面完全被腐蚀产生的六棱锥所覆盖。

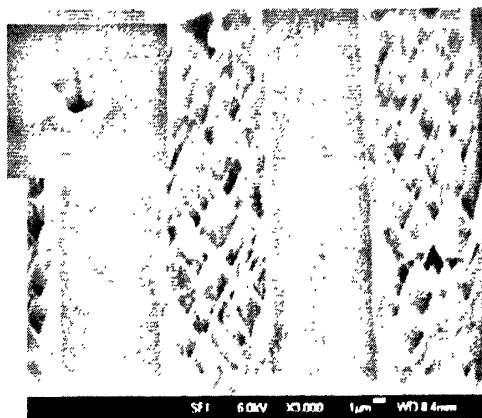


图 1-10 N 面与 Ga 面 GaN 腐蚀表面产生不同形貌

Y.Gao 等人利用光电化学腐蚀方法，以 KOH 水溶液为电解液，腐蚀了利用

MOCVD 侧向外延技术生长 N 面 GaN[77]和利用激光剥离制备的 N 面 GaN[78], 都发现了 GaN 表面会产生六棱锥。六棱锥随着腐蚀时间的增大或腐蚀溶液温度的提高, 六棱锥的尺寸会逐渐变大, 密度会逐渐减少, 即邻近的小六棱锥会合并成为大的六棱锥, 但棱锥的顶尖不会消失或变大, 而且该六棱锥形状表面非常光滑。通过测量棱锥侧面和底面的夹角, 认为棱锥的侧面对应 $\{10\bar{1}1\}$ 晶面系, 如图 1-11 所示。

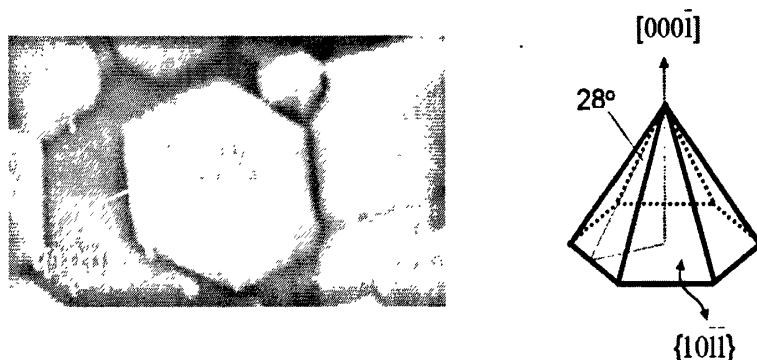


图 1-11 KOH 溶液腐蚀 N 面 GaN 产生的六角锥形貌及其晶面示意图 77

Y.Gao[79]还发现腐蚀后棱锥的密度与 GaN 材料的位错密度正相关。利用 MOCVD 侧向外延技术生长了位错密度低的 GaN 外延层, 并对比了该外延层与未使用侧向外延技术的 GaN 外延层在 2.2M 的 KOH 溶液中光电化学腐蚀 5min 后的情况, 图 1-12 显示了对比结果。可以发现, 在相同的腐蚀条件下, 位错密度高的外延层生成了更多的腐蚀锥, 而位错密度低的外延层剩余的腐蚀锥密度要小的多, 但尺寸相对比较大。

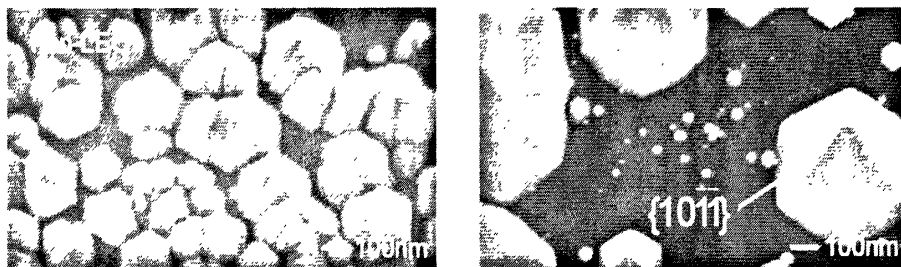
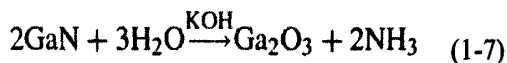


图 1-12 非侧向外延与侧向外延技术生长的 GaN KOH 腐蚀后的表面六角锥 79

D.Li[80]等人通过 X 射线光电子谱 (XPS), 研究了 Ga 面和 N 面 GaN 在腐蚀前后表面化学状态的变化, 认为 Ga 面和 N 面 GaN 腐蚀特性的不同是由于不同极性 GaN 表面的悬挂键状态不同而造成的, 与表面形貌及生长方法无关。N

面 GaN 在 KOH 溶液中腐蚀的机理如图 1-13 所示。OH<sup>-</sup> 首先被吸附在样品表面，然后与 Ga 原子进行反应按照下式进行反应：



KOH 起到反应催化剂及溶液反应产物 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的作用。当反应步骤从(a)到(d)反复发生的时候，N 面 GaN 即被腐蚀。但对于 Ga 面 GaN 来说，由于 OH<sup>-</sup> 与 N 原子的三个负电性的悬挂键相互排斥，而阻止了氢氧根离子对 Ga 原子的攻击，进而组织了反应得进行。

N 面 GaN 的腐蚀通常用来做表面粗糙化结构提高 GaN 基 LED 的出光效率。T.Fuji 报道他们应用 KOH 水溶液的 PEC 腐蚀 N 面出光的 GaN 垂直结构 LED，腐蚀前后光功率提高了 2-3 倍[81]，如图 1-14。

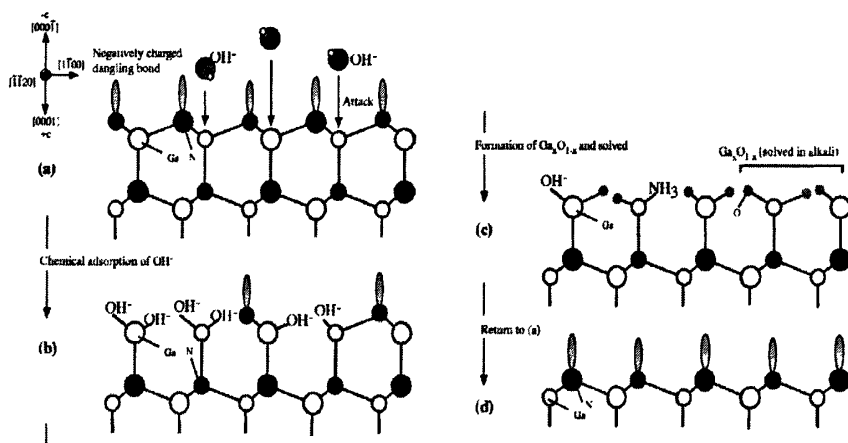


图 1-13 KOH 溶液腐蚀 N 面 GaN 的机理及腐蚀过程 80

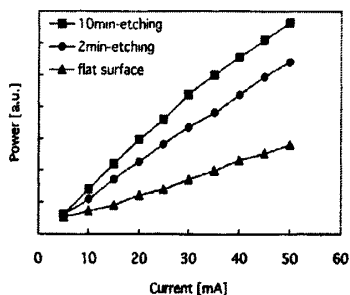
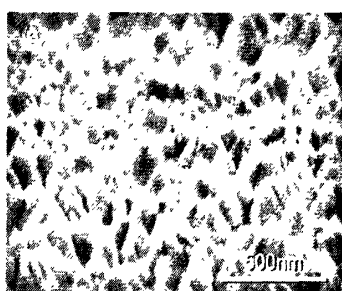


图 1-14 KOH 溶液光电化学腐蚀垂直结构 GaN 基 LED 后的表面形貌及对出光效率的提高 81

## 1.4 GaN 基发光二极管(LED)

GaN 基 LED 是 GaN 基发光器件的一种。传统的 GaN 基 LED 结构如图 1.15 所示。通常在蓝宝石表面先生长一层 GaN 缓冲层，然后在缓冲层上依次生长非

掺 GaN, n-GaN, 量子阱, p-GaN 结构。随着 GaN 研究难点的突破, 1993 年 Nakamura 制成第一个 GaN 基的蓝光发光二极管[82]。同年 11 月, 日亚公司宣布它们又成功开发出新型蓝色发光二极管, 其亮度达到先前的 100 倍。而后, Nakamura 又研制出了绿色发光二极管。两年之后, 日亚公司的发光二极管开始出现在世界各地的巨型显示设备上。GaN 基 LED 的出现使人们最终制造出了可发出三元色(红、绿、蓝)中的所有色彩的 LED。利用短波长的光激发荧光材料或将三色 LED 发出的光混合就可以得到白光 LED。高亮度的半导体白光 LED 将有可能代替现有的白炽灯和荧光灯, 可节省大量能源, 在人类照明的历史上将掀起一场革命。因此, 如何提高 LED 的效率, 降低器件成本是当前世界各个相关实验室重要的研究方向之一。

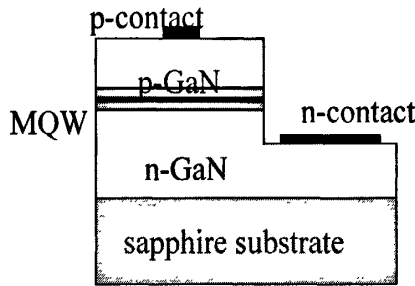


图 1.15 GaN 基 LED 结构

### 1.4.1 GaN 基发光二极管的基本电学特性

GaN 基 LED 的基本电学性质是指其正向注入电流、正向偏压和反向漏电。大功率 LED (1mm\*1mm) 的正向注入电流一般是 350mA, 小功率 LED (300μm\*300μm) 的正向注入电流一般是 20mA。反向漏电一般指在施加 5V 的反向偏压时, 反向漏电流的大小。

理想 p-n 结的电流输运满足如下肖克莱方程[83]。

$$I = I_0 \exp\left(\frac{qV}{\eta kT}\right), \quad \text{当 } V > \frac{3kT}{q} \text{ 时} \quad (1-8)$$

$$I_0 = AA^*T^2 \exp\left(\frac{-q\Phi_{B0}}{kT}\right) \quad (1-9)$$

其中,  $I_0$  为反向饱和电流,  $\eta$  为理想因子,  $A$  为接触面积,  $A^*$  为有效理查森系数,

$\Phi_{B0}$  为零偏压下肖特基势垒高度。由肖克莱方程决定的理想 p-n 结的 I-V 特性曲线分为正向和反向两部分，正向电流相对电压是单调的对数关系，反向电流随反向电压的升高很快将达到饱和值  $I_0$ 。

发光二极管的基本结构是 p 型半导体-多量子阱-n 型半导体，其 I-V 特性可以用 p-n 结来近似。不同于理想 p-n 结，实际 p-n 结的 I-V 特性要复杂的多[84]。首先，由于实际晶体中不可避免的漏电通道的存在，正向小偏压下电流比理论值大；其次，在空间电荷区，正向偏压下电子和空穴会发生复合，复合电流的理想因子理论上是 2，大于肖克莱方程中扩散电流的理想因子 1，使得半对数曲线的 I-V 特性曲线斜率变小；在电流较大的时候，实际 p-n 结中的的串联电阻会把曲线斜率拉平；此外，在反向偏压下，空间电荷区的电子-空穴产生电流会超过理论上的反向饱和电流而占优势，从而 I-V 特性的反向并不趋于饱和。

另外，理想因子是肖克莱方程中的一个参数，可以区分扩散电流和产生复合电流，前者的理想因子是 2，后者的是 1。然而，人们发现在 GaN 基 LED 中理想因子异常偏高，介于 2.0 和 7.0 之间[85][88]。由于大于 2.0 理想因子区域的 I-V 特性和温度有关，所以这种理想因子反常偏大的现象被解释为与深能级相关的隧穿机制有关 [8586]。此外，也有人指出反常的理想因子与 LED 中存在的单异质结和金属半导体结有关，总的理想因子是 p-n 结理想因子与以上两种结理想因子的加和[89]。最近的报道指出 GaN 基多量子阱 LED 中很高的极化电场所导致的三角形势垒形状是其高理想因子的起源[90]。

在 GaN 基 LED 中除了理想因子反常偏大外，漏电流也比传统 LED 大。其原因主要是贯穿位错 (Threading Dislocation) 的影响，它们增强了载流子的隧穿 [91][92]、掺杂金属的扩散[93]和电极金属的移动[94]。

#### 1.4.2 GaN 基发光二极管的发光效率

LED 的发光效率主要由内量子效率和出光效率决定。内量子效率表示注入导带电子和价带空穴发生辐射复合的几率。出光效率表示辐射复合发出的光能够从 LED 器件进入空气的几率。

##### 1) 内量子效率：

内量子效率是单位时间有源层产生的光子数与单位时间注入 LED 的电子数的比值，内量子效率又等于载流子注入效率与辐射复合效率的乘积。公式表达为：



$$\eta_{\text{int}} = \frac{P_{\text{int}}/(h\nu)}{I/e} = \frac{I_{\text{inj}}}{I} \times \frac{I_{\text{rec}}}{I_{\text{inj}}} = \eta_{\text{inj}} \times \eta_{\text{rec}} \quad (1-10)$$

其中  $p_{\text{int}}$  为有源层在 LED 内发出的光功率,  $I$  为注入 LED 的电流,  $I_{\text{inj}}$  为注入有源区的电流,  $I_{\text{rec}}$  为发生辐射复合的电流。内量子效率直观体现了 LED 器件有源发光层电光转换的能力。发光二极管内的自发发射分为辐射复合和非辐射复合 [95], 其中辐射复合的多余能量以光子的形式释放, 主要有带间跃迁, 导带—受主, 施主—价带, 施主—受主等形式; 非辐射复合产生的能量一般都以声子的形式释放, 如杂质, 缺陷 (点缺陷、位错、层错), 表面态, Auger 复合。因此,  $\eta_{\text{rec}}$  又可以表示为:

$$\eta_{\text{rec}} = \frac{Bn^2}{An + Bn^2 + Cn^3 + f(n)} \quad (1-11)$$

其中  $A$  为 Shockley-Read-Hall 非辐射复合系数,  $B$  为辐射复合系数,  $C$  为俄歇系数,  $f(n)$  可归结为其他非辐射复合影响因子。而非辐射复合的存在降低了器件的内量子效率。

### 2) 出光效率:

出光效率是单位时间内从 LED 进入自由空间光子数占单位时间有源区产生光子数的比值。公式表达为:

$$\eta_{\text{extraction}} = \frac{p/(h\nu)}{p_{\text{int}}/(h\nu)} \quad (1-12)$$

$P$  为 LED 发出的进入自由空间的光功率, 出光效率直观体现了有源区发出的光子能够出射的几率。

### 3) 外量子效率:

外量子效率是单位时间内从 LED 进入自由空间光子数与单位时间注入 LED 的电子数的比值, 外量子效率直观体现了 LED 器件能量利用率, 公式表达为:

$$\eta_{\text{ext}} = \frac{p/(h\nu)}{I/e} \quad (1-13)$$

外量子效率是衡量 LED 效率十分重要的参数。根据公式 (1.2) — (1.4) 可以得到

$$\eta_{\text{ext}} = \eta_{\text{int}} \times \eta_{\text{extraction}} \quad (1-14)$$

即外量子效率为内量子效率和出光效率的乘积。

由此可见，提高 LED 外量子效率需要从提高内量子效率和提高出光效率两方面入手。

### 1.4.3 GaN 基发光二极管的内量子效率和“efficiency droop”

由以上公式及讨论可以看出，要提高 GaN 基 LED 的内量子效率，需要提高 GaN 基 LED 的注入效率和辐射复合效率。而 GaN 基多量子阱 LED 的“efficiency droop”现象严重限制了大功率 LED 的效率。“efficiency droop”现象是指在很低的电流密度（通常 $<10\text{A}/\text{cm}^2$ ，对应  $1\text{mm}\times 1\text{mm}$  的芯片为  $100\text{mA}$ ， $0.3\text{mm}\times 0.3\text{mm}$  的芯片为  $9\text{mA}$ ）下，GaN 基 LED 便达到外量子效率的峰值，超过该电流密度后，LED 的效率将持续下降，甚至迅速下降，如图 1-16 所示[96]。这种现象在 GaN 基蓝绿 LED 中都存在，而如投影显示、车灯、路灯、通用照明灯等许多的应用要工作在更高的电流密度下，因此“efficiency droop”现象成为大功率 LED 应用首先需要解决的问题，也成为当前研究的热点。许多研究工作表明 GaN 基 LED 的“efficiency droop”现象与热效应（结温）[97]、载流子去局域化[98]、自发和压电极化效应[99]、俄歇复合[100]、由于空穴浓度低和迁移率低而导致的空穴注入困难[101]、大注入下的载流子泄露[102]等因素相关。

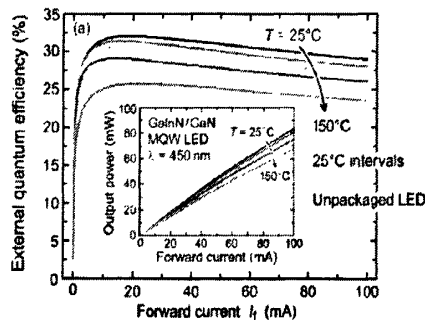


图 1-16 GaN 基 LED 中的 efficiency droop 现象 96

针对以上可能因素，人们设计了很多方法试图抑制大注入下的“efficiency droop”现象，主要有以下几个方面：

#### 1、设计极化匹配的势垒以消除或降低压电极化效应

M.F.Schubert[103]等人采用极化匹配的 InGa<sub>N</sub>/AlInGa<sub>N</sub> 有源区结构，在  $300\text{A}/\text{cm}^2$  的电流注入密度下，光功率提高 18.5%，外量子效率提高 24.9%，通过极化匹配的样品的峰值波长随注入电流的变化比 InGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> 有源区结构样品

小,证明了阱与垒的极化匹配,如图 1-17 所示。J.Xu[104]等人利用 InGaN/InGaN 有源区结构,发现了类似的结果。

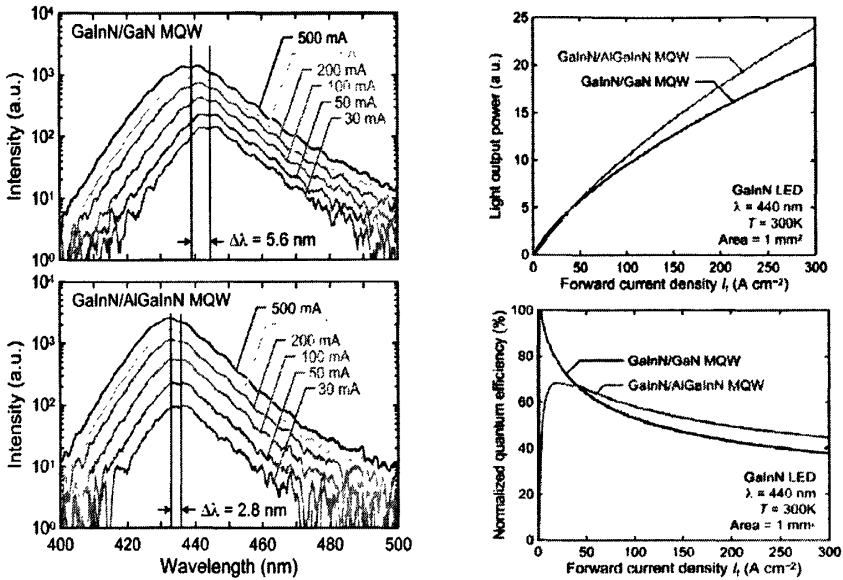


图 1-17 极化匹配的 InGaN/AlInGaN MQW LED 的 EL 光谱、L-I、量子效率 104

### 2、双异质结降低有源区载流子密度

N.F.Gardner[105]等人设计了 9nm 和 13nm 的 InGaN 层有源区,发现由于降低了载流子密度从而降低了俄歇复合和载流子泄漏,外量子效率的峰值饱和和电流密度超过了 200A/cm<sup>2</sup>,如图 1-18 所示。

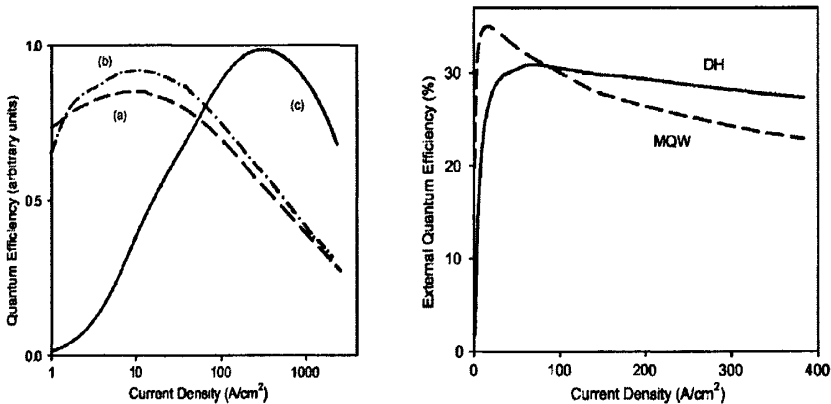


图 1-18 单量子阱与多量子阱的量子效率对比 105

### 3、通过窄量子垒提高空穴注入效率

X.Ni[106]等人设计了 2nm/3nm 的 InGaN/InGaN 量子阱结构,饱和峰值效率由 200A/cm<sup>2</sup> 提高到 1100A/cm<sup>2</sup>,通过模拟计算发现空穴在有源区的分布更加均

匀。不过该结构在较低注入电流下光功率比通常的宽量子垒结构要低，如图 1-19 所示。

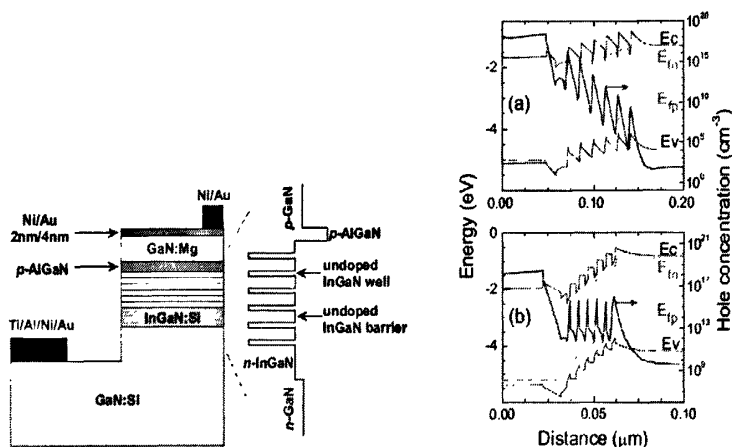


图 1-19 窄 InGaN 量子垒 LED 结构示意图及能带模拟图 106

以上各种方法虽然从一定程度上抑制了“efficiency droop”现象，但往往是牺牲了最高效率来实现的，而且由于受材料生长工艺等限制，“efficiency droop”现象仍然将是限制 GaN 基 LED 大功率应用的瓶颈之一，还需要更多的努力来彻底解决。

### 1.4.4 GaN 基发光二极管的出光效率

#### 1) 氮化镓基发光二极管的出光效率存在的问题

GaN 基 LED 中，由于 GaN 材料在可见光波段的高折射率( $n=2.4$ )，受全反射效应的影响，只有全反射角以内入射的光才能够出射，到达空气中，大部分的有源区发出的光无法得到有效出射。而这是几乎所有的半导体 LED 都面临了一个严重的困难。如图 1.20 所示。

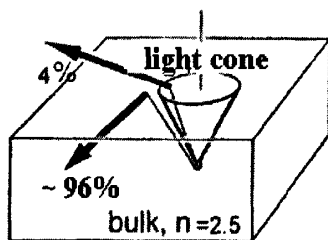


图 1.20 LED 出射立体角示意图

位于全反射角以内的出射圆锥对应的立体角为：

$$\begin{aligned}
 2\pi \int_0^{\theta_{crit}} \sin \theta d\theta &= 2\pi(1 - \cos \theta_{crit}) = 2\pi(1 - \sqrt{1 - \sin^2 \theta_{crit}}) \\
 &\approx 2\pi \left[ 1 - \left( 1 - \frac{1}{2} \sin^2 \theta_{crit} \right) \right] = \frac{\pi}{n^2}
 \end{aligned} \tag{1.15}$$

假设有源区辐射复合发出的光在空间中辐射的分布是均匀的, 则出射效率为

$$\eta_{ext} = \frac{1}{4n^2} \tag{1.16}$$

如果两面出光都计算在内, 则有

$$\eta_{ext} = \frac{1}{2n^2} \tag{1.17}$$

对于 GaN 基 LED,  $n \sim 2.5$ , 相应的  $\eta_{ext} = 8.0\%$ 。

由此可见, GaN 基 LED 有源层辐射复合发出的光中, 只有 8% 的光能够出射, 大部分光被全反射回样品内部。这些被限制在 LED 中的光最终被非辐射复合吸收而不能出射。

## 2) 提高氮化镓基发光二极管出光效率的方案

为了解决 GaN 基 LED 的出光效率低的问题, 人们尝试了多种方案, 在 GaN 基 LED 表面引入人工微结构是提高 LED 出光效率最普遍的做法。引入微结构的主要方法有:

### a) 腐蚀形成无序粗糙化

表面粗糙化方法指在 LED 表面 (包括出光面和底部反射面) 通过腐蚀引入随机分布的无序的微米及亚微米结构。这种微结构对入射光起到散射作用。粗糙化表面结构最初主要是用于太阳能电池上, 以提高太阳能电池对光的吸收。而在发光二极管上通过腐蚀方法在出光表面或底部反射面制备的无规则结构提高器件发光效率是在 GaAsP 系列 LED 中首先报道的 [107],[108]。如本章 1-3 节中所述, 随着 GaN 腐蚀技术的发展, 利用化学腐蚀、光化学腐蚀等方法在 GaN 基 LED 表面形成粗糙化的形貌, 提高了 LED 的出光效率[109]。该方法目前在 N 面 GaN 朝上的垂直结构 GaN 基 LED 器件中得到了广泛的应用 [81]。由于位错能量作用的影响, N 面 GaN 经过 KOH 溶液的化学腐蚀或光辅助电化学腐蚀后在表面会形成六角锥的微结构, 破坏出射光的全反射条件, 从而提高 LED 器件的出光效率。湿法腐蚀因为方法简单、易于实现、成本低、效果好而得到了广泛的应用。

但由于 KOH 溶液的碱性和强反应性，LED 工艺中常用的光刻胶和 SiO<sub>2</sub> 掩膜会被 KOH 溶液迅速腐蚀掉，而无法成为有效的掩膜，从而对器件电极等部分造成破坏破坏，导致器件稳定性降低。因此，有必要寻找一种新的腐蚀溶剂，既可以达到粗化的效果，又不会对腐蚀掩模造成破坏。

### b) 周期性微结构

随着微加工技术的不断发展，使得人们可以通过在 LED 器件中引入各种有序可控的微结构来进一步提高 LED 的出光效率。一方面，微结构的特殊形貌改变光的入射角，减小发生全反射几率来提高出光效率，另外可控的按一定周期性分布的微结构设计可以对限制在 LED 中的光产生衍射作用，提高表面透射率或改变光的传播方向提高出射的几率[110]。如图 1.9 所示。

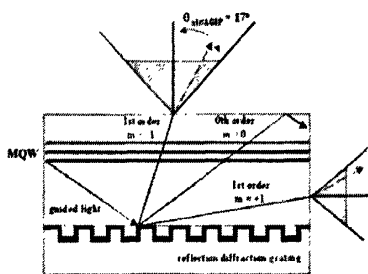


图 1.21 周期性微结构衍射效应提高 LED 出光效率 110

表面周期性微结构的方案优点在于，微结构的形貌可以任意设计[111]，通过设计合理的微结构形貌，可以最大限度的减小光在出光表面发生全反射的几率[112]。然而微结构的周期、形貌等因素对 LED 出光效率有很大的影响，因此需要严格的控制，这对微结构的制备和加工提出了很高的要求，而这直接导致该方法的大规模使用非常困难。

### c) 光子晶体

光子晶体的概念最初是由 Eli.Yablonovitch[113]和 S.John[114]于 1987 年提出的。类似于半导体材料中周期势场作用形成电子能带结构，将具有不同介电常数的材料在空间按一定的周期进行排列，在其中传播的光波的色散曲线将形成带状结构，带与带之间有可能会出出现类似于半导体禁带的光子带隙。频率落在带隙中的光是被严格禁止传播的。将具有光子带隙的周期性电介质材料或结构称为光子晶体[115]，利用光子晶体可以控制光的传播方向，让其在某个方向上不能传播，而相应另外方向上的传播得到增强[116]。将二维光子晶体应用到 GaN 基 LED

中，利用光子晶体对光的相干散射来提高 LED 的出光效率[117][118]。但是，对于 GaN 基 LED 发光波长来说，要满足其带隙条件的光子晶体周期在纳米尺度，目前实现这种纳米尺度周期性微结构主要依赖电子束曝光，FIB 等复杂的技术[119][120]，成本高，耗时长，不适合大面积量产，另外光子晶体对周期性微结构形貌要求高，加工困难，因此利用光子晶体提高 GaN 基 LED 出光效率的方法目前还仅仅停留在实验阶段。

## 1.5 键合、激光剥离和 GaN 基垂直结构 LED 器件

### 1.5.1 GaN基垂直结构LED器件提出

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

1. 蓝宝石导电性能差，常温下电阻率大于 $10^{11}\Omega\text{cm}$ [121]，这使得通常的 GaN 基 LED 只能制作成 p,n 电极在同一侧的平面结构，如图 1-15 所示，而无法制作成上下电极的垂直注入型 LED，这会导致两个主要问题，一是为了制备 n 型电极必须将该区域的量子阱及 P-GaN 刻蚀掉从而露出 n-GaN 层，这会直接损失有源区的面积；二是电流在 LED 器件中分布不均匀，即电流的扩展不好，电流会在 n 型电极周围会集，导致该区域电流过于集中从而使 LED 老化性能变差，同时距离电极远的区域由于电流密度过低而发光较弱，造成器件面积的有效利用率进一步降低。

2. 蓝宝石的导热性能不好。蓝宝石的差导热性使得 GaN 基 LED 器件的结温升高，从而导致发光效率下降甚至光功率出现饱和现象，严重影响器件的稳定性和寿命。特别是在大面积大功率器件中，散热问题尤其突出。

3. 蓝宝石硬度高，在自然界材料中仅次于金刚石，这导致蓝宝石的加工非常困难，从而无法利用简单实用的方法在蓝宝石制作微结构提高器件的出光效率。由于 Mg 在 P 型 GaN 中的激活能高达 170meV[122]，p 型 GaN 一般载流子浓度较低，而且其厚度只有 200nm 左右，同样难以制作微结构，更重要的是，一般经过 ICP 刻蚀等工艺处理之后，会在 GaN 材料能产生 N 空位等类施主能级，从而严重

降低P型GaN的电学特性[123], 因此蓝宝石和P型GaN的特性导致很难利用表面微结构等手段来提高器件的出光效率。

为了解决以上问题, 人们提出了将 GaN 基 LED 外延层与蓝宝石衬底分离, 将 GaN 薄膜转移至其他导电、导热性好的金属衬底(Cu)或 Si 衬底上, 从而制作上下电极的垂直结构 GaN 基 LED 的方案[124]-[127]。GaN 基垂直结构 LED 通常采用键合或电镀与激光剥离结合的方式, 其工艺过程如图 1-22 所示:

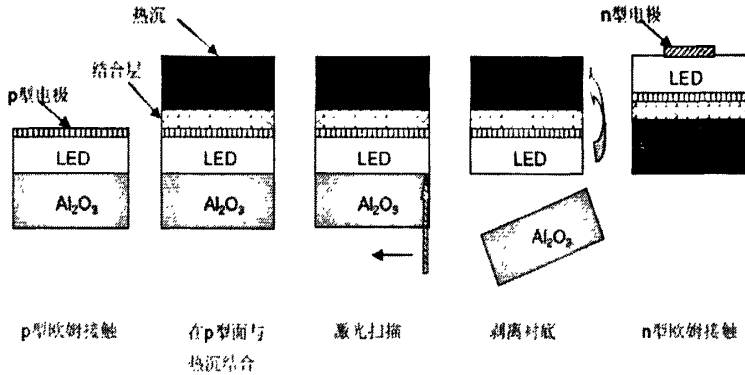


图 1-22 GaN 基垂直结构 LED 的制备工艺过程

### 1.5.2 GaN 基垂直结构 LED 的关键技术

由于垂直结构 GaN 基需要通过激光剥离等手段将生长在其外延衬底上的外延薄膜转移到 Cu 等衬底上, 因此, 如何降低工艺过程中的损伤, 提高工艺制备的成品率, 并设计优化的工艺提高器件的效率非常重要。GaN 基垂直结构 LED 制备的关键技术有如下方面:

1、高效率低应力的外延结构设计: 首先, 由于 GaN 基垂直结构 LED 将导热性不好的衬底换成导热性良好的 Cu 或 Si 衬底, 器件的导热性将得到很大改善, 具备了在极高的注入电流密度下工作的潜力, 然而, 如前所说, 通常的 LED 机构中存在严重的“efficiency droop”现象, 即外量子效率在很低的电流密度下便达到最大值, 然后随着电流密度的提高而单调下降。这极大地限制了垂直结构 LED 在大电流下工作的效率, 因此, 通过优化的外延结构设计, 提高器件的内量子效率, 有效地抑制“efficiency droop”现象对充分发挥垂直结构 LED 的散热优势显得非常重要。第二, 与平面结构的 GaN 基 LED 相比, 垂直结构的 GaN 基 LED 是“Thin Film”LED, 即 GaN 外延层脱离了其外延衬底蓝宝石, 其外延时残留的热失配应力和晶格失配应力大部分被释放, 但在键合过程中产生了一部分新的应



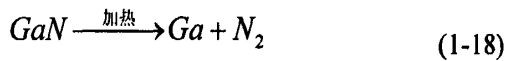
力,同时激光剥离的过程中在蓝宝石和外延层界面附近产生了大量的热,经过计算,其温度可以达到 700 度以上,这些热量是分布在一定的厚度范围内的,而且激光剥离过程中会生成氮气,这些瞬间产生的热量和气体会对外延层产生严重的冲击,形成所谓的“冲击波”效应[128],这对厚度只有几个微米的外延层会造成一定的损伤,甚至是破坏性的冲击。因此,通过设计合理的、低应力的外延结构,如采用厚膜上外延 LED 结构,引入应力释放层等,同时,考虑到提高 N 面欧姆接触的效果及电流扩展,在外延结构中设计高掺杂的欧姆接触层及低掺杂的电流扩展层都非常重要。

2、P 面反射电极的制备:由于转移后的 Cu 或 Si 等衬底均为不透明的材料,因此,需要制备低电阻率、高反射率的 P 型电极,既能与 P 型 GaN 形成良好的欧姆接触,降低器件电阻,提高电流扩展,又能具有很高的反射率,从而使得量子阱发出的光经过该反射层能够反射到 N 面从而出射。同时,由于外延层需要经过加温加压的键合过程,因此,要求该反射电极具有良好的热压稳定性。

3、低应力、高稳定性的键合技术:键合技术在 Si 器件, GaAs 器件已被广泛应用,其主要用途是电路集成和衬底的转移。表面平整光洁的两个晶片紧密地接触,它们就会由于表面范氏力或者氢键的作用而粘结在一起。这个现象就称之为键合(Wafer Bonding)。键合技术主要分为直接键合(Wafer Direct Bonding)、阳极键合(Anodic Bonding)和介质键合(Interlayer Bonding)几种方式。因为介质键合可以通过选取适当的夹层,使要键合的物质在比较低的温度下就达到高强度。这种键合方法对样品的表面情况要求较前两种方法低很多,并且对样品面积也没有很大的要求,且成功率较高,键合强度大,键合施加的压力和温度都较低,不容易损坏器件性能,因此,介质键合是 GaN 基材料器件转移衬底的首选手段。GaN 基材料使用的介质材料多为金属及其合金,有 PdIn 合金、AuSn 合金、Au、Sn 等等材料。在真空情况下,在要键合的 GaN 样品和 Si 衬底等转移的衬底表面使用热蒸发等手段蒸镀上介质金属后,在一定的温度压力下实现两异质材料的键合。由于金属介质材料的不同以及键合的温度、压力等条件的选择不同,键合后引入样品的应力不同,对最后制成垂直结构 GaN 基 LED 器件也会有不同的影响,因此,低应力、高稳定性的键合工艺非常重要。

4、低损伤的激光剥离技术:为了实现 GaN 外延层与蓝宝石衬底的分离,人

们使用的主要方法有力学减薄、腐蚀、激光剥离等等，而激光剥离技术以其高效、低成本，又对样品面积要求不高等等优点，逐渐成为了 GaN 基外延层摆脱蓝宝石衬底的主要手段。激光剥离[129][130]技术的基本原理就是利用 GaN 和蓝宝石禁带宽度的差异，入射的短波长脉冲激光透过高禁带宽度的蓝宝石衬底照射在蓝宝石/GaN 界面处，在此 GaN 的禁带宽度 (3.4eV) 低于光子能量，GaN 很强烈的吸收这些光，并将其转化为热，使得 GaN 发生热分解，局域性的使该蓝宝石/GaN 界面处的 GaN 吸光分解，相变为低熔点的镓和氮气，实现 GaN 基外延层和蓝宝石衬底的分离。



如前所述，激光剥离的过程中在蓝宝石和外延层界面附近产生了大量的热，经过计算，其温度可以达到 700 度以上，这些热量是分布在一定的厚度范围内的，而且激光剥离过程中会生成氮气，这些瞬间产生的热量和气体对外延层产生严重的冲击，形成所谓的“冲击波”效应，这对厚度只有几个微米的外延层会造成一定的损伤，甚至是破坏性的冲击。因此，如何通过改进外延结构、芯片设计结构、优化激光剥离工艺，尽可能降低激光剥离的损伤，对垂直结构 LED 的制备至关重要。

5、低电阻率高稳定性的 N 面欧姆接触电极制备技术：通常的 GaN 基 LED 外延结构都是以 Ga 面结束，即 (0001) 方向，因此，经过键合、激光剥离转移衬底后的 LED 将是以 N 面 GaN 结束的。这将使得人们需要在 N 面 GaN 上制备低电阻、高稳定性的 N 面电极。人们对 MBE 或 MOCVD 外延生长的 N 面 GaN 的欧姆接触性质作了较多的研究[131]-[133]，通常认为，由于自发极化方向不同引起的极化表面电荷不同，会导致 N 面 GaN 的肖特基势垒比 Ga 面的低 0.2eV，而对于 Ni 与 GaN 形成的肖特基接触，Ga 面样品以热电子发射机制为主，而 N 面样品以隧穿机制为主。而对于激光剥离后制备的 N 面 GaN，通常认为由于在干法刻蚀过程中会在 GaN 表面产生大量的类施主表面态，如氮空位或氧空位，使得表面的载流子浓度非常高，从而不需要通常的合金化过程即可在激光剥离 N 面 GaN 得到低电阻率的欧姆接触。然而，由于 N 面 GaN 稳定性相对比较差，在合金的过程或在空气中放置即可在接触部分产生大量包括类受主型的表面态，从而导致 N 面 GaN 欧姆接触的老化，因此，研究 N 面 GaN 欧姆接触的老化特性

并设计稳定性高的接触方案非常重要。

6、引入 N 面 GaN 表面微结构提高器件出光效率技术：N 面出光的 GaN 垂直结构 LED 的优点之一即是 n 型 GaN 厚度比较厚，而且 N 面的反应活性比较高，因此易于通过表面粗糙化或制备表面微结构来提高器件的出光效率。如前节所述，表面微结构的制备方法包括湿法腐蚀形成无序粗糙化、周期性微结构和光子晶体。而与周期性微结构和光子晶体需要 FIB、电子束曝光等复杂、昂贵且效率极低的手段相比，由于 N 面的活性较高，湿法腐蚀因为其方法简单、易于实现、成本低、效果好而得到了广泛的应用。目前几乎所有的 GaN 基垂直结构 LED 湿法腐蚀表面粗化都是通过 KOH 溶液的化学或光电化学腐蚀时显得。但由于 KOH 溶液的碱性和强反应性，LED 工艺中常用的光刻胶和 SiO<sub>2</sub> 掩膜会被 KOH 溶液迅速腐蚀掉，而无法成为有效的掩膜，从而对器件电极等部分造成破坏破坏，导致器件稳定性降低。因此，有必要寻找一种新的腐蚀溶剂，既可以达到粗化的效果，又不会对腐蚀掩模造成破坏。

## 1.6 本论文的工作和安排

综上所述，进一步提高 GaN 基 LED 的效率对其全面替代现有光源显得非常重要。但由于 III 族氮化物中存在很强自发极化和压电极化特性，导致通常的 GaN 基 InGaN/GaN 多量子阱 LED 器件的辐射复合效率较低，并在大电流注入下出现严重的载流子泄露，降低了器件的电流注入效率，因此，如何有效抑制载流子的泄漏效应，对提高大功率器件的效率非常关键。对于非常有潜力成为主流技术的键合激光剥离制备的 GaN 基垂直结构 LED，高反射率、低电阻率的 P 型电极制备技术和方法简单、效果好而又工艺可行性高的 N 面 GaN 湿法腐蚀表面粗糙化技术仍然需要进一步的提高。同时，目前的报道中，多关注 GaN 基垂直结构 LED 器件的优良的光电特性，而对其老化特性的报道还比较少，而这对于其实际应用是至关重要的，而这可能也是限制其大面积推广的重要因素，因此研究 GaN 基垂直结构 LED 器件的老化特性非常重要。

因此，从实际应用和产业化角度出发，本论文就以上问题，讨论了高效率 GaN 基 LED 器件的外延结构设计、GaN 基垂直结构 LED P 型反射电极和表面粗糙化微结构的制备及其器件的老化特性、提出并制备了基于厚膜 GaN 的新型 33 微米自支撑 GaN 基垂直结构 LED。

论文主要分为以下几个部分：

第一章：绪论；

第二章：高效率 GaN 基 LED 外延结构模拟及生长。针对 GaN 基 LED 在大注入电流下的载流子泄漏引起的效率下降问题，提出了多量子垒的电子阻挡层 (MQB EBL) 结构。首先理论模拟了多种电子阻挡层结构对载流子泄漏效应的抑制作用，分析了不同外延结构的能带结构、电子浓度分布及光功率。并在实验上制备了多量子垒电子阻挡层结构 LED，验证了模拟结果。

第三章：GaN 基垂直结构 LED 器件的制备及研究。提出了应用 GaN/ITO/Ag 全向反射镜 (ODR) 结构制作 GaN 基垂直结构 LED 的高反射率、低电阻率 P 型反射电极，从理论和实验上研究了该结构的效果。

利用激光剥离、键合及电镀技术分别制备了小功率 Si 衬底、大功率 Cu 衬底 GaN 基垂直结构 LED 器件，实现了将 2 英寸 GaN 外延片完整地利用 AuSn 合金键合到 Si 衬底上进行激光剥离，并比较分析了它们光电特性。针对激光剥离易损伤 GaN 基 LED 器件，造成漏电增加，提出了应用厚膜 GaN 上的外延器件制备 33 微米无衬底自支撑 GaN 基垂直结构 LED，并与 Cu 衬底上的 4 微米薄膜垂直结构 LED 进行了对比分析。

为研究 GaN 基垂直结构 LED 的实用性，对其进行了排除热效应下的电学老化特性研究，提出了 N 面 GaN 欧姆接触退化及激光剥离后薄膜应力诱导的退化机制。

第四章：GaN 基垂直结构 LED 表面出光结构的制备研究。利用热磷酸腐蚀激光剥离后生成的 N 面 GaN，首次发现腐蚀后的 GaN 表面呈现十二棱锥形貌。系统的研究了十二棱锥的表面随着腐蚀时间和腐蚀温度的变化。根据腐蚀后棱锥密度随腐蚀温度的变化得到了该腐蚀过程的活化能 (1.25eV)，并讨论了该腐蚀过程的机制。通过截面 TEM, C-AFM 测试，研究了该腐蚀过程与位错的关系。

为将磷酸腐蚀形成的十二棱锥粗糙化表面应用于 GaN 基垂直结构 LED 提高器件的出光效率，首先从理论上对 GaN 基垂直结构 LED 表面的棱锥型微结构对出光效率的影响作了系统的研究，并讨论了 PSS 衬底经激光剥离后产生的圆形坑对出光效率的影响。进一步在实验上应用热磷酸对 GaN 基垂直结构 LED 进行表面粗化，证明了热磷酸腐蚀是一种有效的提高出光效率的表面粗糙化手段。由

于热磷酸对光刻胶、SiO<sub>2</sub> 等常用掩模没有破坏作用，因此具备比常规的 KOH 溶液具有更大的应用潜力。

第五章：总结。

## 第二章 高效率 GaN 基 LED 的外延结构设计

本章设计了多量子垒阻挡层以提高大注入下 GaN 基 LED 的注入效率,并在实验上证实了理论模拟的结果。

### 2.1 多量子垒电子阻挡层的设计及理论模拟

#### 2.1.1 问题的提出

理想情况下,所有注入的电子应该与所有注入的空穴在有源区即 InGaN 量子阱区复合发光。但由于 P 型 GaN 空穴的浓度比较低,而且空穴的有效质量比电子的有效质量大,迁移率比较低,这些因素会导致电子在有源区富集,多余的电子会继续向正电极方向运动,从而导致部分电子溢出有源区而泄露到 P 型 GaN 层[134],如图 2-1 所示。

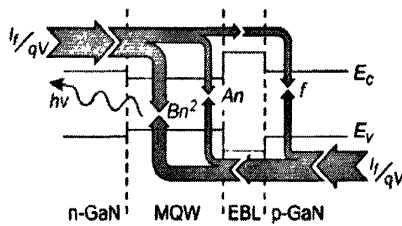


图 2-1 注入电流未经辐射复合泄漏到 P 型 GaN 区域示意图[135]

载流子的泄漏效应降低了有源区内电子和空穴的注入效率,这在大电流注入下更加明显。为此,人们通常在有源区与 P 型 GaN 之间插入一层 AlGaIn 作为电子阻挡层(Electron Blocking Layer,EBL),来抑制电子的泄露,如上图所示。近年来,为了提高对电子阻挡的效果, Lee[136]等人提出了一种 GaN/AlGaIn 多量子势垒(Multiquantum Barrier, MQB)结构作为电子阻挡层应用于蓝紫光激光二极管,如图 2-2 所示。

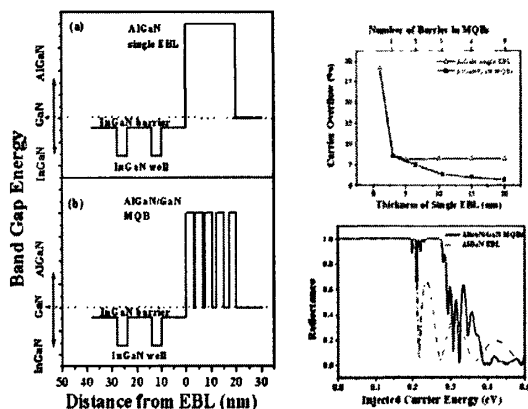


图 2-2 多量子垒电子阻挡层示意图及其随入射电子能量的反射率

他们采用了传输矩阵的方法分析了 MQB EBL 对电子的阻挡作用,但是他们所采用的能带模型是一个矩形能带,没有考虑极化效应。而 GaN 材料中高达 1MV/cm 的极化场对能带有很大的影响,这使得采用矩形能带计算的结果误差较大。

在 MQB 的基础上, S.P.Lepkowski[137]又提出了短周期的 GaN/AlGaIn 超晶格电子阻挡层结构,他们通过计算表明,在 EBL 区域,与单层阻挡层的准费米能级相比,超晶格结构导带的准费米能级下降更多,说明电子浓度在 SLs 结构后下降更多,即电子的阻挡效果更好。但是,他们都没有对实际的器件结构进行计算。但值得注意的是,如果不考虑极化效应,AlGaIn 阻挡层抑制电子泄露的同时,也阻挡了空穴的输运,这会使空穴的注入更加困难。

为设计效果更好外延结构,提高 GaN 基 LED 的注入效率,需要对电子阻挡层的作用有个更深入确切的理解。因此,下面首先从理论上模拟了含 AlGaIn 单层阻挡层、包含 AlGaIn/GaN 多量子垒(阱宽逐渐增加、阱宽逐渐降低)、短超晶格结构的四种 LED 结构,在考虑极化效应的影响下,分析了其对电子和空穴的阻挡效应,进而在实验上进行了研究。

### 2.1.2 多量子垒阻挡层的理论模拟

作者采用由 Crosslight Software Inc.出品的商业化的 APSYS (Advanced Physical Model of Semiconductor Devices) 模拟软件进行了理论模拟。该软件采用纤锌矿材料体系的  $6 \times 6 \mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  微扰理论为基础,在考虑了由于压电极化和自发极化而产生的极化表面电荷情况下,采用定谡方程与泊松方程自洽求解的方法计算出 GaN 基材料或器件的能带,然后根据量子输运模型和多体自发辐射理论计算出器件的电学和光学特性。该软件已经在世界范围内广泛的被研究单位和生产企业

所应用。关于软件的详细情况可参考[138]。

1) 器件结构及材料参数:

模拟中采用的 GaN 基 LED 外延结构模型示意图如图 2-3 所示, 因为主要关注电子泄露的情况, 因此, 模型假设是在  $1\mu\text{m}$  厚的 n 型 GaN 上生长了 LED 外延结构, 共有 5 个 GaN/In<sub>0.14</sub>Ga<sub>0.86</sub>N 量子阱, 厚度分别为 10nm 和 4nm, 然后上面设计不同的电子阻挡层结构, 电子阻挡层上面是 150nm 的 P 型 GaN 层。在 n 型 GaN 之下和 P 型 GaN 之上分别是欧姆接触。

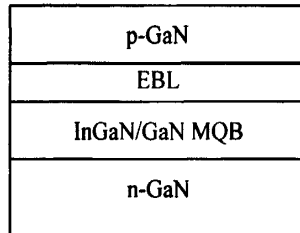


图 2-3 模拟中采用的 LED 结构模型示意图

外延层各层结构及掺杂浓度详细参数如列表 2-1 所示:

表 2-1 LED 模型中各层结构、厚度及掺杂浓度

	厚度 d(nm)	掺杂浓度 N(cm <sup>-3</sup> )
p-GaN	150	1.2e18
EBL	20	3e17
i-GaN	10	-
i-In <sub>0.14</sub> Ga <sub>0.86</sub> N	4	-
i-GaN	10	-
i-In <sub>0.14</sub> Ga <sub>0.86</sub> N	4	-
i-GaN	10	-
i-In <sub>0.14</sub> Ga <sub>0.86</sub> N	4	-
i-GaN	10	-
i-In <sub>0.14</sub> Ga <sub>0.86</sub> N	4	-
i-GaN	10	-
i-In <sub>0.14</sub> Ga <sub>0.86</sub> N	4	-
i-GaN	10	-



n-GaN	1000	5e18
-------	------	------

其中对于电子阻挡层 (EBL) 考虑了四种模型, 如图 2-4 所示, 其结构分别为: 模型 Bulk 的电子阻挡层为  $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ , 厚度为 20nm, 模型 MQB1、SL、MQB2 的电子阻挡层均 GaN/ $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  多层结构,  $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  势垒的宽度均为 3nm, 其中模型 MQB1 的 GaN 的宽度从左到右依次为: 0.5nm, 1nm, 1.5nm, 2nm, 模型 SL 的 GaN 的宽度均为 1.25nm, 模型 MQB2 的 GaN 的宽度从左到右依次为: 2nm, 1.5nm, 1nm, 0.5nm。

EBL(Electron Blocking Layer)

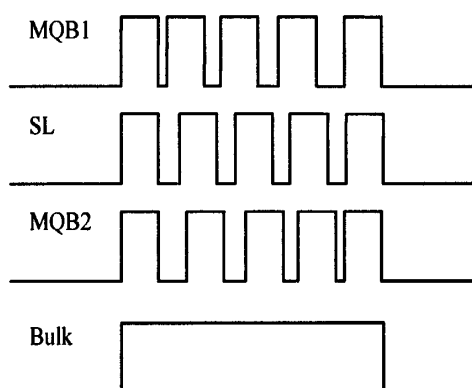


图 2-4 模拟中电子阻挡层 (EBL) 结构示意图

合适的材料参数选择对于模拟结果的可靠性非常重要。kp 理论计算中所需要的二元氮化物半导体材料参数取自 Vurgaftman 和 Meye 的文献[139], 其数值被广泛采用, 至今已被引用 526 次, 具有比较高的可靠性。具体参数数值如表 2-2 所示:

表 2-2 模拟计算中所采用的二元氮化物半导体材料参数

参数	符号和单位	GaN	AlN	InN
晶格常数	$a_0/\text{\AA}$	3.189	3.112	3.545
自旋轨道劈裂能	$\Delta_{so}(\text{eV})$	0.017	0.019	0.005
晶体场劈裂能	$\Delta_{cr}(\text{eV})$	0.010	-0.169	0.040
压电系数	$e_{31}/\text{Cm}^{-2}$	-0.49	-0.60	-0.57
压电系数	$e_{33}/\text{Cm}^{-2}$	0.73	1.46	0.97
弹性常数	$C_{13}/\text{GPa}$	106	108	92
弹性常数	$C_{33}/\text{GPa}$	398	373	224
自发极化	$P_{sp}/\text{Cm}^{-2}$	-0.034	-0.090	-0.042
介电常数	$\epsilon_r$	9.5	9.14	15
电子有效质量(c 轴)	$m_c^z / m_0$	0.186	0.322	0.065
电子有效质量(横向)	$m_c' / m_0$	0.209	0.329	0.068
空穴有效质量参数	$A_1$	-5.947	-3.991	-15.803
	$A_2$	-0.528	-0.311	-0.497
	$A_3$	5.414	3.671	15.251
	$A_4$	-2.512	-1.147	-7.151
	$A_5$	-3.40	-1.47	-5.51
	$A_6$	-4.90	-1.64	-5.96
变形势(c 轴)	$A_z(\text{eV})$	-4.9	-3.4	-3.5
变形势(横向)	$A_t(\text{eV})$	-11.3	-11.8	-3.5
切向势	$D_1(\text{eV})$	-3.7	-17.1	-3.7
	$D_2(\text{eV})$	4.5	7.9	4.5
	$D_3(\text{eV})$	8.2	8.8	8.2
	$D_4(\text{eV})$	-4.1	-3.9	-4.1

由于一般研究者都认为在整个组份范围内 Vegard 定理基本成立, 所以  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  和  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  多数参数采用线性插值方法由 GaN、AlN 和 GaN、InN 的参数得到[140], 即

$$P(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N})=xP(\text{AlN})+(1-x)P(\text{GaN}) \quad (2-1)$$

$$P(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N})=xP(\text{InN})+(1-x)P(\text{GaN}) \quad (2-2)$$

但禁带宽度的计算根据文献 6 的数据考虑了弯曲因子的影响, 具体计算公式如下表 2-3 所示。

表 2-3  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  和  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  的能带及自发极化计算公式

	$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$	$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$
$E_g/\text{eV}$	$6.2x+3.4(1-x)-0.7x(1-x)$	$0.8x+3.4(1-x)-1.4x(1-x)$
$P_{sp}/\text{Cm}^{-2}$	$-0.034-0.056x+0.021x(1-x)$	$-0.034-0.008x+0.037x(1-x)$

在氮化物器件中, 由于自发极化和压电极化导致的自建极化场对器件的性能影响非常大。为了考虑氮化物器件中在界面内产生的自建极化场, 这里采用了在异质结界面而设定固定界面极化电荷的方法。极化数值根据 Fiorentini[141]等人提出的考虑了非线性效应的情况来计算, 它们给出了计算任意组分的氮化物合金的极化场公式。自发极化场通过表 2-3 中所示公式计算。压电极化场通过下面的公式计算:

$$\begin{aligned} P_{pz}(\text{AlN}) &= -1.808\varepsilon + 5.624\varepsilon^2 \quad \text{for } \varepsilon < 0, \\ P_{pz}(\text{AlN}) &= -1.808\varepsilon - 7.888\varepsilon^2 \quad \text{for } \varepsilon > 0, \\ P_{pz}(\text{GaIn}) &= -0.918\varepsilon + 9.541\varepsilon^2, \\ P_{pz}(\text{InN}) &= -1.373\varepsilon + 7.559\varepsilon^2, \\ \varepsilon &= (a_{\text{subs}} - a_L)/a_L. \end{aligned} \quad (2-3)$$

其中  $a_L$  为外延层无应变时的晶格常数,  $a_0$  为衬底的无应变晶格常数。总的自建极化场是自发极化和压电极化的总和。如图 2-5 所示, 在突变的上下两层异质结如  $\text{InGaN}/\text{GaN}$  或  $\text{AlGaIn}/\text{GaN}$  的界面上, 固定极化电荷面密度计算公式为[142]:

$$\begin{aligned} \sigma &= P(\text{top}) - P(\text{bottom}) \\ &= \{P_{sp}(\text{top}) + P_{pe}(\text{top})\} - \{P_{sp}(\text{bottom}) \\ &\quad + P_{pe}(\text{bottom})\}. \end{aligned} \quad (2-4)$$

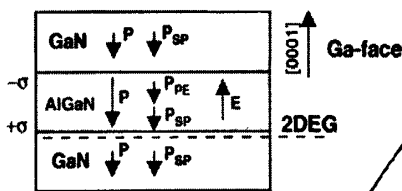


图 2-5 突变的  $\text{AlGaIn}/\text{GaN}$  的界面上极化场及极化电荷示意图

对于本研究中所采用的模型中,  $\text{InGaIn}/\text{GaN}$  或  $\text{AlGaIn}/\text{GaN}$  的异质结界面电

荷面密度根据以上方法计算结果如表 2-4 所示:

表 2-4 计算得到的 InGaN/GaN 或 AlGaIn/GaN 的异质结界面电荷面密度

	厚度 d(nm)	上表面的极化电荷面密度(/m2)
p-GaN	150	-0.172066241014E+18
w/wo EBL	20	-0.651285372554E+17
i-GaN	10	0.651285372554E+17
i-In0.14Ga0.86N	4	0.930809312631E+17
i-GaN	10	-0.930809312631E+17
i-In0.14Ga0.86N	4	0.930809312631E+17
i-GaN	10	-0.930809312631E+17
i-In0.14Ga0.86N	4	0.930809312631E+17
i-GaN	10	-0.930809312631E+17
i-In0.14Ga0.86N	4	0.930809312631E+17
i-GaN	10	-0.930809312631E+17
i-In0.14Ga0.86N	4	0.930809312631E+17
i-GaN	10	-0.930809312631E+17
n-GaN	1000	0.000000000000E+00

虽然根据上述理论模型可以得到异质结界面的极化电荷面密度,但实验测得的自建极化场的数值通常比该理论值计算的数值要低[143],[144],[145]。通常认为这主要是由缺陷或界面电荷对极化电荷部分补偿造成的[146]。文献报道的典型实验值通常比计算值低 20%或 50%。因此,本模拟中采用了计算值的 70%来进行模拟。

对于 InGaIn/GaN 或 AlGaIn/GaN 的异质结界面带偏移的比例,即导带的带偏移 $\Delta E_c$ 和价带的带偏移 $\Delta E_v$ 比例,根据文献的报道采用 0.7/0.3[147],[148]。

## 2) 模拟结果与讨论

图 2-6 中显示了器件在  $100A/cm^2$  的注入电流下的能带图,其中横轴对应了器件结构垂直生长方向上  $0.98\mu m$  到  $1.115\mu m$  的距离。

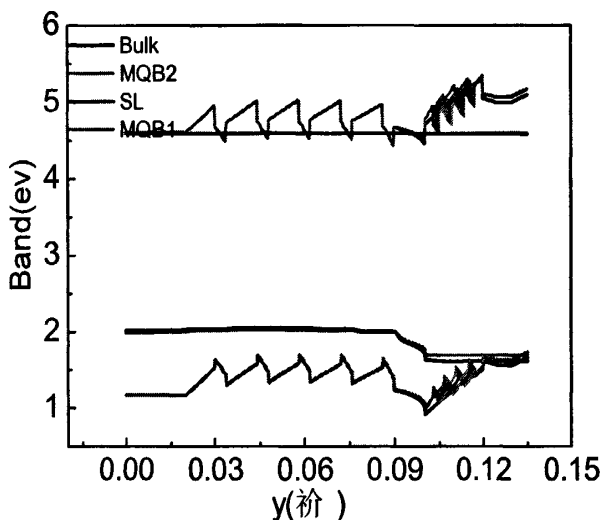


图 2-6 LED 器件在  $100\text{A}/\text{cm}^2$  的注入电流密度下的能带结构

为了更清晰的看清楚电子阻挡层区域的能带结构，对其放大观察。图 2-7 显示了电子阻挡层区域的价带和导带分布图。

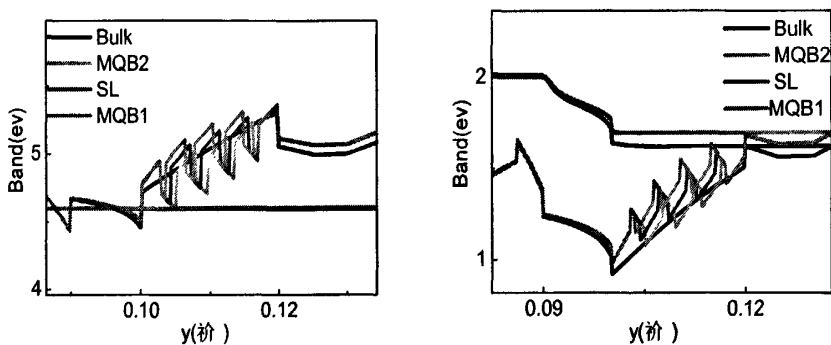


图 2-7 显示了电子阻挡层区域的导带和价带结构

可以清楚的看到，由于极化场的影响，MQB1 的能带整体向上移动，导带底的位置最高，而 Bulk 的导带底位置最低。相应的，价带上 MQB1 的位置最高，而 Bulk 的位置最低。这说明，MQB1 应该对电子具有最优的阻挡能力的同时，对空穴的运输阻碍最小，而 Bulk 对电子的阻挡能力最弱，对空穴的运输阻碍最大。

接下来，对电子和空穴在量子阱中的分布做了研究。图 2-8 显示了电子和空穴在量子阱中的分布，可以看到，与前面的分析一致，MQB1 的样品的量子阱中电子和空穴的浓度都相对最高。这证明了 MQB1 的电子阻挡层结构对电子有最

好的阻挡效果，可以有效地抑制电子泄漏，同时，对空穴的运输阻碍最小。因此，如图 2-9 所示为四种器件模型的光功率随注入电流的变化，可以看到，MQB1 的样品具有最高的光功率。

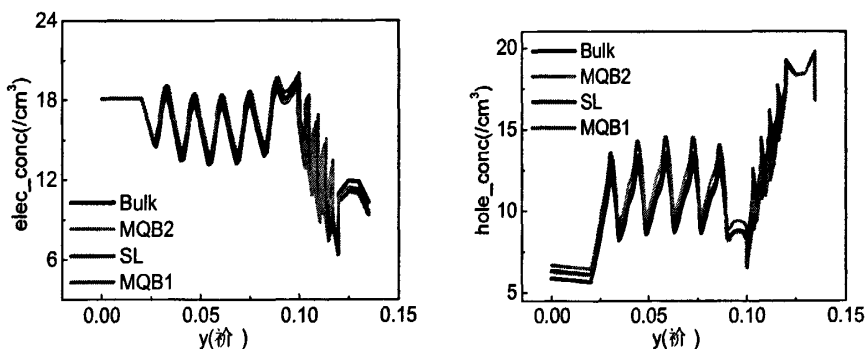
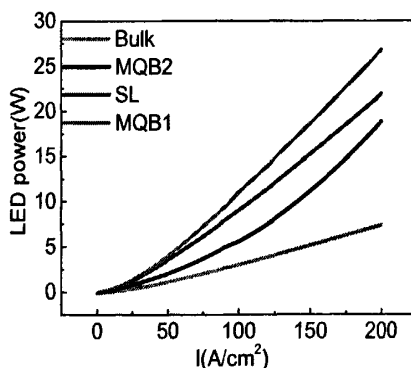


图 2-8 电子和空穴在量子阱中的分布



2-9 四种器件模型的光功率随注入电流的变化

以上模拟结果证明了阱宽渐变的多量子垒电子阻挡层有最好的电子阻挡效果，同时对空穴的运输造成的阻碍最小，因此有最优的光输出功率。

根据以上模拟结果，下面从实验上对多量子垒阻挡层抑制载流子泄漏的效果进行研究。

## 2.2 多量子垒电子阻挡层的实验研究

用金属有机物气相沉积 (MOCVD) 方法在  $\alpha$ -蓝宝石 (0001) 面衬底上生长了包含多量子垒电子阻挡层的发光二极管 LED 外延片样品(MQB)及其对比样品 (C-LED)。器件外延结构如图 2-10 所示。MQB 样品的外延片结构为低温成核层， $2\mu\text{m}$  非故意掺杂 GaN， $4\mu\text{m}$  Si 掺杂 n 型 GaN，十个周期的 InGaN/GaN 多量子阱

有源层, p 型掺杂的 GaN/Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N 多量子垒电子阻挡层(MQB EBL), 其结构如图 2-4 中 MQB1 所示, Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N 势垒的宽度均为 3nm, GaN 的宽度依次为: 0.5nm, 1nm, 1.5nm, 2nm, 然后是 0.2 $\mu$ m 的 Mg 掺杂 P 型 GaN。对比样品的外延结构中不包含电子阻挡层。为了激活 Mg 原子, 将两种样品在氮气氛下 750 $^{\circ}$ C 退火 20 分钟。

Mg doped p-GaN	Mg doped p-GaN
InGaN/GaN MQW	MQB (20nm)
Si doped n-GaN	InGaN/GaN MQW
GaN buffer layer	Si doped n-GaN
Sapphire substrate	GaN buffer layer
	Sapphire substrate

图 2-10 InGaN/GaN 多量子阱发光二极管外延结构示意图

(a) 不包含多量子势垒阻挡层 (b) 包含多量子势垒阻挡层

采用平面结构工艺分别制作了样品 MQB 和样品 C-LED 的芯片, 尺寸为 1mm\*1mm。芯片制备过程为: 先用感应耦合等离子体 (ICP) 刻蚀出台面结构, 然后利用电子束蒸发设备蒸镀 ITO 作为透明导电层, 再在 p,n 电极 pad 上蒸镀 Cr/Pt/Au 作为金属 pad。芯片的显微镜照片如图 2-11 所示。

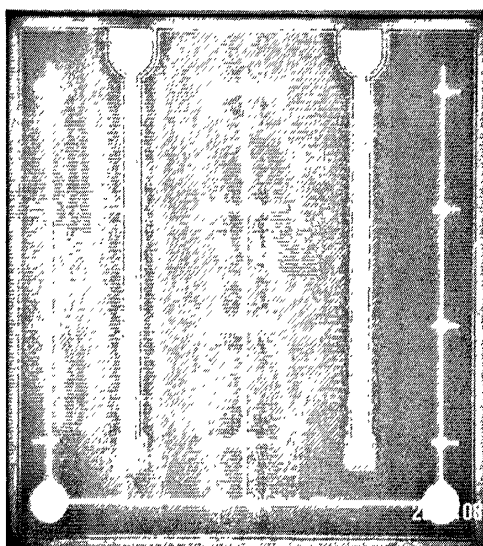


图 2-11 MQB 和 C-LED 芯片照片

首先对样品的结构利用 X 射线衍射仪 (Cu K $\alpha$  入射源, 波长为 0.154056 nm)

进行了检测，利用高角度环形暗场扫描透射电子显微像 (HAADF STEM) 观察了包含多量子垒阻挡层的样品的显微结构，并测试了样品的 PL 谱。管芯的电流-电压特性使用 Agilent 4155C Semiconductor Parameter Analyzer 检测，并利用杭州星谱光电 SSP3112 LED 光色电参数综合测试仪检测了发光功率随注入电流的变化，从而得到外量子效率随注入电流的变化。

图 2-12 显示了 MQB 样品的 XRD 曲线。可以清晰看到 InGaN/GaN 量子阱的三级卫星峰，证明了样品良好的外延晶体质量。

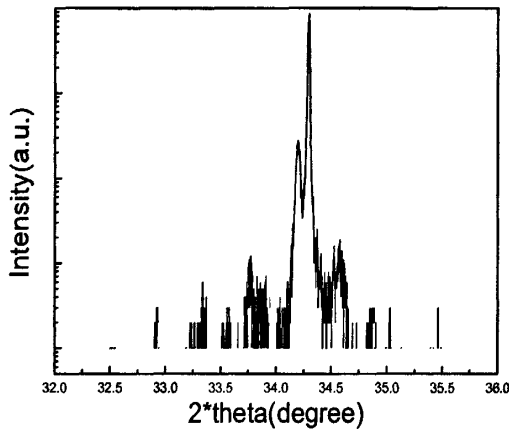


图 2-12 MQB 样品的 XRD 曲线

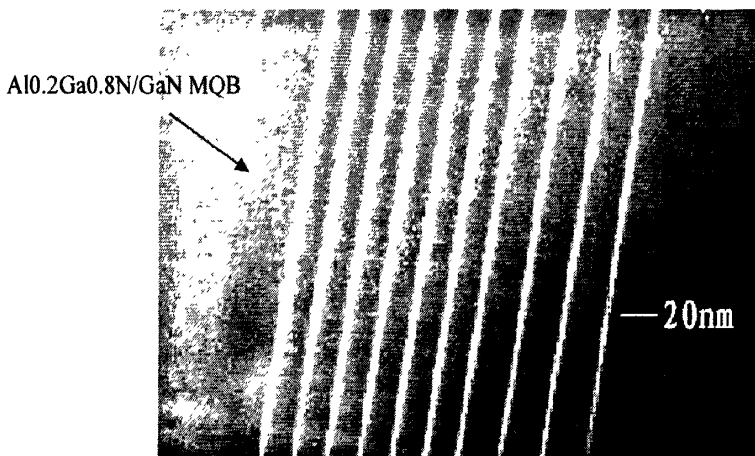


图 2-13 MQB 样品 AlGaIn/GaN 多量子势垒阻挡层和 InGaIn/GaN 多量子阱的高角度环形暗场扫描透射电子显微像

如图 2-13 所示为 MQB 样品的有源区及多量子势垒阻挡层的高角度环形暗场扫描透射电子显微像 (HAADF STEM)。由于铟的高原子序数，在图中可以看到明对比度的有源区所包含的 10 个周期的 InGaIn 量子阱，同样由于铝的低原子



序数，如图中箭头所示，Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N 势垒层显示了暗对比度。通过组分分析，AlGa<sub>0.8</sub>N MQB 中铝的组分和宽度与设计值一致。

图 2-14 显示了 MQB 样品的 PL 谱。样品的发光波长为 465nm，半高宽为 20nm。

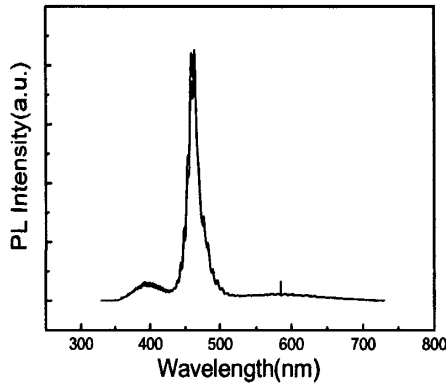
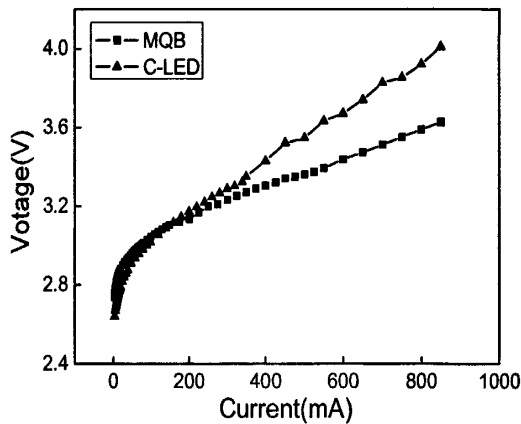


图 2-14 MQB 样品的 PL 谱

如图 2-15 所示为样品 MQB、C-LED 的正向和反向电流-电压 (I-V) 特性，可以看到，由于电子阻挡层的引入，注入电流在 170mA 以下时，MQB 样品的电压高于对比样品 C-LED，但 MQB 样品具有更好的空穴注入特性，使得其等效串联电阻更低，因此，当注入电流大于 170mA 时，MQB 样品的正向电压更低。在 350mA 的工作电流下，MQB 和 C-LED 样品的正向电压分别为 3.27V 和 3.35V。对于反向 IV 特性，两个样品的区别不大，在 -5V 时漏电为  $10^{-7}$ A，均表现了良好的正反向 I-V 特性。



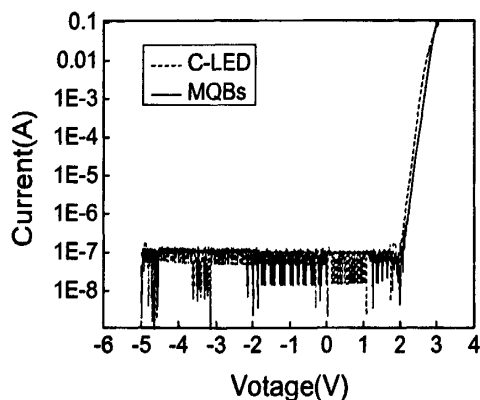
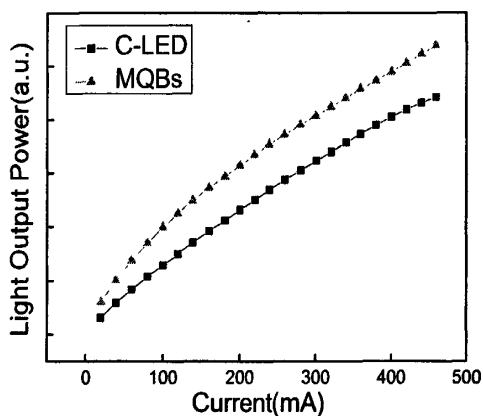


图2-15 MQB和C-LED样品的电流-电压特性

图 2-16(a)和(b)所示为样品 MQB, C-LED 的光功率及外量子效率随注入电流的变化。由图中可以看出, 由于在大电流注入下, 结温升高、俄歇效应等作用逐渐显著, 样品 MQB 的外量子效率在达到峰值后同样呈单调下降, 但是由于引入多量子势垒阻挡层, 在相同注入电流 350mA 下, 样品 MQB 的光功率及外量子效率与样品 C-LED 相比, 分别提高约 23%和 26%, 证明了 MQB 电子阻挡层是一种有效抑制载流子泄漏的结构。



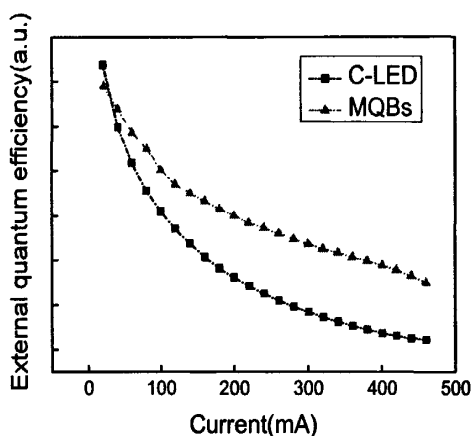


图2-16 MQB与C-LEDs 的 (a) 光功率及 (b) 外量子效率与电流的关系

## 2.3 本章小结

为抑制 GaN 基 LED 在大电流注入时的“efficiency droop”现象，提高器件的内量子效率，本部分从理论和实验上对多种电子阻挡层结构进行了对比分析，讨论了 AlGaIn 单层、GaIn/AlGaIn 短超晶格和 GaIn 厚度逐渐增加或减少的 GaIn/AlGaIn 多量子垒(Multi-Quantum Barrier, MQB)等四种电子阻挡层结构对载流子泄漏效应的抑制效率。模拟结果发现阱宽逐渐增加的多量子垒阻挡层结构具有最好的阻挡效果，并且对空穴输运造成的阻碍最小。利用 MOCVD 制备了具有多量子垒阻挡层的 InGaIn/GaN 多量子阱 LED，并采用 HAADF STEM 和 XRD 对样品进行了结构分析。多量子垒阻挡层的生长厚度及 Al 组分与设计值一致；XRD 显示了量子阱的 3 级卫星峰，PL 谱显示样品的发光波长为 465nm，半高宽为 20nm，证明了量子阱的生长质量良好。对比了包含与不包含多量子垒阻挡层样品的光电特性，电学特性基本一致，正向电压没有明显变化；由于结温升高、俄歇复合效应增加等原因，在达到峰值后，随注入电流增加，包含 MQB 的样品外量子效率同样单调下降，但与对比样品相比，下降程度趋缓，而且在 350mA 电流注入下，光功率及外量子效率有了分别有了 23%和 26%的提高，证明了多量子垒电子阻挡层对于抑制 GaN 基 LED 在大电流注入时的“efficiency droop”现象，提高器件的内量子效率是有效的。

### 第三章 GaN 基垂直结构 LED 器件的制备及研究

由于蓝宝石导电、导热性差,大功率 GaN 基 LED 器件在工作时结温迅速升高,导致其效率降低,甚至出现光功率饱和,严重限制了其最大工作电流及应用。而通过激光剥离等技术将 GaN 基 LED 薄膜转移到 Si 或 Cu 等导电、导热性好的衬底上而制备的垂直结构 LED 或薄膜倒装 LED 等薄膜型 LED,其衬底导热效率高、电流注入均匀等特点使其具有更高的发光效率,并可以在更高的电流下工作,因此,成为大功率 GaN 基 LED 的发展方向,受到了广泛的关注和研究。但制备 GaN 基垂直结构 LED 的关键技术中高反射率、低电阻率的 P 型 GaN 反射电极的制备还没有容易实现且效果好的方法,激光剥离过程中易造成损伤,垂直结构 GaN 基 LED 的老化机制还不明确,因此,本章针对以上问题,设计了 GaN/ITO/Ag 全向反射电极,制备了 33 微米自支撑 GaN 基垂直结构 LED,并对 GaN 基垂直结构 LED 的老化机制进行了研究。

#### 3.1 高反射率、低电阻 P 型 GaN 反射电极的研究

对于 P 面朝下、从 N 面出光的垂直结构 GaN 基 LED 来说,为提高器件的外量子效率,低电阻率、高反射率的 P 型电极的制备是非常重要的。

在可见光范围内,Ag、Al、Rh 金属均具有较高的反射率。对于 Ag 金属来说,Ag 与 P 型 GaN 可以得到比接触电阻率低至  $10^{-4} \Omega \times \text{cm}^{-2}$  的欧姆接触,然而由于在退火合金过程中 Ag 的氧化、聚集效应导致器件电学和光学性质的严重退化,实际上难以直接用 Ag 与 P 型 GaN 形成实用的 P 型电极[149]。因此,人们尝试了大量以金属或透明导电氧化物作为中间层与 Ag 组合及 Ag 与其他金属的合金作为 P 型电极,如 Ni/Ag/Mg([150]), Ni/Ag/Au 两步合金法([151]), Ni/Ag-Al 合金([152]), Mg 掺杂  $\text{In}_x\text{O}_y/\text{Ag}$ ([153]), Ag-Al 合金([154]), Ag-Cu 合金([155]), Mg-Al 合金/Ag/Ru([156]), Zn-Ni 合金/Ag([157]),  $\text{CeO}_2$  掺杂  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ ([158])。然而由于比接触电阻率和反射率的相互制约,Ag 基的反射 P 型电极的性能有待进一步提高。对于 Al 来说,由于 Al 的功函数较低,易于与 n 型 GaN 形成欧姆接触,而与 P 型 GaN 很难形成欧姆接触。因此,人们引入 Ni/Au[159]、Ag/ITO[160]、Ag/TiN<sub>x</sub>[161]等中间层材料与 GaN 形成透明或半透明的欧姆接触电极,然后利用 Al 作为反射金属层,而这种方案很难达到很好的低阻反射电极效果。Rh 与 Al 相似,也需要引入中间层形成透明或半透明的欧姆接触电极[162], [163],

[164], 因此存在与 Al 类似的问题。

氧化铟锡 (ITO) 薄膜具有高载流子浓度、可观的迁移率以及在可见光谱附近的高透射率的特性, 因此作为透明导电层被广泛应用。然而, 由于 ITO 具有 n 型半导体导电特性, ITO 直接作为 P 型欧姆接触虽然在可见光波段透射率很高, 但比接触电阻率较高, 导致器件工作电压较高([165],[166])。因此, 人们通过引入 InGaN/InGaN 超晶格隧穿结 ([167], [168], [169])、应变 p-InGaN ([170], [171]) 或 n-InGaN 覆盖层 ([172]) 或 Ni 基 ([173], [174], [175])、In([176])、Cu 掺杂 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>([177])、Ag([178])等金属插入层实现 ITO 薄膜与 P 型 GaN 的欧姆接触。由于良好的导电性、透明特性及相对简单的欧姆接触工艺, ITO 透明导电电极已经大量广泛应用于 LED 器件的制备当中。

Fink 等人[179]于 1998 年提出了全向反射镜(Omnidirectional Reflector, ODR)的概念。即利用微米亚微米级的折射率不同的材料交替蒸镀制备而成, 与传统的分布式布拉格射镜相比, 它最大的优点是对所有入射角度的光均具有很高的反射率。GaN 的折射率为 2.4, SiO<sub>2</sub> 的折射率为 1.72, 刚好符合制备 ODR 的条件。J.K.Kim 等人[180]利用 GaN/SiO<sub>2</sub>/Ag, 制备了全向反射镜, 达到了比金属 Ag 和 Al<sub>0.25</sub>Ga<sub>0.75</sub>N DBR 都要好的反射效果。然而由于 SiO<sub>2</sub> 的绝缘性, 需要在 GaN 表面引入 RhO<sub>2</sub> 作为欧姆接触层, 这降低了反射效果, 同时由于 SiO<sub>2</sub> 的热导率较差, 不适合制备大功率的垂直结构 LED 器件。而 ITO 的折射率为 1.72, 同样符合制备 ODR 的条件, 因此, 下面分别从理论和实验上对 GaN/ITO/Ag ODR 的高反射率、低电阻率的 P 型电极进行研究。

### 3.1.1 GaN/ITO/Ag ODR 结构的理论研究

Ag 在可见光范围内是使用做多、效果最好的反射金属, 因此, 这里将 GaN/ITO/Ag ODR 和 GaN/Ag 结构的反射率进行对比。图 3.1 显示了 GaN/ITO/Ag ODR 三层结构和 GaN/Ag 金属反射层结构的示意图。

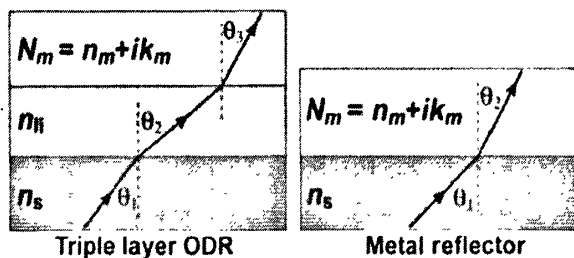


图 3.1 GaN/ITO/Ag ODR 三层结构和 GaN/Ag 金属反射层结构的示意图

设定入射光波长 450nm，以入射角  $\theta_1$  从 GaN 内入射到射到 GaN 与 ITO 层或 Ag 层的界面。在 450nm 的光波长下，ITO 的折射率  $n_i$  为 1.76，Ag 的折射系数  $n_{Ag}$  为 0.132，消光系数  $k_{Ag}$  为 2.72，即复折射率为  $N_m=0.132+i*2.72$ [181]，GaN 的折射率为 2.45。ITO 的厚度设定为四分之一波长，即  $\lambda/(4n_i)$ 。计算采用菲涅尔定律，对于三层 ODR 结构和金属反射层，TE 模式和 TM 模式的光波的反射率计算公式分别为(3.1)和(3.2)[182]：

$$R_{TE} = \left| \frac{n_s \cos \theta_1 - N_m \cos \theta_2}{n_s \cos \theta_1 + N_m \cos \theta_2} \right|^2,$$

$$R_{TM} = \left| \frac{n_s/\cos \theta_1 - N_m/\cos \theta_2}{n_s/\cos \theta_1 + N_m/\cos \theta_2} \right|^2 \quad (3.1)$$

$$R = \left| \frac{r_{12} + r_{23} \exp(2i\phi)}{1 + r_{12}r_{23} \exp(2i\phi)} \right|^2 \quad (3.2)$$

$$\phi = \frac{2\pi}{\lambda} n_i h \cos(\theta_2)$$

$$r_{12,TE} = (n_s \cos \theta_1 - n_i \cos \theta_2) / (n_s \cos \theta_1 + n_i \cos \theta_2)$$

$$r_{23,TE} = (n_i \cos \theta_2 - N_m \cos \theta_3) / (n_i \cos \theta_2 + N_m \cos \theta_3)$$

$$r_{12,TM} = (n_i \cos \theta_1 - n_s \cos \theta_2) / (n_i \cos \theta_1 + n_s \cos \theta_2)$$

$$r_{23,TM} = (N_m \cos \theta_2 - n_i \cos \theta_3) / (N_m \cos \theta_2 + n_i \cos \theta_3)$$

总反射率为：

$$R = (R_{TE} + R_{TM}) / 2 \quad (3.3)$$

图 3.2 显示了 GaN/ITO/Ag ODR 三层结构和 GaN/Ag 金属反射层结构反射率随入射角的变化计算结果，从图中可以看到，在 0 至 90 度的整个入射角范围内，GaN/ITO/Ag 结构均显示了很高的反射率，角平均反射率达到 94%，要高于 GaN/Ag 结构的角平均反射率（92%）。值得指出的是，有些文献报道 ITO 在入射波长为 450nm 的折射率为 2.06，因此，需要计算当设定 ITO 折射率为 2.06 时，GaN/ITO/Ag ODR 结构的反射率，可以看到，当 ITO 的折射率为 2.06 时，该结构在 0 至 90 度的整个入射角范围的角平均反射率仍然达到 91.8%，与 GaN/Ag 结构几乎相同。

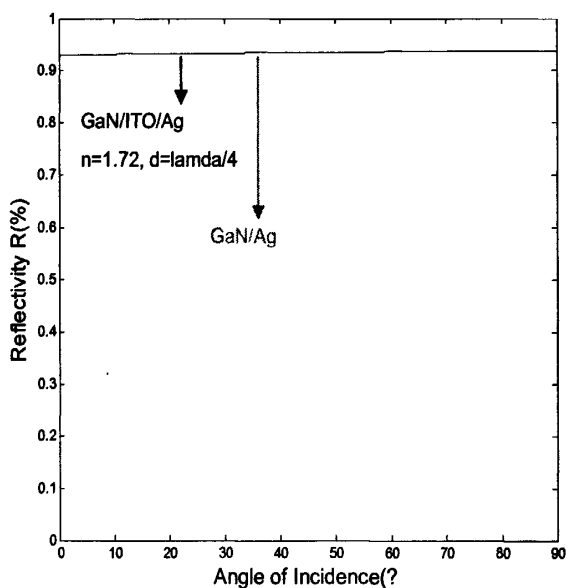


图 3.2 GaN/ITO/Ag ODR 三层结构和 GaN/Ag 金属反射层结构反射率随入射角的变化

ODR 的结构设计原理中低折射率层的厚度也很重要，通常选为入射光波长的四分之一。为了定量的考虑 ITO 厚度的影响，下面计算当 ITO 厚度变化时 GaN/ITO/Ag ODR 结构的反射率。图 3.3 显示了计算结果，ITO 的厚度分别选为四分之一波长的奇数倍和偶数倍，其中 ITO 的折射率取为 1.72，其余参数选择与上面相同。值得注意的是，这里的波长指的是在低折射率层即 ITO 层中的波长。

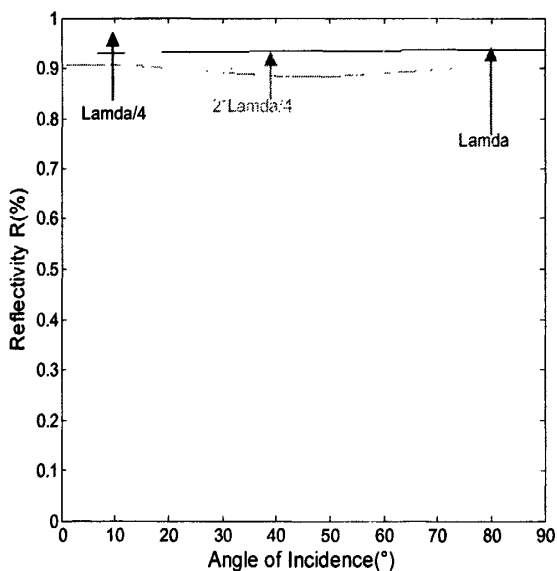


图 3.3 GaN/ITO/Ag ODR 结构中不同 ITO 厚度的反射率随入射角的变化

从图中可以看出，当 ITO 的厚度分别四分之一波长的奇数倍时，反射率达到最大，约 94%，而当 ITO 的厚度为四分之一波长的偶数倍时，在 0 至 90 度的入射角范围内，角度平均的反射率降低到 87%至 89%。因此，在设计 ODR 结构的时候要注意选择 ITO 的厚度为四分之一波长的奇数倍。通过以上计算可以发现，GaN/ITO/Ag ODR 结构对于任意角度的入射光均具有很好的反射效果，而这对自发辐射模式的 LED 尤其重要。

### 3.1.2 GaN/ITO/Ag ODR 结构的实验研究

由于透明反射电极首先要求与 GaN 形成良好的欧姆接触，并且 GaN/ITO/Ag ODR 结构中要求 ITO 要有尽可能大的透射率，以减少对入射光的吸收，因此首先对 ITO 的特性进行优化。

ITO 是利用电子束蒸发设备中在氧气氛下生长的，生长时氧气的流量和生长后退火的温度对 ITO 材料的透射率和面电阻影响很大，因此，首先优化了 ITO 生长时的氧气流量和退火合金的温度。氧气的流量分别 2sccm, 3sccm, 4sccm, 5sccm, 生长温度分别为 200℃和 230℃。图 3.4 显示了 ITO 薄膜的面电阻率和透射率随氧气流量和生长温度的变化。ITO 薄膜的厚度为 200nm，即为 450nm 的

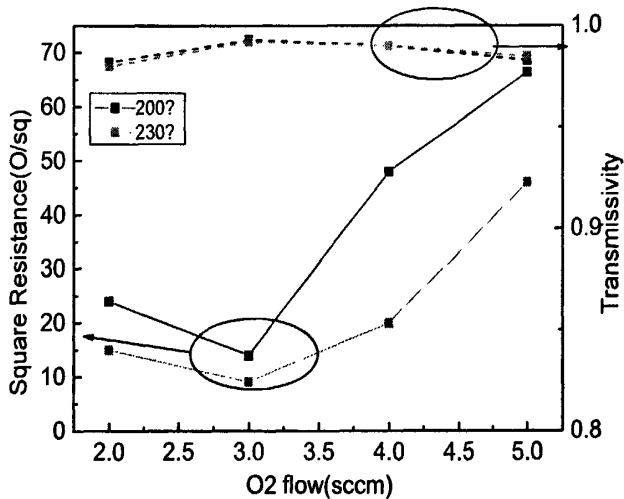


图 3.4 ITO 薄膜的面电阻率和透射率随氧气流量和生长温度的变化

入射光波长的四分之三。从图中可以看到，随着氧气流量的增加，ITO 薄膜的面



电阻先降低再迅速增加。这主要是因为 ITO 属于 n 型半导体薄膜，其载流子来源主要有施主  $\text{Sn}^{4+}$  置换氧化铟中  $\text{In}^{3+}$  释放出的一个电子和处于还原态氧化铟本身的氧空位放出的两个电子。因此，在确定了靶材最佳的掺  $\text{SnO}_2$  水平后，当氧气流量过低时会降低薄膜的晶体质量导致薄膜电阻增大，若增大镀膜室中氧气的流量开始会提高薄膜的晶体质量，因此会使薄膜的电阻降低，但在进一步增加氧气流量时，会导致 ITO 薄膜中作为施主的氧空位大量减少，使薄膜中载流子浓度迅速降低，从而使面电阻增加。而透射率随氧气流量的增加先是略有增加，然后略有下降，但变化不大，而且透射率均在 99% 以上。这主要是由于在该生长条件范围内，无重大吸收机制的变化。

图 3.5 显示了 ITO 薄膜的面电阻率和透射率随退火合金温度的变化曲线。从图中可以看到，当退火温度从 450 度增加到 600 度时，面电阻率先降低后增大。这主要是由于在相同的载流子浓度下，经过退火合金后，ITO 薄膜的结晶化程度趋于完善。随着晶化逐渐完善与晶粒逐渐长大，晶界面积减小，境界缺陷密度降低，晶界散射程度降低，从而减少了对电子移动的阻碍，载流子迁移率增加，薄膜的电阻率降低。而晶界缺陷密度的降低而导致的晶界散射降低同样会降低薄膜对入射光的吸收，因此随退火温度的增加，ITO 薄膜的透射率增加。

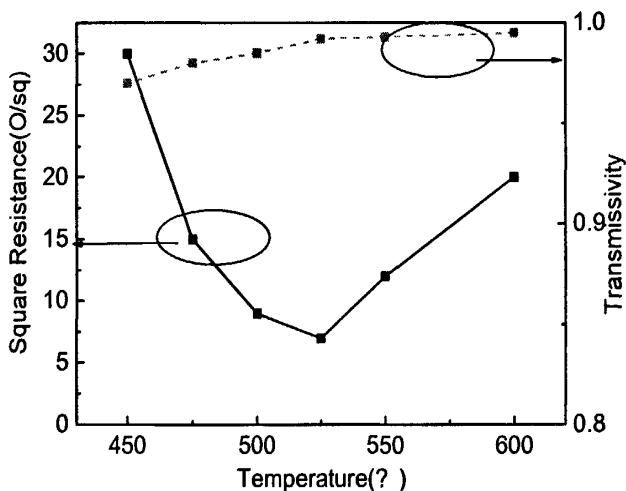


图 3.5 ITO 薄膜的面电阻率和透射率随退火合金温度的变化曲线

接下来制备了 GaN/ITO/Ag ODR 结构及 GaN/Ag 金属反射层结构，并实验测量其反射率。样品制备过程为：在蓝宝石衬底上生长了 LED 外延结构，然后将

蓝宝石衬底背面抛光，在 A 样品 GaN 表面蒸镀了 200nm 的 Ag 作为反射层。然后在 B 样品 GaN 外延层表面利用电子束蒸发设备蒸镀了 200nm 的 ITO 薄膜，蒸镀时的背景真空度为  $3 \times 10^{-6}$  Torr，温度为 230℃，氧气流量为 3.0 sccm。然后将 ITO 薄膜合金，合金温度为 525℃，合金时间为 15min。然后利用电子束蒸发设备在 B 样品的 ITO 表面蒸镀 Ag(200nm) 金属。然后利用自制的反射谱测量装置分别测量了 A(GaN/Ag)、B(GaN/ITO/Ag) 样品的反射率。光源为卤钨灯，光线从抛光的蓝宝石一侧入射，入射角为 45°。图 3-6 显示了 A、B 样品的反射率随入射波长的变化，其插图示意了测量装置示意图。可以看到，在可见光范围内 GaN/ITO/Ag 结构比 GaN/Ag 结构反射率略高，计算结果吻合的比较好。

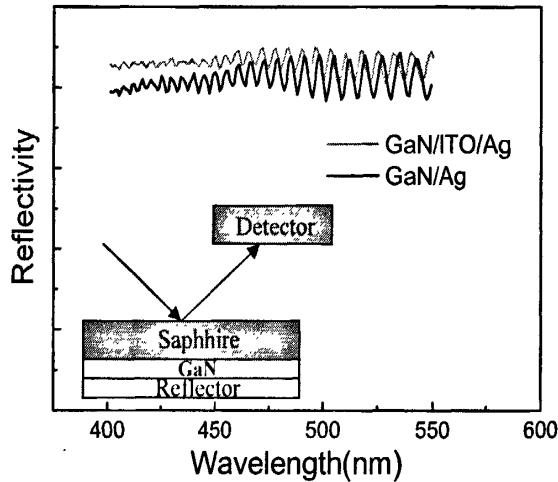


图 3-6 GaN/Ag、GaN/ITO/Ag 样品的反射率随入射波长的变化

### 3.2 GaN 基垂直结构 LED 的制备和光电特性

利用激光剥离技术分别制备了键合在 Si 衬底上的小功率垂直结构 GaN 基 LED、电镀 Cu 衬底的大功率垂直结构 GaN 基 LED 及无衬底的 33 微米白支撑大功率垂直结构 GaN 基 LED。

#### 3.2.1 Si 衬底 GaN 基垂直结构 LED 器件制备及特性研究

为了更全面的研究 GaN 基垂直结构 LED 的特性，首先制作了 Si 衬底小功率 GaN 基垂直结构 LED 样品 (VSLED)，制备过程如下：用金属有机物气相沉积 (MOCVD) 方法在制作了图形化的 (0001) 面  $\alpha$ -蓝宝石衬底上制备发光二极管 LED 外延片。图形化蓝宝石衬底的表面形貌 SEM 图像如图 3-7 所示。图形尺寸为：底面直径  $4.25 \mu\text{m}$ ，间距  $0.75 \mu\text{m}$ ，高度为  $1.15 \mu\text{m}$ 。根据 J.H.Lee[183]等人

的报道,半球状图形化蓝宝石衬底上的外延是先在(0001)面上生长,然后逐渐合拢,如图 3-8 所示。

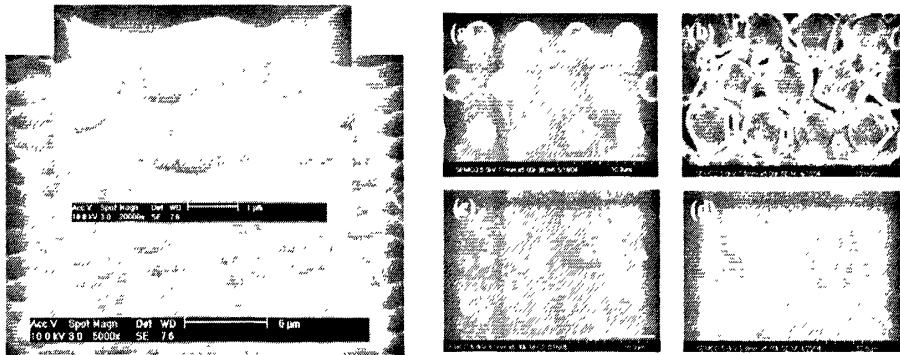


图 3-7 凸 PSS 表面形貌的 SEM 图像 3-8 PSS 衬底外延的表面形貌随时间变化的 SEM 图像

外延片结构为低温成核层,  $2\mu\text{m}$  非故意掺杂 GaN,  $4\mu\text{m}$  Si 掺杂 n 型 GaN, 五个周期的 InGaN/GaN 多量子阱有源层,  $0.2\mu\text{m}$  的 Mg 掺杂 P 型 GaN。经过稀盐酸、丙酮、酒精、去离子水清洗后,先使用激光划片将外延层分立,每个孤立区域的大小为  $455\mu\text{m}\times 455\mu\text{m}$ ,接下来使用感应耦合等离子体(ICP)刻蚀出  $375\mu\text{m}\times 375\mu\text{m}$  的台面后,使用电子束蒸发设备先后蒸镀 ITO( $360\text{nm}$ )和 Ni/Ag/Ni/Au( $2/200/20/1000\text{nm}$ )作为透明接触电极和反射镜金属,然后利用 PECVD 蒸镀  $\text{SiO}_2$ ( $230\text{nm}$ )薄膜作为台面钝化层。接下来利用 Ag 胶或 AuSn20 合金作为键合层,在  $300^\circ\text{C}$ 、 $20\text{kg}/\text{cm}$  压力的条件下,将外延片与做好电极的 Si 片键合在一起。在激光剥离过程中,利用波长为  $355\text{nm}$  的 Nd:YAG 激光从蓝宝石衬底一侧照射,使得在蓝宝石衬底与成核层的界面上 GaN 产生分解生成金属镓和氮气,从而把蓝宝石从外延层上剥离下来。然后利用稀释的稀盐酸( $\text{HCl}:\text{DI H}_2\text{O}=1:1$ )去除 GaN 表面残余的金属 Ga。然后利用感应耦合等离子体(ICP)刻蚀  $50\text{nm}$ ,以去除表面受激光损伤的 GaN。接下来利用 ICP 将 n 电极区域刻蚀至 n 型层,并利用电子束蒸发设备蒸镀 Cr/Pt/Au( $20/30/1500\text{nm}$ )作为 n 型电极。样品的峰值发光波长为  $460\text{nm}$ 。

实验中同时制作了平面电极结构 GaN LED 作为对比样品(C-LED)。对比样品尺寸为  $275\mu\text{m}\times 325\mu\text{m}$ ,制作过程为:先用感应耦合等离子体(ICP)刻蚀出台面结构,然后利用电子束蒸发设备蒸镀 ITO 作为透明导电层,再在 p,n 电极 pad 上蒸镀 Cr/Pt/Au 作为金属 pad 电极。对比样品的光学显微镜照片如图 3-9 所示。

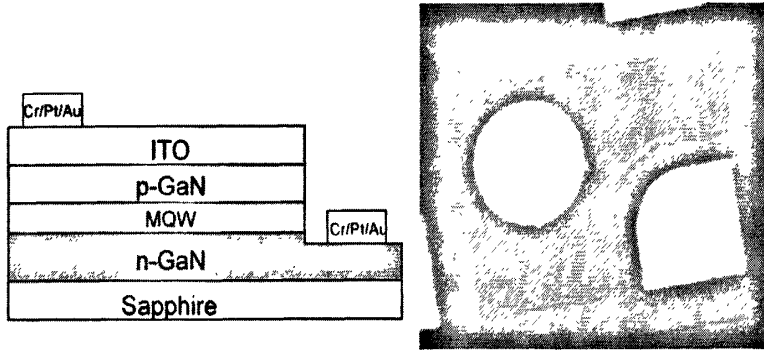


图 3-9 蓝宝石衬底平面电极结构 GaN LED(C-LED)示意图及器件的光学显微镜照片

图 3-10 显示了激光剥离后的两英寸完整的 GaN LED。可以看到，两英寸的整片可以经过键合和激光剥离非常完整的剥离下来。

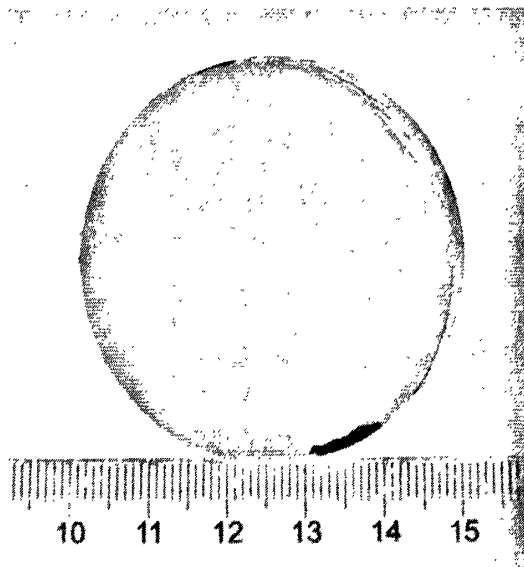


图 3-10 激光剥离后的两英寸完整的 GaN LED

图 3-11 显示了其利用探针点亮后的照片。可以看到，芯片的发光非常均匀及电流垂直注入的特性。

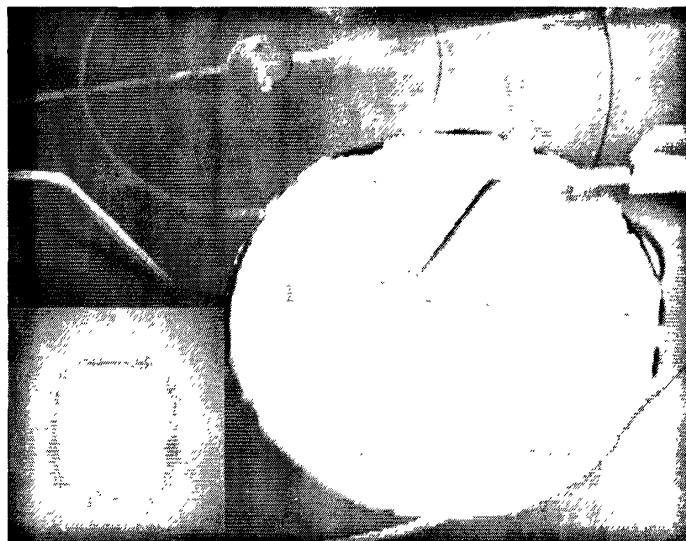


图 3-11 激光剥离后 VSLED 探针点亮后的照片

图 3-12 显示了激光剥离后的 N 面 GaN 表面和做好电后并利用热磷酸湿法粗化后的光学显微镜照片。可以看到激光剥离后的 LED 芯片非常完整，而且图形衬底的形状转移到了样品表面上。经腐蚀后 GaN 的表面呈粗糙化的表面。

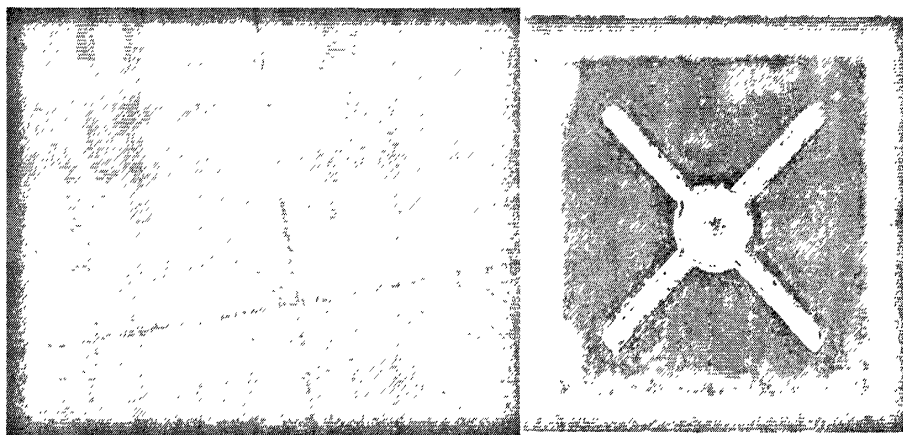


图 3-12 激光剥离后的 N 面 GaN 表面和热磷酸湿法粗化后的光学显微镜照片

图 3-13 显示了垂直结构及其对比样品的典型的电学特性图，从图中可以看到，垂直结构 LED 的正向电压明显降低，在 20mA 下的电压分别为 2.98V 和 3.12V，反向漏电并没有明显变化，在 -5V 时的反向电流为  $1.41 \times 10^{-8} \text{A}$ 。

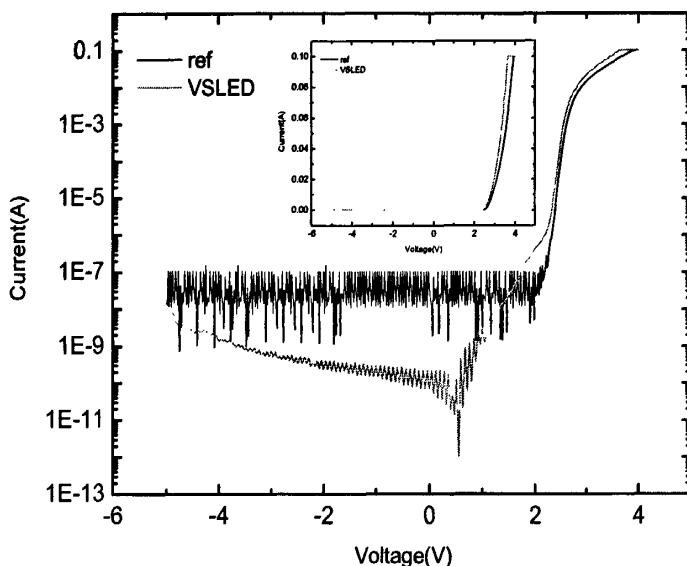


图 3-13 垂直结构及其对比样品的典型的电学特性图

为了仔细的比较两种器件的电学特性，使用一个等效电流模型来描述 GaN 基 LED 器件。

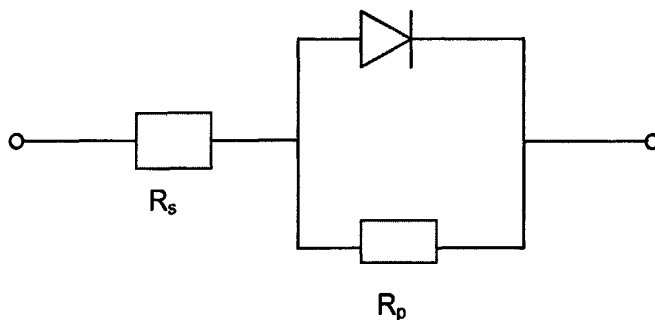


图 3-14 GaN 基 LED 器件等效电路图

如图 3-14，该模型包含一个理想的二极管，一个等效的串连电阻  $R_s$  和一个等效的并联电阻  $R_p$ ，三者构成的电路模型可以理论描述 LED 器件的电学特性。其中，串连电阻主要包括金属半导体接触电阻和 LED 器件本身的体电阻；而并联电阻主要来自于任何通过 p-n 结的导电通道，如一些缺陷和贯穿位错等等。

考虑到这些等效电阻，肖克莱方程将要被修整为如下形式：

$$I - \frac{V - IR_s}{R_p} = I_s \exp \frac{q(V - IR_s)}{n_{ideal} kT} \quad (3-4)$$

式中， $n_{ideal}$  是二极管的理想因子。

当LED正向电压  $V > E_g/e$  时，可以认为器件的等效并联电阻  $R_p \rightarrow \infty$ ，结 I-V 特性可以表示为：

$$\frac{dV}{dI} = R_s + \frac{n_{ideal}kT}{qI} \quad (3-5)$$

等效串连电阻可以由  $I dV/dI$  比  $I$  的斜率得到。

当LED处于反向电压或者非常低的电压时，流经pn结的电流可以被忽略，因此上面的等效电路模型就被简化成了一个等效并联电阻和等效串连电阻串连的情况，而且通常  $R_p$  比  $R_s$  大的多，因此，可以通过电压和电流的斜率来求出器件的等效并联电阻。

对 LED I-V 曲线的分析可以在四个区域中完成：区域 I，正向电压小于 2V；区域 II，正向电压在 2V 到 3V；区域 III，正向电压大于 3V；区域 IV，反向偏压。

LED 在正向电压下的主要特征是通过区域 II 和区域 III 来描述的。在区域 II 中，串联电阻  $R_s$  可以通过  $I dV/dI$  比  $I$  曲线的斜率得到，理想因子可以通过截距求得。

通过计算，VSLED 和 C-LED 的串联电阻随电流的变化如图 3-15 所示。可以看到，在整个电流范围内，垂直结构 LED 的电阻均比平面结构 LED 的串联电阻低，在 20mA 时两种器件的串联电阻分别为  $6\Omega$  和  $12\Omega$ 。由于 LED 外延结构相同，电极的组成及制备过程也相同，而 Ga 面 n 型 GaN 的比接触电阻率也已低至  $10^{-6}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ，因此，可以认为串联电阻的变化主要是由于两种结构的电流扩展方式不同，垂直结构 LED 具有更好的电流扩展结构。VSLED 和 C-LED 的理想因子均为 3.41-3.44，基本相等。

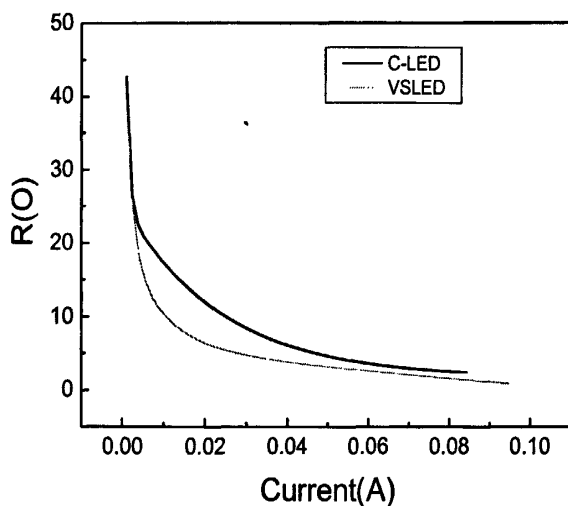


图 3-15 VSLED 及 C-LED 的串联电阻随注入电流的变化

总的来说, VSLED 和 C-LED 相似的理想因子和串联电阻证实了在正向偏压下电学特性在激光剥离后并没有发生太大的改变。量子阱, 金半接触以及氮化镓体材并没有受到太大的伤害。漏电流的增加在实际应用中可以接受的范围内。

图 3-16 显示了 VSLED 与对比样品的 L-I 特性曲线。可以发现, VSLED 的光率饱和电流达到 300mA, 达到 C-LED 的 150mA 的两倍, 这主要是由于 VSLED 的 Si 衬底的导热性高于蓝宝石的导热率。由于 VSLED 具有更好的电流扩展而使注入电流更均匀、GaN/ITO/Ag ODR 反射镜极高的反射率使得量子阱中产生光能反射后从 LED 中出射出来、PSS 衬底剥离后转移的图形形成的表面微结构对出光效率的提高、未损失有源区的面积等优良的特性, 在整个电流区域, 与 C-LED 相比, VSLED 的光功率均有明显的提高, 在注入电流为 20mA 的情况下, VSLED 比 C-LED 的光功率提高约 20%。这充分证明了 VSLED 的优良特性。



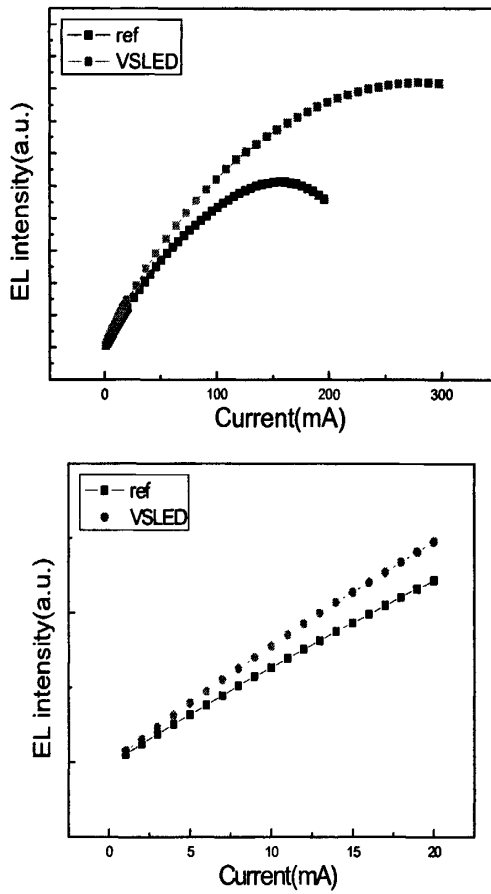


图 3-16 VSLED 与对比样品的 L-I 特性曲线

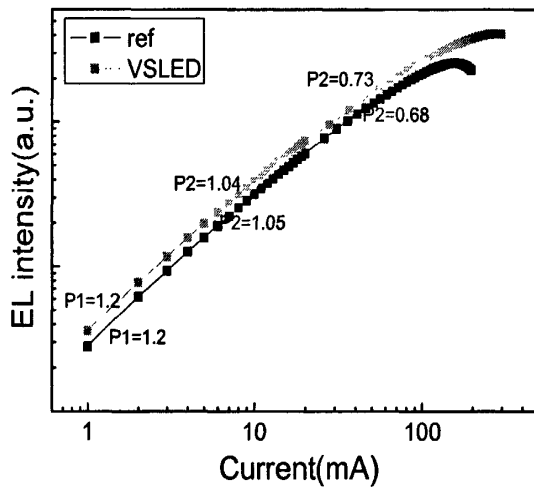


图 3-17 VSLED 与 C-LED 器件在对数坐标下的 L-I 曲线

LED 器件的 L-I 曲线的数据可以用能量定律来描述[184]

$$L \propto I^p \quad (3-6)$$

其中,  $P$  因子大小可以反映缺陷、俄歇效应等对光发射的影响。小电流下的超线性 ( $P > 1$ ) 现象直接对应于俘获电子的非辐射复合中心的存在。随着电流的增加, 这些非复合中心逐渐饱和, 随之  $P$  趋近于 1, 线性增长占主导。图 3-17 是 VSLED 与 C-LED 器件在对数坐标下的 L-I 曲线。从图 3-17 中可以得到, 与对比样品 ref-LED 相比, VSLED 在小电流 ( $< 10\text{mA}$ ) 和中等电流 ( $10\text{-}20\text{mA}$ ) 下的  $P$  值几乎相等, 说明 VSLED 的非辐射中心并没有在键合及激光剥离的工艺中产生, 证明了工艺的可行性。另一方面, 在大电流 ( $50\text{-}100\text{mA}$ ) 下, 由于对比样品 C-LED 的结温升高, 热效应更明显, 导致  $P$  值要比 VSLED 的小。

### 3.2.2 Cu 衬底 GaN 基垂直结构 LED 器件制备及特性研究

Cu 衬底 GaN 基垂直结构 LED 器件结构示意图如图 3-18 所示。其制备过程如下:

实验所用外延片由金属有机化学气相沉积 (MOCVD) 技术在 (0001) 面的蓝宝石外延片上生长得到。外延结构包括 2 微米厚的非掺杂 GaN 层, 1.5 微米厚的 Si 掺杂的 N 型层, 6 个周期的  $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}(3\text{ nm})/\text{GaN}(10\text{ nm})$  多量子阱层, 以及 0.1 微米厚的 Mg 掺杂的 P 型层。经过外延清洗后, 使用感应耦合等离子体 (ICP) 刻蚀将外延片按光刻的图形刻蚀出  $1\text{mm} \times 1\text{mm}$  的平台, 使用电子束蒸发设备先后蒸镀 ITO ( $360\text{nm}$ ) 和 Ni/Ag/Ni/Au ( $2/200/20/1000\text{nm}$ ) 作为透明接触电极和反射镜金属, 然后利用 PECVD 蒸镀  $\text{SiO}_2$  ( $230\text{nm}$ ) 薄膜作为台面钝化层。通过电镀铜技术, 在外延片的 p 面电镀 80 微米的 Cu 衬底。在激光剥离过程中, 利用波长为  $355\text{nm}$  的 Nd:YAG 激光 (能量为  $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ ) 从蓝宝石衬底一侧照射, 使得在蓝宝石衬底与成核层的界面上 GaN 产生分解生成金属镓和氮气, 从而把蓝宝石从外延层上剥离下来。然后利用稀释的稀盐酸 ( $\text{HCl}:\text{DI H}_2\text{O}=1:1$ ) 去除 GaN 表面残余的金属 Ga。然后利用感应耦合等离子体 (ICP) 刻蚀至 n 型层, 并利用电子束蒸发设备蒸镀 Cr/Pt/Au ( $20/30/1500\text{nm}$ ) 作为 n 型电极。样品的峰值发光波长为  $460\text{nm}$ 。为了对比垂直结构 LED 器件的特性, 制作了普通的蓝宝石衬底的大功率 LED 器件。

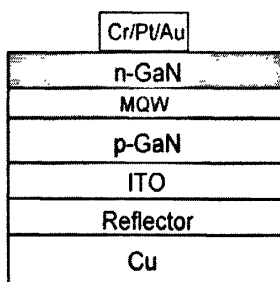


图 3-18 电镀 Cu 衬底激光剥离垂直结构 LED 示意图

激光剥离后的大功率 GaN 基垂直结构 LED 器件及其发光照片如图 3-19 所示。

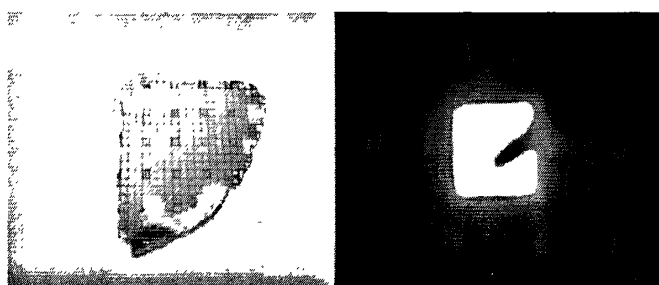


图 3-19 激光剥离后的 Cu 衬底大功率 GaN 基垂直结构 LED 器件及其发光照片

图 3-20 显示了 Cu 衬底上的垂直结构 LED 同蓝宝石衬底上的 LED 器件的相对 L-I 特性曲线的对比。

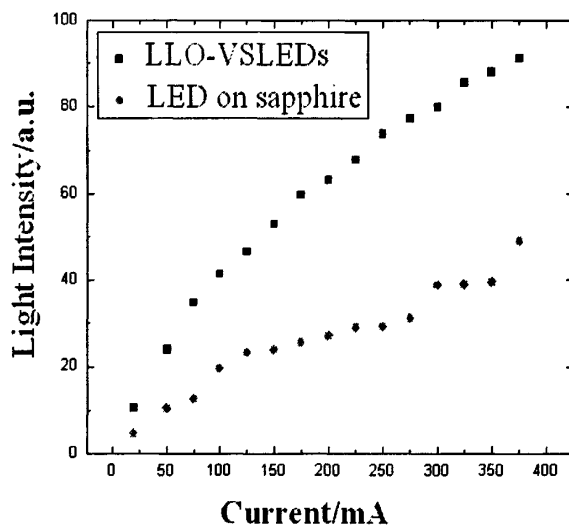


图 3-20. C-LEDs 器件与 Cu 衬底的 VSLEDs 器件 L-I 曲线

从上图可以看到，Cu 衬底上的 VSLEDs 展示出了非常好的光功率特性，与蓝宝石衬底的大功率 LED 器件相比，在相同的注入电流下，Cu 衬底上的 VSLEDs

始终保持着相对更高的光功率,在 200mA 的注入电流时, Cu 衬底的 VSLEDs 的发光效率就超过了蓝宝石衬底的 LED 的一倍以上,这一方面是因为 Cu 衬底的使用,使得器件在散热性能方面有了长足的进步,因此使得器件在相同的注入电流下可以比蓝宝石衬底上的 LED 的结温低很多,从而提高了器件的效率。另一方面是垂直结构的 LED 器件结构,电流注入更均匀,电流扩展更均匀,使得 LED 器件避免了载流子拥挤的现象,从而减少了载流子从量子阱中的 over flow 现象以及俄歇复合现象,内量子效率得到了提高,因此,垂直结构的 Cu 衬底的 LED 器件展现出了非常好的适应与大功率 LED 器件发展需求的特性。

### 3.2.3 新型 33 微米自支撑 GaN 基垂直结构 LED 器件的提出和制备

如前文所述,随着 GaN 基材料体系的发展, GaN 基 LED 器件得到了广泛的应用,但是蓝宝石衬底的差的导热性和导电性能,限制了器件向高功率的方向发展,随着激光剥离技术和氯化物气相外延技术(HVPE)的发展,垂直结构的 GaN 基 LED 器件被开发了出来,如在 Cu, Si 衬底上的垂直结构 LED,以及最近报道的生长在 300-400 微米厚的 GaN 单晶衬底上的 LED 器件[185], [186]。但是,由于 300-400 微米厚的 GaN 单晶衬底的体材高的热阻,以及激光剥离技术可能给 Cu 或 Si 衬底上的 3-4 微米的垂直结构薄膜 LED 器件所带来的一些伤害,使得这些传统的垂直结构 LED 器件都存在一些局限。为了克服这些问题,在这一节中将主要讲述我们所提出的一种应用激光剥离技术和 HVPE 技术制备的新型的 33 微米的自支撑垂直结构 LED 器件,并研究了器件相关的 I-V, 和 L-I 特性,通过对比以显示新型器件的优越性。

33 微米无衬底 VSLEDs 器件结构示意图、照片、发光图片,如图 3-21 所示。首先利用 HVPE 技术在 GaN template 上面生长 30 微米厚的非掺杂的 GaN 层,其载流子迁移率达到  $167\text{cm}^2/\text{Vs}$ ,然后利用 MOCVD 技术在这个 30 微米厚的 GaN template 上生长 LED 外延层。外延结构包括 2 微米的非掺层,一个 1.5 微米的 Si 掺杂的 n 型层,6 个周期的  $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}(3\text{ nm})/\text{GaN}(10\text{ nm})$ 多量子阱,和一个 0.2 微米的 Mg 掺杂的 p 型 GaN 层。然后利用感应耦合等离子体刻蚀(ICP)的方法将外延层干法刻蚀为一个  $1\text{mm}\times 1\text{mm}$  的台面,并利用激光将各台面分立,然后将 ITO 和 Cr/Pt/Au 分别蒸镀到平台表面并退火作为 p 型电极。然后将外延片粘接在玻璃上来实施激光剥离。使用 Q 频的 YAG 激光剥离的方法,应用 355nm

的激光光源，单脉冲能量密度在  $500\text{mJ}/\text{cm}^2$  到  $700\text{mJ}/\text{cm}^2$  从蓝宝石背面照射在 GaN 和蓝宝石的界面处，完成对蓝宝石衬底的剥离。激光剥离后，为了得到更好的 n 面的接触，应用 ICP 对剥离后的 n 面进行表面处理 ( $\text{Cl}_2$ : Ar/15: 5, 3 分钟)。然后将 Pd/Ti/Al/Ni/Au 蒸镀到 n 面，并经过 250 摄氏度退火来形成 n 面的欧姆接触。将玻璃去除后，33 微米自支撑的 VSLEDs 即制备完毕。为了展示新型垂直结构 LEDs 器件的性能，对比制备了在电镀 Cu 衬底上制备的 VSLEDs 器件，其外延片生长工艺与 33 微米的厚膜 VSLEDs 生长工艺相同，激光剥离过程也相同。

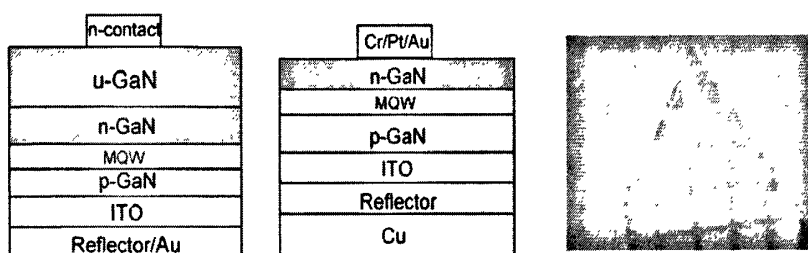


图 3-21 (a) 33 微米自支撑厚膜 LEDs 器件结构示意图; (b) 4 微米 Cu 衬底薄膜 VSLEDs 器件结构示意图; (c) 33 微米自支撑厚膜 LEDs 器件照片。

应用 HP4155 半导体参数分析仪测量了两器件的在室温的 I-V 特性，并利用杭州星谱光电 SSP3112 LED 光色电参数综合测试仪检测了发光功率随注入电流的变化。

图 3-22 显示了 33 微米自支撑的 VSLEDs 器件和 Cu 衬底的薄膜 VSLEDs 器件的 I-V 特性。两个器件都展示了很好的电学特性。但是，还是有着一些比较明显的区别的，当器件处在反向电压时，对于相同外延片生长工艺的两个器件，33 微米自支撑 VSLEDs 器件在 -5V 时的反向漏电流为  $8 \times 10^{-9}\text{A}$ ，而 Cu 衬底上的薄膜 VSLEDs 器件在 -5V 时的反向漏电流高达  $2 \times 10^{-6}\text{A}$ 。这说明 33 微米自支撑 VSLEDs 器件比 Cu 衬底上的薄膜 VSLEDs 器件在经过了激光剥离的过程后拥有更好的电学特性。一些研究曾经报道过激光剥离过程对器件的伤害[187][188]，Sun 等人[189]经过对激光剥离过程对器件特性的影响以及过程中器件的温度场、剥离后器件的应力释放等问题也进行了十分详细的研究和讨论。对于反向漏电现象，他们认为激光剥离时产生的瞬时高达 1000 摄氏度的温场和温场加热所产生的热应力使得器件内部沿着螺位错附近的诸如 N 空位的点缺陷急剧增加，从而导致了剥离后的反向漏电的增加，但是高温影响是随着深度的加深而降低的，也

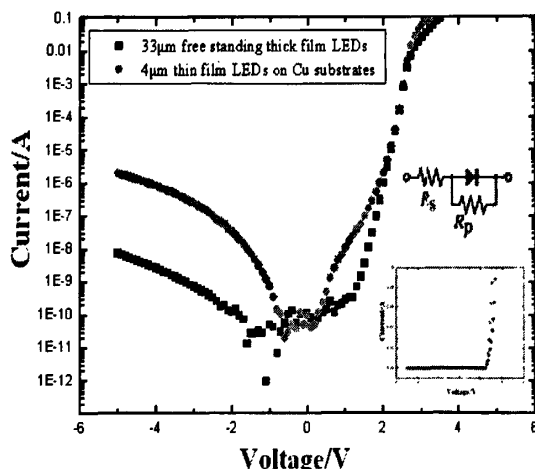


图3-22. 33微米自支撑VSLEDs器件和4微米Cu衬底LEDs器件的I-V特性曲线

就是说，越是远离激光吸收 GaN 分解的地点，其所受的温度场的影响就越小，高温产生的热应力的影响也就越小，因此，越是远离激光吸收 GaN 分解的地点，点缺陷的增加就会越少，点缺陷提供深能级以协助载流子隧穿过量子阱的机率就越小，因此，这就是加大 GaN 外延层厚度的原因，就是将激光剥离对 LED 器件量子阱的影响降到最小。而 30 微米厚的 1mm×1mm 尺寸的芯片足以自支撑。这也是 33 微米自支撑 VSLEDs 器件比 Cu 衬底上的薄膜 VSLEDs 器件电学特性更好的原因。另外，激光剥离过程中当激光照射在外延片成核层时，能量会被晶格吸收产生高温并使 GaN 分解，但是由于激光能量的不均匀和边界问题会带来加热后的样品热应力不均匀，从而造成了剥离表面的不平整和表面损伤，同样，33 微米自支撑 VSLEDs 器件与传统的 Cu 衬底上的薄膜 VSLEDs 器件相比，也能够较好的避免这一损伤对器件的伤害。

为了更好讨论两器件的电学特性，仍然沿用在上一节中分析 LED 器件的等效的电路模型，并应用肖克莱方程来描述器件正向的电学特性。

$$I - \frac{V - IR_s}{R_p} = I_s \exp \frac{q(V - IR_s)}{n_{ideal}kT} \quad (3-5)$$

通过肖克莱方程和等效的电路模型，得到 33 微米自支撑 VSLEDs 器件与 Cu 衬底上的薄膜 VSLEDs 器件的等效并联电阻分别为  $3.1-5.3 \times 10^8 \Omega$  和  $1.2-3.3 \times 10^6 \Omega$ ，这样的等效并联电阻下降对应着反向漏电流的差别。而两器件的理想因子分别为 3.1-3.6 (4 微米薄膜器件) 和 2.8-3.1 (33 微米厚膜器件)，33 微米自支撑 VSLEDs

器件拥有更好的理想因子参数也说明其量子阱受到了更小的损伤。两器件的等效串联电阻,分别为  $3.8\text{-}3.95\ \Omega$  (4 微米薄膜器件) 和  $4.04\text{-}4.3\ \Omega$  (33 微米厚膜器件), 33 微米自支撑 VSLEDs 器件要稍高一点, 这主要是 30 微米的 GaN 非掺层的体电阻带来的, 这也同时暗示 30 微米自支撑 VSLEDs 器件要比在 300-400 微米的 GaN 衬底上生长的 GaN 器件的串联电阻要低很多。所以, 综上所述, 33 微米自支撑 VSLEDs 器件的综合电学特性要比 Cu 衬底上的薄膜 VSLEDs 器件的电学特性要有一定优势。

图 3-23 展示了 33 微米自支撑 VSLEDs 器件和 Cu 衬底上的薄膜 VSLEDs 器件的相对 L-I 特性的对比。可以看出, 两器件的发光功率的饱和电流均超过 500mA。但是, 对于 Cu 衬底上的薄膜 VSLEDs 器件来说, 激光剥离的过程对器件的伤害要大于 33 微米自支撑 VSLEDs 器件, 因此, 可能带来了更多的非辐射

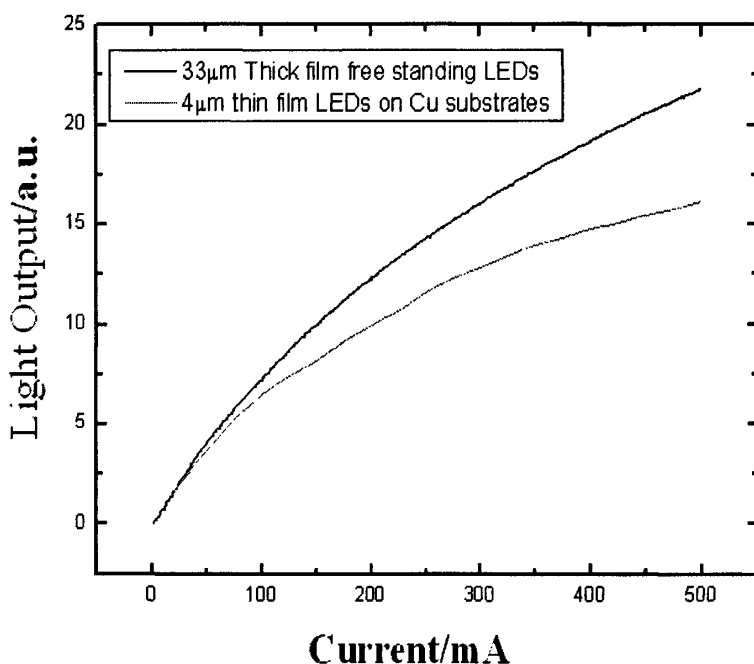


图3-23. 33微米自支撑厚膜LEDs器件和4微米Cu衬底LEDs器件随注入电流变化的相对L-I曲线

复合中心, Cu 衬底的薄膜 VSLEDs 器件从很小的注入电流开始一直到 500mA, 其光功率一直比 33 微米自支撑 VSLEDs 器件要低。33 微米自支撑 VSLEDs 器件的最大光功率是 Cu 衬底薄膜 VSLEDs 器件的 1.3 倍。

Cu 衬底的薄膜 VSLEDs 器件能够在诸如电流到达 500mA 时, 光功率仍然不

衰减，主要归功于 Cu 衬底的高热导率，80 微米厚的 Cu 衬底的热阻只有 0.2K/W，(通过  $R_{jc} = L/kA$  来计算，其中， $R_{jc}$  是热阻，L 是器件的厚度，而 k 是热导率，A 是器件的面积)。而对于 33 微米自支撑 VSLEDs 器件，其 33 微米的体材料所带来的热阻也只有 0.15 到 0.2K/W，因此，33 微米自支撑 VSLEDs 器件的散热性能与 Cu 衬底的薄膜 VSLEDs 器件相差无几，但是与在 300-400 微米的 GaN 衬底上生长的 VSLEDs 器件相比，却是一大优势。通过上面的公式，可以计算出 300-400 微米的 GaN 衬底上生长的 VSLEDs 器件的热阻为 1.5 到 2K/W，是 33 微米自支撑 VSLEDs 器件的十倍，因此，可以预期 33 微米自支撑 VSLEDs 器件会拥有更好的效率和稳定性。

### 3.3 GaN 基垂直结构 LED 器件老化特性研究

通过以上对 GaN 基垂直结构 LED 器件及其对比样品的电学和光学特性分析可以发现，GaN 基垂直结构 LED 器件展现了优良的电学和光学特性，而且通过优化的键合及激光剥离的工艺并没有对样品造成明显的损伤。那么这是否能够说明激光剥离制备的 GaN 基垂直结构 LED 器件没有任何问题了呢？考虑到其“薄膜”的以及脱离外延支撑的特性，以及要想真正能够实用必须具有足够的电耐久性和耐候性，即必须具备优良的老化特性，有必要对 GaN 基垂直结构 LED 器件作老化特性分析。

GaN 基 LED 器件的老化特性对于其实际应用来说非常重要。为了弄清楚 GaN 基 LED 器件光功率衰减的机制，人们作了大量的研究，并将其主要归结于电流和热效应两个方面，具体包括：电极的老化([190])，量子阱中局域低 In 组分位置的变化([191], [192])，辐射和非辐射中心的形成([193], [194])，覆盖层和势垒层电荷注入机制的变化（如隧穿、陷阱或光子辅助隧穿、热发射等）([195])，P 型掺杂中产生的 Mg-H 络合物的聚集或打破([196])等等。

虽然 GaN 基垂直结构 LED 展现了优良的光电特性，但其老化特性是决定其能否稳定可靠使用的更重要的因素。因为其他类型的样品由于剥离已经产生一定程度的漏电增加，这样在老化后的变化不容易区分是由于激光剥离过程产生的还是老化过程引起的。因此，选择在制备完成后光电特性最好的小功率垂直结构 LED 为对象，对其老化特性做了研究。

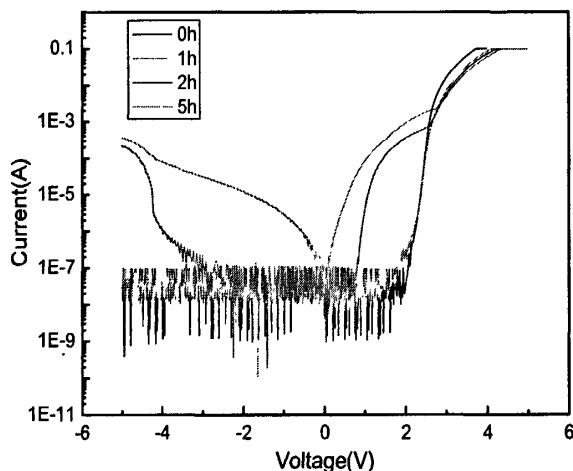
在老化试验中，人们对 LED 器件通入电流以模拟使用时的条件。然而考虑



到实验进度的关系，大多数实验都是对 LED 器件通入大于工作电流的驱动电流来实现所谓的“加速老化”，因此导致很多实验结果被归结为由于施加大电流所致的结温升高的热效应原因上。在这种情况下，要想区分出器件特性降低的原因比较困难，因为人为的增加了热效应机制与器件本身的老化机制很难区分出来。因此，为了避免人为引入热效应的老化机制，实验中采用相对低的电流来对 GaN 基垂直结构 LED 器件进行老化。

实验过程如下：按照上一节方法制备的小功率 GaN 基垂直结构 LED 器件及其对比样品。经过封装后，首先测试刚刚制备好未经老化的 VSLED 及 C-LED 样品的光电特性，然后通入 20mA 的电流（由上节可知，此时 VSLED 和 C-LED 的结温不超过 50℃，因此不会引入热效应的老化机制）进行老化，在老化过程中分别测试 VSLED 和 C-LED 样品的光电特性。利用 HP4155A 半导体特性测试仪对器件进行了 IV 特性测试，并利用星谱光电生产的 SSP6612 型 LED 参数测试仪测试了器件的光谱及光功率随注入电流的变化。

图 3-24 中显示了 VSLED 老化前及经过 1 小时，2 小时，5 小时老化后的 IV 电学特性变化。从图中可以看到，对于正向及反向的漏电情况，老化 1 小时以内变化不明显，但老化 2 小时以后，在反向电压和正向电压下器件均出现了严重的漏电增加，出现了明显的并联漏电通道；对于正向电压，在老化 1 小时的过程中明显增加，在随后的老化过程中继续增加，但变化幅度比第一个小时内小。



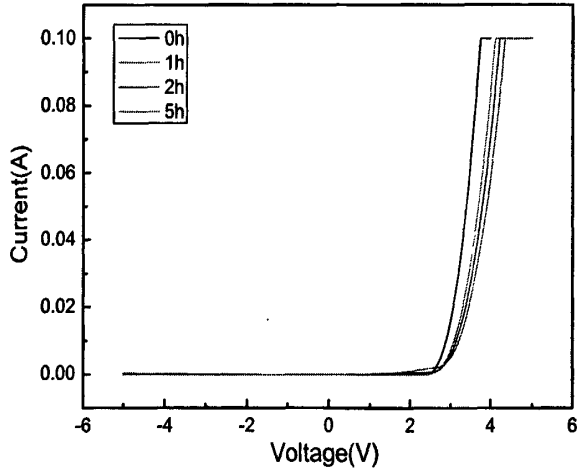


图 3-24 VSLED 老化前及老化后的 IV 电学特性变化

图 3-25 中显示了 VSLED 老化前及经过 1 小时, 2 小时, 5 小时, 16 小时, 32 小时后的光学特性变化。

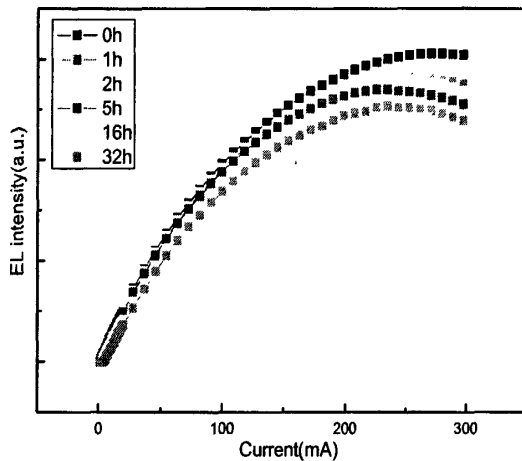


图 3-25 VSLED 老化前及老化后的光学特性变化

图 3-25 中可以看到, 经过 1 小时的老化后, 样品在小电流区域下降不明显, 大电流下的光功率明显下降。为了更清晰的表示光功率的变化, 以每次老化后的光功率数值除以老化前的光功率数值, 得到不同时间老化后光功率与老化前功率的比值, 该比值随电流的变化显示于图 3-26, 分别用对数坐标和线性坐标表示, 以方便观察大电流和小电流下的变化。可以看到在最初 1 到 2 小时的时间里, 20mA 及以下电流下的光功率没有变化或者略有增加, 但在大电流下的光功率已经明显出现衰减, 大约衰减到初始值的 95%左右。而从图 2 中也可以看到, 此时

样品的光功率饱和电流有所下降，这应该是器件的出现了串联电阻的增加，产生了热效应而导致的，这与图中电学特性经过 1 至 2 小时的老化后在大电流区域串联电阻增加相一致。而经过 5 小时的老化后，在 20mA 以下的电流下光功率明显下降，尤其是在 20mA 电流以下。这主要是由于器件内部产生严重的非辐射复合中心及产生漏电通道，使得相当部分电流注入的电子经过非辐射复合中心发生非辐射复合或直接通过漏电通道而形成热。而电学特性对比可以看出，此时器件的正向和反向漏电严重增加，但在反向 3V 时的漏电约只有 0.1mA，而这里可以假设该漏电通道是具有欧姆特性的，当正向电流在 20mA 以下时，正向电压在 3V 以下，此时经过漏电通道消耗的电流只有 0.1mA 左右，因此，此时非辐射复合中心的大量产生应该是光功率衰减的更主要因素。当老化时间进一步加长时，光功率继续严重衰减，依然是在 20mA 电流以下更加严重，此时主要是由于非辐射复合中心和漏电通道的进一步增加所致。

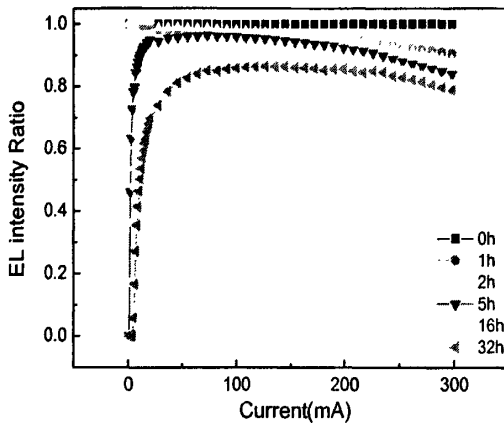
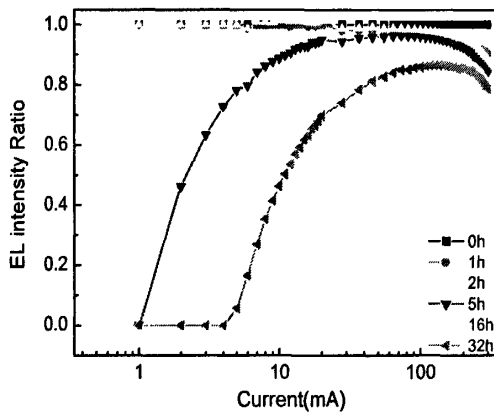


图 3-25 VSLED 老化前及老化后的光学特性变化比值

图 3-26 是 LLO-LEDs 器件对数坐标下的经过老化的 L-I 曲线，仍然用上节所述的能量定律来描述 L-I 曲线

$$L \propto I^P \quad (3-16)$$

小电流下的超线性 ( $P > 1$ ) 现象直接对应于俘获电子的非辐射复合中心的存在。随着电流的增加，这些非复合中心逐渐饱和，随之  $P$  趋近于 1，线性增长占主导。从图 3-26 中可以得到，VSLED 在小电流下 ( $< 10\text{mA}$ ) 的  $P$  值在老化 2 小时以内时没有变化，随着老化时间的增加， $P$  值逐渐增加，从 1.2 增加到 1.56。老化后的 VSLED 拥有更大的  $P$  值的事实说明 VSLED 有更多的缺陷辅助非复合辐射中心，与前面的分析一致。这说明了老化过程产生了更多的缺陷并使其拥有了隧穿活性并且带来了非辐射复合中心。在中等电流区域 ( $10\text{-}20\text{mA}$ )， $P$  值由 1.05 增加到 1.4，证明原本几乎被饱和非复合中心由于数量的增加而无法饱和，使得  $P$  值由接近于 1 增大到明显大于 1。而当电流继续增长的时候，热效应以及载流子溢出效应变得明显，因此，能量转化效率降低， $P$  值变得小于 1。可以看到，在大电流区域 ( $50\text{-}100\text{mA}$ ) 时，老化后样品的  $P$  值 (0.82) 甚至高于未老化时的  $P$  值 (0.75)。由前面 IV 特性分析时指出，老化后的串联电阻有所增大，就是此时老化后的样品热效应更明显，所以此时  $P$  值的增大应该是由老化后产生的非辐射复合中心过多造成的。当光功率饱和时， $P=0$ 。

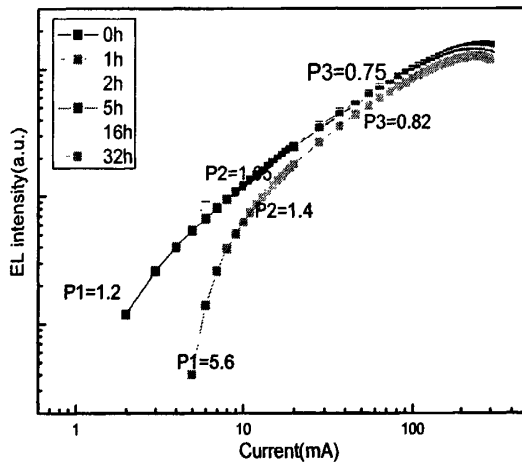


图 3-26 VSLEDs 器件对数坐标下的经过老化的 L-I 曲线

垂直结构 LED 器件性能退化的原因主要与两个因素有关：

第一是 N 面欧姆接触的退化。J.W.Jeon[197]等人报道了 LED 外延结构电镀后 Ni 后经过激光剥离后制备了 N 面 GaN，然后刻蚀至 n 型 GaN 层并在其上蒸镀 TiN/Al 或 Ti/Al 制备欧姆接触电极，在 300 度退火后将其在空气中室温下放置 70 天，发现 Ti/Al 电极的电阻率明显上升，通过 SIMS 和 XPS 分析，发现合金后电极下 Ga 发生了严重的外扩散，由此推测是 n 型 GaN 表面区域产生了类似 Ga 空位的深受主能级，从而导致欧姆接触特性变差。这里的样品的 N 面 GaN 电极虽然是由 Cr/Pt/Au 组成的，但考虑到 N 面的 GaN 的活性比较高，在通电流的老化情况下，极有可能产生类似的老化。而样品在老化后正向电阻有所增加也与文献中所述的现象一致。

第二是应力诱导的退化机制。与平面结构的 GaN 基 LED 相比，垂直结构的 GaN 基 LED 是“Thin Film”LED，即 GaN 外延层脱离了其外延衬底蓝宝石，其外延时残留的热失配应力和晶格失配应力大部分被释放，但在键合过程中产生了一部分新的应力，同时激光剥离的过程中在蓝宝石和外延层界面附近产生了大量的热，经过计算，其温度可以达到 700 度以上，这些热量是分布在一定的厚度范围内的，而且激光剥离过程中会生成氮气，这些瞬间产生的热量和气体会对外延层产生严重的冲击，形成所谓的“冲击波”效应，这对厚度只有几个微米的外延层会造成一定的损伤，从而造成部分器件在剥离后漏电很大。另一方面，虽然有些器件在剥离后的漏电很小，光电特性也很好，但外延层可能处在亚稳态，其内部已经形成了部分损伤，甚至是破坏性的，当经过简单的电老化后该压稳定状态被打破，其破坏性的损伤显现出来，从而导致器件的光学和电学特性迅速老化。而这将是限制 GaN 基垂直结构 LED 真正成为主流结构最大的限制。因此还需要对其进一步深入的研究和分析。

### 3.4 本章小结

针对制备高效率垂直结构 GaN 基 LED 所需要的高反射率、低电阻率 P 型 GaN 电极，根据全向反射镜 (ODR) 的设计原理首次提出将 GaN/ITO/Ag ODR 结构应用于 GaN 基垂直结构 LED。理论计算得到 GaN/ITO/Ag ODR 结构在 450nm 波长的 0 至 90°角平均反射率为 94%，高于 GaN/Ag 结构的 92%，并且比 GaN/Ag 更具实际应用价值，实验测量证实其在可见光范围内具有比 GaN/Ag 结构更高的反射率。

利用激光剥离、键合及电镀技术分别制备了小功率 Si 衬底、大功率 Cu 衬底 GaN 基垂直结构 LED 器件，并比较分析了它们光电特性。实现了将 2 英寸 GaN 外延片完整地利用 AuSn 合金键合到 Si 衬底上进行激光剥离，且总成品率在 95% 以上。剥离后器件反向漏电没有增加，正向电压显著降低 0.2V，光功率提高 20%，光功率饱和电流由 150mA 增加到 300mA，提高了一倍。

针对激光剥离易损伤 GaN 基 LED 器件，造成漏电增加，提出了应用厚膜 GaN 上的外延器件制备 33 微米无衬底自支撑 GaN 基垂直结构 LED，与 Cu 衬底上的 4 微米薄膜垂直结构 LED 相比，漏电降低 2 个数量级，光功率提高 30%，热阻几乎相同，具有很大应用潜力。

为研究 GaN 基垂直结构 LED 的实用性，对其进行了排除热效应下的电学老化特性研究，发现部分垂直结构 LED 在老化过程中产生了大量漏电通道及非辐射复合中心，导致器件的漏电急剧增加、光功率迅速下降，提出 N 面 GaN 欧姆接触的退化及激光剥离后薄膜应力诱导的退化机制。

## 第四章 GaN 基垂直结构 LED 表面出光结构的研究

由于 GaN 与空气之间折射率的巨大差异 ( $n_{\text{GaN}}=2.5, n_{\text{air}}=1$ ), 从 GaN 射入空气的光线全反射角只有  $23^\circ$ , 即只有约 4% 的光可以从 GaN 中出射出来。为提高 GaN 基 LED 的光提取效率, 人们提出了各种表面微结构, 如光子晶体, 微柱体, 干法刻蚀, 周期性凹坑等。湿法腐蚀是另外一种非常有效的表面粗化提高光提取效率的方法, 与其他方法相比, 具有实现简单、花费少、效果好的优点。

N 面出光的垂直结构 LED 的优点之一在于与 Ga 面 GaN 相比, N 面 GaN 化学活性强, 易于与 KOH 或  $\text{H}_3\text{PO}_4$  等溶液反应, 而且激光剥离后的 N 面 n 型 GaN 厚度较大, 易于制作粗化或光子晶体等微结构以提高出光效率。由于位错作为光生载流子的非辐射复合中心及位错中心的晶格缺陷, Ga 面 GaN 在光辅助电化学腐蚀时呈现须状表面[56], 而在熔融的 KOH 或热磷酸溶液中呈现 GaN 晶格结构特征的六角形腐蚀坑[71][73], 因此, Ga 面 GaN 的湿法腐蚀通常用来表征外延层的位错密度。而由于 N 面与 Ga 极性不同所导致的反应活性与反应机理不同, N 面 GaN 在光辅助电化学腐蚀和热 KOH 溶液中呈现六棱锥的粗化表面[81], 而且锥体具有良好的晶向性, 通常呈(10-1-1)面。N 面 GaN 腐蚀后所产生六角锥的粗糙化表面, 可以破坏出射光的全反射条件, 增加出射光从 LED 内部逃移出来的几率, 从而提高 LED 器件的出光效率。湿法腐蚀提高出光效率的方法因为其方法简单、易于实现、成本低、效果好而得到了广泛的应用[81]。但是, 一方面由于 KOH 溶液的碱性和强反应性, LED 工艺中常用的光刻胶和  $\text{SiO}_2$  掩膜会被 KOH 溶液迅速腐蚀掉, 而无法成为有效的掩膜, 从而对器件电极等部分造成破坏破坏, 导致器件稳定性降低。因此, 有必要寻找一种新的腐蚀溶剂, 既可以达到粗化的效果, 又不会对腐蚀掩模造成破坏, 而磷酸等中弱酸性溶液对光刻胶和  $\text{SiO}_2$  掩膜的破坏性很小, 具有工艺可行性。另一方面, 人们对于热磷酸腐蚀 Ga 面 GaN 进行了广泛的研究和报道, 但是对于热磷酸腐蚀 N 面 GaN 的情况却极少报道, 只是在个别报道中提到腐蚀速度很快。

利用热磷酸对激光剥离后的 N 面 GaN 进行湿法化学腐蚀, 发现表面呈现十二棱锥结构, 这与 KOH 溶液的湿法腐蚀有很大的不同, 且锥体侧面与底面的夹角随腐蚀温度略有变化, 经腐蚀后的粗化表面极大的提高了 GaN 基垂直结构 LED 的光提取效率。本章对腐蚀的动力学过程和提高出光效率的特性进行了系

统的研究。

## 4.1 激光剥离 N 面 GaN 热磷酸湿法腐蚀研究

### 4.1.1 样品制备与实验过程

用金属有机物气相沉积 (MOCVD) 方法分别在 (0001) 面  $\alpha$ -蓝宝石衬底 (平片)、半球状图形化蓝宝石衬底 (凸 PSS)、凹坑状图形化蓝宝石衬底 (凹 PSS) 上制备发光二极管 LED 外延片。凸 PSS 衬底的表面形貌如图 4.1 所示。图形尺寸为: 底面直径  $4.25\mu\text{m}$ , 间距  $0.75\mu\text{m}$ , 高度为  $1.15\mu\text{m}$ 。

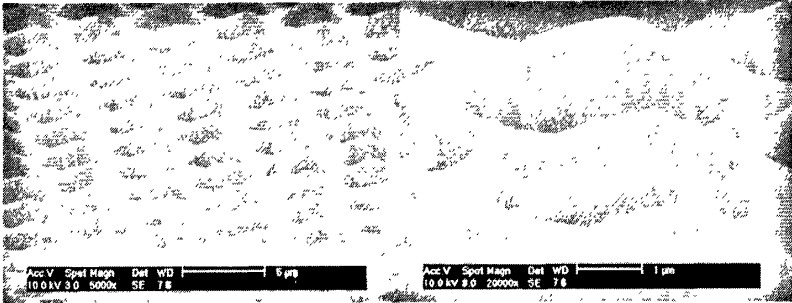


图 4.1 凸 PSS 表面形貌的 SEM 图像

外延片结构为低温成核层,  $2\mu\text{m}$  非故意掺杂 GaN,  $4\mu\text{m}$  Si 掺杂 n 型 GaN, 五个周期的 InGaN/GaN 多量子阱有源层,  $0.2\mu\text{m}$  的 Mg 掺杂 P 型 GaN。利用 Ag 胶作为键合层, 在  $150^\circ\text{C}$ 、 $300\text{kg}$  压力的条件下, 将外延片与 Si 片键合在一起。在激光剥离过程中, 利用波长为  $355\text{nm}$  的 Nd:YAG 激光从蓝宝石衬底一侧照射, 使得在蓝宝石衬底与成核层的界面上 GaN 产生分解生成金属镓和氮气, 从而把蓝宝石从外延层上剥离下来。然后利用稀释的稀盐酸( $\text{HCl}:\text{DI H}_2\text{O}=1:1$ )去除 GaN 表面残余的金属 Ga。然后利用感应耦合等离子体 (ICP) 刻蚀  $50\text{nm}$ , 以去除表面受激光损伤的 GaN。以下部分, 为方便起见, 对于在平片、凹 PSS 和凸 PSS 衬底上生长的 LED 外延层经键合、激光剥离后制备的样品分别简称为平片、凹 PSS、凸 PSS 样品。

本实验采用的磷酸均为北京化学试剂厂生产的 85% 分析纯磷酸, 每次实验时在  $400\text{mL}$  的烧杯中倒入约  $100\text{mL}$  的磷酸, 保证腐蚀过程中磷酸溶液的浓度不会发生太大的变化。实验过程中采用电阻丝加热, 用热电偶控制溶液温度。将样品分为若干小块 (约  $0.5\text{cm}\times 0.5\text{cm}$ ), 分别投入热磷酸进行腐蚀, 腐蚀条件分别为: A 组: 固定磷酸溶液的温度 ( $100^\circ\text{C}$ ), 腐蚀时间分别为 30s, 1min, 2min, 3min, 5min, 10min, 20min, 30min; B 组: 固定腐蚀时间, 磷酸溶液的温度分别为  $50^\circ\text{C}$ ,  $60^\circ\text{C}$ ,



80℃, 100℃, 120℃, 140℃。然后利用 JEOL JSM-6700F 进行扫描电子显微镜 (SEM) 观察腐蚀的表面。

#### 4.1.2 腐蚀形貌的研究

##### 1) 不同衬底剥离后腐蚀的情况

不同衬底上外延层经激光剥离后 N 面 GaN 的表面形貌如图 4.2 所示。

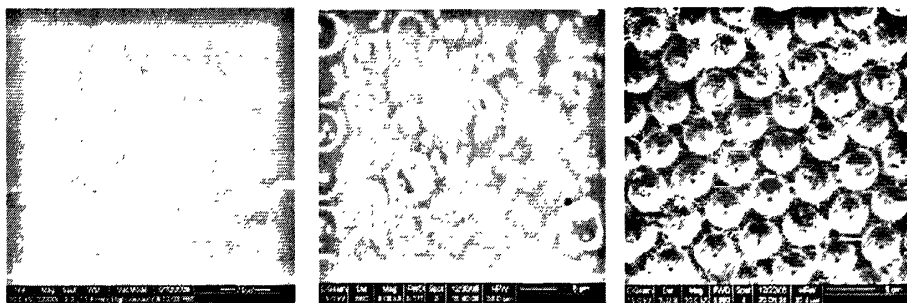


图 4.2 平片、凹 PSS 和凸 PSS 样品剥离后 N 面 GaN 表面的 SEM 图像

可以看到, 激光剥离后 N 面 GaN 的表面并不是十分平整。凸 PSS 的形貌很好的转移到了 GaN 表面上, 而由于凹 PSS 的形貌及深度限制, 凹 PSS 的形貌并未很好的转到 N 面 GaN 上。三种样品在经过热磷酸腐蚀后, 均呈现十二棱锥的表面, 如图 4.3 所示, 腐蚀条件分别为 100℃, 15min, 20min 和 5min。

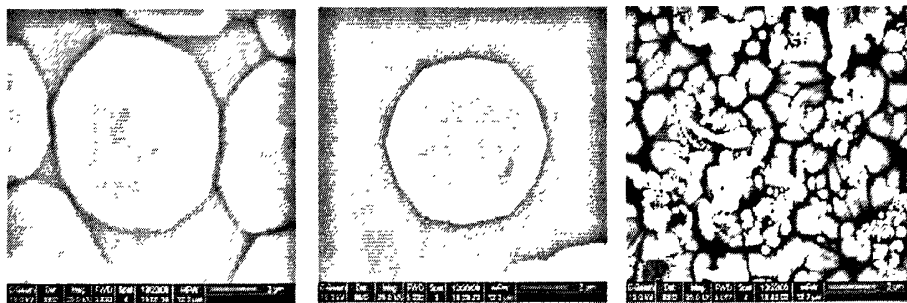


图 4.3 平片、凹 PSS 和凸 PSS 样品 N 面 GaN 表面经过磷酸腐蚀后的的 SEM 图像

对平片和凸 PSS 样品利用热 KOH 水溶液进行湿法腐蚀, 得到与文献一致的六棱锥粗化表面, 如图 4.4 所示, 腐蚀条件为 24% 的 KOH 水溶液, 80℃, 2min。

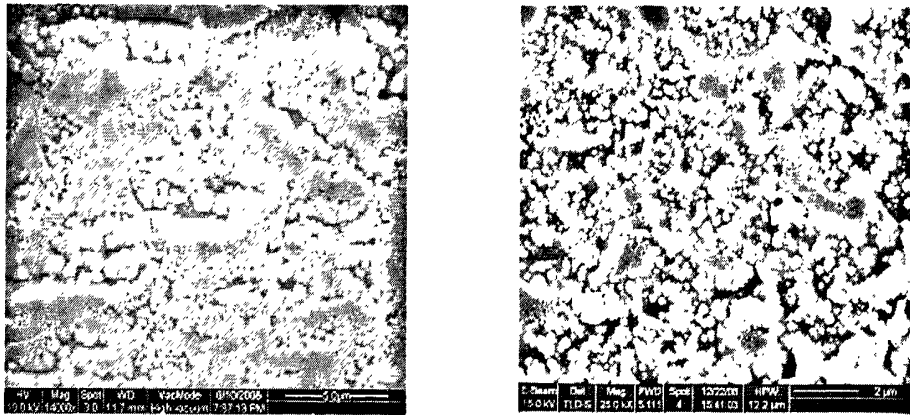


图 4.4 平片和凸 PSS 样品 N 面 GaN 经过 KOH 溶液腐蚀后的表面 SEM 图像

为比较分析，还对平片样品利用盐酸、硫酸、硝酸分别进行了腐蚀，条件分别为：盐酸 60℃，30min；硫酸 120℃，10min；硝酸 80℃，20min，其 SEM 图像如图 4-5 所示。可以看到，与 KOH 一样，盐酸和硫酸腐蚀后，N 面 GaN 表面出现六角锥形貌，而硝酸对 N 面 GaN 基本没有腐蚀效果。这也从侧面表明，十二棱锥的出现与磷酸的特性很相关。

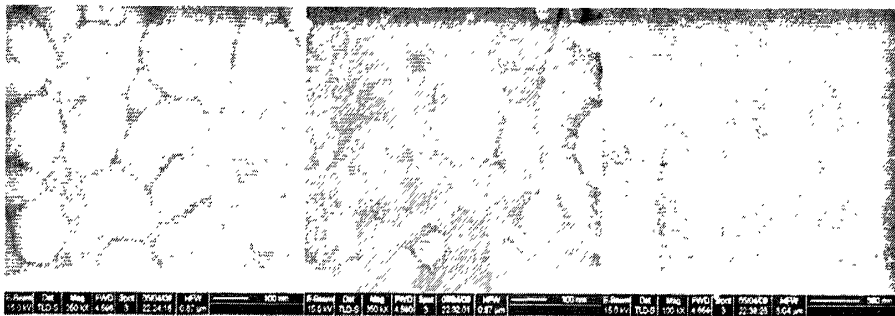


图 4.5 平片样品 N 面 GaN 经过盐酸、硫酸、硝酸溶液腐蚀后的表面 SEM 图像

图 4.6、4.7 分别给出了凸 PSS 样品在 60℃、80℃、100℃、110℃、120℃、130℃、140℃、150℃ 磷酸腐蚀 5min 和在 130℃ 下磷酸腐蚀 30s, 1min, 2min, 4min, 6min, 8min 后的表面形貌，可以清楚地看到，腐蚀后的 GaN 表面都呈现十二棱锥形貌。虽然受到 PSS 形貌的调制，但 GaN 在腐蚀的最初即呈现十二棱锥的形貌。随着腐蚀时间的增加和腐蚀温度的增加，十二棱锥的尺寸（高度、底面面积）增大，相邻的棱锥由于合并成更大的棱锥而使锥密度降低，而且更加呈现晶向性，但与 KOH 腐蚀后的所产生的六角锥相比，比较不规则。考虑到 GaN 晶格的六方对称性，这些十二棱锥应该由两套 GaN 晶面组合而成。

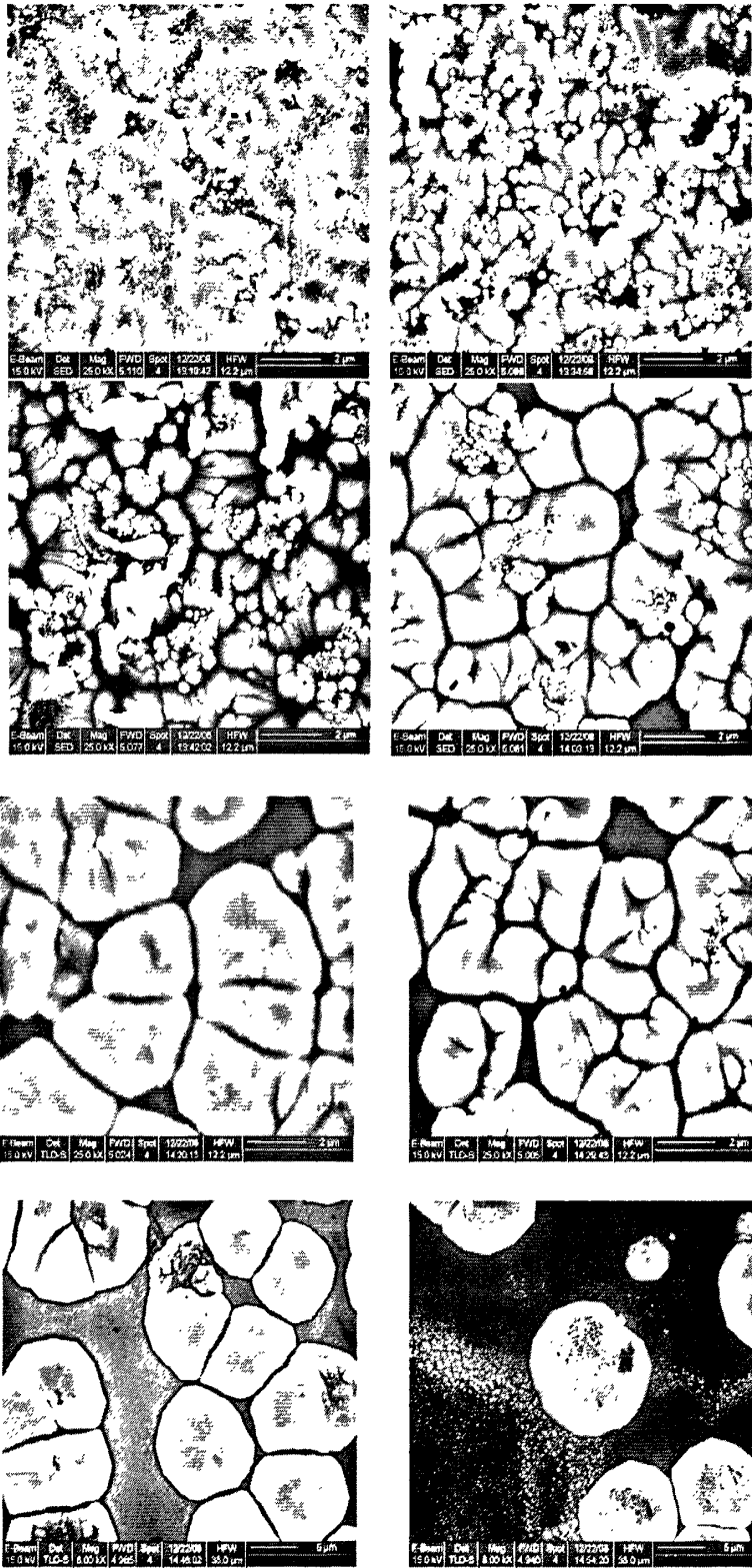


图 4.5 凸 PSS 样品表面经过磷酸腐蚀后的 SEM 图像，腐蚀时间 5min，腐蚀温度分别为：60℃、80℃、100℃、110℃、120℃、130℃、140℃、150℃

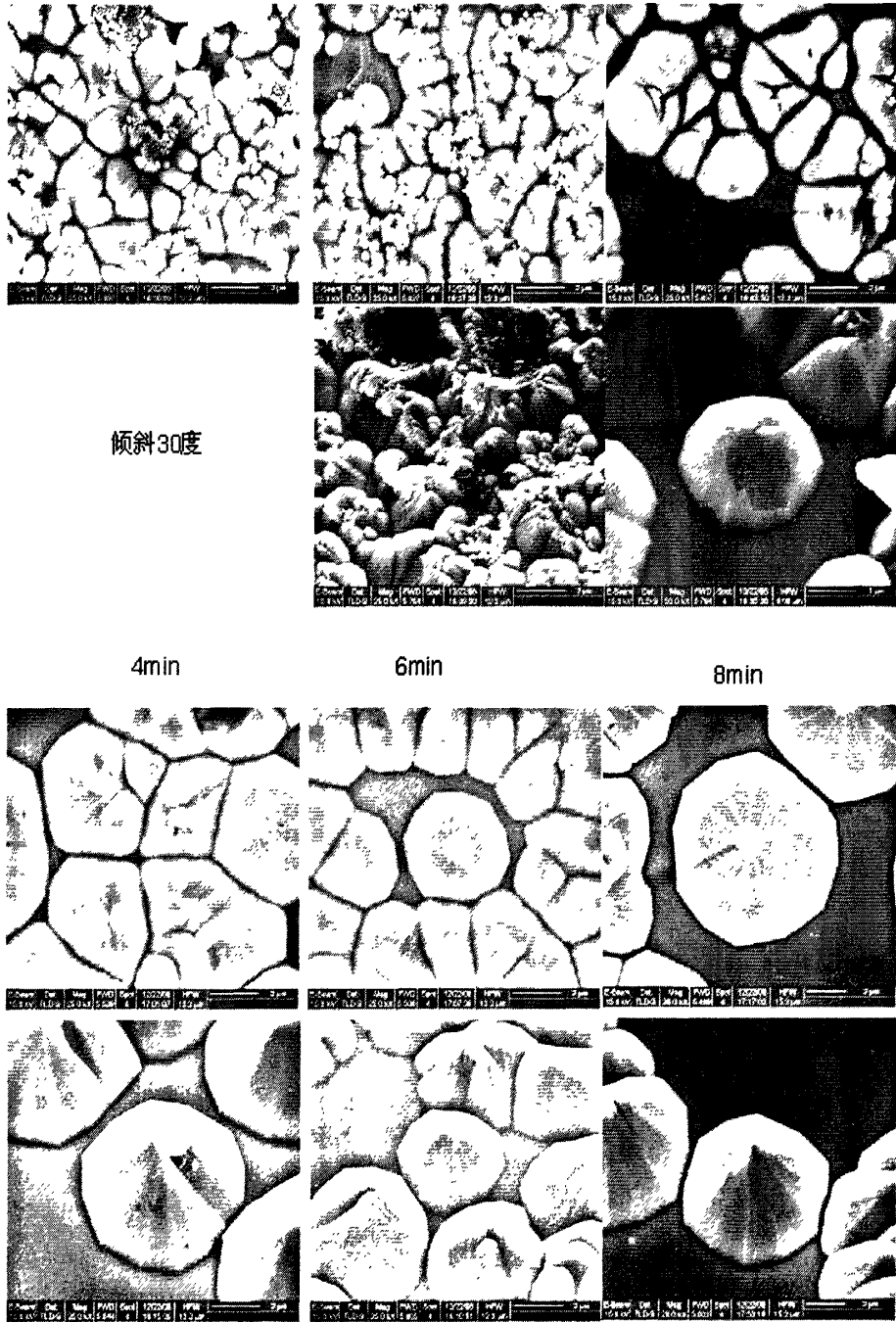


图 4.6 凸 PSS 样品表面经过磷酸腐蚀后的的 SEM 图像，条件为腐蚀温度 130℃，腐蚀时间 30s, 1min, 2min, 4min, 6min, 8min，下图为观察角度倾斜 30 度的情况

### 4.1.3 腐蚀动力学过程及机理的研究

为了更深入了解 N 面 GaN 经磷酸腐蚀后产生十二棱锥形貌的机理，以对 GaN 材料特性有更深入的理解并可以更好的控制腐蚀条件以控制腐蚀后的形貌，

下面对腐蚀动力学过程及机理进行研究。

首先对棱锥密度随腐蚀时间和温度变化进行了定量分析。图 4.7 给出了随着腐蚀温度的增加，十二棱锥的密度和大小变化的变化。

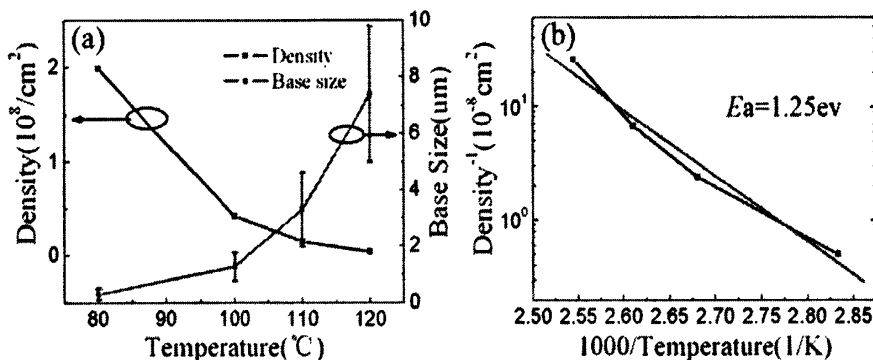


图 4.7 十二棱锥的密度和大小随着腐蚀温度的增加的变化

从图中可以看到，当腐蚀时间固定在 5min，温度由 80°C 增大到 120°C 时，棱锥底面大小由 0.3 μm 增大到 6 μm，棱锥高度由 0.28 μm 增大到 5.8 μm，密度由 3\*10<sup>8</sup>/cm<sup>2</sup> 降低到 0.02\*10<sup>8</sup>/cm<sup>2</sup>。

对于腐蚀机制来说，活化能  $E_a$  是一个非常重要的参数。该参数通常通过拟合腐蚀速率与温度的关系：

$$v = v_0 \exp(-E_a/k_B T), \quad (4-1)$$

其中  $v$  是腐蚀速率， $v_0$  是个常数， $T$  是绝对温度， $k_B$  是波尔兹曼常数来得到。Ng et.al[198] 认为对于一定的腐蚀溶液浓度和时间，腐蚀速率与腐蚀产生的锥的密度成反比，因此(4-1)可由下式代替：

$$\frac{1}{\rho} = \frac{1}{\rho_0} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (4-2)$$

其中  $\rho$  是棱锥密度， $\rho_0$  是个常数。

利用 4-2 式对图 4-7(a) 进行拟合，结果如图 4-7(b) 所示，可以得到激活能为 1.25eV。该数值比文献报道的 MOCVD 生长的 Ga 面 GaN 腐蚀活化能 1.3eV 要低，这主要是由于极性的不同而导致的。但该数值要比 MBE 生长的 N 面 GaN 的腐蚀活化能高很多，这是由于 MOCVD 生长的 GaN 要比 MBE 生长的 GaN 的晶体质量高，因为腐蚀的速度与晶体质量有很大关系[199]。根据文献，当活化能数值为 0.04-0.26eV 时，腐蚀反应主要是反应速率限制，即热力学限制，而当活化能数值大于 0.5eV 时，腐蚀反应主要是扩散限制，即动力学限制。该活化能数值说明

该腐蚀过程主要为反应速率限制机制，即热力学限制，这也说明了 MOCVD 生长的 GaN 具有较高的晶体质量。

为了确定腐蚀后棱锥的结构，下面对单个独立的十二棱锥的几何结构进行分析。如图 4.8(a,b,c,d)所示为 120°C 磷酸腐蚀 5min 的 N 面 GaN 产生的独立十二棱锥的俯视和倾斜视角的 SEM 照片及其侧视和俯视示意图。该锥体呈现了 12 个非常光滑平整的小面，而且随腐蚀时间的增大，锥顶并不会消失而出现(000-1)晶面。

通过以下方法，可以得到侧面与底面的倾角。在侧视示意图 4.8(c)中，锥体被认为沿 y 轴旋转 角度。顶点 P' 和点 A' 分别对应于旋转后的顶点 P 和点 A。O' 和 A'' 分别为顶点 P' 和点 A' 在 y-z 平面内的投影。 $\angle AOB = \angle A'OB = \alpha$  为坐标轴投影和旋转轴 y 的夹角。OA 等于 a, 代表了十二棱锥的底面边长。OP 是锥体的高度，为 h。通过图 4.8(a),(b)的测量，得到 O'A'' 的测量值列于表 4-1:

表 4-1: 从图 4-8(a),(b)中测量得到的 O'A'' 测量值

O'A''		$\beta$	$\beta+60^\circ$	$\beta+120^\circ$	$\beta+180^\circ$	$\beta+240^\circ$	$\beta+300^\circ$
$\alpha$	1	12.91	12.58	12.97	13.41	14.12	13.77
	2	12.53	12.63	13.06	13.72	13.84	13.09
$\alpha+30^\circ$	1	14.05	6.88	7.80	14.76	17.64	17.43
	2	10.69	4.84	11.62	16.80	17.60	16.21

O'A'' 满足以下关系

$$O'A'' = \sqrt{(A''B - OO')^2 + OB^2} = \sqrt{(a \cdot \cos \alpha \cdot \sin \beta - h \cdot \sin \alpha)^2 + (a \cdot \cos \beta)^2} \quad (4-3)$$

$\alpha, \beta_1, \beta_2, a_1/h, a_2/h$  可以通过将以上数据带入式 4-3 拟合得到。通过图 4-9(d) 俯视示意图可得到:

$$\gamma_1 = \beta_2 - \beta_1, \gamma_2 = 60^\circ - \gamma_1 \quad (4-4)$$

OC 和 OD 分别为侧面高度的投影 d1 和 d2。棱锥侧面和底面的夹角可以通过下式得到:

$$\theta_i = \arccot \cot\left(\frac{d_i}{h}\right) = \arccot \cot\left(\frac{a_1}{h} \cdot \frac{a_2}{h} \cdot \frac{\sin \gamma_i}{\sqrt{\left(\frac{a_1}{h}\right)^2 + \left(\frac{a_2}{h}\right)^2 - 2 \cdot \frac{a_1}{h} \cdot \frac{a_2}{h} \cdot \cos \gamma_i}}\right) \quad (4-5)$$

其中  $i=1, 2$ 。

根据上式，可以得到  $\theta_1=44.302$  and  $\theta_2=44.265$ 。根据 GaN 的晶格常数和晶格结构，{10-1-2} 和 {22-4-7} 晶面族的与 {000-1} 的夹角分别为  $43.2^\circ$  and  $42.9^\circ$ ，因此，

该十二棱锥对应于 $\{10\bar{1}2\}$ 和 $\{22\bar{4}7\}$ 晶面族。而测量计算得到的角度值与理论计算值的之间的差异可能是由于动力学因素影响腐蚀过程而引起的。

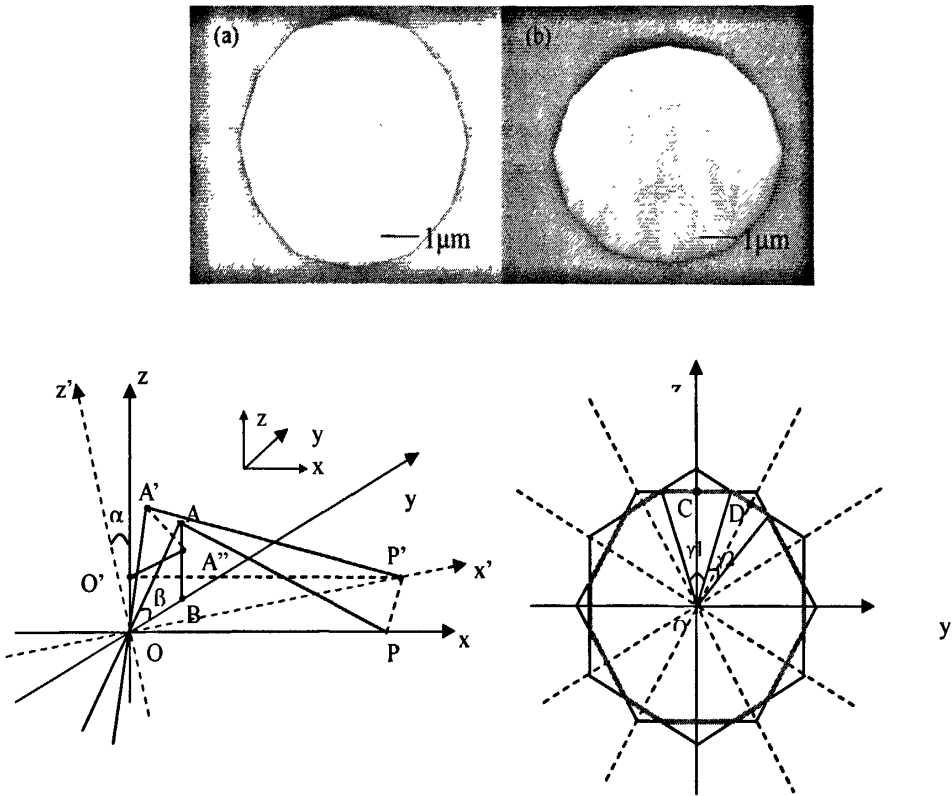


图 4.8 120°C 磷酸腐蚀 5min 的 N 面 GaN 表面产生的独立十二棱锥的俯视和倾斜 30° 视角的 SEM 照片及其侧视和俯视示意图。

接下来，对不同腐蚀温度下的十二棱锥的几何结构作了进一步分析。图 4.9 显示了在 140°C 磷酸腐蚀 5min 条件下得到的十二棱锥俯视及倾斜 40° 的 SEM 图像。

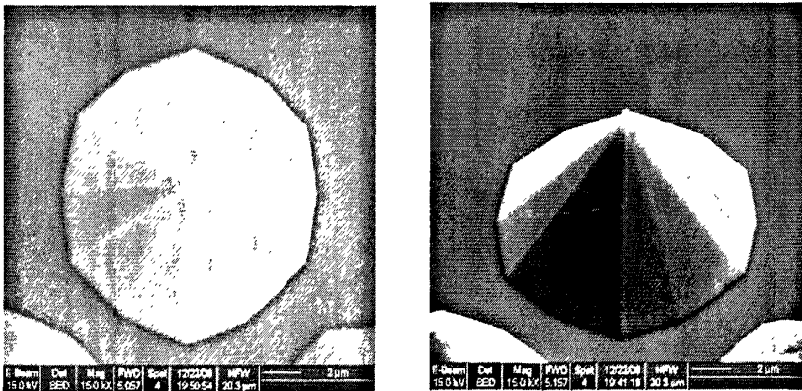


图 4.9 140°C 磷酸腐蚀 5min 条件下得到的十二棱锥俯视及倾斜 40° 的 SEM 图像。

利用上述方法可以得到, 当腐蚀温度提高到  $140^{\circ}\text{C}$  时, 侧面倾斜角度变为  $51.8^{\circ}$ 。这证明腐蚀产生的侧面与底面的夹角随腐蚀温度变化而产生一定的变化, 可以通过腐蚀条件来控制。而侧面的倾斜角度可以影响光提取效率, 这对优化粗化条件很有意义。

为了更深入的了解腐蚀锥形成机理从而更好的控制腐蚀条件, 对腐蚀锥的形成机制作了如下分析。

通过类比 Ga 面 GaN 湿法腐蚀位错坑的形成机制, 十二棱锥形成过程的示意图如图 4.10 所示。

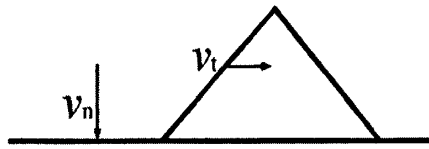


图 4.10 腐蚀棱锥形成过程的示意图。侧面的倾斜角度取决于法向的腐蚀速率( $v_n$ )与切向的腐蚀速率( $v_t$ )比

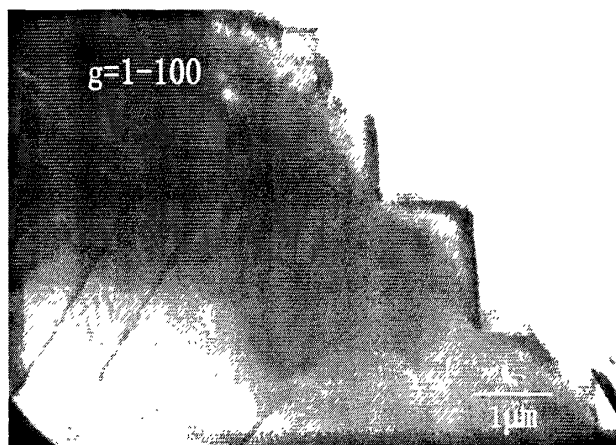
侧面的倾斜角度是由法向的腐蚀速度( $v_n$ )和切向的腐蚀速度( $v_t$ )的比例决定的, 而  $v_n$  和  $v_t$  都由热力学和动力学因素控制, 其中  $v_n$  与温度和表面能等热力学因素相关性更大, 而  $v_t$  与浓度等动力学因素相关性更大。如前文所述, LLO N 面 GaN 的磷酸湿法腐蚀过程主要是反应限制机制, 所以当温度增加而浓度为常数时,  $v_n$  和  $v_t$  的比值增大, 因而导致侧面倾斜角度增大。另一方面, 动力学限制腐蚀过程会使得腐蚀小面偏离严格的晶面, 所以十二棱锥的形成应该与动力学限制腐蚀过程有一定关系, 正是动力学限制因素导致了两套不同的六角小面具有相似的表面能。

为了更深入的了解腐蚀锥形成机理从而更好的控制腐蚀条件, 对腐蚀锥进行了截面透射电子显微镜 (TEM), 导电的原子力显微镜 (C-AFM) 研究。

截面 TEM 实验是在 JEOL-200CX 设备上进行的, 加速电压为  $160\text{kV}$ 。样品的制备过程包括传统的机械减薄和 Ar 离子减薄, Ar 离子减薄是利用 Gatan 691 离子减薄设备, 在  $5^{\circ}$  的略入射角、 $4.5\text{keV}$  的加速电压条件下完成的。截面 TEM 实验采用的是  $100^{\circ}\text{C}$  热磷酸腐蚀  $10\text{min}$  的样品。图 4.11 示意了该样品在  $g=[1-100]$  下的截面 TEM 图像。根据位错可见原则 $[200]$ , 在  $g=[1-100]$  的条件下可以看到刃位错成分。通过图 4-11 可以看到, 包含刃位错成分的贯穿位错终止于棱锥的顶

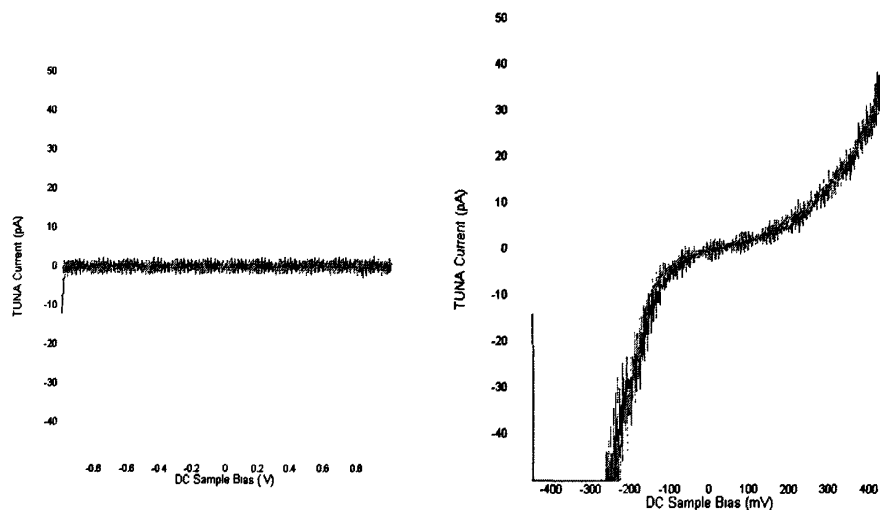


部。这说明与 KOH 腐蚀 N 面 GaN 类似，热磷酸腐蚀 N 面 GaN 也是位错相关的过程。



4.11 100°C 热磷酸腐蚀 10 min 的样品在  $g=[1-100]$  下的截面 TEM 图像

C-AFM 实验采用的样品是 100°C 热磷酸腐蚀 20min 的样品。在棱锥间平面处和棱锥顶部分别施加电压测量微电流，结果如图 4.12 所示。可以看到，在棱锥间平面处微电流为 0，而在棱锥顶部明显出现了微电流，由于贯穿位错可以形成漏电通道，可以推断棱锥顶部贯穿位错存在。



4.12 100°C 热磷酸腐蚀 10 min 的样品棱锥间平面处及锥顶处的微电流实验

## 4.2 磷酸腐蚀 N 面 GaN 在提高 LED 出光效率上的应用研究

### 4.2.1 表面结构对 GaN 基 LED 出光效率影响的模拟研究

由于随着腐蚀时间和温度的增加，十二棱锥的尺寸和密度分别增大和减小，

而且棱锥侧面倾角也有变化, 因此, 为了全面理解表面微结构对 LED 器件出光效率的影响, 并得到优化的十二棱锥的尺寸和密度, 对实验形成指导作用, 首先利用 Tracepro 软件进行了 LED 的出光效率进行了 Ray-tracing 的模拟。Tracepro 软件是美国 Lambda Research 公司出品的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体。它是第一套以 ACIS solid modeling kernel 为基本的光学软体, 利用非序列光线追迹(Non-Sequential Ray Tracing)方法, 以实体对象构建光路系统, 在光线与实体表面作用时同时计算反射、折射、散射、吸收、衍射等行为。Tracepro 可广泛应用于镜头杂散光设计、背光板设计、LED 照明、灯具设计、车灯、扫描仪、医疗仪器等领域, 已为大量研究单位和工业企业如 Lumileds、NEC、SHARP, KODAK 等所采用。具体可参见相关其技术文档和相关网站[201]。

模拟中所采用的模型如图 4.13 所示。LED 芯片模型为台面尺寸  $50 \times 50 \mu\text{m}$ , 厚度为  $2.25 \mu\text{m}$ , 从上到下依次为 n-GaN, MQW, p-GaN, 反射镜。各层的厚度及折射率和吸收系数的数值如表所示:

Layer	厚度	折射率 n	吸收系数(/mm)
n-GaN	$2 \mu\text{m}$	2.42	17
MQW	$0.05 \mu\text{m}$	2.54	1250
p-GaN	$0.2 \mu\text{m}$	2.45	17

反射镜的反射率设置为 95%。在  $0.05 \mu\text{m}$  的有源层中随机产生了 50000 条光线, 光源总光通量为 1lm。在距离 LED 正面  $500 \mu\text{m}$  的位置放置一个远场的光接收器, 通过比较在光接收器上光强的变化, 比较各种情况下的出光效率的变化。为明确起见, 以下部分直接采用出光效率增加倍数 (Light Enhancemeng Factor, LEF), 即表面具有微结构的样品与平整表面结构样品的出光效率比值来表征表面微结构的作用。

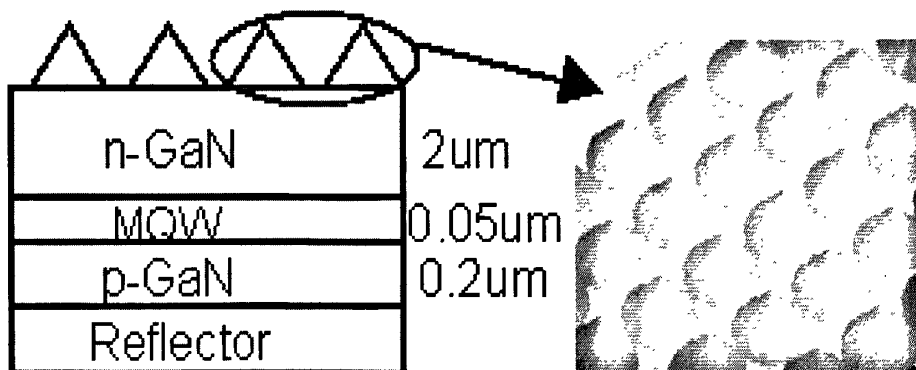


图 4.13 LED 出光效率 Raytracing 模拟中所采用的 LED 芯片模型

考虑到 KOH 溶液化学或光电化学辅助腐蚀 N 面 GaN 后均产生六棱锥体，首先比较六棱锥体、十二棱锥体和圆锥体表面结构的出光效率。六棱锥体、十二棱锥体底面的外接圆和圆锥体的底面直径设置为 500nm，底面圆心的间距为 500nm，即微结构是布满了 n-GaN 表面，并且三种结构的侧面与底面的夹角设定为 62°，这对应了纤锌矿 GaN 材料{10-1-1}晶面与{000-1}晶面的夹角，即通常认为 KOH 腐蚀 N 面 GaN 后产生的六棱锥所对应的晶面。图 4.14 显示了表面无微结构和具有三种锥体结构的 LED 器件的出光效率比较。

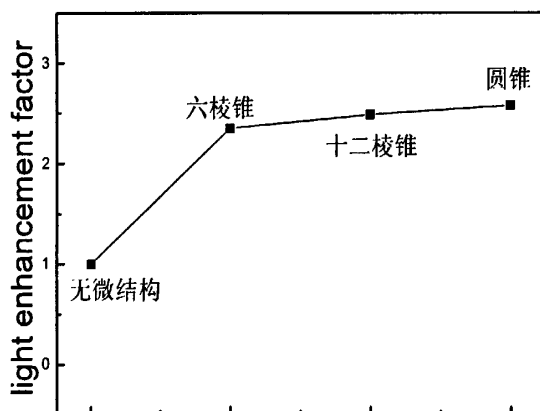


图 4.14 表面为六棱锥、十二棱锥、圆锥微结构的 LEF

从图中可以看到，六棱锥、十二棱锥、圆锥的表面微结构与无结构表面相比，出光效率分别提高 2.35, 2.49 和 2.58 倍，表面微结构对提高出光效率的作用非常明显。而导致三种微结构出光效率提高幅度不同的主要原因有两个，一是因为设定了各种结构的底面外接圆直径相同，因此，各种结构覆盖表面的面积是不同

的，即表面具有结构的面积和不具有结构的面积的占空比不同，圆锥最大，十二棱锥其次，六棱锥最小，而从计算结果可以看出，表面微结构对破坏出射光线的全反射条件改变出光路径非常重要，因此，表面的占空比不同会导致出光效率不同；第二个原因是各种结构的侧面的个数不同，侧面个数越多的结构应该有更大机会与光线发生作用从而破坏出射光线的全反射条件，因此，边数最多的圆锥出光效率最高，六棱锥最小。但值得指出的是各种结构出光效率的差别不大。

然后考虑侧面与底面夹角不同的微结构情况。考虑到测量得到的十二棱锥的侧面与底面的夹角范围在  $44^\circ$  与  $52^\circ$  之间，并结合 GaN 各倾斜晶面与  $\{0001\}$  面的角度及实际可行的情况，将模型设置为十二棱锥体底面的外接圆底面直径为 500nm，底面圆心的间距为 500nm，即十二棱锥体微结构是布满了 n-GaN 表面。十二棱锥体侧面与底面的夹角分别为  $28.4^\circ$ ， $39.1^\circ$ ， $48^\circ$ ， $58.4^\circ$ ， $70.4^\circ$ 。图 4.15 显示了具有不同夹角十二棱锥体的表面微结构的 LED 器件的 LEF。

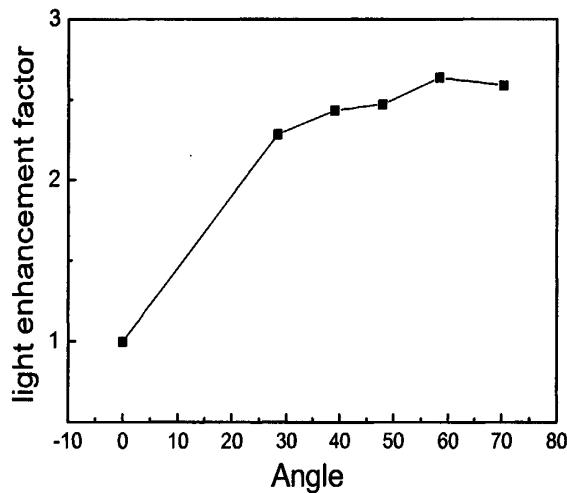


图 4.15 不同夹角十二棱锥体的表面微结构的 LED 器件的 LEF

从图中可以看出，随着十二棱锥的底面与侧面的夹角的逐渐增大，具有表面微结构与无表面微结构的 LED 出光效率提高倍数先逐渐增大然后略有减小。这主要是由于在棱锥底面尺寸固定，当侧面与底面的夹角增大时，微结构的体积也在增大，因此出射光线有更多的机会与微结构相互作用，从而破坏出射光线的全反射条件改变出光路径以提高器件的出光效率。然而当微结构的体积过大时，由于 GaN 材料存在一定的吸收，如果出射光线在器件内反射路线过长会导致强度

衰减，因此出光效率有所下降。

接下来，考虑十二棱锥的尺寸固定，而具有微结构的表面与无微结构的表面的比即占空比变化的情况。十二棱锥的底面外接圆直径设置为 500nm，锥顶高度为 250nm，即侧面与底面的夹角约为 45°。图 4.16 显示了具有该表面微结构的 LED 芯片的出光效率随锥体密度的变化的情况。

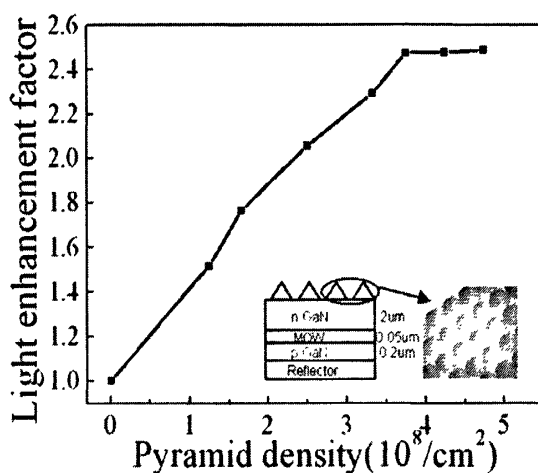


图 4.16 具有十二棱锥体表面微结构的 LED 芯片的 LEF 随锥体密度的变化

从图中可以看出，当锥的密度逐渐增大时，出光效率的提高明显增大，这说明表面微结构的覆盖面积是对提高出光效率最重要的参数，这也与前面的讨论一致。当锥的密度达到  $3.75 \times 10^8/\text{cm}^2$  时，出光效率的提高值出现饱和值，大约为 2.5 倍。此时由于出射光线的随机性，当表面微结构覆盖面积再增大时，也无法增大光逃逸出 GaN 表面的几率，而且由于 GaN 材料的吸收作用，当出射光线在 GaN 材料内部传播路线过长时，光强也会下降。当把棱锥尺寸设定为底面外接圆直径分别为 200nm 和 900nm 时，出现了与前面情况类似的趋势，即当表面微结构密度达到一定数值以后，出光效率的提高倍数达到饱和值，不再随微结构的密度增加而增加。

值得注意的是，湿法腐蚀得到的表面粗糙化的棱锥的分布和大小都是不均匀的，这与模拟计算中所用的模型有比较大的出入，但通过计算给出的趋势还是非常重要的。从以上模拟分析可以看出，十二棱锥的表面微结构是一种比较理想的提高出光效率的结构。

在 PSS 衬底上制作 LED，既可以利用侧向外延的原理降低位错密度，提高晶体质量，又可以对光的全反射条件起到破坏作用，提高器件的出光效率，因此，

PSS 衬底目前已逐渐广泛应用于 GaN 基 LED 的制备当中。由于激光剥离过程会转移 PSS 衬底的图形，该图形也是一种表面微结构，也会对 LED 器件的出光效率产生影响，因此，有必要也对激光剥离凸 PSS 衬底上的 LED 后 N 面 GaN 表面产生的图形对出光效率产生的影响作了模拟研究。

模拟中所采用的器件结构模型仍然如图 4-14 所示，但表面形貌模型为半球形的凹坑，如图 4-17 所示。与图 4-2 所示的凸 PSS 表面形貌相对应，模型的尺寸设定为：底面直径  $4.25\mu\text{m}$ ，间距  $0.75\mu\text{m}$ ，深度为  $1.15\mu\text{m}$ 。经过计算发现，该结构与表面光滑的样品相比，出光效率提高了约 1.8 倍。这证明了凸 PSS 衬底上制作的 LED 经过激光剥离后所转移的图形是一种很有效的提高出光效率的表面微结构。

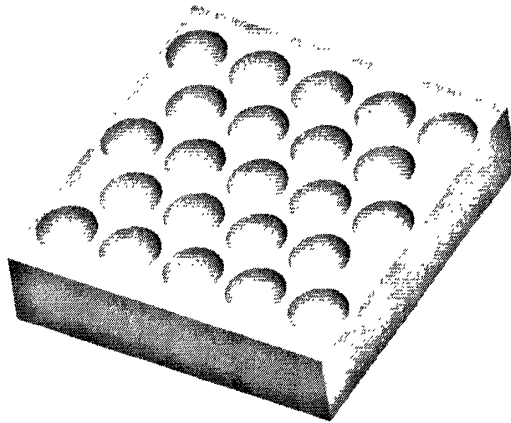


图 4-17 激光剥离凸 PSS 衬底上的 LED 后 N 面 GaN 表面形貌模型

#### 4.2.2 热磷酸腐蚀 N 面 GaN 提高垂直结构 LED 出光效率实验研究

用金属有机物气相沉积 (MOCVD) 方法在 (0001) 面  $\alpha$ -蓝宝石衬底及半球状图形化蓝宝石衬底 (凸 PSS) 上分别生长了 GaN LED 外延片。外延片结构为低温成核层,  $2\mu\text{m}$  非故意掺杂 GaN,  $4\mu\text{m}$  Si 掺杂 n 型 GaN, 五个周期的 InGaN/GaN 多量子阱有源层,  $0.2\mu\text{m}$  的 Mg 掺杂 P 型 GaN。经过稀盐酸、丙酮、酒精、去离子水清洗后, 先使用激光划片将外延层分立, 每个孤立区域的大小为  $455\mu\text{m} \times 455\mu\text{m}$ , 接下来使用感应耦合等离子体 (ICP) 刻蚀出  $375\mu\text{m} \times 375\mu\text{m}$  的台面后, 使用电子束蒸发设备先后蒸镀 ITO( $360\text{nm}$ ) 和 Ni/Ag/Ni/Au( $2/200/20/1000\text{nm}$ ) 作为透明接触电极和反射镜金属, 然后利用 PECVD 蒸镀  $\text{SiO}_2$ ( $230\text{nm}$ ) 薄膜作为台面钝化层。接下来利用 Ag 胶作为键合层,

在 150℃、300kg 压力的条件下，将外延片与 Si 片键合在一起。在激光剥离过程中，利用波长为 355nm 的 Nd:YAG 激光从蓝宝石衬底一侧照射，使得在蓝宝石衬底与成核层的界面上 GaN 产生分解生成金属镓和氮气，从而把蓝宝石从外延层上剥离下来。然后利用稀释的稀盐酸(HCl:DI H<sub>2</sub>O=1:1)去除 GaN 表面残余的金属 Ga。然后利用感应耦合等离子体 (ICP) 刻蚀 50nm，以去除表面受激光损伤的 GaN。接下来利用 ICP 将 n 电极区域刻蚀至 n 型层，并利用电子束蒸发设备蒸镀 Cr/Pt/Au(20/30/1500nm)作为 n 型电极。样品的峰值发光波长为 460nm。然后利用光刻胶将电极区域保护起来，再将样品分为若干小块 (约 0.5cm\*0.5cm)。将利用 (0001) 面 α-蓝宝石衬底及半球状图形化蓝宝石衬底 (凸 PSS) 上生长 LED 激光剥离后所制作的 LED 分别标记为 flat-VSLED 和 PSS-VSLED。

根据前面得到的 N 面 GaN 表面形貌随热磷酸腐蚀温度和时间变化的实验和理论计算结果，对 flat-VSLED 进行腐蚀试验，将腐蚀温度固定为 80℃，腐蚀时间分别为 30s, 1min, 2min, 3min, 5min, 10min, 15min, 20min, 30min; 然后利用 JEOL JSM-6700F 进行扫描电子显微镜 (SEM) 观察腐蚀的表面。腐蚀前后的 LED 芯片的光功率是在未封装的情况下，利用图 4.18 所示的测量装置实现的。电流通过探针注入，利用直径为 10mm 的 Si 基光功率探测器在 LED 上方 3mm 处测量 LED 光功率。该装置能够收集 LED 顶部出光面所发出的 120° 角度范围内的光。

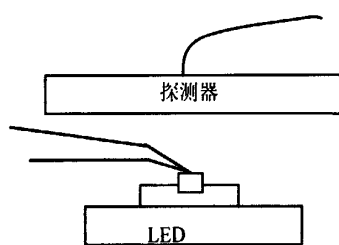


图 4.18 测量 LED 顶部出光功率装置示意图

图 4.19 显示了 flat-VSLED 腐蚀表面的倾斜 30 度 SEM 图像，腐蚀条件分别为 80 度 2min, 5min, 10min。随着腐蚀时间的增加，棱锥尺寸增大，密度在减小。考虑到棱锥在 N 面 GaN 表面的占空比，如果将棱锥的尺寸换算成底面 500nm，高度 250nm 的大小，棱锥密度分别相当于  $2.6 \times 10^8/\text{cm}^2$ ， $4.0 \times 10^8/\text{cm}^2$ ， $1.3 \times 10^8/\text{cm}^2$ 。

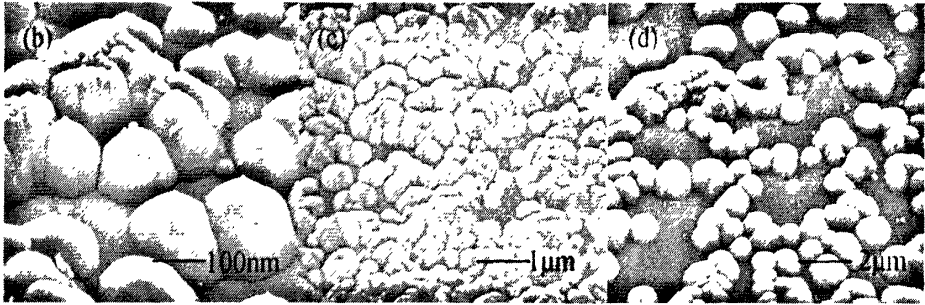


图 4.19 flat-VSLED 腐蚀表面的倾斜 30 度 SEM 图像

图 4.20 显示了实验测得的未腐蚀样品和 80 度磷酸腐蚀 10min 的在注入电流为 20mA 时的光谱，可以看到腐蚀前后样品 EL 曲线几乎没有变化。因为激光剥离时已经释放了样品的大部分应力，所以腐蚀前后样品的峰值波长并没有因为应力的变化而移动。

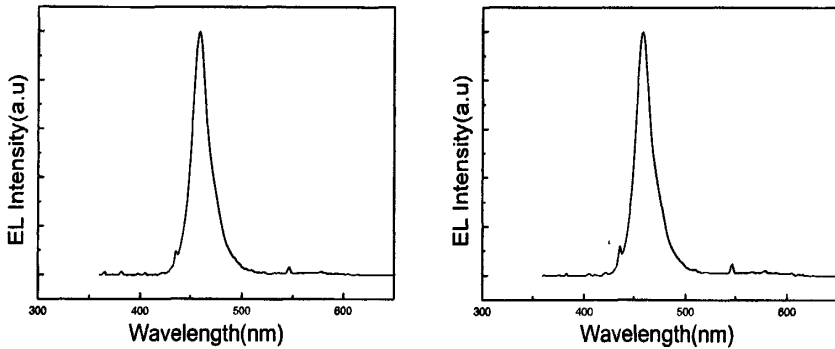


图 4.20 未腐蚀样品和 80 度磷酸腐蚀 10min 的 flat-VSLED 在注入电流为 20mA 时的电致发光光谱

图 4.21 显示了实验测得的未腐蚀样品和 80 度磷酸腐蚀 2,5,10min 的光功率随电流变化的 L-I 曲线。可以看到，实验结果与计算结果比较好的吻合。在 20mA 的工作电流下，对比没有腐蚀的样品，腐蚀 2min,5min,10min 后的样品的光功率分别提高 2 倍，2.5 倍和 1.5 倍。2.5 倍出光效率的提高与文献报道的利用 KOH 溶液作表面粗化提高出光效率的效果相当。这也与前面计算的结果相一致。这从实验上证明了热磷酸腐蚀是一种有效的提高出光效率的表面粗糙化手段。而根据前面试验的结果，棱锥斜面倾角随腐蚀温度有所变化，联系到前面计算出光效率提高随侧面倾斜角度变化的关系，这对于控制出光效率以及控制出光模式均有很大的潜力。



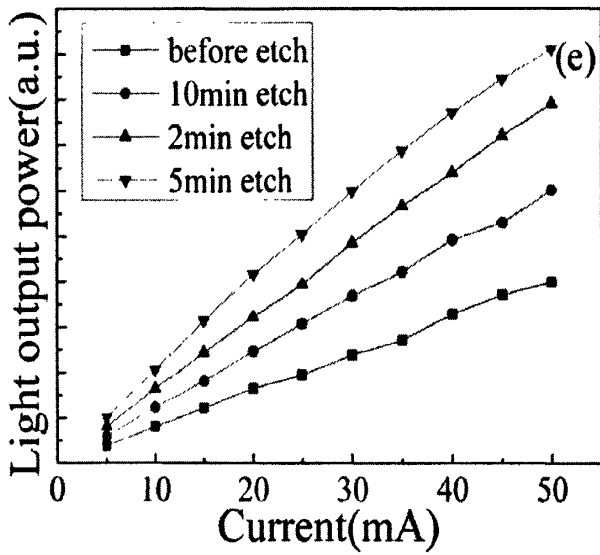


图 4.21 实验测得的未腐蚀样品和 80 度磷酸腐蚀 2,5,10min 的 flat-VSLED 的光功率随电流变化的 L-I 曲线

最后，对 PSS-VSLED 进行腐蚀粗化实验，采用 80 度磷酸腐蚀 5min，测量了腐蚀前后的光功率测试，发现芯片的出光效率也提高了约 1 倍，如图 4.22 所示。这说明利用 PSS 衬底生长 LED 再利用激光剥离制作垂直结构 LED 是一种效果更优的方案。

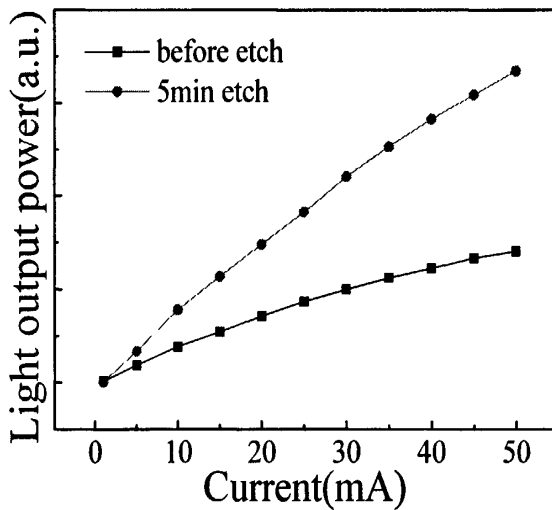


图 4.22 80 度磷酸腐蚀 5min 前后 PSS-VSLED 的光功率随注入电流的变化

### 4.3 本章小结

利用热磷酸腐蚀激光剥离后生成的 N 面 GaN, 首次发现腐蚀后的 GaN 表面呈现十二棱锥形貌, 且在腐蚀的最初即呈现十二棱锥的形貌。系统的研究了十二棱锥的表面随着腐蚀时间和腐蚀温度的变化, 发现随着腐蚀时间的增加和腐蚀温度的增加, 十二棱锥的尺寸 (高度、底面面积) 增大, 相邻的棱锥由于合并成更大的棱锥而使锥密度降低, 更加呈现晶向性, 但与 KOH 腐蚀后的所产生的六棱锥相比, 比较不规则, 而且棱锥的侧面倾角随腐蚀温度的增加而略有增加。考虑到 GaN 晶格的六方对称性, 这些十二棱锥应该由两套 GaN 晶面组合而成。根据腐蚀后棱锥密度随腐蚀温度的变化得到该腐蚀过程的活化能为 1.25eV, 证明该腐蚀过程为热力学限制机制。而棱锥的侧面倾角随腐蚀温度的增加而略有增加, 证明该腐蚀过程受动力学腐蚀机制调制作用显著。通过截面 TEM, C-AFM 测试, 发现刃型贯穿位错终止于棱锥的顶部, 证明该腐蚀过程为位错相关腐蚀过程。

为将磷酸腐蚀形成的十二棱锥粗糙化表面应用于 GaN 基垂直结构 LED 提高器件的出光效率, 首先从理论上对 GaN 基垂直结构 LED 表面的棱锥型微结构对出光效率的影响作了系统的研究, 发现棱锥密度对出光效率影响最大, 随着棱锥密度的增加, 出光效率迅速提高, 但当棱锥密度达到一定程度时, 出光效率提高达到饱和; 随着棱锥的倾角增大, 出光效率增大; PSS 衬底经激光剥离后产生的圆形坑可以使出光效率提高 1.8 倍。进一步在实验上证明了热磷酸腐蚀是一种有效的提高出光效率的表面粗糙化手段。应用热磷酸腐蚀半球状蓝宝石衬底外延后制备的 GaN 基垂直结构 LED 进行表面粗化, 得到了 1 倍的出光效率的提高; 对于(0001)面平片蓝宝石衬底外延后制备的 GaN 基垂直结构 LED, 得到了 2.5 倍的出光效率的提高。由于热磷酸对光刻胶、SiO<sub>2</sub> 等常用掩模没有破坏作用, 因此具备比常规的 KOH 溶液粗化具有更大的应用潜力。

## 第五章 总结

III 族氮化物及其合金体系在室温下的直接带隙发光覆盖了从 0.7eV(InN)到 6.2eV(AlN)极其广阔的波长范围,是制备蓝、紫外发光和光探测器件最重要的材料。GaN 基 LED 具有效率高、体积小、响应快、易于二次光学设计、无污染、寿命长等优良的特性,已广泛应用在显示、信号灯、背光源、车灯等领域,而其在通用照明领域的巨大应用前景使其成为当前研究领域的热点。GaN 基 LED 性能的不断f提高促进了其广泛应用,而 GaN 基 LED 的广泛应用要求其发光效率还需要进一步提高。

本论文主要进行了高效率 GaN 基 LED 的外延结构设计和器件制备技术及特性研究,重点针对大电流注入密度下抑制载流子泄露的电子阻挡层的设计、解决大功率下 LED 散热问题的电流垂直注入结构器件的制备关键技术、光电特性和老化特性进行了研究。取得的重要结果如下:

(1) 为抑制 GaN 基 LED 在大电流注入时的“efficiency droop”现象,提高器件的内量子效率,从理论和实验上对多种电子阻挡层结构进行了对比分析,讨论了 AlGaIn 单层、GaN/AlGaIn 短超晶格和 GaN 厚度逐渐增加或减少的 GaN/AlGaIn 多量子垒(Multi-Quantum Barrier, MQB)等四种电子阻挡层结构对载流子泄漏效应的抑制效率。模拟结果发现阱宽逐渐增加的多量子垒阻挡层结构具有最好的阻挡效果,并且对空穴输运造成的阻碍最小。利用 MOCVD 制备了具有多量子垒阻挡层的 InGaIn/GaN 多量子阱 LED,对比了包含与不包含多量子垒阻挡层样品的光电特性,电学特性基本一致,正向电压没有明显变化;由于 MQB 对电子的阻挡作用,使得在 350mA 电流注入下,包含 MQB 的样品的光功率及外量子效率有了分别有了 23%和 26%的提高;由于结温升高、俄歇复合效应增加等原因,在达到峰值后,随注入电流增加,外量子效率单调下降,但与对比样品相比,下降程度趋缓,证明了多量子垒电子阻挡层对于抑制 GaN 基 LED 在大电流注入时的“efficiency droop”现象,提高器件的内量子效率是有效的。

(2) 针对制备高效率垂直结构 GaN 基 LED 所需要的高反射率、低电阻率 P 型 GaN 电极,根据全向反射镜(ODR)的设计原理首次提出将 GaN/ITO/Ag ODR 结构应用于 GaN 基垂直结构 LED。理论计算得到 GaN/ITO/Ag ODR 结构在 450nm 波长的 0 至 90°角平均反射率为 94%,高于 GaN/Ag 结构的 92%,实验

测量证实其在可见光范围内具有比 GaN/Ag 结构更高的反射率。

(3) 利用激光剥离、键合及电镀技术分别制备了小功率 Si 衬底、大功率 Cu 衬底 GaN 基垂直结构 LED 器件, 并比较分析了它们光电特性。实现了将 2 英寸 GaN 外延片完整地利用 AuSn 合金键合到 Si 衬底上进行激光剥离, 且总成品率在 95% 以上。剥离后器件反向漏电没有增加, 正向电压显著降低 0.2V, 光功率提高 20%, 光功率饱和电流由 150mA 增加到 300mA, 提高了一倍。针对激光剥离易损伤 GaN 基 LED 器件, 造成漏电增加, 提出了应用厚膜 GaN 上的外延器件制备 33 微米无衬底自支撑 GaN 基垂直结构 LED, 与 Cu 衬底上的 4 微米薄膜垂直结构 LED 相比, 漏电降低 2 个数量级, 光功率提高 30%, 热阻几乎相同, 具有很大应用潜力。

(4) 为研究 GaN 基垂直结构 LED 的实用性, 对其进行了排除热效应下的电学老化特性研究, 发现部分垂直结构 LED 在老化过程中产生了大量漏电通道及非辐射复合中心, 导致器件的漏电急剧增加、光功率迅速下降, 提出 N 面 GaN 欧姆接触退化及激光剥离后薄膜应力诱导的退化机制。

(5) 利用热磷酸腐蚀激光剥离后生成的 N 面 GaN, 首次发现腐蚀后的 GaN 表面呈现十二棱锥形貌, 且在腐蚀的最初即呈现十二棱锥的形貌。通过对十二棱锥的表面随着腐蚀时间和腐蚀温度变化的变化规律的系统研究, 发现随着腐蚀时间的增加和腐蚀温度的增加, 十二棱锥的尺寸(高度、底面面积)增大, 相邻的棱锥由于合并成更大的棱锥而使锥密度降低, 更加呈现晶向性, 但与 KOH 腐蚀后的所产生的六棱锥相比, 比较不规则, 而且棱锥的侧面倾角随腐蚀温度的增加而略有增加。考虑到 GaN 晶格的六方对称性, 这些十二棱锥应该由两套 GaN 晶面组合而成。根据腐蚀后棱锥密度随腐蚀温度的变化得到该腐蚀过程的活化能为 1.25eV, 表明该腐蚀过程为热力学限制机制。而棱锥的侧面倾角随腐蚀温度的增加而略有增加, 表明该腐蚀过程受动力学腐蚀机制调制作用显著。通过截面 TEM, C-AFM 测试, 发现刃型贯穿位错终止于棱锥的顶部, 证明该腐蚀过程为位错相关腐蚀过程。

(6) 为将磷酸腐蚀形成的十二棱锥粗糙化表面应用于 GaN 基垂直结构 LED 提高器件的出光效率, 首先从理论上对 GaN 基垂直结构 LED 表面的棱锥型微结构对出光效率的影响作了系统的研究, 发现棱锥密度对出光效率影响最大, 随着

棱锥密度的增加，出光效率迅速提高，但当棱锥密度达到一定程度时，出光效率提高达到饱和；随着棱锥的倾角增大，出光效率增大；PSS 衬底经激光剥离后产生的圆形坑可以使出光效率提高 1.8 倍。进一步在实验上证明了热磷酸腐蚀是一种有效的提高出光效率的表面粗糙化手段。应用热磷酸腐蚀半球状蓝宝石衬底外延后制备的 GaN 基垂直结构 LED 进行表面粗化，得到了 1 倍的出光效率的提高；对于(0001)面平片蓝宝石衬底外延后制备的 GaN 基垂直结构 LED，得到了 2.5 倍的出光效率的提高。由于热磷酸对光刻胶、SiO<sub>2</sub> 等常用掩模没有破坏作用，因此具备比常规的 KOH 溶液具有更大的实际应用意义。

## 参考文献

- [1] R. Juza and H. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, Vol.234, 282 (1938).
- [2] H. Grimmeiss and Z. H- Koelmans, *Nature (London)* Vol.14a, 264 (1959).
- [3] H. P. Maruska and J. J. Tietjen, *Appl. Phys. Lett.*, Vol.15, 327 (1969).
- [4] S. Yoshida, S. Misawa and S. Gonda, *Appl. Phys. Lett.*, Vol.42, 427 (1983).
- [5] J. I. Pankove, in *GaN and Related Materials*, edited by S. J. Pearton (Gordon and Breach, New York, 1997), pp. 1-9.
- [6] Amano, I. Akasaki, T. Kozawa, K. Hiramatsu, N. Sawak, K. Ikeda, and Y. Ishi, *J. Lumin.* 40-41, 121 (1988).
- [7] S. Nakamura, N. Iwasa, M. Senoh, and T. Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1*, 31, 1258 (1992).
- [8] A. Munoz and K. Kunc, *Phys. Rev. B* 44, 10372 (1991).
- [9] C. Y. Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen, and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 46, 10086 (1992).
- [10] B. Gelmont, K. Kim and M. Shur, *J. Appl. Phys.* 74, 1818 (1993).
- [11] H. Xia, Q. Xia, and A. L. Ruoff, *Phys. Rev. B* 47, 12925 (1993).
- [12] I. Gorczyca and N. E. Christensen, *Physica B* 185, 410 (1993).
- [13] M. Ueno, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32, 42 (1993).
- [14] S. Nakamura, T. Makui, M. Senoh, *J. Appl. Phys.* 71, 5543 (1992)..
- [15] P. Boguslawski, E. L. Briggs and J. Bernholc, *Phys. Rev. B* 51, 17255 (1995).
- [16] A. Asif.Khan, Q. Chen, C. J. Sun, M. Shur, and B. Gelmont, *Appl. Phys. Lett.* 67, 1429 (1995).
- [17] C. R. Abernathy, J. D. Mackenzie, S. R. Bharatan, K. S. Jones, and S. J. Pearton, *Appl. Phys. Lett.* 66, 1632 (1995).
- [18] B. Monemar, *Phys. Rev. B* 10, 676 (1974)..
- [19] J. I. Pankove, J. E. Berkeyheiser, H. P. Maruska and J. Wittke, *Solid State Commun.* 8, 1051 (1970).
- [20] M. Illegems, R. Dingle, and R. A. Logan, *J. Appl. Phys.* 43, 3797 (1972).
- [21] H. Teisseyre, P. Perlin, T. Suski, I. Grzegory, S. Porowski, J. Jun, A. Pietraszko, and T. D. Moustakas, *J. Appl. Phys.* 76, 2429 (1994).
- [22] R. Dingle, D. D. Sell, S. E. Stokowski, and Iiegems, *Phys. Rev. B* 4, 1211 (1971)..
- [23] W. Shan, T. J. Schmidt, R. J. Hauenstein, J. J. Song, and B. Goldenberg, *Appl. Phys. Lett.* 66, 3492 (1995).
- [24] O. Lagerstedt, and B. Monemar, *J. Appl. Phys.* 45, 2266 (1974).
- [25] T. Suski, *Semiconductor and semimetals* 50, 294 (1998).
- [26] H. HOvel and J. J. Cuomo, *Appl. Phys. Lett.* 20, 71 (1972).
- [27] W. R. L. Lambrecht, B. Segall, J. Rife, W. R. Hunter, and D. K. Wickenden, *Phys. Rev. B* 51, 13516 (1995).
- [28] J. I. Pankov and T. D. Moustakes, *Optical properties of III-V Nitrides*, Academic, San Diego, CA., 1997
- [29] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. Freeman, *Phys. Rev. B* 24, 864 (1981)
- [30] H. I. Skriver, *The LMTO Method*, Spring Ser. Dolid Sci., Springer, Berlin,

- Heidelberg, Vol. 41
- [31] H. Morkoc, S. Strite, G. B. Gao, M. E. Lin, B. Sverdlov, M. Burns, *J. Appl. Phys.* 76, 1363 (1994)
- [32] S. Miyoshi, *J. Cryst. Growth.* 124, 439 (1992).
- [33] Toru Sasaki and Sakae Zembutsu, *J. Appl. Phys.* 61, 2533 (1987)..
- [34] S. Strite, D. Chandrasekhar, D. J. Smith, J. Sariel, H. Chen and N. Teraguchi, *J. Cryst. Growth* 127, 204(1993)
- [35] R. Dingle, K. L. Shakee, T. F. Leheny, and R. B. Zetterstrom, *Appl. Phys. Lett.* 19, 5 (1971)
- [36] H. Amano, T. Asahi, and I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* 29, L205 (1990)
- [37] P. Bergman, G. Ying, V. Monemar, and P. O. Holtz, *J. Appl. Phys.* 61, 4589 (1987).
- [38] M. Ilegems and R. Dingle, *J. Appl. Phys.* 44, 4234 (1973)
- [39] M. S. Brandt and N.M.Johnson, *Appl. Phys. Lett.* 64, 2264 (1994)
- [40] J. I. Pankove, M. T. Duffy, E. A. Miller, and J. E. Berkeyheiser, *J. Lumin.* 8, 89 (1973)
- [41] P. Perlin, I. Gorczyca, T. Suski, P. Wisniewski, S. Lepkowski, N. E. Christensen, A. Svane, M. Hansen, S. P. DenBaars, B. Damilano, N. Grandjean and J. Massies, *Phys. Rev. B*, 64, 2001, 115319.
- [42] S. P. Lepkowski, H. Teisseyre, T. Suski, and P. Perlin, N. Grandjean and J. Massies, *Appl.Phys. Lett.*, Vol., 2001, 79, 1483
- [43] O. Ambacher, B. Foutz, J. Smart, J. R. Shealy, N. G. Weimann, K. Chu, M. Murphy, A. J. Sierakowski, W. J. Schaff, L. F. Eastman R. Dimitrov, A. Mitchell and M. Stutzmann, *J. Appl. Phys.*, 2000, 87, 00334.
- [44] J. F. Nye, *Physical Properties of Crystals* (Oxford University Press, Oxford, 1985).
- [ 45 ] Jasprit Singh, *Physics of Semiconductors and Their Heterostructures* (McGraw-Hill press, Singapore, 1993)
- [46] O. Ambacher, a) J. Smart, J. R. Shealy, N. G. Weimann, K. Chu, M. Murphy, W. J. Schaff, L.F. Eastman R. Dimitrov, L. Wittmer, M. Stutzmann, W. Rieger and J. Hilsenbeck, *J. Appl.Phys.*, 1999, 85, 3222.
- [47] O. Mayrock, H.-J. Wünsche, and F. Henneberger, *Phys. Rev. B*, 2000, 62, 16870
- [48] O. Ambacher, R. Dimitrov, M. Stutzmann, B. E. Foutz, M. J. Murphy, J. A. Smart, J. R. Shealy, N. G. Weimann, K. Chu, M. Chumbes, B. Green, A. J. Sierakowski, W. J. Schaff, and L. F. Eastman, *phys. stat. sol. (b)*, 1999, 216, 381.
- [49] Y. Takagi, M. Ahart, T. Azuhato, T. Sota, K. Suzuki, and S. Nakamura, *Physica B*, 1996, 219&220, 547
- [50] David J. Griffiths, *Introduction to Electrodynamics* (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1989)
- [51] D. Zhuang, J.H. Edgar, *Materials Science and Engineering*, R48, 1 (2005)
- [52] H. Cho, D.C. Hays, C.B. Vartuli, S.J. Pearton, C.R. Abernathy, J.D. MacKenzie, F. Ren, J.C. Zolper, *Mater. Res. Soc.Symp. Proc.* 483 (1998) 265.
- [53] C.B. Vartuli, S.J. Pearton, C.R. Abernathy, J.D. MacKenzie, F. Ren, J.C. Zolper, R.J. Shul, *Solid-State Electron.* 41(12) (1998) 1947

- [54] S.J. Pearton, R.J. Shul, Gallium nitride I, in: J. Pankove, T.D. Moustakas (Eds.), *Semiconductor and Semimetals Series*, vol. 50, Academic Press, New York, NY, 1998, p. 103
- [55] C. Youtsey, I. Adesida, G. Bulman, *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997) 2151.
- [56] C. Youtsey, L.T. Romano, I. Adesida, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 797.
- [57] M.S. Minsky, M. White, E.L. Hu, *Appl. Phys. Lett.* 68 (1996) 1531.
- [58] H. Maher, D.W. DiSanto, G. Soerensen, C.R. Bolognesi, H. Tang, J.B. Webb, *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 3833.
- [59] A.R. Stonas, T. Margalith, S.P. DenBaars, L.A. Coldren, E.L. Hu, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 1945.
- [60] P. Visconti, M.A. Reshchikov, K.M. Jones, F. Yun, D.F. Wang, R. Cingolani, H. Morkoc, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 639 (2001) G3.14.
- [61] J.A. Bardwell, I. Foulds, B. Lamontagne, H. Tang, J.B. Webb, P. Marshall, S.J. Rolfe, J. Stapledon, T.W. MacElwee, *J. Vac. Sci. Technol. A* 18 (2000) 750.
- [62] A.T. Ping, D. Selvanathan, C. Youtsey, E. Piner, J. Redwing, I. Adesida, *Electron. Lett.* 35 (1999) 2140.
- [63] W.S. Lee, Y.H. Choi, K.W. Chung, D.C. Moon, M.W. Shin, *Electron. Lett.* 36 (2000) 265
- [64] T.G. Zhu, D.J.H. Lambert, B.S. Shelton, M.M. Wong, U. Chowdhury, R.D. Dupuis, *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 2918
- [65] X. Xu, R.P. Vaudo, J. Flynn, G.R. Brandes, *J. Electron. Mater.* 31 (2002) 402.
- [66] S.K. Hong, B.J. Kim, H.S. Park, Y. Park, S.Y. Yoon, T.I. Kim, *J. Cryst. Growth* 191 (1998) 275.
- [67] J.L. Weyher, L. Macht, G. Kamler, J. Borysiuk, I. Grzegory, *Phys. Status Solidi C* 0 (3) (2003) 821.
- [68] T. Kozawa, T. Kachi, T. Ohwaki, Y. Taga, N. Koide, M. Koike, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) L17.
- [69] T.C. Wen, W.I. Lee, J.K. Sheu, G.C. Chi, *Solid-State Electron.* 46 (2002) 555.
- [70] J.L. Weyher, P.D. Brown, J.L. Rouvire, T. Wosinski, A.R.A. Zauner, I. Grzegory, *J. Cryst. Growth* 210 (2000) 151.
- [71] J Chen, J F Wang, H Wang, J J Zhu, S M Zhang, D G Zhao, D S Jiang, H Yang, U Jahn and K H Ploog, *Semicond. Sci. Technol.* 21 (2006) 1229–1235
- [72] Y. Ono, Y. Iyechika, T. Takada, K. Inui, T. Matsye, *J. Cryst. Growth* 189–190 (1998) 133.
- [73] K. Yamamoto, H. Ishikawa, T. Egawa, T. Jimbo, M. Umeno, *J. Cryst. Growth* 189–190 (1998) 575.
- [74] L. Lu, Z. Y. Gao, B. Shen, F. J. Xu, S. Huang, Z. L. Miao, Y. Hao, Z. J. Yang, G. Y. Zhang, X. P. Zhang, J. Xu, and D. P. Yu, *J. Appl. Phys.* 104, 123525 (2008)
- [75] P. Visconti, K. M. Jones, M. A. Reshchikov, R. Cingolani, and H. Morkoc, R. J. Molnar, *APPL. PHYS. LETT. VOLUME 77*, 3532, 2000
- [76] Hock M. Ng, N.G. Weimann, A. Chowdhury, *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 650.
- [77] Y. Gao, M. D. Craven, J. S. Speck, S. P. DenBaars, and E. L. Hu, *APPL. PHYS. LETT. VOLUME 84*, 3322 (2004)
- [78] Y. Gao, T. Fujii, R. Sharma, K. Fujito, S. P. Denbaars, S. Nakamura and E. L. Hu,



- Jpn. J. Appl. Phys., 43, L637 (2004)
- [79] Y. Gao, Thesis, Highly Selective PEC Etching of GaN Device Structures, 2004
- [80] D. S. Li, M. Sumiya, S. Fuke, D. Yang, D.L. Que, Y. Suzuki and Y. Fukuda, J. Appl. Phys., 90, 4219 (2001)
- [81] T. Fujii, Y. Gao, R. Sharma, E. L. Hu, S. P. DenBaars, and S. Nakamura, Appl. Phys. Lett. 84, 855 (2004)
- [82] Shuji Nakamura, Takashi Mukai, Masayuki Senoh, Appl. Phys. Lett., 1994, 64, 1687
- [83] S.M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 1989
- [84] 叶良修, 《半导体物理学》上册, 高等教育出版社, p313-317
- [85] V. A. Dmitriev, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. 1, 29 (1996)
- [86] A. Chitnis, A. Kumar, M. Shatalov, V. Adivarahan, A. Lunev, J. W. Yang, G. Simin, M. Asif Khan, R. Gaska, and M. Shur, Appl. Phys. Lett. 77, 3800 (2000)
- [87] P. Perlin, M. Osinski, P. G. Eliseev, V. A. Smagley, J. Mu, M. Banas, and P. Sartori, Appl. Phys. Lett. 69, 1680 (1996)
- [88] H. C. Casey, Jr., J. Muth, S. Krishnankutty, and J. M. Zavada, Appl. Phys. Lett. 68, 2867 (1996)
- [89] Jay M. Shah, Y.-L. Li, Th. Gessmann, and E. F. Schubert, J. Appl. Phys. 94 (2003), p. 2627
- [90] Di Zhu, Jiuru Xu, Ahmed N. Noemaun, Jong Kyu Kim, E. Fred Schubert, Mary H. Crawford, and Daniel D. Koleske, APPL. PHYS. LETT. 94, 081113(2009)
- [91] P. G. Eliseev, P. Perlin, J. Furioli, P. Sartori, J. Mu, and M. Osinski, J. Electron. Mater. 26, 311 (1997)
- [92] X. A. Cao, K. Topol, F. Shahedipour, J. Teetsov, P. M. Sandvik, S. F. LeBoeuf, A. Ebong, J. Kretchmer, E. B. Stokes, S. Arthur, A. E. Kaloyeros, and D. Walker, Proc. SPIE 4776, 105 (2002)
- [93] C. Sasaoka, H. Sunakawa, A. Kimura, M. Nido, A. Usui, and A. Asakai, J. Cryst. Growth 189/190, 61 (1998).
- [94] C. Y. Hsu, W. H. Lan, and Y. S. Wu, Appl. Phys. Lett. 83, 2447 (2003)
- [95] E. Fred Schubert, Light-emitting Diodes, Cambridge University Press, 2003, page 26
- [96] Min-Ho Kim, Martin F. Schubert, Qi Dai, Jong Kyu Kim, and E. Fred Schubert, Joachim Piprek, Yongjo Park, APPL. PHYS. LETT. 91, 183507 (2007)
- [97] A. A. Efremov, N. I. Bochkareva, R. I. Gorbunov, D. A. Larinovich, Yu. T. Rebane, D. V. Tarkhin, and Yu. G. Shreter, Semiconductors 40, 605(2006).
- [98] B. Monemara and B. E. Sernelius, APPL. PHYS. LETT. 91, 181103 (2007)
- [99] M. F. Schubert, S. Chhaged, J. K. Kim, E. F. Schubert, D. D. Koleske, M. H. Crawford, S. R. Lee, A. J. Fischer, G. Thaler, and M. A. Banas, Appl. Phys. Lett. 91, 231114(2007)
- [100] Y. C. Shen, G. O. Mueller, S. Watanabe, N. F. Gardner, A. Munkholm, and M. R. Krames, Appl. Phys. Lett. 91, 141101(2007)
- [101] I. V. Rozhansky and D. A. Zakheim, phys. stat. sol. (a) 204, 227-230 (2007)
- [102] Kenneth J. Vampola, Michael Iza, Stacia Keller, Steven P. DenBaars, and Shuji

- Nakamura, APPL. PHYS. LETT. 94, 061116(2009)
- [103] M. F. Schubert, J. Xu, J. K. Kim, E. F. Schubert, M. H. Kim, S. Yoon, S. M. Lee, C. Sone, T. Sakong, and Y. Park, Appl. Phys. Lett. 93, 041102 (2008)
- [104] Jiuru Xu, Martin F. Schubert, Ahmed N. Noemaun, Di Zhu, Jong Kyu Kim, E. Fred Schubert, Min Ho Kim, Hun Jae Chung, Sukho Yoon, Cheolsoo Sone, and Yongjo Park, APPL. PHYS. LETT. 94, 011113(2009)
- [105] N. F. Gardner, G. O. Müller, Y. C. Shen, G. Chen, S. Watanabe, W. Götz, and M. R. Krames, APPL. PHYS. LETT. 91, 243506(2007)
- [106] X. F. Ni, Q. Fan, R. Shimada, Ü. Özgür, and H. Morkoç, Appl. Phys. Lett. 93, 171113(2008)
- [107] Schnitzer I, Yablonovitch E. et al, Appl. Phys. Lett., 1993, 63, 2174.
- [108] R. Windisch, C. Rooman, S. Meinschmidt, P. Kiesel, D. Zipperer, G. H. Döhler, B. Dutta, M. Kuijk, G. Borghs, and P. Heremans, Appl. Phys. Lett., 2001, 79, 2315
- [109] Chul Huh, Kug-Seung Lee, Eun-Jeong Kang, and Seong-Ju Park, J. Appl. Phys., 2003, 93, 9383.
- [110] Y J Lee, T C Lu, H C Kuo et al., Semicond. Sci. Technol., 2006, 21, 184.
- [111] H. W. Choi, C. Liu, E. Gu, G. McConnell et al., Appl. Phys. Lett., 2004, 13, 2253
- [112] T. N. Oder, J. Shakya, J. Y. Lin, and H. X. Jiang, Appl. Phys. Lett., 2003, 82, 3692
- [113] E. Yablonovitch, Phys. Rev. Lett., 1987, 58, 2059
- [114] S. John, Phys. Rev. Lett., 1987, 58, 2486
- [115] John D. Joannopoulos, Robert D. Meade, Joshua N. Winn, N.J., Photonic Crystals Molding the Flow of Light, Princeton University Press, 1995, 3~21
- [116] Shanhui Fan, Pierre R, J. D. Joannopoulos et al., Phys. Rev. Lett., 1997, 78, 3294
- [117] J. J. Wierer, M. R. Krames, J. E. Epler et al, Appl. Phys. Lett., 2004, 84, 3885
- [118] Kenji Orita, Satoshi Tamura, Toshiyuki Takizawa et al, Jpn. J. Appl. Phys., 2004, 43, 5809.
- [119] Chelnokov A, David S, Wang K, et al., Fabrication of 2-D and 3-D silicon photonic crystals by deep etching, IEEE J. Sel. Top. Quant. Electron., 2002, 8, 919
- [120] Chelnokov A, Wang K, Rowson S, Garoche P, Lourtioz JM, Appl. Phys. Lett., 2000, 77, 2943
- [121] L. Liu and J. H. Edgar, Materials Science and Engineering R, 2002, 37, 61.
- [122] S. Fischer, C. Wetzel, E. E. Haller, and B. K. Meyer, Appl. Phys. Lett. 67, 1298 (1995)
- [123] F. A. Khan, L. Zhou, V. Kumar, and I. Adesida, J. Vac. Sci. Technol. B 19, 2926(2001)
- [124] W.S.Wong, T.Sands, and N.W.Cheung, Appl. Phys. Lett., 77(18), 2822. (2000)
- [125] C.F. Chu, C. C. Yu, H. C. Cheng, C. F. Lin and S. C. Wang, Jpn. J. Appl. Phys. 42(2B), L147,(2003)
- [126] C. F. Chu, F. I. Lai, J. T. Chu, C. C. Yu, C. F. Lin, H. C. Kuo, and S. C. Wang, J.

- Appl. Phys., 95(8), 3916, (2004)
- [127] Z. S. Luo, Y. Cho, V. Loryuenyong, T. Sands, N. W. Cheung, and M. C. Yoo, IEEE Photonics Technol. Lett., 14(10), 1400, (2002)
- [128] W. H. Chen, X. N. Kang, X. D. Hu, R. Lee, Y. J. Wang, T. J. Yu, Z. J. Yang, and G. Y. Zhang, L. Shan and K. X. Liu, X. D. Shan, L. P. You, and D. P. Yu, APPL. PHYS. LETT. 91, 121114 (2007)
- [129] M. K. Kelly, O. Ambacher, B. Dahlheimer, G. Groos, R. Dimitrov, H. Angerer and M. Stutzmann, Appl. Phys. Lett. 69, 1749, (1996)
- [130] W. S. Wong, Y. Cho, E. R. Weber, and T. Sands, Appl. Phys. Lett., Vol. 77, 1887(1999)
- [131] Uwe Karrer, Oliver Ambacher, and Martin Stutzmann, Appl. Phys. Lett., 77(13), 2012(2000)
- [132] Joon Seop Kwak, K. Y. Lee, J. Y. Han, J. Cho, S. Chae, O. H. Nam, and Y. Park, Appl. Phys. Lett., 79(20), 3254(2001)
- [133] T. Jang, S. N. Lee, O. H. Nam, and Y. Park, APPL. PHYS. LETT. 88, 193505 [ 2006 ]
- [134] Pope I A, Snowton P M, Blood P, J. D. Thomson, M. J. Kappers and C. J. Humphreys, Appl. Phys. Lett., 82(17), 2755(2003)
- [135] Martin F. Schubert, Sameer Chhajed, Jong Kyu Kim, and E. Fred Schubert, Daniel D. Koleske, Mary H. Crawford, Stephen R. Lee, Arthur J. Fischer, Gerald Thaler, and Michael A. Banas, Appl. Phys. Lett., 91, 231114 (2007)
- [136] Lee S N, Cho S Y, Ryu H Y, et al. Appl Phys Lett, 2006, 88(11), 111101-111103
- [137] S. P. Łepkowska, S. Krukowski, J. APPL. PHYS. 100, 016103 (2006)
- [138] APSYS User's Manual Version 2005.11, 1st edn. (Crosslight Software, Burnaby, BC, Canada, 2005), www.crosslight.com
- [139] I. Vurgaftman, J.R. Meyer, J. Appl. Phys. 94, 3675 (2003)
- [140] J. Minch, S.H. Park, T. Keating, S.L. Chuang, IEEE J. Quantum Electron. 35, 771 (1999)
- [141] V. Fiorentini, F. Bernardini, O. Ambacher, Appl. Phys. Lett. 80, 1204 (2002)
- [142] O. Ambacher, B. Foutz, J. Smart, J.R. Shealy, N.G. Weimann, K. Chu, M. Murphy, A.J. Sierakowski, W.J. Schaff, L.F. Eastman, R. Dimitrov, A. Mitchell, M. Stutzmann, J. Appl. Phys. 87, 334(2000)
- [143] S.F. Chichibu, A.C. Abare, M.S. Minsky, S. Keller, S.B. Fleischer, J.E. Bowers, E. Hu, U.K. Mishra, L.A. Coldren, S.P. DenBaars, T. Sota, Appl. Phys. Lett. 73, 2006 (1998)
- [144] H. Zhang, E.J. Miller, E.T. Yu, C. Poblenz, J.S. Speck, Appl. Phys. Lett. 84, 4644 (2004)
- [145] F. Renner, P. Kiesel, G.H. D'ohler, M. Kneissl, C.G. Van de Walle, N.M. Johnson, Appl. Phys. Lett. 81, 490 (2002)
- [146] J.P. Ibbetson, P.T. Fini, K.D. Ness, S.P. DenBaars, J.S. Speck, U.K. Mishra, Appl. Phys. Lett. 77, 250 (2000)
- [147] 44. S.-H. Wei, A. Zunger, Appl. Phys. Lett. 69, 2719 (1996)
- [148] Y.-K. Kuo, B.-T. Liou, M.-L. Chen, S.-H. Yen, C.-Y. Lin, Opt. Commun. 231, 395 (2004)

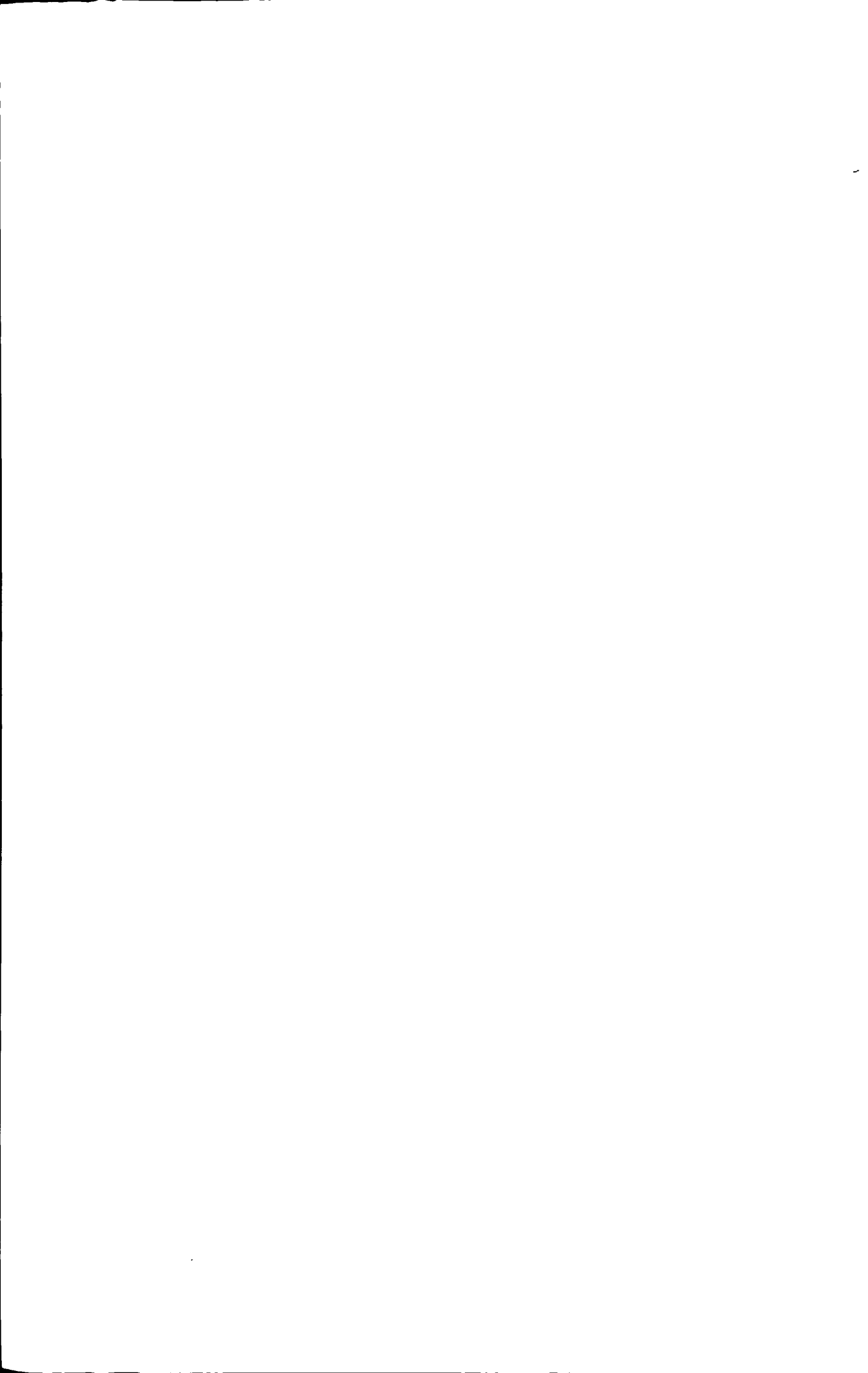
- [149] June-O Song, Joon Seop Kwak, Yongjo Park, Tae-Yeon Seonga, APPL. PHYS. LETT. 86, 062104 (2005)
- [150] Ho Won Jang, Jun Ho Son, and Jong-Lam Lee, APPL. PHYS. LETT.90, 012106 (2007)
- [151] Liann-Be Chang, Ching-Chuan Shiue, and Ming-Jer Jeng, APPL. PHYS. LETT.90, 163515 (2007)
- [152] C. H. Chou, C. L. Lin, and Y. C. Chuang, H. Y. Bor, C. Y. Liu, APPL. PHYS. LETT.90, 022103(2007)
- [153] Dong-Seok Leem, Tae-Wook Kim and Takhee Lee, Ja-Soon Jang, Young-Woo Ok, and Tae-Yeon Seong, APPL. PHYS. LETT.89, 262115(2006)
- [154] Ja-Yeon Kim, Seok-In Na, Ga-Young Ha, Min-Ki Kwon, Il-Kyu Park, Jae-Hong Lim, and Seong-Ju Park, APPL. PHYS. LETT.88, 043507(2006)
- [155] Jun Ho Son, Gwan Ho Jung, and Jong-Lam Lee, APPL. PHYS. LETT.93, 012102(2008)
- [156] S. Lee, J. H. Son, and G. H. Jung, Y. G. Kim, C. Y. Kim, and Y. J. Yoon, J.-L. Lee, APPL. PHYS. LETT.91, 222115(2007)
- [157] June-O Song, Dong-Seok Leem, J. S. Kwak, O. H. Nam, and Y. Park, Tae-Yeon Seong, APPL. PHYS. LETT. 83, 4990(2003)
- [158] Dong-Seok Leem, Tae-Wook Kim and Takhee Lee, Ja-Soon Jang, Young-Woo Ok, and Tae-Yeon Seong, APPL. PHYS. LETT.89, 262115(2006)
- [159] D. L. Hibbard, S. P. Jung, C. Wang, D. Ullery, Y. S. Zhao, H. P. Lee, W. So, and H. Liu, Appl. Phys. Lett., vol. 83, 311(2003)
- [160] J.-O. Song, W.-K. Hong, Y. Park, J. S. Kwak, T.-Y. Seong, Appl. Phys. Lett.,86,133503(2005)
- [161] D.-S. Leem, J.-T. Maeng, D.-Y. Lee, and T.-Y. Seong, Electrochem. Solid-State Lett., 8, G150(2005)
- [162] J.-O. Song, W.-K. Hong, H.-G. Hong, K.-K. Kim, T. Lee, T.-Y. Seong, Electrochem. Solid-State Lett., 8, G227(2005)
- [163] J.-W. Park, J.-O. Song, D.-S. Leem, and T.-Y. Seong, Electrochem. Solid-State Lett., 8,G17(2005)
- [164] J.-R. Lee, S.-I. Na, J.-H. Jeong, S.-N. Lee, J.-S. Jang, S.-H. Lee, J.-J. Jung, J.-O. Song, T.-Y. Seong, and S.-J. Park, J. Electrochem. Soc., 152, G92(2005)
- [165] T. Margalith, O. Buchinsky, D. A. Cohen, A. C. Abare, M. Hansen, S. P. DenBaars, and L. A. Coldren, Appl. Phys. Lett., 74, 3930(1999)
- [166] D. W. Kim, Y. J. Sung, J. W. Park, and G. Y. Yeom, Thin Solid Films, 39, 887(2001)
- [167] S.-H. Lee, H.-K. Son, S.-J. Kim, H.-H. Jeong, J.-S. Jang, J.-J. Jung, S.-H. Lee, T. H. Kim, and Y. M. Yu, Phys. Stat. Sol.(A), vol. 201, no. 12, pp. 2726–2729, Sep. 2004.
- [168] S. J. Chang, C. S. Chang, Y. K. Su, R. W. Chuang, W. C. Lai, C. H. Kuo, Y. P. Hsu, Y. C. Lin, S. C. Shei, H. M. Lo, J. C. Ke, and J. K. Sheu, IEEE Photon. Technol. Lett., vol. 16, no. 4, pp. 1002–1004, Apr. 2004.
- [169] C. H. Kuo, S. J. Chang, Y. K. Su, R.W. Chuang, C. S. Chang, L.W.Wu, W. C. Lai, J. F. Chen, J. K. Sheu, H. M. Lo, and J. M. Tsai, Mater. Sci. Eng.B, vol. 106,

- no. 1, pp. 69–72, Jan. 2004.
- [170] K.-M. Chang, J.-Y. Chu, and C.-C. Cheng, *Solid State Electron.*, vol. 49, no. 8, pp. 381–1386, Aug. 2005.
- [171] C.-L. Lee, W.-I. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 18, p. 181 125, May 2007.
- [172] J.-S. Jang and T.-Y. Seong, *J. Appl. Phys.*, vol. 101, no. 1, p. 013 711, Jan. 2007.
- [173] R.-H. Horng, D.-S. Wu, Y.-C. Lien, and W.-H. Lan, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, no. 18, pp. 2925–2927, Oct. 2001.
- [174] S. Y. Kim, H. W. Jang, and J.-L. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, no. 1, pp. 61–63, Jan. 2003.
- [175] S. W. Chae, K. C. Kim, D. H. Kim, T. G. Kim, S. K. Yoon, B. W. Oh, D. S. Kim, H. K. Kim, and Y. M. Sung, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 18, p. 181 101, Apr. 2007.
- [176] J.-O. Song, K.-K. Kim, H. Kim, H.-G. Hong, H. Na, and T.-Y. Seong, *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 10, no. 9, pp. H270–H272, Jun. 2007.
- [177] J.-O. Song, J. S. Kwak, Y. Park, and T.-Y. Seong, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, no. 21, p. 213 505, May 2005.
- [178] J.-O. Song, K.-K. Kim, H. Kim, Y.-H. Kim, H.-G. Hong, H. Na, and T.-Y. Seong, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 10, no. 4/5, pp. 211–214, Aug.–Oct. 2007.
- [179] Yoel Fink, Joshua N. Winn, Shanhui Fan, Chiping Chen, Jurgen Michel, John D. Joannopoulos, Edwin L. Thomas, *Science* 282, 1679 (1998)
- [180] Jong Kyu Kim, Thomas Gessmann, Hong Luo, and E. Fred Schubert, *APPL. PHYS. LETT. VOLUME 84, NUMBER 22 31 MAY 2004*, 4508
- [181] E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids*, Academic, Orlando, 1985, p. 357.
- [182] M. Born and E. Wolf, *Principle of Optics*, 6th ed. Pergamon, New York, 1987, p. 62.
- [183] Jae-Hoon Lee, J. T. Oh, Y. C. Kim, and Jung-Hee Lee, *IEEE Photonics Technology Letters*, 2008, 20, 1563.
- [184] M. G. Craford, and F. M. Steranka, *Encyclop. Appl. Phys.*, 8, 485 (1994)
- [185] C. R. Miskys, M. K. Kelly, O. Ambacher, and M. Stutzmann, *Phys. Stat. Sol. C*, vol. 0, no. 6, pp. 1627–1650, (2003).
- [186] Katsushi Akita, Takashi Kyono, Yusuke Yoshizumi, Hiroyuki Kitabayashi, and Koji Katayama, *J. APPL. PHYS.* 101, 033104, (2007)
- [187] W. H. Chen, X. N. Kang, X. D. Hu, R. Lee, Y. J. Wang, T. J. Yu, Z. J. Yang, and G. Y. Zhang, *Appl. Phys. Lett.*, 91, 121114, (2007)
- [188] Y. S. Wu, J. H. Cheng, and W. C. Peng, *Appl. Phys. Lett.*, 90, 251110, (2007)
- [189] Yongjian Sun, Tongjun Yu, Huabo Zhao, Xudong Shan, Xinzheng Zhang, Zhizhong Chen, Xiangning Kang, Dapeng Yu, and Guoyi Zhang, *J. Appl. Phys.* 106, 013101(2009)
- [190] D. L. Barton, M. Osinski, P. Perlin, P. G. Eliseev, and J. Lee, *Microelectron. Reliab.* 39, 1219 (1999).
- [191] C. J. Youna, T. S. Jeonga, M. S. Hana, J. W. Yanga, K. Y. Lima, and H. W. Yu, *J. Cryst. Growth* 250, 331 (2003).
- [192] C. C. Chuo, C. M. Lee, and J. I. Chyi, *Appl. Phys. Lett.* 78, 314 (2001).

- [193] T. Egawa, T. Jimbo, and M. Umeno, *J. Appl. Phys.* 82, 5816 (1997).
- [194] X. A. Cao, P. M. Sandvik, S. F. LeBoeuf, and S. D. Arthur, *Microelectron. Reliab.* 43, 1987(2003).
- [195] A. Y. Polyakov et al., *J. Appl. Phys.* 91, 5203(2002).
- [196] M. Pavesi et al., *Appl. Phys. Lett.* 84, 3403(2004).
- [197] Joon-Woo Jeon, Tae-Yeon Seong, Hyunsoo Kim, and Kyung-Kook Kim, *APPL. PHYS. LETT.* 94, 042102(2009)
- [198] H. M. Ng, N. G. Weimann, and A. Chowdhury, *J. Appl. Phys.* 94(1), 650 (2003).
- [199] D. Zhuang, J.H. Edgar, *Materials Science and Engineering*, R48, 1 (2005).
- [200] P. B. Hirsch, A. Howie, R. B. Nicholson, D. W. Pashley, and M. J. Whelan, *Electron Microscopy of Thin Crystals*, Krieger, New York, 1977.
- [201] <http://www.tracepro.cn/>

## 攻读学位期间发表的学术论文和专利

1. S. L. Qi, Z. Z. Chen, H. Fang, et al, Study on the formation of dodecagonal pyramid on nitrogen polar GaN surface etched by hot H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Applied Physics Letters, 95, 071114,2009
2. QI ShengLi, CHEN ZhiZhong, SUN YongJian, et al, Fabrication of dodecagonal pyramid on nitrogen face GaN and its effect on the light extraction, Science China E: Technological Sciences, 53, 769, 2010
3. 齐胜利, 陈志忠, 潘尧波等, 半导体技术 33 216(2008)
4. Z. Z. Chen, S. L. Qi, P. Liu, et al., Characterization of asymmetric GaN/InGaN multiple quantum well, Phys.Status Solidi C,6,No.S2 S711(2009)
5. Yongjian Sun, Shengli Qi, Zhizhong Chen,et al.,33  $\mu\text{m}$  free standing thick film vertical structure LED made by laser lift-off, Phys.Status Solidi C,6, S623(2009)
6. H. Fang, L. W. Sang, L. B. Zhao, S. L. Qi, Y. Z. Zhang, et al., Luminescent properties in the strain adjusted phosphor-free GaN based white light-emitting diode, APPLIED PHYSICS LETTERS 93, 261117(2008)
7. Z.Z. Chen, P. Liu, S.L. Qi, K. Xu, Z.X. Qin, et al., The origins of double emission peaks in electroluminescence spectrum from InGaN/GaN MQW LED, Journal of Crystal Growth 298 (2007) 731-735
8. 齐胜利, 陈志忠等, 氮化镓基材料激光剥离后氮面的处理方法, 申请号 200910076039.0
9. 陈志忠, 齐胜利, 孙永键等, 一种薄膜型 LED 制备方法, 申请号 200810241116.9
10. 陈志忠, 齐胜利等, 镁掺杂氮化镓基材料和发光二极管 P 型氮化镓的激活方法, 申请号 200710304457.1
11. 孙永键, 齐胜利, 陈志忠 等, 一种制作氮化镓基垂直结构 LED 金属衬底的方法, 申请号: 200810226571.1.
12. 朱广敏, 齐胜利, 孙永键 等, 一种发光二极管芯片制造方法, 申请号 200810204995.8





## 致 谢

本论文的工作是在我的导师张国义教授和陈志忠副教授的悉心指导下完成的，他们严谨的治学态度和科学的工作方法给了我极大的帮助和影响。我每一份收获都离不开他们。在我对科研工作从了解、熟悉到认识的整个过程中，陈志忠老师给予了言传身教式的悉心指导。在此衷心感谢五年来两位老师对我的关心和指导！他们的教诲我永世不忘！

从刚刚进入实验室到独立进行实验过程中，康香宁老师给予了非常大的帮助和指导，对我科研思路的形成与培养，于彤军副教授也给予了非常大的帮助，在此要特别向康老师和于老师表示衷心的感谢。

我的主要工作是在宽禁带半导体中心完成的。我要感谢沈波教授、胡晓东教授、徐科副教授、秦志新副教授、阎和平老师、杨海艳女士等给我的大力支持。我要特别感谢给我很多帮助的邓俊镜、方浩、孙永键、桑立雯、赵璐冰、潘尧波、杨学林、代涛、包魁、熊畅、魏伟和付星星同学。我还要感谢李睿等同学给我的指点和实验上的帮助。感谢已经毕业的刘鹏、穆森、易业文、林亮、王彦杰等同学曾给予我的无私帮助。

还要感谢上海蓝光科技有限公司的郝茂盛博士、陶淳主任、张楠、李士涛、朱广敏、袁根如等的帮助。

最应该感谢我的父母，多年来，他们一直支持和鼓励我学习，他们的恩情我无法用言语能够表达完，我一辈子也无法报答尽。特别感谢我的姐姐和哥哥，帮我承担了照顾父母的责任，他们都是我一生中最重要的的人。也感谢朋友们的理解和支持，让我克服困难，顺利度过最艰苦的阶段，完成博士学业。

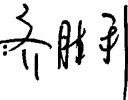
二十年的学校学习，就要结束了。我再次感谢所有给我各种帮助的老师、同学和亲友。学无止境，未来的路上，我还会继续努力，不负人家的期望。



## 北京大学学位论文原创性声明和使用授权说明

### 原创性声明

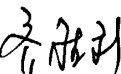
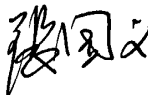
本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品或成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本声明的法律结果由本人承担。

论文作者签名： 日期：2010年6月12日

### 学位论文使用授权说明

本人完全了解北京大学关于收集、保存、使用学位论文的规定，即：  
按照学校要求提交学位论文的印刷本和电子版；  
学校有权保留学位论文的印刷本和电子版，并提供目录检索与阅览服务；  
学校可以采用影印、缩印、数字化或其它复制手段保存论文；  
在不以赢利为目的的前提下，学校可以公布论文的部分或全部内容。

（保密论文在解密后遵守此规定）

论文作者签名： 导师签名：  
日期：2010年6月17日

