

密级:_____



中国科学院大学
University of Chinese Academy of Sciences

博士学位论文

表面等离激元增强 InGaN 探测器性能研究

作者姓名: 刘小桐

指导教师: 黎大兵 研究员

中国科学院长春光学精密机械与物理研究所

学位类别: 凝聚态物理

学科专业: 理学博士

培养单位: 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所

2017 年 4 月

Performance Enhancement of InGaN

Detectors by Surface Plasmons

By

Xiaotong Liu

A Dissertation Submitted to

University of Chinese Academy of Sciences

In partial fulfillment of the requirement

For the degree of

Doctor of Science

Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics,

Chinese Academy of Sciences

April, 2017

独 创 性 声 明

本人郑重声明：所提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。据我所知，除了特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果。对本人的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中作了明确的说明。本声明的法律结果由本人承担。

学位论文作者签名： 刘小桐 日期： 2017.05.31

学位论文使用授权书

本学位论文作者完全了解中国科学院大学及中国科学院长春光学精密机械与物理研究所有关保留、使用学位论文的规定，即：中国科学院大学及中国科学院长春光学精密机械与物理研究所有权保留并向国家有关部门或机构送交学位论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人授权中国科学院大学及中国科学院长春光学精密机械与物理研究所可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或其它复制手段保存、汇编本学位论文。

（保密的学位论文在解密后适用本授权书）

学位论文作者签名： 刘小桐 指导教师签名： 谷大虎
日 期： 2017.05.31 日 期： 2017.05.31

学位论文作者毕业后去向：

工作单位： 解放军大学

电话： _____

通讯地址： _____

邮编： _____

表面等离激元增强 InGaN 探测器性能研究

刘小桐（凝聚态物理）

导师：黎大兵 研究员

摘 要

可见光无线通信 (Light Fidelity, LiFi) 是 2009 年由 Harald Hass 提出来的新概念, 由于其具有绿色环保、照明、通信双结合、带宽高、通信网络简易、安全性高等优点, 成为短距离无线通信技术的研究热点之一。目前, LiFi 通信速度已达到 1Gbps。探测器是 LiFi 通讯的重要组成部分, 因此, 适宜 LiFi 通讯的探测器近年来引起研究学者的广泛关注。对于 InGaN 材料体系而言, 由于其带隙可随 In 组分的改变从 3.4eV 到 0.7eV 连续可调, 使得 InGaN 探测器的截止波长可以覆盖整个可见光区。此外, InGaN 探测器还具有体积小、功耗低、响应快、噪声低等优点, 因此其在 LiFi 通讯领域有着很好地应用前景, 对 InGaN 可见光探测器的研究引起了高度重视。

本论文围绕提高 InGaN 光电探测器性能开展研究工作, 以 InGaN 材料外延生长质量优化为基础, 在器件结构优化方面引入了局域表面等离激元, 通过对等离激元共振波长的调控, 实现 InGaN 探测器性能的提升。材料生长方面, 深入研究了大失配外延的生长模型, 提出了利用晶格失配应力原位侧向外延法生长高质量 GaN 的方法, 同时提出利用生长温度周期调制的方法生长 InGaN 量子阱材料。器件优化方面, 深入研究表面等离激元共振增强机制, 提出了一种可以调控金属纳米颗粒的表面等离激元偶极共振波长的有效方法, 进而得到性能优化的与表面等离激元耦合的 InGaN 探测器。

本论文的主要研究成果如下:

- 1、提出了一种利用晶格失配应力, 原位侧向外延法生长高质量氮化物的方法。

为了获得高质量的 InGaN 材料，首先研究了高质量 GaN 的生长。基于晶体生长动力学，从晶格失配的角度，建立了失配外延的成核生长模型。采用圆锥体模型，模拟不同失配度下 GaN 的单位体积自由能变化，利用该理论计算解释了不同的失配情况下异质外延的成核生长过程。基于该理论结果，实现了低位错密度、高质量的 GaN 外延生长，并对其生长动力学及应力、缺陷演变过程进行了深入分析，为高质量 InGaN 材料的获得奠定了基础。

2、提出一种通过控制金属颗粒周围媒介调控等离子激元共振特性的方法

等离子激元的共振波长直接影响光电器件的性能，等离子激元共振波长与 InGaN 探测器的吸收峰位越匹配，光电耦合引起的共振增强因子越高。因此，基于麦克斯韦方程，结合影响金属等离子激元共振增强因素，深入研究了等离子激元的共振特性。提出通过调控金属等离子激元周围媒介的方法，实现等离子激元共振峰位的调控(410nm - 490nm)，并对其机理进行了深入分析，为获得高性能的 InGaN 探测器奠定基础。

3、成功研制基于等离子激元增强的 InGaN 探测器

研究金属等离子激元纳米粒子的制备方法，并将金属等离子激元引入 InGaN 探测器，优化探测器研制工艺，通过对其性能测试分析，获得高性能基于等离子激元增强的 InGaN 探测器。结合时域频域有限元差分法，模拟计算金属等离子激元对探测器性能的影响，揭示等离子激元增强探测器性能机理。与传统 InGaN 探测器相比，表面覆盖 SiO₂/Ag 复合结构的 InGaN 探测器的暗电流降低了 2 个数量级，响应度达到 0.98 A/W，提高近 10 倍。

关键词：探测器；InGaN；外延生长；表面等离子激元；MOCVD。

Performance Enhancement of InGaN Detectors by Surface Plasmons

Xiaotong Liu (Condensed Matter Physics)

Directed by prof. Dabing Li

Abstract

Light Fidelity, i.e., LiFi, is a new-rising subject proposed by Harald Hass in 2011. Since LiFi has the advantages of environment-friendly, combining lightening and communication, high band width, easy communication web, and high safety, it has become a hot study topic of short-distant wireless communication technology. For now, the communication velocity of LiFi has been up to 1Gbps. Since the detectors is a significant fraction of the LiFi system, suitable detectors for LiFi system has attracted a lot of attentions by the scientists. As for InGaN material system, the band-gap can be smoothly tuned from 3.4 eV to 0.7 eV by changing Indium contents. Therefore the cut-off wavelength of the InGaN detectors can cover the whole visible light region. Additionally, the InGaN detectors have the advantages of small volume, low power consumption, fast response, and low noise. These advantages make InGaN detectors have the potentials in the application of LiFi communication field, and got attached great importance to them.

This thesis focuses on the study of performance enhancement of InGaN visible detectors, based on the improvement of InGaN epilayer growth, and the optimizing of the device structures by introducing gain mechanism of localized surface plasmon resonance effect. On one hand, we have systematically studied the large-mismatch epilayer growth model, and given a high-quality GaN buffer layer growth method by the in-situ lateral epitaxy induced by the stress originating from lattice mismatch. After

that, we grew InGaN/GaN materials by the period modulation of the growth temperature. On the other hand, we have studied the gain mechanism of surface plasmon resonance, and put forward an effective method to tune of the dipole resonance wavelengths of surface plasmon resonance generated by the metal nanoparticles. Based on these results, we achieved performance-enhanced InGaN detectors coupled with surface plasmons.

The main results are listed as follows:

1. We come up with a high-quality III-nitrides growth method by the in-situ lateral epitaxy induced by the stress originating from lattice mismatch.

In order to achieve high-quality InGaN materials, we firstly studied the growth of InGaN materials. Based on the crystal growth theory, in the view of lattice mismatch, we founded the nucleation growth model of mismatch epitaxy. According to the nucleation growth theory of mismatch epitaxy, we adopted the cone model, and simulated the GaN nucleation growth process with various mismatch degrees. The simulation results explain the growth process of hetero-epitaxy under the circumstances of various mismatch degrees. Based on this simulation results, we achieved low-defect-density high-growth-quality GaN buffer layer. Then we further studied the growth kinetics, and the evolution of stress and dislocations. This section helped us to establish the foundation of the growth of high-quality InGaN materials.

2. We put forward a method for tuning surface plasmon resonance by controlling the medium around the metal nanoparticles.

The surface plasmon resonance wavelength have influence on the performance of the optoelectronic devices. The closer between the resonance wavelength of surface plasmon to the emitting or absorbing light of the optoelectronic devices, the larger that the resonance enhancement factor occurred. Therefore, basing on the Maxwell equation and combining the factors that influence the metal surface plasmon resonance enhancement, we achieved the surface plasmon resonance wavelength tunable from 410 nm to 490 nm. The in-depth study of its mechanism has been done. This work laid a foundation for high performance InGaN detectors.

3. Development of surface plasmon enhanced InGaN detector.

The fabrication method of the metallic nanoparticles that exciting surface plasmons had been studied. Furthermore, we introduced metallic surface plasmons into InGaN detectors. The fabrication process of the detectors had been optimized. Through testing and analyzing of the performance of the detectors, we obtained high-performance surface plasmon enhanced InGaN detectors. Based on the time domain and frequency domain finite difference method, we simulated the effect of metallic surface plasmon on the performance of the detectors, and revealed the physics mechanism of the enhancement of the surface plasmon coupled InGaN detectors. Compared with conventional InGaN detectors, the optimized ones with SiO₂/Ag nanostructures have dark-currents of two orders of magnitude lower, and responsivity as high as 0.98 A/W, almost 10 times higher.

Key words: Detectors; InGaN; Epitaxial Growth; Surface Plasmons; MOCVD.

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	III
目 录.....	VII
第 1 章 绪论	1
1.1 课题研究背景及意义	1
1.2 相关领域的研究现状	4
1.3 本论文研究内容	23
第 2 章 MOCVD 外延技术和表征测试手段	25
2.1 引言.....	25
2.2 MOCVD 外延技术.....	26
2.3 金属纳米颗粒的制备	31
2.4 材料表征技术	33
2.5 器件性能测试技术	42
2.6 本章小结	48
第 3 章 InGa _N 材料的 MOCVD 生长.....	49
3.1 引言.....	49
3.2 高质量 Ga _N 的 MOCVD 生长.....	51
3.3 InGa _N 量子阱的 MOCVD 生长	54
3.4 本章小结	63
第 4 章 金属薄膜的离激元共振特性调控	65
4.1 引言.....	65
4.2 金属纳米颗粒的表面等离激元共振波长调控	68

4.3 表面等离子激元与 InGaN 探测器的耦合	81
4.4 本章小结	83
第 5 章 表面等离子激元增强 InGaN 探测器性能的研究	85
5.1 引言	85
5.2 等离子激元增强 MSM 结构探测器研制	86
5.3 本章小结	94
第 6 章 结论与展望	95
6.1 结论	95
6.2 研究展望	97
参考文献	99
在学期间学术成果情况	115
指导教师及作者简介	117
致 谢	121

第1章 绪论

1.1 课题研究背景及意义

III族氮化物半导体材料（主要包括 GaN, InN, AlN 以及它们形成的三元或多元合金材料）拥有优良的光学、电学、热学、化学、机械性能，因此III族氮化物光电器件和功率器件得到了国内外科研人员的广泛关注和重点研究。2014 年的诺贝尔物理学奖颁发给了在III族氮化物材料和器件领域做出突出贡献的科学家赤崎勇(Isamu Akasaki), 天野浩(Hiroshi Amano)和中村修二(Shuji Nakamura), 表彰他们对固态照明领域的卓越贡献。随着新型固态照明的快速发展, 可见光通信(Visible Light Communication, VLC)技术应运而生^[1, 2]。该技术将信息转换成二进制信号加载到发射光中进行传输, 接收端通过光电探测器(Photodetectors, PDs)将发射出来的信号读出, 再通过转码等进一步处理来实现 VLC。可见光通信能够在提供照明的同时, 实现高速的数据传输, 并且可见光通信具有频谱宽、无电磁干扰等优点^[3], 可以实现近距离时高速安全稳定的通信体验, 因此受到人们日益广泛的关注。图 1.1 为可见光通信的工作波段和应用领域。

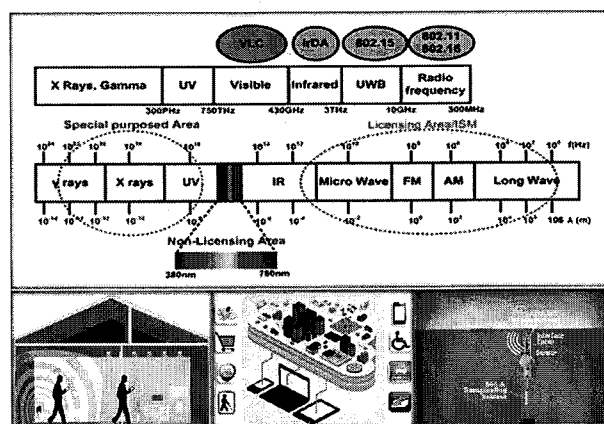


图 1.1 可见光频谱以及可见光通信的应用领域

目前，探测可见光波段光信号最为常用的探测器是光电倍增管 (Photomultiplier Tubes, PMTs)^[4]和 Si 基探测器^[5]。虽然光电倍增管具有暗电流低、响应速度快、稳定性高、电流增益高等优点，但是价格昂贵、容易破损、能耗较大、体积庞大等缺点大大限制了其实际应用^[4]。同样，Si 基光电二极管也有自身的局限性，它只有在加装了价格昂贵的滤光系统后才能实现对可见光波段的探测，这大大增加了使用成本。此外 Si 材料的抗辐射能力弱，这又大大限制了 Si 基探测器在极端条件下的应用^[5]。

作为第三代半导体材料研究热点之一的 InGaN 材料拥有良好的物理化学性质，如图 1.2 所示。作为 III 族氮化物三元合金材料，它可以通过调整合金中 In 的组分，实现禁带宽度从 3.4 eV 到 0.7 eV 的连续调节^[6]，从而使得 InGaN 探测器能够实现从 365 nm 到近红外谱段的连续探测，覆盖整个可见光波段，实现与 InGaN 发光二极管发射光信号的匹配，最大效率地接收光信号，满足集成于同一个 VLC 系统芯片上的芯片实验室 (Lab-on-a-chip) 的要求^[7]。相比光电倍增管，InGaN 探测器具有体积小、易携带、易集成、击穿电场高 ($> 1 \text{ MV/cm}$)^[8]、工作电压低、节能环保、无需滤光系统等优势。

图 1.2 为 In 组分为 0、0.2、0.3、0.4、1 时，InGaN 材料对应的发光波长与常用窄禁带半导体材料 GaAs、Si 的发光波长的对比示意图。相比 Si 这种常用的窄禁带半导体，InGaN 探测器的外量子效率高，这是由于 InGaN 材料的折射率小^[9]，可以降低界面处的反射率，提高器件的光吸收；并且 InGaN 探测器的反应速度快，这是由于 InGaN 材料的介电常数更小，利于降低器件寄生电容^[10]，提高器件的响应速度；并且，InGaN 探测器可以避免在探测系统中增加昂贵的滤波器，将成本大幅度降低。

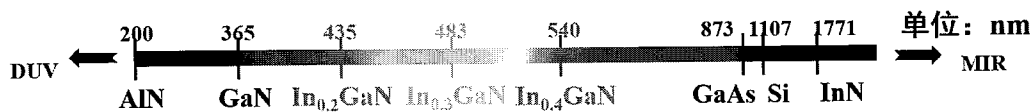


图 1.2 不同 In 组分的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 材料对应的发光峰位图

和其他常用的宽禁带半导体材料如金刚石、SiC 制备的探测器相比较，直接带隙半导体材料 InGaN 所制备的探测器的量子效率和灵敏度更高。InGaN 在很

大温度范围内本征载流子浓度 n_i 很低^[11]，具体关系如下式所示：

$$n_i = \sqrt{N_c N_v} e^{-(E_g/kT)} \quad (1-1)$$

其中，导带有效状态密度 $N_c = 2(2\pi m_n^* kT/h^2)^{3/2}$ ，价带有效状态密度 $N_v = 2(2\pi m_p^* kT/h^2)^{3/2}$ ， E_g 是禁带宽度。这一性质使得它具有很低的暗电流和漏电流，可以实现对微弱信号的探测。

同时，InGaN 材料的电子迁移率高^[12]、热稳定性好^[13]、化学稳定性好^[14]和抗辐射能力强^[15]，1.3 是 InGaN 材料与常用的空间探测材料 InGaP 和 GaAs 对辐射的灵敏度对比^[15]。由图可知，InGaN 探测器可以满足对高辐射条件下探测信号的需求。

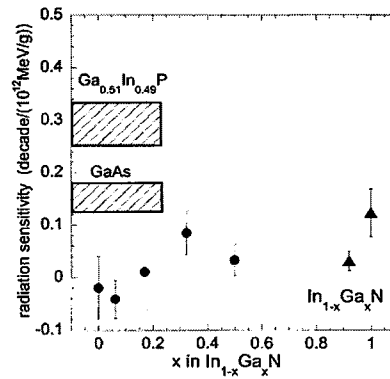


图 1.3 InGaN、InGaP 和 GaAs 材料的辐射灵敏度^[15]

除了可见光通讯外，利用 InGaN 材料独特的光谱特性，将 InGaN 基发光二极管和探测器集成于同一芯片，可以构建快速检测装置。该装置可以探测包装印刷过程中纸张、油印、润滑脂等材料、生物医药耗材、表面细菌试剂和城市大气污染物等。

近年来，随着零偏压自驱动探测器研究的开展，InGaN 基探测器的工作电压可以降到非常低，甚至能够实现零偏压自驱动工作^[16,17]，这使得器件的功耗非常低，更符合现代社会对节能环保的要求。

虽然 InGaN 基探测器研究取得了显著成果，但是到目前为止还没有实现商

品转化。制约 InGaN 探测器发展和应用的根本问题是材料质量问题，关键问题是器件优化问题。因此，本论文将主要围绕提高材料质量和优化器件性能这两个方面开展研究工作，从理论分析和实验验证两方面揭示影响 InGaN 探测器性能的因素、提出提高 InGaN 探测器性能的方法，并最终获得高性能 InGaN 探测器，为推动 InGaN 探测器的发展和应用奠定基础。

1.2 相关领域的研究现状

1.2.1 InGaN 材料的性质

（一）InGaN 的结构性质

III族氮化物材料普遍有三种晶体结构，分别是纤锌矿（Wurtzite, Wz），闪锌矿（Zinc Blende, ZB）和岩盐结构。实际中普遍应用的是稳定的 Wz 结构，它是III族氮化物材料生长过程中自发形成的稳态结构^[18]。本论文主要讨论这种 Wz 结构的III族氮化物材料。

GaN 和 InN 的 Wz 结构都属于六方晶系，基本结构单元由堆叠方向上两个六角密堆积（hexagonal close-packed, hcp）晶胞套构而成^[19]，有两个晶格常数 c 和 a ，分别对应水平堆叠方向和垂直堆叠方向。每个 hcp 晶胞里包含一种原子，两个 hcp 晶胞沿 c 轴错开 $5/8$ 个晶胞高度（ $5c/8$ ）。用国际（Hermann-Mauguin, HM）符号标记这种结构，其点群为 $6mm$ ，空间群为 $P6_3mc$ 。该晶体结构沿 $[0001]$ ，即 c 轴方向的原子堆叠顺序是 AaBb，且面内的键角没有改变方向。因为III族氮化物 Wz 结构中没有垂直于 c 轴的反演面，所以当材料表面排列的是III族（Ga, In）原子时，该表面称为 Ga 极性面或 In 极性面^[20]，当表面排列的是V族（N）原子时，该表面称为 N 极性面。

图 1.4 为典型的 Ga 极性的 GaN 结构示意图和 N 极性的 InN 结构示意图。在 InGaN 外延生长时，当外延层接触富 N 气氛时，材料表面一般为 Ga 极性面或 In 极性面，当外延层接触富 Ga 气氛时，材料表面一般为 N 极性面。在生长 InGaN 材料之前对蓝宝石进行氮化处理^[21]，或者对完成生长过程的 InGaN 材料进行退火处理^[22]，都可以调控 InGaN 材料表面极性。对于 InGaN 材料而言，当材料表面是 Ga 极性面或 In 极性面时，表面平整，不易分解，在制备器件时，金属电极与表面附着牢固。当材料表面是 N 极性面时，表面粗糙，容易分解^[23]，制备器

件时，金属电极与表面附着不牢固。因此，在 InGaN 生长和器件制备制备时，需要通过控制生长条件调控表面的极性面。

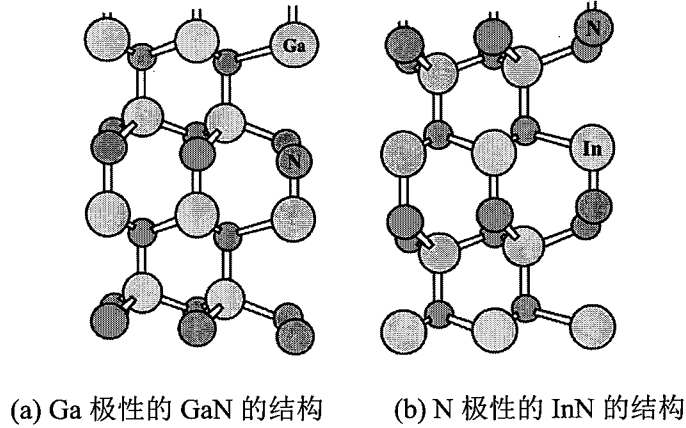


图 1.4 III族氮化物的结构示意图

InGaN 材料中存在明显的自发极化和压电极化现象，特别在异质结和量子阱结构中，大的极化场使得界面电荷密度增加，空穴和电子波函数在空间上发生分离，影响器件性能。美国理海大学的 Ronald 模拟了 c 面阶梯状 $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ (0.75 nm)/ $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ (0.75 nm)/GaN 结构 InGaN 量子阱的能带结构，如图 1.5 所示。和传统的 InGaN 量子阱结构相比，阶梯状量子阱材料的带隙宽度增加，且电子和空穴的波函数空间重叠率从 36.9 % 增加到 64.14 %^[24]，在一定程度上降低了极化场对材料光电性质的影响。

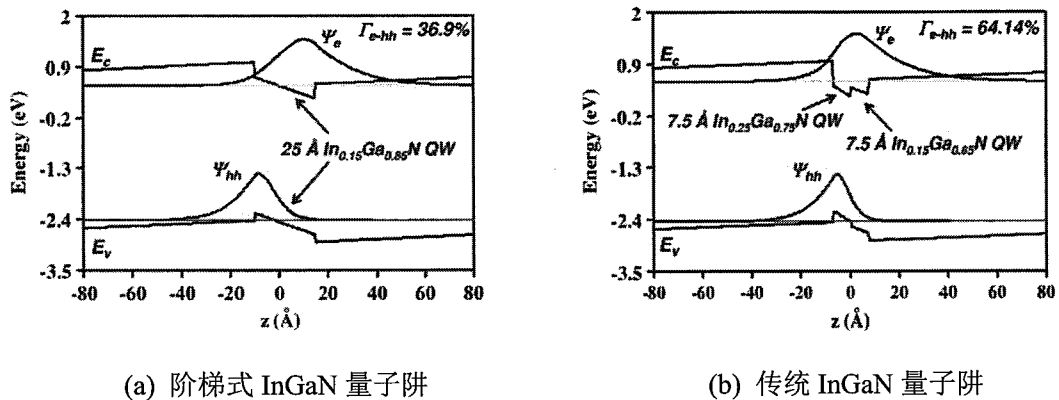


图 1.5 阶梯式 InGaN 量子阱和传统 InGaN 量子阱的能带图^[24]

在III族氮化物 Wz 结构中，有三个关键的面和方向，分别是(0001)面、(11-20)面、(1-100)面，以及它们对应的方向 $\langle 0001 \rangle$ 、 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 和 $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ 。III族氮化物 Wz 结构的 c、a、m、n 和 r 面的位置，以及 c、a 和 m 面法线的方向可见图 1.6。其中 c 面一般称为基本面，是生长过程中最常使用的面，是极性面，m 面是非极性面，常作为高性能发光二极管结构的生长面^[25]。

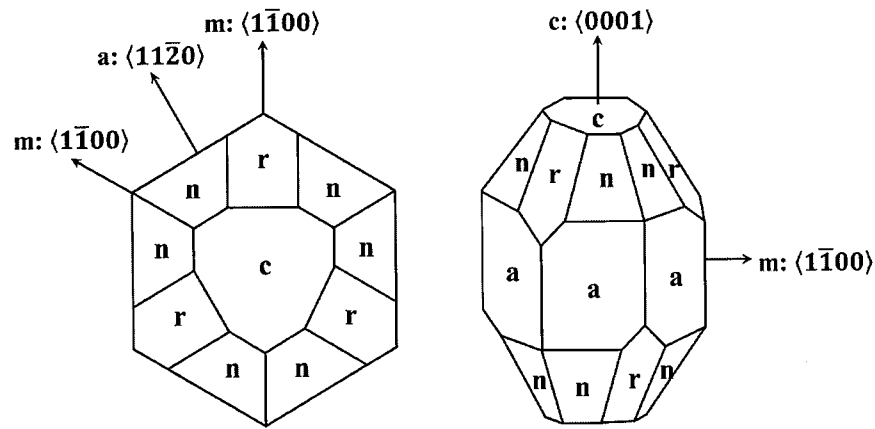


图 1.6 III族氮化物 Wz 结构示意图

在 InGaN 三元合金所有 GaN-N 键和 In-N 键中，一部分是共价键，另一部分是离子键。当在共价键的数量远大于离子键的数量时，InGaN 材料容易得到浅施主或浅受主掺杂^[26]。因为 GaN 和 InN 中的离子键与共价键的比例非常接近，故理论上 GaN 和 InN 的 p 型掺杂实现的难度相同。实际上，GaN 已经成功获得了 p 型掺杂和 n 型掺杂。但是，由于 InGaN 材料中往往存在大量的氮空位，导致在非故意掺杂的情况下，InGaN 呈 n 型掺杂状态^[27]，因此较难获得有效的 p 型掺杂。

晶格常数是III族氮化物材料表征时非常重要的参数，图 1.7 为III-V 族氮化物材料体系的晶格常数与带隙宽度的关系，其中还包含了常用外延衬底的信息。由图 1.7 可知，蓝宝石与 InGaN 材料之间存在较大的晶格失配，若在蓝宝石衬底上直接生长 InGaN 外延层，则会进行三维岛状生长，无法得到均匀平整的 InGaN 薄膜。因此，在 InGaN 外延生长时，不直接在蓝宝石上生长，需要先生长 GaN 外延层，在高质量 GaN 外延层基础上再生长 InGaN 外延层，这可以减轻晶格失配造成的应力，提高 InGaN 外延层的生长质量。

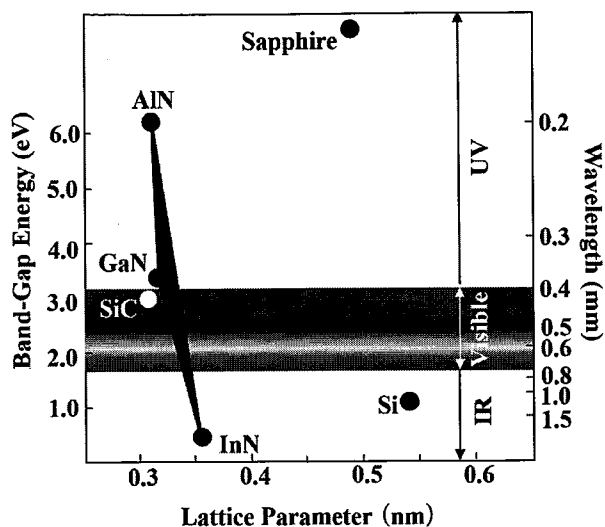


图 1.7 III族氮化物及其常用衬底的带隙图

InGaN 材料的晶格常数是定性获得 InGaN 中 In 组分的重要证据之一。将 GaN, InN 和外延生长的 InGaN 样品的晶格常数同时带入维加德定律 (Vegard law) 中, 就可以得到 InGaN 中的 In 组分。GaN 和 InN 的晶格常数见表 1.1 所示。

表 1.1 GaN 和 InN 的晶格常数

物理量	GaN	InN
c (nm)	0.519 ^[28]	0.576 ^[28]
a (nm)	0.319 ^[28]	0.355 ^[28]

这里要格外注意的是, 在异质外延的情况下, InGaN 材料存在应力弛豫、缺陷密度高等问题^[28, 29], 这使得晶格常数测量值会和理论值有所偏差, 得到的晶格常数在实际值附近的一定范围内。

(二) InGaN 的光电性质

GaN, InN 两种合金可以构成一个直接连续带隙的 InGaN 三元合金体系。由于 InN 外延生长时存在 In 组分析出和分布不均、掺入大量 O 杂质、电子浓度过高导致 Moss-Burstein 位移等问题^[30], 因此早期的文献报道认为 InN 的带隙在 1.9

eV 左右^[31]。自 2002 年以后，随着材料测试表征技术的提高，学术界才普遍认定 InN 的带隙为 0.78 eV 左右^[32, 33]，由此 InGaN 三元合金的带隙覆盖了 0.78-3.4 eV 的范围，对应吸收截止波长为 1.6 μm -365 nm，覆盖范围包含了整个可见光区和部分近红外光区，因此 InGaN 在光电器件中有很好的应用潜力。

GaN 和 InN 的带隙宽度、电子亲和势、迁移率、有效电子和空穴质量等重要的光电特性参数在表 1.2 中列出。

表 1.2 GaN 和 InN 的光电性质常数

物理量（常温下）	GaN	InN
带隙（eV）	3.4 ^[35]	0.78 ^[31]
电子亲和势（eV）	4.1 ^[36]	5.7 ^[24]
折射率	2.5 ^[37]	3.0 ^[37]
有效电子质量	0.2 m_0 ^[38]	0.11 m_0 ^[30]
有效重空穴质量	1.5 m_0 ^[38]	1.63 m_0 ^[39]
有效轻空穴质量	0.3 m_0 ^[38]	0.27 m_0 ^[39]
电子迁移率（ $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ）	1400 ^[40]	3280 ^[34]
空穴迁移率（ $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ） （空穴浓度 10^{18} cm^{-3} ）	20 ^[41]	12 ^[42]

对光电子器件而言，带隙宽度是最重要的光电性质，它决定了器件的基本性能。为了弄清楚 InGaN 组分与带隙的关系，就需要了解晶格常数准确值以及复合发光的波长。研究表明，InGaN 的组分和带隙存在非线性关系，这是由于 Γ_6 对称导带分支和 Γ_8 对称价带分支的微扰作用导致导带偏移抛物线分布^[26]，当 In 组分高于 0.2 时这一现象更为明显。Wu 和 Walukiewicz^[44]把这种 InGaN 组分和带隙的非线性关系总结为一个简单的经验公式，即对于 In 组分为 x 的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 材料来说，其带隙宽度满足这一公式：

$$E_{g, \text{InGaN}} = xE_{g, \text{InN}} + (1-x)E_{g, \text{GaN}} + bx(1-x) \quad (1-2)$$

其中, b 为 InGaN 材料的弯曲因子。因为公式(1-2)是经验公式, 所以 b 的值并不固定, 随 InN 材料带隙宽度而变化。目前学术界普遍认定 InN 的带隙为 0.7-0.8 eV, 当将带隙固定为 0.77 eV, 将弯曲因子设为 1.43 时, 公式(1-2)所画出的曲线和实验结果非常吻合^[44], 因此一般用 1.43 作为 InGaN 材料的弯曲因子, 进行 InGaN 组分的计算。

室温载流子迁移率和载流子浓度也是光电子器件设计时非常看重的参数, 而 InN 是 III 族氮化物体系中载流子迁移率最高的^[34]材料, 因此 InGaN 材料非常适合应用于探测器、场效应晶体管等器件中。InGaN 材料的载流子迁移率与载流子浓度、温度、载流子补偿数量等因素有关^[45]。对于 InN 材料而言, 当器件两端加上大偏置电压时, 载流子的迁移率也随之增加, 漂移主导的漏电流与载流子浓度呈正相关的数量关系^[34], 如图 1.8 (a)所示, 当载流子浓度为 $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 时, 迁移率达到 $3280 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 。

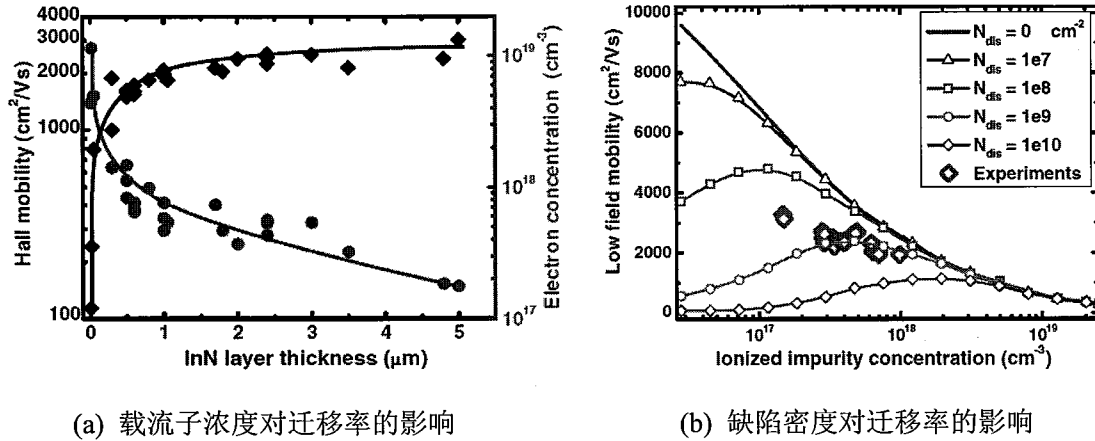


图 1.8 影响 InN 材料迁移率的因素^[34]

当 InN 外延层中的线缺陷数目增加时, 其横向迁移率降低, 这是由于线缺陷作为陷阱捕获电荷后, 电子对载流子的散射作用抑制了载流子横向输运, 这时线缺陷相当于库伦散射中心^[34]。因此, InGaN 的载流子迁移率随载流子浓度、缺陷密度的增加而降低。

（三）InGaN 的热学、机械和化学性质。

由于缺乏同质衬底，InGaN 通常在异质衬底上进行外延生长，常用的衬底材料有蓝宝石（Sapphire）、6H-SiC 和 Si 等。如图 1.7 所示，异质衬底与氮化物的晶格常数存在一定差异，因此 InGaN 不得不采用失配外延的生长方法，其生长窗口狭窄，需要优化一系列的生长参数才能获得达到器件制备要求的外延片。

异质衬底材料与 InGaN 的热膨胀系数也存在差异，详细信息可见表 1.3。当 InGaN 外延生长结束后，外延片从生长温度（500 °C-700 °C）降到室温，由于外延片与衬底之间存在大的热失配，InGaN 外延层受到很强压应力而弯曲，当到达一定临界值时，材料表面将会产生滑移等位错缺陷。当 InGaN 材料外延厚度较大时，这个问题尤为突出。

表 1.3 GaN、InN 和外延衬底材料的热膨胀系数

热膨胀系数	GaN	InN	SiC	Si	Sapphire
$\alpha_{\perp}(\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C})$	5.27 ^[46]	3.83 ^[47]	4.46 ^[48]	3.57 ^[49]	7.28 ^[49]
$\alpha_{\parallel}(\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C})$	4.15 ^[46]	2.67 ^[47]	4.16 ^[48]		8.11 ^[49]

表 1.4 为 GaN 和 InN 的结构、热学参数，可以用来计算温度导致物理量变化。由于外延层和衬底材料之间存在晶格失配和热失配，InGaN 材料中往往存在应力，它对 InGaN 的外延生长的影响很大。为了表征外延层受到的应力情况，可以用弹性常数（Elastic constants）来计算应力的情况。文献报道 GaN 和 InN 的弹性常数在表 1.5 中予以列出，对于 Wz 结构的 InGaN 材料，通常用弹性常数 C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} 来描述外延层所受的应力。

表 1.4 GaN 和 InN 的热学和机械常数

物理量	GaN	InN
温度系数 (eV/K)	$dE_g/dT = -6E-4^{[31]}$	$dE_g/dT = -1.8E-4^{[31]}$
热导率 (W/cm·K)	2.3 (300K) ^[43]	0.8 ^[44]

表 1.5 GaN 和 InN 的弹性模量

物理量	GaN	InN
C_{11} (GPa)	396 ^[47]	271 ^[47]
C_{12} (GPa)	144 ^[47]	124 ^[47]
C_{13} (GPa)	100 ^[47]	94 ^[47]
C_{33} (GPa)	392 ^[47]	200 ^[47]
C_{44} (GPa)	24.1 ^[47]	48 ^[47]

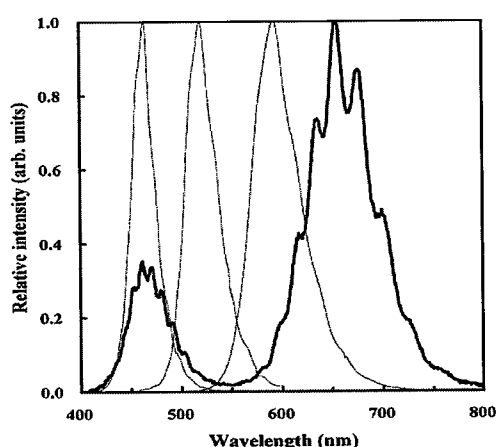
InGaN 作为 III 族氮化物中的一员, 有着 III 族氮化物材料体系中普遍存在的耐高温、耐化学腐蚀的特性。结合能的大小可以反应出材料的热学和化学稳定性, 对纤锌矿结构的 GaN 来说, 每个键的结合能为 2.2eV (48.5kcal/mol) ^[50], 而纤锌矿结构的 InN 键能较小, 为 1.93eV (42.5 kcal/mol) ^[51]。可以看出 GaN 的热学稳定性和化学稳定性要优于 InN, 且 InGaN 材料的稳定性随 In 组分的减小而增加。因此, InGaN 材料大的结合能使得它具有良好的热学和化学稳定性。

1.2.2 InGaN 的 MOCVD 生长

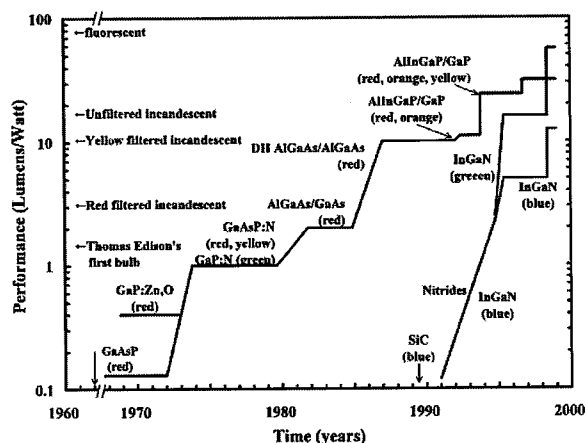
从 20 世纪 80 年代至今, 即从 III 族氮化物薄膜材料首次获得^[52]以来的近三十年间, 其实验条件和生长技术方面都有了长足的进步。Akasaki 和 Amano 于 1986 年开发出了采用低温 AlN 作为缓冲层生长高质量、无裂纹 GaN 薄膜的技术^[52], 该技术为后来大量研究者所使用, 解决了 III 族氮化物生长技术的瓶颈之一。由于 AlN 缓冲层的引入, 在衬底上形成了与衬底同方向的成核中心, 降低了外延层和衬底之间的界面自由能, 外延层得以更好的横向外延, 得到的材料表面起伏明显降低^[53]。1991 年, Nakamura 以低温 GaN 为缓冲层生长 GaN, 生长出室温非故意掺杂浓度为 10^{16} cm^{-3} , (0002) 面半高宽为 1.6' 的 GaN 薄膜^[54]。至此, GaN 在蓝宝石 (0001) 衬底上由于大晶格失配而无法成膜的问题基本被解决了。近些年, 图形化衬底^[55]和同质衬底^[56]也被证明是降低缺陷密度的有效方法。在外延复杂器件结构时, 一般需要制备 p 型掺杂层, III 族氮化物难以实现 p 型掺杂, 这是因为 H 受主引发的空穴补偿效应, 而且 H 受主还与深能级红光缺陷发光峰^[57]

有关。Akasaki 采用低能电子束辐照 (Low-energy electron-beam irradiation, LEEBI) 技术首次实现了 GaN 有效 p 型掺杂^[58], 而之后 Nakamura 则采用更为简易的氮气氛围热退火技术得到室温先电阻率为 $2\ \Omega\cdot\text{cm}$ 的 p 型材料^[59], 得到了满足器件要求的 p 型掺杂层。在 InGaN 材料的 MOCVD 外延生长方面, Nakamura 做出了很多领先性的工作。1992 年, Nakamura 以高质量 GaN 外延层作为基础, 在 GaN 外延层上继续生长 $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ 薄膜, 将 (0002) 面的半高宽从 1800 arc sec 降到了 480 arc sec^[60], 解决了 InGaN 材料高缺陷密度的问题, 使得高性能 InGaN 基光电子器件成为可能。

接下来, 如何扩宽 InGaN 基光电子器件的工作波长成为了研究热点。1994 年, Nakamura 使用 Zn 和 Si 共掺杂的 $\text{In}_{0.23}\text{Ga}_{0.77}\text{N}$ 薄膜作为双异质结 LEDs 的有源层, 得到了载流子浓度高达 $10^{19}\ \text{cm}^{-3}$ 的有源层材料。由于施主-受主对复合发光是主要的发光机制, 因此材料的发光波长达到 500 nm^[61]。而后, Nakamura 提高了 In 的掺杂组分, 进一步将 InGaN 的发光波长延伸到红光波段 (675 nm)^[62], 如图 1.9 (a) 中的黑线所示。从图 1.9 (b) 可知, InGaN 光电子器件节能环保, 性能优于传统 III-V 族发光器件, 目前已经大规模取代了传统器件。



(a) 归一化的光致发光谱



(b) InGaN 器件与传统器件发光效率的对比图

图 1.9 InGaN 发光器件的性能指标^[62]

在制备复杂结构的 InGaN 器件时, 面临的主要困难是 InGaN 材料中存在高背景电子浓度, 因此难以实现 p 型掺杂的 InGaN 材料。1995 年, Yamasaki 利用

灯丝加热 Mg 掺杂的 InGa_{1-x}N 材料，获得 $7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 的空穴浓度为，首次实现了 InGa_{1-x}N 的 p 型掺杂^[63]。2009 年，Pantha 在生长过程中降低了生长温度，得到了空穴浓度达到 $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 的 p 型 InGa_{1-x}N 材料，其载流子浓度随温度的变化曲线如图 1.10 所示。通过变温霍尔测试得到 InGa_{1-x}N 中 Mg 受主能级为 43 meV^[64]，远远低于 GaN 中 Mg 受主能级^[65]，预示着同质结构在 InGa_{1-x}N 基光电子器件具备巨大的应用潜力。

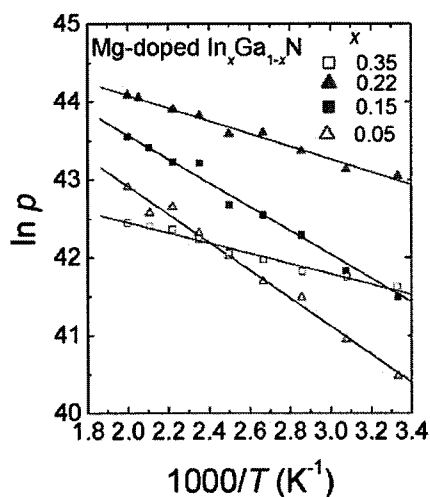


图 1.10 InGa_{1-x}N 材料的变温霍尔测试曲线^[64]

使用等离子体辅助分子束外延（Plasmon Assisted Molecular beam epitaxy, PAMBE）设备生长 InGa_{1-x}N 材料也是研究热点之一。2002 年，Adelmann 使用等离子体激活纯化的氮气，并以 1-2 sccm 的流速，获得表面为规则原子台阶的 InGa_{1-x}N 材料^[66]。2011 年，美国密西根大学的 Zhang 利用 PAMBE 生长了直径为 50 nm，密度为 $5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 的 In_{0.27}Ga_{0.73}N 量子点，室温下激射波长为 524 nm^[67]。

虽然 InGa_{1-x}N 材料生长取得了进展和突破，但是目前仍存在很多问题等待着科研人员去解决。

首先是衬底问题，由于自然界中缺乏 GaN 基材料的同质衬底，InGa_{1-x}N 材料通常通过异质外延方式在 SiC、Si、蓝宝石等衬底材料上生长。SiC 衬底具有热导率高，与 GaN 的晶格失配小(3.5%)等优势，但是其成本非常高；Si 具有价格低廉、尺寸大、易于与 CMOS 电路集成等优势，但是与 GaN 的晶格失配和热失配大，生长高质量氮化物相对困难；相比 SiC 和 Si 而言，蓝宝石衬底具有工艺

成熟，绝缘性能良好，透光性高，耐高温等优势，是目前使用最广泛的衬底材料。

在基于蓝宝石衬底的异质外延过程中，应力对 InGaN 外延层的生长影响很大。由于衬底与外延层之间的晶格失配较大，随着 InGaN 薄膜厚度增加，应力逐渐积累^[68]。到目前为止，获得厚度大于 200nm 的 InGaN 外延层依然具有很大的挑战性。另外，应力对 InGaN 中的 In 组分的掺入也有重要的影响，大失配异质外延时，界面处应力大，In 原子不易掺杂，In 组分低；随着 InGaN 外延生长厚度增加，应力得到弛豫，In 组分随之增加。这种现象被 Hiramatsu 命名为 InGaN 组分牵引效应^[69]，如图 1.11 所示。

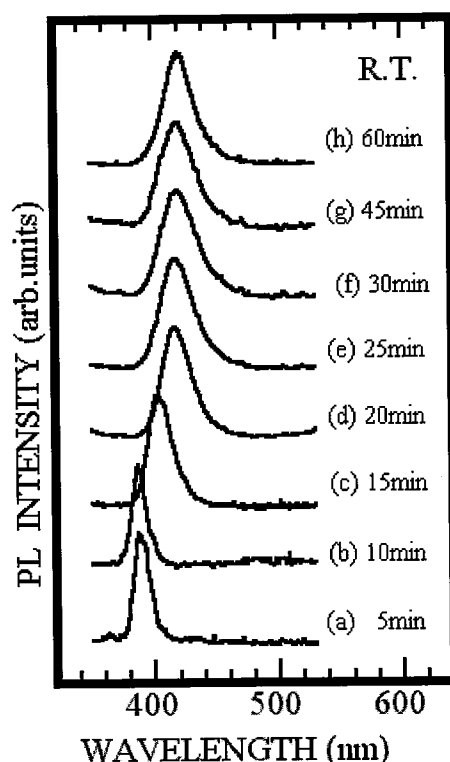


图 1.11 InGaN 外延生长的原位光致发光曲线^[69]

其次，相分离是阻碍高 In 组分的 InGaN 材料质量进一步提高的主要障碍。InGaN 材料出现相分离的原因之一是 N 原子和 In 原子的蒸气压相差大^[70]，因此生长过程中很难实现 III 族原子和族原子的数目达到 1:1，InGaN 材料中易出现 In 析出^[71]和 N 空位^[72]的现象。为了解决 InGaN 生长过程中 N 蒸气压较高这个问题，

在 MOCVD 系统中需要很高的 N 分压^[70]，实际操作中常常采用较大的 V/III 比。另外，调控生长速度^[73]和基座与气流的距离^[74]也可以抑制相分离的产生。

InGaN 材料出现相分离的原因之一是 Ga 原子和 In 原子之间尺寸、电负性的差异较大，生长 InGaN 时容易引起相分离的问题^[75]。随着温度的升高，这一现象更加凸显。相分离现象在 MOCVD 生长温度高于 700℃，In 组分大于 25% 的 InGaN 材料中相当常见^[76]。实验发现 InGaN 中存在较宽的溶解度间隙，通入的 III 族源（TMGa 和 TMIIn）的比例和实际反应生成 InGaN 的组分之间呈 S 形分布^[77]，即 TMGa 和 TMIIn 的比值对应两个 In 组分，而较高的 In 组分的 InGaN 材料因为溶解度间隙的原因不能生长出来，且单纯增加 TMIIn 分压，外延时会产生 In 的小液滴，并不能提高 InGaN 中的 In 组分。有报道称适当地调控温度^[78]、应力^[79]、杂质掺杂^[80]可以抑制相分离的产生。2011 年美国德州科技大学的 Pantha 在高 In 组分 InGaN 生长时，增加 V/III 比，降低生长温度，得到了全组分无相分离的 InGaN 外延材料，如图 1.12 (a) 所示。材料的电子浓度在 10^{18} cm^{-3} 数量级，如图 1.12 (b) 所示。通过十几年的努力，目前基本解决了高质量高 In 组分 InGaN 材料生长这一难题。

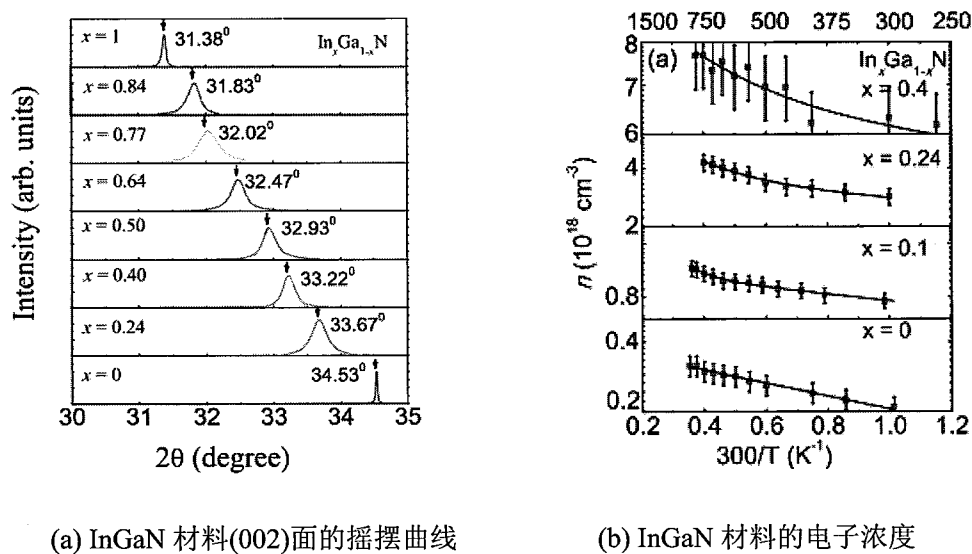


图 1.12 全组分 InGaN 材料的参数^[81]

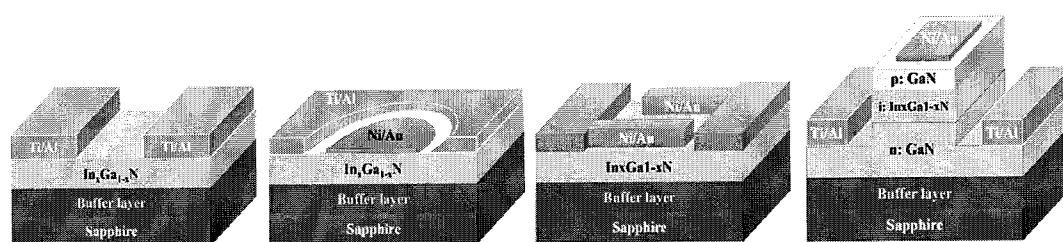
在生长用于制备光电子器件的 InGaN 材料的过程中，生长温度的调控至关

重要, 因为生长温度对材料的载流子迁移率、载流子浓度都有影响。当温度升高后, InGaN 材料中的载流子浓度下降, 而载流子迁移率增加^[82, 83]。在探测器中, 材料迁移率高可以提高器件的响应速度。因此, 为了获得高迁移率的 InGaN 材料, 需要在保证 InGaN 材料热稳定的同时, 提高生长温度, 得到高迁移率的 InGaN 外延层。

在生长复杂结构的 InGaN 光电子器件时, 特别是材料中包含异质结和量子阱结构时, 在 GaN/InGaN 界面上存在极化场。极化场梯度导致束缚面电荷的产生; 极化场随 In 组分的变化呈现非线性分布^[84]; 同时极化场受到生长晶面的显著影响。在 c 面上生长的 GaN/In_{0.5}Ga_{0.5}N 的界面极化电场高达 0.7 MV/cm, 而在非极性 a 面和 m 面生长则不会出现极化电场^[85, 86]。这一结果在 InGaN/GaN 多量子阱结构中也得到验证, 表明极化场对多量子阱 InGaN/GaN 复杂结构器件具有重大影响^[87]。进一步研究发现生长晶面对 InGaN 外延层中 In 组分影响也很大。在非极性面上生长 InGaN 更容易掺入 In 组分^[88], 而当 In 组分相同时, 半极性面和极性面外延的 InGaN 材料的发光峰位不同^[89]。这些现象可能与衬底不同方向的晶格常数的差异有关。

1.2.3 InGaN 探测器及表面等离子激元在光电子器件上的应用

从是否存在增益角度来说, InGaN 基探测器分为光电导型探测器和光伏型探测器, 常用的器件结构见图 1.13。根据内建电场形成的结势垒的不同, 光伏型探测器可分为肖特基(Schottky)结构、金属-半导体-金属(Metal-Semiconductor-Metal, MSM)结构和 p-i-n 结构。



(a) 光电导型 (b) Schottky 结构探测器 (c) MSM 结构探测器 (d) pin 结构探测器

图 1.13 InGaN 探测器的器件结构

光电导型探测器结构简单, 在 InGaN 本征层上制备两个欧姆接触而成。虽然其工艺简单、内部增益高, 但是由于其持续光电导现象, 器件存在响应速度慢、暗电流大、信噪比低等问题。

肖特基型探测器由 Ti/Al 电极形成的欧姆接触和 Ni/Au 电极形成的肖特基接触构成, 它具有响应速度快、量子效率高、无需 p 型掺杂等优点。但受势垒高度等因素的限制, 肖特基型器件的暗电流相对较高。

p-i-n 型探测器由 p 型层、i 型层和 n 型层依次接触构成, i 型层被全部耗尽。它具有较低的暗电流和较高的响应速度, 是目前最常用的制造焦平面探测器阵列的结构类型。但是 pin 型探测器的结构复杂, 工艺繁琐, 不易于制备, 而且 p 型层对紫外光的强烈吸收导致正入射的 InGaN 探测器量子效率低。

在 p-i-n 型探测器的基础上对有源层进行器件优化, 得到 p-MQWs-n 型 InGaN 基光电探测器, 由于其性能优良而被广泛研究和报道。2003 年 Chiou 等人制备了 p-MQWs-n 型 InGaN 探测器, 由于在 p 层 GaN 和量子阱之间插入 $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ 电子阻挡层, 提高了载流子的复合效率, 得到的器件在 3V 偏压下有 1.76 A/W 的响应度, 增益达到 5.7^[90]。2004 年 Rivera 等人研究了 p-MQWs-n 型 InGaN 探测器内部高增益的形成机制, 发现随电压增加产生的增益是由于缺陷中心捕获的载流子在电场作用下逃脱陷阱, 重新被电极收集^[91], 因此该增益机制导致器件响应速度降低。

MSM 结构探测器由两个背靠背的肖特基势垒构成。该类型探测器制备工艺简单, 无需 p 型掺杂和刻蚀, 易于单片集成, 更具有响应度高、信噪比高、响应速度快、暗电流低等优势。InGaN 基 MSM 探测器的电流形成机制, 在低偏压下主要是热电子发射机制, 在高偏压下主要是缺陷辅助隧穿机制, 也可以叫做陷阱辅助隧穿机制, 因此, 大偏置电压下电子可能发生隧穿, 这时器件的电流往往比低电压时大几个数量级。影响电流形成机制的机制有很多, 其中 InGaN 的表面性质对器件性能和可靠性的影响很大, 主要源于表面缺陷 (III 族元素或 V 族元素原子的空位) 所引起的非本征表面态, 严重的可引起费米能级钉扎效应^[92], 降低了肖特基势垒高度, 使得光电流、暗电流大大提高。因此, 对 InGaN 基 MSM 结构探测器电流形成机制的探索, 以及对 InGaN 基 MSM 结构探测器的结构优化是近几年的研究热点, InGaN 探测器的进展与性能参数详见表 1.5。

表 1.5 InGaN 基探测器的进展

Author	Yan-Kuin Su ^[90]	C. Rivera ^[91]	Kai-Hsuan Lee ^[93]	Liwen Sang ^[94]	Dabing Li ^[95]
Unit	National Cheng Kung University	ETSI Telecomunicación	Taiwan Synchrotron Radiation Research Center	National Institute for Materials Science, NIMS	Changchun Institute of Optical, Fine Mechanics and Physics
Published Date	2003	2004	2011	2011	2012
Device Structure	p-MQWs-n	p-MQWs-n	MSM	MSM	MSM
Cut-off Wavelength	380nm	475 nm	380nm	400nm	365nm
Electrode	P contact: semi-transparent Ni-Au N contact: Ti-Al-Ti-Au	Au (10nm) Ti/Al/Ti/Au (20/100/45/55 nm)	Ni/Au (40/100 nm)	Ni(20 nm)/Au(20 nm)	Ni/Au (20 nm/40 nm)
Responsivity(A/W)	1.76 at 3V	0.628 A/W at 1.5V	0.13 A/W at -5V	10.4 A/W at 2V	2.4 A/W at 5V
Dark-current(A)	10^{-5} at 10 V	1.55×10^{-9} at 1.5 V	10^{-6} at -5 V	10^{-10} at -5 V	10^{-9} at 10 V
I _l /I _d	10^5 at 0.1 V	10^4 at 1.5 V	10^3 at -5 V	10^6 at 0.2 V	10^3 at 5 V
Detectivity($\text{cm} \cdot \sqrt{\text{Hz}} \cdot \text{W}^{-1}$)	10^{11}		10^{11}		

2011 年, 台湾同步辐射研究中心的 Lee 在 $\text{In}_{0.04}\text{Ga}_{0.96}\text{N}$ 材料上外延一层 AlN 材料, 实现了界面能带调控, 得到探测率达到 $10^{11} \text{ cm} \cdot \sqrt{\text{Hz}} \cdot \text{W}^{-1}$ 的 MSM 结构探测器^[93]。通过二次质谱测试, 得到表面 AlN 的厚度为 30 nm, 如图 1.14 所示。

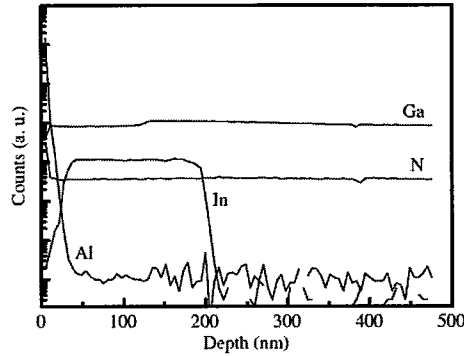


图 1.14 InGaN/AlN 结构的二次质谱图^[93]

同年, 日本国立材料研究院的 Sang 在 $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ 上表面溅射一层 5 nm 的 CaF_2 介电薄膜^[94], 提高了肖特基接触势垒与其他利用介电薄膜抑制暗电流的 InGaN 探测器不同的是, CaF_2 介电薄膜并没有降低器件的响应速度, 如图 1.15(a) 所示。与未制备介电薄膜的器件相比, 该器件的暗电流降低了 4 个数量级, 如图 1.15(b) 所示。这是由于材料生长质量高, 线位错密度高的问题得以解决, 因此没有出现持续光电导 (Persistent Photoconductivity, PCC) 现象。

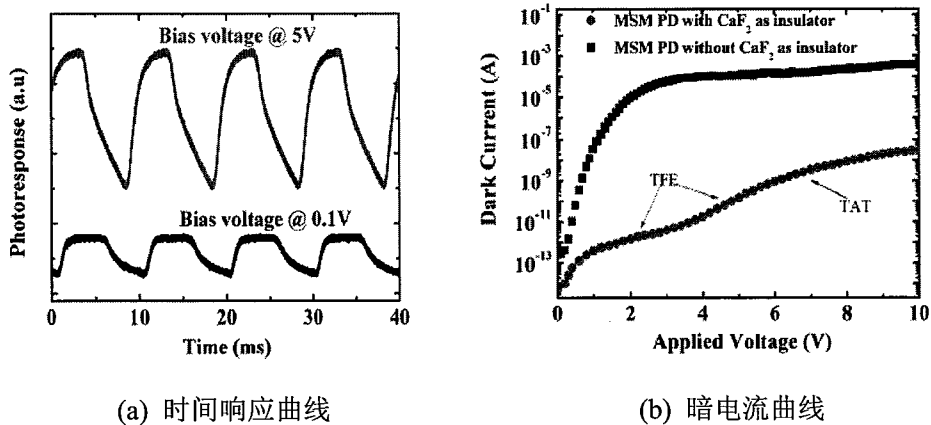


图 1.15 表面溅射 CaF_2 薄膜的 InGaN 基 MSM 探测器的性能^[94]

MSM 型 InGaN 探测器的主要缺点是内部增益低，为了解决这个问题，需要进行器件结构优化设计，引入增益机制。

近年来，由于表面等离激元（Surface Plasmons, SPs）具有光学性质良好，局域电场增强等特点，被广泛应用到半导体太阳能电池、发光二极管、探测器和激光器等光电子器件领域中。当入射光与自由电子的振荡频率匹配时，自由电子发生共振，产生表面等离激元。当表面等离激元被限制在金属纳米结构时，我们称之为局域表面等离激元（Localized Surface Plasmons, LSPs）。在某一波长的入射光照射下，金属表面等离激元发生共振，导致强烈光散射和局域电场增强，表现为该波长下表面等离激元的吸收大大增加。

金属纳米结构与半导体光电子器件耦合时，利用金属表面等离激元独特的光学、电学特性，可以提高器件的性能。1999 年，美国加利福尼亚大学的 Gontijo 在 InGaN 量子阱表面覆盖了 8 nm 厚的银膜之后，InGaN 单量子阱的发光强度降低了 2 个数量级，说明量子阱中电子空穴对的能量自发转移到表面等离激元中，如图 1.16(a)和(b)所示。自发辐射率最大值发生在 2.9 eV 时，如图 1.16(c)所示。该报道首次实现表面等离激元与半导体的共振耦合^[96]，共振耦合的条件是

$E_g = \hbar\omega_{sp}$ ，这里 E_g 是 InGaN 禁带宽度， ω_{sp} 是等离激元的共振频率。

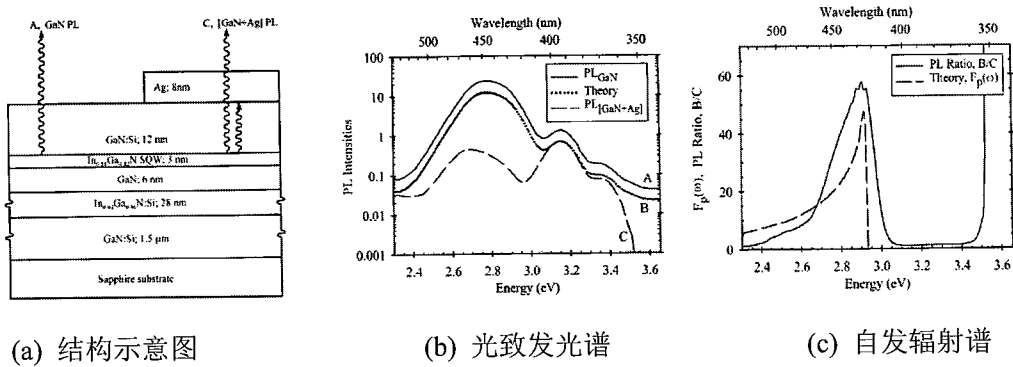


图 1.16 InGaN 量子阱与金属纳米结构的耦合^[96]

2005年，美国加州理工学院的Okamoto研究了表面等离激元与InGaN量子阱耦合的发光性质，常温时间分辨光致发光谱如图1.17所示。对比图1.17(a)和(b)发现，当量子阱表面覆盖银膜时，其光致发光强度比未覆盖银膜样品的强度增加了12倍。对比图1.17(c)和(d)发现，当量子阱表面覆盖银膜时，发光衰减时间为200

ps, 未覆盖银膜样品的发光衰减时间为6 ns^[97]。通过量子阱与表面等离子激元耦合, 自发辐射率增加了6倍, 说明表面等离子激元可以用于快速高效的InGaN发光器件。

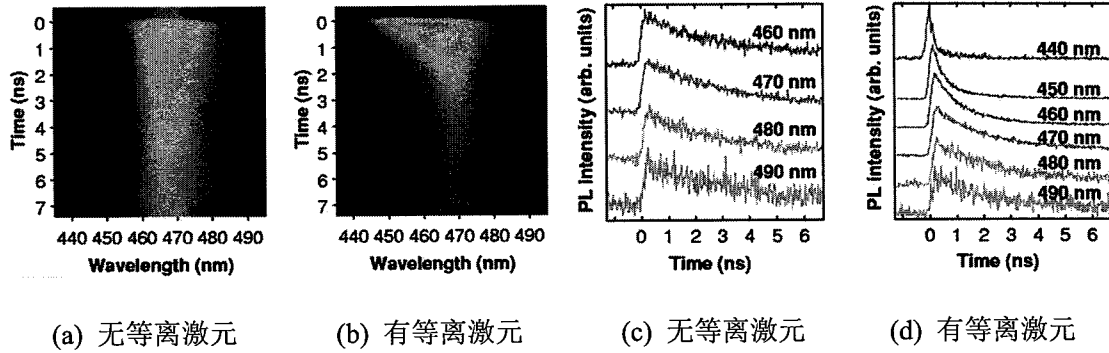


图 1.17 量子阱的时间分辨光致发光谱^[97]

2010年, 加州理工学院的Pryce研究了等离子激元纳米颗粒与InGaN基p-SQW-n太阳能电池耦合的电学性能。在p型层表面用多孔阳极氧化铝模板制备Ag纳米颗粒, 纳米颗粒的直径为100 nm, 间距为200 nm。如图1.18(a)和(b)所示, 表面Ag纳米颗粒增强了光吸收, 提高了短路电流和外量子效率, 进而提高InGaN太阳能电池光电转换效率^[98]。然而, 由于p型层厚度为200 nm, 吸收层和金属颗粒之间的距离过大, 导致表面等离子激元作用很弱。

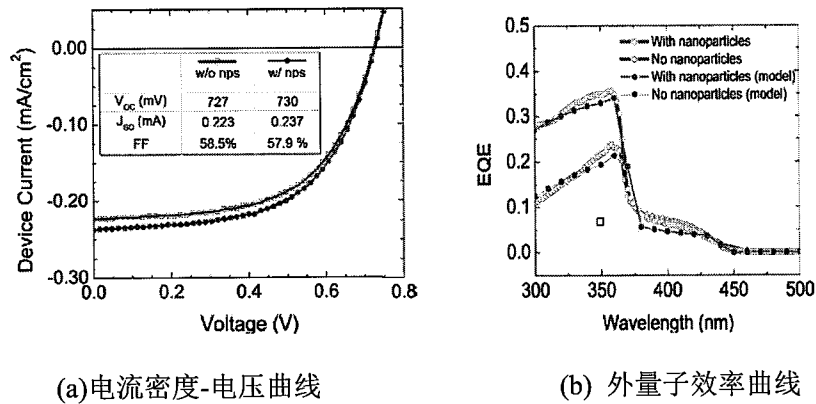
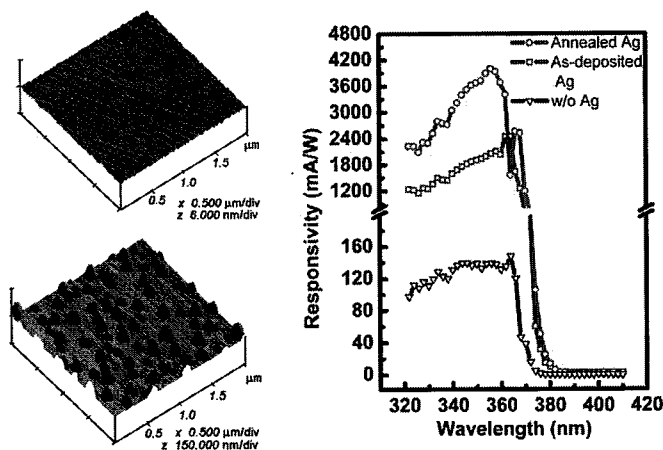


图1.18 等离子激元增强InGaN太阳能电池性能^[98]

2012年, 本课题组的Li首次将金属等离子激元应用于GaN紫外探测器, 研究了等离子激元纳米颗粒与GaN基探测器耦合的光电响应性能, 如图1.19(b)所示。

Ag 纳米颗粒的形貌图见图 1.19(a)。通过在 GaN 器件表面制备 Ag 纳米颗粒，成功地将器件响应度提高了 30 倍^[95]。

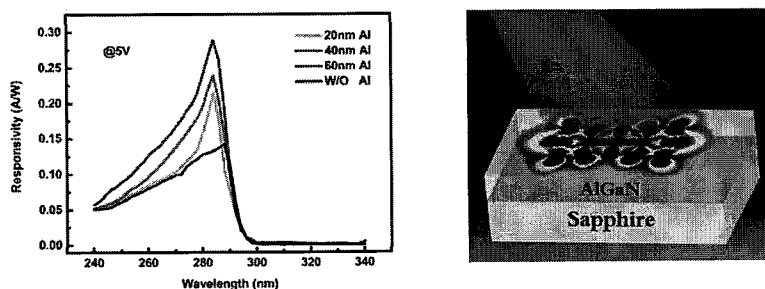


(a) 退火前后 Ag 纳米颗粒的形貌

(b) 表面等离激元对器件响应度的增强

图 1.19 银纳米颗粒提高 GaN 探测器性能^[95]

2014 年，本课题组的 Bao 研究了等离激元纳米颗粒与 AlGaIn 基探测器耦合的光电性能，如图 1.20(a)所示。Al 纳米颗粒共振波长在紫外区域，通过改变电子束蒸发 Al 源的时间，得到了与 AlGaIn 材料满足耦合共振条件的 Al 纳米颗粒。从图 1.20(a)可知，当 Al 纳米颗粒的尺寸在 60 nm 时，AlGaIn 探测器的响应度最大，达到 0.288 A/W^[99]。金属表面等离激元增强了局域电场，导致光生电子-空穴对数目增加，提高响应度，增强了 AlGaIn 基日盲紫外探测器的性能。



(a) 响应度

(b) Al 纳米颗粒增强响应度的机制

图 1.20 表面等离激元增强 AlGaIn 日盲紫外探测器性能^[99]

除了上面列出的几个主要进展之外,表面等离激元还在 Si 基太阳能电池^[100]、ZnO 基发光器件^[101]、有机太阳能电池^[102]等领域发挥了重要的作用。但目前还没有局域表面等离激元在 InGaN 可见光探测器上的应用。

1.3 本论文研究内容

InGaN 材料在可见光探测领域有着广泛的应用前景,因此成为该领域的研究热点。本论文主要以高响应度、低暗电流和快速响应的 InGaN 探测器为目标,从氮化物外延生长时应力、缺陷演变过程着手,研究了外延层自由能随应力变化的规律,同时也研究了 InGaN 量子阱材料的生长优化,为探测器的制备提供了高质量的材料基础。在优化探测器性能方面,研究表面等离激元与 InGaN 可见光探测器的相互作用机理,研究表面等离激元共振波长的调控规律及金属纳米颗粒与 InGaN 探测器的耦合机制,并研制基于等离激元增强的 InGaN 探测器原理型器件。综上所述,主要研究内容如下:

1、氮化物异质外延成核机理研究:基于晶体生长动力学,利用有限元模拟法,研究氮化物异质外延过程中,在不同的晶格失配下,氮化物成核的单位体积自由能变化,研究晶格失配对氮化物异质外延生长模式的影响规律,为高质量氮化物异质外延生长提供了理论依据。

2、高质量 GaN 及 InGaN 外延生长研究:基于研究内容 1 获得的理论依据为指导,选择匹配的外延衬底材料,研究生长参数对 GaN 及 InGaN 外延层及探测器结构材料的影响,研究氮化物异质外延生长动力学和应力、缺陷演变过程,并通过 XRD、PL、Hall 测试等测试表征材料性能,为研制高性能的 InGaN 探测器提供前提和保障。

3、等离激元共振波长调控机理研究:基于麦克斯韦方程组和金属等离激元共振波长影响规律,研究金属纳米颗粒的尺寸、密度、分布及 Ag 纳米粒子周围媒介对金属等离激元共振特性的影响。研究调控金属纳米粒子周围媒介介电常数对等离激元共振波长影响规律,探索实现与 InGaN 探测器吸收波长相匹配的等离激元共振波长调控途径,为后续实现 InGaN 探测器最大程度的增强奠定基础。

4、基于等离激元增强 InGaN 探测器研制及机理研究:基于研究内容 3,利用表面等离激元对 InGaN 探测器进行优化。研究金属等离激元对 InGaN 探测器响应度、暗电流、响应时间等影响规律,探索等离激元共振波长调控对 InGaN

探测器性能影响机理，进行理论与实验结果协同优化，研究高性能 InGaN 探测器实现途径。

第2章 材料生长表征和器件测试手段

2.1 引言

针对III族氮化物的制备，现今常用的生长方法有三种：金属有机物化学气相沉积（Metal-organic Chemical Vapor Deposition, MOCVD）、MBE 和 HVPE 方法生长。目前主流的III族氮化物外延方法是 MOCVD 技术，也叫金属有机物气相外延（Metal-organic Vapor Phase Epitaxy, MOVPE），主要用来生长 II-VI 和 III-V 族半导体材料及其合金，反应前驱体被载气输运到高温衬底上，进行复杂的化学反应；MBE 方法生长温度低、速度缓慢，能实现原子层生长，一般在科研领域用来制备低维微纳结构的III族氮化物，还可以制备闪锌矿结构的 β 相 GaN^[103]，对应带隙为 3.21 eV；HVPE 方法生长速度迅速，一小时可以生长几十到几百微米，一般用来制备III族氮化物的同质衬底^[104]。本论文中所选用的是 Aixtron 公司的 MOCVD 生长系统，下面就其设备结构和参数调控两方面阐述氮化物材料生长优化的原理。

此外，我们将介绍材料表征设备。其中原子力显微镜和扫描电子显微镜用来表征材料的表面形貌，特别是原子力显微镜可以得到表面三维立体的形貌图像，而扫描电子显微镜得到的结果更加直观，单次扫描面积更大。X 射线衍射测试用来表征材料的晶格结构，直接获得与外延材料质量相关的物理量；而光致发光测试用来表征外延材料的发光性质，发光优良是高质量外延层的充分条件，同时其还可以表征材料内部缺陷。霍尔测试用于表征材料的电学性能，材料的霍尔迁移率对探测器的性能影响很大。

最后，我们介绍了 InGaN 基探测器性能测试设备，主要是安捷伦公司的半导体器件分析仪和卓立汉光公司的响应度测试系统，可以针对暗电流、响应度、响应时间等物理量进行测试。在简单的原理介绍之后，具体地描述了测试过程和使用的参数。

2.2 MOCVD 外延技术

金属有机物化学气相沉积 (MOCVD)，也称为金属有机物气相外延 (MOVPE)，是用化学气相沉积的方法制备规则排布的固体薄膜的方法。其生长系统由原材料输运系统、反应室系统、尾气处理系统、控制系统和原位监测系统构成。其反应主要是在高温高压的条件下通过载气将Ⅲ族氮化物的金属有机源进行传输并逐渐进入反应室，接下来通过扩散进入衬底附近的边界区。其中一部分反应物被吸附到衬底表面，在其上进行迁移，并且分解重构生成较薄的半导体层。而另一部分未反应的反应物和其他副产物将通过解吸附作用离开边界区，进入尾气回收系统。反应物和产物形成的过程如图 2.1 所示。由于引入的气体分布均匀，且纯度非常高，能确保薄膜的生长得到精确控制，因此 MOCVD 技术不仅可以用来制备化合物半导体薄膜材料，也可以外延复杂器件结构。

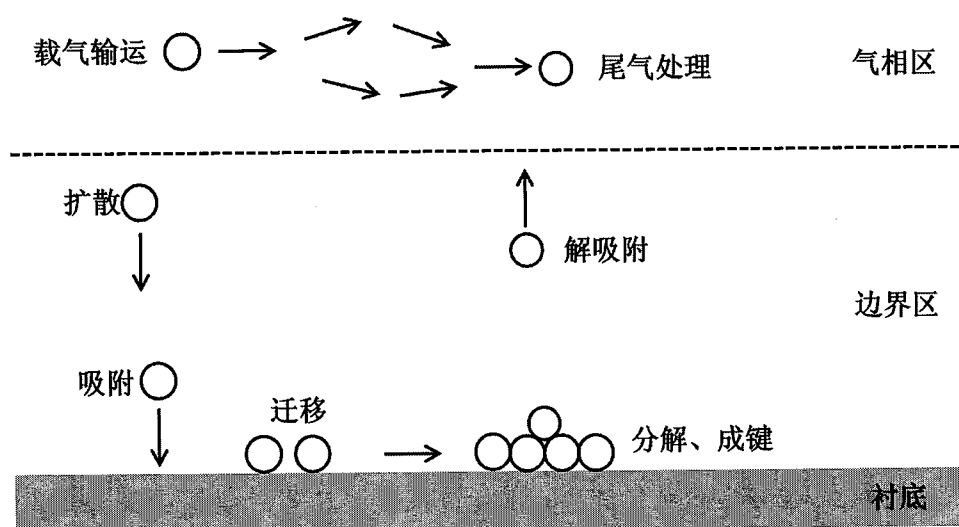


图 2.1 MOCVD 生长过程示意图

下面将对 MOCVD 系统进行详细介绍：

首先如图 2.2 (a)所示，原材料输运系统分为载气子系统、氢化物子系统和金属有机源子系统。通过载气将金属有机源传输进入反应室，与氢化物混合，在加热的衬底附近分解，重新成键，生成Ⅲ族氮化物薄膜。然后载气带着剩余反应物和反应生成气体离开反应室。这个过程中，原材料输运系统可以通过精确控制

每种反应物的计量、送入的顺序、通入的时间、气体流速等参数，从而实现生长调控。

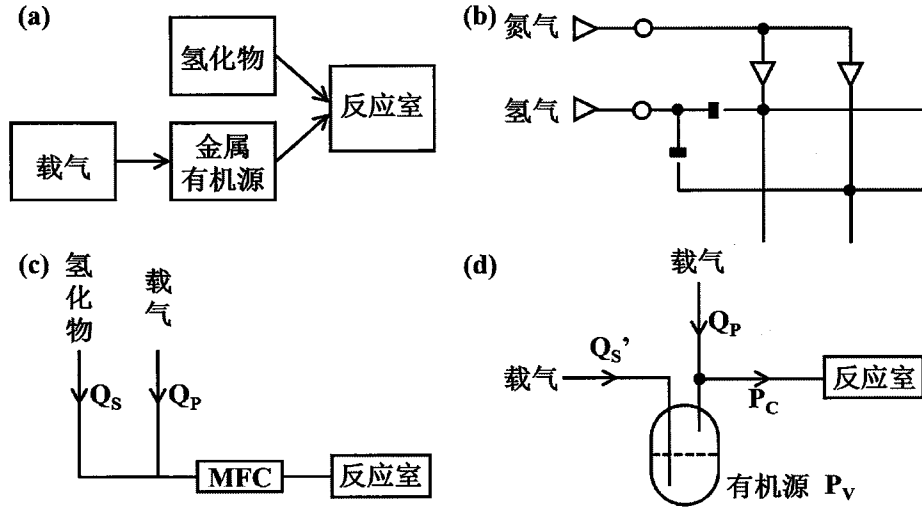


图 2.2 原材料运输系统及其分系统气路示意图

如图 2.2 (b)所示，载气运输系统气路主要是载气氢气、氮气或两者的混合气体。通过精确控制分压或者流速、通入的顺序和时间来调控产物的生成。对于 GaN 基材料而言，一般用氮气吹扫整个气路，然后用氢气作为载气进行生长，这是由于氢气作为载气时，外延层表面形貌平坦^[105, 106]。也有研究建议使用氢气和氮气的混合气体作为载气，通过调节两者的比例，达到优化外延材料形貌、发光性质，抑制缺陷的目的^[107]。Piner 发现当生长 InGaN 时，氢气作为载气进入反应室后，会大大影响 In 组分的掺入，导致 InGaN 中 In 组分偏低^[108]。因此生长 InGaN 材料时，一般使用氮气作为载气。使用 MOCVD 设备生长 III 族氮化物时，金属有机源提供 II 族和 III 族元素，氨气提供 VI 族元素氮，因此氨气为 VI 族源或氮源。如图 2.2 (c)所示，氨气通过标准单稀释通道，通过载气稀释后经过质量流量控制器 (MFC) 通入反应室，氨气的流速 Q_{NH_3} 是由氨气通入的流量 F_{NH_3} 控制的，并可用下式计算：

$$Q_{NH_3} = \frac{F_{NH_3}}{V_m} \quad (2-1)$$

其中 Q_{NH_3} 的单位是 mol/min , F_{NH_3} 的单位是 sccm (cm^3/min), V_m 是理想状态下气体的摩尔体积, 带入数值为 22.4 scc/mol 。金属有机源为金属有机化合物, 储藏于恒温低温鼓泡瓶中, 需要时通过压强控制, 利用载气将金属有机源以气态形式带出, 为反应提供 III 族元素和受主原子, 如图 2.2 (d) 所示。提供 III 族元素的是标准金属有机源, 提供 II 族元素的叫掺杂金属有机源, 因提供元素种类的不同, 主要分为镓源、铝源、铟源和镁源, 其中镓源一般用三甲基镓 (TMGa), 铟源用三甲基铟 (TMIn), 镁源用二茂镁 (CP_2Mg), 用于 p 型掺杂。金属有机物的流速 Q_{MO} 是由金属有机源的蒸气压 P_v 、通入的流量 F_{MO} 和管内压强 P_c 控制的, 可由下式计算:

$$Q_{\text{MO}} = \frac{F_{\text{MO}}}{V_m} \times \frac{P_v}{P_c - P_v} \quad (2-2)$$

$$P_v = 10^{a-b/T} \times \frac{1013.15}{760} \quad (2-3)$$

其中 a 和 b 是不同的金属有机源对应的参数, 与储存温度有关。每种金属有机源都有自己的储存温度, 三甲基镓一般保存在 0°C , 三甲基铟在 17°C , 二茂镁在 19°C , 它们的蒸气压分别为 90 mbar , 1.78 mbar , 和 9.6 mbar 。通过式(2-2)和(2-3)可知, 改变金属有机源的流量可以用来调节金属有机源流速, 还可以通过改变载气的压力和改变源瓶的温度等方式调节。

当载气通过鼓泡瓶携带金属有机源准备进入反应室后, 外延生长过程即将开始, 如图 2.3 所示, MOCVD 设备反应室主要由入料口、隔板、石英衬垫、石墨基座、射频加热器、导轨、双 O 型圈密封结构和观察窗口构成。在 MFC 和阀门控制下, 金属有机源和氨气分别通入反应室, 且用隔板将两者分离, 防止预反应的发生。由于是水平式反应室, 因此气流呈层流状态。

当反应气体到达石墨基座上的衬底附近时, 在衬底的高温作用下, 金属有机源和氨气热分解, 形成对薄膜生长有利的前驱体, 前驱体通过扩散到达衬底表面, 并在表面进行迁移、反应, 在衬底上延伸并按一定晶体学方向生长薄膜, 而反应的副产物则通过解吸附扩散回主气流中, 被载气带出反应室。

对于生长 III 族氮化物的 MOCVD 反应室来说, 为了提高薄膜的生长质量,

一般而言对反应室的要求是：气体无涡流、温场均匀、反应物气流通入流速合理、不污染外界也不被外界污染、对反应过程可以实时监测、及时控制。

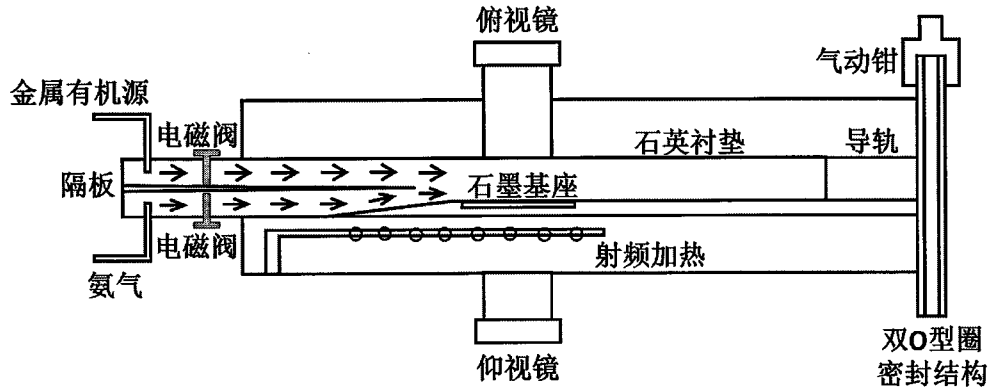


图 2.3 MOCVD 反应室纵抛示意图

为了对III族氮化物的 MOCVD 生长过程进行实时监测，本人所在实验室采用原位温度、反射率和曲率监测装置。温度监测主要由发射率校正高温计来实现，即将辐射高温计与反射率计组合使用。测量外延片温度时，用一束入射光，监测该光束的反射率，进而计算出发射率，并用普朗克公式计算出衬底实际温度。图 2.4 为原位曲率监测仪的工作原理图，原位曲率监测仪也叫双光束挠度计 (double-beam deflectometer)，使用时将相距为 d 的双光束打在样品表面，监测反射光束的间距 d' ，通过反射光束的间距和收集到反射光束的位置，可以得到氮化物外延薄膜的弯曲情况^[109]以及所受应力的情况^[110]。

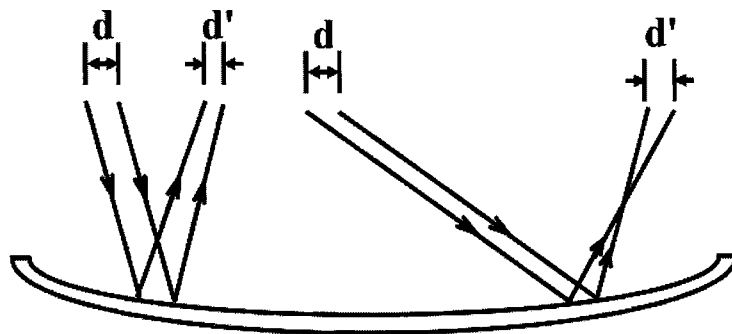


图 2.4 原位曲率监测仪的工作原理示意图

为了得到均匀的气流和温场分布,生长过程中让衬底平行于生长面内进行高速自旋,当衬底高速旋转时,外延薄膜的翘曲会导致收集到的反射光束位置杂乱无章,因此曲率监测仪还可以监测衬底的旋转与否。

图 2.5 为原位膜厚监测仪原理图,膜厚监测仪由光源、单色仪以及探测器组成,利用外延层表面和外延层与衬底接触的界面产生干涉现象来测定膜厚。这里,外延层膜厚 T 的计算公式如下:

$$T = \frac{\lambda}{2\sqrt{n^2 - \sin^2 \theta}} \times t \quad (2-4)$$

其中 λ 为打在衬底上的入射光波长, n 为外延层的折射率, θ 为入射角, t 为生长周期数。本实验室采用三光束入射方式,对应波长分别为 405 nm, 633 nm 和 950 nm, 通过三光束监测,将得到的计算结果进行比较,可以较为精确地推断出外延膜厚和外延速率。更为重要的是,通过干涉曲线的正弦曲线强度值可以推断出外延过程中 InGaN 薄膜表面的粗糙度,起到实时调控生长状态的关键作用^[111]。

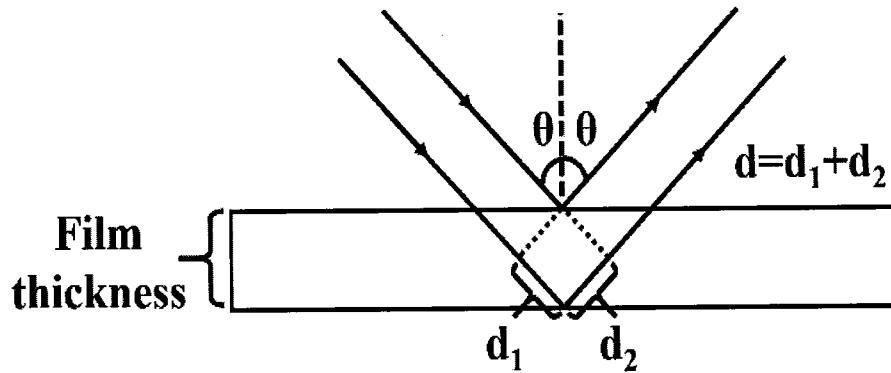


图 2.5 MOCVD 系统膜厚原位监测原理示意图

MOCVD 技术是生长高质量 III 族氮化物薄膜及复杂器件结构的重要技术之一,通过掌握 MOCVD 设备的结构以及各部件的作用,可以保证外延生长的质量和安全性。在此基础上,通过分析 GaN 和 InGaN 外延生长的热力学和化学反应动力学原理,可以更好地控制反应过程,灵活地调节反应物的种类和组分,最

终实现高质量 InGaN 外延薄膜生长。

2.3 金属纳米颗粒制备

我们使用高真空电子束复合热蒸发镀膜设备制备厚度在 10 nm 以下的金属薄膜。高真空电子束复合热蒸发镀膜设备的实物图如图 2.6 所示，工作时以 1200 L/s 分子泵作为主抽泵，真空极限高达 5×10^{-5} Pa，电子枪的功率为 10 KW，带有 XY 偏转扫描，平板基底衬底可加热，因此保证了薄膜的均匀性，采用膜厚监控仪实时监测蒸发速率和膜厚，分辨率为 0.01 nm。

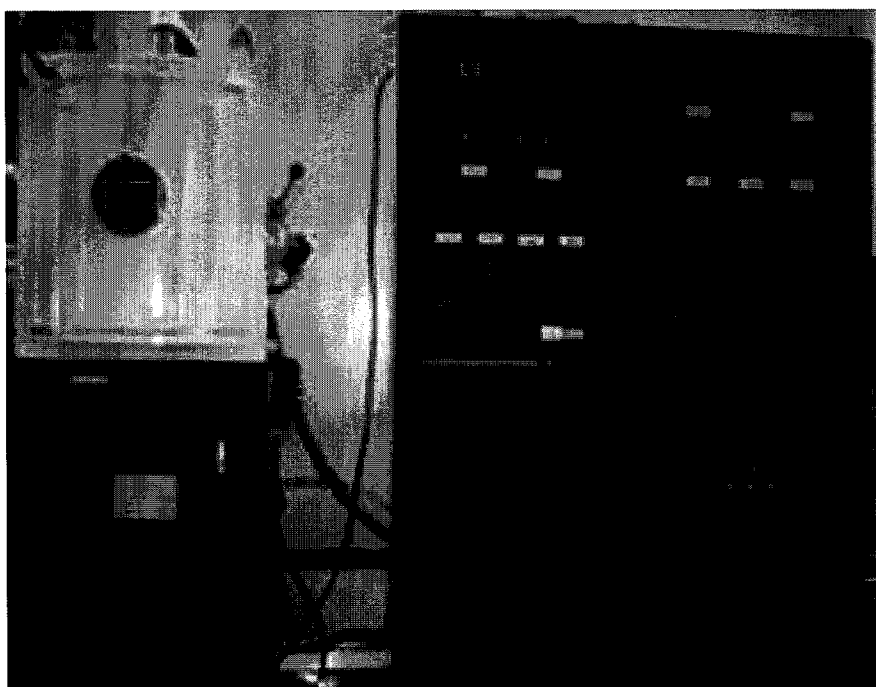


图 2.6 高真空电子束复合热蒸发镀膜设备的实物图

接下来，我们用快速退火炉制备金属纳米颗粒，快速退火炉设备的实物图如图 2.7 所示。快速退火炉的最快升温速率为 100 °C/s，最高承受温度为 1000 °C，带有 RTP 控制软件，温度控制范围为 ± 4 °C 以内，退火环境为氮气保护。对金属薄膜进行退火时，我们控制升温速度为 20 °C/s，不同的样品选择不同的退火

温度，分别为 300 °C，400 °C，500 °C，600 °C，700 °C，和 800 °C，退火时间为 10 min。



图 2.7 快速退火炉设备的实物图

制备金属纳米颗粒之后，我们在其上、下表面各包覆了二氧化硅薄膜，达到对表面等离激元共振进行调控的目的。二氧化硅薄膜是利用等离子体增强化学气相沉积（Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition, PECVD）设备制备的，PECVD 设备的工作原理图如 2.8 所示。

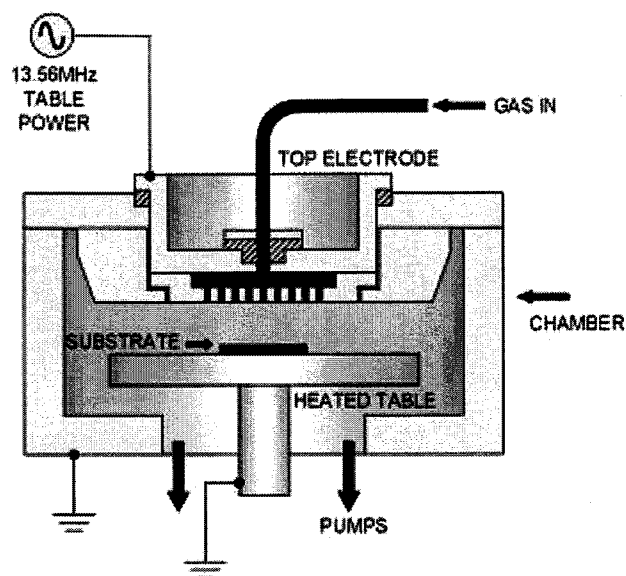


图 2.8 等离子体增强化学气相沉积设备的反应室

PECVD 设备借助射频将硅烷气体电离，在局部形成等离子体，在样品表面和电离后的氧气接触反应形成二氧化硅薄膜。和传统的化学气相沉积相比，PECVD 设备的工艺温度更低，沉积速度快，工艺稳定性好，可以沉积氧化硅、氮化硅等材料，是实验室常用来制备介质层的设备。我们制备二氧化硅薄膜时，将发射功率调节到 200 W，反射功率尽量调低，一般为 10-20 W，控制反应时间为 10 s。

2.4 材料表征技术

2.4.1 原子力显微镜

原子力显微镜作为表面形貌测试设备得到了广泛的应用，本论文将利用 Bruker multimode 原子力显微镜对样品表面形貌进行测试。如图 2.9 所示是该设备的主要组成部分，其由探针、扫描管、探测器、反馈系统、控制器和电脑等部分组成。其中探针由悬臂和针尖组成。

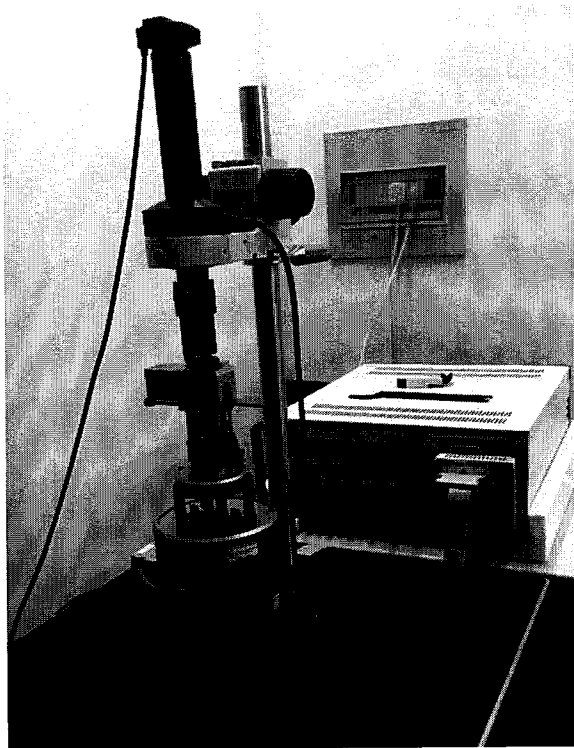


图 2.9 原子力显微镜测试仪

本论文我们将利用 Tapping 模式对样品表面形貌进行表征，该模式下探针对材料表面的损伤很小。所选用的探针为 RTESP 型号的 Si 探针，其共振频率为 390 KHz。其原理是针尖以其共振频率保持振动，边振动边扫描，当遇到有形貌起伏时，由于针尖与样品表面的原子级排斥力的变化会导致保持针尖振动振幅（或者频率）产生变化，反馈系统为了保持针尖振动振幅（或者频率）不变，从而给出抬针或降针的信号，以此来实现样品表面高度信息的检测。图 2.10 为原子力显微镜测试的原理示意图。

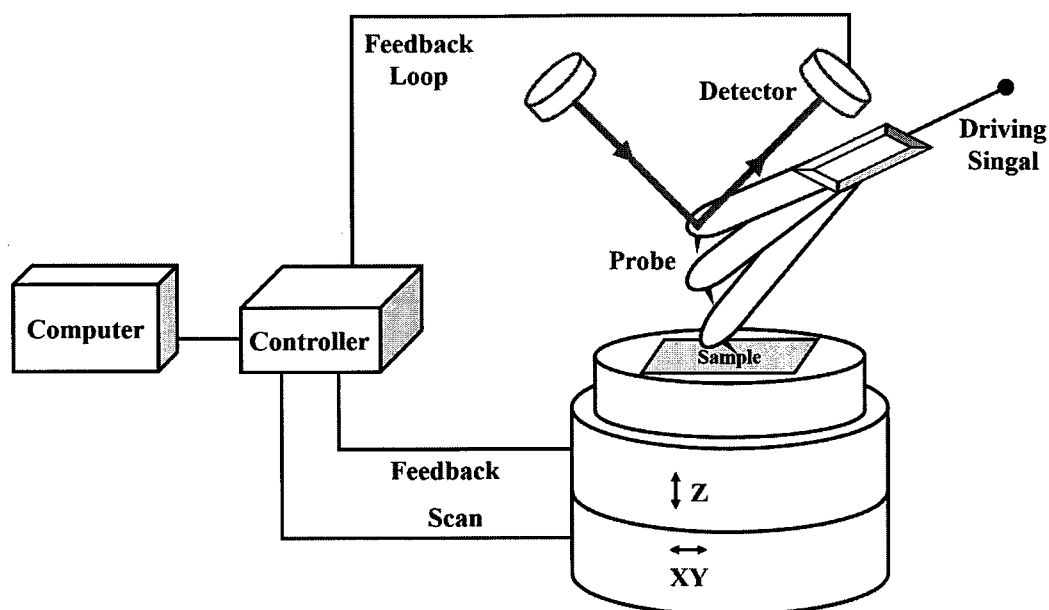


图 2.10 原子力显微镜测试的原理示意图

选择轻敲模式后的电脑软件设置为：设定电压值调为 1-2 V，这个值越小，探针对样品的作用力越大，探针跟踪样品越好，但这个力太大容易出现噪声；扫描速率控制在 0.1-1.5 Hz 范围内，这个值越小，探针跟踪样品越好；内部增益系数和均衡增益系数均设在 0.1-1 的范围内，一般均衡增益系数要大于内部增益系数。

2.4.2 光致发光测试

在外界一定波长和功率的入射光照射下，材料吸收光子，内部电子被激发到高能态，然后向低能态跃迁同时发射光子的过程，称为光致发光。对这一过程进行表征分析，则是光致发光测试。它是检测半导体材料光学性质的一种常规手法。本论文将利用光致发光谱对 InGaN 材料的光学性质进行表征。我们选择入射波长为 325 nm，功率为 30 W 的 He-Cd 激光器，调节光路将入射光聚焦照射到样品表面，然后光谱仪对样品发出的光信号进行分光，被电荷耦合器件（CCD）阵列接收后转变为电信号，再通过锁相放大器和数据采集器，最后汇总到电脑里进行数据处理，整体过程如图 2.11 所示。

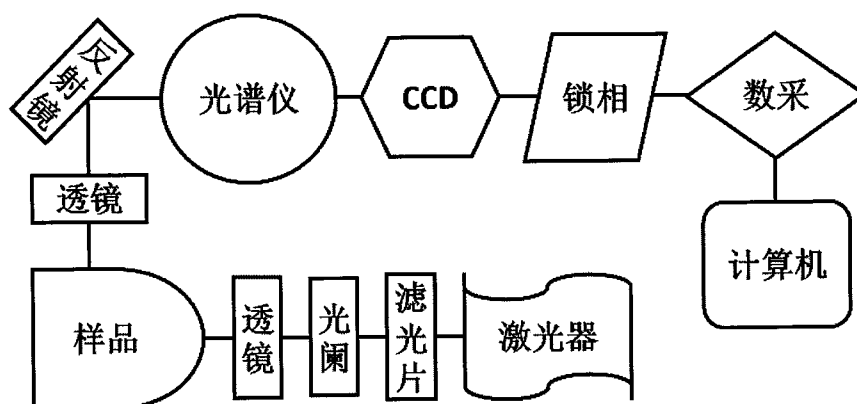


图 2.11 光致发光测试装置示意图

对 InGaN 材料进行光致发光测试，可以反映出带间电子跃迁过程以及杂质和局域态等的复合过程，常见的复合发光过程如图 2.12 所示。在 InGaN 材料带间电子跃迁复合过程中，导带电子和价带空穴直接辐射复合发光。由于 InGaN 是直接带隙半导体材料，因此导带和价带的极值点都位于 $\Gamma(0,0)$ 点，假设导带和价带都是对称抛物线分布，则该辐射复合的发光强度 I 和发射光频率 ω 之间有如下关系：

$$I(\omega) \propto (\hbar\omega)^2 (\hbar\omega - E_g)^{1/2} e^{-\frac{\hbar\omega - E_g}{k_B T}} \quad (2-5)$$

其中 $\hbar$ 是约化普朗克常数，由上式可知发光峰对应材料的能带宽度，因此室温光致发光是判断 InGaN 材料带隙的主要测试手段之一。

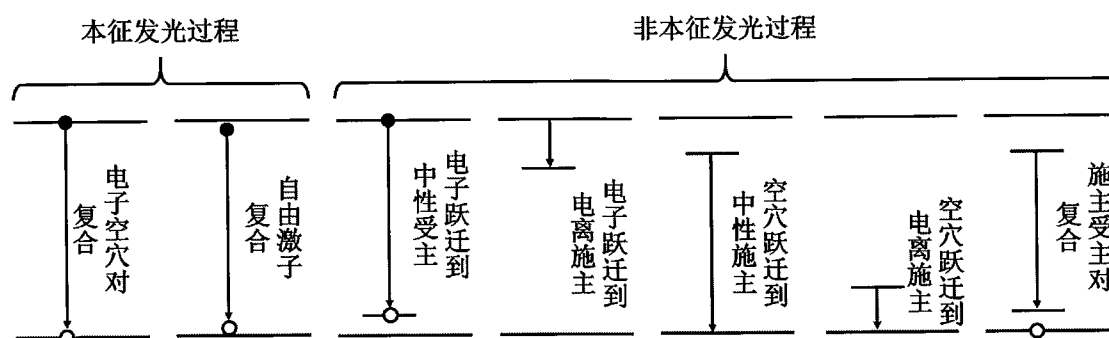


图 2.12 InGaN 中常见的复合发光过程

另一种本征发光过程为自由激子内的电子空穴复合发光，发光波长随激子束缚态的能级变化，其发射光子能量大小等于 InGaN 禁带宽度与激子束缚能的差，具体地，基态下的自由激子辐射复合的发光光子能量 E 满足如下关系：

$$E = E_g - \left[\frac{1}{2m_e^* + 2m_h^*} \left(\frac{m_e^* m_h^* e^4}{16\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \right) \right] \quad (2-6)$$

其中 m_e^* 是有效电子质量， m_h^* 是有效空穴质量， ϵ_0 是真空介电常数， $\vec{k}$ 是激子波矢。由上式可以看出，激子束缚能与有效电子质量和有效空穴质量有关，且随着组分的改变而变化，Chichibu 报道了光致发光实验测定，当 In 组分小于 10% 时 InGaN 的激子束缚能为 26 meV^[112]，与 GaN 的激子束缚能大小近似。

而在 InGaN 量子阱结构中，由于自由激子与光子耦合产生极化效应，电子空穴的波函数进入禁带区域，因此发光波长红移，这种现象一般称为量子限制弗朗茨-克尔德什效应（Quantum Confined Franz-Keldysh Effect, QC FK）^[113]。

InGaN 的光致发光过程中还包括很多非本征发光过程，特别是一些与缺陷有关的局域态辐射跃迁和复合中心辐射跃迁，可以用来表征材料里的点缺陷、线缺陷等生长问题。有研究表明 InGaN 材料中的螺位错和 Ga 空位在辐射复合的过程中呈现浅施主特性^[114]，由于 InGaN 材料非故意掺杂即呈 n 型，因此在本征的 InGaN 外延层中大量的螺位错是捕获电子的缺陷中心，有报道称其缺陷能级为 135 meV。而 InGaN 材料里面的刃位错从衬底表面延伸到表面，是形成表面 V 形凹陷的重要起因，其局域态能级约为 40 meV^[115]。

在 GaN 基材料表征时，还常常发现黄光缺陷峰，是由深度为 25 meV 的浅施主向深度为 860 meV 的深受主直接辐射跃迁得到的，一般认为的 C 原子替代了 N 原子的位置，形成深受主导致的^[116]，在重结晶之后表征发现材料的黄光缺陷峰消失^[117]。也有报道称 GaN 中的黄光峰是由于深受主态的 Ga 空位和施主杂质的复合产生的，而 Ga 空位的形成能与费米能级之间的关系证实了只有 n 型 GaN 中才有黄光峰的原因^[118]。目前黄光峰的形成机制仍处于争论中，包括黄光峰在内的很多 III 族氮化物的缺陷峰的形成原因需要更多的表征和理论模型来解释。

2.4.3 X 射线衍射测试

在外延层的厚度足够厚且质量足够好的情况下，可以通过简单的吸收或透射谱得到材料的吸收边，从而直接获得能带宽度的信息。但如果样品是 InGaN 薄膜，一般来说，需要做 X 射线衍射图谱和光致发光谱，通过 Vegard 定律得到组分的信息，通过光子能量公式获得材料的带隙。为了更精确地了解异质外延的 InGaN 所受应力和晶格常数弛豫的情况，可以通过 X 射线倒易空间图谱判断面内 GaN 缓冲层和外延层的晶格常数是否匹配^[119]。

X 射线衍射测试的过程可以理解为一束波长在 10^{-3} nm 量级的平面光照射在 InGaN 材料上的晶面 (hkl)，被晶面 (hkl) 的众多原子面中的电子和原子核散射，散射波叠加后形成强弱分布的光束，发生相干增强的条件用 Bragg 公式表达为：

$$2d\sin\theta=n\lambda \quad (2-7)$$

其中， d 是晶面 (hkl) 的面间距， θ 是入射角， λ 是入射波长。通过对 X 射线的反射束的强度进行测试，可以推断出 InGaN 材料的晶体结构、异质外延结构、以及内部缺陷数量等信息，对 InGaN 材料的优化生长非常重要。

当测试 InGaN 材料的 X 射线衍射图谱时，由于生长过程属于大失配异质生长，外延峰与衬底峰相距很远，因此可以选择操作较为简易的双轴 X 射线斜对称衍射法。测试原理如图 2.13 中所示，将一束平行光入射到样品表面，分别进行 φ 方向和 χ 方向扫描，使得待测晶面的法线与 y 轴共轴，然后进行 ω 扫描，得到 Bragg 衍射最大角 θ_B ，在 θ_B 附近扫描获得衍射强度和入射角 ω 的关系，可以画出摇摆曲线 (Rocking Curve)。

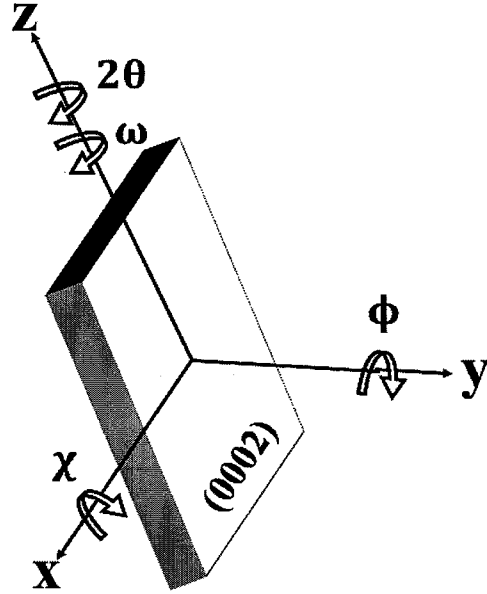


图 2.13 双轴 X 射线斜对称衍射测试原理图

衍射峰的强度与 InGaN 材料的结构因子有关，结构因子越大说明晶胞对入射 X 射线的散射能力越强，它是扫描面 (hkl) 内所有原子散射能力的加和，关系式如下：

$$F = \sum_n f_n e^{-2\pi i \vec{K} \cdot \vec{M}_n} \quad n=1, 2, 3, \dots \quad (2-8)$$

其中， f_n 是第 n 个原子的散射能力， $\vec{K}$ 是面 (hkl) 的法线向量， $\vec{M}_n$ 是原点到第 n 个原子所在位置的向量。从上式可以看出衍射峰的强度与参与散射的原子数有关，因此对于 InGaN 外延薄膜来说，当生长质量相同的前提下，薄膜厚度增加会导致衍射峰强度增加，同时衍射峰的半高宽减小。

Jani^[120]分别测试了厚度为 200 nm，In 组分为 5% 的 InGaN 外延层和厚度为 200 nm 的 GaN 缓冲层的 X 射线衍射图谱，发现 InGaN 材料的 (0002) 面的峰位在 17.19°，半高宽为 72.1 arc sec，而 GaN 材料的 (0002) 面的峰位在 17.28°，

半高宽为 24.5 arc sec，说明在 GaN 缓冲层上制备的 InGaN 外延层由于晶格弛豫等原因，生成了一定数量的螺位错，对 InGaN 后续的生长优化提供了指导。进一步研究 InGaN 外延层生长过程中的晶格是否发生弛豫，可以通过倒空间 X 射线衍射图谱测试，比较 InGaN 外延层和 GaN 缓冲层之间的晶格常数分布是否共轴得到结论。

表 2.1 氮化物二元合金常用晶面的结构因子和 Bragg 衍射角

(hkl)	GaN		InN		AlN	
	F	$2\theta_B$	F	$2\theta_B$	F	$2\theta_B$
(0002)	47.98	34.57°	80.86	30.81°	18.86	36.03°
(10-12)	20.94	48.09°	36.60	42.89°	8.61	49.8°

由于 InGaN 是三元合金，因此需要考虑组分对结构因子和 Bragg 衍射角的影响，表 2.1 里列出了 GaN、InN 和 AlN 三种材料常用晶面的结构因子和 Bragg 衍射角以供参考。通过高分辨透射电镜测试发现锥面 (10-12) 为位错滑移面，平行于基面的 (0002) 面用来表征螺位错^[121]。因此，通过 XRD 在 (0002) 面和 (10-12) 面的半高宽可以得到刃位错和螺位错的数量。

晶格常数是判断 InGaN 中 In 组分的重要证据之一，通过室温下 XRD 测试得到 InGaN 材料的晶格常数，GaN 和 InN 的晶格常数是已知的，将这三个晶格常数带入 GaN 和 InN 的晶格常数计算，可以得到 InGaN 中 In 组分。这里要注意的是，在异质外延的情况下，应力和相关的问题会影响测试的结果，使最终计算结果偏离实际值^[122]。

当测试样品为 InGaN 量子阱结构时，摇摆曲线会呈现一系列的卫星峰，其出现卫星峰的条件也遵循 Bragg 方程：

$$2(l+w)\sin\theta = p\lambda \quad p=1, 2, 3, \dots \quad (2-9)$$

其中， l 是量子阱的垒宽， w 是阱宽， p 是卫星峰的级数，因此从式(2.8)可以大概推算出量子阱结构中每个周期的尺寸。而两个相邻卫星峰之间的一系列极小

值则是入射光在每个周期结构表面反射后干涉的结果，因此量子阱结构的周期数可以通过相邻卫星峰之间的极小值的个数推算出来。

2.4.4 霍尔测试

在互相垂直的磁场和电场中，InGaN 样品中产生一个横向电势差，电势差的方向和电磁场的方向垂直，这个电势差产生的电场称为霍尔电场，这种现象称为霍尔效应。通过霍尔效应可以获得 InGaN 材料的导电类型、载流子的浓度、迁移率等信息，是了解 InGaN 材料内部电子输运过程的主要途径，而霍尔迁移率更是作为制备探测器的材料的主要参数。霍尔测试仪的设备结构如图 2.14 所示。

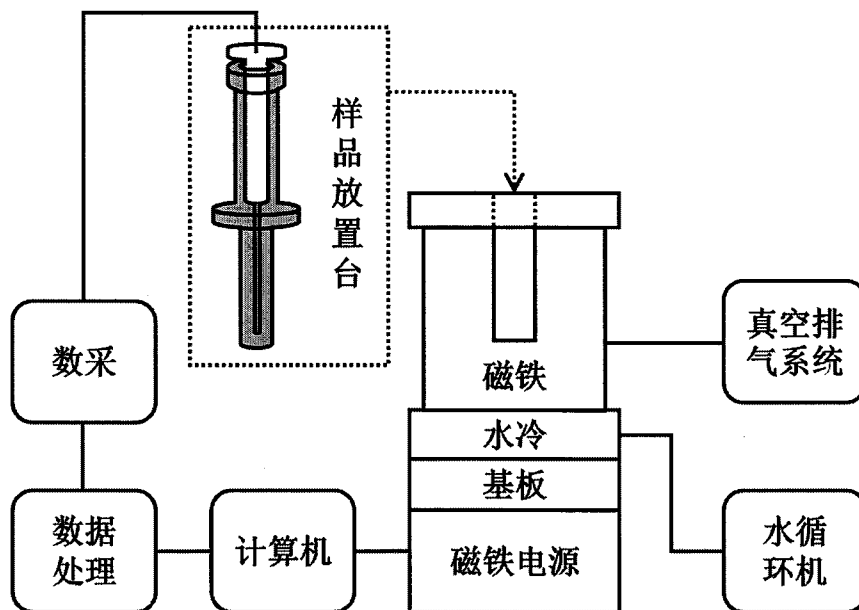


图 2.14 霍尔测试装置示意图

在霍尔测试之前，需在样品上做接触电极作为测试点，且必须保证接触电极和 InGaN 材料是欧姆接触。因此在测试之前，我们通过电阻率测试来确定接触点之间没有短路或者虚焊的情况，然后再进行霍尔测试。由于 InGaN 材料的阻抗较大，因此选择高阻抗模式，其中最小磁场为 0.3 T，最大磁场为 1.2 T，激励电流为 0.8 μA 。将四个探针固定 InGaN 样品后，给出 InGaN 薄膜厚度和尺寸的信息，用来计算方块电阻。

对 InGaN 材料进行霍尔测试的过程如下：将探针台置于磁铁的两极中间，

打开使磁铁冷却的循环水，保证实验在恒温下进行，然后打开磁铁的控制电源，调节磁场的大小。为了排除误差的干扰，先测量不存在磁场，只施加电流的情况，然后再进行在磁场中样品的测试，最后将得到的霍尔电压汇总到电脑里进行数据处理。

对 InGaN 材料进行霍尔测试，可以反映出电子输运过程以及载流子补偿掺杂的信息，假设 InGaN 材料中载流子分布均匀，则霍尔迁移率 μ_H 和电阻率 ρ 有以下关系：

$$\mu_H = \frac{R_H}{\rho} \quad (2-10)$$

$$R_H = \frac{tV_H}{IB} \quad (2-11)$$

其中 R_H 为霍尔系数， t 是 InGaN 薄膜的厚度， I 是体内电流， B 是穿过材料的磁场， V_H 是霍尔电压。从公式(2-10)和(2-11)可以看出，霍尔电压决定了霍尔系数的大小，同时霍尔电压还承载了 InGaN 材料电学输运性质的信息，关系式如下：

$$V_H = \frac{IB}{tne} \quad (2-12)$$

其中 n 为自由载流子的浓度， e 为单个电子的电荷量。从公式(2-12)可知，通过霍尔电压的正负可以判断出多数载流子是空穴还是电子。

公式(2-10)中的电阻率 ρ 可以用来推断出霍尔迁移率的大小，同时电阻率也是一个很重要的电学输运性质的参数，可以通过下式得到，

$$\rho = \frac{V}{I} \times \frac{I_1}{I_2} \times t \quad (2-13)$$

其中 l_1 和 l_2 分别是样品 x 和 y 方向的边长。

2.5 器件性能测试技术

2.5.1 消光光谱

消光光谱的测试设备为紫外可见分光光度计，其结构原理图如图 2.15 所示。紫外可见分光光度计由光源、光路系统、单色仪、信号放大器、数据采集器和电脑组成。通过测定待测样品在一定波长范围内的吸光度或透光度，可以对材料进行定性和定量的分析。

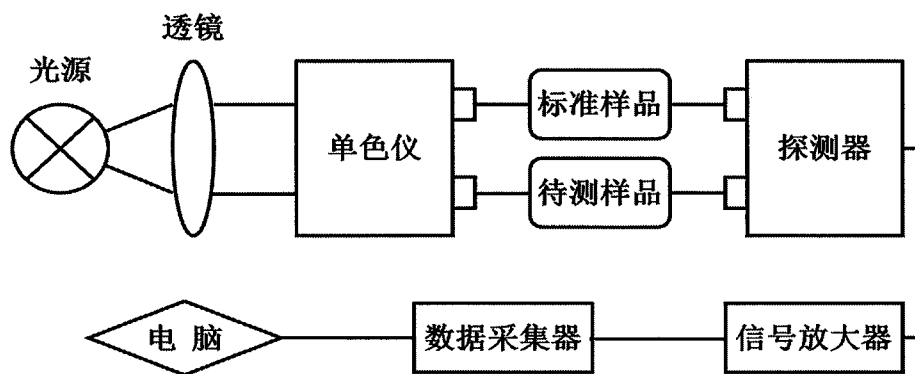


图 2.15 消光光谱的测试原理示意图

当入射光照射到 InGaN 材料上时，电子吸收入射光子的能量，从价带跃迁到导带。这个过程中材料的吸收系数 α 和入射光子的频率 ν 有如下关系：

$$\alpha^2 \propto h\nu - E_g \quad (2-14)$$

其中， h 为普朗克常数， E_g 为 InGaN 的禁带宽度， α 与入射光在 InGaN 中的传播长度成反比。从公式(2-14)可以得到吸收边，进而确定 InGaN 材料的带隙。

当入射光照射到金属纳米颗粒上时，会激发金属纳米颗粒中导带电子发生共振，这种现象称为等离激元共振现象。在这个过程中，被激发的电子将能量转换为其他能量，如热能，这是对入射光的吸收过程。当金属纳米颗粒与入射光耦合共振时，散射和吸收都呈现极大值。金属纳米颗粒散射入射光的量可以通过透光度和吸光度来获得，关系如下：

$$P_{\text{scattering}} = 1 - P_{\text{absorption}} - P_{\text{transmission}} \quad (2-15)$$

其中, $P_{\text{scattering}}$ 为散射率, $P_{\text{absorption}}$ 为吸收率, $P_{\text{transmission}}$ 为透射率。

通过散射或吸收光谱的形状, 可以判断等离激元共振是否发生; 通过散射或吸收光谱的吸收峰位, 并得到共振频率。因此测试金属纳米结构的消光光谱, 可以得到表面等离激元共振的证据。

当测试表面覆盖金属纳米颗粒的样品时, 由于金属纳米颗粒的吸收光谱具有与纳米颗粒的种类、尺寸、分布等方面相关的特征, 因此可以通过特定波长范围内样品的消光光谱与空白样品的光谱对照, 确定消光峰, 并由此鉴定纳米颗粒各方面的信息。

2.5.2 扫描电子显微镜

扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope, SEM) 由真空系统、电子枪、电磁透镜、扫描线圈、电子检测器、电源等部分构成, 各部分的实物见图 2.16。

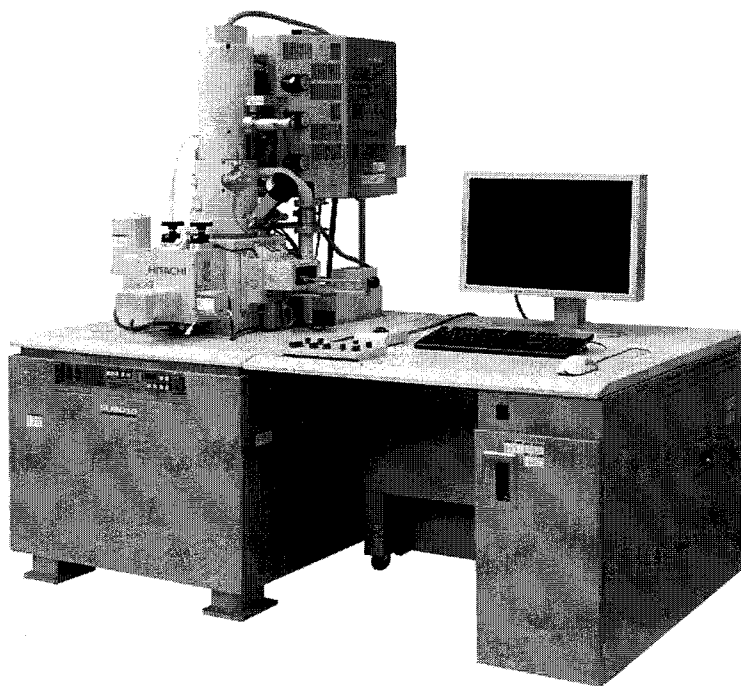


图 2.16 扫描电子显微镜实物图

图 2.17 是扫描电子显微镜的工作原理示意图，电子枪灯丝发出的电子束，受到阳极 40 kV 高压形成的电场作用，在电磁透镜的汇聚作用下，加速打到样品表面。适当减小物镜与样品的间距，可以提高设备的分辨率。线圈使电子束扫描一定范围内的样品表面，同时控制电子束在显像管上扫描。

如图 2.17 所示，被电子束照射的样品表面微区内会产生二次电子、背散射电子、X 射线、阴极荧光、俄歇电子等信息。这些信息被探测器收集转换成电信号，经放大后输入到显像管，可以获得样品表面形貌的图像。

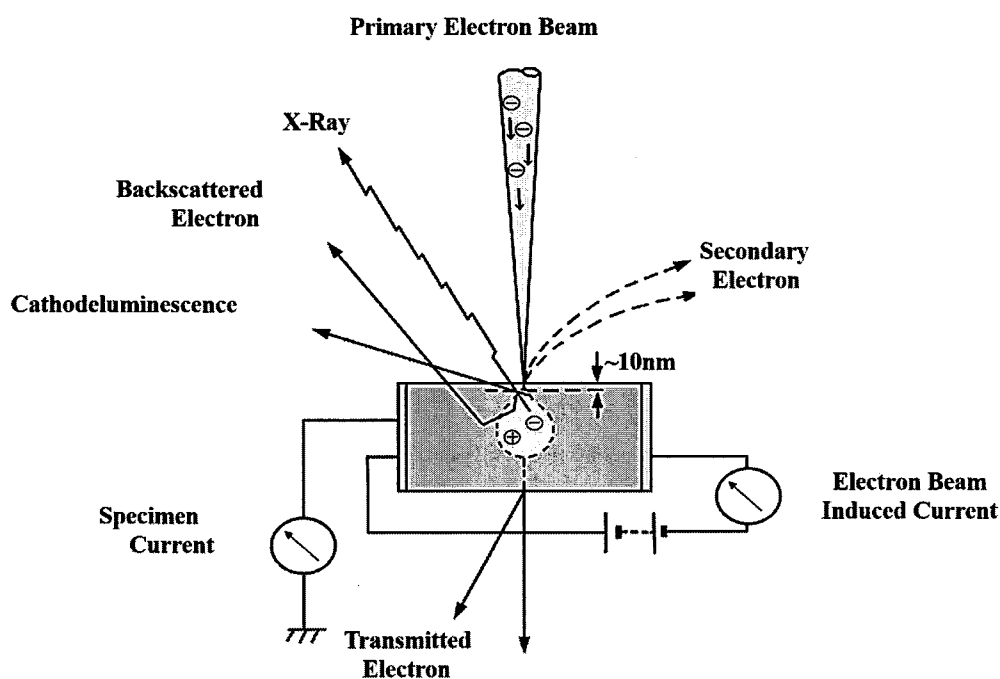


图 2.17 扫描电子显微镜工作原理示意图

当电子束打到 InGaN 样品表面时，InGaN 的原子核外电子被入射电子轰击，当原子核外电子接受大于 InGaN 材料逸出功的能量后，这些电子从样品表面逸出，这些电子被称作二次电子。二次电子来自 InGaN 材料近表面区域 (5-10 nm)，它们对表面状态非常敏感，能有效地显示出 InGaN 材料表面的微观形貌。

除了二次电子之外，还可以采集特征 X 射线的信息。由于不同元素发出的特征 X 射线的频率、强度各有不同，因此可以定性、定量地分析 InGaN 材料的内部化学成分。

2.5.3 暗电流测试

本实验室使用 Agilent B1500 半导体器件分析仪进行 InGaN 探测器电学表征。半导体器件分析仪配有电容测量单元、波形发生器、高分辨快速测量单元、脉冲发生器、阻抗分析仪、显微探针台等部件，其实物图见图 2.18。

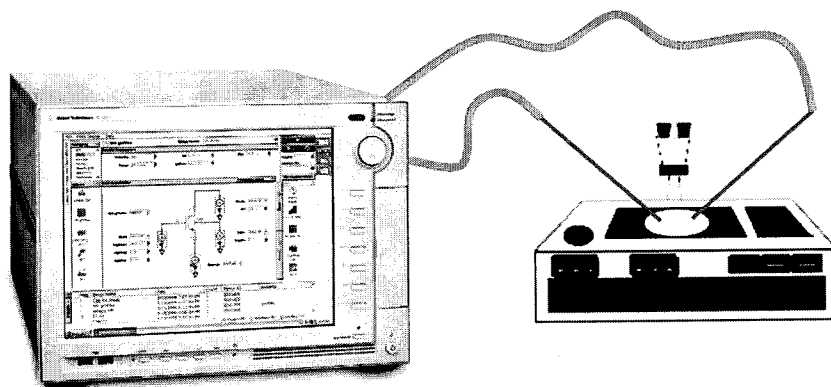


图 2.18 半导体器件分析仪的实物图

图 2.19 是使用半导体器件分析仪进行电流-电压测试的电路图，需要调动的是波形发生器、高分辨快速测量单元和遥感开关单元。在测试 InGaN 基 MSM 结构探测器的暗电流时，使用双通道进行测试，将电路放大倍数定在 16-20 的范围内。在测试之前，必须对线缆进行电阻的校准，这对结果的精确性来说非常重要。

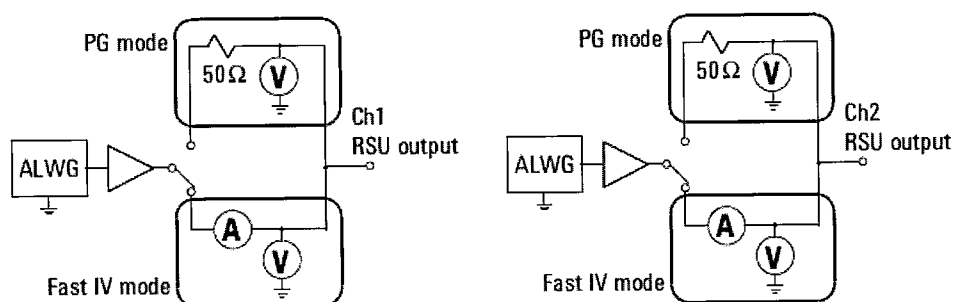


图 2.19 电流-电压测试的电路图

电流特性可以反映出材料和器件输运的性质。理想情况下，当 InGaN 探测器两端加上电压时，电流 J 和电压 V 曲线符合以下关系：

$$J = J_s [\exp(qV / k_0 T) - 1] \quad (2-16)$$

其中 J_s 为饱和电流，与 InGaN 材料的扩散系数、载流子浓度等物理量有关。

在实际情况下，一般用理想因子 n 来平衡由于材料生长和器件工艺过程中产生的问题，电流和电压的关系如下，

$$J = J_s [\exp(qV / nk_0 T) - 1] \quad (2-17)$$

InGaN 探测器的暗电流是由表面漏电流、带间的直接隧穿电流和陷阱辅助的隧穿电流等几方面构成的。对处于暗室中的 InGaN 探测器加外置偏压时，InGaN 体内的深耗尽势阱会产生电荷，形成暗电流。暗电流的数值反映了材料质量，且与工艺过程有密切关系。

2.5.4 响应度测试

如图 2.20 所示，响应度测试系统 (DSR 100) 主要由氙灯光源 (输出波长为 200-1100 nm)、斩波器、光栅、Si 标准探测器、步进电机、数据采集器、锁相器、计算机、偏压电源、光谱仪、CCD 相机等部分构成。



图 2.20 响应度测试系统的实物图

如图 2.21 所示，响应度测试系统中的 Si 探测器作为标准探测器，用于标定待测 InGaN 探测器的入射功率，这样做的优势是免去对光源、单色仪、光路系统元件的定标调试，测试过程简单快捷。

由于 InGaN 探测器的电学信号比较弱，测试系统中的锁相放大器，可以大幅度地抑制杂散光和环境噪声对测试的影响，提高测试的灵敏度。而光路系统采用反射式的设计，可以得到品质高的光束和均匀的光斑，成像质量高。

在实际 InGaN 探测器响应度测试时，一般将光源两端电流设为 5.2 A，斩波器频率调为 180 Hz，锁相放大器的灵敏度设为 $2 \mu\text{V}/\text{fA}$ ，步进波长为 1 nm，器件的面积因子为 InGaN 探测器的光敏面积与 Si 标准探测器的光敏面积的比，扫描延迟时间为 100 ms。

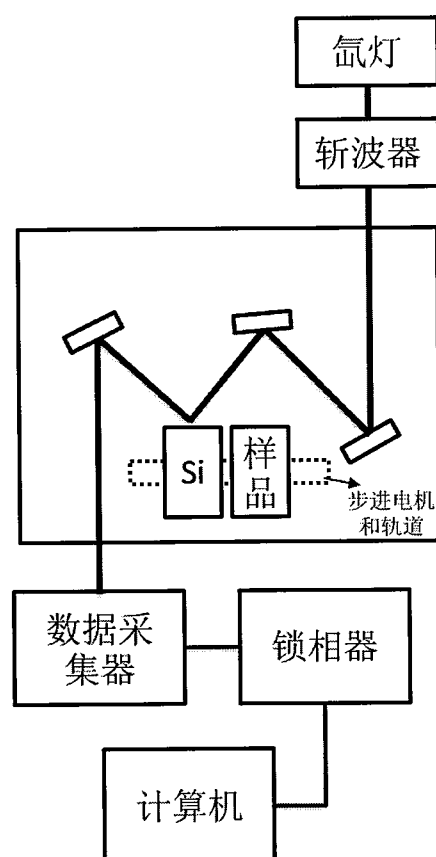


图 2.21 响应度测试系统示意图

InGaN 探测器的输出电流密度 J 与入射光的能量 P_{in} 有一定关系，如下式所示：

$$R = \frac{J}{P_{in}} \quad (2-18)$$

这里往往将探测器的输出电流密度与入射光的能量的比称为探测器的灵敏度，也称作响应度(Responsivity, R)，而响应度随波长的关系曲线则为光谱响应曲线。这里，电流密度与探测器光敏面积的关系如下：

$$J = \frac{I}{A} \quad (2-19)$$

由于实验室的光谱响应系统采用替代法的测量原理，因此 InGaN 探测器的响应度是由标准 Si 探测器的输出信号得来的，具体关系如下，

$$R_{InGaN} = \frac{A_{InGaN}}{A_{Si}} \times \frac{I_{InGaN}}{I_{Si}} \times R_{Si} \quad (2-20)$$

这里， A_{InGaN} 为 InGaN 探测器的光敏面积， A_{Si} 为 Si 标准探测器的光敏面积。

从响应度测试系统示意图可以看出，对于 InGaN 探测器和标准 Si 探测器来说，入射光的功率和系统误差是相同的，因此由公式(2-20)推出同一个探测器响应度和输出电流的正比关系，进而得到 InGaN 探测器的响应度。

2.6 本章小结

本章详细介绍了 InGaN 的 MOCVD 生长技术、材料表征及其探测器性能的测试方法，为后面的工作的开展进行了铺垫。对各种测试手段的设备和原理的掌握非常重要，是博士期间所有研究工作的基础。

第3章 InGaN 材料的 MOCVD 外延生长

3.1 引言

近年来,虽然生长 InGaN 材料的技术有了很大的突破,但是获得高质量 InGaN 材料依然面临很大的挑战,这是制约 InGaN 探测器性能提升的根本原因。因此,深入研究 InGaN 生长动力学,研究 InGaN 生长过程中应力、缺陷演变规律,提高 InGaN 材料质量,是获得高性能 InGaN 探测器的根本。

衬底材料对 InGaN 材料的生长至关重要,目前最常用的衬底是蓝宝石(Sapphire)。蓝宝石和其他曾经被研究人员使用过的衬底的晶格常数和热膨胀系数列在表 3.1 中。

表 3.1 异质衬底的晶格常数和热膨胀系数

衬底材料	晶系	晶格常数 (nm)	与 Wz-GaN 的晶格 失配 (%)	热膨胀系数 (10^{-6} K)	与 Wz-GaN 的热失 配 (%)
蓝宝石 (c 面)	六 方	a=0.479	16.1	7.5	-25
		c=1.299			
6H-SiC	六 方	a=0.308	3.5	4.2	33
		c=1.512			
Si (111) 面	立 方	a=0.543	20	3.6	56
ZnO	六 方	a=0.325	4	2.9	93
		c=0.521			

GaN	六方	a=0.319	0	5.6	0
		c=0.519			
AlN	六方	a=0.311	2.4	4.2	33
		c=0.498			
InN	六方	a=0.354	-9.9	4	39
		c=0.580			

在氮化物异质外延生长研究中，侧向外延法被视为是降低缺陷、提高氮化物性能的有效方法。1997 年，Usui^[124]和 Nam^[125]首次将横向外延应用到 GaN 生长中，得到了位错密度在 10^7 cm^{-2} 的材料。1999 年，Hiramatsu 将此方法改善得到小晶面控制横向外延法（Facet controlled ELO, FACELO），过程如图 3.1 所示，在衬底上制备二氧化硅阵列图形为模板，在横向外延过程中控制低温高压获得 {11-22} 面，然后控制生长条件为高温低压实现横向生长，从而获得不同的 GaN 结构，在不同 GaN 结构转换的过程中实现位错弯曲，从而在生长几微米的厚度后实现小位错密度外延生长^[126]。

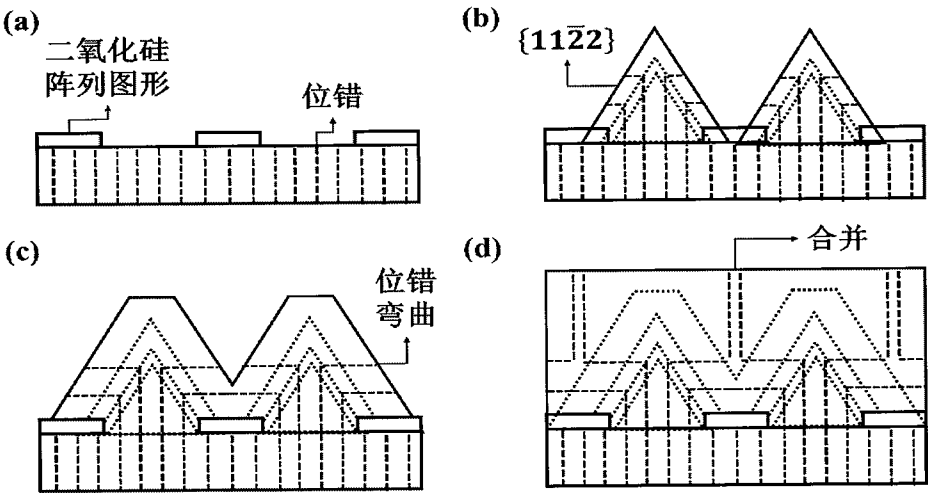


图 3.1 小晶面控制横向外延法

小晶面控制横向外延法虽然可以有效地减少位错密度,但是需要复杂的生长工艺,而且生长之前衬底还要进行非原位的二氧化硅沉积、光刻、刻蚀等工艺步骤,不仅增加了工艺难度,而且提高了衬底被污染的可能性。

为了避免这些问题,根据晶体生长理论,本研究在生长 GaN 过程中利用异质外延过程中衬底与外延材料的晶格失配应力进行氮化物的原位侧向外延,在获得高质量氮化物的前提下,避免了传统侧向外延中存在的工艺复杂、需二次外延等问题。获得高质量 GaN 的基础上,本论文深入研究了 InGaN 生长动力学,结合原位监测曲线,优化了 InGaN 的生长参数,生长了高质量 InGaN 外延层和 InGaN 探测器结构材料,为研制高性能 InGaN 探测器奠定了基础。

3.2 高质量 GaN 的 MOCVD 外延生长

高质量的 GaN 的 MOCVD 生长是获得低缺陷密度、高质量 InGaN 的前提。因此,本研究基于晶体生长理论,深入研究了蓝宝石衬底上 GaN 的生长动力学,利用原位侧向外延的方法生长了 GaN 材料,利用有限元模拟及原子力显微镜 (AFM) 研究了其成核机理。

3.2.1 不同失配度下 GaN 异质外延成核生长模型

为了研究 GaN 异质外延过程中的生长动力学过程,基于晶体生长理论,首先研究在不同失配度的衬底上生长 GaN 外延层的生长模式。研究表明,当衬底和外延层失配度很低时,(一般低于 5%) 生长模式为二维层状生长;当失配度较高时(一般高于 5%) 则生长模式趋于三维岛状生长^[127]。利用有限元的方法,我们模拟了不同失配度下 GaN 的成核生长过程,计算 GaN 成岛时的表面总自由能的变化 F 如下式:

$$\begin{aligned}
 F &= M\varepsilon^2 V \int_{\hat{R}} \frac{1}{2} \hat{C}_{ijkl} \hat{\varepsilon}_{ij} \hat{\varepsilon}_{kl} d\hat{R} - M\varepsilon^2 V + \pi \left(\frac{3V}{\pi a} \right)^{2/3} \left[\gamma_e \sqrt{1+a^2} - \gamma_s \right] \\
 &= M\varepsilon^2 V \left[\hat{W}(a, \nu) - 1 \right] + \gamma V^{2/3} \hat{\Gamma}(a)
 \end{aligned} \tag{3-1}$$

这里 a 是三维岛的高度和半径的比值, M 是双轴弹性模量, ε 是晶格失配度, V

是泊松比， $\mathbf{R}$ 是三维岛占据的空间范围， C_{ijkl} 是弹性系数矩阵， ε_{ij} 和 ε_{kl} 是弹性应力场矩阵， γ 是能量密度。虽然在实际生长过程中，由于岛侧面是 $\{11-22\}$ 面，因此三维岛是棱锥形，但在模拟时我们将模型简化为圆锥体，方便计算但不影响结果。将式 (3-1) 归一化后可以得到归一化的总自由能变化值如下：

$$\frac{F}{M\varepsilon_m^2 V} = \hat{W}(a, v) - 1 + \hat{Z}(a) \quad (3-2)$$

$$Z = \frac{\gamma}{M\varepsilon_m^2 V^{1/3}} \quad (3-3)$$

其中， Z 为自定义的只与尺寸有关的参量。

利用本方法，可以计算在不同衬底上外延 GaN 时，由于晶格失配度引起的单位体积中自由能变化值和三维岛的高宽比的关系，结果如图 3.2 所示。由晶体生长理论可知，当自由能变化值为负时，生长模式为三维生长；当自由能变化值为正时，生长模式为二维生长。

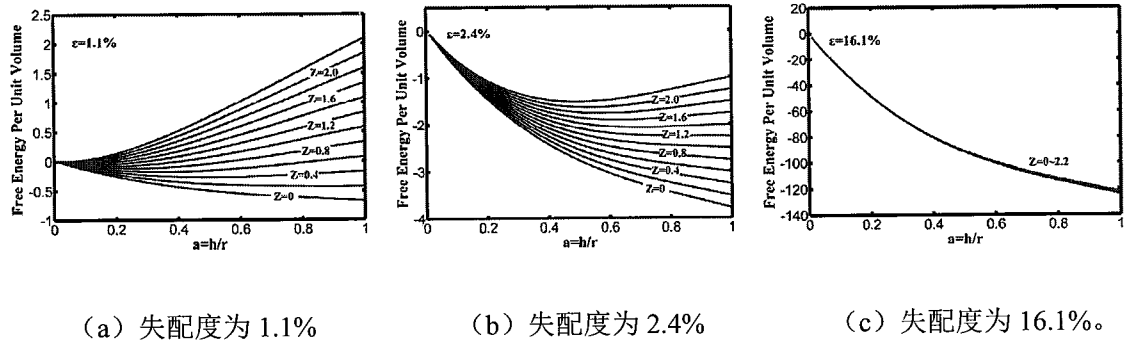


图 3.2 不同失配度下单位体积中自由能的变化值

从图 3.2 (a) 可看出，当衬底与 GaN 失配度很小时，界面应力也很小，在这种情况下，GaN 三维岛在形成的初期就进入了稳态，因此很容易发生合并，转变为二维面生长。由此说明，在 GaN 的 MOCVD 生长过程中，在失配度很小的情况下，或者在同质外延的情况下，GaN 外延生长主要以二维层状生长为主。在这种模式下，衬底中的缺陷将贯穿到外延层表面，此时外延层中的缺陷密度严

重依赖衬底的质量。

从图 3.2 (b) 可看出, 在适度的衬底与外延层的晶格失配下, 例如在 AlN 模板上外延 GaN 的时, 单位体积中自由能变化为先减小后增加, 说明 GaN 的成核演变过程如下: 在 AlN 模板上首先形成 GaN 三维“岛”状结构, 然后“岛”逐渐长大, 再合并成核, 其“岛”的合并点位于单位体积自由能变化曲线的极值点。在此过程中, GaN 的生长模式发生转变, 即由“三维岛状生长模式”转变为“二维层状生长模式”,

从图 3.2 (c) 可看出, 当外延层与衬底材料之间晶格失配过大时 (远大于 5%), 其单位体积中自由能变化逐渐增加, 说明外延层的生长将为三维“岛”状生长。此计算结果与在实验结果吻合, 对于直接在蓝宝石衬底上生长 GaN 而言, GaN 一般以独立岛的形式存在, 一般难以获得 GaN 外延层^[128]。

以上结果说明, 在异质外延过程中, 外延层与衬底材料之间晶格失配的不同将直接影响外延层成核生长演变过程和生长模式。在过低的晶格失配下, 外延材料形成的“岛”易于合并, 生长将趋于二维层状生长模式; 在过高的晶格失配下, 外延材料形成的“岛”难以合并, 为三维“岛”状生长模式; 在适度的晶格失配下, 外延材料将先形成“岛”, 然后“岛”逐渐长大, 合并成膜, 其生长模式由“三维生长模式”转变为“二维生长模式”。由于在氮化物生长过程中, 此生长模式的转变能够使得缺陷, 尤其是贯穿位错发生弯曲或者湮灭, 因此, 选择晶格失配适度的衬底作为氮化物异质外延生长衬底, 通过晶个失配调控氮化物生长模式, 进而调控缺陷密度, 为获得高质量的氮化物材料提供了有效手段。

3.2.2 不同失配度下 GaN 外延层的 MOCVD 生长

基于上述理论计算, 本研究选用 AlN 模板衬底进行了 GaN 外延生长, 并与同样 MOCVD 生长条件下、GaN 模板衬底上的 GaN 外延生长进行了对比研究。

在 MOCVD 生长 GaN 过程中, 使用三甲基镓 (T

MGa)、氨气 (NH_3) 和氢气 (H_2) 作为镓源、氮源和载气, 利用原位监测曲线检测 GaN 的生长过程, 通过调控 GaN 的生长温度、V/III 比以及反应室压强等条件优化 GaN 生长参数。此后, 利用 AFM、PL 等手段对 GaN 表面形貌、光学、缺陷及应力特性进行了表征。

图 3.3 (a) 为 AlN 模板衬底上外延 GaN 层的原子力图像。由结果可以看到,

在 AlN 模板衬底上生长的 GaN 外延层合并后具有平整的表面，其表面粗糙度仅为 0.135nm；同时，在 GaN 外延层表面可以观察到清晰的原子台阶、低密度的位错终端。这些结果表明在 AlN 模板衬度上获得了高质量、低缺陷密度的 GaN 外延层。

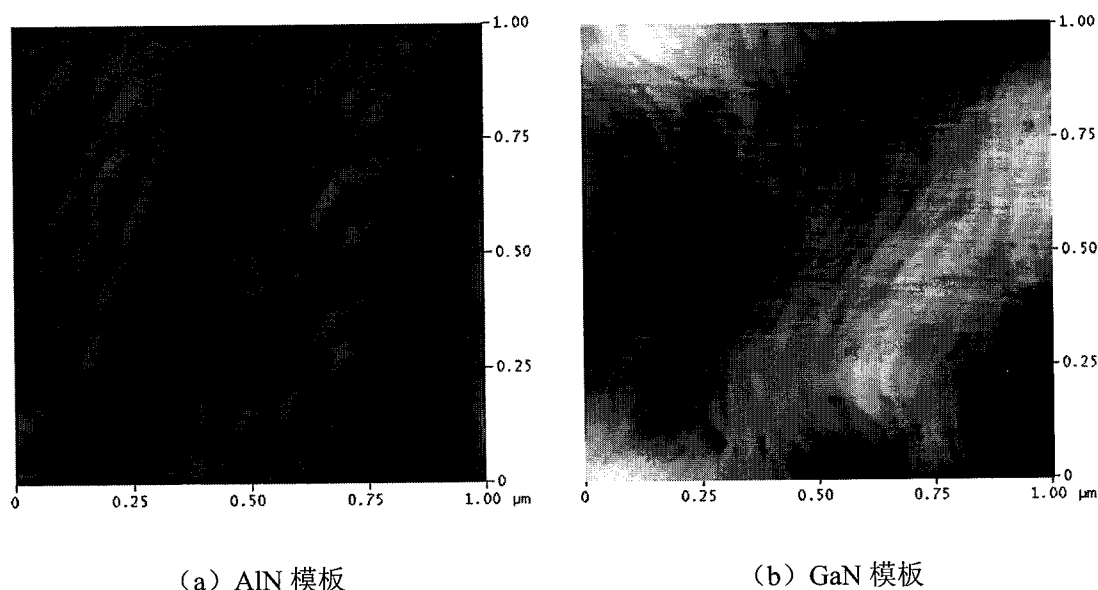


图 3.3 在不同模板上外延 GaN 的原子力显微镜图片

图 3.3 (b) 为 GaN 模板衬底上外延 GaN 层的原子力图像。由结果可以看到，与在 AlN 模板衬底上利用晶格失配应力生长的 GaN 层相比，GaN 模板衬底生长的 GaN 层位错密度更高。其原因主要是在 GaN 模板生长 GaN 外延层过程中，生长模式为直接二维生长模式，GaN 模板衬底的位错直接贯穿到了 GaN 外延层中。如何解决界面问题和如何实现缺陷位错调控也正是 GaN 同质外延研究中需要解决的主要问题之一。

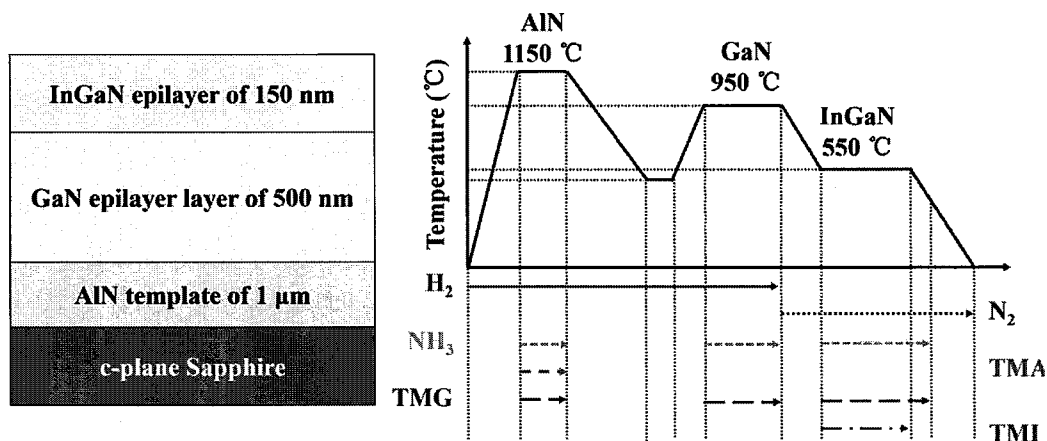
综上，利用 MOCVD 技术在蓝宝石衬底上生长 GaN 的过程中，选择了具有恰当失配度的衬底材料，通过晶格失配应力调控了 GaN 外延层的生长模式，进而调控了 GaN 成核及应力缺陷演变过程，获得了高质量的 GaN 外延层，为实现高质量、低缺陷密度的 InGaN 材料提供了基础。

3.3 InGaN 的 MOCVD 外延生长

3.3.1 MOCVD 生长 InGaN 本征层

图 3.4 为 InGaN 外延层的结构示意图, 研究中选用蓝宝石作为衬底, 三甲基铝作为铝源, 氨气作为氮源, 三甲基镓为镓源, 氢气为载气。首先利用“两步法”在蓝宝石衬底上生长 AlN 模板, 然后利用 AlN 模板与 GaN 之间的晶格失配应力, 在 AlN 模板上原位侧向外延生长 GaN, 进而生长 InGaN 外延层。通过优化 AlN、GaN 及 InGaN 的生长参数, 获得高质量的 InGaN 外延层。

由于使用 MOCVD 生长 InGaN 时, 衬底附近存在很大的温度梯度, 且反应气体被载气高速带入反应室, 快速在固相表面进行异相反应, 因此该生长过程必须考虑生长动力学的因素。衬底表面的反应非常复杂, 主要过程为金属有机源与氨气反应生成有利于形成 InGaN 的前驱体, 然后在高温衬底表面脱链, 生成 InGaN 和氨气, 整个生长过程与温度等因素紧密相关。通过对各生长参数的优化, 最终选用生长温度为 550℃。在实验结束后, 继续通入氨气和三甲基镓, 以避免形成表面氮空位, 保证材料表面是平整不易腐蚀的 Ga 极性面。



(a) 外延片结构图

(b) 生长条件示意图

图 3.4 InGaN 外延生长结构图及生长条件示意图

针对上述优化生长的 InGaN 外延层, 下面将通过一系列测试对其结晶质量进行表征。

(1) InGaN 样品的 X 射线衍射表征

对该样品进行 X 射线衍射测试, 得到结果如图 3.5 所示, InGaN 外延层(0002)

面摇摆曲线测得的半高宽 $FWHM=241$ arc sec, (10-12) 面半高宽 $FWHM=378$ arc sec。

将测试得到的 Brag 衍射角带入 Vegard 定理中, 获得 InGaN 材料中的 In 组分为 8%。通过该方法得到的结果比光致发光谱测得的结果略小, 其主要原因是在光致发光谱测试中, 电子空穴对直接跃迁复合发光峰和自由激子复合发光峰叠加形成一个峰, 新的发光峰位将红移。

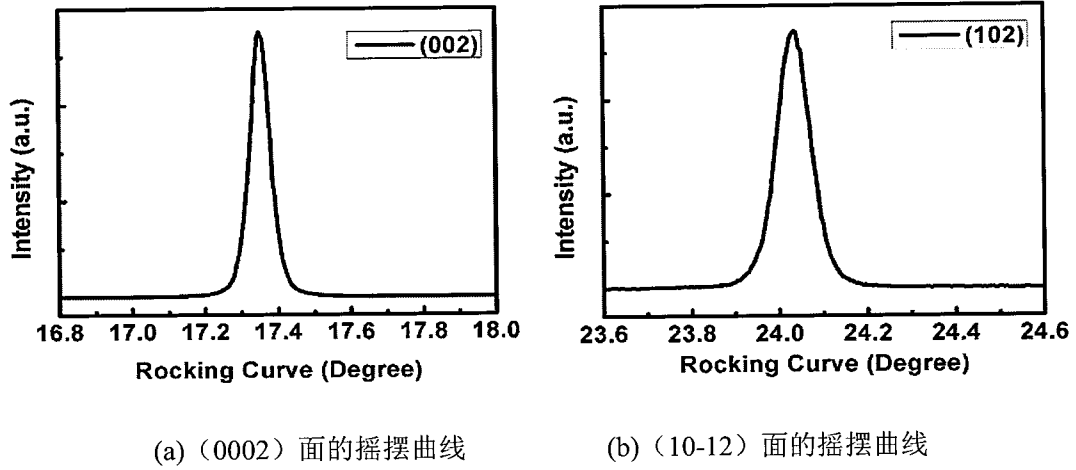


图 3.5 InGaN 材料的摇摆曲线

结合表 3.1, 将 GaN 和 InN 的晶格常数带入 Vegard 定理中, 得到 InGaN 材料的晶格常数分别为 $a=0.321$ nm, $c=0.522$ nm。通过 (0002) 面和 (10-12) 面的摇摆曲线的半高宽和计算得到的 InGaN 材料的晶格常数, 可以估算出 InGaN 外延层的螺位错密度 TDD_{screw} 和刃位错密度 TDD_{edge} , 计算公式如下:

$$\begin{aligned}
 TDD_{screw} &= \frac{\beta_{tilt(0002)}^2}{4.35 |b_{screw}|^2} \\
 &= \frac{FWHM_{(0002)}^2}{4.35c^2}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{1}{4.35} \times \left[\left(\frac{234 \text{ arc sec}}{3600 \text{ arc sec/deg ree}} \right) \cdot \left(\frac{\pi}{180 \text{ deg ree}} \right) \cdot \left(\frac{1}{0.522 \text{ nm}} \right) \right]^2 \\
 &= 1.08 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}
 \end{aligned} \tag{3-4}$$

$$\begin{aligned}
 TDD_{edge} &= \frac{\beta_{tilt(10-12)}^2}{4.35 \left| \overrightarrow{b_{edge}} \right|^2} \\
 &= \frac{FWHM_{(10-12)}^2}{4.35 a^2} \\
 &= \frac{1}{4.35} \times \left[\left(\frac{378 \text{ arc sec}}{3600 \text{ arc sec/deg ree}} \right) \cdot \left(\frac{\pi}{180 \text{ deg ree}} \right) \cdot \left(\frac{1}{0.321 \text{ nm}} \right) \right]^2 \\
 &= 7 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}
 \end{aligned} \tag{3-5}$$

其中 $\overrightarrow{b_{screw}}$ 是螺位错的伯格矢量, $\overrightarrow{b_{edge}}$ 是刃位错的伯格矢量。

III族氮化物 InGaN 属于 III-III'-N 体系。在富 N 的条件下, 被衬底吸附到表面的 III 族原子都可以并入晶格, 因此可以通过流量控制反应产物的组分。但是, InGaN 材料存在溶解度间隙(miscibility gap), 因此通入的 III 族源(TMGa 和 TMIn)的比例和实际反应生成 InGaN 的组分之间的关系较为复杂。

在实际 MOCVD 生长 InGaN 时, 往往采用高 V/III 比, 低生长温度, 氮气环境等条件。在本研究过程中, 在优化生长参数基础上, 通过采用晶格失配应力诱导原位侧向外延的方法生长高质量 GaN, 进一步提高了 InGaN 外延层质量。

(2) InGaN 本征层的发光性质

优化后的 InGaN 本征外延层的光致发光性质见图 3.6, 该测试使用 30W 的 He-Cd 激光器入射, 入射波长为 325 nm, 入射光透过宽度为 50 μm 狭缝照射到 InGaN 样品表面。

由图可见 InGaN 材料的发光峰位为 409 nm, 计算可知外延层中 In 组分为 10%。发光峰的半高宽为 10 nm。将光致发光谱换作对数坐标后, 能看见在 430 nm 处有发光峰, 其半高宽为 70 nm。如此宽的发光峰说明并不是束缚激子辐射复合导致的, 其形成原因可能是外延层中 In 组分起伏。此外, 在线性坐标和对数对

标下均未见典型的黄光缺陷峰（550 nm），再次证明此 InGaN 外延层缺陷低，与 XRD 测试表征结果吻合。

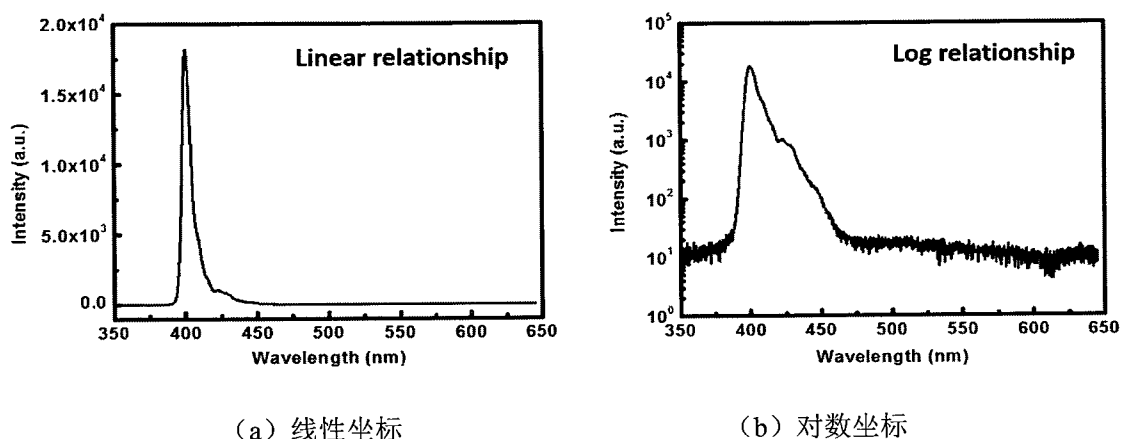


图 3.6 InGaN 本征层的光致发光谱

(3) InGaN 本征层的电学性质

通过霍尔测试，InGaN 本征层的部分电学参数如表 3.2 所示。通过霍尔测试结果分析可知，该 InGaN 材料在非故意掺杂的情况下，本征层为 n 型，这与 InGaN 材料中的 N 空位有关。材料中电子的浓度达到 10^{17} cm^{-3} 量级。

表 3.2 InGaN 本征层的部分电学参数

载流子类型	载流子密度	霍尔系数	面电阻率	霍尔迁移率
电子	$3.07 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	$-20.311 \text{ cm}^3/\text{C}$	$0.07601 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$	$268.84 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$

材料的面电阻率为 $7 \times 10^{-2} \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ ，相对较低的面电阻率说明材料具有很好的导电特性。电导率为电阻率的倒数，关系如下：

$$\sigma = \frac{1}{R_{\text{sheet}}} \quad (3-6)$$

由上式可知，材料的电导率为 $13.15 (\text{ohm} \cdot \text{cm})^{-1}$ 。材料迁移率与电导率和载流子

密度有如下关系：

$$\sigma = e\mu n \quad (3-7)$$

从上式可以得到，材料的迁移率为 $267.87 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 。在霍尔测试时，电子迁移率由公式(2-16)，(2-17)和(2-18)可以得到，它与载流子浓度和薄膜的厚度都有关，具体关系如下：

$$\mu_n = \frac{1}{V} \times \frac{I_1}{I_2} \times t \times \frac{1}{ne} \quad (3-8)$$

迁移率的大小会影响探测器的性能。一般来说，探测器的光电流会随着迁移率的增加而增加，因此较大的迁移率对 InGaN 探测器的性能提高有帮助。

3.3.2 InGaN 量子阱的 MOCVD 生长

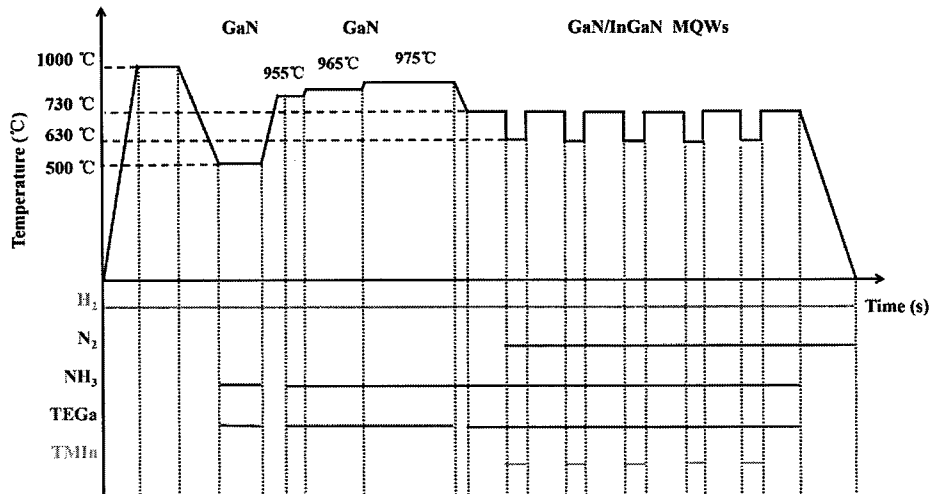


图 3.7 InGaN/GaN 量子阱的生长条件示意图

InGaN 量子阱生长条件示意图如图 3.7 所示，实际检测的温度曲线如图 3.8 所示。在 InGaN/GaN 量子阱生长过程中，低的生长温度有利于高质量 InGaN 的获得，有利于 In 原子的并入和相分离问题的解决，但是低的生长温度不利于获得高质量的 GaN 垒层材料。因此，本研究在 InGaN 量子阱生长过程中，利用周

期性调制生长温度的方法提高材料质量。

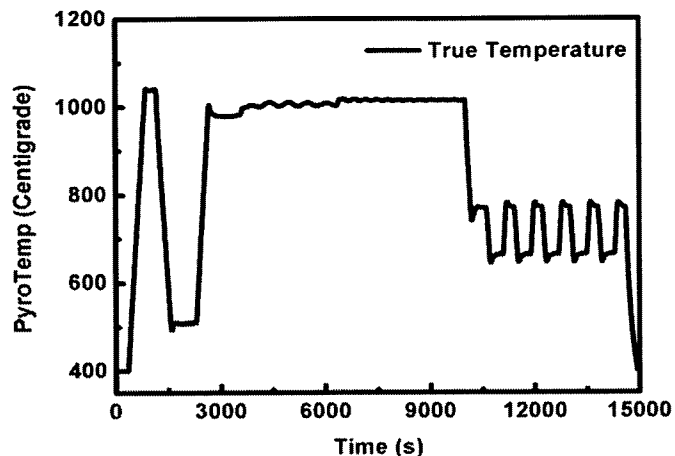


图 3.8 InGaN/GaN 量子阱的温度监测曲线

生长 InGaN/GaN 量子阱时, InGaN 的生长温度为 670 °C, GaN 的生长温度为 770 °C, 镓源持续通入, 铟源交替通入。利用 405 nm 和 950 nm 双光束原位监测曲线监测量子阱的生长过程。对于 950 nm 入射光来说, 能够反应 GaN 材料生长信息, 但是对 InGaN 量子阱而言, 阱层和垒层的变化并不能引起 950nm 监测曲线振幅的改变。而 405 nm 原位监测曲线由于其波长短能够反映 InGaN 阱层和 GaN 垒层的界面等信息, 为优化 InGaN 量子阱及探测器结构生长提供了依据。

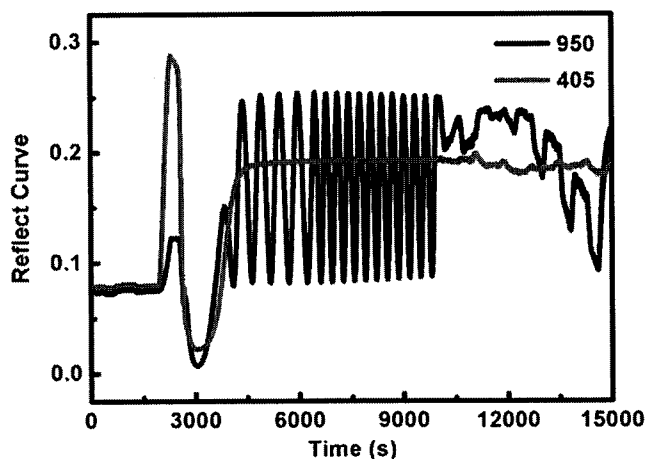


图 3.9 InGaN/GaN 量子阱的反射率监测曲线

除了对生长温度调控外,本研究还优化了源流量和载气流量、源通入顺序、反应室压强等参数,优化后的典型的 InGaN 生长原位监测曲线如图 3.9 所示,由曲线可知,获得的量子界面陡峭、平整。

(1) InGaN 量子阱的结构特性

对生长得到的 InGaN/GaN 量子阱结构外延片进行了 X 射线衍射表征,图 3.10 和 3.11 是 InGaN/GaN 量子阱的 X 射线衍射结果,其 XRD 衍射曲线卫星峰显著,证明其材料质量良好。材料的(0002)面 $2\theta_B=33.92^\circ$, (0002) 面半高宽 FWHM=234 arc sec, (10-12) 面半高宽 FWHM=324 arc sec。

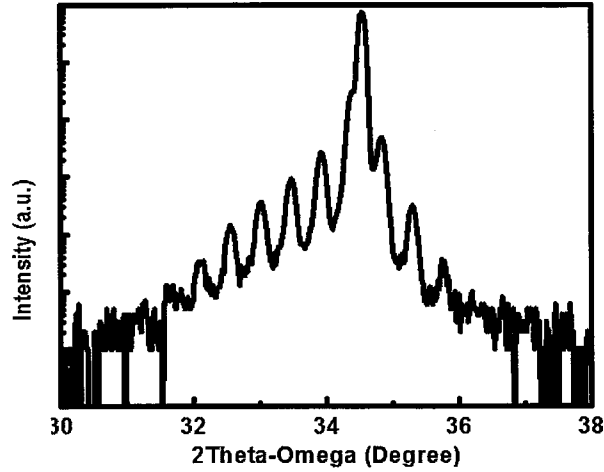


图 3.10 InGaN/GaN 量子阱的 X 射线衍射图谱

根据 Vegard 定理,该 InGaN 材料的 In 组分为 20 %。由图 3.10 中 InGaN/GaN 量子阱结构的摇摆曲线呈现出的卫星峰来看,可以看出五级卫星峰,每级卫星峰随着级数的增加强度降低,这是干涉包络叠加产生的效果。将 Bragg 衍射角和量子阱的级数带入式 (2-7),得出量子阱结构每个周期的尺寸为 25 nm。进一步观察摇摆曲线可以发现,相邻卫星峰之间的极小值的个数为 4,极大值的个数为 3,将式 (2-7) 进行微分得到极值点与 Bragg 衍射角之间的关系如下:

$$\Delta\theta_M = \frac{\lambda}{2D \cos \theta} \cdot \Delta L \quad (3-9)$$

上述该式中，令 $\Delta L = 1$ ，可得到两个相邻卫星峰之间的干涉条纹出现极小值的情况比量子阱实际周期数少一个周期，而出现极大值的情况比量子阱实际周期数少两个周期。因此，可以通过观察相邻卫星峰之间的极值个数推算出该 InGaN/GaN 量子阱结构的周期数为 5。

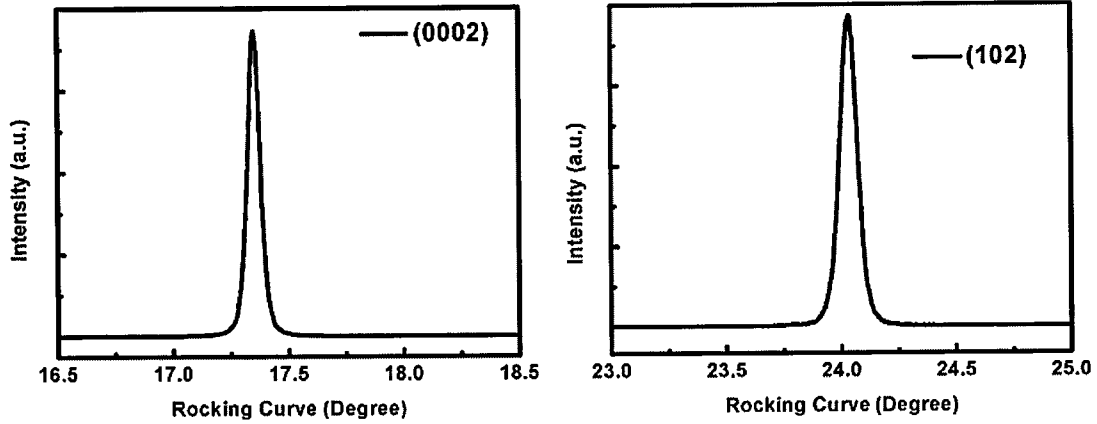


图 3.11 InGaN/GaN 量子阱的摇摆曲线

通过 XRD 结果得到的 In 组分和表 2.1 中 GaN 和 InN 的晶格常数带入 Vegard 定理中，得到 InGaN 材料的晶格常数分别为 $a=0.326 \text{ nm}$ ， $c=0.529 \text{ nm}$ 。将 (0002) 面和 (10-12) 面的摇摆曲线的半高宽和计算得到的 InGaN 材料的晶格常数带入式 (3-4) 和 (3-5)，可以估算出 InGaN 外延层的螺位错密度 $TDD_{\text{screw}}=1 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ ，刃位错密度 $TDD_{\text{edge}}=5 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 。

(二) InGaN 量子阱的发光性质

图 3.12 是 5 周期 InGaN/GaN 量子阱结构在 30 W、325 nm 波长 He-Cd 激光器透过 $50 \mu\text{m}$ 宽度狭缝照射到样品表面的光致发光图谱。

由图可见 InGaN/GaN 量子阱材料有五个主要的发光峰，多峰的形成原因是量子限制效应导致导带和价带发生量子化，此时带间跃迁发生于量子数 n 相同的导带子带和价带子带之间，量子化的能量 E_n 与量子阱的尺寸的关系如下：

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{n\pi}{w} \right)^2 \quad n=1, 2, 3, 4, 5 \quad (3-10)$$

其中 w 是量子阱的阱宽，因此量子阱的带间跃迁发光峰位取决于阱层的尺寸。

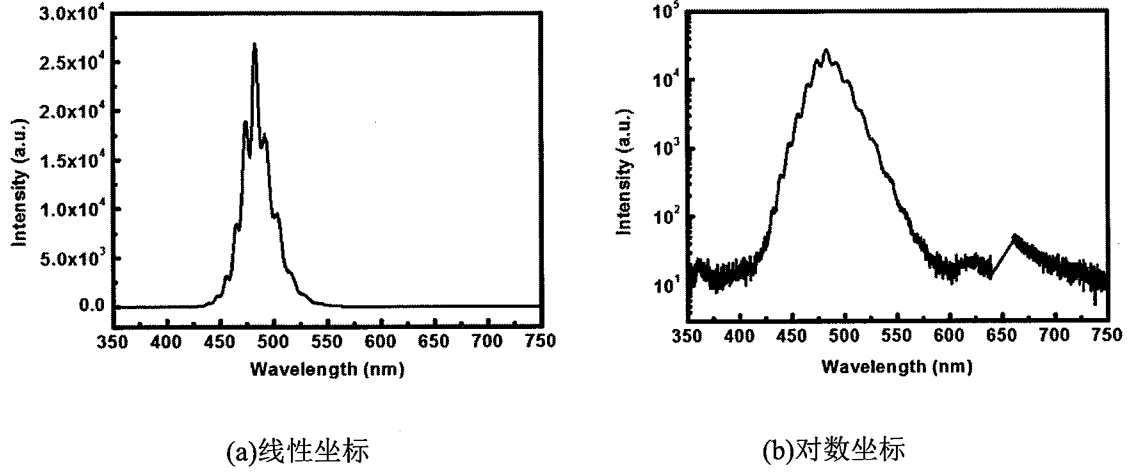


图 3.12 InGaN/GaN 量子阱的光致发光谱

这里，发光主峰的峰位为 480 nm，说明得到的外延层中 In 组分为 21.5%，发光峰的半高宽为 8 nm，且和 InGaN 本征外延层的发光相比，InGaN 量子阱的发光强度更高，线宽更窄，这是由于量子阱中态密度分布集中，增强了跃迁强度，使得量子阱比三维材料的发光性质更好。

在常温下测光致发光性质没有发现纵轴声子（LO-photon）伴线，说明深能级杂质跃迁发光湮灭，该现象可能归因于电子克服势垒发生热激发，不参与辐射跃迁发光过程。将光致发光谱换作对数坐标后，能看见在 365 nm 处有一个很小的发光峰，对应了 InGaN/GaN 量子阱中垒层 GaN 的发光峰。

3.4 本章小结

本章深入研究了氮化物的生长动力学和应力、缺陷演变过程，基于生长动力学，利用有限元模拟法，计算获得了氮化物异质外延过程中，由于晶格失配应力的存在，外延层的自由能变化曲线，为高质量氮化物异质外延生长提供了理论依据。

基于此，在 AlN 模板衬底上，获得了高质量的 GaN 及 InGaN 外延层和量子阱结构材料，并通过 XRD、PL、Hall 测试等测试表征材料性能。通过生长温度

周期调制,我们得到了高质量的 $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 量子阱外延层, (0002)面的 FWHM=234 arc sec, (10-12)面的 FWHM=324 arc sec, 为研制高性能的 InGaN 探测器提供前提和保障。

第4章 表面等离激元与 InGaN 材料的耦合

4.1 引言

提高 InGaN 探测器材料质量,是提高探测器性能的根本;优化探测器结构,是提高探测器性能的关键。近年来,等离激元被视为是提高半导体光电子器件性能的新途径,并成功应用于发光二极管(LED)^[129-133],太阳能电池^[134-138]等领域。本课题组在前期研究中,首次将等离激元应用于 GaN 基紫外探测器领域,利用 Ag 纳米颗粒,实现 GaN 探测器响应度近 30 倍的增强^[95];进一步的,利用 Al 纳米颗粒,实现了 AlGaIn 日盲紫外探测器响应度的增强^[99]。本章将根据等离激元与半导体材料耦合作用机理,深入研究等离激元共振波长的调控机理及实现手段,为实现基于表面等离激元增强的 InGaN 探测器奠定基础。

早在公元 4 世纪,罗马的工匠师便利用了金属纳米粒子与入射光相互耦合机制,制作了莱克格斯杯(Lycurgas Cup),随着光源的位置变换可以表现出色彩的变化^[139]。随着理论研究的深入和加工技术的进步,表面等离激元学已形成了一门新兴学科方向。等离激元学是纳米光学里的一个非常重要的子学科,它探索了电磁波是如何被限制在亚波长范围内。在金属界面或小的金属纳米结构中电磁辐射和电子的相互作用,形成一个局域增强光学近场,产生独特的电磁学现象^[140, 141]。等离激元的部分应用可见图 4.1。

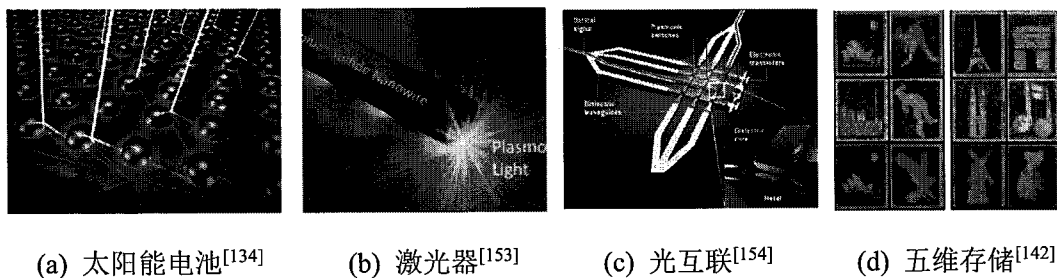


图 4.1 等离激元的部分应用

表面等离激元是指在一定条件下,金属表面自由电子和光子相互作用,发生集体振荡而产生的一种存在于金属表面的激发态倏逝波。它以振动电磁波的形式沿金属和电介质的界面传播,并且在垂直于界面的方向,其振幅呈现指数衰减。

表面等离激元具有独特的光学特性,在数据存储^[142]、超分辨成像^[143-145]、负折射材料^[146, 147]、生物传感器^[148-150]等方面有着重要的应用前景,成为当前的热点研究领域之一。国内外关于与表面等离激元研究的报道,涉及表面拉曼增强^[145]、纳米光子学^[151-153]等技术与应用。特别在过去的十年里,人们利用等离激元将能量传递给纳米尺寸的物体,使得与物理光学相关的应用发生了革命性的突破。

众所周知,在等离激元的共振波长与半导体材料的发射或者吸收波长相匹配时,能够实现半导体材料最大程度的吸收增强。在本章中,将重点研究等离激元共振波长的调控,以实现与 InGaN 探测器波长匹配,进而实现探测器性能最大程度增强。

根据传播长度的不同,等离激元分为表面等离极化激元 (Surface Plasmon Polaritons, SPPs) 和局域表面等离激元 (Localized Surface Plasmons, LSPs) ^[139]。当传播长度大于金属颗粒的间距时,倏逝波能够在金属之间传播,则称为 SPPs;当传播长度小于金属颗粒的间距时,倏逝波不能在颗粒之间传播,则称为 LSPs。

对于表面等离极化激元 (SPPs),光子与电子耦合,光沿金属和介质的界面处传播,利用这项技术可以实现纳米光电子电路、纳米尺寸的光学探测与成像、纳米机械手臂操控原子和分子的分布等^[140]。

而局域表面等离激元 (LSPs) 则发生在导电材料纳米颗粒,特别是金属纳米颗粒上。局域表面等离激元在可见光区表现出很强的宽带光吸收特征,覆盖从可见到远红外范围,并实现增加散射截面、局域电场增强等作用^[141]。特别的是,银纳米球的吸收谱覆盖 380-600 nm 波长范围,正好与低组分 InGaN 的能隙吻合,利用表面等离激元特性,可以增强 InGaN 基光电子器件的光吸收,进而增强器件性能。

Drude 模型在解释金属材料的导电性、导热性、光学性质等方面上取得了相当可观的成就。因此,Drude 模型可以用来解释表面等离激元产生的原因。Drude 模型又称经典自由电子气理论,作出的假设是用类似于经典理想气体的模型来简化金属材料中电子传导的运动^[155]。

该模型基于以下几个基本假设:

1. 独立电子近似, 又称为单电子近似, 即忽略电子间相互作用, 近似认为电子的运动是彼此独立的;
2. 自由电子近似, 用经典粒子的碰撞图象来简化电子在金属中的碰撞过程, 近似认为单个电子在两次碰撞之间做自由运动;
3. 弛豫时间近似, 假设电子在金属中的碰撞遵循泊松过程, 将两次碰撞之间的平均时间定义为弛豫时间 τ , 则在 dt 时间内发生碰撞的概率为 dt/τ 。

基于以上假设, 我们可以认为电子在与离子实的相继两次碰撞的这个过程中有一个平均自由时间, 因此, 不论碰撞前后如何, 都可以近似地认为电子在经历一个弛豫时间后与离子实碰撞, 碰撞前后的运动遵循玻尔兹曼统计分布(Boltzmann statistical distribution), 相继两次碰撞之间的运动遵循牛顿运动定律(Newton's laws of motion)。

基于上述 Drude 模型, 我们可以解释表面等离激元产生的原因。表面等离激元是导带上的自由电子在外界激励下在金属表面发生集体振荡的行为, 当这种行为被束缚在纳米尺度的范围内即可产生局域表面等离激元。表面等离子体的产生来源于自由电子的集体振荡, 由于金属具有很高的电子浓度, 因而成为研究等离子体时应用最为广泛的材料。

当金属的自由电子的振荡频率与外加电磁场频率相同时, 产生共振, 共振状态下电磁场的能量被转换为金属表面自由电子的动能。对这一过程可以使用 Maxwell 方程进行描述:

$$\vec{P} = \alpha \epsilon_0 \vec{E} \quad (4-1)$$

把金属粒子近似为单个独立的金属球时, 极化因子 α 可以写作与金属球尺寸和光学性质相关的物理量, 关系式如下:

$$\alpha = 4\pi r^2 \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \quad (4-2)$$

由上式可知, 在电磁场作用下, 单个金属纳米球内部电子重新分布, 形成极化电场, 场强与纳米球的尺寸, 种类、密度等有关, 因此, 可以通过调控金属纳米粒子的特性, 主要是尺寸、种类、密度等实现等离激元共振波长的调控, 另外, 等

离激元共振波长受金属等离激元周围的媒介的影响，一般认为介质的介电常数不随入射光频率变化且为正数，而金属的介电常数随频率变化较大。

为了使极化因子的分母尽量小，需要金属的介电常数实部 ϵ_1 满足 $\epsilon_1 = -2\epsilon_m$ 这一关系，此时，极化电场达到一个极大值。因此，通过调控金属纳米粒子周围媒介的介电常数，能够实现对等离激元共振波长的调控

4.2 金属纳米颗粒的表面等离激元共振波长调控

影响表面等离激元共振波长是金属纳米颗粒种类、尺寸、密度、分布及周围媒介。在本章中，我们将针对等离激元共振波长影响因素进行调节，实现金属纳米粒子等离激元共振波长进行调控。

4.2.1 金、银纳米颗粒的表面等离激元共振

通过 Mie 理论模拟金、银纳米球受入射光激发后，局域电场增强的倍数和入射光能量的关系。该模拟前提需要考虑振荡电场随时间的变化，由于金属纳米粒子的尺寸较大，因此使用一阶静电近似进行分析，但不考虑迟滞效应。假设入射光源是一个偶极光源，极性的方向沿 x 轴，那么纳米颗粒表面电场的最大值发生在金属纳米颗粒与 x 轴的交点，此时偶极光源诱导金属球的外部电场可用下式表示：

$$\vec{E}_{out} = \left(\frac{3\epsilon_m}{2\epsilon_d + \epsilon_m} \right) \vec{E} \quad (4-3)$$

其中金属颗粒的介电常数 $\epsilon_m = \epsilon'_m + i\epsilon''_m$ ， ϵ_d 是媒介的介电常数。

金、银材料的介电常数实部和虚部的大小随入射光子能量变化而变化，Johnson 详细地研究了金、银材料的光学性质及其参数^[156]，该论文中的介电常数被普遍采用，其具体量值可见图 4.2。

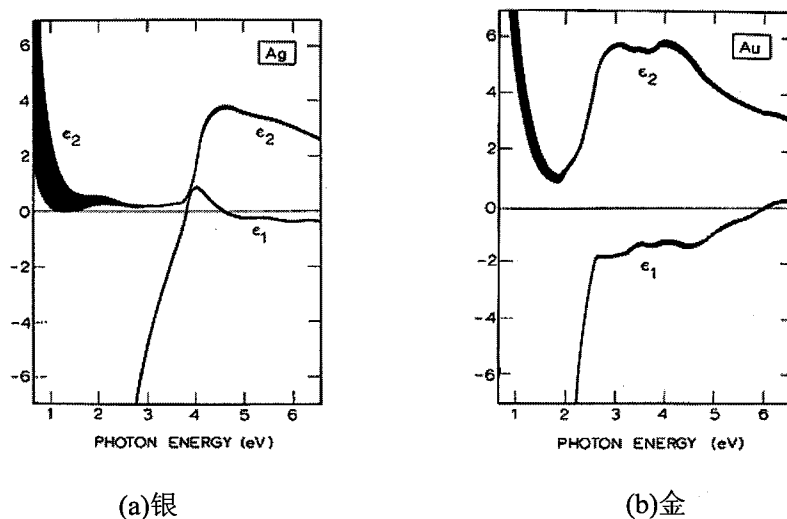


图 4.2 金和银材料的介电常数

将金属材料的介电常数实际值带入公式(4-3)中, 得到金属纳米颗粒的外部电场增强因子与入射光子能量的关系如下:

$$\alpha = \left| \frac{3\varepsilon_m}{2\varepsilon_d + \varepsilon_m} \right| \quad (4-4)$$

通过公式(4-4), 可以得到银、金纳米颗粒引入的电场增强因子与入射光子能量的关系如图 4.3 所示。

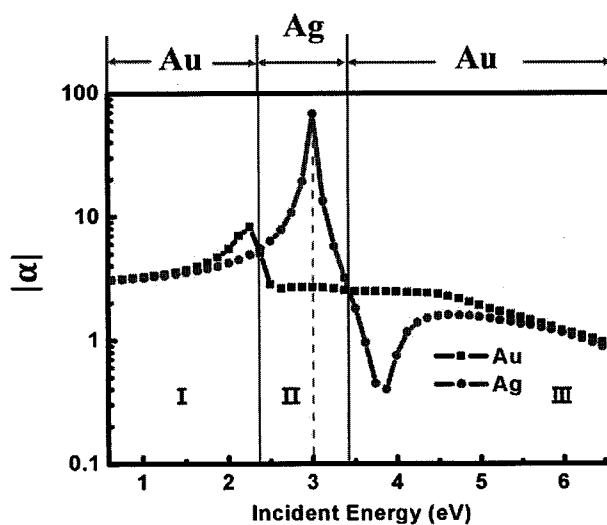


图 4.3 金属纳米颗粒局域电场增强因子与入射能量的关系图

由式 (4-4) 可知, 银、金纳米颗粒引入的局域电场达到极大值需要满足如下关系:

$$\varepsilon_m' = -2\varepsilon_d \quad (4-5)$$

为了实现电场增强因子最大, 应该选择介电常数满足 $|\varepsilon_m'| \gg |\varepsilon_m''|$ 的金属材料, 发现在 InGaN 材料对应吸收波长范围内, 银材料的介电常数满足 $|\varepsilon_m'| \gg |\varepsilon_m''|$ 的条件, 因此银纳米颗粒有潜力极大地增强局域电场, 和金纳米颗粒相比, 更适合作为等离激元增强的材料。

对于单个金、银纳米球置于 InGaN 材料表面的情况来说, 外部电场增强因子与入射光子能量的关系如图 4.3 所示, 可以看到在两条蓝线之间的区域对应低组分 InGaN 的发光区间。在 InGaN 的发光区间内, 银纳米颗粒的外部电场增强远大于金纳米颗粒, 因此为了更好地与 InGaN 材料耦合, 我们选择银纳米颗粒作为产生表面等离激元的材料。

4.2.2 银纳米颗粒制备及尺寸、密度等对等离激元共振峰的调控

常用的金属纳米颗粒的制备方法分为化学法和物理法, 由于化学法耗时长、反应复杂, 因此这里我们主要采用物理法。金属纳米颗粒的物理制备方法主要有纳米球光刻^[157-159]、电子束光刻^[160-162]、电子束蒸发再退火^[163-166]等方法。

纳米球光刻法可以得到大面积均匀分布的金属纳米阵列, 制备时先在衬底上排布 1-2 层单分散的有机聚苯乙烯 (Polystyrene, PS) 小球或二氧化硅小球, 再蒸发金属沉积到衬底, 腐蚀模板小球后, 即可得到按规律排布的金属纳米阵列^[157]。通过改变纳米球的尺寸, 可以获得不同间距的金属纳米阵列, 并有效改变共振波长^[158, 159]。这种制备方法的好处是可以大面积制备, 但是, 形成纳米阵列的形状和排列方式单一, 并且腐蚀模板过程中可能会造成金属纳米粒子的损伤。

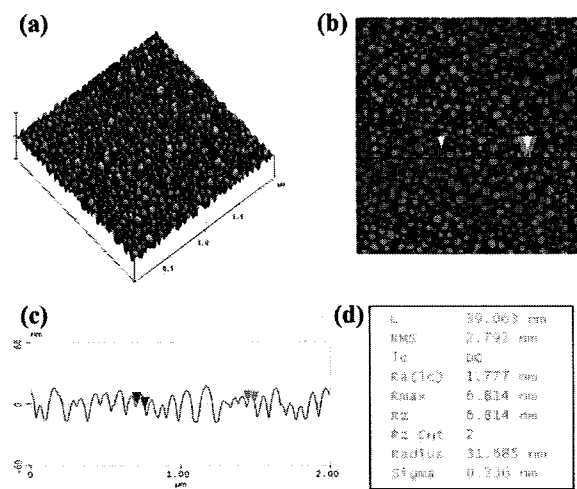
电子束光刻是一种新兴的纳米尺度的光刻手段, 利用电子束在涂有聚甲基丙烯酸甲酯 (polymethyl methacrylate, PMMA) 的衬底上直接打印图形。PMMA 对电子照射很敏感, 经过电子束扫描过的 PMMA 发生分子链重组、化学性质改变, 再经过显影和定影, 可以获得高分辨率的曝光图形。在此基础上蒸镀一层金属薄膜, 通过标准半导体 lift-off 工艺即可得到尺寸和分布规则的金属纳米颗粒阵列^[161]。这种方法的好处是金属纳米阵列的尺寸、形状、分布、密度等参数可自行设计,

但是制备过程耗时过长,且电子束曝光法很难实现大面积制备金属纳米粒子^[162]。

真空蒸镀金属薄膜,并结合退火工艺是制备金属纳米颗粒的常用方法。通过真空蒸发的方式很容易实现金属膜厚度的调控。并且通过改变退火条件,(主要是退火温度)能够实现金属纳米粒子尺寸、密度和分布的调控,进而实现其等离子激元共振波长的调控^[163,164]。虽然本方法难以实现金属纳米粒子尺寸和分布的精准控制,得到的只是具有统计规律的随机分布的金属纳米粒子。但本方法能够实现金属纳米粒子的大面积制备,并且具有性价比高,操作简单^[165]。本论文将利用真空蒸发结合热退火工艺对金属纳米粒子进行制备研究。

本研究过程中,利用高真空电子束复合热蒸发镀膜设备制备金属薄膜并控制其厚度。镀膜真空度为 5×10^{-4} Pa,金属膜沉积速率为 0.1 nm/s,采用膜厚监控仪实时监测蒸发速率和膜厚。随后利用退火工艺制备金属纳米颗粒,所使用的快速退火炉的退火环境为氮气保护。对金属薄膜进行退火时,我们控制升温速度为 20 °C/s,通过改变退火温度和时间来改变金属纳米粒子的尺寸、密度、分布等。

对相同厚度的 Ag 膜在不同的退火条件下,研究其金属纳米粒子尺寸、密度及分布特性。图 4.4 是真空蒸发 6 nm 的 Ag 膜,热退火温度为 300 °C 的银纳米颗粒形貌图,从三维图可以看出银纳米颗粒呈半球形;从高度分布图可以看出量取的纳米颗粒的直径大约为 40 nm 左右,间距为 10-20 nm,表面粗糙度为 2.79 nm。由原子力显微镜的二维图可以看出,纳米颗粒尺寸分布均匀,起伏较小。



(a) 3D 图, (b) 2D 图, (c) 高度图, (d) 高度信息图

图 4.4 退火温度为 300 °C 的银纳米颗粒形貌图

图 4.5 是真空蒸发 6 nm 的 Ag 膜，退火温度分别为 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C 下的银纳米颗粒的三维、二维形貌图和高度信息图。可以看出退火温度为 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C 下纳米颗粒的直径分别为 47 nm, 62 nm, 85 nm, 和 125 nm, 表面粗糙度分别为 4.82 nm, 6.41 nm, 9.79 nm, 和 11.7 nm, 随着退火温度的升高, 纳米颗粒尺寸逐渐变大。

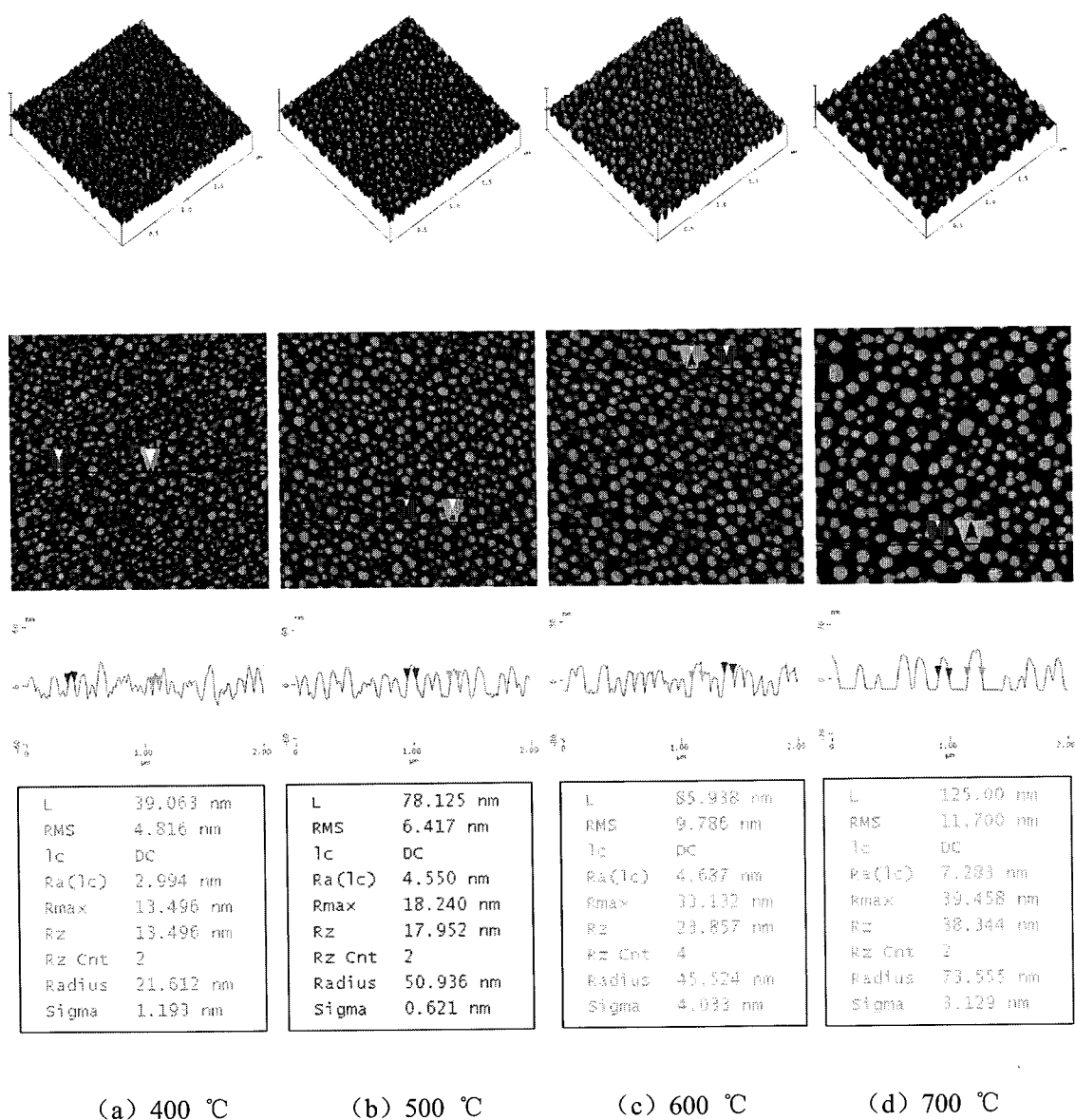


图 4.5 不同退火温度下的银纳米颗粒原子力显微镜图像

结合二维图可以看出,随着退火温度升高,纳米颗粒尺寸分布均匀性减小,表面起伏增加,当退火温度为 700 °C 时,纳米颗粒尺寸从 40 nm 到 140 nm 不等,而当退火温度较低时,纳米颗粒尺寸比较均一。

从三维图中可以看出随着退火温度的升高,相邻的纳米颗粒的间距变大,纳米颗粒的密度变小。当退火温度较高时,比如 600 °C, 700 °C 下银纳米颗粒间距较大,以单个颗粒、二聚体、三聚体等形式出现,且分布随机。这是因为表面张力和高温重结晶过程使得银纳米粒子的尺寸和间距重新分布。

通过电子束蒸发和热退火,我们得到了随机分布的银纳米颗粒点阵,通过改变退火温度,我们得到了不同尺寸的纳米颗粒,虽然有随着退火温度升高而尺寸变大的整体趋势。由于对样品进行消光测试来验证银纳米颗粒尺寸的变化是一个宏观、大范围统计的结果,因此在一定程度上,可以用样品的消光光谱来表征由于退火温度导致的银纳米颗粒尺寸变化对共振波长的调控作用。

为了研究不同尺寸不同间距的银纳米颗粒对局域表面等离子激元的峰位的影响,我们对不同退火温度下的银纳米颗粒的消光光谱进行了测试,如图 4.6 所示。

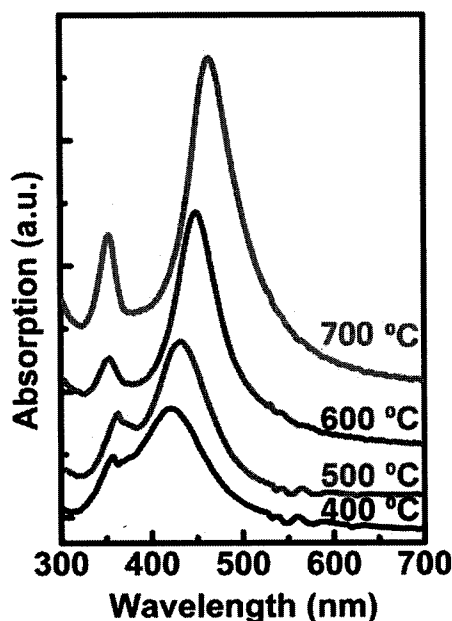


图 4.6 银纳米颗粒的消光光谱

由图可知,随着退火温度从 400 °C 提高到 700 °C,银纳米颗粒的偶极峰位从 420 nm 位移到 470 nm,四级峰位基本不变稳定在 360 nm。这个结果表明表面等离子激元的共振波长可以通过改变金属银纳米颗粒的尺寸和间距而进行调控。

相比纳米颗粒的尺寸来说,纳米颗粒的间距因素的随机性更大,因此纳米颗粒的尺寸是偶极峰位移动的主要原因,且随着纳米颗粒的尺寸变大,表面等离子激元的共振波长向红外方向移动。这个现象产生的根本原因在于在入射光的激发下,随着纳米颗粒尺寸的增大,银纳米颗粒极化两端上振荡的正负电荷之间的距离增加了,因此振荡的回复力随之减弱,导致更大尺寸的纳米颗粒的表面等离子共振波长红移。

图 4.6 中位于 360 nm 的共振峰(即四级峰)其产生原因主要是纳米颗粒尺寸增加到一定程度以后,电荷会重新分布,导致能级劈裂,这种现象也叫纳米颗粒的尺寸效应。但是,360 nm 的四级峰对 InGaN 探测器的吸收波长不匹配。因此我们将重点关注通过改变金属纳米粒子尺寸、密度等因素来调控等离子激元偶极峰,从而使得其偶极峰与 InGaN 探测器的吸收波长相匹配。

由上述实验结果可以看到改变退火温度的确可以在一定程度上对表面等离子共振偶极峰位进行调控,对于 6 nm 的 Ag 金属膜,当退火温度从 400 °C 提高到 700 °C 时,等离子激元共振波长从 420 nm 位移到 470 nm。但是由于尺寸效应的影响,调控范围有限,因此本研究中,在调控纳米粒子形态基础上,深入研究了金属纳米粒子周围媒介对表面等离子激元共振偶极峰位的调控。

4.2.3 调控媒介厚度实现 表面等离子激元共振波长的调控

本研究中,调控金属纳米粒子周围媒介的基本思想是在金属纳米粒子周围引入 SiO₂,通过调控 SiO₂ 的厚度,实现 Ag 纳米粒子周围媒介介电常数的改变。利用 PECVD 设备的制备 SiO₂ 介电材料,硅烷作为 Si 源,真空度为 10⁻⁴ Pa,将发射功率调节到 200 W,反射功率尽量调低,一般为 10-20 W,控制反应时间为 10 s。

由于 SiO₂ 介电层的位置会影响金属纳米颗粒周围的有效介电常数,因此我们研究了 SiO₂ 介电层的位置对表面等离子激元的影响。在此基础上,我们设计了一种类似于三明治的 SiO₂/Ag/SiO₂ 复合结构中,固定下表面介电层厚度(10 nm),而对银纳米粒子上表面的 SiO₂ 介电层厚度进行改变,分别为 5 nm, 10 nm, 15 nm,

和 20 nm，其形貌图如图 4.7 所示。

图4.7显示SiO₂介电层不是连续薄膜，而是介电纳米颗粒，因此随着SiO₂厚度增加，与银纳米颗粒表面接触的面积增加，对有效介电常数的影响也随之增加。但是随着SiO₂厚度增加，在金属纳米颗粒的间隙处发现有一些小颗粒形成，这些是聚集在一起的SiO₂介电纳米颗粒。

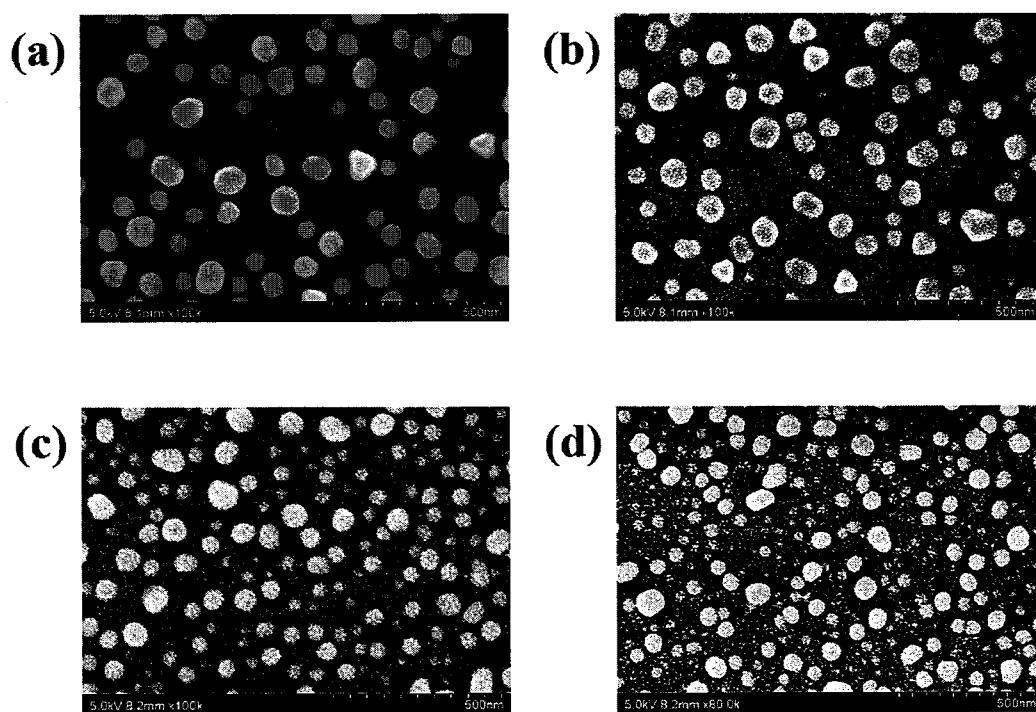
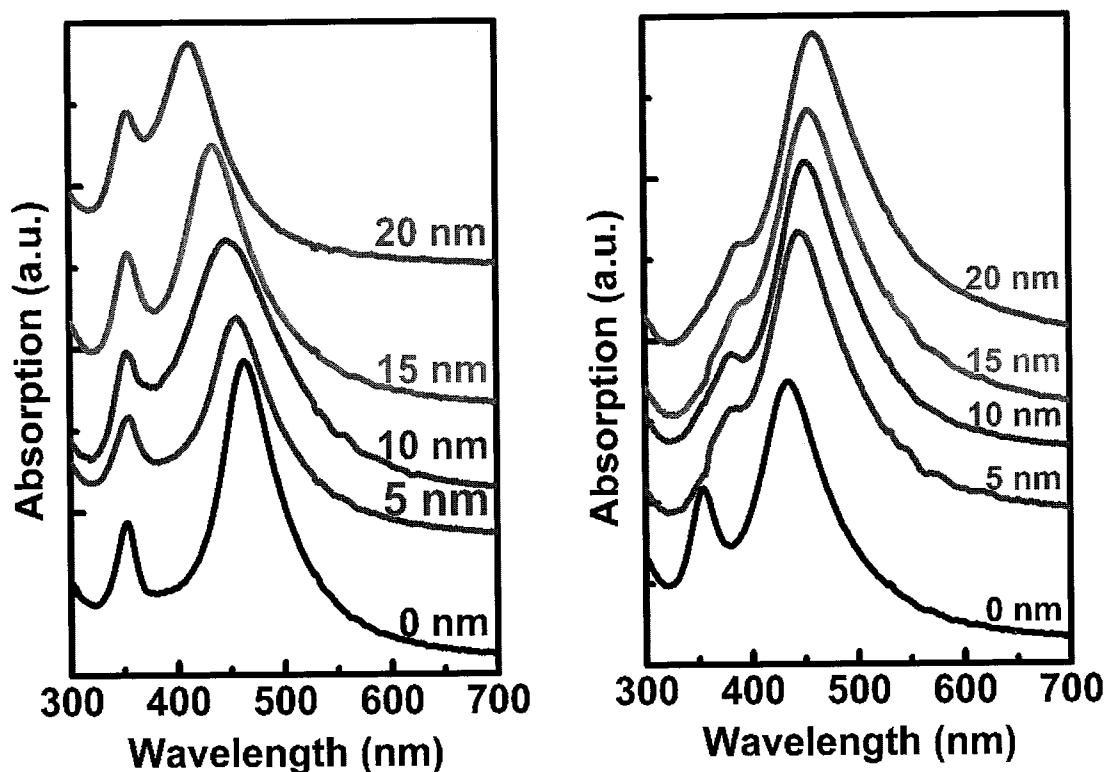


图 4.7 银纳米颗粒扫描电镜形貌图，下层介电层厚度为 10 nm，上层介电层的厚度分别为 (a) 5 nm，(b) 10 nm，(c) 15 nm，(d) 20 nm。

首先研究了在衬底与Ag纳米粒子之间引入介电SiO₂后对Ag偶极表面等离子激元共振波长的调控。通过等离子体增强化学气相沉积设备在InGaN表面沉积5 nm，10 nm，15 nm，20 nm的二氧化硅层后，再通过电子束蒸发6nm银薄膜，在600℃氮气保护条件下快速热退火10 min。实验发现位于银纳米粒子下表面的SiO₂介电层会影响局域表面等离子激元的共振波长，如图4.8 (a) 所示。在银纳米粒子下表面加5-20 nm厚的SiO₂介电层，发现偶极表面等离子激元偶极共振波长从470 nm移动到410 nm，四级共振波长不变。



(a) InGaN/SiO₂(0, 5, 10, 15, 20 nm)/Ag (b) InGaN/SiO₂(10 nm)/Ag/SiO₂(0, 5, 10, 15, 20 nm)

图4.8 金属纳米颗粒与介电层复合结构的消光光谱

然后，我们又针对位于银纳米粒子上表面的SiO₂介电层对局域表面等离子共振波长的影响进行研究。在类三明治结构SiO₂/Ag/SiO₂中，通过固定下表面介电层厚度（10 nm），同时对银纳米粒子上表面的SiO₂介电层的厚度进行调节，厚度分别为0 nm，5 nm，10 nm，15 nm，和20 nm。发现偶极表面等离子共振波长从450 nm移动到490 nm，四级共振波长仍不发生变化，如图4.8（b）所示。因此，处于复杂环境中的银纳米颗粒既与衬底和空气接触，也与二氧化硅纳米颗粒接触，且随着二氧化硅的厚度增加，银纳米颗粒与二氧化硅接触的面积也随之增加，二氧化硅对整个媒介的有效介电常数的贡献更大。

除此之外，我们还针对实验的可重复性和稳定性进行了测试。实验中虽然样品上银纳米颗粒的分布是随机的，而且同样条件下制备的样品上银纳米颗粒也不完全相同，但是当制备条件（Ag薄膜厚度、退火条件、SiO₂介质层的厚度和位置）

相同时，样品的共振峰位总是相同的，这是因为当我们取样的范围足够大时，得到的是一个统计出来的结果，因此该结果是可重复的。

对于实验的稳定性这一方面我们也进行了考量，我们在Ag纳米颗粒制备之后的一个月，六个月和一年之后分别对实验样品重新进行消光光谱测试。如图4.9(a)所示，发现对于衬底上直接制备的Ag纳米裸球来说，其偶极表面等离子激元共振峰位发生了一定程度的红移，在制备完成的一年之后，由于Ag纳米颗粒表面氧化层的作用，峰位从445 nm移动到465 nm，红移了20 nm。但是，对于表面覆盖了15 nm SiO₂的银纳米颗粒而言，其偶极表面等离子激元共振峰位几乎没有改变，如图4.9(b)所示。这是因为SiO₂对Ag纳米颗粒表面的覆盖保护了它们受到空气的氧化作用。这个结果说明SiO₂不仅可以有效地调控表面等离子基元的峰位，而且还可以保护Ag纳米颗粒的稳定性，保证了实验结果的稳定性。

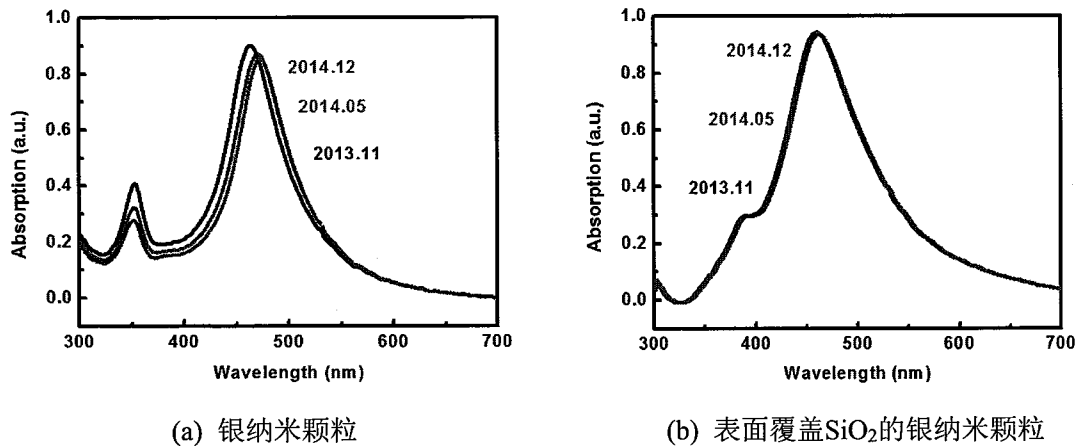


图4.9 银纳米颗粒和SiO₂(10 nm)/Ag/SiO₂(15 nm)结构的消光光谱

通过上述实验，我们引入了SiO₂介电层，通过改变介电层的位置和厚度两方面的因素，得到了银纳米颗粒的表面等离子激元共振波长从410 nm到490 nm之间的调控，实现了与低组分的InGaN材料耦合的目的，下面我们将通过理论模拟，进一步研究表面等离子激元的调控机制。

我们利用传统的基于金属纳米粒子周围媒介的调节实现等离子激元共振波长调控的方法，将银纳米颗粒外面包裹 SiO₂ 壳层,并将媒介的介电常数近似等效为空气与 SiO₂ 的平均值，一般使用麦克斯韦-加尼特理论 (Maxwell-Garnett theory)

对金属/介电层纳米结构进行模拟，该理论使用的前提是 $\sqrt{\epsilon}\omega a \ll c$ ，其中 ϵ 是周围媒介的介电常数， ω 是入射光子的频率， a 是金属纳米球的半径。基于该理论模型，金属纳米颗粒周围的有效介电常数 ϵ_{eff} 可以认为是颗粒下方的衬底材料的介电常数 ϵ_{sub} 和颗粒上方的环境材料的介电常数 ϵ_{ext} 的算术平均值。但是，我们的结果发现银纳米颗粒的偶极共振波长随下层或上层的二氧化硅厚度增加会发生红移或者蓝移。因此，利用算数平均值不能准确模拟上述情况，需要对金属纳米粒子周围媒介做深入研究。

基于布鲁格曼有效介电理论 (Bruggeman effective medium theory)。在三维布鲁格曼对称有效媒介近似模型中，两相媒介的有效介电常数可以用它们各自的介电常数和比例系数进行计算，公式如下：

$$f \frac{\epsilon_{\text{eff}} - \epsilon_1}{2\epsilon_{\text{eff}} + \epsilon_2} + (1 - f) \frac{\epsilon_{\text{eff}} - \epsilon_2}{2\epsilon_{\text{eff}} + \epsilon_1} = 0 \quad (4-6)$$

这里， f 是第一相媒介所占整体媒介的体积比， ϵ_1 是第一相媒介的介电常数，则 $1-f$ 是第二相媒介所占整体媒介的体积比，对应介电常数是 ϵ_2 。根据式 (4-4)，有效介电常数 ϵ_{eff} 可以简化为下式：

$$\epsilon_{\text{eff}} = \frac{1}{4} \left(\gamma + \sqrt{\gamma^2 + 8\epsilon_1\epsilon_2} \right) \quad (4-7)$$

其中 $\gamma = (3f-1)\epsilon_1 + (2-3f)\epsilon_2$ ，是随第一相媒介所占体积比变化的函数。基于式 (4-4) 和 (4-5)，我们将实验中 SiO_2 包覆的银纳米颗粒的有效介电常数进行计算。首先对银纳米颗粒周围介质的介电常数进行赋值，空气的折射率为1，二氧化硅的折射率为1.46，蓝宝石的折射率为1.77。将这些不同相的折射率带入式 (4-4) 和 (4-5)，得到当二氧化硅位于银纳米颗粒和衬底之间，即二氧化硅位于银纳米颗粒下方时，当二氧化硅的厚度为5 nm，10 nm，15 nm，20 nm，周围媒介有效介电常数分别为1.98，1.84，1.75，和1.66。而在类似于三明治的 $\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{SiO}_2$ 复合结构中，通过固定下表面介电层厚度 (10nm)，而对银纳米粒子上表面的 SiO_2 介电层厚度进行改变，分别为5 nm，10 nm，15 nm，和20 nm，在这种情况下，周围媒介有效介电常数分别为1.93，2.04，2.15，和2.28。

进一步的,对等离子激元的共振特性进行的理论模拟计算。常用的模拟方法有时域有限差分法(FDTD)、有限元方法(FEM)、傅立叶模态法(FMM)、平面波展开法(PWM)等。其中时域有限差分法和有限元方法可以灵活地对几乎任意复杂几何形状建模,并且时域有限差分法可以很容易地给出场的时间演化,在描述近场响应方面具有很大的优势。

时域有限差分法(Finite Difference Time Domain, FDTD)是1966年Yee提出的一种用于数值求解麦克斯韦方程的计算方法。该算法将电磁波中的电场和磁场分量采取交替抽样的方式,用一组差分方程描述麦克斯韦方程组,并在时间轴上逐步推进求解空间中的电磁场分布。

时域有限差分法对麦克斯韦方程进行离散时,将空间划分为一个个的网格,每个网格内的电磁场都会被周围的四个电磁场分量围绕,这种网格划分方法中的每个网格也叫Yee元胞,如图4.11所示。从时域有限差分法的网格划分方法上可以看出,其时间复杂度与网格个数成正比,自由空间中的空间复杂度也是与网格个数成正比,并行情况下可以同时计算多个点的电磁场值,而每一步计算只与附近的点有数据依赖关系。这样的空间分布取样可以同时满足法拉第电磁感应定律(Faraday Electromagnetic Induction Law)和安培环路定律(Ampere Circuit Law),而且也适用于麦克斯韦方程的差分计算。

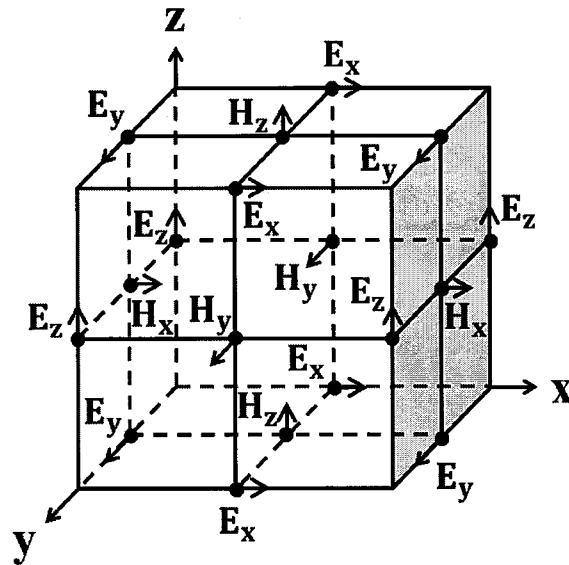


图4.11 时域有限差分法中的Yee元胞

时域有限差分法是利用蛙跳式(Leap frog algorithm)对三维空间电磁场进行交替计算的一种理论模拟方法。时域有限差分法通过时域更新来模仿电磁场的变化，达到数值计算的目的。采用时域有限差分法时要考虑研究对象的计算精度、计算复杂度、几何参数、材料参数等多方面的问题。时域有限差分法的优点是可直接模拟场的分布，精度较高，是目前使用较多的一种数值模拟方法。

因此，我们采用时域有限差分法在理论上分析纳米颗粒与入射光的耦合规律，具体模拟过程如下：Ag纳米颗粒的形状为半球形，直径为100 nm，Ag纳米颗粒之间的距离为40 nm，Ag纳米颗粒周围媒介认为是有一个统一的有效介电常数，银材料本身的介电常数参考Johnson文章里的数据^[156]。

模拟过程中主要关注于媒介的介电常数对偶极表面等离激元共振波长移动的物理机制。考虑到复杂媒介环境对表面等离激元共振波长的影响，我们提出了一个优化后的三维Bruggeman对称有效介电近似方法，对单个银纳米颗粒周围媒介介电常数变化的情况进行模拟，结果如图4.12所示。

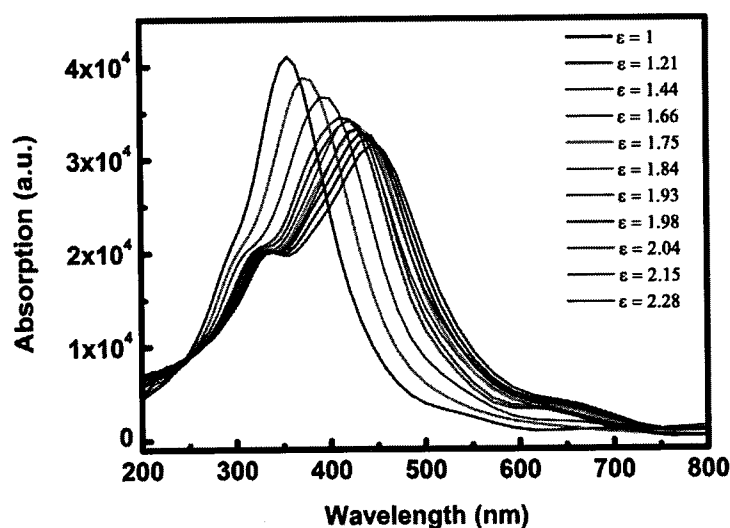


图 4.12 单个银纳米颗粒吸收光谱的模拟结果

随着周围媒介有效介电常数 ϵ 增大，表面等离激元共振波长从350 nm红移到460 nm，这与实际情况中随二氧化硅层厚度增加，银纳米颗粒周围有效介电常数的变化趋势相同。

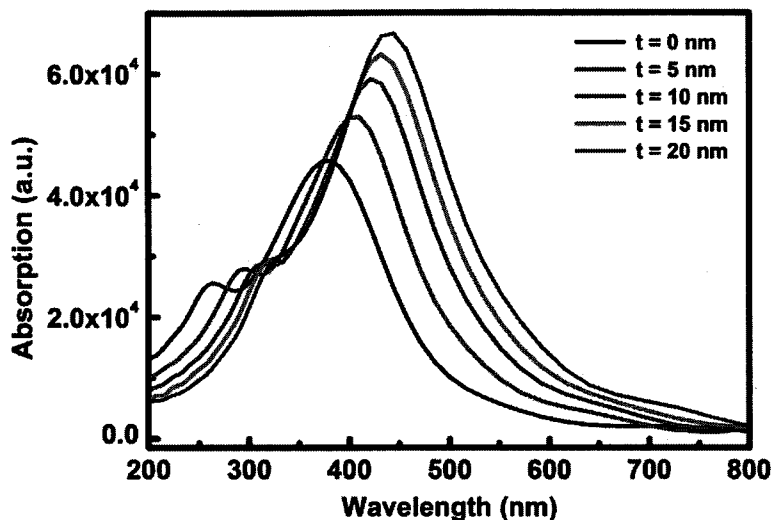


图 4.13 银纳米颗粒二聚体吸收光谱的模拟结果

进一步考虑 SiO_2 介电层包覆Ag纳米粒子的实际情况,并考虑银纳米颗粒之间的相互作用,我们计算了顶层沉积了Ag纳米颗粒二聚体的表面等离子激元共振波长变化情况,如图4.13所示。

当二氧化硅介电层厚度 t 增加时,其在银纳米颗粒周围媒介中占得比例增加,对有效介电常数的影响加大,而表面等离子激元共振波长随之红移,且四级共振强度减弱,该模拟结果与实验结果和计算结果相符。

4.3 表面等离子激元与 InGaN 探测器的耦合

当 InGaN 材料内部的电子-空穴对被外界条件(入射光)激发后,被激发的电子和空穴向电极方向漂移并被收集,形成光电流。当银纳米颗粒被应用到 InGaN 光电探测器时,入射光和金属银中的电子振荡发生共振耦合,入射光子的能量极快地传递给银纳米颗粒,然后再由银纳米颗粒将能量转移给 InGaN 体内,增加了被激发的载流子的数目,大大提高了跃迁过程的内量子效率。另外,银纳米颗粒对入射光进行散射,增加 InGaN 对入射光的吸收,从而提高了探测器的外量子效率和响应度。因此,可以利用银纳米颗粒产生的局域表面等离子激元来提高 InGaN 探测器的性能,通过对表面等离子激元共振波长的调控,实现共振波长与 InGaN 材料的吸收波长重合的条件,由此获得耦合效率最高的金属半导体复

合结构，制备出表面等离激元增强型光电探测器。

为了进一步研究表面等离激元与 InGaN 探测器的耦合作用，我们在 InGaN 量子阱表面做了不同形态的银纳米颗粒，然后进行室温光致发光测试，如图 4.14 所示。

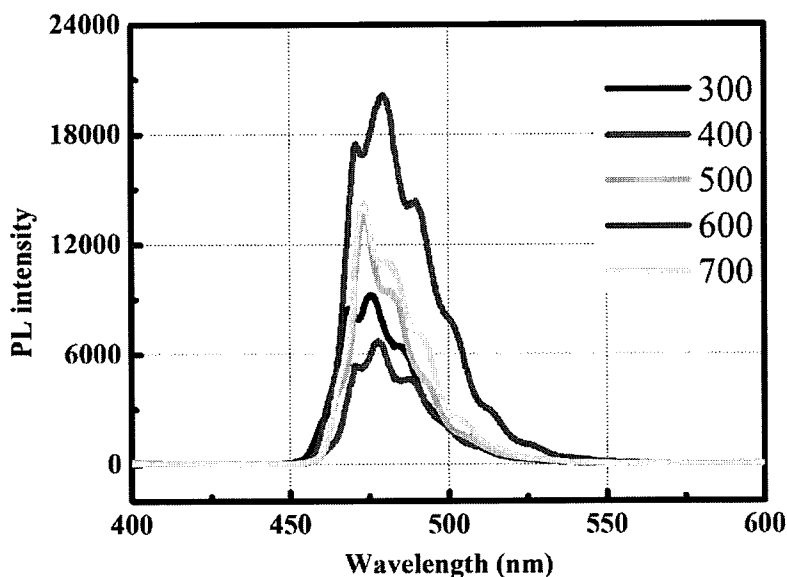


图 4.14 InGaN 上制备不同退火温度的银纳米颗粒的光致发光图

我们使用的材料的制备过程在前面已经介绍了，其中 InGaN 量子阱的生长过程在 3.3.2 小节中已经详细描述了，银纳米颗粒的制备在 4.2.2 小节也已经介绍完毕，这里不做过多介绍。银膜的蒸发厚度相同，为 6 nm，退火温度分别为 300℃，400℃，500℃，600℃，700℃，对应的偶极表面等离激元共振峰位分别为 419 nm，432 nm，445 nm，458 nm，和 470 nm。从图 4.14 可见，InGaN 上制备了不同退火温度的银纳米颗粒之后，发光强度上发生了很大变化，其中退火温度为 400℃ 时发光强度最低，退火温度为 600℃ 时发光强度最高。为了表征银纳米颗粒将入射光能量转移给 InGaN 材料的效率，我们定义了能量转移效率 η ，表达式如下：

$$\eta = I_{\text{hybrid-MQWs}} / I_{\text{MQWs}} \quad (4-8)$$

其中， $I_{\text{hybrid-MQWs}}$ 是表面制备了银纳米颗粒的 InGaN 量子阱的发光强度， I_{MQWs} 是

表面无银纳米颗粒的 InGaN 量子阱的发光强度。将制备了银纳米颗粒前后的 InGaN 量子阱的发光强度带入上式, 得到退火温度分别为 300℃, 400℃, 500℃, 600℃, 700℃ 的银纳米颗粒对应的能量转移效率分布为 39%, 27%, 55%, 81%, 和 56%, 说明退火温度为 600℃ 时, 银纳米颗粒将入射光能量转移给 InGaN 材料的效率最高。

通过比较在 InGaN 上制备了不同退火温度的银纳米颗粒后的光致发光峰位和银纳米颗粒的消光光谱峰位, 发现当退火温度为 600℃ 和 700℃ 时, 光致发光峰位和消光光谱峰位匹配较好, 说明在这两种状态下, InGaN 材料的发光峰可以很好地与表面等离激元共振波长进行耦合, 保证了在一定波长的入射光照射下, InGaN 量子阱的发光和银纳米颗粒的吸收达到最大值。

通过上述对表面等离激元与 InGaN 量子阱耦合发光的研究, 我们对表面等离激元与 InGaN 材料的耦合过程有了更细致的了解。当外界光照射在样品时, 入射光和银纳米颗粒中的电子发生共振后产生倏逝波, 不同分布状态的纳米颗粒产生的倏逝波的相位不同, 导致相干增强或减弱, 同时倏逝波将能量极快地传递给银纳米颗粒, 然后银纳米颗粒将能量转移给 InGaN 量子阱, InGaN 量子阱中产生了大量自由激子, 激子直接辐射跃迁发光。

4.4 本章小结

在本章中, 基于麦克斯韦方程组和等离激元理论, 深入系统研究了 Ag 等离激元的共振特性。通过对 Ag 纳米颗粒的尺寸、密度、分布的调控以及对 Ag 纳米粒子周围 SiO₂ 介电层的调控, 实现 Ag 等离激元共振波长的调节, 进而实现 Ag 等离激元共振波长与 InGaN 探测器吸收波长相匹配, 为后续实现 InGaN 探测器最大程度的增强奠定基础, 总结如下:

(1) 利用真空蒸发 Ag 膜和热退火工艺研制 Ag 纳米颗粒, 通过调控 Ag 纳米颗粒的尺寸、密度、分布等实现 Ag 等离激元共振波长从 420 nm 调控到 470 nm。并通过时域频域有限元模拟法对 Ag 等离激元共振特性进行了模拟计算。

(2) 创新提出一种通过调控 Ag 纳米粒子周围 SiO₂ 介电层厚度进而调控 Ag 纳米粒子共振波长的方法并对其机理进行了深入的研究。通过调控 Ag 纳米粒子底层和顶层的 SiO₂ 介质层厚度, 实现 Ag 等离激元共振波长在 410 nm-490 nm 范围内的稳定调控。本方法稳定性好、重复性强。同时, 基于布鲁格曼有效介电理

论 (Bruggeman effective medium theory) 对其调控机理进行了深入的分析。

本章节研究了等离子激元共振波长的机理，并实现其共振波长调控，为实现高性能的 InGaN 探测器提供了前提和保障。

第5章 表面等离子激元增强 InGaN 探测器性能研究

5.1 引言

InGaN 探测器包括金属-半导体-金属 (MSM) 结构、肖特基结构、PIN 结构等, 其中金属-半导体-金属光电探测器是由两个背对背的共平面肖特基势垒作用的金属电极相连而成的, 金属电极通常被做成交叉指状, 光在金属电极的间隙内被吸收。器件正常工作时, 光电流首先随电压的升高而升高, 而后变为饱和。低偏置下的光电流增加是由于反向偏置肖特基结的耗尽区扩展, 内部量子效率得到改善的缘故。为了获得更完全的光吸收, 通常有源层的厚度比光吸收长度略大。为了获得较小的电容, 提高器件的响应速度, 掺杂浓度一般较低。

MSM 结构探测器避免了 p 型 InGaN 材料的生长, 而且工艺简单、响应速度高^[167], 易于与场效应晶体管工艺兼容^[168]。由于半绝缘衬底的二维效应, MSM 探测器的单位面积电容很低, 这对需要大光敏面的探测器特别有利^[169]。与具有相同量子效率的 p-i-n 光电二极管或肖特基势垒光电二极管相比, 其电容约减小了一半。电容小使得充电时间减小, 反应速度有所提高^[170]。同时, 速度也取决于渡越时间, 渡越时间与空间尺寸成正比, 因此小间距叉指电极更有利于反应速度的提高^[171]。因此, 在本研究中, 对 InGaN 探测器的研究主要利用 MSM 结构。

正如前文所述, 虽然 MSM、PIN 等光伏型探测器具有诸多优势、是当今国际探测器研究的主流结构, 但是由于其不存在本征增益, 因此难以实现对探测信号的放大。基于表面等离子激元理论和本课题组前期基础, 即利用 Ag 纳米粒子等离子激元共振增强效应实现 GaN 探测器响应度的大幅度提升和利用 Al 纳米等离子激元实现 AlGaIn 日盲紫外探测器性能的提升, 本研究提出了利用等离子激元提高 InGaN 探测器性能的方案, 并通过调控等离子激元共振波长来实现与 InGaN 吸收

波长的匹配，实现 InGaN 探测器性能的提升。

5.2 等离子激元增强 MSM 结构探测器研制

图 5.1 为金属纳米粒子等离子激元增强 InGaN-MSM 结构探测器的工艺流程，具体如下：。

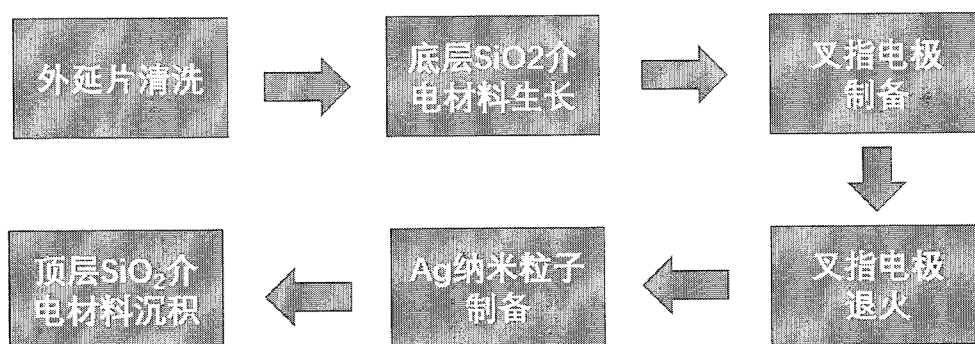


图 5.1 InGaN 基 MSM 结构探测器制备的工艺流程

(1) InGaN 探测器外延片清洗：用丙酮、酒精、去离子水超声清洗，用 HCl 溶液处理 InGaN 材料表面，去除表面氧化物。

(2) Ag 纳米颗粒底层 SiO₂ 介电材料生长：利用 PECVD 完成 Ag 纳米颗粒底层 SiO₂ 介电材料生长。反应气体为 N₂O 和 SiH₄，载气为 N₂，反应室偏置电压为 600 V，入射功率为 200 W，反射功率为 10 W。通过调控 SiO₂ 生长时间调控 SiO₂ 介电材料厚度。

(3) 叉指电极制备：通过前烘、曝光、显影、后烘等工艺完成 InGaN 探测器叉指电极制备。其中，光刻胶为 AZ5214 型号光刻胶，叉指电极长度为 100 μm、宽度为 5 μm、间距为 5 μm。利用电子束蒸发技术制备 Ni/Au 电极，反应室内压强为 10⁻⁴ Pa，电子束蒸发速率为 0.3 nm/s，利用膜厚仪监测金属蒸发速率，通过改变金属膜蒸发时间，改变金属薄膜厚度。

利用 lift-off 工艺，得到叉指图形的 Ni/Au 电极。

(4) Ni/Au 肖特基接触电极退火：为形成很好的 Ni/Au 与 InGaN 的肖特基接触，利用快速退火炉对 Ni/Au 退火处理。其中，退火温度为 450 °C，退火时间为 180 s，保护气体为氮气。

(5) Ag 纳米粒子制备: 首先利用电子束蒸发法沉积 6 nm 银膜, 其中反应室内压强为 10^{-4} Pa, 控制蒸发速率为 0.2 nm/s; 然后利用热退火工艺形成纳米颗粒, 通过改变热退火温度调控 Ag 纳米粒子的尺寸、密度、分布等。

(6) Ag 纳米粒子顶层 SiO₂ 介电材料沉积: 本工艺与 Ag 纳米粒子底层 SiO₂ 生长方法相同, 通过调控 SiO₂ 的生长时间调控顶层的 SiO₂ 厚度。在研制 InGaN 基 MSM 探测器过程中, 发现相比于 GaN 探测器而言, InGaN 探测器容易出现暗电流高的问题, 其主要原因是 InGaN 缺陷密度相对较高及容易出现表面电荷积累。Ag 纳米颗粒底层的 SiO₂, 既能够有效调控 Ag 等离子激元的共振波长, 而且还能够钝化位错, 降低 InGaN 探测器的暗电流。Ag 纳米颗粒底层分别沉积 0 nm, 5 nm, 20 nm, 和 100 nm 的 SiO₂ 薄膜, 得到器件的暗电流曲线如图 5.2 所示。由结果可知, InGaN 探测器的暗电流随着 SiO₂ 介电材料厚度的增加而降低, 对比于没有 SiO₂ 沉积的 InGaN 探测器而言, Ag 纳米颗粒底层沉积了 100 nm 厚的 SiO₂ 的 InGaN 探测器暗电流降低了近 5 个数量级。

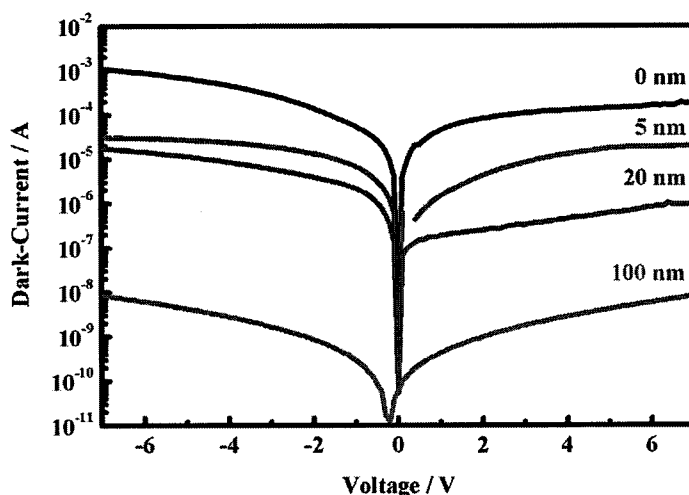


图 5.2 氧化硅钝化处理的探测器暗电流

未经表面处理的 InGaN 基 MSM 探测器的暗电流在 7 V 外加电压下为 10^{-4} A, 经过表面沉积 5 nm 的 SiO₂ 后, 在同样的外加偏压下, 探测器的暗电流达到 10^{-5} A 量级, 当 SiO₂ 厚度达到 20 nm 时, 暗电流为 10^{-6} A, 当 SiO₂ 厚度进一步增加到 100 nm 时, 暗电流大幅度降低到 10^{-8} A。器件的暗电流随着表面 SiO₂ 钝化层的增加而呈下降趋势, 且下降速度与钝化层厚度呈非线性关系, 随着厚度的增加,

暗电流量级降低的速度减慢。当 SiO₂ 厚度高于 100nm 时，InGaN 探测器容易形成 MIS 结构，因此，本研究 SiO₂ 介电材料低于 100nm。

暗电流 I-V 特性在低电压处饱和，为典型的热电子发射电流。在这种情况下，探测器电流-电压关系如下：

$$I_{dark-current} = AA^*T^2 \exp\left(-\frac{\phi_{barrier}}{kT}\right) \left(\exp \frac{qV}{nkT} - 1\right) \quad (5-1)$$

其中，A 是有源区的面积，A* 是 InGaN 的有效 Richardson 常数， $\Phi_{barrier}$ 为肖特基势垒高度，n 为理想因子，k 为玻尔兹曼常数，V 为外加偏置电压，T=300K。大偏压下，电流随偏压持续升高，这种电流的非饱和现象可以归结为镜像力降低的作用，它修正了势垒高度，获得来自势垒的隧穿电流。

我们制备的 InGaN 基 MSM 探测器由两个背靠背的 Ni/Au 与 InGaN 肖特基接触构成。在外置偏压作用下，一个肖特基势垒正偏，另一个肖特基势垒反偏。考虑表面钝化层 SiO₂，器件工作时的能带示意图如图 5.3 所示。

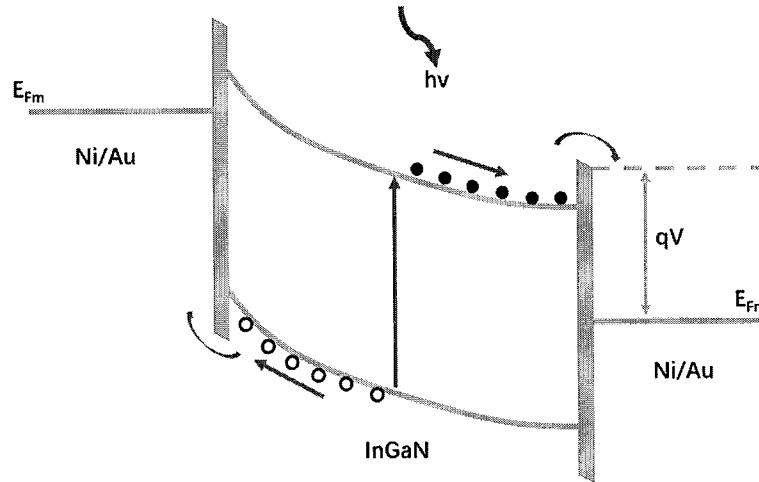


图 5.3 表面钝化后的 InGaN 基 MSM 结构探测器的能带示意图

器件正常工作时，InGaN 光敏面吸收光子，价带的电子跃迁至导带，在价带留下一个空穴，在外加电压作用下，光生电子和空穴可以越过势垒向两端电极跃迁，从而形成光电流，即 InGaN 探测器对入射光的响应。由图 5.3 可以看出，当

表面蒸镀了介电层，比如二氧化硅薄膜，势垒高度增加，抑制了噪声电流，同时经过表面钝化后，表面态、缺陷等导电通道的作用被抑制，因此降低了漏电流。综合上述能带分析，当在 InGaN 表面制备二氧化硅介质层时，可以钝化表面的缺陷，并提高探测器金半界面的势垒高度。但是介质层的生长为非原位技术，生长过程中可能产生陷阱，导致响应时间延长。基于 InGaN 量子阱探测器的暗电流测试结果如图 5.4 所示。当外加偏置电压小于 15 V 时，暗电流随外加偏压变大而线性缓慢增加；当外加偏压大于 15 V 时，暗电流随电压增加而快速增加；特别当外加偏压大于 20 V 后，暗电流迅速增加；当电压达到 25 V 时，量子阱器件的暗电流为 7×10^{-7} A。

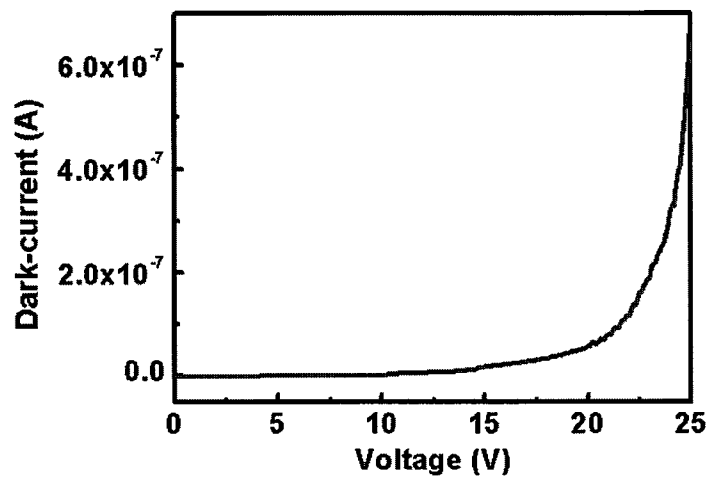


图 5.4 InGaN 量子阱探测器的电流-电压特性

根据公式 (5-1)，可以计算得到 InGaN 量子阱与 Ni/Au 电极间的肖特基势垒为 0.83 eV。在大偏置电压下，电流随偏压非线性持续升高，这个现象的原因一方面是镜像力的降低作用，它修正了势垒高度，使得更多的载流子越过势垒被电极收集，另一方面是势垒的隧穿电流。与氧化硅介质层表面钝化后的 InGaN 基 MSM 结构探测器的暗电流相比，量子阱结构的探测器的暗电流更低。

基于之前（第四章）对等离激元共振波长的研究，进一步探索了基于等离激元增强的 InGaN 探测器。

（1）金属等离激元种类对探测器性能的影响

分别对 Au、Ag 两种等离激元金属对探测器性能影响进行了研究，基于 Ag

和 Au 纳米粒子作用的 InGaN 探测器的响应度曲线如图 5.5 所示。

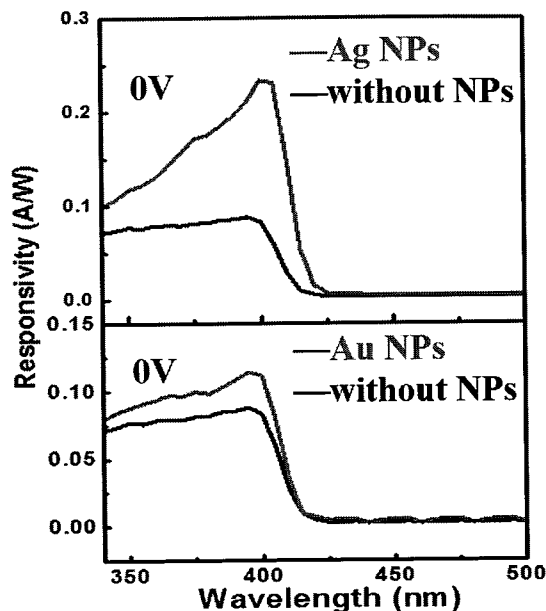


图 5.5 表面制备金、银纳米颗粒对 InGaN 探测器响应度

从图 5.5 可知，探测器的截止波长为 409nm。当表面未制备任何金属纳米颗粒时，InGaN 探测器在零偏压下的峰值响应度为 0.09 A/W。制备金纳米颗粒之后，峰值响应度达到 0.12 A/W，相比没有纳米颗粒的探测器，其峰值响应度提高了 33 %。当 InGaN 探测器表面制备银纳米颗粒之后，峰值响应度达到 0.24 A/W，相比没有纳米颗粒的探测器，其峰值响应度提高了 167 %。这种现象的主要原因是，在 $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ 材料对应吸收波长范围内，银材料的介电常数满足 $|\epsilon'_m| \gg |\epsilon''_m|$ 的条件，因此银纳米颗粒可以产生大局域电场，提高 InGaN 中的载流子产生数目，从而增加 InGaN 探测器的光电流。从上述结果看出，与金纳米颗粒相比，银纳米颗粒对 $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ 探测器响应度的提高作用更明显，与之前的理论计算结果一致。

(2) SiO_2/Ag 复合结构对 InGaN 探测器的影响

当等离激元的共振波长与 InGaN 材料的发射或者吸收波长相匹配时，能够实现 InGaN 材料最大程度的吸收增强。我们在银纳米颗粒周围引入了 SiO_2 ，通过改变 SiO_2 的位置和厚度，实现了对表面等离激元共振波长从 410 nm 到 490 nm

精细调控。通过第四章的理论计算,我们发现改变 Ag 纳米颗粒下层 SiO₂ 的厚度可以有效调控媒介有效介电常数。当 SiO₂ 厚度为 0 nm, 10 nm, 20 nm 时, 媒介有效介电常数分别为 2.03, 1.84 和 1.66。当 SiO₂ 的厚度增加时, 媒介有效介电常数增加, 宏观表现为 Ag/SiO₂ 复合结构的吸收峰蓝移。为了进一步研究表面等离子激元与 InGaN 探测器的耦合机制, 本论文将对 Ag/SiO₂ 复合结构的共振波长与 InGaN 探测器响应度的关系进行深入研究。

首先将不同 SiO₂ 厚度的 Ag/SiO₂ 复合结构的吸收曲线与 InGaN 材料的常温光致发光曲线做对比, 如图 5.6 所示。可以看出, 随着下层 SiO₂ 的厚度减少, 等离子激元的共振波长与 InGaN 材料的发射波长重合度降低。当下层 SiO₂ 的厚度为 20 nm 时, 等离子激元的共振波长与 InGaN 材料的发射波长相匹配。

我们在 InGaN 表面制备了 20 nm 的 SiO₂ 薄膜, 对比有无 SiO₂ 薄膜的 InGaN 材料的常温光致发光曲线, 如图 5.6 所示。可以发现表面制备了 20nm 的 SiO₂ 的 InGaN 材料的发光峰(420 nm)强度明显降低, 这是 SiO₂ 对入射光的吸收造成的。同时, 我们还观察到表面无 20 nm SiO₂ 薄膜的 InGaN 材料在 430nm 处出现了缺陷峰, 这可能与材料内部和表面的缺陷态有关。但是, 表面有 SiO₂ 薄膜的 InGaN 材料没有该缺陷发光峰, 说明 SiO₂ 薄膜对 InGaN 材料的缺陷发光过程有抑制作用。

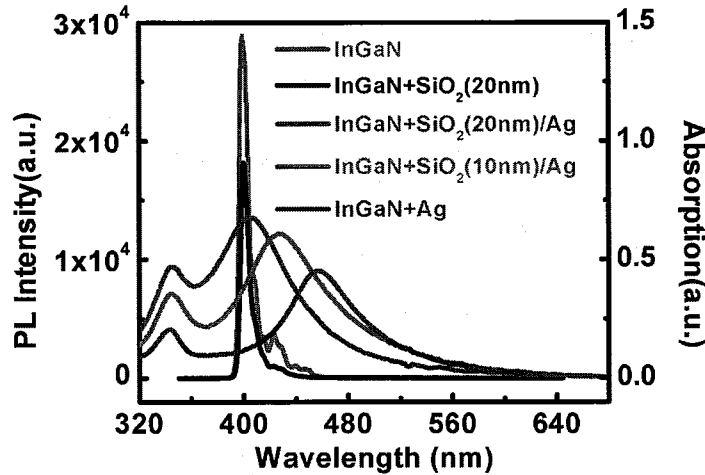


图 5.6 Ag/SiO₂ 复合结构吸收曲线与 InGaN 材料光致发光谱

接下来进行器件验证。我们在 InGaN 外延片表面制备了不同的金属和介电

层复合结构, 分别为 SiO_2 (0 nm), SiO_2 (20 nm), Ag/SiO_2 (0 nm)/InGaN, Ag/SiO_2 (10 nm)/InGaN, 和 Ag/SiO_2 (20 nm)/InGaN, 然后在相同的半导体工艺条件下, 研制了 InGaN 基 MSM 探测器, 它们在 5 V 偏压下的响应度曲线如图 5.7 所示。其中, InGaN 探测器与沉积了 20 nm 的 SiO_2 的探测器性能基本相同。与表面未制备金属纳米颗粒的探测器相比, 表面制备了 Ag/SiO_2 (20 nm)复合结构的 InGaN 探测器的响应度从 0.09 A/W 提高到 0.985 A/W, 提高了 9.9 倍。这个结果说明表面等离子激元可以增加 InGaN 探测器的响应度。

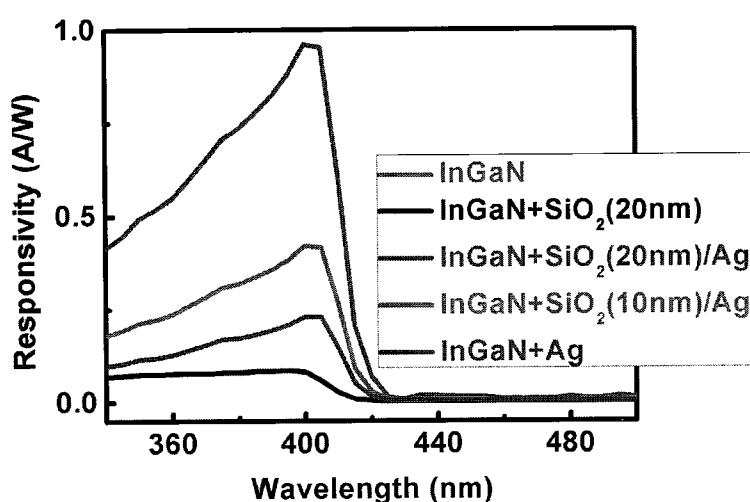


图 5.7 表面制备 Ag/SiO_2 复合结构 InGaN 探测器的响应度

对于表面制备了 Ag/SiO_2 (0 nm, 10 nm, 20 nm)复合结构的 InGaN 探测器而言, 随着下层 SiO_2 的厚度减少, InGaN 探测器响应度分别为 0.985 A/W, 0.334 A/W 和 0.24 A/W。当下层 SiO_2 的厚度为 20 nm 时, Ag/SiO_2 复合结构的共振波长与 InGaN 材料的发射波长最匹配, InGaN 探测器的响应度达到 0.985 A/W, 相比表面是 Ag 裸球的 InGaN 探测器, 其响应度提高了 3.1 倍。这个结果说明 Ag/SiO_2 复合结构的共振波长与 InGaN 材料的发射波长最匹配是得到的 InGaN 基探测器的响应度最高。

引入表面等离子激元后, 探测器的暗电流特性如图 5.8 所示。由图可知, InGaN 探测器的暗电流均为对称分布, 且无明显噪声, 说明金属等离子激元的引入没有对探测器的整流特性造成影响。当外置偏压为 10 V 时, 具有 SiO_2 介电层的 InGaN 探测器的暗电流比表面未经钝化处理的探测器的暗电流降低了两个数量级, 即从

10^{-4} A 降低到了 10^{-6} A。随着 SiO_2 介质层的厚度增加，暗电流呈现降低趋势。

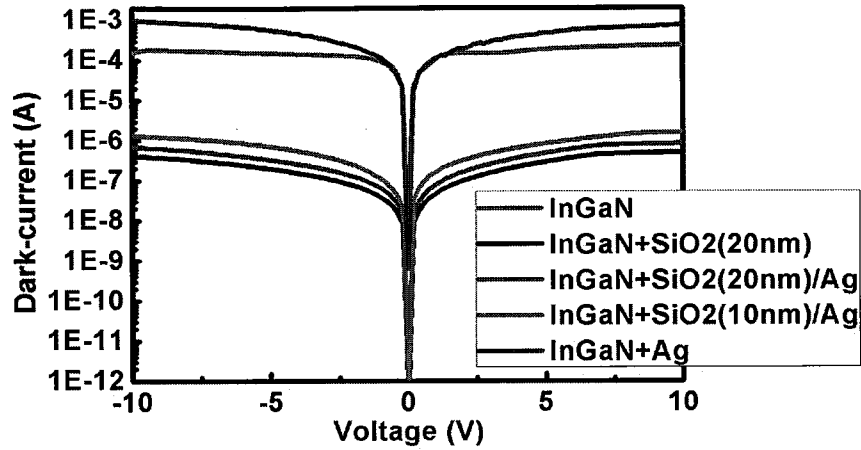


图 5.8 表面制备 Ag/SiO₂ 复合结构 InGaN 探测器的暗电流

同时，我们还研究了等离子激元对探测器响应速度的影响。如图 5.9 所示， SiO_2/Ag 结构的引入，并没有影响探测器的响应度特性。由此可知，表面等离子激元是提高 InGaN 探测器性能的有效手段， SiO_2/Ag 结构的引入在提高探测器响应度的同时，还降低了探测器的暗电流，改善了探测器的噪声特性。

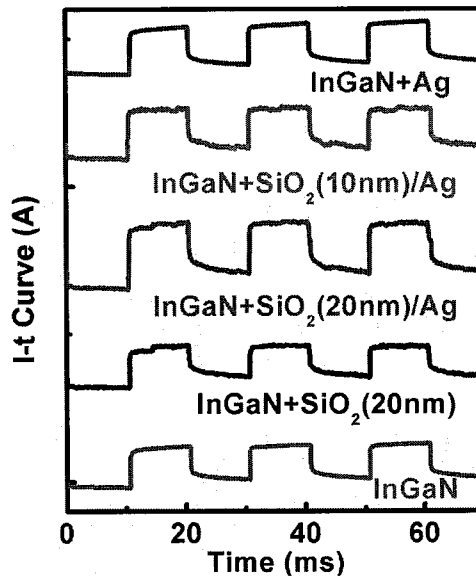


图 5.9 表面制备 Ag/SiO₂ 复合结构 InGaN 探测器的响应时间

5.3 本章小结

本章中，将等离激元引入 InGaN-MSM 结构探测器，研制基于等离激元增强的 InGaN 探测器并对其响应度、暗电流及响应时间特性进行了深入分析，获得结论如下：

(1) 相比于 Au 纳米粒子而言，Ag 纳米粒子更适合于 InGaN 探测器性能提升，未引入金属等离激元的 InGaN 探测器在零偏压下的响应度为 0.09 A/W，基于 Au 纳米粒子的 InGaN 探测器响应度达到 0.12 A/W，其响应度提高了 33 %；基于 Ag 等离激元的 InGaN 探测器响应度达到 0.24 A/W，其响应度提高了 167 %。

(2) 通过引入 SiO₂ 介电材料，通过调控 SiO₂ 介电材料的厚度调控 Ag 纳米粒子周围媒介介电常数，实现等离激元共振波长与探测器吸收波长的吻合，实现探测器响应度最大性能的提升。与未引入 SiO₂-Ag 的 InGaN 探测器相比，基于 SiO₂/Ag 复合结构的 InGaN 探测器响应度从 0.09 A/W 提高到 0.985 A/W，提高了近 10 倍。此外，SiO₂/Ag 复合结构的引入有效地钝化了表面缺陷，抑制了漏电通道，降低了探测器的暗电流噪声。相比没有引入 SiO₂/Ag 结构的 InGaN 探测器，基于 SiO₂/Ag 结构的 InGaN 探测器暗电流降低了 2 个数量级。并且探测器的响应速率特性没有受到影响。因此，基于表面等离激元的 SiO₂/Ag 结构是提升 InGaN 探测器性能的有效手段。

第6章 论文总结与展望

6.1 论文总结

本论文以提高 InGaN 可见光探测器性能为预期目标，从提高材料质量和优化器件性能两方面开展工作，研究内容分为两个部分：一是，高质量 InGaN 材料的制备；二是，InGaN 探测器的结构优化和研制。

在材料生长方面，系统研究了失配外延情况下 GaN 的成核生长过程，基于晶体生长理论和异质外延成核机理，利用有限元法计算了异质外延成核生长的单位体积自由能变化。基于此，提出了利用异质外延的晶格失配应力，进行高质量氮化物生长的方法。以高质量的 GaN 为前提，实现了高质量 InGaN 材料的生长。

在器件研制方面，以高质量 InGaN 为基础，对器件结构进行优化，将等离激元应用于 InGaN 探测器，提出了利用局域表面等离激元共振提高 InGaN 探测器性能的方法。最终协同生长和器件综合优化，得到高响应度、低漏电流、高量子效率的 InGaN 基探测器。

本论文的主要研究成果如下：

1. 揭示了氮化物异质外延成核动力学过程。

从晶格失配的角度，建立了失配外延的成核生长模型。根据晶格失配生长理论，采用圆锥体模型，模拟不同失配度下 GaN 的成核生长过程，根据理论计算获得的氮化物异质外延成核单位体积自由能变化曲线，得到以下结论：在过低的晶格失配下（一般小于 1.5%），氮化物异质外延趋于二维层状生长模式；在过高的晶格失配下（一般高于 5%），氮化物异质外延趋于三维岛状生长；在适度的晶格失配下（大于 1.5%而小于 5%），氮化物异质外延由三维岛状生长转变为二维层状生长。基于该理论结果，我们在低失配外延衬底 AlN 上实现了低位错密度的 GaN 高质量生长，其机理是在氮化物由三维岛状生长转变为二维层状生长时，位错等缺陷将发生弯曲或者湮灭，为获得高质量 InGaN 提供了前提和基础。

2. 高质量 InGaN 外延层及 InGaN 量子阱的制备。

基于前面高质量的 GaN 外延层,进行了 InGaN 外延层的生长,通过优化生长温度、生长时间、III/V 流量比等参数实现了高质量 InGaN 外延层的生长。其 InGaN 外延层 In 组分为 8%, (0002) 面半高宽 FWHM=241 arc sec, (10-12) 面半高宽 FWHM=378 arc sec。发光光谱结果显示没有明显的与缺陷有关的黄光峰。通过霍尔测试得到其的迁移率为 $267.87 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$,具有较高的迁移率。在此基础上我们通过保持镓源持续通入,铟源交替通入,得到了交替生长的 InGaN 层和 GaN 层,其阱层厚度为 35 nm,垒层厚度为 25 nm,周期数为 5。利用该量子阱结构使迁移率降低至 $19.7 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 。与 InGaN 本征层材料相比,其迁移率大幅降低可以使探测器得到高的击穿电压和大的信噪比。因此 InGaN/GaN 量子阱结构材料用来制备的探测器可以在大偏置电压下工作,工作寿命较长,有望进入实用领域。

3. 金属等离激元共振波长的有效调控。

基于金属纳米粒子等离激元共振波长调控机理,首先研究了金属纳米粒子形态,主要包括纳米粒子的尺寸、密度、分布等对等离激元共振波长的调节。通过将 6 nm 的 Ag 膜的退火温度从 400 °C 提高到 700 °C, Ag 纳米颗粒的直径从 47 nm 增加到 125 nm,使得 Ag 纳米颗粒的偶极共振波长从 420 nm 位移到 470 nm,实现了等离激元共振波长 50 nm 的调节。

利用金属纳米粒子周围媒介介电常数调控等离激元共振波长,创新提出通过改变金属纳米粒子周围媒介厚度的方法,调控金属等离激元共振波长,以实现与 InGaN 探测器吸收波长的最佳匹配,实现探测器性能最大程度增强。我们利用三明治的 $\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{SiO}_2$ 复合结构,通过改变 Ag 纳米粒子底层和顶层 SiO_2 介电层的厚度来调节银纳米颗粒周围媒介的有效介电常数,实现表面等离激元共振波长介于 410 nm 到 490 nm 的调控。

同时,基于布鲁格曼有效介电理论 (Bruggeman effective medium theory),利用有限时域差分法对其调控机理进行了深入的理论分析,详细解释了随着周围媒介有效介电常数的改变实现表面等离激元共振波长调节的原理: Ag 纳米颗粒下面的 SiO_2 介电常数低于衬底介电常数,并且随着 SiO_2 的厚度的增加媒介的有效介电常数逐渐减小,因此局域表面等离激元的共振峰位蓝移;而 Ag 纳米颗粒顶层的 SiO_2 介电常数高于空气介电常数,并且随着 SiO_2 厚度的增加, SiO_2 粒子和

Ag 纳米颗粒表面接触面积增大, 所以 Ag 纳米颗粒周围媒介的有效介电常数变大, 使得局域表面等离激元的共振波长红移。结合理论和实验数据, 充分证明通过对金属颗粒周围媒介的调节可以有效调节金属等离激元的共振波长, 并且本方法稳定性强、重复性高, 为后续探测器性能优化提供了良好的基础。

4. InGaN 探测器的研制及其性能测试。

基于 InGaN 材料质量优化和表面等离激元共振波长的调控, 实现共振波长与材料的发射或吸收波长重合, 最终获得高性能 InGaN 可见光探测器。通过实验对比, 发现表面等离激元调制后的 InGaN 探测器具有低暗电流、高响应度、高灵敏度等优点。此外, 通过对 Ag 纳米颗粒周围媒介的调控, 使得探测器的暗电流降低了 2 个数量级, 响应度提高了 310 %, 从而得到高性能的 InGaN 探测器, 为将来表面等离激元在整个光电探测领域中的应用奠定了实验基础。

6.2 研究展望

本研究在提高 InGaN 材料质量的基础上, 将等离激元应用于 InGaN 探测器, 通过金属等离激元共振波长的调控, 实现的 InGaN 探测器性能的提升, 为推动 InGaN 探测器的发展和应用提供了基础。本论文重点研究了金属-半导体-金属 (MSM) 结构探测器, 对其他结构探测器性能如何改善尚未作出研究, 特别是应用更为广泛的 PIN 结构探测器的 p 型掺杂问题需要在今后的工作中进一步研究; 同时, 本论文中等离激元也仅关注了 Ag 纳米粒子, 对其他微纳结构如 Ag 纳米线、Ag-Au 合金纳米线等对探测器性能的影响未作拓展研究; 此外, 本论文探测器所用电极材料为 Ni-Au 电极, 对于其他电极材料——尤其是石墨烯等新型材料——对探测器性能的影响尚未作研究。因此, 在以后的工作中, 将重点开展以下几个方面工作:

- 1、p-InGaN 材料生长及研制: 对于 MSM 结构探测器, 其优势之一是避免了 p-InGaN 材料的使用, 但是考虑到 PIN 结构探测器易于集成和实现面阵的优势, 在以后的工作中, 将开展 PIN-InGaN 探测器研究。因此, 高质量 p-InGaN 的生长研究将是首先要解决的问题。并基于此, 实现多种结构 InGaN 探测器的研制。

- 2、微纳结构与不同结构 InGaN 探测器耦合作用机理及实现方式: 拓宽微纳结构种类、形态, 研究纳米线、纳米孔、核壳结构等多种结构对探测器性能的影响。

响；拓宽金属等离激元纳米粒子种类，研究多种金属合金材料对等离激元共振波长的调控及对探测器性能的影响；同时，研究将微纳结构应用于多种结构探测器的实现方式，尤其是对于 PIN 结构探测器，实现微纳结构与半导体材料的有效耦合。

3、石墨烯与 InGaN 探测器接触研究：研究石墨烯与 InGaN 接触特性，研究石墨烯作为 InGaN 探测器接触电极对探测器接触电阻及载流子收集特性影响，研究石墨烯/InGaN 接触后能带特性及石墨烯的手性、缺陷等对形成的石墨烯/InGaN 接触势垒的影响，优化探测器接触电极工艺，进一步提高探测器性能。

4、InGaN 探测器与 InGaN 发光器件的单片集成：深入研究 InGaN 探测与发光器件单片集成原理及工艺，实现 InGaN 探测器与 InGaN 发光二极管的单片集成，为推动无线光通讯奠定基础。