

分类号_____

密级_____

UDC _____

编号_____

中国科学院研究生院 博士学位论文

GaN 材料的位错运动特性及缺陷发光特性研究

黄 俊

指导教师 徐科研究员 中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所

申请学位级别 博士 学科专业名称 微电子学与固体电子学

论文提交日期 2011年11月 论文答辩日期 2011年11月

培养单位 中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所

中国科学院半导体研究所

学位授予单位 中国科学院研究生院

答辩委员会主席 赵德刚

GaN材料的位错运动特性及缺陷发光特性研究

Studies on the motion characteristics of dislocations and optical properties of
defects in GaN materials

研究生姓名: 黄 俊

指导教师姓名: 徐 科 研究员

中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所

中国科学院研究生院

苏州 215123, 中国

Doctor Degree: Jun Huang

Su Ke Xu

Suzhou Institute of Nano-Tech and Nano-Bionics, Chinese Academy of Sciences

Graduate School of the Chinese Academy of Sciences

Suzhou 215123, P.R.CHINA

关于学位论文使用权声明

任何收存和保管本论文各种版本的单位和个人，未经著作权人授权，不得将本论文转借他人并复印、抄录、拍照、或以任何方式传播。否则，引起有碍著作权人著作权益之问题，将可能承担法律责任。

关于学位论文使用授权的说明

本人完全了解中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所和中国科学院半导体研究所有关保存、使用学位论文的规定，即：中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所和中国科学院半导体研究所有权保留学位论文的副本，允许该论文被查阅；中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所和中国科学院半导体研究所可以公布该论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存该论文。

（涉密的学位论文在解密后应遵守此规定）

签 名：黄俊

导师签名：

日 期：2011年11月30日

关于学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立进行研究工作所取得的成果。尽我所知，除文中已经注明引用的内容外，本学位论文的研究成果不包含任何他人享有著作权的内容。对本论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明。

签 名：黄俊

导师签名：徐科

日 期：2011年11月30日

摘要

近年来, III 族氮化物 (AlN, GaN 和 InN) 及其合金由于其在发光器件, 光电子器件及高功率器件上的巨大的应用价值而受到广泛的关注。然而, III 族氮化物, 尤其最关键的 GaN 材料, 还存在着较高的缺陷密度, 这将影响到器件性能的进一步提高。要开发出减少位错密度的技术手段, 我们必须对位错的形成, 运动特性有更深入的了解。另外, 对缺陷发光特性的了解也有助于我们对器件的设计提出新的思路。

本论文详细研究了氢化物气相外延 (Hydride Vapor Phase Epitaxy-HVPE) 生长的 GaN 材料的位错运动特性, 位错对材料物理性质的影响以及缺陷光学性质, 主要成果如下:

1. 关于位错运动特性

a. 在前人对各向同性薄膜受力分析的基础上, 进一步推广和完善了位错的力学分析手段, 建立了一个系统的分析方法, 可以用来计算沿任意晶体方向生长的 GaN 外延膜的失配位错的最可能滑移系。这对于选择不同晶面生长 GaN 材料具有理论上指导意义。

b. 利用纳米压痕技术在 GaN 体单晶模拟了位错的增殖和滑移过程。通过研究, 我们揭示了在 GaN 的塑性变形中, 位错的增殖和运动主要是通过交滑移实现的。

c. 在实验中发现, GaN 的 c 面和非极性面的力学性质有明显的差别, 通过对比研究证实, 这种差别来源于这两种面上的塑性变形过程中的位错滑移机制的不同。

2. 关于位错分布

a. 对 HVPE 生长的不同厚度的 GaN 材料进行了研究, 发现随着厚度的增加, 位错密度呈指数下降, 与此同时, 残余应力也呈指数下降趋势, 分析表明残余应力不但与 GaN/蓝宝石的界面热失配有关, 而且与位错密度分布有关。

b. 对 GaN 晶体质量与力学性质的关系做了系统的研究, 并得到随着位错密度的下降, 其力学性能近乎线性上升的关系。

c. 对非极性面 GaN 的局域塑性变形做了表征和分析, 结果表明, 残余应力分布和位错分布完全一致, 揭示了残余应力是和塑性变形的关联性。

3. 缺陷光学性质

a. GaN 的 v-pit 的内部存在着大量的缺陷, 这些缺陷的分布和发光特性用 CL (cathodoluminescence, 阴极荧光) 光谱进行了研究。研究表明, 在 V-pit 内位错密度的对发光的影响并不是那么大, 反而是点缺陷对 GaN 的发光效率影响更大。

b. 利用纳米压痕, 我们在 GaN 材料的局部区域得到很多的位错。但是, CL 的测试发

现, 这些位错滑移过的区域会产生能量低于带边的蓝光峰。经研究显示, 这些发光的来源具有点缺陷的特征。分析表明塑性变形中产生的点缺陷可能源于位错割阶的攀移。

关键词: GaN, 位错, 缺陷, 滑移, 应力, 发光

Abstract

In recent years, III-nitride (AlN, GaN, and InN) and its alloys attract much attention due to its applications in light-emitting devices, optoelectronic devices and high power devices. However, III-nitrides, especially GaN materials, are still suffering from relatively high defect density, which will affect the further improvement of device performance. However, to develop improved dislocation reduction techniques, we have to deeper understand the mechanism of dislocation formation and movement. In addition, knowledge of the defect luminescence also help us to design the devices with new ideas.

In this thesis, a detailed study of the stress distribution, dislocation movement, and the optical properties of defects in GaN materials grown by hydride vapor phase epitaxy (HVPE) was carried out, and the main results are listed as follows:

1. Characteristics of dislocation motion

a. A systematical analysis method of stress established can be used to calculate the misfit dislocation slip system of GaN epitaxial film growth along any of the crystallographic orientation. This is helpful to provide a theoretical guidance for the selection of a suitable growth plane.

b. Nano-indentation technique was used to simulate the dislocation multiplication and movement process in GaN single crystal. In our research, we found that main mechanism of dislocation multiplication and movement in GaN is cross slip.

c. Through comparing study, we found that there are obvious differences between c-palne GaN and nonpolar GaN on mechanical properties. These differences on mechanical properties are mainly due to their different dislocation glide mechanism during the plastic deformation.

2. The distribution of dislocations

a. Various thicknesses of HVPE GaN films have been studied. With increasing the thickness of films, both the dislocation density and the residual stress decrease exponentially, which indicates that the residual stress is determined not only by thermal mismatch between GaN and sapphire, but also the distribution of the dislocation density.

b. The relationship between the mechanical properties and the crystal quality was investigated. According to our results, the mechanical properties of GaN decrease near-linear

with the decrease in GaN crystal quality.

c. The local plastic deformation of nonpolar GaN was characterized and analyzed. The results show that dislocation slip and residual stress distribution of indentation in GaN are anisotropic and consistent, indicating that residual stress distribution is associated with plastic deformation.

3 Optical properties of defects

a. There are a large number of defects in a v-pit of GaN. The distribution of these defects and photoluminescence were investigated using CL (cathodoluminescence). Through research, it is found that point defects may be the more essential factor than dislocation density for light-emitting efficiency of the v-pit.

b. Using nanoindentation, we made some local pure GaN dislocation with no point defects or impurities. However, CL measurements revealed that the region of the dislocation slip over would cause blue emission with energy of 3.1 eV. Experimental results indicate that these blue emission has features of point defects. Further analysis shows that the origin of GaN point defects likely to be the climb of dislocation jogs.

Key words: GaN, dislocation, defect, slip, stress, luminescence

目 录

摘 要.....	II
Abstract.....	III
目 录.....	V
第一章 前 言.....	1
§ 1.1 GaN的地位和价值	1
§ 1.2 GaN的应用	2
§ 1.3 GaN材料的基本性质	3
§ 1.4 GaN材料和器件的研究简史	4
§ 1.5 GaN基材料和器件发展遇到的困难	6
§ 1.5 本论文的研究思路 and 安排	8
第二章 GaN的位错动力学分析.....	9
§ 2.1 GaN的滑移系	9
§ 2.2 GaN的生长面	10
§ 2.3 GaN薄膜的失配位错及受力分析	11
§ 2.4 本章小结	26
第三章 GaN位错运动特性的纳米力学研究.....	27
§ 3.1 纳米压痕模拟GaN位错的成核和滑移	27
§ 3.2 GaN位错的成核及滑移的检测和分析	28
§ 3.3 C面和非极性面(A面和M面) GaN的力学性质和塑性变形.....	33
§ 3.4 C面GaN在纳米压痕作用下的滑移系的计算	38
§ 3.5 C面GaN材料的位错密度和力学性质的关系	41
§ 3.6 GaN局域塑性变形的残余应力的检测和模拟分析	45
§ 3.6 本章小结.....	50
第四章 GaN缺陷的发光特性研究.....	51
§ 4.1 GaN结构缺陷的基本特征	51
§ 4.2 GaN材料表面结构缺陷——V-pit的研究	55
§ 4.3 GaN外延膜的位错密度和残余应力随厚度变化	62
§ 4.4 纳米压痕产生的缺陷发光	65
§ 4.5 本章小结	73
第五章 总结.....	74
参考文献.....	76
博士期间发表文章.....	97
致 谢.....	98

第一章 前言

§ 1.1 GaN 的地位和价值

半导体材料是现代电子工业的基础，是大部分电子产品的核心部件。回顾电子技术的发展历程，随着不同时期新的半导体材料的出现，电子工业先后出现了几次飞跃。首先，第一代元素半导体材料硅在微电子领域的突破性进展，使得家电和计算机得到广泛应用。随后，以砷化镓（GaAs）、磷化铟（InP）、磷化镓（GaP）及其合金为代表的第二代化合物半导体材料的出现极大地促进了光电子领域发展。利用第二代化合物半导体材料制备出的发光二极管和半导体激光器在光通信和光信息处理等领域起到重要的作用，由此也带来了多媒体技术的飞速发展。近来，人们又开始研发第三代半导体材料——宽带隙半导体材料。宽带隙半导体材料的共同特点是它们的带隙宽度一般大于 2 电子伏（eV）。相比于第一代和第二代半导体材料，第三代宽带隙半导体的击穿电场、电子饱和速率、热导率更高，带隙更宽，适用于制造高频、大功率、抗辐射耐腐蚀的电子器件、光电子器件和发光器件。在国防和民用高科技领域潜在的应用前景使它们备受关注[1-5]。

宽带隙半导体中最受关注的是碳化硅(SiC)[6]、氧化锌(ZnO)和氮化镓(GaN)。相比之下，SiC 是间接带隙半导体，ZnO 则存在 p 型掺杂的困扰，而 GaN 不受这些制约，因此在光电子器件和发光器件，GaN 具有很大的优势。如表 1.1 所示。

表 1.1 对比第一代、第二代、第三代和第四代（金刚石）半导体的基本物理性质。

性质	Si	GaAs	4H-SiC	GaN	Diamond
带隙(eV)	1.12	1.43	3.26	3.40	5.45
介电常数- ϵ_r	11.9	13.1	10.1	9	5.5
击穿电场- E_C (kV/cm)	300	400	2200	2000	10000
电子迁移率- μ_n (cm ² /V.s)	1500	8500	1000	1250	2200
空穴迁移率- μ_p (cm ² /V.s)	600	400	115	850	850
热导率- λ (W/cm.K)	1.5	0.46	4.9	1.3	22
饱和电子漂移速率- V_{sat} ($\times 10^7$ cm/s)	1	1	2	2.2	2.7
最大工作温度(°C)	300	300	600	700	-
能带类型	indirect	direct	indirect	direct	indirect

GaN 还有一个优势，那就是可以和 AlN、InN 形成合金，合金的带隙可以从 0.7 eV 到 6.2eV 连续调节，使其光学和电学的性质能够得到极大的拓展。而其它化合物半导体很难

找到像 III 族氮化物 AlN, GaN 和 InN 这么完美的合金体系 (如图 1.1 所示) [7]。

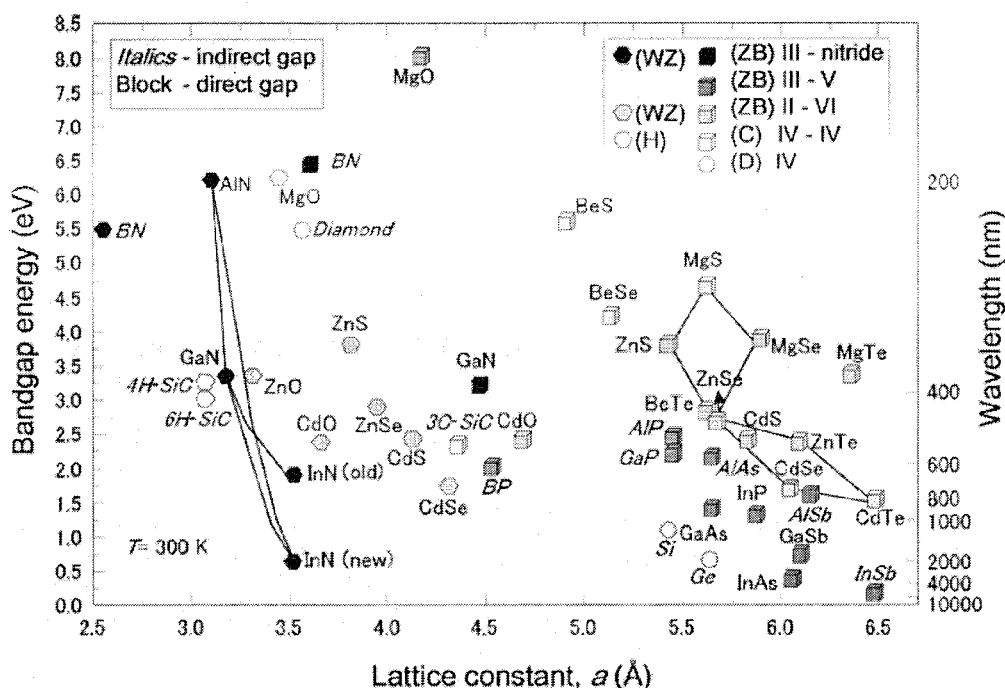


图 1.1 各种半导体材料的晶格常数和带隙。

§ 1.2 GaN 的应用

作为第三代半导体的重要材料, III 族氮化物 (AlN, GaN 和 InN) 及其合金, 在发光器件、光电子器件、高功率和高频率电子器件上有着重要应用[4, 8-13]。在室温下, AlN 的带隙是 6.2eV, GaN 的带隙是 3.4eV, InN 的带隙是 0.7eV, 而且晶格常数比较接近。这三种化合物的合金可以实现能带带隙从 0.7 eV 到 6.2eV 的连续变化。这就使得 III 族氮化物可以用来制造可见到紫外波长的激光器 (Laser Devices——LD) 和可见光波段的半导体发光二极管 (Light Emitting Diodes —— LED) [14-16]。其中短波长的激光器, 如蓝光激光器和紫光激光器用在刻录上可以成倍地增加光盘的存储密度。而可见光波段高效率的激光器 (LD), 在下一代的激光显示技术上有很重要的应用。除了激光器, III 族氮化物在发光器件上另一个重要的应用是制造 LED。基于三基色 (红、绿、蓝) 的白光 LED 将比现有的照明技术具有更高的发光效率, 更低的成本, 是新一代照明技术的核心[17-24]。在光电子器件上, III 族氮化物的重要应用是制造探测器, 探测器可以探测的范围覆盖近红外到紫外波段 (1700nm~200nm), 在民用和军用领域都有重要的价值。此外, 由于 AlGaN/GaN 异质结可以聚集很高密度的二维电子气, 加上它的禁带宽度宽、电子漂移速率高、击穿电

场强、热导率高、抗辐射等特点，使它成为制作高温、高频率、高功率密度的电子器件的理想材料。基于 AlGaIn/GaN 异质结的高电子迁移率晶体管（High Electron Mobility Transistor——HEMT）广泛应用于军用和民用微波大功率领域，是雷达、基站、远距离空间通讯等需要高功率、高频率领域的关键部件[25-34]。与此同时， AlGaIn/GaN HEMT 在制备高性能的高压、低损耗、高速、耐辐射的电力开关上也表现出巨大的优势。

§ 1.3 GaN 材料的基本性质

作为 III 族氮化物半导体中基本材料，GaN 的性质备受人们关注。GaN 晶体的结构有三种，一种是六方相纤锌矿（wurtzite）结构，第二种是立方相闪锌矿（zinc blende）结构，第三种是立方相盐矿（rocksalt）结构。一般情况下，GaN 材料最容易以纤锌矿结构存在，因为这种结构是最稳定的。而亚稳相闪锌矿结构的 GaN 也可以通过在具有立方结构的衬底上外延生长得到。盐矿结构的 GaN 比较少见，只有在 37GPa 的高压下 GaN 才能由纤锌矿变成盐矿结构。目前生长的 GaN 材料或着器件大多是六方相的，所以这里只研究六方相纤锌矿的 GaN。六方相纤锌矿和立方相闪锌矿的 GaN 结构如图 1.2 所示。另外，表 1.2 列出了六方相 InN ， GaN ， AlN 的基本性能[8, 10, 28, 35-37]。

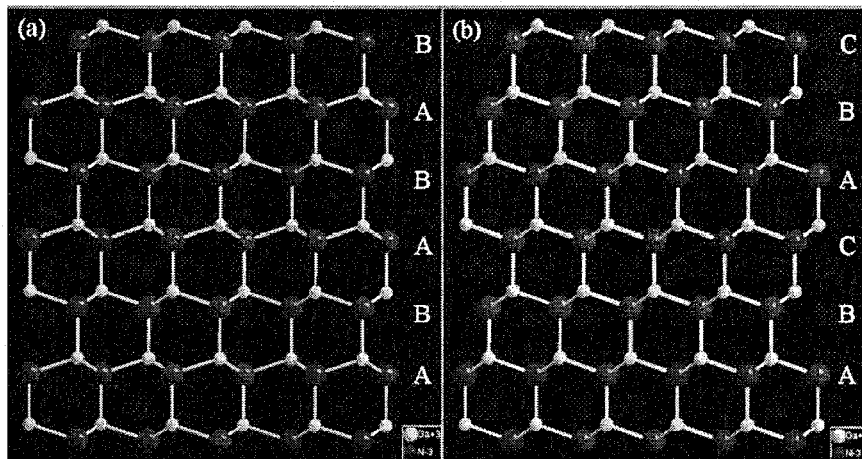


图1.2 纤锌矿型和闪锌矿型结构GaN晶体堆垛方式。(a) 六方相纤锌矿的(11-20)面 沿[0001]方向的堆垛，(b) 立方相的(110)面沿[111]方向的堆垛。

表 1.2 纤锌矿的 GaN 及 AlN, InN 的基本参数

Parameters (参数)	GaN	AlN	InN	参考文献
a (Å) 在 300 k 下	3.189	3.112	3.545	[10]
c (Å) 在 300 k 下	5.185	4.982	5.703	[10]
E_g (eV)	3.4	6.2	0.7	[7]
α (meV/K)	0.909	1.799	0.245	[10]
β (K)	830	1462	624	[10]
Δ_{cr} (eV)	0.019	-0.164	0.041	[10]
Δ_{so} (eV)	0.014	0.019	0.001	[10]
$m_e^{\parallel}$	0.20	0.28	0.12	[10]
$m_e^{\perp}$	0.20	0.32	0.12	[10]
c_{11} (GPa)	390	396	223	[10]
c_{12} (GPa)	145	137	115	[10]
c_{13} (GPa)	106	108	92	[10]
c_{33} (GPa)	398	373	224	[10]
c_{44} (GPa)	105	116	48	[10]
密度 (kg/m^3)	6150	3230	6810	[35]
纵声波速率 (m/s)	6560	9060	6240	[35]
低频介电常数	9.5	8.5	15.3	[35]
高频介电常数	5.35	4.77	8.4	[35]
声学形变势 (eV)	8.3	7.1	9.5	[35]
压电常数 (cm^{-2})	0.375	0.48	0.11	[13, 35]
热膨胀系数 ($10^{-6}/\text{K}$)	$\Delta a/a=5.59$	$\Delta a/a=4.2$	$\Delta a/a \sim 4$	[37]
	$\Delta c/c=3.17$	$\Delta c/c=5.3$	$\Delta c/c \sim 3$	[37]
击穿电场 (10^6 Vcm^{-1})	3.0	-	2.0	[7]
电子迁移率 ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	1200	-	4000	[7]
热导率 ($\text{Wcm}^{-1} \text{K}^{-1}$)	2.1	2.9	0.8	[7]
电子饱和速率 (10^7 cm/s)	2.5	2.0	4.2	[7]
$E_2(\text{Low})$	144	248.6	87	[37]
光学 $A_1(\text{TO})$	531.8	611	447	[37]
声子频率 $E_1(\text{TO})$	558.8	670.8	476	[37]
(cm^{-1}) $E_2(\text{High})$	567.6	657.4	488	[37]
$A_1(\text{LO})$	734	890	586	[37]
$E_1(\text{LO})$	741	912	593	[37]

§ 1.4 GaN 材料和器件的研究简史

GaN 的研究开始于二十世纪三十年代[7]。当时作为许多化合物系统研究的一部分，人们对 GaN 的晶体结构和晶格常数进行的研究。Johnson 等人在 1932 年首先使用加热的金属镓和氨气反应得到了 GaN 的小晶体和粉末。之后 Jaza 和 Hahn 使用同样的方法制备了 GaN、AlN 和 InN 晶体。1959 年 Grimmeiss 和 Koelmans 等人使用同一技术人工获得小块

GaN 晶体并研究它的发光性质。在 1969 年, Maruska 和 Tietjen 利用氢化物气相外延 (HVPE) 的方法在蓝宝石衬底上开始了生长大面积 GaN 的尝试。随后, 于 1971 年, Pankove 等人制备了金属-绝缘体-半导体型发光二极管 (metal-insulator-semiconductor type light emitting diode——MIS type LED)。他们的成果报道之后, 立刻掀起了一股研究蓝光 LED 的热潮。但是, 由于当时的 GaN 表面非常粗糙, 到处是裂纹和孔洞, 而且晶体质量极差, 所以 p 型掺杂几乎不可能实现。

此后大部分 GaN 都是用氢化物气相外延方法生长, 直到 1973 年 Akasaki 首次用分子束外延 (molecular beam epitaxy——MBE) 技术长出了 GaN 的单晶体, 并制备了比前人更好的金属-绝缘体-半导体型发光二极管。但是, 由于表面的均匀性很差, 而且金属-绝缘体-半导体型发光二极管发光效率很低, Akasaki 等人随后把兴趣转向 p-n 结型发光二极管。

在这之后, 人们又发展了第三种 GaN 的外延生长方法, 即金属有机物气相外延 (metal organic vapor phase epitaxy——MOCVD)。在这三种生长 GaN 的方法中, 长得最快的是 HVPE, 其次是 MOCVD, 最后是 MBE。尽管取得了一定的进展, 但结果还不是能够令人满意。原因在于 GaN 的材料质量太差, 严重地制约了发光器件的实现。后来, Akasaki 提出了先在衬底沉积一层低温缓冲层, 然后再在上面生长 GaN 的方法。1986 年, Amano 使用了这种插入低温缓冲层的生长方法, 利用 MOCVD 生长出了高质量的 GaN。有了这些高质量的 GaN 之后, Akasaki 和 Amano 等人尝试在 GaN 里实现 p 型掺杂。他们首先尝试了在 GaN 里掺 Zn, 没发现 p 型的电导性。1988 年, 他们又尝试了在 GaN 里掺 Mg, 终于发现了 p 型的电导性。1989 年, 他们在低温缓冲层上, 用硅烷 (SiH_4) 掺杂, 成功地长出了电导率可控的 n 型 GaN, 并制造出了第一支在蓝宝石上的 p-n 结型 GaN 蓝光 LED。1990 年, 他们又制造出了第一支 p-n 结型 GaN 紫外光 LED。

同年, Nakamura 等人发展出了独特的双流式 (Two-flow) MOCVD 系统, 并利用其生长高质量的 GaN。1991 年 Nakamura 等人在 750 度的 N_2 或真空中退火得到高质量的 P 型掺 Mg 的 GaN 材料, 并制造出 p-n 结型 GaN 蓝光 LED。

Nakamura 对生长方法的改进使得 GaN 蓝光 LED 的性能得到很大提高, 并于 1993 年, 由 Nichia 推向了市场。1996, Nakamura 等人报道了第一支连续波长的 GaN 蓝光激光器[38]。

1997 年, Usui and Nam 等人发明了侧向外延技术, 用 MOCVD 生长获得低位错密度的 GaN。

1999 年, Nakamura 等人利用侧向外延技术生长出位错密度小于 $10^6/\text{cm}^2$, 寿命大于 3000 小时的 GaN 激光器。

§ 1.5 GaN 基材料和器件发展遇到的困难

现在的 GaN 基器件主要通过各种外延方法, 如气相外延方法有金属有机物气相外延 (Metal-organic Chemical Vapor DePosition——MOCVD) [39-41]和分子束外延 (Molecular beam epitaxy——MBE) [42, 43], 在异质衬底 (如蓝宝石, 碳化硅和硅) 上生长而成。这带来一些很严重的问题, 那就是薄膜和衬底之间存在的晶格失配和热失配应力会导致异质外延生长的器件结构中产生大量的位错、残余应力和晶片翘曲。这些位错和残余应力将导致器件的效率下降, 寿命大幅缩短; 而翘曲则使得器件的加工难以进行。为了尽可能的减少这些问题, 人们发明了一些特殊的工艺技术, 如低温缓冲层技术和侧向外延技术。即便如此, 器件结构中的位错密度和残余应力依然高居不下, 严重地制约着氮化物器件性能的提高。

异质外延的另一个缺点是, 异质衬底的电阻率比较高或热导率比较低, 这使得器件的制备需要额外的工艺, 如从顶部做电极, 加上散热片等等, 从而令工艺复杂化, 成本也随之增加。

如果能够得到晶格匹配的 GaN 衬底来同质外延生长 GaN 基的氮化物器件, 不但可以减少甚至消除结构缺陷和失配应力的影响, 也可以减少垂直方向的电阻率和提高热导率, 从而获得更高性能的器件。此外, 同质外延还有一个优点, 就是减少工艺流程, 比如说不需要低温缓冲层, 不再需要复杂的技术避免高电导率或低热导率衬底的影响。

要获得大尺寸的 GaN 晶片做衬底, 必须生长大尺寸的 GaN 体材料[44-52]。目前, GaN 体材料的获得主要有两种方法。

第一种方法是氢化物气相外延 (Hydride Vapor Phase Epitaxy —— HVPE) [53-56]。这种法方目前最成熟、最实用, 也是唯一实现商业化的 GaN 体材料生长方法。其主要工艺过程是通过在蓝宝石衬底上用氢化物气相外延的办法生长几百微米甚至几毫米的 GaN 厚膜, 然后通过剥离蓝宝石衬底来得到大尺寸的自支撑 GaN 晶片。这种生长方法的优点是, 成本较低, 可以大批量生产。但是其本身也是在异质衬底上外延生长 GaN 晶片, 所以不可避免地还会具有异质外延的缺点, 如存在位错和翘曲。虽然材料的位错密度随着晶片厚度的增加而逐渐下降, 但仍然没能降低到令人满意的程度。另外, 翘曲问题虽然通过改进工艺在一定层度上可以得到控制, 但是还不能完全消除。

第二种方法是氨热法生长 (Ammonothermal Growth) [49, 57]。这种方法是一种液相生长法, 即将 GaN 多晶粉末或者原料放入密闭的容器中, 并加入氨水和助溶剂。在高温高压下 GaN 多晶粉末或者原料溶解在氨水里, 并通过液体的对流输运到温度相对较低的结晶

区，并在结晶区的籽晶上重结晶，从而使籽晶长大得到大块的单晶。这种方法的优点是可以得到很高质量的 GaN 单晶；缺点是制备条件苛刻，通常需要几百度的高温，几个兆帕到几百兆帕的高压，而且生长速度慢很慢，制备成本比较高，得到的晶体尺寸还不是很大。

相比较之下，利用氢化物气相外延是目前看来最实际，最有产业化前景的 GaN 衬底生长方法。然而目前国际上的销售的 GaN 衬底被少数几个发达国家的大公司垄断。而且由于 GaN 衬底在军事装备制造上有重要的用途，所以高质量的产品是对中国禁运的。在这方面只能走自力更生的路。目前国内的氢化物气相外延生长 GaN 衬底正处于起步阶段，还有很多问题需要解决。其中最重要的问题还是要进一步降低 GaN 晶片的位错密度，减少晶片的翘曲，提高成品率。

尽管从 1973 年就有人用 HVPE 长出了 GaN，但是，由于技术条件的限制以及还不了解这种材料应用的价值，所以人们对它的研究很少且不够深入。直到上个世纪 90 年代，发现了 GaN 在半导体发光器件（LED 和 LD）上的应用价值后，对这种材料的研究才慢慢地热起来。经过二十多年的努力，GaN 的生长及其相关器件得到长足发展，而且部分的器件实现了产业化。但是对 GaN 的基本物理性质的研究还远远不够，这在很大程度上影响了 GaN 生长工艺的完善及器件性能的开发。特别是，直到现在，外延生长的 GaN 结构还存在很高的位错密度（ $10^7 \sim 10^8/\text{cm}^2$ 数量级），仍然没有有效的办法可以把 GaN 基 III 族氮化物的位错密度降低到第一代半导体（硅等），第二代半导体（砷化镓等）的位错密度水平（ $10^2/\text{cm}^2$ 数量级）。这一方面因为 GaN 基器件对位错密度有很高的容忍性，器件的性能似乎对位错密度没有第一代和带二代半导体那么敏感，导致人们更关注的是它的应用而不是基本物理性质的研究；一方面随着人们对 GaN 基器件的应用领域的不断拓展，原来并不是那么关键的位错密度问题才逐渐凸显出来。 $10^7 \sim 10^8/\text{cm}^2$ 数量级的位错密度虽然不影响 GaN 结构在普通 LED 上的应用，但是这对于制备大功率的 LED，或者是高效率、长寿命的激光器而言还是太高了，必须在这基础上再降低 2~3 个数量级。对于制备高功率、高频率的 HEMT 器件，可能还要把错密度降得更低。

为了将器件的位错密度降得足够低，同质外延是一个很必然的选择。然而，我们首先要先把作为衬底的 HVPE 生长的 GaN 晶片的位错密度降得更低。只要位错密度降下来，晶片的翘曲问题也会自然得到解决。目前，无论是国际还是国内 HVPE 生长的 GaN 晶片的位错密度还是在 $10^5 \sim 10^7/\text{cm}^2$ 数量级，能否寻找到一种先进的工艺降低位错密度，减少晶片的翘曲，这取决于我们对位错的形成机制以及位错的运动方式有深入的理解。

虽然在这方面，前人已经做了不少工作[58-107]，但是 GaN 的位错形成和运动特性还

不完全为人所掌握。就目前的研究现状而言,如何进一步降低 GaN 材料生长的位错密度及解释 GaN 器件失效机制,还需要对 GaN 基 III 族氮化物的基本科学问题,即位错的形成和运动机制进行更深入的、更系统的研究。

除了位错,点缺陷也对 GaN 材料的性能也有重要的影响。虽然对 GaN 的点缺陷的相关研究和报道已经很多了,但是随着研究的深入,我们在点缺陷的形成机制以及点缺陷与位错的关系,及点缺陷的发光特性等方面又发现了许多新的现象。这些关于点缺陷的新的发现使得我们对 GaN 材料点缺陷有更全面的理解。

§ 1.5 本论文的研究思路 and 安排

本论文将从理论上和实验上对位错的增殖和运动机理、位错对材料性质的影响以及 GaN 缺陷发光的特点等进行研究。论文安排如下:

第二章从受力分析的角度建立了一个系统的分析方法,可以用来计算沿任意晶体方向生长的 GaN 外延膜的失配位错的最可能滑移系。

第三章利用纳米压痕技术在 GaN 体单晶模拟了位错的增殖和滑移过程。对比研究 GaN 的 c 面和非极性面的位错滑移机制的差异及其对力学性质的影响。对 GaN 的位错密度与力学性质的关系做了系统的研究。对非极性面 GaN 的局域塑性变形做了表征和分析,研究残余的起源问题。

第四章对 v-pit 的内部缺陷的分布和发光特性进行研究。并考察位错密度的对 GaN 的发光的影响。利用拉曼光谱分析 GaN 外延膜的残余应力随着厚度的变化规律,并提出影响残余应力分布的因素。对纳米压痕产生的缺陷的发光特性进行了研究,并对于非故意掺杂的 GaN 的蓝光峰的起源进行了探讨。

第五章是对本论文工作的总结。

第二章 GaN 的位错动力学分析

§ 2.1 GaN 的滑移系

位错的运动是和结构的滑移系统相联系的。滑移系统有两要素，一个是滑移面，另一个是滑移方向。滑移方向是位错的 Burgers 矢量方向，滑移面是位错的运动所在的平面。滑移面必须同时包含 Burgers 矢量和位错线。六方纤锌矿结构 GaN 的滑移系统主要有 11 个，可以分为基面滑移系统，柱面滑移系统和锥面滑移系统三大类[108]。这些滑移系统的示意图见图 2.1，并列于表 2.1 中。

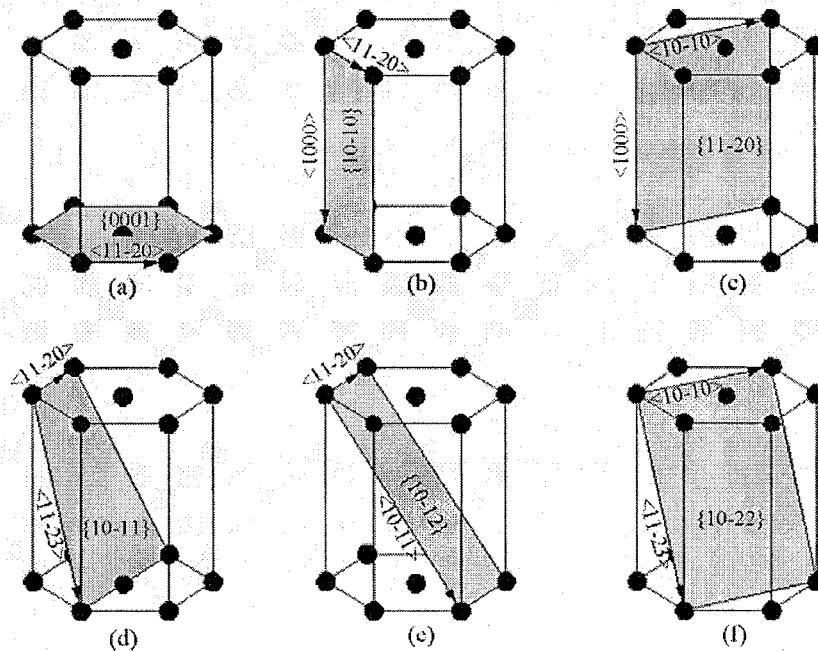


图 2.1 六方结构的 GaN 的滑移系统。

表 2.1 六方结构的 GaN 的滑移系统及分类。

滑移面	滑移系	滑移面	滑移系
基面	$\{0001\}\langle 11-20 \rangle$	锥面	$\{11-22\}\langle 1-100 \rangle$
			$\{1-101\}\langle 11-20 \rangle$
柱面	$\{1-100\}\langle 11-20 \rangle$		$\{1-102\}\langle 11-20 \rangle$
	$\{1-100\}\langle 0001 \rangle$		$\{11-22\}\langle 11-23 \rangle$
	$\{11-20\}\langle 0001 \rangle$		$\{1-101\}\langle 11-23 \rangle$
	$\{11-20\}\langle 1-100 \rangle$		$\{1-102\}\langle 1-101 \rangle$

§ 2.2 GaN 的生长面

GaN 是一种极性半导体，它的极化电场是沿着<0001>方向，即 c 轴方向。极化电场的起源是由于结构的不对称引起的。如图 2.2 所示。GaN 分子在 c 轴方向的总的偶极矩要为 0，必须 c 方向和垂直 c 方向的晶格常数之比 $c/a=1.633$ 。但是，实际上无应力的 GaN 的 c/a 大约是 1.624，小于 1.633，所以 GaN 材料内部存在本征的自发极化场。如果有外加应力存在的话，这个比值还会发生变化，因而还有可能引入压电极化场。

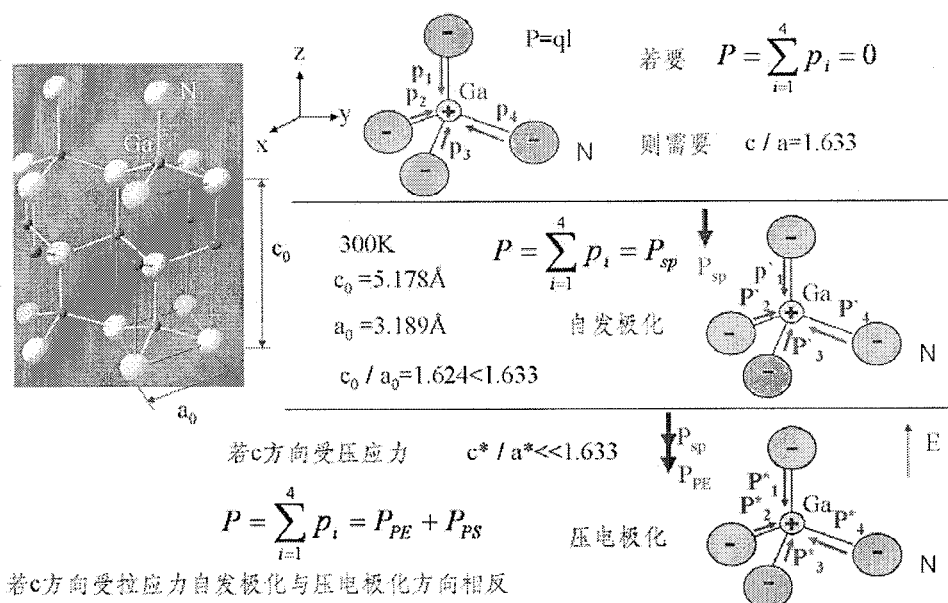


图 2.2 GaN 极化电场起源于结构在 c 轴方向的不对称。

由于极化电场沿着 c 轴方向（如图），传统的 c 面 GaN 基 LED 不可避免的受到量子限制斯塔克效应的影响，电子和空穴在空间上分离，导致 LED 的内量子效率下降。为了避免极化电场的影响，人们提出了用非极性面，a 面或 m 面生长量子阱 LED。非极性面的量子阱结构能有效的避免极化电场引起的能带倾斜和电子和空穴在空间上分离的问题，从而能提高 LED 的内量子效率。

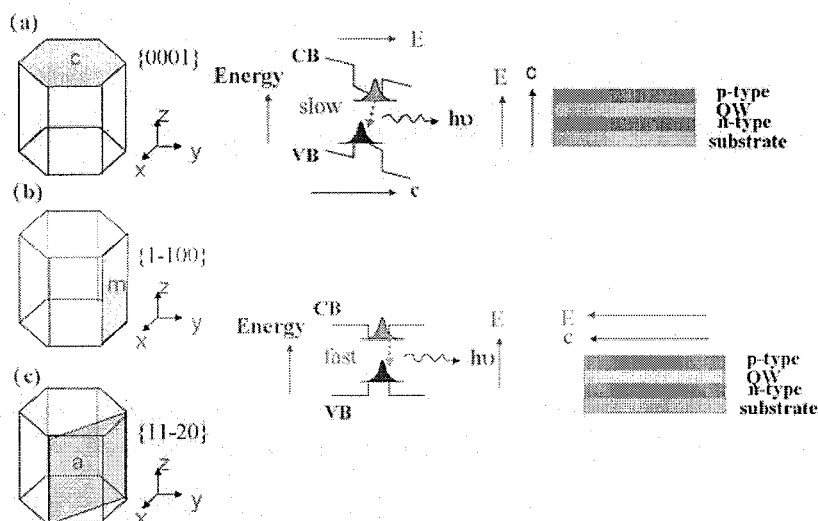


图 2.3 (a)c 面生长的量子阱受极化电场影响, 能带发生倾斜, 电子和空穴在空间上分离。(b)和(c) m 面和 a 面生长的量子阱没有极化电场影响, 能带是平的, 电子和空穴在空间上没有分离。

正如图 2.3 所示, 沿 c 轴方向生长的量子阱, 由于极化电场的影响, 量子阱内电子和空穴在空间上分离, 从而导致其复合效率降低, 而沿非极性方向生长的量子阱(垂直 c 轴), 由于不受极化电场的影响电子和空穴复合效率增加。因此从 2000 年, 人们开始关注并生长非极性 GaN[109-118]。但是非极性 GaN 的生长一直很不顺利, 主要是生长出来的材料质量很差, 层错密度很高, 通常在 10^5 cm^{-1} , 位错密度也高达 10^9 cm^{-2} 以上。利用同质外延可以生长出没有层错, 位错密度在 10^9 cm^{-2} 左右的 GaN。但是很难得到大块的 GaN 体单晶作为衬底。于是人们又采取了折中的办法, 生长半极性面的 GaN, 然后在上面再长量子阱, 做成 LED。半极性面的 GaN 在一定程度上避免了极性面 GaN 受极化电场影响的缺点, 又有望找到一些比较合适的衬底, 从而获得较好的生长质量。

§ 2.3 GaN 薄膜的失配位错及受力分析

在弹性力学的框架内, 薄膜的位错力学分析得到建立且逐步完善[108, 119-123]。本论文中, 在前人力学分析的基础上, 我们试图得到一个系统的分析方法, 用来对 GaN 任意生长面, 失配位错最可能的滑移系统极性分析计算, 可以对生长提供有效的指导。这里的分析方法并不只适用于 GaN, 而且适用于其它外延生长的材料体系。

首先, 先看看晶体中位错受哪些力作用。

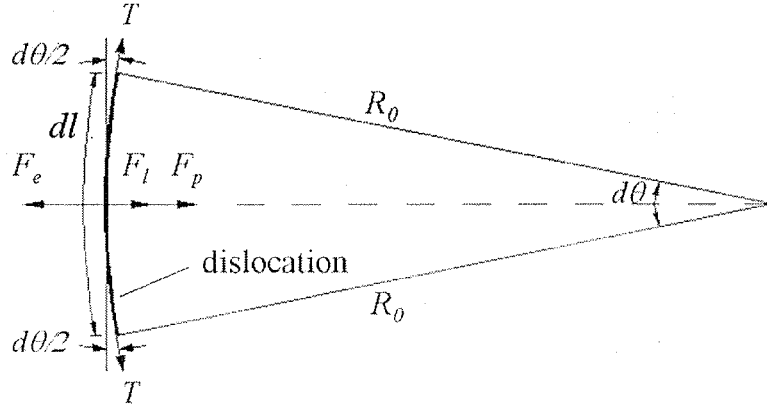
图 2.4 长度为 dl 的位错受力的示意图。

图 2.4 中画出的是一小段长度为 dl 的位错线，在位错线上存在三种力。第一种是外力 F_e ，第二种是位错的线弹性恢复力 F_l ，第三种是位错受到的摩擦力（Peierls 力） F_p 。后两种力是位错运动时受到的阻力。

外力 F_e 的计算公式为：

$$F_e = \tau_e b dl, \quad \tau_e = \bar{n} \cdot \bar{\sigma} \cdot \bar{s} \quad (2.1)$$

其中 τ_e 为滑移面上的剪切应力。其中 $\bar{n}$ 是滑移面的法线方向， $\bar{s}$ 是位错线的 Burgers 矢量方向。

位错的线弹性恢复力 F_l 的计算公式为：

$$F_l = \tau_l b dl = 2T \sin(d\theta/2) \approx T d\theta = T \frac{dl}{R_0}, \quad T = \frac{Gb^2(1-\nu \cos^2 \theta)}{4\pi(1-\nu)} \ln\left(\frac{R}{b}\right) \quad (2.2)$$

其中 T 为位错线的线张力。

位错受到的摩擦力 F_p 的计算公式为：

$$F_p = \tau_p b dl, \quad \tau_p = 2G \left(\frac{1-\nu \cos^2 \alpha}{1-\nu} \right) \omega \times \exp\left(\frac{-2\pi d(1-\nu \cos^2 \alpha) \omega}{(1-\nu)b} \right) \quad (2.3)$$

其中 τ_p 为滑移面上的剪切应力， α 是位错线和 Burgers 矢量之间的夹角，

$\omega = \exp\left(\frac{4\pi^2 nKT}{5GV}\right)$ 是与材料有关的常数， n 为晶胞中的原子数， V 为晶胞体积， T 为温度， K 为玻尔兹曼常数。

三种力都在位错 Burgers 矢量方向进行受力平衡分析。

$F_e \geq F_p + F_l$ 是位错运动的条件。

通过受力分析，可以得到各个滑移系启动的临界应力，以及选择某一晶面作为生长面

时，最有可能先启动哪个滑移系。下面，我们将详细介绍这一计算过程。

首先，我们先关注外力 F_e 的计算。

对于异质外延来说，薄膜受到的外力主要来自于薄膜材料和衬底的晶格失配。

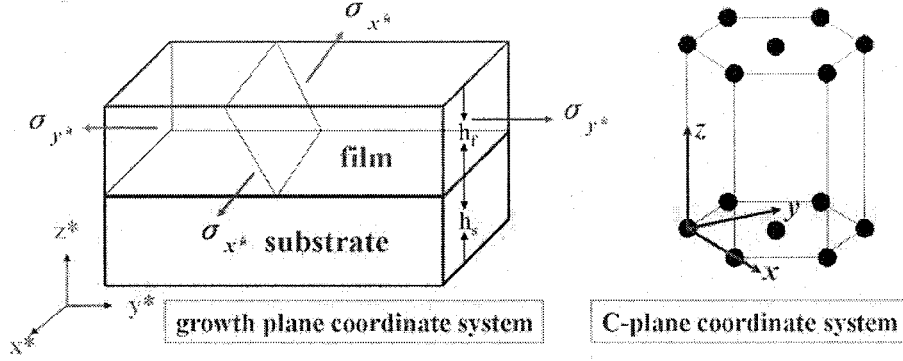


图 2.5 任意生长面的薄膜受双轴应力作用。生长坐标系的三个坐标轴用 x^*, y^*, z^* 表示（左图），c 面坐标系的三个坐标轴用 x, y, z 表示（右图）。

图中，左边给出的是任意生长方向的薄膜的坐标系，右边给出的是 c 面的坐标系。如果以 c 面坐标系为参考标准坐标系，则任意生长面的坐标系可以通过旋转变换来得到。

先看看矢量的旋转规律。

矢量绕 X 轴旋转的变换矩阵为：

$$\begin{bmatrix} x & y & z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x^* & y^* & z^* \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \alpha & \sin \alpha \\ 0 & -\sin \alpha & \cos \alpha \end{bmatrix} \quad (2.4)$$

矢量绕 Y 轴旋转的变换矩阵为：

$$\begin{bmatrix} x & y & z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x^* & y^* & z^* \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \cos \beta & 0 & -\sin \beta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \beta & 0 & \cos \beta \end{bmatrix} \quad (2.5)$$

矢量绕 Z 轴旋转的变换矩阵为：

$$\begin{bmatrix} x & y & z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x^* & y^* & z^* \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \cos \gamma & \sin \gamma & 0 \\ -\sin \gamma & \cos \gamma & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (2.6)$$

这里的旋转是以逆时针从 $x^*-y^*-z^*$ 转到 $x-y-z$ 坐标系为正。

而我们应该注意到，薄膜的应力和应变是二阶张量，对于张量的变换，公式为：

$$\bar{\varepsilon} = Q^T \cdot \bar{\varepsilon}^* \cdot Q \quad (2.7)$$

等号右边 $\mathbf{Q}$ 的上角标 T 表示对矩阵转置。

张量绕 X 轴旋转的变换矩阵为:

$$Q = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \alpha & \sin \alpha \\ 0 & -\sin \alpha & \cos \alpha \end{bmatrix} \quad (2.8)$$

张量绕 Y 轴旋转的变换矩阵为:

$$Q = \begin{bmatrix} \cos \beta & 0 & -\sin \beta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \beta & 0 & \cos \beta \end{bmatrix} \quad (2.9)$$

张量绕 Z 轴旋转的变换矩阵为:

$$Q = \begin{bmatrix} \cos \gamma & \sin \gamma & 0 \\ -\sin \gamma & \cos \gamma & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (2.10)$$

这里的旋转是以逆时针从 $x^*-y^*-z^*$ 转到 $x-y-z$ 坐标系为正的。

知道了变换矩阵之后，还有一个任务就是求生长面坐标系下的应变矩阵。位错刚形成时，衬底厚度 $\gg$ 薄膜厚度，忽略衬底的变形，晶格失配完全在薄膜中协调。这是典型的弹性力学中的平面应力情形。平面应力下的应变矩阵元有三个已知量：

$$\varepsilon_{zz}^* = 0, \varepsilon_{zx}^* = 0, \varepsilon_{vz}^* = 0 \quad (2.11)$$

和三个未知量: $\varepsilon_{xx}^* = ?$, $\varepsilon_{yy}^* = ?$, $\varepsilon_{xy}^* = ?$

现在的任务是要根据衬底和薄膜的晶格结构来求得这三个未知量。

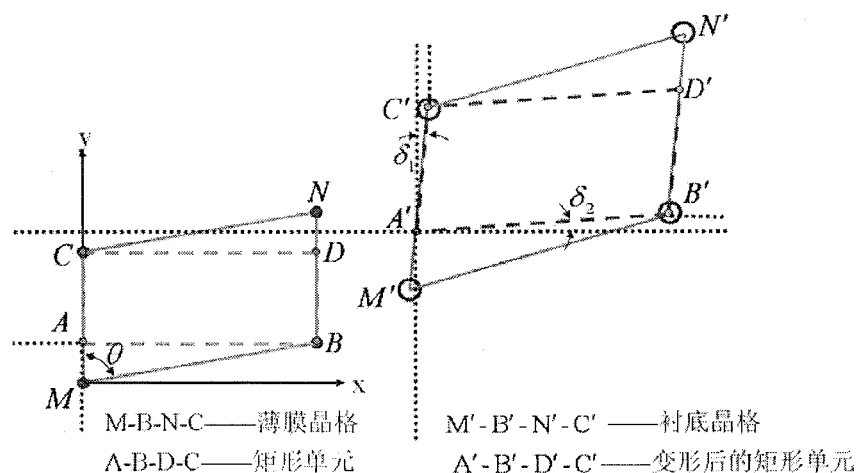


图 2.6 薄膜和衬底的晶格失配示意图。图中 MBNC 为无应变下的薄膜晶格，M'B'N'C' 为衬底的晶格，如果忽略衬底的变形，这也就是薄膜变形后的晶格。

如图 2.6, M-B-N-C 是薄膜晶格, 在这个薄膜晶格中选取一个矩形单元, 选取的原则是要方便计算矩形的边长以及变形后的边长和边长的夹角。M'-B'-N'-C' 是衬底的晶格。因为忽略衬底的变形, 晶格失配完全在薄膜中协调, 所以 M'-B'-N'-C' 也是薄膜变形后的晶格。现在我们研究的是在小角度变形 (即晶格变形前后平行四边形内角变化很小) 的情况下, 所选取的矩形单元的变化, 并由此得到三个未知的应变矩阵元。根据图中的几何关系, 我们可以得到:

$$\varepsilon_{xx}^* = \frac{A'B' - AB}{AB} \approx \frac{M'B' \sin \theta - MB \sin \theta}{MB \sin \theta} = \frac{M'B' - MB}{MB} = \varepsilon_1 \quad (2.12)$$

$$\varepsilon_{yy}^* = \frac{A'C' - AC}{AC} = \varepsilon_2 \quad (2.13)$$

$$\varepsilon_{xy}^* = \frac{1}{2}(\alpha + \beta) = \varepsilon_{\alpha\beta} \quad (2.14)$$

由此, 我们可以把应力矩阵写出来:

$$\bar{\varepsilon}^* = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 & \varepsilon_{\alpha\beta} & 0 \\ \varepsilon_{\alpha\beta} & \varepsilon_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (2.15)$$

从前面的分析可知, 我们将对生长面坐标系下的应力矩阵进行变换, 变到 c 面的坐标系里。在做变换之前, 我们先看看各个面的结构示意图, 然后了解他们的几何关系。在这里, 除了本章第一节给出的几个滑移之外, 我们还增加几个滑移系。依据是 XRD 能测到的所有的面都补齐了。虽然有些滑移矢量, 如 <12-31>, <20-21> 和 <11-22>, 由于滑移距离太长, 而在现实中不太可能出现, 但是为了研究的系统性, 我们依然把其列出来, 如图 2.7 所示。

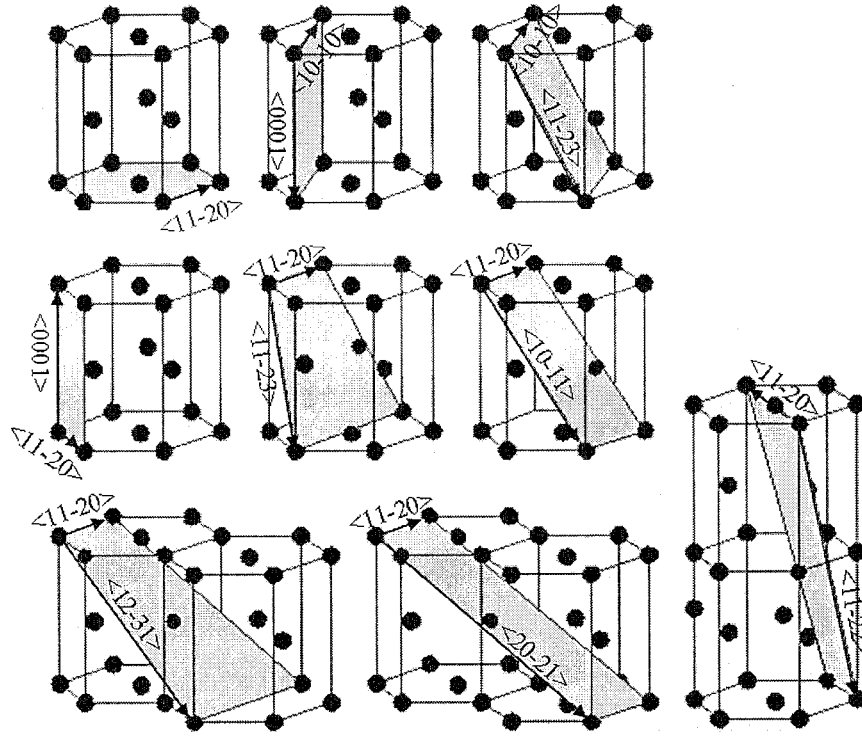


图 2.7 依据 XRD 衍射的衍射晶面列出的所有滑移系。

另外，我们同时把这些滑移系的对应的滑移面的单位法向量和滑移方向的单位法向量给出，以备后面计算需要。表 2.2 中所列出的滑移面都是 XRD 能观察到的面。位错在这些面的可能滑移方向也在表中给出。对比图和表，可以清晰的对六方结构 GaN 的滑移系有一个全面的了解。表中的 n (n_x, n_y, n_z 对应 x, y, z 三个方向的分量) 是表示滑移面的法线方向， s (s_x, s_y, s_z 对应 x, y, z 三个方向的分量) 是表示位错滑移的方向，即 Burgers 矢量方向。 n 和 s 都采用了归一化处理，是一个单位向量。任意两个面的夹角可以利用如下公式进行计算：

$$\cos \alpha = \frac{\vec{n}_a \cdot \vec{n}_b}{|\vec{n}_a| |\vec{n}_b|} \quad (2.16)$$

其中 n_a 和 n_b 是任意两个面的法线方向。

表 2.2 GaN 的可能滑移系及其对应的滑移面的单位法向量和滑移方向的单位法向量。

	Slip system	n_x	n_y	n_z	s_x	s_y	s_z
Basal plane	{0001}<11-20>	0	0	1	1	0	0
Prism plane	{10-10}<11-20>	0	1	0	1	0	0
	{10-10}<0001>	0	1	0	0	0	1
	{11-20}<0001>	1	0	0	0	0	1
	{11-20}<10-10>	1	0	0	0	1	0
Pyramidal planes	{11-22}<10-10>	0.852	0	0.524	0	1	0
	{11-22}<11-23>	0.852	0	0.524	0.524	0	0.852
	{10-11}<11-20>	0	0.883	0.470	1	0	0
	{10-11}<11-23>	0	0.883	0.470	0.524	0	0.852
	{10-12}<11-20>	0	0.684	0.729	1	0	0
	{10-12}<1-101>	0	0.684	0.729	0	0.729	0.684
	{10-13}<11-20>	0	0.531	0.844	1	0	0
	{10-13}<12-31>	0	0.531	0.844	0.272	0.816	0.511
	{10-14}<11-20>	0	0.425	0.905	1	0	0
	{10-14}<20-21>	0	0.425	0.905	0	0.905	0.425
	{20-21}<11-20>	0	0.966	0.257	1	0	0
	{20-21}<11-22>	0	0.966	0.257	0.425	0.425	0.799

通过绕 x 轴旋转变换，能从生长面坐标系变到 c 面坐标系的面有六个：(1000), (10-11), (10-12), (10-13), (10-14), (20-21)。而(2000)和(1000)是等效的，所以只要研究其中一个面。

通过绕 y 轴旋转变换，能从生长面坐标系变到 c 面坐标系的面有两个：(11-20), (11-22)。

先看绕 x 轴旋转的变换：

$$\begin{aligned}
 \bar{\varepsilon} &= Q^T \cdot \bar{\varepsilon}^* \cdot Q \\
 &= \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \alpha & -\sin \alpha \\ 0 & \sin \alpha & \cos \alpha \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \varepsilon_1 & \varepsilon_{\alpha\beta} & 0 \\ \varepsilon_{\alpha\beta} & \varepsilon_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \alpha & \sin \alpha \\ 0 & -\sin \alpha & \cos \alpha \end{bmatrix} \\
 &= \begin{bmatrix} \varepsilon_1 & \varepsilon_{\alpha\beta} & 0 \\ \varepsilon_{\alpha\beta} \cos \alpha & \varepsilon_2 \cos \alpha & 0 \\ \varepsilon_{\alpha\beta} \sin \alpha & \varepsilon_2 \sin \alpha & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \alpha & \sin \alpha \\ 0 & -\sin \alpha & \cos \alpha \end{bmatrix} \\
 &= \begin{bmatrix} \varepsilon_1 & \varepsilon_{\alpha\beta} \cos \alpha & \varepsilon_{\alpha\beta} \sin \alpha \\ \varepsilon_{\alpha\beta} \cos \alpha & \varepsilon_2 \cos^2 \alpha & \varepsilon_2 \cos \alpha \sin \alpha \\ \varepsilon_{\alpha\beta} \sin \alpha & \varepsilon_2 \cos \alpha \sin \alpha & \varepsilon_2 \sin^2 \alpha \end{bmatrix}
 \end{aligned} \tag{2.17}$$

由虎克 (Hooke) 定律可知，应力和应变有如下关系：

$$\sigma_{ij} = \lambda_{ijkl} \varepsilon_{kl} \tag{2.18}$$

写成矩阵形式：

$$\begin{bmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \lambda_{xxxx} & \lambda_{xyxy} & \lambda_{xxzz} & \lambda_{xyyz} & \lambda_{xxzx} & \lambda_{xxzy} \\ \cdot & \lambda_{yyyy} & \lambda_{yyzz} & \lambda_{yyyz} & \lambda_{yyzx} & \lambda_{yyxy} \\ \cdot & \cdot & \lambda_{zzzz} & \lambda_{zzyz} & \lambda_{zzzx} & \lambda_{zzxy} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \lambda_{yzyz} & \lambda_{yzzx} & \lambda_{yzyx} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \lambda_{zxzx} & \lambda_{zxxy} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \lambda_{xyxy} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} \\ \varepsilon_{xy} \end{bmatrix} \quad (2.19)$$

认为 c 平面上力学性质各向同性则：

$$\begin{bmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \lambda_{xxxx} & \lambda_{xyxy} & \lambda_{xxzz} & 0 & 0 & 0 \\ \cdot & \lambda_{yyyy} & \lambda_{yyzz} & 0 & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & \lambda_{zzzz} & 0 & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \lambda_{yzyz} & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \lambda_{zxzx} & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & (\lambda_{xxxx} - \lambda_{xyxy}) \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} \\ \varepsilon_{xy} \end{bmatrix} \quad (2.20)$$

变换矩阵中的矩阵元是一些常数，可以通过实验和理论计算得到：

$$\begin{aligned} \lambda_{xxxx} &= \lambda_{yyyy} = C_{11}, \lambda_{xyxy} = C_{12}, \\ \lambda_{xxzz} &= \lambda_{yyzz} = C_{13}, \\ \lambda_{zzzz} &= C_{33}, \lambda_{yzyz} = \lambda_{zxzx} = C_{44} \end{aligned} \quad (2.21)$$

我们采用的是文献的结果：

表 2.3 GaN 的弹性常数[13]

C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}
390	145	106	398	105

单位是 GPa。

将表 2.3 数据代入 2.20 式，可以得到：

$$\begin{aligned}
\begin{bmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} 390 & 145 & 106 & 0 & 0 & 0 \\ \cdot & 390 & 106 & 0 & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & 398 & 0 & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & 105 & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 105 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 245 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \cos^2 \alpha \\ \varepsilon_2 \sin^2 \alpha \\ \varepsilon_2 \cos \alpha \sin \alpha \\ \varepsilon_{\alpha\beta} \sin \alpha \\ \varepsilon_{\alpha\beta} \cos \alpha \end{bmatrix} \\
&= \begin{bmatrix} 390\varepsilon_1 + 145\varepsilon_2 \cos^2 \alpha + 106\varepsilon_2 \sin^2 \alpha \\ 390\varepsilon_2 \cos^2 \alpha + 106\varepsilon_2 \sin^2 \alpha \\ 398\varepsilon_2 \sin^2 \alpha \\ 105\varepsilon_2 \cos \alpha \sin \alpha \\ 105\varepsilon_{\alpha\beta} \sin \alpha \\ 245\varepsilon_{\alpha\beta} \cos \alpha \end{bmatrix}
\end{aligned} \tag{2.22}$$

由此得到在晶格失配的情况下，薄膜的应力矩阵。

由 τ_e 的计算公式可知，外力在各个滑移系的投影是不一样的。根据应力矩阵和滑移面的法向矢量及 Burgers 矢量，可以计算出任意滑移系的由外力引起的剪切应力的大小：

$$\tau_e = \vec{n} \cdot \vec{\sigma} \cdot \vec{s} = \begin{bmatrix} n_1 & n_2 & n_3 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} & \sigma_{yz} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} s_1 \\ s_2 \\ s_3 \end{bmatrix} \tag{2.23}$$

我们把计算结果列于表 2.4 中。

表 2.4 各个滑移系对应的剪切应力分量（绕 x 轴旋转）。

	Slip system	τ_e (GPa)
Basal plane	{0001}<11-20>	$105\varepsilon_{\alpha\beta} \sin \alpha$
Prism plane	{10-10}<11-20>	$245\varepsilon_{\alpha\beta} \cos \alpha$
	{10-10}<0001>	$105\varepsilon_2 \cos \alpha \sin \alpha$
	{11-20}<0001>	$105\varepsilon_{\alpha\beta} \sin \alpha$
	{11-20}<10-10>	$245\varepsilon_{\alpha\beta} \cos \alpha$
Pyramidal planes	{11-22}<10-10>	$208.74\varepsilon_{\alpha\beta} \cos \alpha + 55.02\varepsilon_2 \cos \alpha \sin \alpha$
	{11-22}<11-23>	$173.940\varepsilon_1 + 105.105\varepsilon_{\alpha\beta} \sin \alpha + (64.670 + 160.114 \sin^2 \alpha)\varepsilon_2$
	{10-11}<11-20>	$(216.335 \cos \alpha + 49.35 \sin \alpha)\varepsilon_{\alpha\beta}$
	{10-11}<11-23>	$(113.435 \cos \alpha + 25.83 \sin \alpha)\varepsilon_{\alpha\beta} + (78.96 \cos \alpha \sin \alpha + 159.2 \sin^2 \alpha)\varepsilon_2$
	{10-12}<11-20>	$167.58\varepsilon_{\alpha\beta} \cos \alpha + 76.545\varepsilon_{\alpha\beta} \sin \alpha$
	{10-12}<1-101>	$(194.61 + 56.886 \sin^2 \alpha + 105 \cos \alpha \sin \alpha)\varepsilon_2$
	{10-13}<11-20>	$(130.095 \cos \alpha + 88.62 \sin \alpha)\varepsilon_{\alpha\beta}$
	{10-13}<12-31>	$(35.28 \cos \alpha + 24.15 \sin \alpha)\varepsilon_{\alpha\beta} + (168.87 + 48.566 \sin^2 \alpha + 100.8 \cos \alpha \sin \alpha)\varepsilon_2$
	{10-14}<11-20>	$(221.725 \cos \alpha + 44.625 \sin \alpha)\varepsilon_{\alpha\beta}$
	{10-14}<20-21>	$(150.15 + 43.89 \sin^2 \alpha + 105 \cos \alpha \sin \alpha)\varepsilon_2$
	{20-21}<11-20>	$(236.67 \cos \alpha + 26.985 \sin \alpha)\varepsilon_{\alpha\beta}$
	{20-21}<11-22>	$(100.695 \cos \alpha + 11.445 \sin \alpha)\varepsilon_{\alpha\beta} + (125.156 + 35.134 \cos^2 \alpha + 92.4 \cos \alpha \sin \alpha)\varepsilon_2$

再看绕 y 轴旋转的变换:

$$\begin{aligned}
 \bar{\varepsilon} &= Q^T \cdot \bar{\varepsilon}^* \cdot Q = \begin{bmatrix} \cos \beta & 0 & \sin \beta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \beta & 0 & \cos \beta \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \varepsilon_1 & \varepsilon_{\alpha\beta} & 0 \\ \varepsilon_{\alpha\beta} & \varepsilon_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \cos \beta & 0 & -\sin \beta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \beta & 0 & \cos \beta \end{bmatrix} \\
 &= \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \cos \beta & \varepsilon_{\alpha\beta} \cos \beta & 0 \\ \varepsilon_{\alpha\beta} & \varepsilon_2 & 0 \\ -\varepsilon_1 \sin \beta & -\sin \beta \varepsilon_{\alpha\beta} & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \cos \beta & 0 & -\sin \beta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \beta & 0 & \cos \beta \end{bmatrix} \\
 &= \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \cos^2 \beta & \varepsilon_{\alpha\beta} \cos \beta & -\varepsilon_1 \sin \beta \cos \beta \\ \varepsilon_{\alpha\beta} \cos \beta & \varepsilon_2 & -\varepsilon_{\alpha\beta} \sin \beta \\ -\varepsilon_1 \sin \beta \cos \beta & -\sin \beta \varepsilon_{\alpha\beta} & \varepsilon_1 \sin^2 \beta \end{bmatrix}
 \end{aligned} \tag{2.24}$$

由虎克 (Hooke) 定律可得:

$$\begin{aligned}
 \begin{bmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} 390 & 145 & 106 & 0 & 0 & 0 \\ \cdot & 390 & 106 & 0 & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & 398 & 0 & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & 105 & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 105 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 245 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \cos^2 \beta \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_1 \sin^2 \beta \\ -\varepsilon_{\alpha\beta} \sin \beta \\ -\varepsilon_1 \sin \beta \cos \beta \\ \varepsilon_{\alpha\beta} \cos \beta \end{bmatrix} \\
 &= \begin{bmatrix} 390\varepsilon_1 \cos^2 \beta + 145\varepsilon_2 + 106\varepsilon_1 \sin^2 \beta \\ 390\varepsilon_2 + 106\varepsilon_1 \sin^2 \beta \\ 398\varepsilon_1 \sin^2 \beta \\ -105\varepsilon_{\alpha\beta} \sin \beta \\ -105\varepsilon_1 \sin \beta \cos \beta \\ 245\varepsilon_{\alpha\beta} \cos \beta \end{bmatrix}
 \end{aligned} \tag{2.25}$$

由 τ_e 的计算公式:

$$\tau_e = \bar{n} \cdot \bar{\sigma} \cdot \bar{s} = \begin{bmatrix} n_1 & n_2 & n_3 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} & \sigma_{yz} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} s_1 \\ s_2 \\ s_3 \end{bmatrix} \tag{2.26}$$

得到各个面的剪切应力, 我们把计算结果列于下表 2.5。.

表 2.5 各个滑移系对应的剪切应力分量 (绕 y 轴旋转)。

	Slip system	τ (GPa)
Basal plane	{0001}<11-20>	$-105\epsilon_1 \sin \beta \cos \beta$
Prism plane	{10-10}<11-20>	$245\epsilon_{ap} \cos \beta$
	{10-10}<0001>	$-105\epsilon_{ap} \sin \beta$
	{11-20}<0001>	$-105\epsilon_1 \sin \beta \cos \beta$
	{11-20}<10-10>	$245\epsilon_{ap} \cos \beta$
Pyramidal planes	{11-22}<10-10>	$208.74\epsilon_{ap} \cos \beta - 55.02\epsilon_{ap} \sin \beta$
	{11-22}<11-23>	$(173.940 - 105.105 \sin \beta \cos \beta + 50.844 \sin^2 \beta)\epsilon_1 + 64.670\epsilon_2$
	{10-11}<11-20>	$216.335\epsilon_{ap} \cos \beta - 49.35\epsilon_1 \sin \beta \cos \beta$
	{10-11}<11-23>	$(113.435 \cos \beta - 78.96 \sin \beta)\epsilon_{ap} + (159.2 \sin^2 \beta - 25.83 \sin \beta \cos \beta)\epsilon_1$
	{10-12}<11-20>	$167.58\epsilon_{ap} \cos \beta - 76.545\epsilon_1 \sin \beta \cos \beta$
	{10-12}<11-101>	$194.61\epsilon_2 + 251.496 \sin^2 \beta \epsilon_1 - 104.895\epsilon_{ap} \sin \beta$
	{10-13}<11-20>	$130.095\epsilon_{ap} \cos \beta - 88.62\epsilon_1 \sin \beta \cos \beta$
	{10-13}<12-31>	$(35.28 \cos \beta - 100.8 \sin \beta)\epsilon_{ap} - (24.15 \sin \beta \cos \beta + 217.436 \sin^2 \beta)\epsilon_1 + 168.87\epsilon_2$
	{10-14}<11-20>	$221.725\epsilon_{ap} \cos \beta - 44.625\epsilon_1 \sin \beta \cos \beta$
	{10-14}<20-21>	$150.15\epsilon_2 - 105\epsilon_{ap} \sin \beta + 194.04\epsilon_1 \sin^2 \beta$
	{20-21}<11-20>	$236.67\epsilon_{ap} \cos \beta - 26.985\epsilon_1 \sin \beta \cos \beta$
	{20-21}<11-22>	$(100.695 \cos \beta - 92.4 \sin \beta)\epsilon_{ap} + 160.29\epsilon_2 + (125.156 \sin^2 \beta - 11.445 \sin \beta \cos \beta)\epsilon_1$

位错除了受到滑移面上的外力之外, 还有受到两个阻力, 一个是位错的线弹性恢复力 F_l , 另一个是位错受到的摩擦力 (Peierls 力) F_p 。

现在, 我们考虑的是单位长度的位错的受力, 即 $dl=1$ 的情形。根据位错的线弹性恢复力 F_l 的计算公式和位错受到的摩擦力 F_p 的计算公式, 我们可以得到各个滑移系的位错运动受到的阻力的大小。

位错的线弹性恢复力 F_l 的计算公式为:

$$F_l = \tau_l b dl = 2T \sin(d\theta/2) \approx T d\theta = \frac{Gb^2(1-\nu \cos^2 \theta)}{4\pi(1-\nu)} \ln\left(\frac{R}{b}\right) \frac{dl}{R_0}, \quad (2.27)$$

其中 R 为包围位错线的弹性体半径, R_0 为位错线的曲率半径。我们参考前人的工作, 将薄膜位错分为三状态, a-b 表示外力比较小, 位错弯曲很小, 此时外力还不足以让位错运动。c-d 则是外力较大的情形, 这时外力和位错受到的阻力基本平衡, 位错处于即将运动的临界状态。继续增加外力, 位错开始运动, 此时位错弯曲较大。如图 2.8 所示。

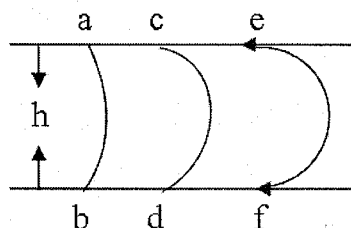


图 2.8 薄膜中的位错在不同外力下弯曲变形的示意图。

作为估算，我们假设位错运动时弯成个半圆环，则上面的公式中的 R 取为薄膜的厚度 h ， R_0 取为薄膜的厚度 h 的一半。

$$F_l \approx \frac{Gb^2(1-\nu \cos^2 \theta)}{2\pi(1-\nu)} \ln\left(\frac{h}{b}\right) \frac{dl}{h} \quad (2.28)$$

其中剪切弹性模量为 $G=157.56$ GPa，对刃位错 $\cos\theta=0$ ，对于螺位错 $\cos\theta=1$ 。

对刃位错则有：

$$F_l = Td\theta = T \frac{dl}{h/2} = 2T \frac{dl}{h} = 3.06 \times 10^{10} \ln\left(\frac{h}{b}\right) \frac{b^2}{h} dl \quad (2.29)$$

对螺位错则有：

$$F_l = Td\theta = T \frac{dl}{h/2} = 2T \frac{dl}{h} = 2.5 \times 10^{10} \ln\left(\frac{h}{b}\right) \frac{b^2}{h} dl \quad (2.30)$$

位错受到的摩擦力 F_p 的计算公式为：

$$F_p = 2G \left(\frac{1-\nu \cos^2 \alpha}{1-\nu} \right) \omega \times \exp\left(\frac{-2\pi d(1-\nu \cos^2 \alpha)\omega}{(1-\nu)b} \right) bdl \quad (2.31)$$

其中泊松比为 $\nu=0.183$ ， ω 是一个与材料相关的常数：

$$\omega = \exp\left(\frac{4\pi^2 nKT}{5GV} \right) \quad (2.32)$$

其中波尔兹曼常数 $K=1.3806503 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ ， n 为晶胞原子数， V 为晶胞体积， T 为绝对温度。对于 GaN 而言， $V=45.664 \times 10^{-30} \text{ m}^3$ ， $n=4$ ，生长温度约为 1000 摄氏度， T 取 1300 K。计算得 $\omega=1.075$ 。

对刃位错则有：

$$\tau_p = 195.627 \times 10^9 \times \exp\left(-8.263 \times \frac{d}{b} \right) \quad (2.33)$$

对螺位错则有：

$$\tau_p = 159.826 \times 10^9 \times \exp\left(-6.751 \times \frac{d}{b} \right) \quad (2.34)$$

由 F_p 的计算公式 $F_p = \tau_p bdl$ 可得到各个滑移系对应的位错受到的摩擦力。

各个滑移系对应的阻力计算结果如表 2.5 所示。

表 2.5 GaN 各个滑移系对应的弹性恢复力和摩擦阻力计算结果。

Slip system	h (nm)	b (Å)	d (Å)	F_i (N)		F_p (N)		F_i+F_p (N)	
				刃位错	螺位错	刃位错	螺位错	刃位错	螺位错
{0001}<11-20>	100	3.189	2.595	0.185	0.151	0.075	0.210	0.260	0.361
{10-10}<11-20>	100	3.189	2.763	0.183	0.150	0.049	0.147	0.232	0.297
{10-10}<0001>	100	5.185	2.763	0.485	0.396	1.241	2.270	1.726	2.666
{11-20}<0001>	100	5.185	1.595	0.530	0.433	7.985	10.387	8.515	10.820
{11-20}<10-10>	100	5.523	1.595	0.601	0.491	9.937	12.563	10.538	13.055
{11-22}<10-10>	100	5.523	1.359	0.616	0.503	14.145	16.764	14.761	17.268
{11-22}<11-23>	100	6.087	1.359	0.748	0.611	18.821	21.551	19.569	22.162
{10-11}<11-20>	100	3.189	2.439	0.187	0.153	0.112	0.292	0.300	0.445
{10-11}<11-23>	100	6.087	2.439	0.682	0.557	4.344	6.505	5.026	7.062
{10-12}<11-20>	100	3.189	1.891	0.195	0.159	0.465	0.931	0.660	1.090
{10-12}<1-101>	100	7.575	1.891	1.101	0.900	18.835	22.445	19.936	23.344
{10-13}<11-20>	100	3.189	1.466	0.203	0.166	1.398	2.288	1.601	2.454
{10-13}<12-31>	100	8.733	1.466	1.523	1.244	42.676	44.940	44.199	46.184
{10-14}<11-20>	100	3.189	1.174	0.210	0.172	2.978	4.246	3.188	4.417
{10-14}<20-21>	100	12.203	1.174	3.075	2.512	107.809	101.870	110.883	104.382
{20-21}<11-20>	100	3.189	1.335	0.206	0.168	1.963	3.019	2.168	3.188
{20-21}<11-22>	100	10.732	1.335	2.333	1.906	75.112	74.065	77.445	75.971

下面举个例子说明如何计算某一生长面的失配位错对应的滑移系。

我们选择{11-22}这个面为衬底，原因是这个半极性面的失配位错已经有文献进行详细的研究，方便将我们的计算结果与他们的报道进行比较。

先计算{11-22}和{0001}面的夹角。

$$\cos \beta = \frac{\vec{n}_a \cdot \vec{n}_b}{|\vec{n}_a| |\vec{n}_b|} = \frac{[0.852 \ 0 \ 0.524] \cdot [0 \ 0 \ 1]^T}{1} = 0.524$$

$$\beta = 58.399^\circ, \quad \sin \beta = 0.852$$

只考虑等轴应变情况，即

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_m, \quad \varepsilon_{\alpha\beta} = 0$$

则，各个滑移系上的剪切分量如表 2.6 所示。

比较表 2.5 和表 2.6，并利用位错运动的条件 $F_e \geq F_p + F_i$ ，及外力 F_e 的计算公式

$F_e = \tau_e b d l$ ，并令 $d l = 1$ 。我们可以得到各个滑移系启动的的临界失配应变 ε_{mc} (即 $F_e = F_p + F_i$

时的 ε_m 值)。对刃位错时的计算结果见表 2.7，对螺位错时的计算结果见表 2.8。

表 2.6 以{11-22}为生长面时，晶格失配应力各个面上的剪切分量。

	Slip system	τ_c (GPa)
Basal plane	{0001}<11-20>	-46.877
Prism plane	{10-10}<11-20>	0
	{10-10}<0001>	0
	{11-20}<0001>	-46.877
	{11-20}<10-10>	0
Pryamidal planes	{11-22}<10-10>	62.50272
	{11-22}<11-23>	228.5939
	{10-11}<11-20>	-22.0322
	{10-11}<11-23>	104.0322
	{10-12}<11-20>	-34.1734
	{10-12}<1-101>	377.172
	{10-13}<11-20>	-39.5642
	{10-13}<12-31>	0.250619
	{10-14}<11-20>	-19.9227
	{10-14}<20-21>	291.0044
	{20-21}<11-20>	-12.0474
	{20-21}<11-22>	246.0316

表 2.7 对于刃位错，各个滑移系的临界失配应变值的计算结果。

	Slip system	F_e (N)	F_l (N)	F_p (N)	ϵ_{mc}
Basal plane	{0001}<11-20>	14.949	0.185	0.075	0.017
Prism plane	{10-10}<11-20>	0.000	0.183	0.049	
	{10-10}<0001>	0.000	0.485	1.241	
	{11-20}<0001>	24.306	0.530	7.985	0.350
	{11-20}<10-10>	0.000	0.601	9.937	
Pryamidal planes	{11-22}<10-10>	34.520	0.616	14.145	0.428
	{11-22}<11-23>	139.145	0.748	18.821	0.141
	{10-11}<11-20>	7.026	0.187	0.112	0.043
	{10-11}<11-23>	63.324	0.682	4.344	0.079
	{10-12}<11-20>	10.898	0.195	0.465	0.061
	{10-12}<1-101>	285.708	1.101	18.835	0.070
	{10-13}<11-20>	12.617	0.203	1.398	0.127
	{10-13}<12-31>	0.219	1.523	42.676	201.944
	{10-14}<11-20>	6.353	0.210	2.978	0.502
	{10-14}<20-21>	355.113	3.075	107.809	0.312
	{20-21}<11-20>	3.842	0.206	1.963	0.564
	{20-21}<11-22>	264.041	2.333	75.112	0.293

表 2.8 对于螺位错, 各个滑移系的临界失配应变值的计算结果。

	Slip system	F_e (N)	F_l (N)	F_p (N)	ϵ_{mc}
Basal plane	{0001}<11-20>	14.949	0.151	0.210	0.024
Prism plane	{10-10}<11-20>	0.000	0.150	0.147	
	{10-10}<0001>	0.000	0.396	2.270	
	{11-20}<0001>	24.306	0.433	10.387	0.445
	{11-20}<10-10>	0.000	0.491	12.563	
Pyramidal planes	{11-22}<10-10>	34.520	0.503	16.764	0.500
	{11-22}<11-23>	139.145	0.611	21.551	0.159
	{10-11}<11-20>	7.026	0.153	0.292	0.063
	{10-11}<11-23>	63.324	0.557	6.505	0.112
	{10-12}<11-20>	10.898	0.159	0.931	0.100
	{10-12}<1-101>	285.708	0.900	22.445	0.082
	{10-13}<11-20>	12.617	0.166	2.288	0.195
	{10-13}<12-31>	0.219	1.244	44.940	211.016
	{10-14}<11-20>	6.353	0.172	4.246	0.695
	{10-14}<20-21>	355.113	2.512	101.870	0.294
	{20-21}<11-20>	3.842	0.168	3.019	0.830
	{20-21}<11-22>	264.041	1.906	74.065	0.288

得到的结论是, 基面的滑移最容易产生, 失配位错最有可能的滑移系是 {0001}<11-20>, 这和文献[124]的实验结果是完全一致的。

§ 2.4 本章小结

本章从受力分析的角度建立了一个系统的分析方法，可以用来计算沿任意晶体方向生长的 GaN 外延膜的失配位错的最可能滑移系。并将计算的部分结果与已报道的文献进行比较，得出一致的结果。进一步，需要将理论和实验结合，找到一个理想的生长面，用这个面生长的 GaN 对晶格失配的容忍度最高，最不容易产生位错。

第三章 GaN 位错运动特性的纳米力学研究

§ 3.1 纳米压痕模拟 GaN 位错的成核和滑移

纳米压痕是最近二十年才发展起来的一门学科。1992 年, Oliver 和 Pharr 两位学者发展了利用负载与压痕深度的关系曲线来计算材料的硬度和弹性模量的技术[124]。

这种纳米压痕技术可以克服拉伸力学测试中小尺度样品不易加工和操作的缺点, 同时可以获得微小尺度接触变形的信息, 因此, 被广泛用于材料的力学性能和弹塑性变形研究。

近来, 纳米压痕出现了一个新的用途, 那就是模拟晶体里的缺陷成核, 并研究缺陷的运动特性[125-133]。早在 2001 年, Andrew Gouldstone 等人就利用肥皂泡构造了一个面心立方结构[131]。肥皂泡的尺寸是 $250\text{mm} \times 250\text{mm}$, 模拟一种半无限平面的情形。每个肥皂泡的直径是 1mm , 用来代表直径是 0.3nm 的原子。所有相关的尺寸都按比例放大, 包括纳米压痕的压针。模拟压针的半径有 8nm 和 28nm 两种。加荷载的方向是 $\langle 121 \rangle$ 。在两种不同直径的压针作用下, 位错的成核都是出现在表面以下, 大约 0.78 倍压针和样品接触半径的地方。随外加荷载的增加, 位错分成两部分, 一部分向晶体内部表面滑移, 另一部分向晶体的表面滑移, 然后在表面产生台阶。通过位错的定义可以知道, 产生的是一个刃位错, 伯格矢量沿 $\langle 110 \rangle$ 方向。如果样品表面粗糙的话, 位错的成核容易发生在离表面很近的地方, 如果表面比较光滑的话, 位错的成核容易发生在晶体内部。

2002 年, Ju Li 等人利用分子动力学和有限元模拟得到了铝膜产生位错的临界应力, 并再现了位错从产生到滑移的过程。

自 1960 年代以来, 人们就用位错理论来解释晶体塑性变形。对于大块的体材料, 这方面的理解并没有遇到太多的困难。然而, 对于很小的尺度, 比如说微机电系统 (microelectromechanical system——MEMS) 上发生的塑性变形, 正逐渐的对人们的传统的理解方式形成挑战。

纳米压痕实验通过压针在一个完整的晶体里引入体积很小的塑性变形, 把我们对原子尺度的弹性和塑性变形的理解推到了一个新的高度。找到可靠的测试手段来表征纳米尺度结构的变形、运动、开裂和形成缺陷是纳米力学所面临的首要问题。同时, 我们也需要更好地理解主导材料纳米尺度的力学行为的基本物理规律。

纳米压痕产生的位错和生长出来的位错本质上是一样的, 但是也有一些区别。生长出来的位错比较分散, 周围通常有点缺陷修饰。而纳米压痕产生的位错周围一般没有点缺陷

的修饰，是一种比较纯的位错。另外纳米压痕产生的位错比较集中，有利于实验上对位错滑移的观察和追踪，是研究位错增殖和运动的很好的手段。比如就有人利用在透射电镜里加入纳米压痕设备的办法原位观察位错的外力作用下的运动。

纳米压痕技术对 GaN 材料的研究也有不少的报道，包括利用透射电镜和阴极荧光观察位错的滑移系，利用拉曼光谱研究局域塑性变形的残余应力。纳米压痕在 GaN 薄膜的 C 面产生的位错已经被证实是沿 $\{10\bar{1}1\}$ 和 $\{0001\}$ 两个滑移面[134-139]。但是，这些关于纳米压痕位错的报道都是关于位错的结构，对于位错运动的机理并没有很清晰的描述。本章我们将重点讨论在纳米压痕产生过程中位错增殖和滑移的机理。

§ 3.2 GaN 局域塑性变形的位错的成核及滑移

C 面 GaN 的位错滑移机制通过纳米压痕技术和阴极荧光光谱进行研究。GaN 的力-位移曲线是通过纳米压痕仪直接获得的。

纳米压痕仪的压针有多种形状，这里我们用到的有两种，一种是圆锥形压针，它的尖端半径是 5 微米，另一种是倒金字塔型的三棱压针，又叫玻氏压针，其前端半径大约是 50 纳米。本小节我们实验用的是圆锥形压针。样品是 HVPE 生长的 1mm 的 GaN 单晶体。压痕压在 GaN 的 c 面。首先看看纳米压痕仪在加压过程中直接测到的力-位移曲线（如图 3.1 所示）。压痕深度为 500 nm 深，到达最大深度后保持压力不变 10 秒，然后卸载压力。卸载外力后，压痕发生部分的弹性恢复，最后还剩下大约 300 nm 深。在加载过程，可以看到力-位移曲线有一个明显的突变点。这个突变点通常认为是产生位错，或者是发生了相变。对于 GaN 来说，从已经报道的研究结果看，都是认为突变点是产生了位错。不过令人困惑的是，有些文献观察到了多个突变点，有些则只有一个。分析显示，具有多个突变点的力学实验都是在薄膜上做的，可能会受衬底影响，或者受残余应力的影响。而在 GaN 单晶体上的力学测试只有一个突变点。

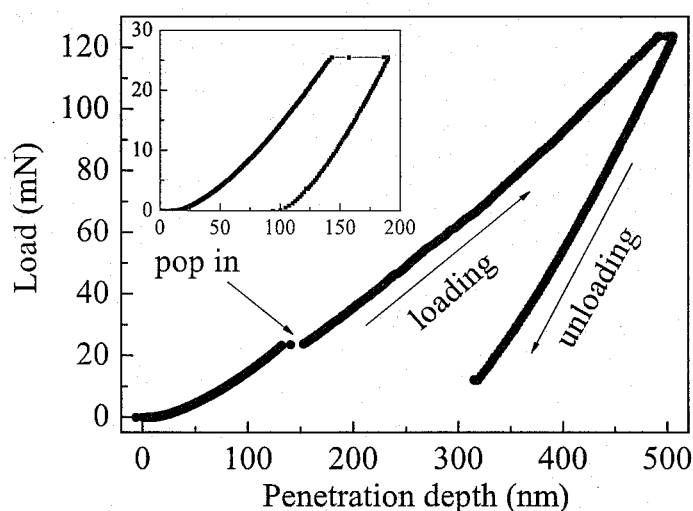


图 3.1 力-位移曲线，压痕压入深度 500nm。插图是最大加载压力为 25mN 的压痕的力-位移曲线。

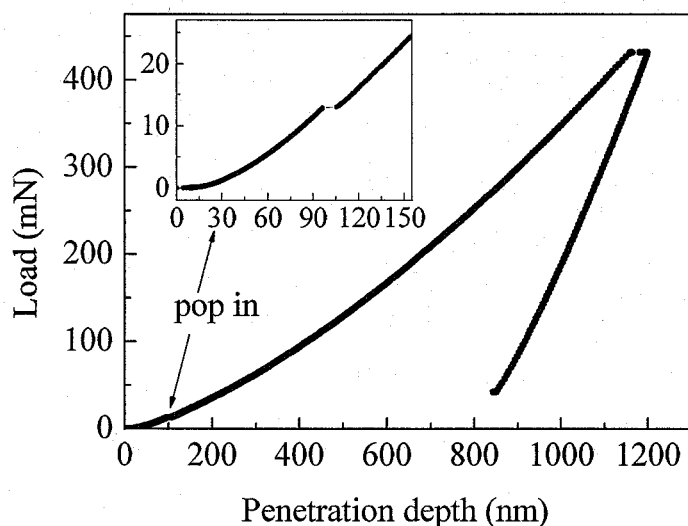


图 3.2 力-位移曲线，压痕压入深度 1200nm。插图是对突变点的放大。

增加压入深度，即从 500 nm 增加到 1200 nm 也没有观察的多个突变点(如图 3.2 所示)，说明 GaN 体单晶确实只有一个突变点。按照突变点是产生了位错的观点，只有一次位错成核过程。

我们随后将有压痕的样品拿到扫描电镜上观察，利用电镜上的附件阴极荧光进行全色光谱的图像采集，可以很清楚地看到位错的滑移。

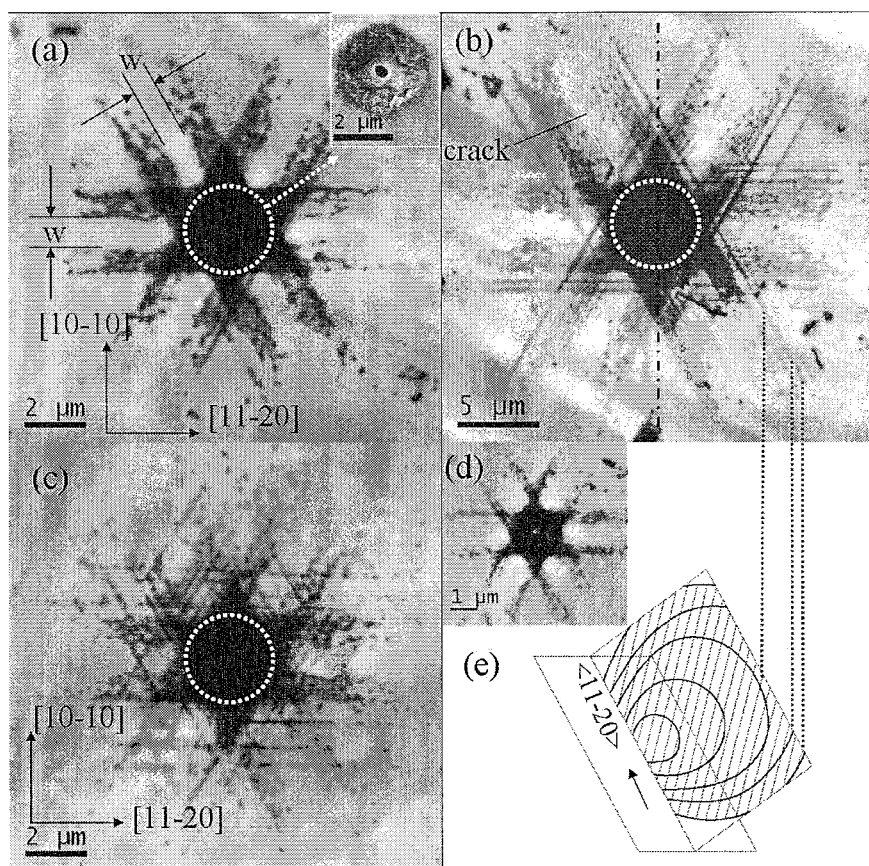


图 3.3 (a) 最大压入深度为 500 nm 的压痕，白色虚线表示压痕的大小和位置，插图是 SEM 的图像，两支平行滑移带的间距是 w ；(b) 最大压入深度为 1000 nm 的压痕；(c) 将 500 nm 的压痕在 500°C 下退火后的 CL 图像。(d) 加载压力正好到突变点的压痕 (25mN)。(e) 滑移面上的位错环与表面相交的示意图。

图 3.3(a) 是一个压入深度为 500nm 的压痕的 CL 全色光谱图。图中暗的区域就是位错。因为位错是一个非辐射复合中心，所以在 CL 中不发光。样品的晶格取向事先已经通过 XRD 进行标定。其中的插图是 SEM 图像。从图 3.3(a) 中可以清楚的看到，不但在压痕处产生了大量的位错，而且位错沿着特定的晶向向外延伸，形成滑移带。滑移带延伸的方向是 $\langle 11-20 \rangle$ 。相邻两支滑移带之间有一定的空隙，我们用 w 来表示。之所以产生这个空隙是因为当压针压入表面一定深度后位错才在压针的边缘产生。图 3.3(d) 是一个正好压到突变点的压痕，其力-位移曲线见前面的图 3.1 的插图。显然，滑移带是在压痕边缘产生的，并且滑移带之间的间隙就是产生滑移带时压痕的半径。图 3.3(b) 是一个 1000nm 的压痕。滑移带更加明显，而且在滑移带的末端，黑线变成了黑点，这表明这些黑线和黑点是位错环的不同部分在样品表面的投影，如图 3.3(e) 所示。将图 3.3(a) 的压痕在氨气保护下，用 500°C

进行退火得, 再进行 CL 测试到图 3.3(c)。退火后, 位错显然发生了滑移。滑移有两个特征, 一是位错沿着原来产生的滑移带进行滑移, 而是有一些新的滑移带出现在更远的原来没有滑移带的地方。位错沿着原来产生的滑移带进行滑移很好理解, 但是出现新的滑移带就很让人困惑。这些滑移带不可能通过成核产生。因为退火时没有外力存在, 没有足够的应力产生新的位错。这些新的滑移带也不由原有的滑移带平移产生, 因为没有什么机制可以使整个位错的滑移带发生平移。即便是用位错的攀移来解释也不合理。虽然位错攀移的方向是可以垂直滑移带的, 但是在如此低的退火温度, 攀移不可能称为主导位错运动的机制。另一个很有可能的机制为塑性变形通过交滑移来进行。

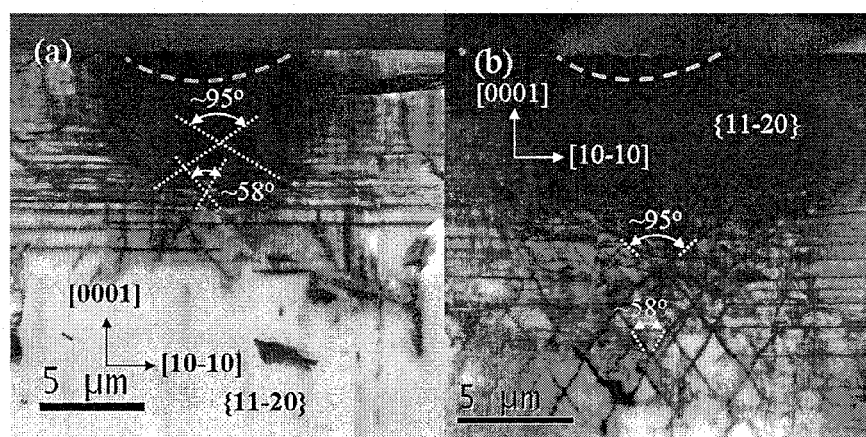


图 3.4 (a) 最大压入深度为 1000nm 的压痕的截面 CL 图; (b) 将图(a)压痕在 500℃下退火后的 CL 图。

为了进一步阐明位错的增殖和位错运动, 我们用了压入深度为 1200nm 的样品做了截面的 CL 测试。样品沿着{11-20}面进行解理而成。解理方向如图 3.3(b)点划线所示。

3.4(a)的 CL 图像清晰的显示产生位错的区域深度比压痕的深度深了近一个数量级。有趣的是, 许多滑移带平行于样品表面。由于截面样品是沿着{11-20}平面切割, 这些水平滑移带只能是{0001}或{11-22}滑移面如图 3.5(a)和(b)所示。然而, {11-22}面的滑移在{0001}面的投影是沿着<10-10>方向, 这与图 3.3 的 CL 图观察到的滑移带沿<11-20>晶向相矛盾, 因此, 平行于样品表面的滑移带只能是{00 0 1}基面。除了那些水平的滑移带, 互成 58 度或 95 度角的倾斜的滑移带, 也被观察到了。倾斜滑移带可能发生在锥面{10-11}上[如图 3.5(c)和(d)所示]。此外, 在{10 -11}上的滑移在{0001}表面的投影是沿着<11-20>方向, 这与在图 3.3 的 CL 图像相一致。

要充分认识错位的运动行为, 我们将截面样品进行了退火。退火是在 500℃下在氨气氛中进行的, 退火时间为 60 分钟。退火后, 现有的滑移带进一步扩展, 同时在原来没有

发生塑性变形的区域，出现了新的 $\{10\bar{1}1\}$ 滑移带和 $\{0001\}$ 基面滑移带，如图 3.4(b)所示。现有的滑移带扩展应该是由位错在残余应力的推动下沿着滑面运动而实现的。但是，如上所述，新的滑移带的出现不太可能是由应力驱动而空位辅助的攀移，这种攀移不太可能在 500℃ 下发生；也可能是新的位错成核，因为在距离压痕中心更远的地方没有足够的剪切应力。上述结果进一步支持了我们的推测，即我们实验观察到的位错滑移带是通过交滑移传播出去的。

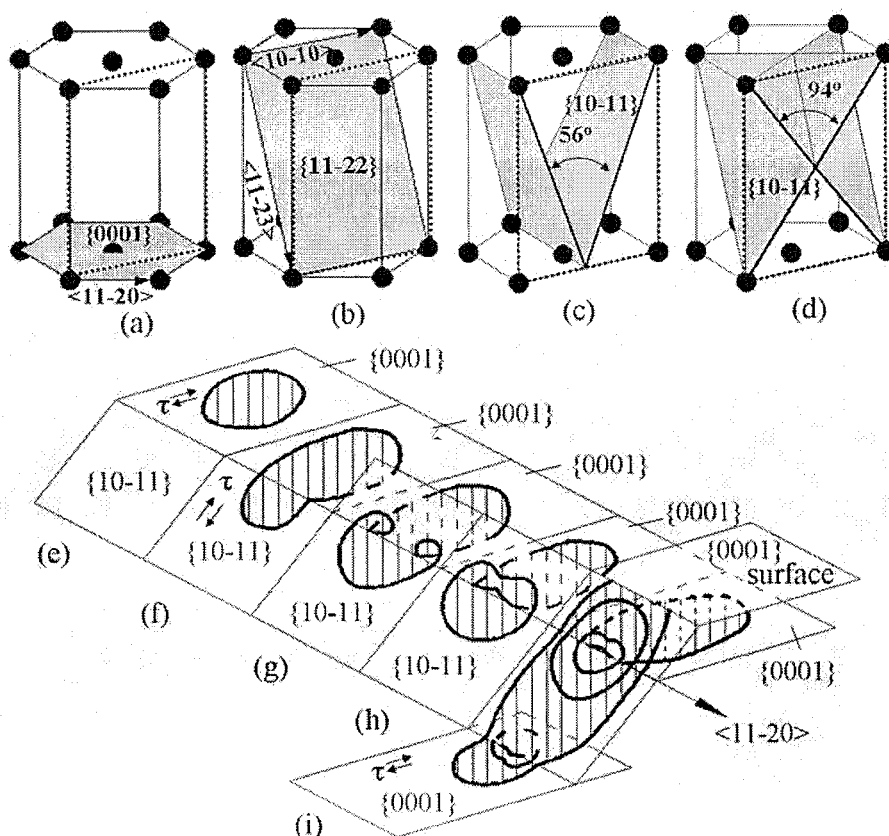


图 3.5 GaN 滑移面的示意图(a) $\{0001\}$ 面和(b) $\{10\bar{1}2\}$ 面。(c)和(d)分别为 $\{10\bar{1}1\}$ 在 $\{11\bar{2}0\}$ 面投影的两种方式，投影线的夹角分别为 56 度和 94 度。(e)-(i)纳米压痕在 c 面 GaN 产生位错和位错交滑移的过程。

我们用图 3.5(e)-(i)来说明位错的运动和增殖的机制[140]。根据文献的报道，在纳米压痕过程中，位错的成核是首先发生在 $\{0001\}$ 基面上的。因此我们假设，在加载过程中，当针尖下局部应力达到一定的临界值，一小部分的位错环成核并沿 $\{0001\}$ 面传播[图 3.5(e)]。假设，随着位错环的扩大，当剪切应力场有利于位错在 $\{10\bar{1}1\}$ 面而不是 $\{0001\}$ 面

运动的时候, 位错就会通过交滑移进入另一个滑移面[图 3.5(f)]。但是, 位错环只有纯的螺旋位错段能自由的在 $\{0001\}$ 和 $\{10-11\}$ 面滑移, 而位错环的刃位错段是不能从 $\{0001\}$ 面交滑移到 $\{10-11\}$ 面的[图 3.5(g)]。这样, 在两个面的交界线上就形成了一个弗兰克-里德位错源 (Frank-Read source) [图 3.5(h)]。这样位错环就不断的扩大和增殖, 再扩大, 再通过交滑移增殖, 从而产生了一个向外拓展的滑移带[图 3.5(i)]。压痕过程中位错的交滑移可以在多个交界线上同时产生, 相当于多个弗兰克-里德位错源, 所以应该是一个比简单的弗兰克-里德位错源更高效的位错增殖机制。

§ 3.3 C 面和非极性面 (A 面和 M 面) GaN 的力学性质和塑性变形

本节, 我们利用纳米压痕, 和阴极荧光和透射电子显微镜对 C 面和非极性面 (A 面和 M 面) GaN 单晶研究的力学性质和塑性变形进行了研究。结果表明, 相对于非极性 GaN, c 面 GaN 是比较不容易发生塑性变形的, 具有较高的硬度和杨氏模量。阴极荧光和透射电子显微镜对纳米压痕产生的塑性变形表征显示, C 面 GaN 的主滑移面为 $\{0001\}$ 和 $\{10-11\}$ 面, 而非极性的主滑移面只有 $\{0001\}$ 面。通过分析实验结果, 我们提出各向异性的塑性变形行为在六方 GaN 的力学性能的中起着重要作用。

以前纳米压痕的研究结果, 主要是在 c 面 GaN 上进行的, 只有少数报道关注非极性 GaN[即 $\{11-20\}$ 面和 $\{10-10\}$ 面 GaN[141-143]。非极性 GaN 最近得研究者的重视, 这是因为相比于 c 面 GaN, 它们可以减少量子限制斯塔克效应。此外, 以往对非极性氮化镓纳米压痕试验, 主要是在外延薄膜上进行的, 不可避免受到的蓝宝石衬底的影响, 或这是受到生长出来的堆垛层错的影响。此外, 纤锌矿结构的 GaN 晶体高度各向异性, 其力学性能的各向异性的特点仍然缺乏相关的研究。

这里, 我们对 GaN 单晶的三个主要表面进行了纳米压痕实验, 这三个主要表面为 (0001) , $(11-20)$ 和 $(10-10)$ 表面。此外, 塑性变形的位错滑移面通过 CL 和 TEM 进行表征。最后, 我们对三个面的力学性质与 GaN 单晶各个面的各向异性塑性的关系进行了讨论。

实验采用的样品生长方式为利用氢化物气相外延在自制的反应炉里生长。最后长出来的 GaN 晶片有 1.5 mm 厚, 从衬底上自分离出来。样品的表面位错密度小于 10^6 cm^{-2} 。 $\{11-20\}$ 面和 $\{10-10\}$ 面的样品解理自这块 1.5 mm 厚的 GaN 单晶。晶体的取向通过 XRD 测定。纳米压痕测试在压痕 (纳米压痕 G200 型, 安捷伦) 进行。在压痕试验中, 我们选用了两种金刚石压针——玻氏压针和锥形压针。力学分析方法采用了 Oliver 和 Pharr 的分析法。压

痕的最大压入深度是 500nm。扫描电子显微镜 ((Quanta 400 FEG)) 及其附件阴极荧光 (MonoCL3 +) 结合起来用于表征材料表面的塑性变形。用来做截面透射电子显微镜 (XTEM) 测试的样本是用聚焦离子束 (FIB) 加工的。

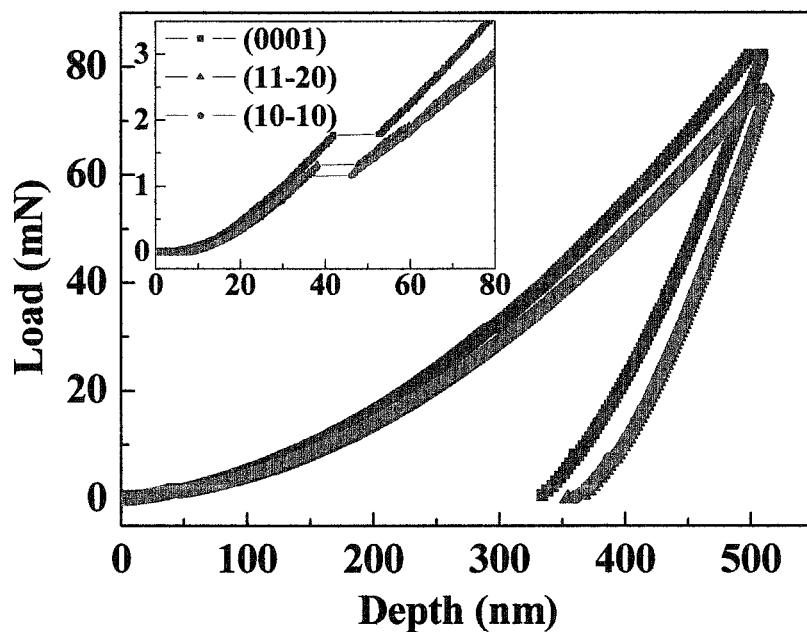


图 3.6 用玻氏压针测得的三个正交的面 c 面, a 面和 m 面的力-位移曲线。

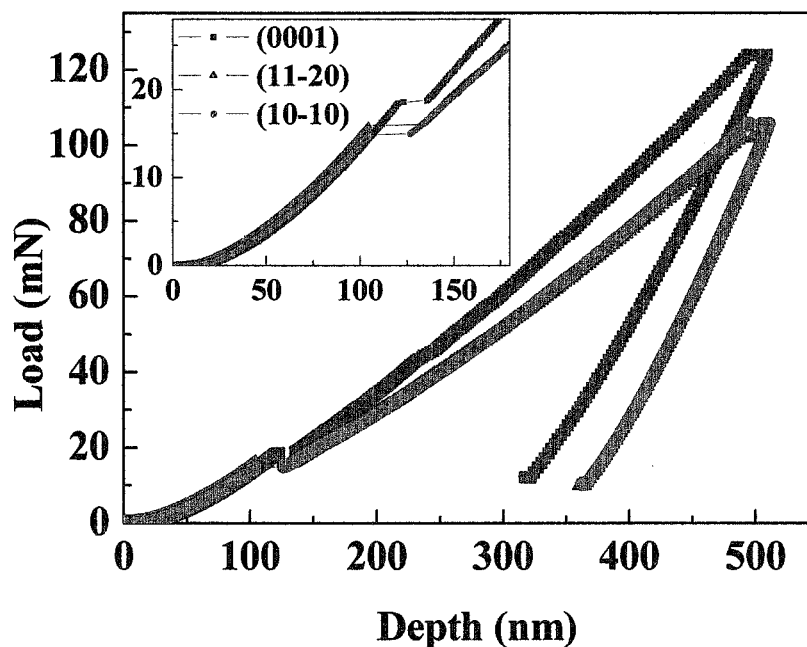


图 3.7 用圆锥形压针测得的三个正交的面 c 面, a 面和 m 面的力-位移曲线。

图 3.6 和图 3.7 分别给出了利用玻氏压针和圆锥形压针测试的力-位移曲线。每个图中的三条不同颜色的曲线代表数据采自三个相互垂直的表面，其中一个表面为六方晶体 c 面（0001）和其他两个表面为（10-10）和（11-20）面。从力-位移曲线的突变点可以得到塑性变形发生的临界载荷和临界深度。从图中可以看出，在发生塑性变形之前，三个正交面力-位移曲线几乎重叠，这表明在弹性范围内，GaN 材料的各个面的力学响应很接近。但是，在发生塑性变形之后，非极性 GaN 的力-位移曲线的斜率比 C 面 GaN 更小，力学的各向异性比较明显。

表 3.1 c 面，a 面和 m 面的力学测试结果。Hc 和 Pc 分别为力-位移曲线的突变点的深度和荷载。E 和 H 为弹性模量和硬度。

indenter tip	contact plane	H _c (nm)	P _c (mN)	E (GPa)	H (GPa)
Berkovich tip	(0001)	43.16±1.04	1.77±0.06	333.61±2.70	19.04±0.23
	(11-20)	39.99±1.26	1.24±0.09	330.56±2.72	15.31±0.20
	(10-10)	37.94±1.59	1.12±0.12	329.74±3.26	15.24±0.21
Conical tip	(0001)	123.71±6.72	21.08±2.12		
	(11-20)	101.39±4.98	14.24±1.60		
	(10-10)	99.76±3.12	14.15±0.51		

应用 Oliver 和 Pharr 分析方法，从最大压入深度的压痕确定 GaN 的杨氏模量和硬度如表 3.1 所示。根据最新的文献报道，我们采用 GaN 的泊松比为 0.183。每个样品进行了 20 次测试，并取平均值。每个平均值得均方差（MSE）也一并给出。从表中可以清楚的看到，所有的 c 面 GaN 的所有力学测试数值，包括临界深度，临界载荷，杨氏模量 E，和硬度 H，都比非极性 GaN 的大。而两个非极性面之间在这些数值上的差异却很小。较小的临界深度和临界载荷说明非极性 GaN 的位错形成的所需外力要比 C 面的小。这种差异的来源可能是由于沿不同晶体方向压痕时产生的滑移系不一样。有趣的是，相比于杨氏模量，硬度似乎对晶体的各向异性更敏感些。如果我们考虑到的压痕硬度和杨氏模量的定义，这可以很好的理解。

确定硬度和模量的分析图如图 3.8 所示。

硬度是指压痕最大负荷负载 $P_{\max}$ 除以投影接触面积 A。硬度计算公式：

$$H = \frac{P_{\max}}{A} \quad (3.1)$$

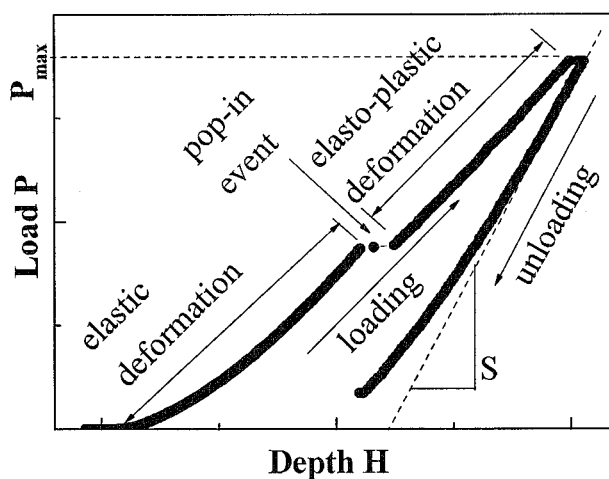
硬度反映的是材料承载外力的能力，包括弹性变形和塑性变形两部分贡献。

折合弹性模量计算公式：

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A}} \quad (3.2)$$

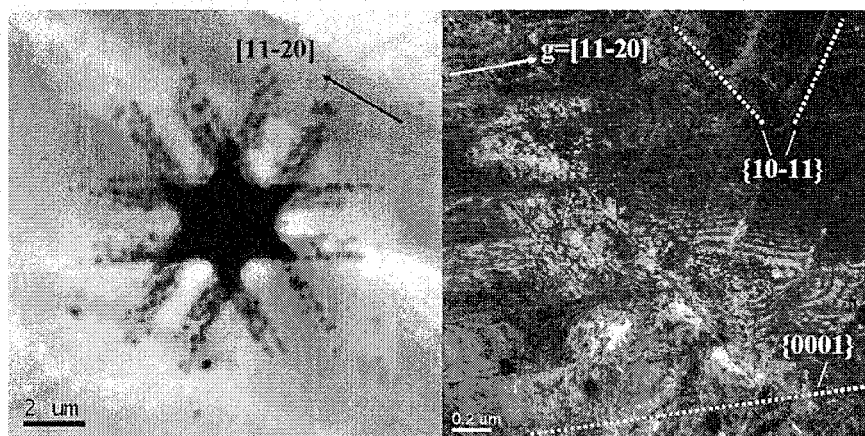
其中 $S=dP/dh$ 是接触刚度，等于卸载曲线初始部分的斜率。卸载部分反映的主要是材料的弹性恢复性。

力-位移曲线的力学分析图



3.8 根据力-位移曲线计算硬度和模量

因此，这显然是反映弹塑性变形的硬度比主要反映弹性恢复的杨氏模量更容易受到塑性变形影响。它进一步表明，与 c 面 GaN 与非极性面 GaN 的力学上的差异由各向异性的塑性变形造成。

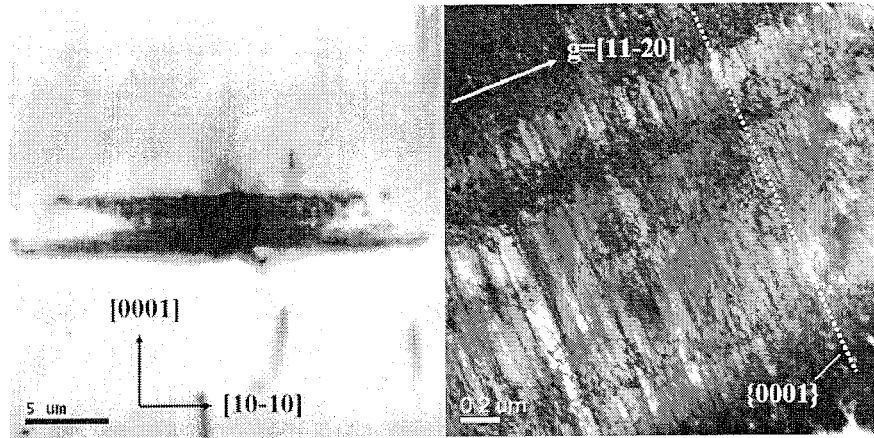


3.9 C 面的 GaN 的纳米压痕的阴极荧光图和透射电镜图

为了充分了解压痕导致的塑性变形产生机制, c 面 GaN 和非极性 GaN 的压痕位错滑移面通过 CL 和 XTEM 进行了表征。图 3.9(a)显示的是最大压入深度为 500 nm 的压痕的 CL 全色光谱图。从 CL 图像清楚地看到了塑性变形引起的位错排布成一个围绕压痕的六角形。位错形成的滑移带从压痕的中心沿轴线以 60° 的夹角, 沿着六角晶系的晶向 $\langle 11-20 \rangle$ 方向向外延伸。这与以前的报道是一致的。即 GaN 的压痕错位的 Burgers 是 $\langle 11-20 \rangle$ 。此外, 低于临界荷载的压痕在 CL 中是看不到有任何位错产生的。这表明, 力-位移曲线的突变点应该和位错的产生有关。

为了进一步阐明压痕引起的塑性变形机理, 压入深度为 500 nm 的压痕用 TEM 进行了表征。图 3.9(b)中显示的是压痕附近的位错滑移带的 TEM 暗场图像。这张照片的亮线表示的是位错的滑移带。可以清楚地看到了平行于 $\{0001\}$ 基面的滑移带和沿 $\{10-11\}$ 锥体滑移带相交。除此外, 选取电子衍射表明压痕区域没有发生相变。两套位错滑移带, 沿 $\{0001\}$ 基面和 $\{10-11\}$ 锥面的滑移是 c 面 GaN 加载过程中发生塑性变形的主要机制。这一结果与以前的文献报道一致。

此外, a 面 GaN 的最大压入深度为 500 nm 的压痕的 CL 和 TEM 图像如图 3.10(a)和(b)所示。与 c 面 GaN 的六方对称性不同, a 面 GaN 的塑性变形诱发的缺陷是沿 $[10-10]$ 方向延伸的两条滑移带。这种差异的起源需要利用 XTEM 进行更进一步的研究。图展示的是 TEM 的暗场像。只有沿着 $\{0001\}$ 基面传播的滑移带可以在图片里看到。可见 $\{10-11\}$ 锥面不应该在这种情况下主要滑移面之一。



3.10 A 面的 GaN 的阴极荧光图和透射电镜图

这一结果表明，a 面 GaN 的塑性变形机制是不同的 c 面 GaN 的。此外，在 m 面 GaN 的压痕显示出和 a 面 GaN 类似的结果。即在 m 面 GaN 压痕产生位错的主要滑面是 $\{0001\}$ 基面。塑性变形中 c 面和 a 面的位错滑移机制的是不同的，这很可能就是极性面和非极性面力学性质不一样的原因。

§ 3.4 c 面 GaN 在纳米压痕作用下的滑移系的计算

本小节，我们将利用第二章的方法计算 c 面 GaN 在纳米压痕作用下位错的滑移面。因为计算是在 c 面坐标系下进行的，所以不需要进行坐标系的变换。c 面坐标系下各个滑移系的位错线弹性恢复力 F_l 和摩擦力 F_p 第二章已经给出了。现在，我们所要获得的是 c 面 GaN 在纳米压痕作用下的应力分布，即获得应力矩阵元的表达式。为此，我们需要进行一系列合理的必要的假设来简化计算过程。

我们的第一个假设是点接触假设。假设压针的接触点足够小，而应力场传播得足够远。这个假设对 c 面的 GaN 的压痕产生过程基本是合理的。因为从前面的截面 CL 图 3.4 我们看到，位错拓展的范围比压入深度大一个数量级以上。点接触下的应力场，已经有人进行了研究并给出了表达式：

$$\sigma_r = \frac{P}{2\pi} (1-2\nu) \left[\frac{1}{r^2} - \frac{z}{r^2(r^2+z^2)^{3/2}} \right] - \frac{3r^2z}{(r^2+z^2)^{5/2}}$$

$$\sigma_\theta = \frac{P}{2\pi} (1-2\nu) \left[-\frac{1}{r^2} + \frac{z}{r^2(r^2+z^2)^{3/2}} + \frac{z}{(r^2+z^2)^{3/2}} \right]$$

$$\begin{aligned}\sigma_z &= -\frac{3P}{2\pi} \frac{z^3}{(r^2 + z^2)^{5/2}} \\ \tau_{rz} &= -\frac{3P}{2\pi} \frac{rz^2}{(r^2 + z^2)^{5/2}}\end{aligned}\quad (3.3)$$

这是一个柱坐标下的三维体应力场的表达式。但是这一表达式过于复杂，不能直接用于计算。考虑到 GaN 的 *c* 平面上力学性质的各向同性，我们可以只考虑垂直于 *c* 面的平面的应力分布，这样就把三维问题简化为二维问题。

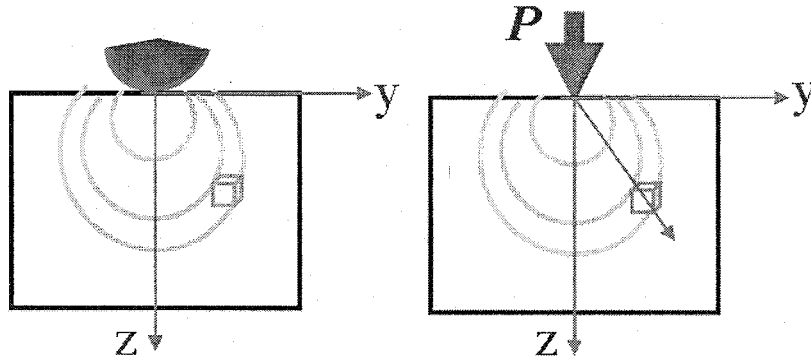


图 3.11 将压针简化为点接触

图 3.11 中给出的是点接触的简化图。我们只考虑与 *c* 面垂直的平面，即图中的 *y-z* 平面的应力分布。在这种二维近似下的受力分析如图。

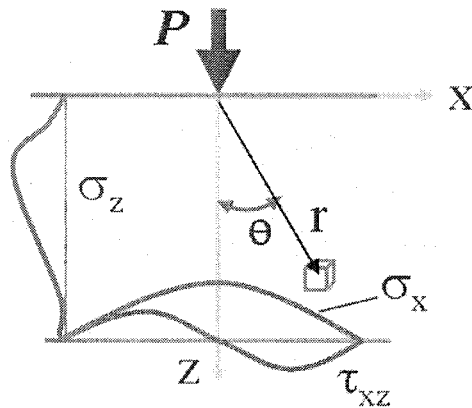


图 3.12 二维近似下的受力分析

二维近似下的应力分布条件是：

$$\sigma_r = -\frac{2P}{\pi r} \cos \theta, \sigma_\theta = \tau_{r\theta} = 0 \quad (3.4)$$

上式是用极坐标表达的，把其换成直角坐标系下的表达为：

$$\begin{aligned} \sigma_x &= \sigma_r \cos^2 \theta = -\frac{2P}{\pi r} \cos^3 \theta \\ \sigma_z &= \sigma_r \sin^2 \theta = -\frac{2P}{\pi r} \cos \theta \sin^2 \theta \\ \tau_{xz} &= \sigma_r \cos \theta \sin \theta = -\frac{2P}{\pi r} \cos^2 \theta \sin \theta \end{aligned} \quad (3.5)$$

我们考虑接剪切应力最大的点， $\tau_{\max} = \tau_{xz}$ ($\theta=35.3$)，则

$$\begin{aligned} \sigma_x &= -0.520P_r \\ \sigma_z &= -0.174P_r \\ \tau_{xz} &= -0.245P_r \end{aligned} \quad (3.6)$$

其中

$$P_r = \frac{P}{r} \quad (3.7)$$

因此应力矩阵元为：

$$\bar{\sigma} = -p_r \begin{bmatrix} 0.520 & 0 & 0.245 \\ 0 & 0.520 & 0 \\ 0.245 & 0 & 0.174 \end{bmatrix} \quad (3.8)$$

利用计算公式：

$$\tau_a = \bar{n} \cdot \bar{\sigma} \cdot \bar{s} = -p_r \begin{bmatrix} n_1 & n_2 & n_3 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 0.520 & 0 & 0.245 \\ 0 & 0.520 & 0 \\ 0.245 & 0 & 0.174 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} s_1 \\ s_2 \\ s_3 \end{bmatrix} \quad (3.9)$$

我们可以得到各个滑移系对应的剪切应力分量，列于下表 3.2 中。

表 3.2 主要滑移系对应的剪切应力分量。

	Slip system	n_1	n_2	n_3	s_1	s_2	s_3	$\tau_i(*P_r)(\text{GPa})$
Basal plane	{0001} <11-20>	0	0	1	1	0	0	0.245
Prism plane	{1-100} <11-20>	0	1	0	1	0	0	0
	{1-100} <0001>	0	1	0	0	0	1	0
	{11-20} <0001>	1	0	0	0	0	1	0.245
	{11-20} <1-100>	1	0	0	0	1	0	0
Pyramidal planes	{11-22} <1-100>	0.852	0	0.524	0	1	0	0
	{11-22} <11-23>	0.852	0	0.524	0.524	0	0.852	0.557
	{1-101} <11-20>	0	0.883	0.470	1	0	0	0.115
	{1-101} <11-23>	0	0.883	0.470	0.524	0	0.852	0.130
	{1-102} <11-20>	0	0.684	0.729	1	0	0	0.179
	{1-102} <1-101>	0	0.684	0.729	0	0.729	0.684	0.346

表 3.3 各个滑移系的启动所需要的最小外力 P_r 。

	Slip system	τ_i ($\times P_r$)	$F_s(\text{N})$		$F_p(\text{N})$		$P_r(\text{N})$	
			刃位错	螺位错	刃位错	螺位错	刃位错	螺位错
Basal plane	{0001} <11-20>	0.245	0.185	0.151	0.075	0.210	1.062	1.473
Prism plane	{10-10} <11-20>	0	0.183	0.150	0.049	0.147		
	{10-10} <0001>	0	0.485	0.396	1.241	2.270		
	{11-20} <0001>	0.245	0.530	0.433	7.985	10.387	34.753	44.162
	{11-20} <10-10>	0	0.601	0.491	9.937	12.563		
Pyramidal planes	{11-22} <10-10>	0	0.616	0.503	14.145	16.764		
	{11-22} <11-23>	0.557	0.748	0.611	18.821	21.551	35.133	39.788
	{10-11} <11-20>	0.115	0.187	0.153	0.112	0.292	2.605	3.866
	{10-11} <11-23>	0.13	0.682	0.557	4.344	6.505	38.665	54.327
	{10-12} <11-20>	0.179	0.195	0.159	0.465	0.931	3.686	6.089
	{10-12} <1-101>	0.346	1.101	0.900	18.835	22.445	57.619	67.469

有了表 3.2 的结果，很容易计算各个滑移系的启动所需要的最小外力 P_r ，见表 3.3。从表 3.3 中可以一目了然地看到，无论对刃位错还是螺位错，都是{0001}<11-20>这一滑移系先启动，然后是{10-11}<11-20>滑移系启动。这和文献的报道及我们的实验结果完全一致。

§ 3.5 c 面 GaN 材料的位错密度和力学性质的关系

本节实验目的是研究 c 面 GaN 材料的位错密度和力学性质的关系。实验方法是采用了玻氏压针，并采用连续刚度测试技术，可以得到随深度变化的力学性质。压痕的压入深度为 1200 nm。选用 5 个样品，样品的位错密度通过 CL 光谱测出，同时 XRD 的(002)和(102)衍射峰的半高宽也列在表中用来表征晶体质量。表中还列出了样品的平均杨氏模量和平均硬度。由于样品的杨氏模量和硬度随着深度变化，所以样品的平均杨氏模量和平均硬度计

算选取了从 300nm-1200nm 深度范围的平均值。每个样品进行了 20 个点的测试, 并取平均, 把均方差附在平均值后面。

表 3.4 不同位错密度的 GaN 的 XRD 半高宽, 杨氏模量, 硬度。

sample	Dislocation density	XRD FWHM		Young's	Hardness
	(by CL)	(arc sec)			
	($\times 10^8 \text{cm}^{-2}$)	(002)	(102)	Modulus (GPa)	(GPa)
A	0.103	48	76	336.51 ± 1.63	18.20 ± 0.12
B	0.64	78	149	332.43 ± 2.38	17.95 ± 0.15
C	1.87	77	232	329.35 ± 3.71	17.90 ± 0.18
D	3.53	103	262	326.82 ± 3.52	17.86 ± 0.20
E	5.16	159	298	323.76 ± 3.85	17.70 ± 0.23

杨氏模量和硬度随深度变化的曲线见图 3.13, 压入深度较浅时, 可能会受到样品表面状态的影响, 噪音会比较大, 到达一定深度后就逐渐趋于稳定。从图中可以看出, 当压入深度大于 200 nm 后, GaN 的杨氏模量和硬度都有下降的趋势。这种趋势在很多样品都观察到, 有的认为和压针形状有关, 有的则认为和样品性质有关, 尚未有一个明确的说法。由于本实验采用的样品是 HVPE 生长的 GaN 厚膜, 厚度都大于 50 μm , 所以衬底的影响是可以忽略的。

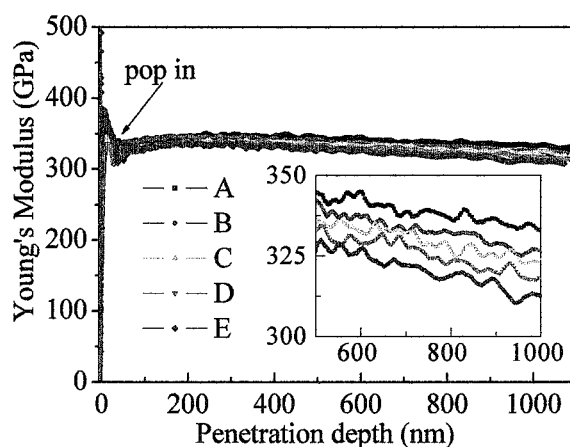


图 3.13 位错密度不同的样品的杨氏模量随厚度的变化关系。

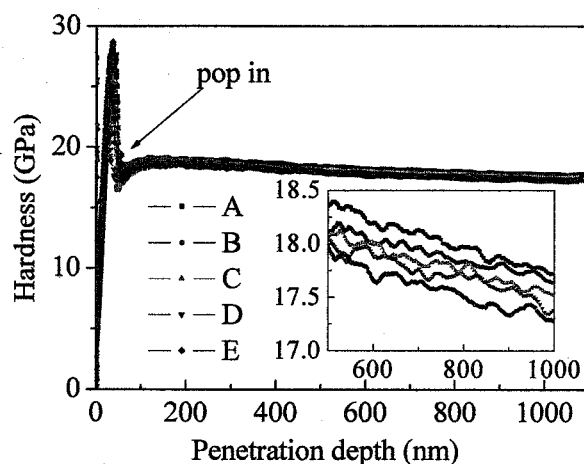


图 3.14 不同位错密度样品硬度随厚度的变化关系。

无论如何,不同位错密度的样品的力学性质是受晶体质量影响的。位错密度大的样品,力学性能也会差些,如图 3.13 和 3.14 所示。然而,杨氏模量和硬度随着压入深度的增加而缓慢下降的现象在别的材料上也能观察到,有人认为和样品的表面性质有关,有人认为与压针形状有关,尚未有明确的说法。在位错密度从 10^7 cm^{-2} 变化到 $5 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 时,弹性模量和硬度是随着位错密度的增加而近似于线性下降。如图 3.15 和 3.16 所示。

关于这种力学性质随着晶体质量变化的原因,还没有很好的物理解释。定性的理解是,位错或者缺陷的增加,必然会减少 GaN 材料弹性部分的有效体积,而位错或者缺陷的力学性质肯定要比完整部分差,所以平均起来,整个材料的力学性能是随着位错或者缺陷的增加而下降的。

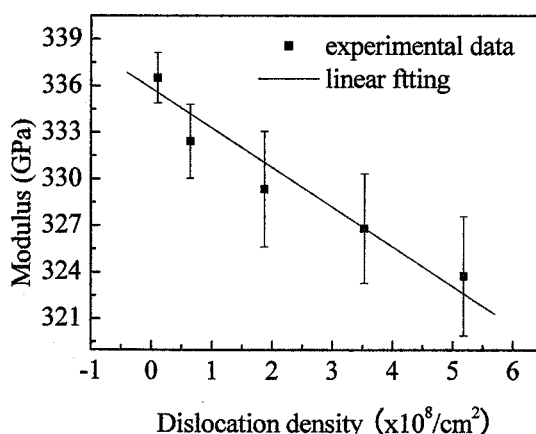


图 3.15 杨氏模量随位错密度的变化关系。

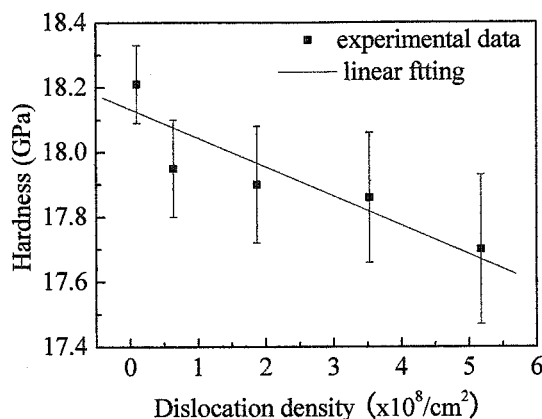


图 3.16 硬度随位错密度的变化关系。

在测试过程中一个需要注意的问题是，测得的弹性模量和硬度不但与样品有关，也与测试时加载荷载的速度有关，即与应变速率有关[144]。我们用位错密度最小的样品，样品 A 进行了一系列变加载速率的实验，结果见图 3.17。

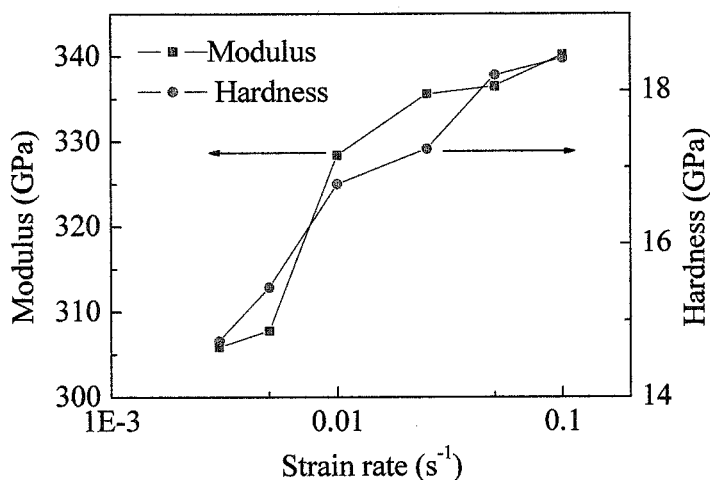


图 3.17 硬度和杨氏模量随应变速率的变化关系。

应变速率的定义是 $\dot{P}/P$, P 的量纲是牛顿, $\dot{P}$ 是 P 对时间求导。可见, 外力加载速度越快, 材料的弹性模量和硬度就越大。应变速率和硬度之间的关系是可以反映材料的蠕变性质的。所谓的蠕变也就是塑性变形在应力作用下向材料体内的扩散速度, 这也是材料的固有属性之一。

总结本小节的结果, GaN 的硬度和弹性模量随着晶体质量下降而近似于线性下降。除了晶体质量外, 材料的蠕变性质也会对硬度和弹性模量的测试有影响。

§ 3.6 GaN 局域塑性变形的残余应力的检测和模拟分析

一直以来，人们对材料塑性变形发生的机理，位错滑移的机制，以及残余应力的来源比较关心。这里，我们将通过对 M 面 GaN 塑性变形的残余应力分布和塑性变形的缺陷分布的研究，并结合分子动力学模拟的结果对残余应力的起源进行探讨。

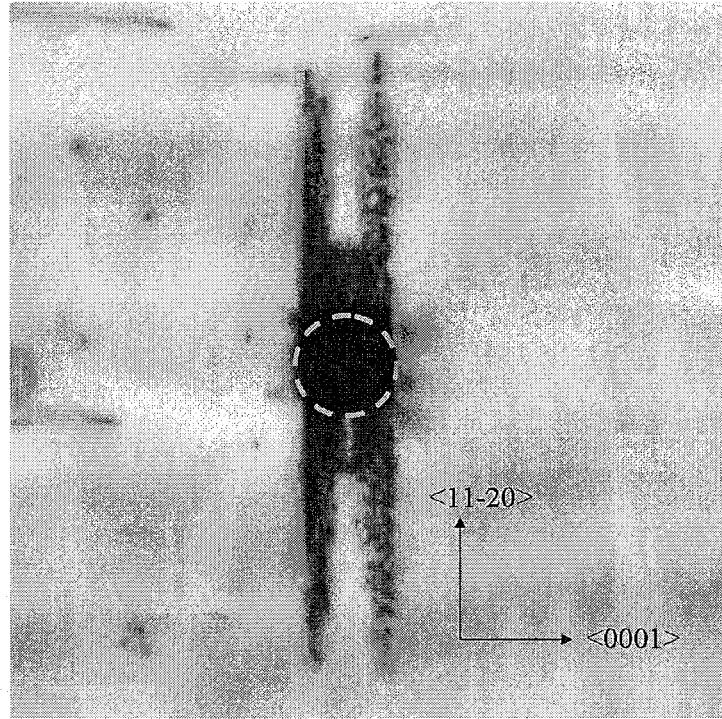


图 3.18 M 面 GaN 表面纳米压痕的 CL 图。

从 CL 图 3.18 中可以清晰的看到位错沿着 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 的方向扩展。这个滑移带在 $\{0001\}$ 基面上产生（见 3.3 节）。

我们接下来对这个压痕用 Raman 光谱进行测试。首先，我们将 GaN 各个声子模的大致位置列于下表 3.5[37]。

表 3.5 GaN 的光学声子的 Raman 频移

Phonon frequencies(cm^{-1}) of GaN		
Mode	Calc.	Expt.
E2(low)	153	144
A1(TO)	546	531.8
E1(TO)	554	558.8
E2(high)	565	567.6
A1(LO)	734	734.0
E1(LO)	739	741.0

这些声子模对应的分子振动如图 3.19 所示。

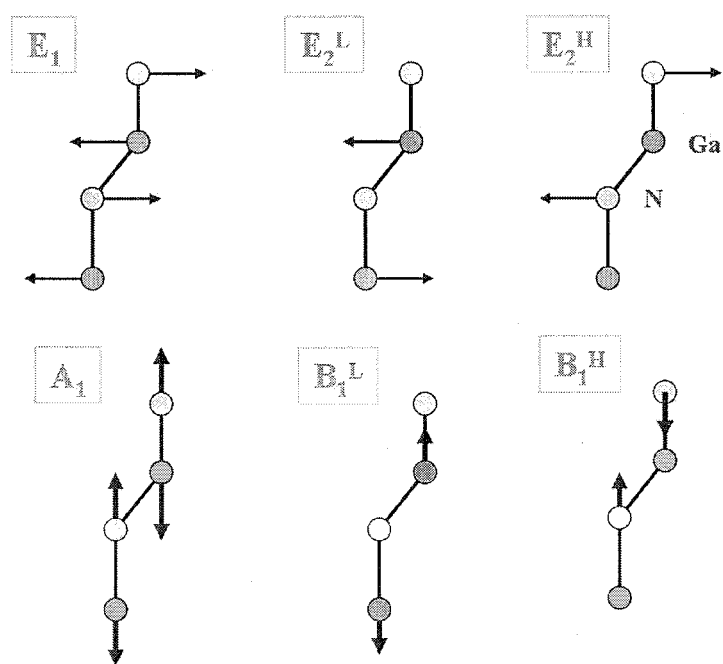


图 3.19 GaN 各个声子模对应的分子振动。

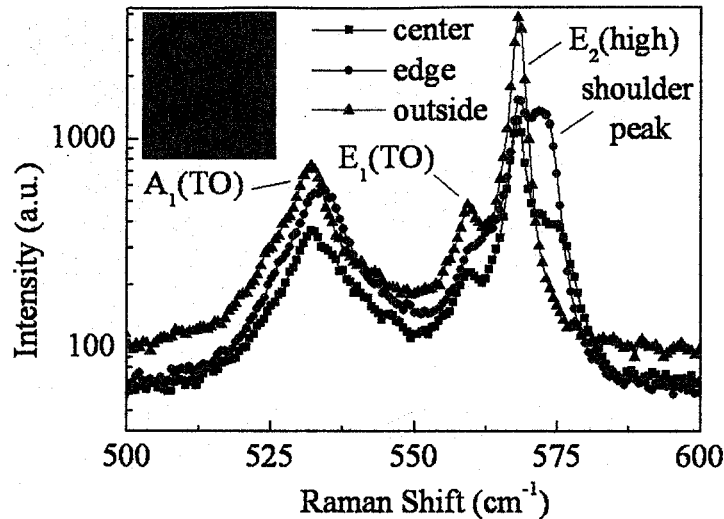


图 3.20 压痕不同位置的 Raman 光谱。插图是光学显微镜的照片。

Raman 测试是在共聚焦显微 Raman 光谱仪(JY-HR800)上进行。我们以压痕为中心, 选择了 $10\text{mm} \times 10\text{mm}$ 的区域做了 mapping (面扫描)。将压痕中心、边缘以及远离压痕的区域的 Raman 光谱显示在图 3.20 中。测试使用的激光波长是 633 nm, 偏振方向是垂直于 c 轴方向。接收光路上没有偏振片。在这种配置下, 在 $500\text{ cm}^{-1} \sim 600\text{ cm}^{-1}$ 的范围内可以检测到的峰有三个。分别是 A₁(TO), E₁(TO)和 E₂(high)。

通常在 GaN 的研究中都用 E₂(high)来分析 GaN 的应力, 一是因为其强度较强, 二是因为其对应力变化比较敏感。但是, 在这里, 它发生了分裂, 所以改用 A₁(TO) 的频移来表征应力分布。这是因为 A₁(TO)峰也有随应力线性变化的特性。A₁(TO)的峰位移动的 mapping (面扫描) 图像如图 3.21 所示。从应力分布来看, 应力最大的区域是在压痕的边缘, 而且是在 $\langle 11\text{-}20 \rangle$ 方向的边缘。

另外, 我们对 E₂(high)拉曼峰分裂出来的高频端的伴峰进行一个强度的 mapping, 选择光谱段为 $570\text{-}580\text{ cm}^{-1}$, 结果见图 3.22。可见 E₂(high)拉曼峰分裂出来的伴峰强度最强的区域也是在压痕的边缘, 也就是应力最大的区域。由此可以推测, E₂(high)拉曼峰的分裂是由于应力引起的。应力导致部分区域的晶格发生畸变, E₂(high)模发生很大蓝移, 而周围的相对应变较小的区域则没有太大的蓝移, 所以从光谱看来 E₂(high)模发生了分裂。

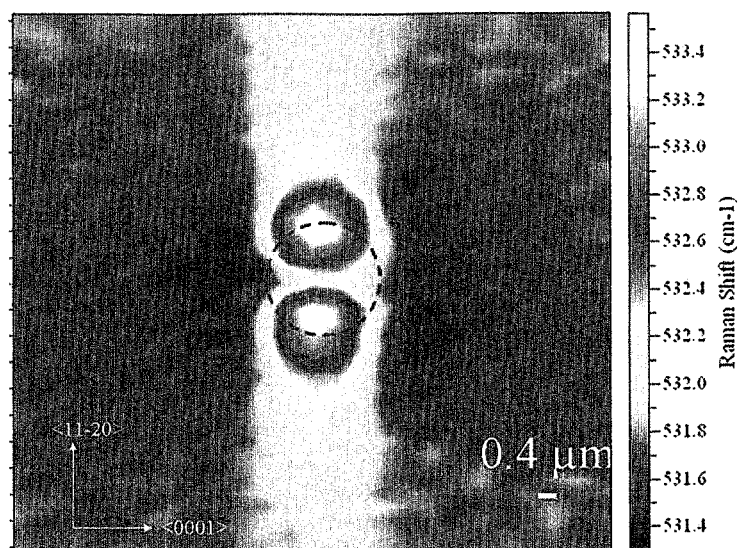


图 3.21 M 面 GaN 表面纳米压痕的 $A_1(\text{TO})$ 的峰位移动的 mapping 图像。

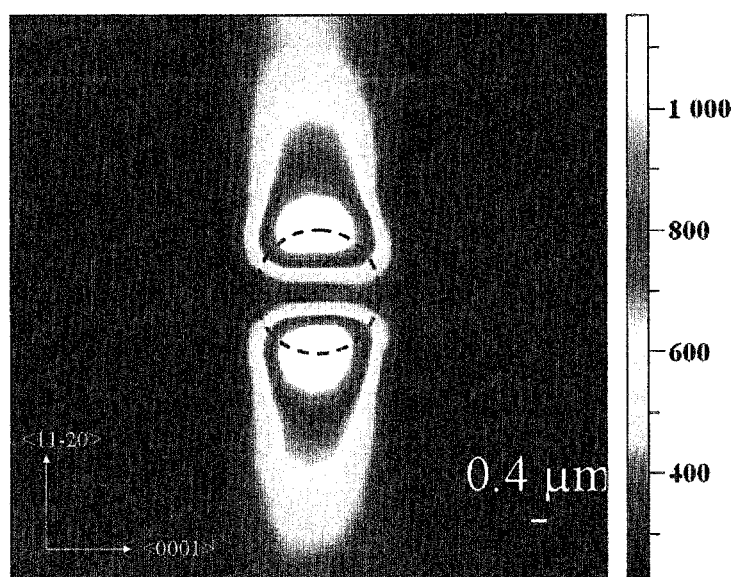


图 3.22 M 面 GaN 表面纳米压痕的 $E_2(\text{high})$ 伴峰的强度 mapping 图像。

为了弄明白为什么 m 面 GaN 的压痕应力最大的地方不是在中心，而是在边缘，而且是沿着 $\langle 11\text{-}20 \rangle$ 方向的边缘，我们进行了分子动力学模拟，试图从原子尺度上弄清这背后的物理机制。

图 3.23 给出的是 M 面压痕的分子动力模拟的结果。我们看到的是沿 c 面(0001)面切开应力分布图。蓝色代表的是应力很小的区域，红色代表应力很大的区域，其它颜色则是应力介于两者之间。从模拟的结果看来，在压痕的边缘应力比较集中，压痕的中心只有一小层原子的应力比较大，而且应力并没有垂直向下延伸，而是沿着 $\langle 11\text{-}20 \rangle$ 方向向外进行了延

伸。

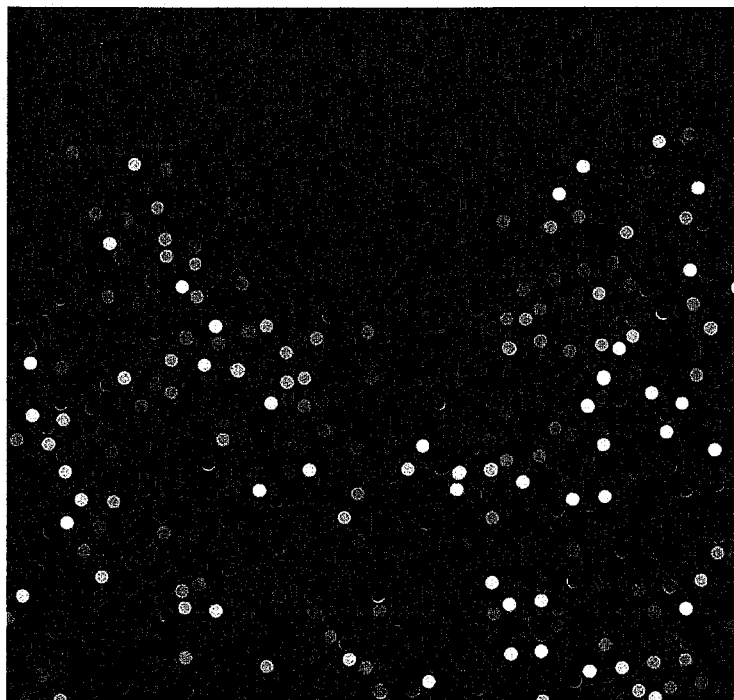


图 3.23 M 面 GaN 纳米压痕的分子动力学模拟应力分布的{0001}剖面图。

由此可知，材料中塑性变形的各向异性和材料的结构对称性有关。材料塑性的变形产生大量的位错，在外力卸载时塑性变形没有得到弹性恢复，因而会产生很大的残余应力。因此，残余应力和位错的分布完全一致，在没有晶格失配的情况下，材料的残余应力起源于残余的塑性变形。

§ 3.6 本章小结

本章利用了纳米压痕研究了 GaN 晶体里的位错形成和运动特性。对 c 面的 GaN 的位错的成核及滑移研究表面，交滑移是位错增殖和移动的重要方式。通过对比研究发现 c 面和非极性面的 GaN 的位错滑移机制是不同的，由此也引起了其力学性质的差异。利用受力分析方法对 c 面 GaN 在纳米压痕作用下的滑移系的计算，得出与实验一致的结果，进一步表明第二章提出的受力分析方法的正确性。对 c 面 GaN 材料的位错密度和力学性质的关系进行了研究，发现随着位错密度的增加，材料的力学性能下降。对 GaN 局域塑性变形的残余应力的检测和模拟分析证实，残余应力和位错的分布完全一致，说明材料的残余应力源于残余的塑性变形。

第四章 GaN 缺陷的发光特性研究

和许多半导体材料一样, GaN 材料及其合金材料里也存在各种各样的缺陷, 如点缺陷 (包括空位、间隙原子和替位原子)、沉淀物 (包括异相颗粒和组分或者杂质不均匀)、位错、层错和孪晶等[43, 71, 79, 86, 90, 97, 100, 103, 105, 145-161]。这些缺陷破坏了 GaN 晶体结构的完整性, 从而对其光学、电学、磁学、热学和力学性质产生各种各样的影响。分析各种缺陷形成的机理及运动方式, 并研究缺陷对材料性能的影响是半导体物理的重要任务。这方面的工作对材料的生长和器件的制备具有理论上的指导作用。

本章首先介绍 GaN 中各种缺陷的主要特征, 其次介绍缺陷的研究成果。

§ 4.1 GaN 结构缺陷的基本特征

4.1.1 点缺陷

在不掺杂的 GaN 材料中存在很多本征的点缺陷, 如 Ga 空位 (V_{Ga})、N 空位 (V_N), Ga 间隙原子 (Ga_i)、N 间隙原子 (N_i)、Ga 替位原子 (Ga_N) 和 N 替位原子 (N_{Ga}) [103, 159]。

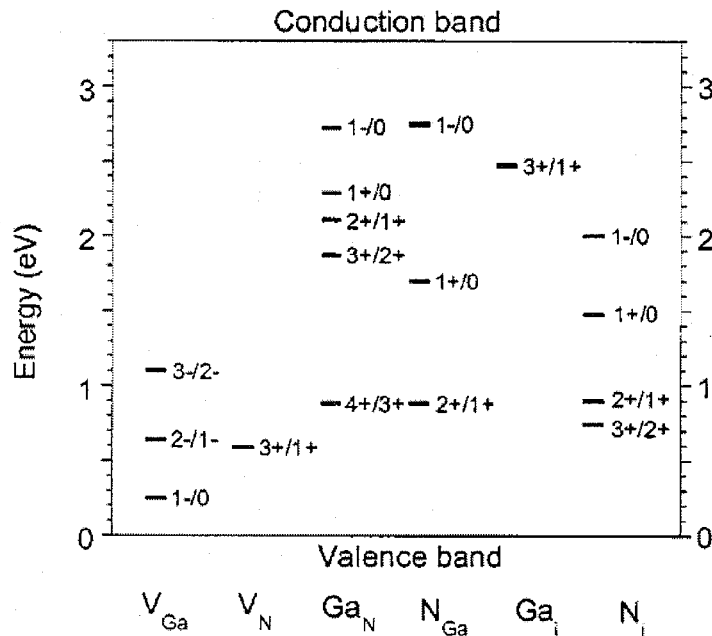


图 4.1 GaN 本征点缺陷的能级在带隙的位置。

杂质以不同的形态存在于 GaN 晶体中, 有是施主能级, 有是受主能级, 有些带正电,

有些带负电，有些不带电，有些是替位原子，有些是间隙原子，有些则是以复合体的形式存在。这些点缺陷的形成能和在晶体中的能级位置见图 4.1。

点缺陷的直接检测方法很多，宏观的检测技术有俄歇电子能谱、X 射线光电子能谱、二次离子质谱仪、中子散射和正电子湮灭等，微观的检测技术有扫描探针显微技术、透射电镜等。此外还有一些间接的检测方法如光谱和电学测试。光谱分析是一种很常用，又很有效的缺陷分析手段，相比于直接的检测方法，它对样品基本没有损伤，特别是能给出缺陷的能级信息和对材料光学性能的影响。因此，在半导体研究中，光谱分析是一种很重要的分析手段。表 4.1 中给出 GaN 中常见的各种发光峰对应的缺陷类型，可以作为光谱分析的参考[103]。

表 4.1 GaN 中常见发光峰对应的缺陷类型

发光峰的位置 Maximum position (eV)	学术名称 Nomenclature	掺杂状态 Doping	注解 Comments
3.478	FE, X_A	Undoped	
3.471	DBE, D_0X_A	Undoped, Si	A few close lines
3.466	ABE, A_0X_A	Undoped, Mg	Best FWHM, 0.1 meV
3.44–3.46	TES	Undoped	Plethora of lines
3.455	ABE	Zn	A weaker peak at 3.39 eV
3.45–3.46	Y_1	Undoped	Correlates with inversion domains
3.41–3.42	Y_2	Undoped	
3.397		Be	e-A type
3.387	FE-LO	Undoped	
3.38	DBE-LO	Undoped	
3.38		Be	e-A type
3.37–3.38	Y_3		Undoped
3.375	ABE-LO	Undoped	
3.364	ABE-LO	Zn	
3.35–3.36	Y_4	Undoped	
3.34	Y_5	Undoped	
3.30–3.32	Y_6	Undoped	
3.295	FE-2LO	Undoped	
3.288	DBE-2LO	Undoped	
3.283	ABE-2LO	Undoped	
3.28	UVL	Undoped	e-A type
3.272	ABE-2LO	Zn	
3.27	DBE		DBE in cubic GaN
3.26	UVL	Undoped, Si	DAP type
3.1–3.26	UVL	Mg	e-A and DAP

3.21–3.23	Y ₇	Undoped	
3.16			Shallow DAP in cubic GaN
3.08	Y ₈	Undoped	
3.08		C 9	In cubic GaN
3.0–3.05	BL	C	Broad
2.9–3.0	BL	Undoped, Fe	Broad, unstable intensity
2.9	BL	P	Broad, with fine structure
2.88	BL	Undoped ⁸	Broad, with fine structure
2.88	BL	Zn	Broad, with fine structure
2.86	Y ₉	Undoped	
2.8	Y ₁₀	Undoped	
2.8	BL	Cd	Broad, with fine structure
2.7–2.8	BL	Mg	Broad, large shifts
2.6–2.8	BL	Undoped	Broad, surface related
2.68	Y ₁₁	Undoped	
2.6	GL	As	Broad, with fine structure
2.6	GL	Zn	Broad
2.56	AL	Undoped	Broad
2.51	GL ₃	Undoped	Broad
2.5		Ca	Broad
2.4–2.5		Mg–O	Broad
2.48	GL	Undoped	Broad
2.43		Hg	Broad
2.36	GL ₂	Undoped	Broad
2.2–2.3	YL	Undoped, C	Broad
1.9–2.1		C	Broad, in cubic GaN
1.8–2.0	RL	Undoped	Broad
1.85	RL ₂	Undoped	Broad
1.8		Zn	Broad
1.7–1.8		Mg	Broad
1.66		Undoped	Broad
1.64		C	Broad
1.3		Fe	Sharp
1.27		Mn	Broad
1.193		(Ti,Cr) ?	Sharp
0.95		Undoped	Sharp, irradiation induced
0.85–0.88		Undoped	Sharp, irradiation induced

4.1.2 线缺陷

六方纤锌矿结构的 GaN 所具有的典型简单位错按其 Burgers 矢量可分为三种类型, a 型、c 型和 a+c 型。这三种类型的位错 Burgers 矢量分别为 $1/3\langle 11-20 \rangle$ 、 $\langle 0001 \rangle$ 和 $1/3\langle 11-23 \rangle$, 其基本形态如图所示, (a) 为 a 型, (b) 为 c 型, (c) 为 a+c 型。位错线不一定是直线, 可

能有一部分在基面上，有一部分在柱面上。根据刃位错和螺位错的定义，Burgers 矢量与位错线垂直的是刃位错，Burgers 矢量与位错线平行的是螺位错，可以判断 a 型位错在基面的部分是螺位错，在柱面的部分是刃位错，而 c 型位错正好相反，在基面的部分是刃位错，在柱面的部分是螺位错。另外，对于位错线和 Burgers 矢量既不平行，也不垂直的位错称为混合位错，按照此定义，a+c 型位错应为混合位错。上面说的是 C 面 GaN 常见的三种位错，不排除还有其它类型的位错。

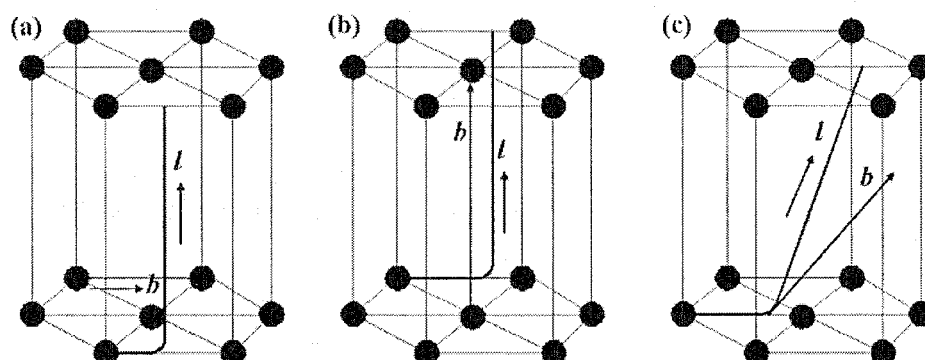


图 4.2 GaN 的三种位错构型(a)为 a 型，(b) 为 c 型，(c) 为 a+c 型。

通常位错是一个非辐射复合中心，这就使得位错可以用阴极荧光(cathodoluminescence——CL)成像技术观察位错的分布。同时阴极荧光光谱也是研究点缺陷或者杂质分布的有力手段。

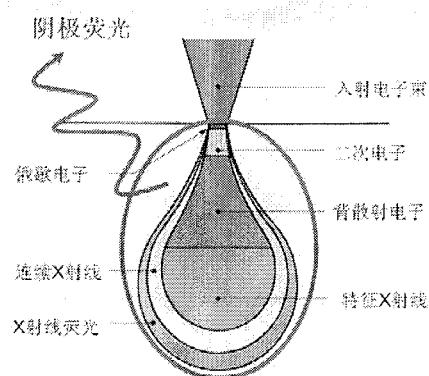


图 4.3 电子束激发的各种光信号的示意图。

用高能电子束入射到材料表面，在材料表面以下一定深度产生非平衡的电子和空穴对，这些电子和空穴对复合发出的光就是阴极荧光。一般说来，阴极荧光测试大多在配有阴极荧光附件的扫描电子显微镜上进行。扫描电镜中的电子枪产生的电子束，经过磁力透镜聚焦，并用小孔限束后，在一个数字扫描发生器的驱动下进行平面二维扫描，可以对待测样品的指定区域进行扫描激发。当高能电子束与材料相互作用时，随着深度不同，依次产生俄歇电子，二次电子，背散射电子，特征 x 射线，连续 x 射线和 x 射线荧光等，并激发出阴极荧光，如图 4.3 所示。阴极荧光可以用抛物镜进行收集，再经过单色仪，最后进入探测器。如果在单色仪中利用光栅进行分光，最后得到的扫描图像是单色光谱，如果不用光栅分光，那么最后得到的是全光光谱。实际上，阴极荧光的空间分辨率取决于电子的束斑大小和材料少数载流子的扩散长度。所以，要获得更高的空间分辨率，就要选用较低的加速电压，尽可能小的限束孔径和更低的测试温，因为通常在低温下材料少数载流子的扩散长度会更短。

§ 4.2 GaN 材料结构缺陷——V-pit 的研究

GaN、AlN、InN 及其合金，在半导体照明及半导体器件方面具有广阔的应用前景，然而一些关键问题依然困惑着我们。一个被关注的最多的问题是为什么外延生长出来的 GaN 基发光器件，如 InGaN LED 的位错密度如此之高，从 $10^8 \sim 10^{10}/\text{cm}^2$ ，它们依然能够发光，而 GaAs 器件，位错密度超过 $10^3/\text{cm}^2$ 后就几乎不发光了。最初是蓝光之父中村修二首先在 science 上提出了是 In 组分在 InGaN 中的相分离导致的组分起伏，在材料中形成势阱，束缚住电子和空穴对，使得其复合效率大大增加。后来，又有人用 TEM 观察到 InGaN 合金中的 In 组分在材料中的分布不均匀，进一步证实了中村修二的说法。之后的大量文献及研究都采用了这种说法。直到 2005 年，剑桥大学的 TEM 研究小组发现，In 组分在 InGaN 中是均匀分布的，但是由于电子束照射时间长了之后，In 组分布发生了变化，从而导致从衍射图像中看来 In 组分变得不均匀了。这一发现使得人们不得不重新审视位错密度和 InGaN 材料之间的关系。后续又有人提出了各种看法，大部分是围绕 InGaN 量子阱结构展开的 [162]。其中包括 v-pit 的壁上，量子阱比较薄，所以形成势垒，阻止了电子和空穴进入位错，但是这种说法缺乏普遍性，另外也并不是所有的位错都修饰有 V-pit，另外对于非量子阱结构，InGaN 的体材料也有很高发光效率，所以 V-pit 不是解决问题的关键。也有人认为位错是散射中心而不是非辐射复合中心，但是这种说法缺少有力的证据。对位错进行 CL 的线扫描，从强度变化曲线中并没有观察到散射所造成的强度起伏。在 GaN 材料中，V-pit

的直径大概在几纳米到几百微米[66, 79, 95, 101, 102, 162-181]。我们的研究表明, V-pit 内的位错密度要远大于 V-pit 外的位错密度。令人惊奇的是, V-pit 内的发光效率依然很高, 甚至比 pit 外晶体质量更好的区域发光还要强。

在本文中, 我们展现 HVPE 生长的 GaN 体材料的 V-pit 的一些鲜为人知的奇特性质, 这些性质和 GaN 的上述的问题相关, 虽然未必能彻底解决这些问题, 但是希望对 GaN 缺陷和发光的问题提供新的视角。

在外延生长的 GaN 中, V-pit 是一种很常见的表面缺陷。这种缺陷具有六边形倒金字塔结构。如图 4.4 所示。已经有文献报道, V-pit 的六个侧面是 $\{1-101\}$ 面。也就是说六边形倒金字塔结构的六条边沿 $\langle 11-20 \rangle$ 方向。

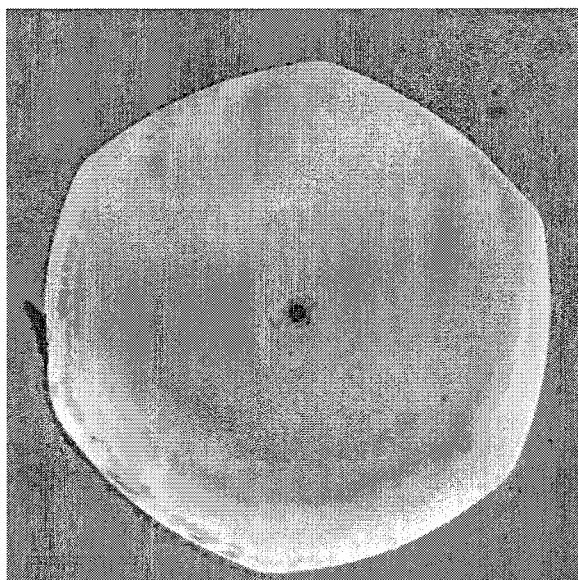


图 4.4 V-pit 的 SEM 图像显示其为一个六角倒金字塔形状。

关于这种 V-pit 的形成机理, 已经有了很多讨论, 有的人认为源于位错, 有的则认为源于岛合并, 也有的人认为源于层错, 还有人认为杂质也是原因之一。因此 V-pit 的形成可能有不止一种机理。

由于各种各样的 GaN 外延膜, 包括用 MOCVD 生长 GaN 薄膜, InGaN 薄膜, AlGaIn 薄膜, 用 HVPE 生长的 GaN 厚膜的 V-pit 的形成机理都有文献进行了详尽的讨论, 本论文不打算再对 GaN 的 V-pit 形成机理进行更多的探讨, 而是把研究重点放在 V-pit 内部和周围的位错及杂质分布上。

首先我们先看看 V-pit 的应力分布。利用显微 Raman 光谱做了一个线扫描, 然后将

$E_2(\text{high})$ 的频移换算成应力如图所示。应力是随着靠近 V-pit 中心的距离先少量的增加, 然后下降。

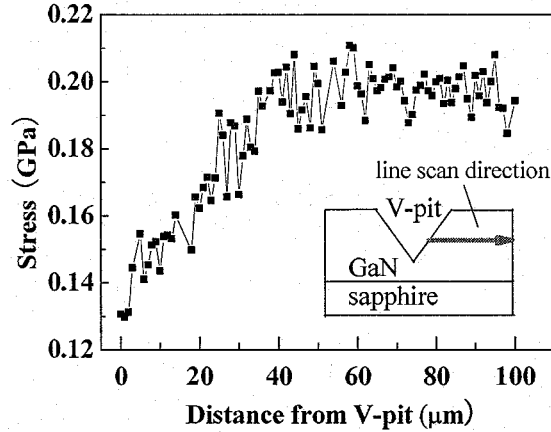


图 4.5 V-pit 的截面 Raman 线扫描给出的应力分布。应力大小通过 $E_2(\text{high})$ 算出。

对于 V-pit 的结构, 我们利用 SEM 和 CL 进行表征。如图 4.6 所示。SEM 图像前面已经给出了, 是一个六角倒金字塔结构。从 CL 图像可以看出 V-pit 的内部有环状的黑线, 可能是一些位错滑移带, 而正中心则是一团黑色, 可能是一束位错。我们将样品腐蚀之后, SEM 观察样品的表面有环状的台阶, 中心则是形成了一个空心的管子。已经有文献报道, V-pit 的中心是一个空心的螺位错, 而 V-pit 的形成是一种螺旋式生长, 所以我们在 CL 看到的环状黑线和腐蚀后看到的环状台阶极有可能是螺旋生长过程中形成的位错滑移面在表面的露头。

关于 V-pit 的形成机制已经比较清楚了, 本论文不在做深入的讨论。本小节的重点在于 V-pit 内部和周围的位错密度, 杂质浓度有什么不同。

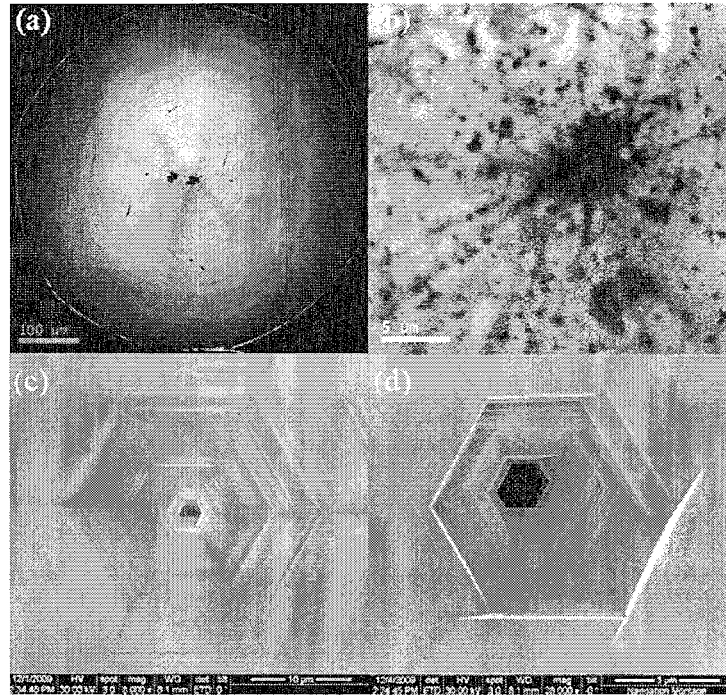


图 4.6 v-pit 的 CL 和 SEM 图像。(a)Ga 面的 v-pit 的整体 CL 图像。(b)v-pit 的中心放大的 CL 图像。(c) 磷酸 180℃ 腐蚀 5 分钟后 Ga 面的 v-pit 的 SEM 形貌图。(d) 磷酸 180℃ 腐蚀 5 分钟后 Ga 面的 v-pit 的中心放大的 SEM 形貌图。

我们首先把 V-pit 解理成两半，用 CL 从侧面观察其位错分布（见图 4.7）。V-pit 的结构有两层，我们在 CL 里用 I, II 和 III 来分别表示 v-pit 外面的区域，中间层和内层。I 区域的位错沿着 c 轴方向，而且位错密度很小。II 区域的位错密度也不太大，但是位错偏离 c 轴方向。一般说来，位错延伸的方向和材料生长的方向一致。所以我们推断这个区域为侧向生长产生。在全色光谱图中，这区域的发光最亮。发光亮并不是由于位错少，而是可能存在其他发光机制，这需要进一步的证实。区域 III 的位错排列比较混乱，既有竖直，也有水平，还有斜，这可能与 V-pit 的螺旋生长有关。这个区域相对来说暗一些，不过也比区域 I 亮，说明亮度不由位错密度决定，而是有某些发光机制决定。

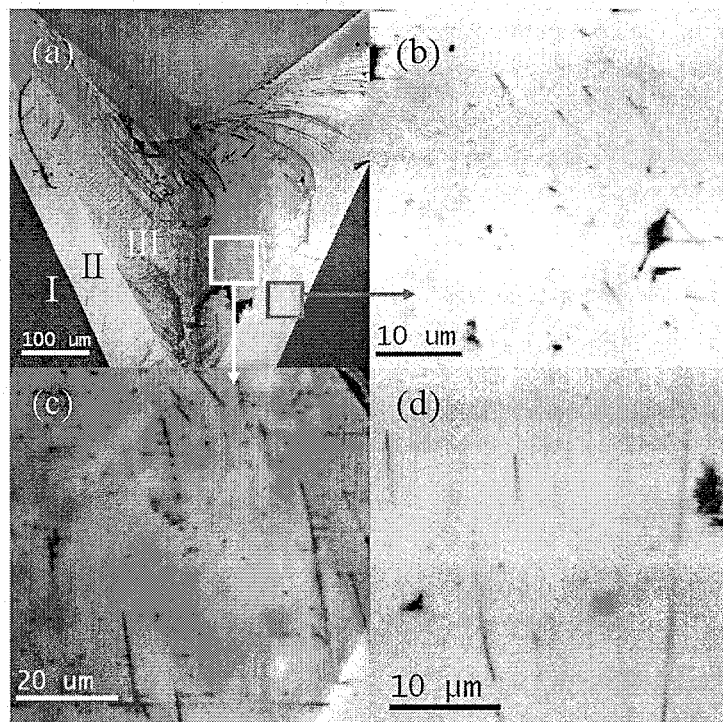


图 4.7 v-pit 的截面 CL 图像。(a)整体的结构图, (b)区域 II 的局部放大, (c)区域 III 的局部放大, (d) 区域 I 的局部放大。

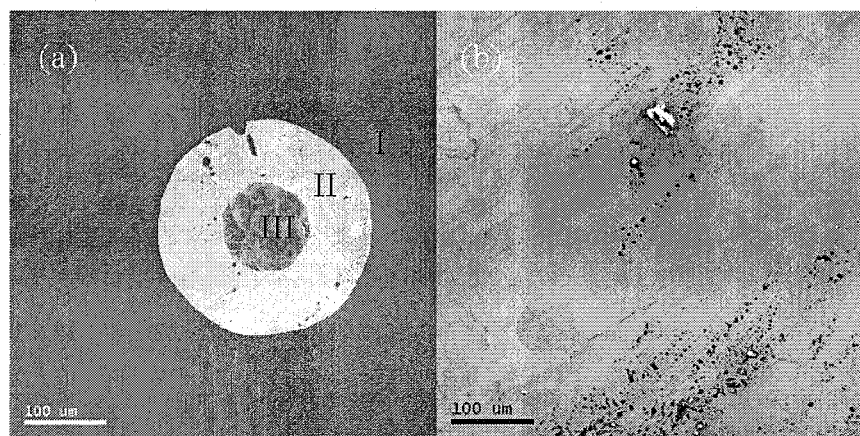


图 4.8 N 面 V-pit 的 CL 图(a)和对应的 SEM 形貌图(b)。

为了更全面的了解 V-pit 的结构和内外的缺陷分布, 我们利用一个自然解理的样品, 从解理面, 也就是 N 面采集 CL 图像。从 CL 光谱图像[图 4.8(a)]可以清楚地看到, 和 V-pit 在 Ga 面的形状不同, V-pit 在 N 面的形状接近于圆形, 而且也有两层结构, 和截面 CL 观察的结果是一致的。很明显, 中间的区域, 即区域 II 最亮, 其次是区域 III, 最后是区域 I。令人惊奇的是, 虽然 CL 能观察到很清晰的 V-pit 结构, 但是 SEM 图[图 4.8(b)]像除了一些

表面上的附着物外，却看不到任何的 V-pit 的形状。

为了进一步观察 V-pit 的细微结构，我们对某一 V-pit 进行高倍的 CL 图像采集，如图 4.8 所示。

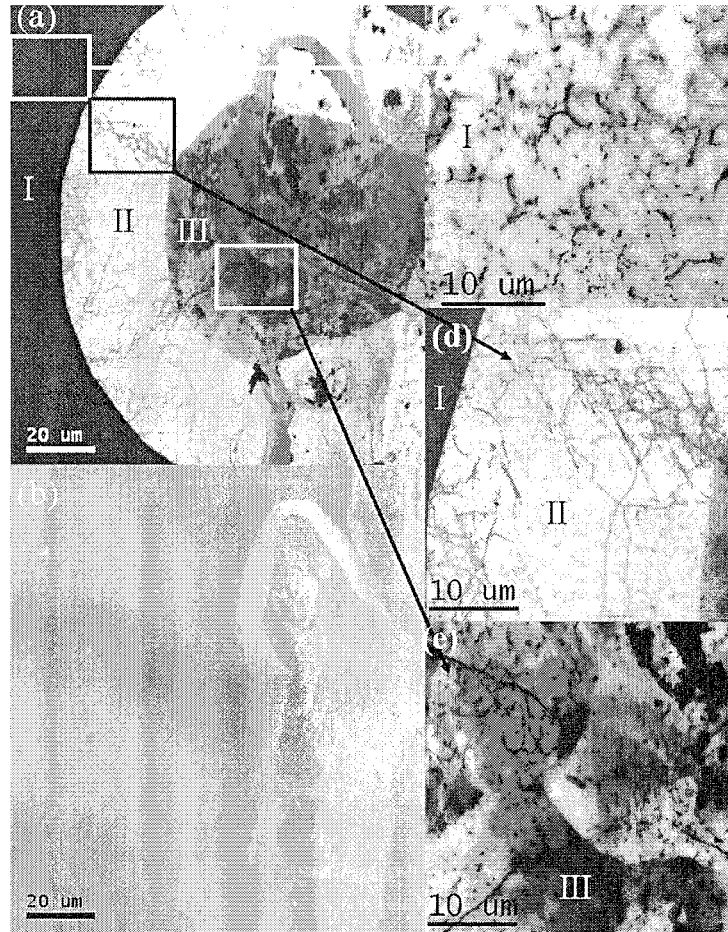


图 4.8 N 面 V-pit 的结构。V-pit 全貌的 CL 图像(a)和 SEM 形貌图(b)。(c)区域 I 的局部放大 CL 图像，(d)区域 II 的局部放大 CL 图像，(e)区域 III 的局部放大 CL 图像。

从图 4.8(a)是一个整体的形貌图，可以看到 V-pit 的双层结构。图 4.8(b)是 SEM 图像。区域 I 是 V-pit 外的 GaN 晶体，如图 4.8(c)所示，可以看到一些平面内较短的位错，密度相当大，可能是晶格失配位错的一部分。区域 II 发光很亮，如图 4.8(d)所示，而且也有很多平面内扩展的位错，长度都很长，但是密度稍微小一些。有文献认为，长度越长的失配位错越能释放失配应力。这些面内长的位错形成可能与这一区域的应力状态和生长方式有关。区域 I 则是有大量的黑点，如图 4.8(e)所示，可见位错并不在面内延伸，而是垂直于表面。另外这一区域的明暗不均匀，很可能由杂质分布不均匀造成。

为了从光谱上分析这三个区域的点缺陷的分布，我们做了一个液氮温度的低温 CL 实验。样品是一个从 N 面解理的 V-pit，收集光谱的方向是 N 面。首先，我们对 V-pit 的三个不同区域进行光谱采集，如图 4.9 所示。

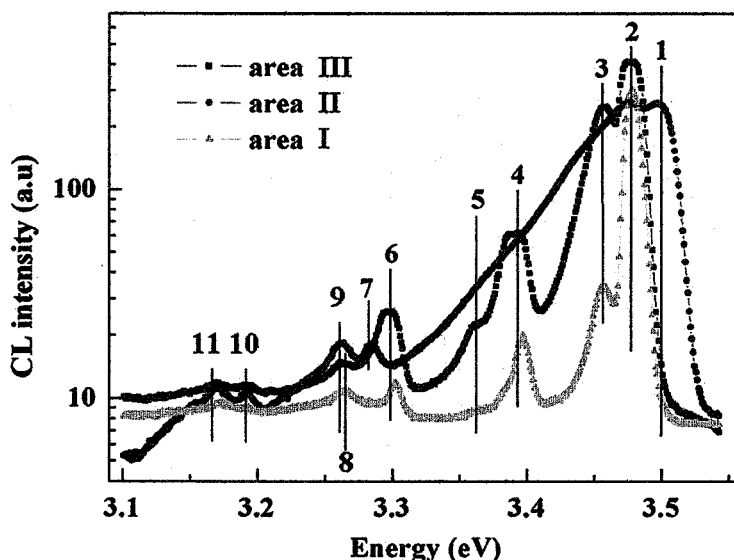


图 4.9 6K 下，V-pit 的三个区域的 CL 光谱。

图 4.9 中给出的是一个典型的近带边发光光谱，在 6 K 下的用 CL 的光谱采集。大部分的发光峰中具有明显的非对称线形。发光峰的展宽可能与晶体质量有关，也可能是由多种跃迁共同作用的结果。对于峰 2，在的三个区域都能看到，可能是由自由激子 B（大约在 3.485 eV），自由激子 A（大约在 3.478 eV）和自由激子 A 束缚在氧的施主能级上形成的束缚激子（大约在 3.472 eV）。由于光谱分辨率问题，没能将这几个峰分开。一个令人感到奇怪的现象是，在 3.5021 eV 的峰 1 只能在 II 区看到，可能是一种 C 激子的束缚激子，或者是别的高于带隙的杂质能级跃迁。这还需要进一步的证实。在位置为 3.456 eV 的峰 3 与结构缺陷有关，它是在 v-pit 内的区域比 v-pit 外的区域更强。峰 4 和峰 5 是峰 3 和峰 2 分别在 1 阶 LO 声子伴线，伴线相对零阶发光峰的位移大约是 91~92 meV，为一个 LO 声子的能量。然而，区域 II 的这种声子伴线无法区分，仅显示一个很宽的峰从峰 2 (3.48 eV) 拓展到峰 6 (3.30 eV)。这表明在这一区域的参与发光的杂质能级或者缺陷密度很高。而且这些杂质或缺陷能级上的载流子复合速率也相当高，导致区域 II 在采集全色光谱时亮度是三个区域中最亮的。峰 6 只能在区域 I 和区域 II 看到，是峰 2 的二阶声子伴线。峰 7 时只能在区域 III 看到，是带边到受主跃迁 (e-A)。峰 8 可以在 III 区域和 I 区域都能看到，是

施主受主对的声子伴线。峰 9 只能在 I 区域看到, 源于 DAP 发光。峰 10 和峰 7 起源一样, 它是一阶声子伴线。峰 10 和峰 9 起源一样, 它是一阶声子伴线。

由此可见, V-pit 的内部结构是很复杂的, 除了大量各种取向的位错外, 还有各种点缺陷和杂质的存在。不过有一个特征在 CL 光谱图像中是很明显的, 那就是 V-pit 的内部的整体发光强度要比外部的 GaN 材料要高, 虽然位错密度大一些。这是长期以来困惑研究者的一个问题, 为什么 GaN 的位错密度如此之高还能用来做发光器件呢? 人们为此提出了很多解释。最有名的是 InGaN 中的 In 分布不均匀, 在能带中形成一个个势阱束缚住载流子。后来有人证实, In 的组分起伏不是普遍现象。从我们的实验看来, 我们在样品并没有 In 的掺入。只是 V-pit 内的缺陷和杂质形成了一种等同于掺杂的效果。在 GaN 中, 载流子容易束缚在这些杂质或缺陷周围, 导致载流子复合效率会大大增加, 即便较高的位错密度也不会使发光效率下降, 这是可以很好的解释我们观察到的实验现象。

§ 4.3 GaN 外延膜的位错密度和残余应力随厚度变化

本节我们将讨论 GaN 外延膜的位错密度和残余应力随厚度变化的规律。实验所采用 HVPE 生长的样品。生长温度为 1050 °C。截面显微拉曼散射在 JY HR800 光谱仪上进行。使用 633 nm 氦氖激光。在最好的条件下, 显微拉曼的空间分辨率的 $0.61 \lambda / (N_A)$, λ 是入射激光的波长, N_A 是物镜的数值孔径。显微拉曼的横向分辨率优于 1 微米。高分辨率 XRD 用于确定材料的晶体质量。这里所有的测量都是在室温下进行的。

为研究应力随厚度的变化规律, 我们选用了三种不同厚度的 GaN 样品, 其厚度分别为: 样品 1, 50 微米; 样本 2, 150 微米; 样品 3, 250 微米。如图 4.10 所示, 我们利用 $E_2(\text{high})$ 声子模的拉曼频移来描述应力的变化。显微拉曼的线扫描从氮化镓/蓝宝石的界面上开始。插图给出在远离氮化镓/蓝宝石界面不同位置上的拉曼光谱。无应力状态的 $E_2(\text{high})$ 声子模的拉曼频移位置可以在自支撑的 GaN 体单晶上测得, 大约是 567.5 cm^{-1} 。由图中可以看到, GaN 薄膜受到的是一种压应力, 压应力会导致 $E_2(\text{high})$ 声子模的蓝移。随着离界面的距离增加, 薄膜的应力迅速下降。刚开始的 20 微米应力下降得很快, 到了 50 微米后下降速度变缓, 100 微米后就几乎是线性下降了。而且当薄膜厚度到 200 微米时, 基本上就接近无应力状态了。

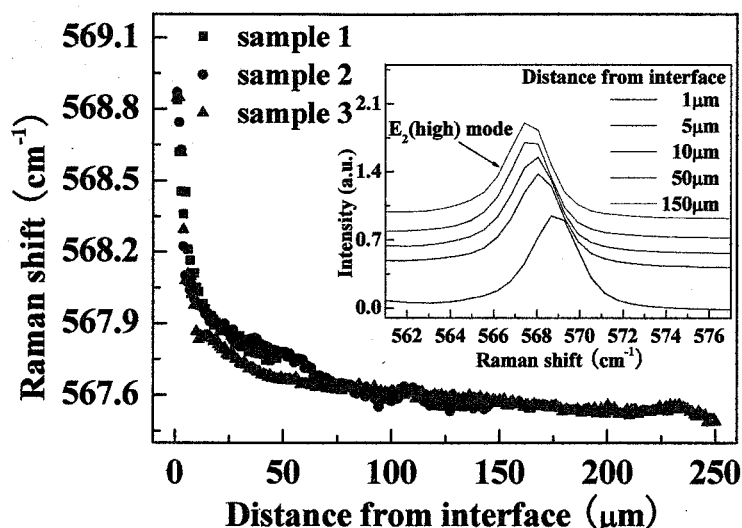


图 4.10 GaN 的 $E_2(\text{high})$ 拉曼峰峰位随着外延膜厚度的变化。

接下来我们再研究位错密度随厚度的变化规律，我们选用了七个不同厚度的 GaN 样品，然后利用高分辨 XRD 表征它们的晶体质量。材料的位错密度可以从 (002) 和 (102) 两个峰的半高宽得到。从图 4.11 可以看出来，GaN 外延膜的位错密度随着样品厚度的变化规律是：在厚度小于 50 微米时，位错密度随着膜厚度增加迅速下降，在厚度大于 50 微米后呈线性下降趋势，厚度大于 100 微米后，几乎就不再有太大的变化。位错密度随着膜厚的变化趋势和残余应力随着膜厚的变化趋势是相当一致的。说明两者可能有一定的关系。

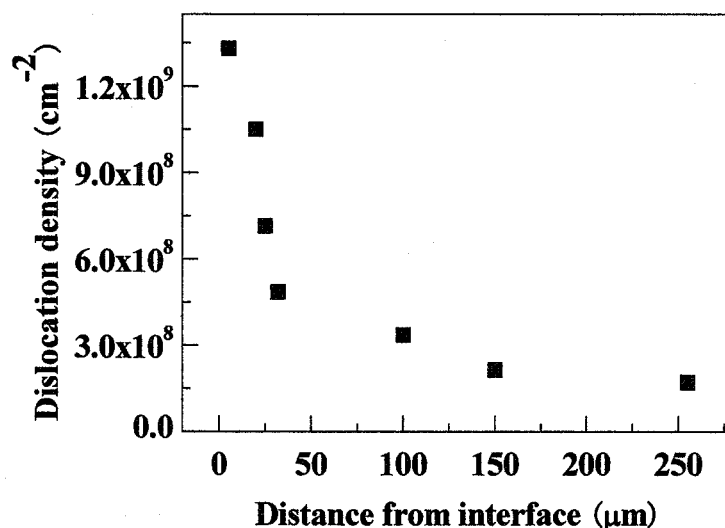


图 4.11 GaN 的位错密度随着外延膜厚度的变化。

我们把反映应力变化的拉曼频移和位错密度的变化做了一个关系图，如图 4.12 所示，

两者有一种近似的线性关系。

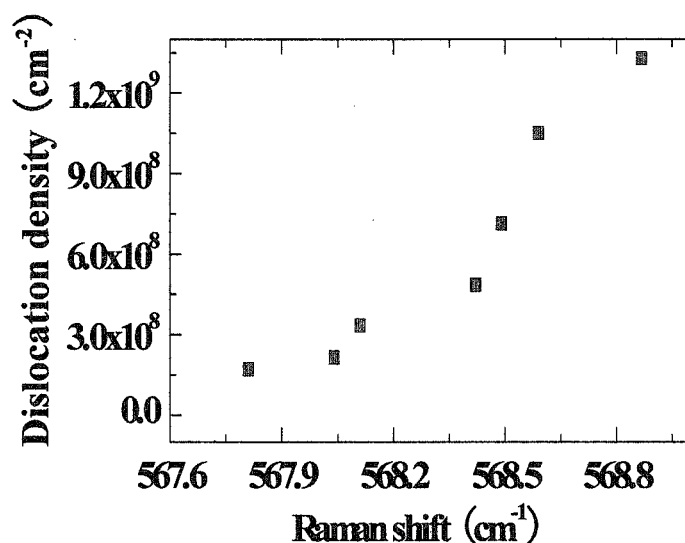


图 4.12 拉曼频移与位错密度的关系图。

我们知道，残余应力和生长时的应力不同。这是因为在不同温度下，薄膜和衬底之间的晶格失配不一样。实际上，位错的分布应该和生长时的应力分布对应，因为生长应力要通过产生位错来释放。但是降温之后，薄膜的残余应力应该包含两部分，一部分是来自薄膜和衬底之间的晶格失配，另一部分来自位错引起的残余应变。理论上讲，理想的薄膜材料和衬底之间的晶格失配引起的残余应力随着厚度的变化是线性的[182, 183]。下面我们将从理论上讨论带有衬底的薄膜材料的残余应力随厚度变化的规律，然后再解释为什么理论和实验上观察到的现象有差别。

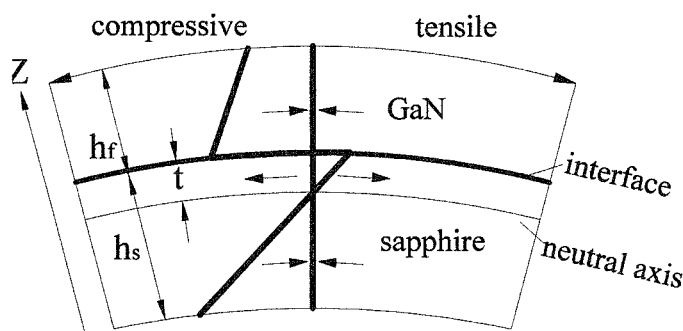


图 4.13 双层系统的受力分析图。

现在，我们用一个模型来描述带衬底的薄膜的受力，如图。模型假设这个双层系统受

到的是球形弯曲和各向同性的双轴应力，如图 4.13 所示。薄膜和衬底的热膨胀系数分别为 α_f 和 α_s 。而室温时薄膜和衬底的应变分别为 ε_{f0} 和 ε_{s0} 。经过降温 ΔT 后，薄膜的应变为：

$$\varepsilon_{f0} = \frac{(\alpha_f - \alpha_s)\Delta T}{1+r} = -\frac{\Delta\alpha\Delta T}{1+r} \quad (4.1)$$

其中 r 是权重因子， h_f 和 h_s 分别是薄膜和衬底的厚度。权重因子的表达式为：

$$r = \frac{E_f(1-\nu_s)h_f}{E_s(1-\nu_f)h_s} = \frac{E_f(1-\nu_s)(t_f - t)}{E_s(1-\nu_f)(t_s + t)} \quad (4.2)$$

当 GaN 薄膜的厚度相对蓝宝石厚度而言不可忽略的时候，蓝宝石也会受到张应力的作用。这时薄膜和衬底都发生了弯曲，残余应力将重新分布。弯曲将导致应力的分布沿着垂直界面的方向（ z 方向）产生应力梯度。如图 4.13 所示。这时， z 方向不同位置上的应变由下面的公式表示：

$$\varepsilon_f(z) = \varepsilon_{f0} + \frac{z+t}{R} \quad (4.3)$$

其中 z 是从界面到薄膜某一点的距离。 t 是中性轴（应力为零位置）到界面的距离， R 是曲率半径。

因此，如果不考虑缺陷的影响，应力从界面到薄膜表面线性递减。这和实验上观察到的现象不完全一致。实验结果是，GaN 厚膜的应力在大于 100 微米后才呈线性下降趋势。

所以，要和实验对上，需要考虑位错引入的残余应力。前面我们给出了残余应力和位错有一种近乎线性的关系。而位错在距离界面 0 到 100 微米的距离以 e 指数下降。因此，我们可以认为，在距离界面 0 到 100 微米，特别是距离界面 0 到 50 微米的范围内，外延膜的残余应力随厚度的变化趋势主要由位错密度决定。而在距离界面大于 100 微米的区域，由于位错密度几乎不再有太大的变化，所以外延膜的残余应力分布主要由薄膜和衬底构成的双层体系的弯曲决定，其实也就是由晶格失配决定。由此，我们定性地了解了 GaN 厚膜的残余应力随厚度的分布规律以及这种分布的起源。

§ 4.4 纳米压痕产生的缺陷发光

GaN 材料中缺陷的发光特性已经被广泛地研究[93, 184-191]。而纳米压痕可以在材料原来无缺陷的地方引入缺陷，这种手段有利于我们进行同位的对缺陷的研究和观察。更重要的是，利用纳米压痕产生的位错和生长产生的位错的最大不同点是，生长产生的位错通常周围容易吸附点缺陷或杂质[81, 103, 192-194]，形成修饰过的位错，而纳米压痕产生

的位错是未经修饰的位错。对修饰过的位错进行光学性质的研究就很难区分一些性质是位错的本征属性还是位错周围的点缺陷或杂质引入的外来属性。而纳米压痕引入的位错就可以避免这样的问题。下面, 我们首先看看在高质量的 GaN 单晶上观察到的 CL 光谱图像有什么特点。

图 4.14 是一张全色 CL 光谱图像, 仔细观察我们可以发现, 位错向外延伸的滑移带并非全黑, 有些滑移带的一小段发亮。似乎是位错滑移过得地方特别亮。

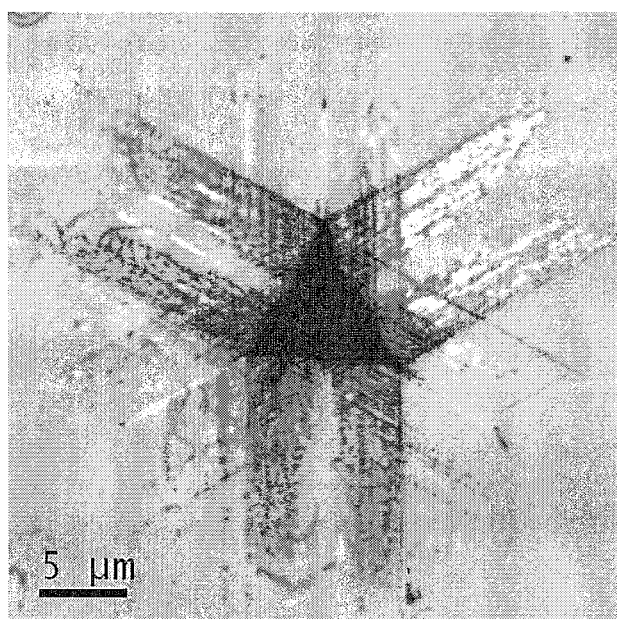


图 4.14 c 面 GaN 玻氏压针产生的纳米压痕的全色光 CL 图像。

为了进一步研究发滑移带上的发亮区域的特点, 我们在室温下采集了光谱。如图 4.15 所示。

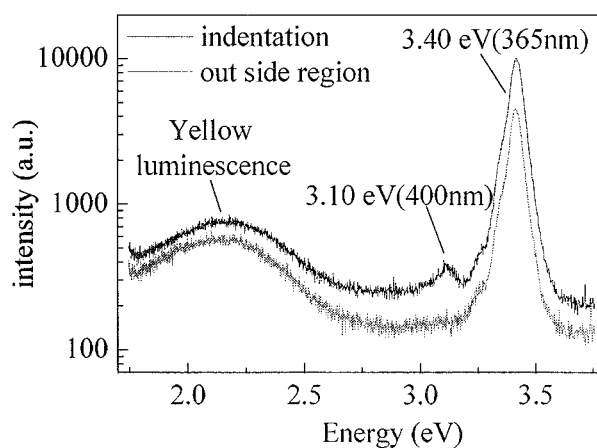


图 4.15 c 面 GaN 的纳米压痕内外区域的 CL 光谱。

从图 4.15 光谱中可以看出,在压痕外的区域,只有两个发光峰,一个是 365 nm 的 GaN 的带边发光,另一个是黄光峰。而在压痕处采集的光谱却有三个发光峰,除了上述两个发光峰之外,还有一个在 400 nm 的发光峰,虽然不是很强,但是清晰可辨。

为了弄清楚这个 400 nm 的发光峰来自什么区域,我们采集了单色 CL 光谱。首先看看 365 nm 的单色光 CL 图像。位错滑移带清晰可见,滑移带上没有发亮的区域。

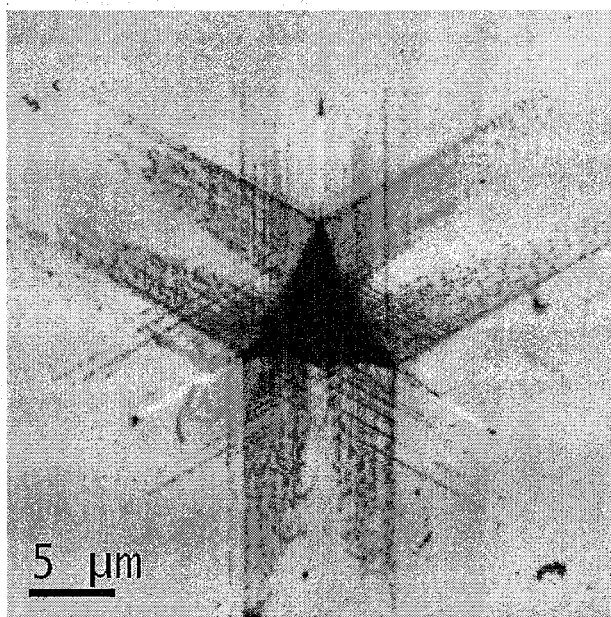


图 4.16 c 面 GaN 玻氏压针产生的纳米压痕的单色光 CL 图像,采集波长为 365 nm。

图 4.17 是 400 nm 的单色光 CL 图像。通过和图 4.16 对比可以看出,400 nm 的发光区域和产生位错区域一致。而微区 Raman 的测试表明,压痕周围是受到压应力的作用,如果是应力导致带边发光的偏移,应该是蓝移。显然 400 nm 的发光峰能量显然比带边低,不能用应力解释。

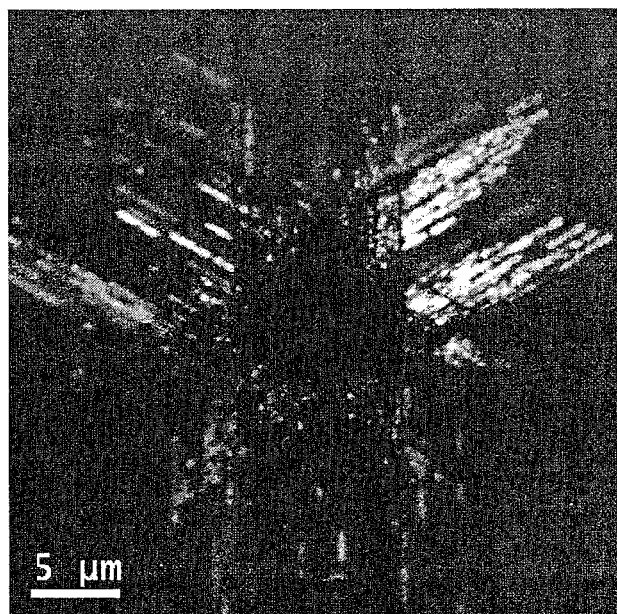


图 4.17 c 面 GaN 玻氏压针产生的纳米压痕的单色光 CL 图像，采集波长为 400 nm。

为了进一步研究 400 nm 蓝光峰的起源，将图 4.14 的纳米压痕进行局部区域放大。为了方便对比，将图 4.14 和图 4.17 及图 4.14 的两个局部区域放大图组合成图 4.18。图 4.18 中白色虚线三角形表示的是纳米压痕的位置。图 4.18(c)和图 4.18(d)分别是图 4.18(a)左上角和右上角两个区域的局部大图。从图 4.18(c)中发现，位错似乎有一段发光，如图中的箭头所示。对比图 4.18(a)和 4.18(b)不难看出，位错发亮的一段发出的是 400 nm 的蓝光。另外，从图 4.18(d)可以看出，沿不同方向滑移的位错存在一相互作用区域。如图中沿[11-20]滑移的位错和沿[2-1-10]滑移的位错就发生了相互作用。将图 4.18(d)和图 4.18(a)，图 4.18(b)仔细对比发现，在位错穿过相互作用区域后，并沿滑移方向继续延伸，在延伸的滑移带中才出现了 400 nm 的蓝光峰。

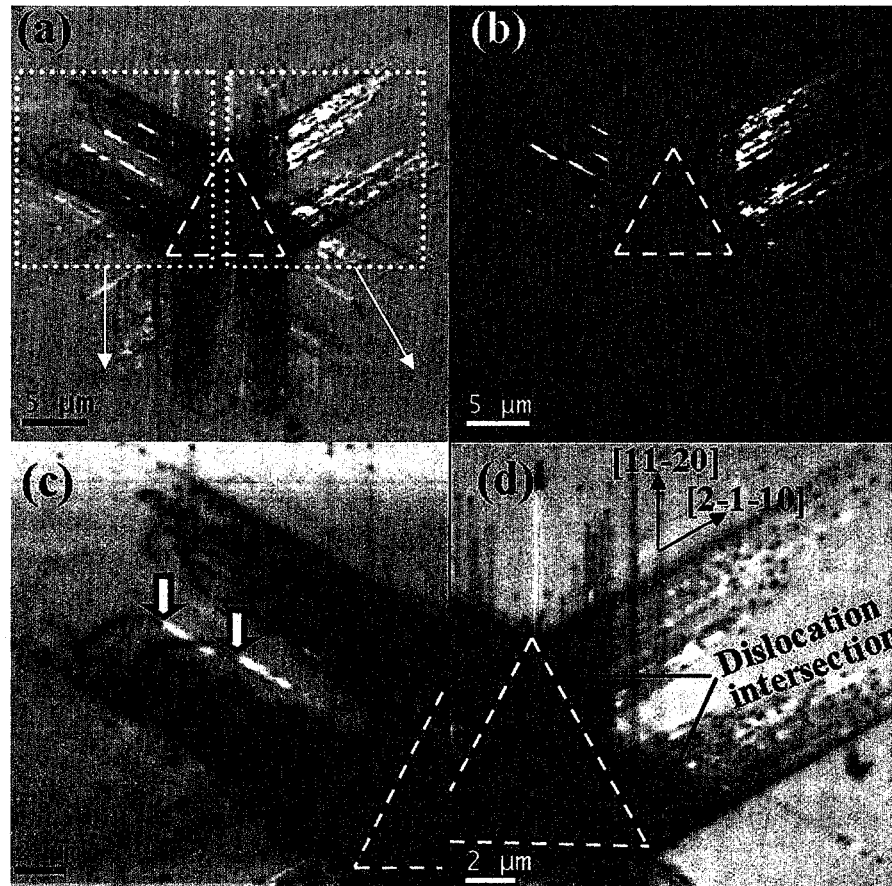


图 4.18 玻氏压针产生的纳米压痕的 CL 图像, (a)全色光谱, (b)采集波长为 400 nm, (c)左上角的局部放大, (d)左上角的局部放大。

为了进一步研究缺陷的行为, 样品在 500℃ 下氨气保护中退火。结果我们发现, 400 nm 的发光峰消失了。如图 4.19 所示。局部放大图可以看出原来发光的位错已经不再发光。从光谱中也可以看出蓝光峰的消失。

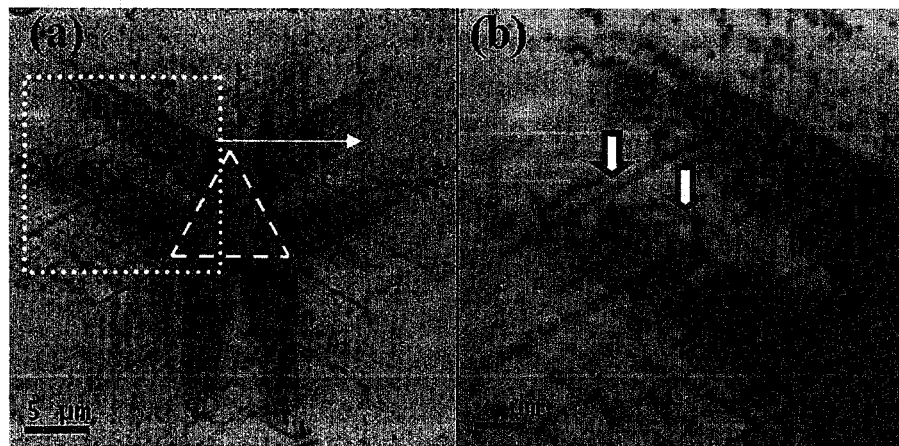


图 4.19 退火后的纳米压痕的 CL 图像。

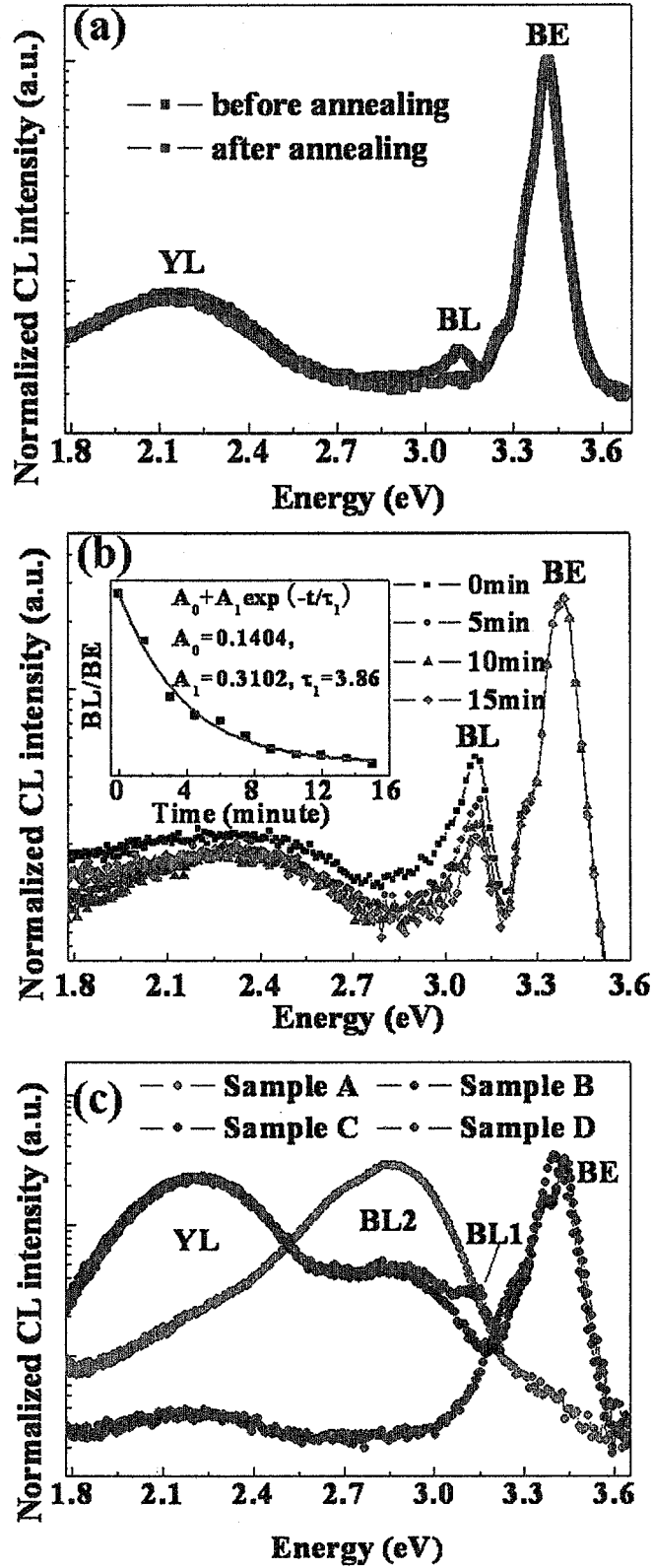


图 4.20 纳米压痕的 CL 光谱。(a)退火前后的光谱, (b)400nm 蓝光峰随着电子束辐照的时间增加, 强度呈 e 指数下降, 而带边发光的强度几乎不变。(c)样品 A 是掺 Mg 的 GaN, 样品 B 是掺 Si 的 GaN, 样品 C 和 D 是 MOCVD 生长的 GaN, 其中 C 是采自压痕区域, 其中 D 是采自压痕外的区域。

图 4.20 纳米压痕的 CL 光谱显示了一些关于 400nm 蓝光峰的特征。首先是图 4.20(a)，退火后的纳米压痕蓝光峰消失，这表明引起蓝光峰缺陷在 500 度左右就不稳定。对于 GaN 来说，这么低的温度就会消失的缺陷极有可能是点缺陷。特别是一些迁移能力较高的点缺陷，在不需要很高的温度就能运动。而其他缺陷，如层错，不全位错等缺陷或者线缺陷，一般都能在较高温度下保持稳定，不太可能是 400nm 蓝光峰的起因。另外，在测试中我们发现，400nm 蓝光峰随着电子束辐照的时间增加，强度呈 e 指数下降，而带边发光的强度几乎不变，如图 4.20(b)所示。这种随着辐照时间增加而强度 e 指数衰减的亚稳态的发光在之前的 GaN 研究中也观察到[187, 191, 195-210]，被认为是和 Ga 空位相关的缺陷。图 4.20(c)展示的是这种 400 nm 的蓝光峰的另一种性质，即在掺杂 Si 和掺杂 Mg 的 GaN 中，观察不到 400 nm 蓝光峰，这表明引起 400 nm 蓝光峰的缺陷能级的复合发光效率远低于 Mg 或者 Si 引入的能级。而在 MOCVD 生长的样品中也同样可以观察到 400 nm 蓝光峰。这说明 400 nm 蓝光峰的出现与生长方法无关，与是否故意掺杂有关。这表明，此蓝光峰的起因是点缺陷的可能性很大。因为是否掺杂对纳米压痕形成缺陷类型不会有太大的影响，但是对点缺陷的发光影响就比较大。

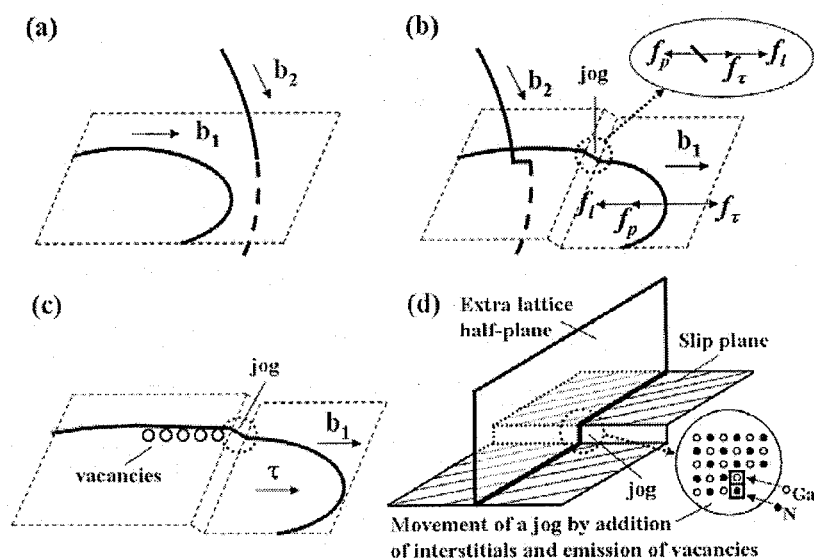


图 4.21 位错相互作用，产生位错割阶，及位错割阶运动产生空位的过程。

综上，我们初步判断，压痕产生的缺陷发光具有点缺陷的特征。为此，一个合理的蓝光峰形成机制必须能够解释：1.对应 400nm 的发光是什么缺陷能级？2.发光为什么在位错

周围？3. 400nm 的发光为什么会是亚稳态？4. 为什么在掺杂的样品中没有蓝光峰？我们分析 400nm 的蓝光峰的起源可能有 6 个。一是应力导致的带边红移。前面说过，我们用 Raman 光谱研究表明压痕受到的是压应力，只可能导致带边的蓝移，这和已有的报道是一致的。二是层错或者不全位错的发光。这种起源解释不了为什么 500 度退火就能让发光消失。因为层错或者不全位错在 1000 度以上都不会消失，要不然它们就不会在外延生长的非极性 GaN 中大量形成了。三是立方相的 GaN。但是立方相的 GaN 发光能量在 3.2 eV，对应 387.5 nm 波长，与我们观察到的 400 nm 的蓝光峰不符合。另外，从我们的 CL 图中可以看出，400nm 的蓝光局域的位错周围，是一种线发光或点发光，相变不太可能如此局域。四是表面缺陷的发光。位错滑移到材料表面，可能会在表面产生台阶，由此引入表面能级。实际上，我们把 CL 的测试电压从 5 kV 增加到 20 kV，电子束在高电压下可以深入材料表面以下 1 微米左右，400 nm 的蓝光发光不但存在，还变得更强，说明它不由表面缺陷引起。另外，500 度的退火并不能消除表面台阶，而蓝光消失了，说明它和表面台阶没有关系。五是位错本身的发光。没有理论计算和实验证据表明 GaN 的位错是个复合中心。另外，500 度的退火也不会改变所有的位错结构，而蓝光峰的消失得不到合理的解释。剩下的一种可能性，就是在塑性变形中产生了点缺陷。位错很显然可以从 CL 中观察到，而点缺陷则不那么容易。如果说在纳米压痕实验过程中，塑性变形主要是通过产生位错进行的，那么为什么同时会产生点缺陷呢？而且点缺陷排列的如此的整齐，完全沿着位错滑移的 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向。如果说是塑性变形过程中位错把原有的点缺陷都吸引过来了，那么为什么位错环中只有位错线沿 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向的那段发光了，而弯曲段不发光？为什么在没有位错滑移过的区域没有蓝光的出现？唯一的解释是，点缺陷在塑性变形中产生，而且它们的产生很可能与位错的运动有关。如果点缺陷与位错有关，是不是位错发生了攀移？然而在室温下位错发生攀移似乎不可思议。整根位错的攀移不太可能在室温下发生。但是我们注意到，在塑性变形过程中，沿不同方向的位错有相互作用，结果是产生了大量的位错割阶 (jog)，如图 4.21 所示。位错割阶和位错本身不在同一个滑移面上，而位错在剪切应力的作用下有继续向前滑移的趋势，而位错割阶则会阻碍位错的运动，导致位错曲率的增加。这时，位错受到三个力。一个是剪切应力 f_t ，另两个是晶格摩擦力 f_p 和位错张应力 f_l 。而位错割阶受到三个，一个是剪切应力 f_t ，一个是位错张应力 f_l ，最后一个是晶格摩擦力 f_p 。当位错受到的剪切应力 f_t 的不断增大时，为了受力平衡，位错张应力 f_l 也在增加。当位错割阶受到的剪切应力 f_t 和位错张应力 f_l 之和大于最后一个是晶格摩擦力 f_p 时，位错割阶开始在位错的拖拽下运动。由于位错割阶不是在滑移面内运动，所以其运动过程中会产生大量的点缺陷。根据前人的

第一原理计算结果, 这些点缺陷最有可能发 400nm 荧光的是 Ga 空位 (V_{Ga}) 或者 Ga 空位和 N 空位 ($V_{Ga}-V_N$) 的复合体。因为 V_{Ga} 的 1-/0 能级距离价带大约 3.15 eV[103], 而 $V_{Ga}-V_N$ 的 1-/0 能级距离价带大约 3.1 eV[146], 都是 400nm 蓝光峰的最佳候选者。如图 4.21(d)所示, 位错割阶运动伴随着 Ga 空位和 N 空位的产生, 能够很好地解释实验上观察到的 400nm 蓝光峰的产生。

§ 4.5 本章小结

本章利用了 CL 光谱和 Raman 光谱对材料的缺陷的发光性质和应力分布进行了研究。对 v-pit 的内部缺陷的分布和发光特性的研究表明, GaN 材料的位错密度对其发光性质影响有限, 然而点缺陷的影响却是很明显。利用拉曼光谱分析 GaN 外延膜的残余应力随着厚度的变化规律, 并提出影响残余应力分布的因素除了有晶格失配之外, 还有位错密度分布的变化。本章最后的小节对纳米压痕产生的缺陷的发光特性进行了研究, 发现一个和位错伴随而生的蓝光峰, 我们对其的起源进行了探讨, 提出它的起源很可能是 Ga 空位 (V_{Ga}) 或者 Ga 空位和 N 空位 ($V_{Ga}-V_N$) 的复合体。

第五章 总结

本论文详细研究了氢化物气相外延 (Hydride Vapor Phase Epitaxy —— HVPE) 生长的 GaN 外延膜中的应力分布, 位错的结构和运动特性, 以及缺陷的光学性质。主要取得的创新性成果总结如下:

1. 从受力分析的角度建立了一个系统的分析方法, 可以用来计算沿任意晶体方向生长的 GaN 外延膜的失配位错的最可能滑移系。这样选择任意一个晶面作为生长面, 都能利用这个分析方法算出失配位错最有可能的滑移系。

2. 利用纳米压痕技术在 GaN 体单晶模拟了位错的增殖和滑移过程。通过研究, 我们发现在 GaN 里交滑移是一种很重要的位错增殖和运动方式。这使得我们对 GaN 材料的塑性变形中位错运动方式有了更全面的认识。这部分工作的结果已经发表在 Applied Physics Letter。

3. 我们通过对比发现 GaN 的 c 面和非极性面的力学性质有明显的差异, 研究表明, 这种差异主要发生在塑性变形产生之后, 而 GaN 的 c 面和非极性面的塑性变形过程中的位错滑移机制是不同的, 由此造成了它们力学上的差异。

4. 在晶体质量与力学性质的关系上, 我们也做了系统的研究, 并得到随着 GaN 的晶体质量下降, 其力学性能也近乎线性下降的结果, 并对此结果进行了定性的分析。

5. 为了研究残余应力的起源, 我们对非极性面 GaN 的局域塑性变形做了表征和分析。实验结果表明, GaN 的位错滑移和残余应力分布都是各向异性而且具有一致性, 说明残余应力和塑性变形是相联系。

6. GaN 的 v-pit 的内部存在着大量的缺陷, CL 研究表明这些缺陷的分布和发光有独特的性质。一个重要的发现是, HVPE 生长的 GaN 中点缺陷密度要比位错密度的对 V-pit 的发光影响更大。

7. 利用显微拉曼研究了 GaN 外延膜的残余应力随着厚度的变化规律。这一非线性的变化, 不能从传统的双层结构的力学模型得到解释。为此, 我们将外延膜的残余分成两部分, 一部分源自晶格失配, 这部分应力随着厚度线性的变化, 另一部分源自位错导致的晶格变形, 这部分应力在薄膜厚度较小时起主导作用。这两部分的共同作用导致了 GaN 的外延膜的残余应力随着厚度的非线性变化发生在距离衬底比较近的区域, 只有在远离衬底的位置, 位错密度不再有太大变化的时候, 残余应力随着厚度的变化规律才近似于线性。

8. 我们首次利用纳米压痕到了局域的 GaN 位错。通过 CL 的测试发现, 这些位错滑移

过的区域会出现能量低于带边的蓝光峰。研究表明,这一蓝光峰的具有点缺陷的特征。这一发现说明,在塑性变形过程中,GaN 的位错相互作用和移动可能会产生大量的点缺陷。