



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

硕士学位论文

衬底斜切角对氮化镓基材料生长与光电性质影响研究

作者姓名: 江 灵 荣

指导教师: 刘建平 研究员 中科院苏州纳米所

学位类别: 工程硕士

学科专业: 电子与通信工程

培养单位: 中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所

2018 年 6 月

**Growth and photoelectricity research about the influence of
substrate vicinal angle on GaN-based material**

**A Thesis Submitted to
University of Chinese Academy of Sciences
in partial fulfillment of the requirement
for the degree of
Master of Engineering
in electronics and communication engineering**

By

Jiang lingrong

Supervisor: Professor Liu Jianping

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

June, 2018

中国科学院大学
研究生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的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，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的研究成果。对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或致谢。

作者签名： 江灵荣
日 期： 2018.3.21

中国科学院大学
学位论文授权使用声明

本人完全了解并同意遵守中国科学院有关保存和使用学位论文的规定，即中国科学院有权保留送交学位论文的副本，允许该论文被查阅，可以按照学术研究公开原则和保护知识产权的原则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、汇编本学位论文。

涉密及延迟公开的学位论文在解密或延迟期后适用本声明。

作者签名： 江灵荣	导师签名： 刘建军
日 期： 2018.5.21	日 期： 2018.5.22

摘要

本论文以实现蓝宝石衬底上绿光波段高质量高 In 组分 InGaN 的台阶流生长为根本出发点, 系统分析了斜切角对基于蓝宝石衬底生长的 n-GaN、InGaN、p-GaN 的影响。本论文工作取得了如下研究成果:

1. 从外延生长模式出发, 研究了在大斜切角蓝宝石衬底上外延生长 GaN 时出现台阶聚并的原因。通过适当降低生长温度、提高生长速率和增加 NH_3 流量有效抑制了台阶聚并的产生, 获得了 0.4° 斜切角的表面平整基本无聚并、材料质量良好的 GaN-on-sapphire 模板 (template)。

2. 研究了斜切角对 InGaN 生长模式和局域态的影响。发现当斜切角从 0.2° 增加到 0.4° , 绿光波段高 In 组分 InGaN 生长模式从二维岛模式转变为台阶流模式, 进一步增加斜切角会导致 InGaN 表面出现严重的台阶聚并, 恶化表面形貌。研究发现斜切角增加还会降低材料中 In 组分。PL 测试表明适当增加斜切角可以改善 InGaN 的发光强度、发光半宽, TDPL 测试表明 0.4° 斜切角衬底上生长的 InGaN 具有更高的内量子效率。

3. 研究了不同斜切角对 p-GaN 形貌、电学特性的影响。发现随着斜切角的增加, 台阶聚并愈发严重使得表面粗糙加剧, 从而导致金属-半导体接触电阻、比接触电阻率增加。Hall 测试表明 p-GaN 的空穴浓度与斜切角正相关, 进一步通过 SIMS 测试发现, 随着斜切角的增加, p-GaN 中作为补偿施主的 C 杂质浓度会减小, 原因在于大斜切角导致的低台阶运动速率, 降低了 C 杂质的并入, 与此同时 Mg、H 浓度却基本没有变化。

关键词: 斜切角, GaN, InGaN, 表面形貌, 光电特性

Abstract

In this thesis, we have focused our attention on vicinal angle with the purpose of obtaining green luminescence InGaN with high quality & indium content by realizing step-flow growth mode in GaN-on-sapphire template. And relationship between vicinal angle and n-type GaN, InGaN, p-type GaN has been studied meticulously and systematically.

The main research achievements are presented as follows:

1. The reasons of step bunching in GaN-on-sapphire template with large miscut angle have been explored based on the epitaxy mode. Decreasing growth temperature, increasing growth rate and NH_3 are applied to suppress step bunching while maintaining the crystal quality at the same time. GaN-on-sapphire templates with 0.4° vicinal angle, high quality and considerable smooth surface have been obtained.

2. We have explored the influence of vicinal angle on InGaN growth and localization effect. It has been found that with the increase of vicinal angle from 0.2° to 0.4° , InGaN with high indium content will show step-flow morphology rather than 2D island morphology. However, increasing miscut angle further will induce serious step bunching which can cause deeper localization and worse morphology. We also have found increasing miscut angle can decrease indium content in InGaN. PL measurement proves that luminescence intensity and FWHM will benefit from the increasing vicinal angle. TDPL results show us InGaN with 0.4° vicinal angle has higher quantum efficiency compared with 0.2° and 0.8° .

3. The relationship between miscut angle and p-GaN morphology & electrical properties have been studied. The contact resistance and specific contact resistivity will become larger with increasing vicinal angle, induced by worse morphology. It was found by hall measurement that hole concentration was proportional to the miscut angle. SIMS results show us that the decreasing compensating donor concentration, namely carbon concentration, caused by decreased step motion velocity which arise from

increasing vicinal angle should be responsible for descending p-GaN resistivity since magnesium and hydrogen concentration remain unchanged.

Key Words: Miscut angle, GaN, InGaN, Morphology, Photoelectric

目 录

第 1 章 绪论.....	1
1.1 前言.....	1
1.2 InGaN 基绿光激光器研究背景.....	1
1.2.1 器件应用.....	1
1.2.2 国内外研究现状.....	4
1.3 绿光波段 InGaN 生长难点.....	6
1.3.1 高 In 组分 InGaN 生长简介	6
1.3.2 衬底斜切角与生长模式.....	9
1.4 本论文的研究内容与工作安排.....	10
第 2 章 生长设备与表征测试方法	13
2.1 材料生长系统.....	13
2.1.1 MOCVD 系统简介	13
2.1.2 MOCVD 原理介绍	13
2.2 表征与测试方法介绍.....	15
2.2.1 光学显微镜 (OM)	15
2.2.2 原子力显微镜 (AFM)	15
2.2.3 扫描电子显微镜 (SEM) 和阴极荧光 (CL)	16
2.2.4 光致发光 (PL)	17
2.2.4.1 常温 PL	17
2.2.4.2 变温 PL (TDPL)	18
2.2.4.3 PL-mapping.....	19
2.2.5 高分辨 X 射线衍射 (HRXRD)	19
2.2.5.1 双晶摇摆曲线.....	20
2.2.5.2 三晶 $\omega/2\theta$ 联动扫描	22

2.2.6 霍尔测试 (Hall)	22
2.2.7 二次离子质谱 (SIMS)	23
第 3 章 大斜切角蓝宝石衬底上 GaN 生长	25
3.1 台阶聚并现象与原因	25
3.1.1 台阶聚并现象	25
3.1.2 台阶聚并的原因	26
3.1.2.1 理论分析	26
3.1.2.2 模拟与实验	29
3.2 台阶聚并抑制	30
3.2.1 生长温度	30
3.2.2 生长速率	32
3.2.3 V/III 比	34
3.2.4 斜切方向	36
3.3 大斜切角 template 的材料质量	39
3.4 本章小结	40
第 4 章 斜切角对 InGaN 的影响	41
4.1 斜切角对 InGaN 生长的影响	41
4.1.1 斜切角对 InGaN 生长模式的影响	41
4.1.2 斜切角对 In 并入的影响	42
4.2 斜切角对 InGaN 发光性能的影响	44
4.2.1 PL mapping 测试	44
4.2.2 TDPL 测试	45
4.3 本章小结	48
第 5 章 斜切角对 p 型 GaN 的影响	51
5.1 p-GaN 的制备	51
5.2 衬底斜切角对 p-GaN 电学性能的影响	52

5.3 衬底斜切角对 p-GaN 生长过程中杂质并入的影响.....	55
5.4 本章小结.....	57
第 6 章 全文总结与展望	59
6.1 全文总结.....	59
6.2 不足与展望.....	59
参考文献.....	61
致 谢.....	69
作者简历及攻读学位期间发表的学术论文与研究成果	71

第1章 绪论

1.1 前言

半导体是人类二十世纪以来最伟大的发明之一,以此为基础的信息革命更是影响至今。第一代的 Si 基半导体促成了微电子科学技术的飞速发展,第二代的 GaAs、InP 则为通信行业的发展奠定了基础,而以 GaN 为代表的第三代半导体有望推动照明、显示、电力电子等领域的革命。在 GaN 基材料的诸多应用之中,由于 AlN ($E_g = 6.2 \text{ eV}$)、InN ($E_g = 0.7 \text{ eV}$)、GaN ($E_g = 3.4 \text{ eV}$) 形成的合金化合物能够覆盖整个可见光波段,因而在光电领域应用相当广泛,2014 年的诺贝尔物理学奖便颁发给了发明 GaN 基蓝光 LED 的中村修二等人^[1]。近几年来,GaN 基半导体激光二极管(Laser Diode)因其体积小、效率高、亮度大等优点而被广泛关注并被应用于显示领域,而采用红、绿、蓝三基色 LD 作为光源的激光显示技术则是其中的代表。激光显示技术被认为是继 CRT、LCD 之后的新一代显示技术,为了实现激光显示技术必须开发出可用的三基色 LD,而 GaAs 基的红光 LD 和 GaN 基的蓝光 LD 在可靠性、寿命、发光波长和成本等方面已经基本能满足作为光源的条件,而传统的基于倍频技术开发的绿光激光器存在体积大、结构复杂、成本高和效率低等缺点,不利于集成到显示设备之中。有鉴于此,高性能、长寿命、结构紧凑的 InGaN 绿光 LD 的开发非常重要,也得到了政府、公司和科研机构的多层次重点关注。

1.2 InGaN 基绿光激光器研究背景

1.2.1 器件应用

显示领域是 InGaN 绿光器件最为重要的应用。显示领域是一个相当庞大的市场,其涉及范围既包含电视、手机、电脑等消费电子领域,也包含了电影、户外显示等专业领域。仅仅是平板显示行业,根据国际调研机构 Displaysearch 的统计,2009 年-2014 年,全球平板显示行业收入从 921.12 亿美元增长至 1,310 亿美

表 1.2.1 不同显示技术特点

Table 1.2.1 Features of different display technique

	LCD	OLED	Micro-LED	LD
显示方式	背光	点自发光	点自发光	投影
发光能量密度	5cd/mm ²	10cd/mm ²	100cd/mm ²	1×10 ⁶ cd/mm ²
分辨率	<300 ppi	<400 ppi	>2000 ppi	~
反应速度	毫秒 (ms)	微秒 (μs)	纳秒 (ns)	~
发光效率	200 lm/W	50 lm/W	200 lm/W	150-500 lm/W
理论显示效率	10%	100%	100%	100%
总耗能	高	中	低	中
显示材料	有机材料	有机材料	单晶材料	单晶材料
寿命	中	中	长	长
工作温度	-40~100°C	-30~80°C	-100~120°C	-100~120°C

元，考虑到这几年智能手机、平板电脑等电子产业的强劲增长，平板显示行业的收入还会更高。显示领域巨大的产值无论是对于国民经济建设，或是公司商业利润而言都是一个举足轻重的行业，虽然其覆盖面广，但是背后的基本技术却不多，表 1.2.1 是目前不同显示技术特点的简单统计。当前主流显示技术仍是 LCD，而 OLED 和 micro-LED 技术则是最近两年来开始兴起的新显示技术，其中 OLED 在智能手机、手表等小尺寸领域应用开始逐渐取代 LCD，而 micro-LED 则是不同于 OLED 的另一条技术路线，基本原理是微缩化的 LED，利用三基色 LED 分别构成子像素点，但是大量 LED 从外延片转移到显示基板上的技术（巨量转移技术）尚不成熟，良率无法保证，该技术目前没有规模化应用。国际上苹果通过收购 LuxVue 进军 micro-LED 领域，三星公司则已经开发出大于 100 英寸的 micro-LED 显示屏，国内许多 LED 企业如三安光电、晶元光电等也在大力开发。激光

显示技术由于其投影式显示原理，在大尺寸、超大尺寸显示领域的应用广泛，比如电影放映、电视、户外等。其相较于其它技术，激光显示的色域覆盖范围更广，可以再现人眼可见颜色的 90%，图 1.2.1-1 是不同显示技术的色域图^[2]。此外由于激光光源的高亮度、发光半宽小的优点，激光显示还具有色彩饱和度高，亮度高等特点，这些特点也为实现大尺寸显示奠定了基础。

具体而言，对于应用在微型投影仪的绿光 LD 应该能满足以下要求，发光波长在 520~532 nm，功率效率在 65℃ 下不低于 5%，寿命超过 10 000 小时，输出功率大于 80 mW^[2]。对于更大尺寸的激光显示设备，如 100 英寸的激光电视，需要超过 10 W 的功率，这个功率可以通过阵列激光器的形式实现，但是显然单个 LD 功率越大，整个系统集成度、可靠性还有成本都会有显著的优势。总的来说，对于显示设备用的 LD，波长、价格、寿命与功率是最为重要的几个因素。

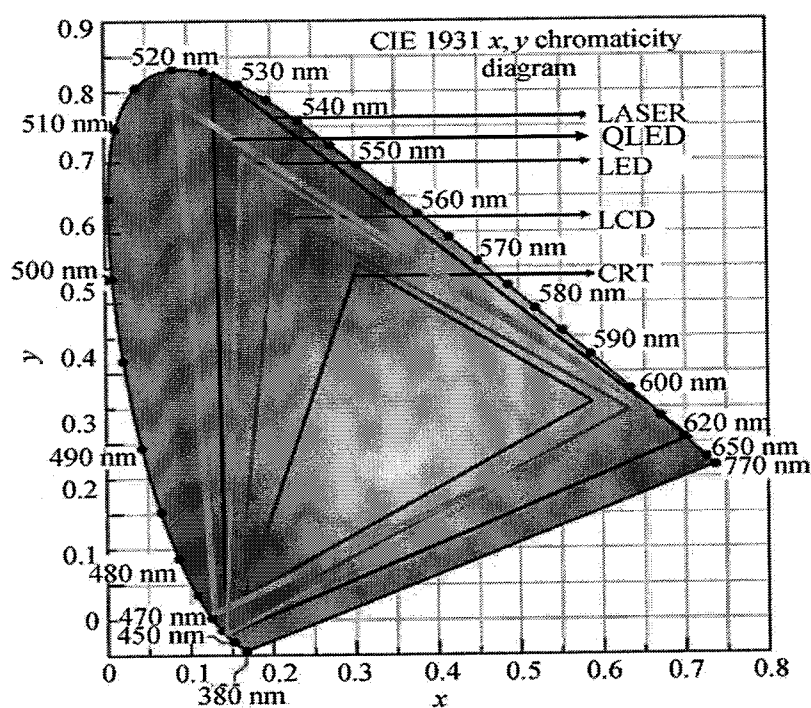


图 1.2.1-1 不同显示技术的色域^[2]

Figure 1.2.1-1 Color gamut in CIE chromaticity diagram of different display technique^[2]

InGaN 绿光激光器的另一大应用，便是海洋领域，特别是对潜通信。众所周知，在水下航行的潜艇，由于海水的阻隔，绝大部分的通信波段电磁波无法穿透，只有极少数的长波（VLF 和 ELF 波段）才能穿透海水，长波通信设备造价昂贵、

占地面积大（天线长度与波长同数量级）、穿透深度小（10~15 m）且数据传输速率低（75 bit/s）^[3]。而海水对蓝绿波段（470~540 nm）的光吸收系数低，如图 1.2.1-2 所示^[4]，采用蓝绿激光作为信号载体，不仅可以低成本的实现对潜通信，而且穿透深度大、数据传输速率高。此外，蓝绿激光还在探测/扫雷、测深、水下传感等领域应用广泛。

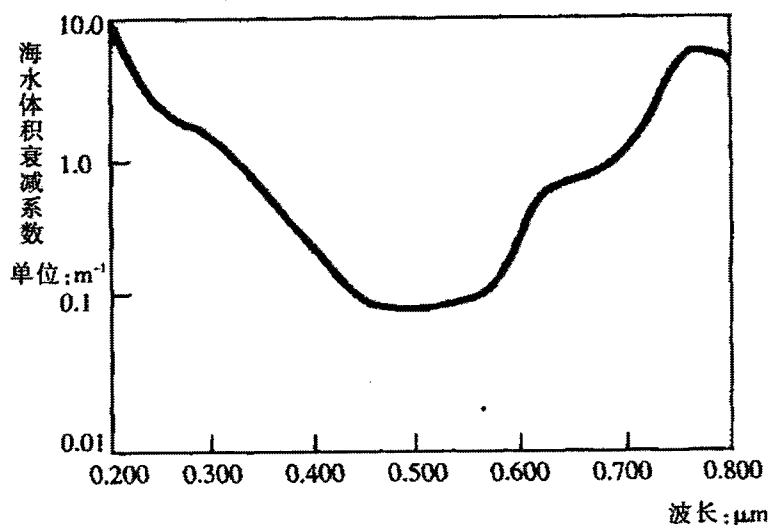


图 1.2.1-2 海水对不同波段光的吸收情况^[4]

Figure 1.2.1-2 Absorption of brine to light with different wavelength^[4]

1.2.2 国内外研究现状

尽管绿光 LD 应用前景广阔，但是在实用化的绿光 LD 研发上面，进展却比较缓慢，早在 2001 年 Nichia 公司就实现了发光波长大于 420 nm 激光器的开发^[5]，而直到 2009 年波长才增加到 500 nm^[6]。进展缓慢的一个最主要的原因便是所谓的“Green Gap”，典型表现就是随着发光波长从蓝紫光波段向绿光波段延伸，激光器的峰值增益在不断减小，导致其阈值电流增加、发光效率降低^[7]。如表 1.2.2 所示，在国际上主要有日本 Nichia^{[8][9][10]}、Sony & Sumitomo (SS)^{[11][12][13][14]}，德国的 Osram^{[15][16][17][18]}，美国的密歇根大学 (UM)^{[19][20]}、加州大学圣塔芭芭拉分校 (UCSB)^{[21][22][23]}、康宁公司 (Corning)^[24]、Soraa^{[25][26]}、Rohm^[27]等机构进行研究，而在国内主要是中科院苏州纳米所^[28]。在国外研究机构之中，Nichia 和 Osram 主要是针对 GaN 极性面 (c 面) 进行研究，而 Sony 和 UCSB 等机构则针

表 1.2.2 绿光 LD 进展

Table 1.2.2 Progress of green LDs

Organization	Plane	Mode	λ (nm)	P_{out} (mW)	I_{th} (mA)	J_{th} (kA/cm ²)	V_{th} (V)	Lifetime (h)	Year
Nichia	(0001)	cw	515	5	/	4.4	5.2	>5 000	2009
Nichia	(0001)	cw	518	5	45	3.8	5.5	>5 000	2010
Nichia	(0001)	cw	525	1 010	300	1.68	4.8	15 000	2013
Osram	(0001)	pulse	500	70	413	8.2	6	/	2009
Osram	(0001)	pulse	520	50	125	/	/	/	2010
Osram	(0001)	cw	529	40	/	/	/	/	2010
Osram	(0001)	cw	519	>100	/	/	/	>10 000	2012
Osram	(0001)	cw	520	200	/	/	/	/	2013
Osram	(0001)	cw	530	80	60	/	/	/	2017
UM	(0001)	pulse	550	/	/	0.94	/	/	2012
UM	(0001)	cw	630	/	/	2.5	/	/	2013
Sinano	(0001)	cw	508	100	/	1.8	4.4	>1000	2017
SS	(20-21)	cw	520	/	95	7.9	9.4	/	2009
SS	(20-21)	cw	525.5	36.4	51	4.3	6.4	/	2010
SS	(20-21)	cw	525	50	73	4.5	/	>5 000	2012
SS	(20-21)	cw	530	100	/	5	/	>5 000	2012
Sony	(20-21)	cw	530	2 000	/	/	/	20 000	2017
UCSB	(20-21)	pulse	506.4	/	/	19	16	/	2009
UCSB	(20-21)	pulse	516	/	720	30	/	/	2010
UCSB	(20-21)	pulse	523.4	/	/	12	15	/	2013
Sorra	Non-c	cw	521	>60	130	/	7.3	/	2010
Sorra	Non-c	cw	520	>65	145	/	6.7	/	2011
Corning	(11-22)	opt	530	/	/	/	/	/	2011
Rohm	(1-100)	cw	499.8	15	46	3.1	/	/	2009

cw: 连续模式; pulse: 脉冲模式; opt: 光泵浦; “/”: 原文中没有相关数据

对半极性面或非极性面进行研究以规避极化效应导致的量子斯塔克效应带来的不利影响。二者都取得了极大进展, 其中, 日亚公司在 2013 年报道了基于 c 面 GaN 的功率 1010 mW, 发光波长 525 nm, 寿命大于 15 000 小时的绿光 LD^[10]; 而索尼公司在 2017 年报道了基于半极性面 GaN 的最大功率超过 2 W, 发光波长 530 nm 的绿光 LD^[29]。在国内研究机构, 主要是中科院苏州纳米所采用 c 面 GaN 作为衬底开发绿光激光器, 在 2016 年报道了功率为 58 mW, 发光波长 508 nm, 寿命大于 500 小时的器件^[30], 在 2017 年功率达到了 100 mW, 寿命也超过 1000 小时, 综合来看国内外仍然存在着较大的差距。

图 1.2.2 是一个典型的、基于异质衬底生长的绿光 LD 外延结构示意图，其主要构成包含了 AlGaIn/GaN 的光学限制层、InGaIn 波导层以及 InGaIn/GaN 量子阱，除此之外还包含电子阻挡层 (Electrons Blocking Layer)、p-GaN 接触层等。在这些结构当中，InGaIn/GaN 量子阱是发光的核心结构，其材料质量、厚度与组分等参数直接决定了整个器件的发光特性，所以开发出高性能的绿光 LD 关键在于制备高质量的 InGaIn/GaN 量子阱。

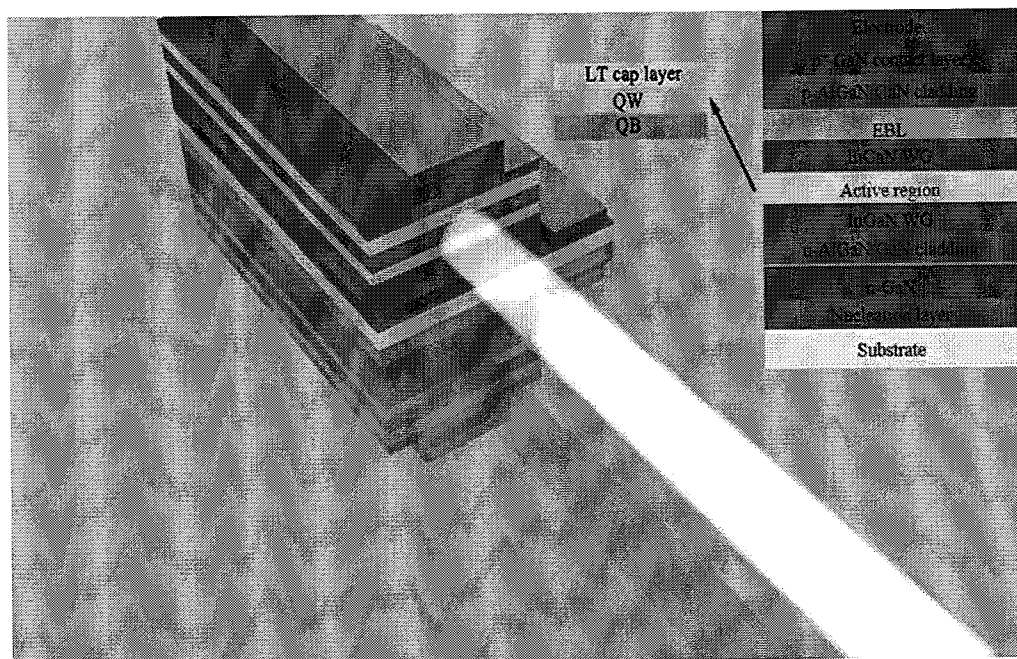


图 1.2.2 绿光激光器结构示意图 (基于异质衬底)

Figure 1.2.2 Diagram of green LD (based on foreign substrates)

1.3 绿光波段 InGaIn 生长难点

1.3.1 高 In 组分 InGaIn 生长简介

为了使 InGaIn 材料的发光波长达到绿光波段，InGaIn 中 In 组分都比较高，在讨论高 In 组分 InGaIn 材料的生长之前先对外延生长模式做一个简单的介绍。在平面衬底上外延生长薄膜材料，外延生长模式通常可分为以下三种：层-层生长模式 (Frank-Van der Merwe 模式)、层-岛生长模式 (Stranski-Krdstanow 模式)、岛状生长模式 (Volmer-Weber 生长模式)，以上三种生长模式相互之间的转换由衬底表面能、界面能和外延层表面能共同决定^[31]。在氮化物半导体外延生长中所

用的衬底，其表面不是平整的密排低指数面，而是一个与其有稍许角度偏离的邻晶面(Vicinal Surface)，这个角度一般称为斜切角(Vicinal angle 或 Miscut angle)。邻晶面的形貌为台阶-扭折(Kink)-台面结构，外延生长时原子落在台面上后发生迁移扩散，在 kink 位置处并入台面时释放的能量最多，因而外延时原子更倾向于在该处并入晶格，从而实现外延薄膜的生长。受生长温度与台阶结构的影响，在邻晶面上的生长模式可以分为：台阶流模式、二维岛模式、台阶聚并模式等。如图 1.3.1-1 中所示，台阶流模式与二维岛模式的区别在于，如果在外延过程中吸附在台面上的原子有足够的迁移能力，能越过整个台面并入到 kink 位置且不会在台面上形成新的二维岛，那么外延层生长完一层，整个台面的形貌并没有发生改变，如同台阶在向前流动一般，此即为台阶流生长模式。然而，如果原子的迁移扩散能力不够，无法越过台面，那么原子就会在台面上成核形成二维岛，随着外延生长的进行，表面形貌从原本的台阶变成沿台面分布的二维岛。相比于在无斜切衬底上层-层生长模式中外延层会存在的小岛、小孔缺陷^[32]，在斜切衬底上台阶流生长模式可得到晶格结构更完整、表面平坦的外延层^[31]，是最理想的外延生长模式。至于台阶聚并生长模式，我们在第三章会详细讨论。

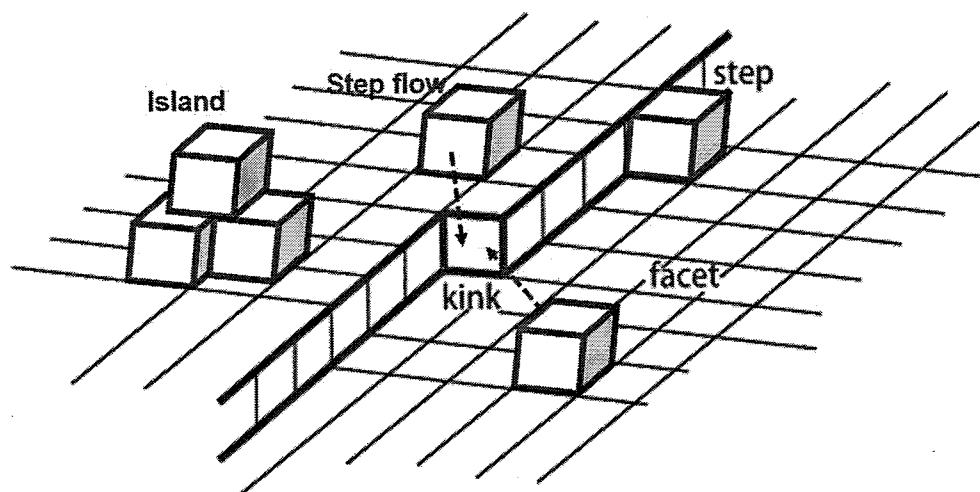


图 1.3.1-1 台阶流生长模式示意图

Figure 1.3.1-1 The diagram of step-flow growth mode

下面从组分和材料质量的角度出发，对绿光波段所需高 In 组分 InGaN 生长难点进行介绍。从提高组分角度出发，一方面由于 In-N 键能非常小，所以 InGaN

的生长温度不能太高以避免其因发生严重的分解^[33]而导致 In 组分降低,但同时低温生长会导致原子的单位时间内迁移长度减小,且 NH_3 的裂解效率也会降低。另一方面为了获得足够高的 In 组分,生长速率必须足够快,相当于把铟原子“埋”起来^[31],而高生长速率会减小原子迁移时间。二者综合作用下原子的迁移长度会大大降低,这就导致原子无法迁移到台阶 kink 位置而直接在台面成核,即生长模式从台阶流模式转化为二维岛模式生长,这会恶化界面质量,如图 1.3.1-2 所示^[34],也会加剧 In 组分波动形成更深的局域态^[35]。从材料质量的角度出发,为了得到晶格完整、表面平整的外延层,必须维持台阶流生长模式,为此必须通过提高生长温度和降低生长速率来增强原子迁移能力。从上述分析可以看出,提高 InGaN 中的 In 组分和材料质量所需的生长条件是矛盾的,综合考虑材料质量和组分两个因素,必须在生长温度和生长速率方面取得一个平衡点,而这个平衡点对应的生长窗口(生长温度与生长速率组合)无疑会随着 In 组分的升高而逐渐变小,乃至消失。如何拓宽这个生长窗口,使其满足绿光波段 InGaN 材料制备的要求,是高质量、高 In 组分 InGaN 生长的主要难点。

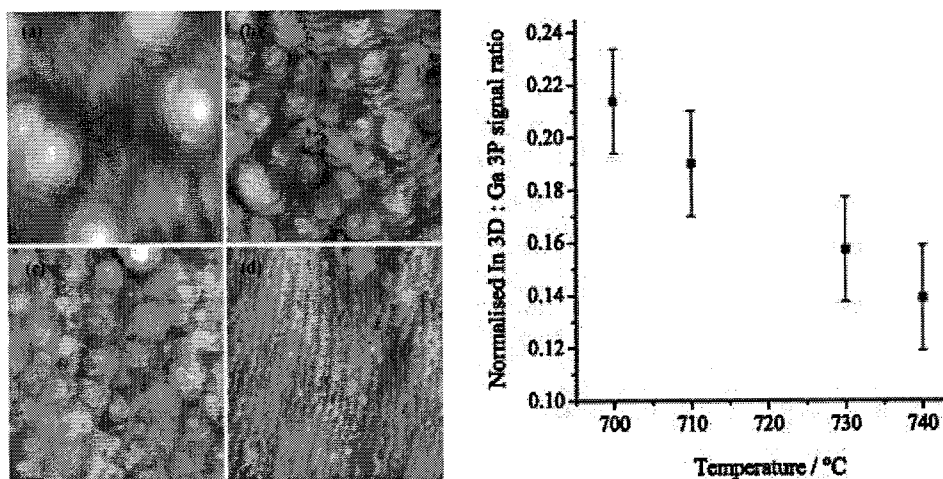


图 1.3.1-2 InGaN 形貌、组分随温度变化^[34]

Figure 1.3.1-2 The morphology and content of InGaN versus growth temperature^[34]

具体来说,对于绿光波段的 InGaN 材料,如果不考虑由于量子斯塔克效应(QCSE)导致的发光波长红移等因素的影响,实现发光波长大于 500 nm,材料中的 In 组分通常高达 25~30%左右^[35]。事实上,在如此高的组分下单单靠调节生长温度与速率形成的生长窗口(台阶流+足够高的 In 组分)已基本不存在^[36]。为

此, 必须引入新的生长变量——斜切角。这样可以通过减小台面宽度 (增加斜切角) 使得原子在较短的原子迁移长度 (低温+高生长速率) 时也能够有效并入 kink 位置, 避免在台面上形成二维岛, 从而实现台阶流生长。

1.3.2 衬底斜切角与生长模式

对于一个具有邻晶面结构的衬底而言, 其斜切的角度、方向是我们比较关注的参数。以氮化物外延中最常用的蓝宝石衬底为例, 图 1.3.2-1 中 (a) 为晶棒被加工成晶圆的示意图, 单晶晶棒通过带有一定角度的刀片切割得到具有 (b) 中邻晶面表面结构的晶圆, 再通过化学机械抛光 (CMP), 清洗等步骤便得到了所用的蓝宝石衬底, 调节切割的角度和方向便可以得到具有不同斜切方向、不同斜切角大小的衬底。(b) 为衬底斜切角与台面宽度的示意图, 从几何关系可得如下公式:

$$\tan \theta = \frac{h}{w} \dots \dots \dots (1.3.2)$$

对于蓝宝石衬底上生长的氮化镓, 考虑单原子台阶情况, h 通常是晶格常数 c 的一半, 即 $h = 0.25925 \text{ nm}^{[37]}$, 依据式 1.3.2 可得出斜切角与台面宽度之间的关系, 如图 1.3.2-2 所示。当斜切角为 0.2° 时, 台面理论宽度为 74.3 nm ; 当斜切角增加到 0.4° 时, 台面理论宽度减小到 37.1 nm ; 而斜切角为 0.8° 时, 台面理论宽度为 18.6 nm 。从以上数据不难看出, 斜切角微小的变化可以引起台面宽度的巨大改变。

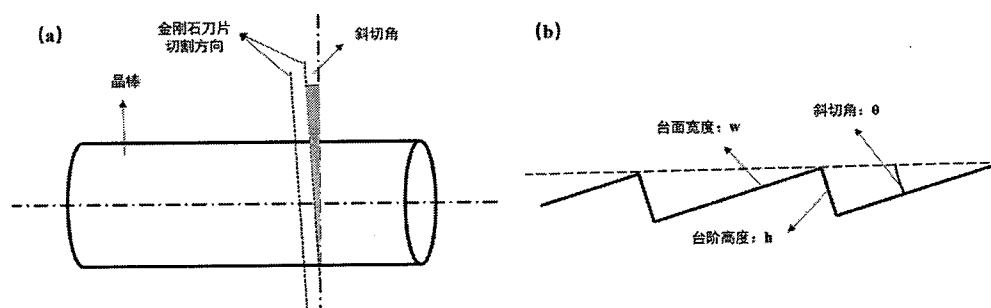


图 1.3.2-1 (a) 晶棒加工成晶圆; (b) 具有邻晶面结构的衬底表面

Figure 1.3.2-1 (a) Crystal bar is processed into wafers; (b) substrate with vicinal

台面宽度的减小无疑有助于低迁移长度的原子越过整个台面而并入到台阶 kink 位置, 从而实现台阶流生长模式。与此同时, 可以采用低生长温度和高生长

速率来提高 InGaN 材料中的 In 组分, 这样便同时实现了 InGaN 的高质量与高 In 组分。理论上讲, 通过增加衬底斜切角, 我们可以实现高 In 组分 InGaN 材料的台阶流生长, 但是事实上高 In 组分 InGaN 材料的生长还会遇到很多其它问题, 如 In 偏析^{[38][39][40]}、应力释放^[41]、trench 缺陷^{[42][43][44]}等等一系列的问题, 总体而言高 In 组分 InGaN 的生长仍是非常困难的。此外我们还需要注意的是, 斜切角导致的台面宽度变化不仅会对 InGaN 的生长模式产生影响, 也会影响到其它单层的生长, 如 n-GaN^[45]、p-GaN^[46]等。如何选择衬底的斜切角来外延生长器件, 是非常值得研究的。

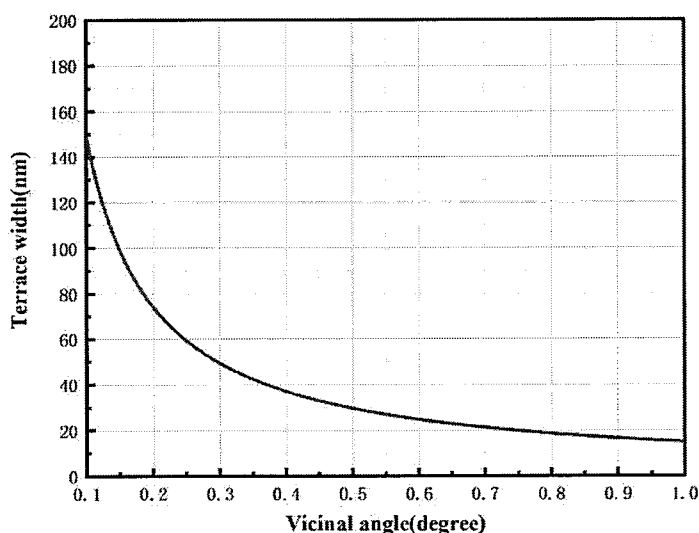


图 1.3.2-2 斜切角与台面宽度的关系

Figure 1.3.2-2 vicinal angle versus terrace width

1.4 本论文的研究内容与工作安排

本论文主要关注衬底斜切角这一参数, 分别研究其对 n-GaN (template 的制备)、InGaN、p-GaN 生长、性能的影响。

内容安排如下:

第一章, 主要论述了 InGaN 绿光发光器件的应用背景、国内外研究进展、高 In 组分 InGaN 材料的生长难点以及斜切角对突破难点的意义。

第二章, 简单叙述了在本论文涉及的工作中所用到的生长、测试设备的原理、型号, 以及对应测试方法等。

第三章，以获得大斜切角 GaN-on-sapphire template 为目标，分析了生长中遇到的台阶聚并现象的产生机制，研究了不同生长参数对聚并的影响，最终得到了表面平整基本无聚并、晶体质量良好的 template。

第四章，研究了斜切角对 InGaN 材料的影响，从生长模式、In 组分、发光特性等方面做了详细分析。

第五章，主要研究了斜切角对 p-GaN 电学特性的影响及其物理机制。

第六章，对全文工作的总结，包括工作成果、不足和对以后工作的展望。

第2章 生长设备与表征测试方法

在本章中，我们主要针对论文工作中将要涉及使用的 MOCVD 系统、表征与测试手段做简要介绍。

2.1 材料生长系统

2.1.1 MOCVD 系统简介

本论文实验中所使用的材料生长设备为金属有机化合物气相沉积装置 (Metal Organic Chemical Vapor Deposition)，设备是来自德国 Aixtron 公司的 6×2 in. TS-6 商业化机台，反应室为近耦合喷淋式 (CCS)，如图 2.1.1 所示。



图 2.1.1 Aixtron TS-6 MOCVD 机台

Figure 2.1.1 Aixtron TS-6 MOCVD system

MOCVD 设备所用的 III 族 MO 源分别为三甲基镓 (TMGa)、三乙基镓 (TEGa)、三甲铝 (TMAI)、三甲基铟 (TMIn)；V 族源为氨气 (NH_3)；n 型掺杂源为硅烷 (SiH_4)；p 型掺杂源为二茂镁 (Cp_2Mg)；所用载气为氮气 (N_2) 或者氢气 (H_2)。本设备配备有在位监测系统，从而通过对反射率曲线拟合可以获得材料生长速率。

2.1.2 MOCVD 原理介绍

MOCVD 是现代材料外延领域的一种极其重要的外延手段，不仅是制备化合物半导体异质结、量子阱等低维纳米结构的主要技术，也是生产基于化合物半导体的光电子、微电子设备的重要方法^[31]。其生长速率介于分子束外延（MBE）和氢化物气相外延（HVPE）之间，适中的生长速率与较好的材料质量使得其广泛应用于工业生产之中。

MOCVD 设备依据其反应腔室设计可分为多种，当前商业化机台中有代表性的为美国 Veeco 公司的高速转盘式（Turbo Disk）、德国 Aixtron 公司的近耦合喷淋式以及日本公司水平式，近年国产厂商中微也推出了国产化的 MOCVD 机台。无论设备的设计如何，MOCVD 的基本原理仍是相同的，生长系统一般包含原材料输运分系统、反应室分系统、尾气处理分系统、控制系统以及原位检测系统等。

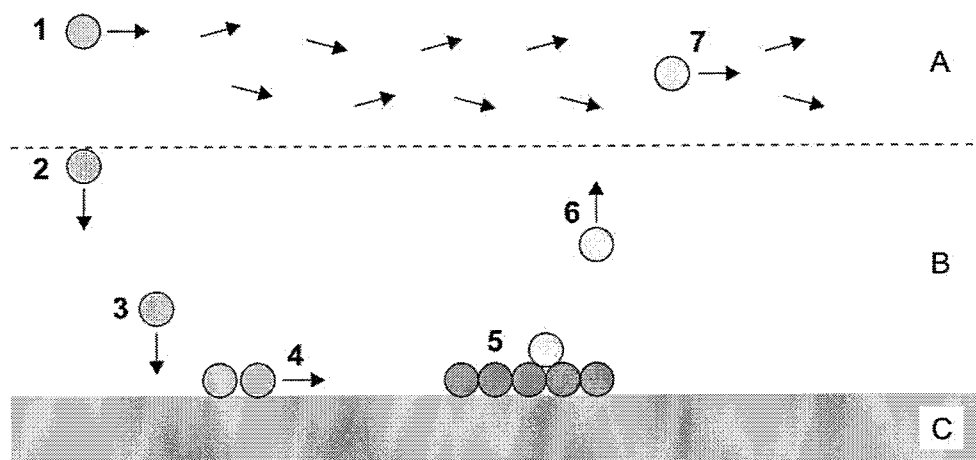


图 2.1.2 MOCVD 原理图

Figure 2.1.2 Diagram of MOCVD

外延生长时，挥发性的金属源首先借助载气输运到反应室内，然后通过梯度浓度扩散的方式到达外延衬底表面，高温会使得源发生分解，在衬底上分解产生的反应物原子与 V 族原子反应生成外延层，反应副产物与未反应的源最后会被尾气回收装置处理掉。图 2.1.2 是 MOCVD 反应室中发生的反应、输运示意图。

反应步骤如下：

1. 金属有机源、V 族源等通过载气输运进入反应室内；
2. 反应物分子扩散进入气流的边界层；
3. 反应物原子、分子吸附在衬底上；

4. 反应物原子在衬底表面扩散迁移，并入晶格能量最低处（如台阶 kink）；
5. 副产物与未反应的原子、分子解吸附离开衬底表面；
6. 副产物与未反应的原子、分子越过边界层重新进入主气流之中；
7. 副产物等被载气带离反应室。

2.2 表征与测试方法介绍

2.2.1 光学显微镜（OM）

光学显微镜（Optical Microscope）是表征半导体材料表面形貌最简单、方便的一种方式，由于半导体的很多微观结构改变都能反映在其表面光学显微镜照片上，比如氮化物外延时应力过大造成的裂纹，生长中出现的 Hillock、V-pits，或者是外延生长时反应室掉渣等等。光学显微镜设备简单，可以置于 MOCVD 设备旁，这样生长完成取出外延片便可通过光学显微镜对外延质量做初步的分析。

本文中采用的光学显微镜是 Nikon LV150N，配备有 CCD 摄像头用于拍摄照片。

2.2.2 原子力显微镜（AFM）

为了能够表征半导体表面的微观形貌，需要用到原子力显微镜（Atom Force Microscope），其测试可以在常规环境下进行，操作简便，分辨率高，能够获取诸如样品表面原子台阶等信息，是最常用的半导体表面形貌表征手段。其基本原理是利用尖锐针尖在样品表面做逐行扫描，针尖与样品表面的原子间的相互作用力会导致针尖所在的悬臂发生微小形变^[36]，如图 2.2.2（a）所示，悬臂受力形变满足胡可定律（公式（2.2.2））：

$$F_z = k \cdot \Delta Z \dots \dots \dots (2.2.2)$$

其中 k 为悬臂的弹性系数， F_z 为受力， ΔZ 为形变。

针尖的背面被加工成光学显微镜，能够反射监测激光束，激光被反射之后会进入光敏位置检测器（PSD），如图 2.2.2（b）所示。设备工作时，样品表面的起伏会导致悬臂发生相应的形变，从而改变激光入射到 PSD 中的位置，进而给出样品表面的分布信息。

本论文工作中使用的 AFM 为 Veeco 公司的 Dimension 3100 型原子力显微镜，配备 Si 针尖，针尖曲率半径为 10 nm。

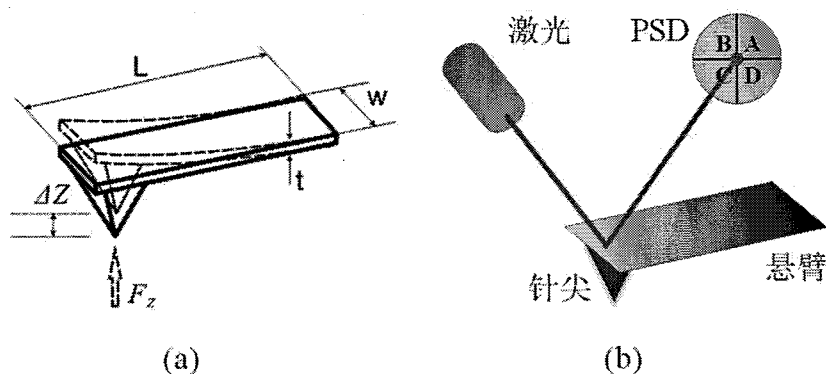


图 2.2.2 AFM 原理图

Figure 2.2.2 Diagram of AFM

2.2.3 扫描电子显微镜 (SEM) 和阴极荧光 (CL)

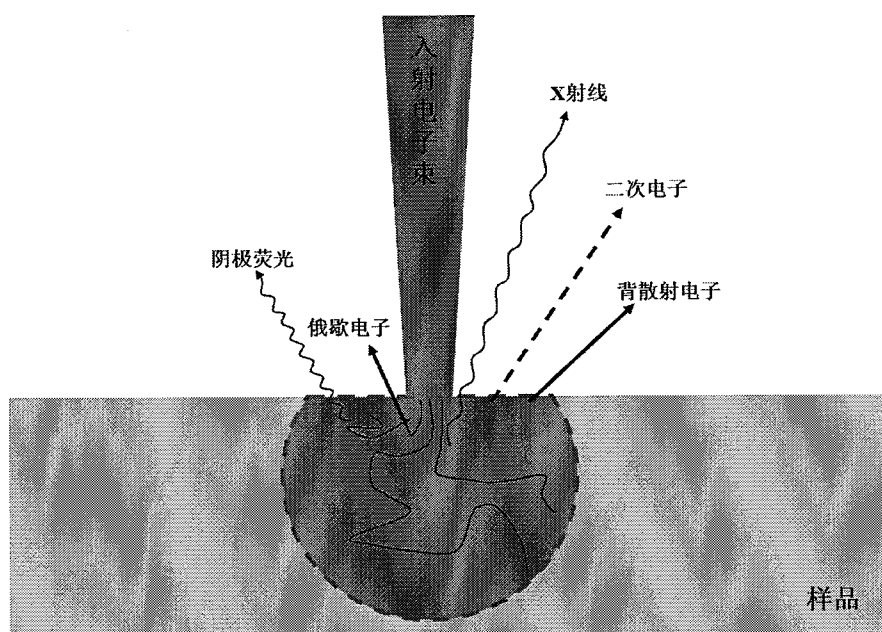


图 2.2.3 电子与样品的相互作用示意图

Figure 2.2.3 Diagram of interaction between electron and sample

扫描电子显微镜 (Scan Electron Microscope) 也是一种常用的样品形貌表征手段。当经过聚焦的电子束流轰击样品表面，入射电子与样品相互作用会产生诸如俄歇电子、背散射电子等 (如图 2.2.3 所示) 次生信号，通过对这些信号的分析便可以获得样品表面、截面的有关信息。通过配合其它插件如能谱仪 (Energy

Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometer)、阴极荧光(Cathodoluminescence)等, 可以获取更加丰富的信息。在本论文的工作中, SEM 除了用于观察表面形貌之外使用到了其阴极荧光的功能, 即用入射高能电子束(1~20 keV)对半导体进行激发、产生非平衡的电子空穴对引起发光。CL 可以对 GaN 中的穿透位错进行无损探测, 当对样品进行高空间分辨率的阴极荧光微区扫描测量时, 能够观测到样品表面因为穿透位错导致的发光强度下降产生的暗点^[47], 从而统计穿透位错密度。此外, 利用 InGaN 量子阱材料在不同区域有不同波长的 CL 发光的特性, 可以表征 InGaN 量子阱材料中存在 In 组分不均的程度。

本文中使用的 SEM 是美国 FEI 公司的 Quanta 400 FEG, 并且配有 MonoCL3+ 附件。

2.2.4 光致发光 (PL)

2.2.4.1 常温 PL

光致发光 (Photoluminescence) 是材料在光照激发下产生发光的一种现象。对于具有一定禁带宽度 E_g 的半导体而言, 当用入射光子能量 E ($E > E_g$) 的光照射到半导体表面之后, 会把材料价带的电子激发到导带上去, 这种非平衡的电子与空穴会越过禁带发生复合, 能量以光子的形式重新释放, 产生光致发光^[48]。事实上, 在半导体被光激发之后, 存在多种辐射复合, 如图 2.2.4.1 所示, 可以提供

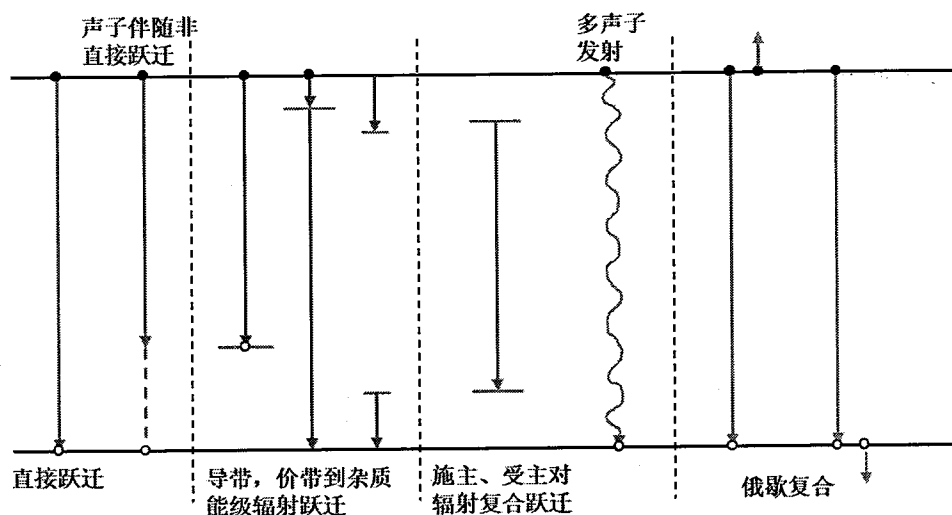


图 2.2.4.1 半导体中辐射复合示意图

Figure 2.2.4.1 Diagram of the radiative recombination process in semiconductors

关于半导体材料大量的本征性质与杂质缺陷的信息，如果配合上其它实验设备，在 PL 测试时改变半导体的温度、压力等，可以获得更加丰富的信息。在本论文的工作中，主要利用常温 PL 测试获取 InGaN 材料的发光波长、半宽和强度等信息，激发光源为 325 或 405 nm 半导体激光器。

2.2.4.2 变温 PL (TDPL)

对于 InGaN 材料而言，一个典型特点便是其存在由于组分不均、相分凝、厚度差异等原因产生的局域态^{[49][50]}，如图 2.2.4.2 所示。InGaN 的局域态与其光学特性密切相关，被认为是 InGaN 材料在高位错密度下具有很高发光效率的主要原因^[51]。为了能够获得局域态的有关信息，需要借助 TDPL 测试 (Temperature Dependent Photoluminescence)。正如图中所示，在低温时 (<70 K)，载流子被限制在了很深的势阱里面，此时发光波长相较于室温的波长会红移；升高温度后，部分载流子从深的势阱里再分布到浅一些的势阱里，于是发光波长会蓝移；继续升高温度，带隙随着温度升高导致的带隙收缩会占据主导作用，发光波长再次红移。通过变温 PL 测试可以获得载流子在局域态里分布的信息，也可以分析样品非辐射复合中心的激活能，还可以估计内量子效率等。

本论文中使用的低温 PL 装置是日本 HORIBA Jobin Yvon 公司的激光共聚焦拉曼光谱仪，型号为 LABRAM HR 800，样品装在封闭的真空装置样品台上，使

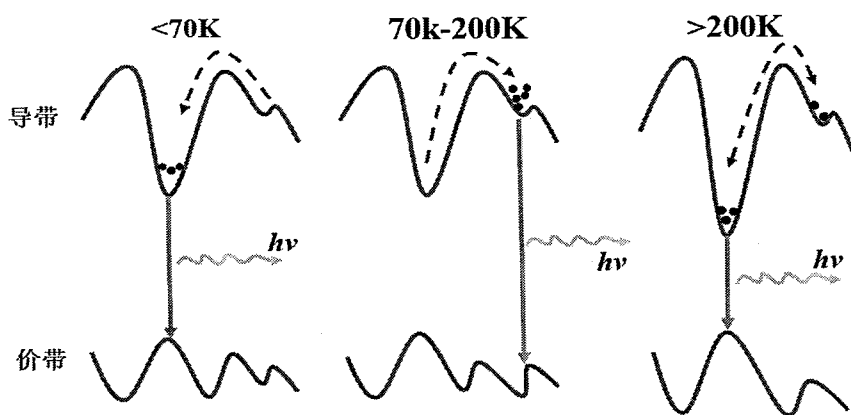


图 2.2.4.2 InGaN 材料局域态在不同温度下导致载流子再分布

Figure 2.2.4.2 Carrier redistribution under different temperature caused by InGaN localization

用低温冷却装置进行温度控制，激光光源为 405 nm，聚焦在样品表面的光斑直径约为 2 μ m。

2.2.4.3 PL-mapping

常用 PL 测试都是单点测试结果，容易受到偶然因素的干扰，采用多点、多次测量的方式虽然能够减小其不利影响，然而费时、费力。在工业生产中经常用到另一种 PL 测试手段：PL-mapping，可以在短时间内快速准确获取整个外延片的 PL 信息（波长、半宽、强度等）并给出平均值，是 LED 行业常用的一种测试设备。其基本原理非常简单，激发激光在计算控制的伺服机构的操作下对外延片表面做逐点扫描，得到的 PL 信息被探测器收集后经过软件处理绘制为整个外延片的 PL“地图”。本论文工作中的 PL-mapping 设备来自北京中拓公司生产的 IM-1130 移动机柜手动型光谱仪，激发光源为 375 nm 的紫外激光器。

2.2.5 高分辨 X 射线衍射（HRXRD）

高分辨 X 射线衍射（High Resolution X-Ray Diffraction）是一种最常用的，获取外延层的质量、厚度、应变以及组分等信息的测试方法^[52]，而这些参数对于外延生长而言都是及其重要的参数，因此 HRXRD 是外延生长中最重要的测试手段。X 射线晶体衍射技术最早可以追溯到劳厄和布拉格父子等人的工作，20 世纪初布拉格父子将晶体对 X 射线的衍射以反射的形式给出了数学描述，即著名的 Bragg 方程：

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \dots\dots\dots (2.2)$$

上式中 d 为晶面之间的间距， θ 为 Bragg 衍射角，n 为衍射级数， λ 为 X 射线波长。Bragg 方程把复杂的衍射过程用相对简单的反射给予了描述：如图 2.2.5 所示^[53]，对于晶体而言，当 X-Ray 入射到原子上，电子受周期变化的电磁场作用而产生振动，从而使每个电子都成为一个新的次生波源，且发出的电磁波（X-Ray）与入射 X-Ray 频率一致，这些电磁波相互之间发生干涉作用使得某些方向上波发生叠加，可以观测到衍射线，另一些方向上相互抵消，没有衍射线。这个过程实际可以等效为入射 X-Ray 经过不同晶面“反射”之后会产生光程差。如果光程差满足特定的关系（等于波长的整数倍）时便会出现干涉，此时根据 Bragg 方程

(式 2.2) 便可推算出晶面间距等信息。在实际应用中, HRXRD 测试设备根据光源、样品和探测器的转动方式分为多种扫描方式, 能够获得样品更加丰富的信息。下面对本论文工作中涉及的 HRXRD 测试方法做简单介绍。

本论文中使用的 HRXRD 设备为 D8 Discover 型高分辨率 X 射线衍射仪, 产自德国 Bruker 公司。

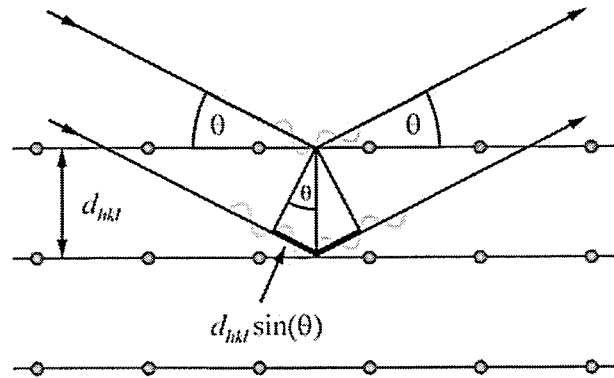


图 2.2.5 X 光经过晶格衍射示意图^[53]

Figure 2.2.5 X-ray diffraction of two rays at neighboring lattice planes^[53]

2.2.5.1 双晶摇摆曲线

双晶摇摆曲线, 又称 Rocking curves, 可以获得样品外延层的特定衍射峰的位置和半宽信息, 从而可以判断外延层缺陷多少。通过对 Bragg 公式微分有:

$$\Delta d \sin\theta + d \cos\theta \cdot \Delta\theta = 0 \dots\dots\dots (2.2.5.1 - 1)$$

$$\Delta\theta = -\tan\theta \cdot \Delta d \dots\dots\dots (2.2.5.1 - 2)$$

由此可见, 面间距 d 的改变会导致衍射角也发生改变。当晶体由于某些因素 (如缺陷) 导致面间距变化进而导致衍射角发生改变, 衍射角的变化会使得衍射峰的半峰宽 (FWHM) 也会随之增大, 据此可以根据双晶摇摆曲线测得的 FWHM 来表征晶体质量。

具体实验布置如图 2.2.5.1-1 所示^[48], 在测试时 X 光源产生的 X 射线经过限束装置处理成为近单色平行光, 入射到样品表面之后产生反射光, 再被探测器收集。整个过程中, 探测器和入射 X 光源的位置均保持不变, 只有样品绕轴 2 (ω 轴) 在衍射角附近进行转动, 这种扫描方式也叫 ω 扫描, 记录的强度与 ω 的关系曲线, 即摇摆曲线。利用摇摆曲线, 除了如前面所述可以用 FWHM 来表征晶

体质量 (FWHM 越小, 缺陷越少, 晶体质量越好) 之外, 还可以获得缺陷、位错密度、马赛克结构、曲率、外延层厚度等信息^[54]。

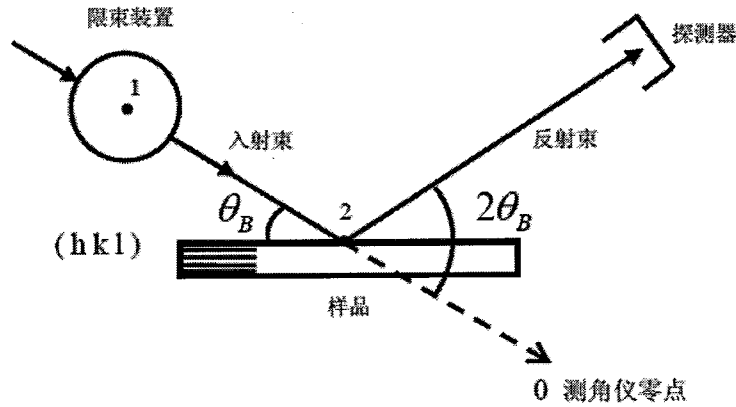


图 2.2.5.1-1 双晶摇摆曲线测试^[48]

Figure 2.2.5.1-1 Rocking curve measurement^[48]

双晶摇摆曲线除了可以获得晶体质量有关信息, 还可以得到样品斜切角有关信息, 测试方法如图 2.2.5.1-2 (a) 所示^[55], 以蓝宝石上生长的 GaN 为例, 由于样品表面是一个邻晶面结构, 存在一个斜切角 δ , 那么在测试时这个斜切角会导致扫描到的摇摆峰位 ω 发生变化, 关系如式 2.2.5.1-3:

$$\omega = \delta + \theta \dots \dots \dots (2.2.5.1 - 3)$$

式中 θ 是理论布拉格衍射角。此时通过改变样品的 ϕ 角, 衬底斜切方向与衍射平面不再同一个平面内, 式 2.2.5.1-3 变成下式:

$$\omega = \delta \cos \varphi + \theta \dots \dots \dots (2.2.5.1 - 4)$$

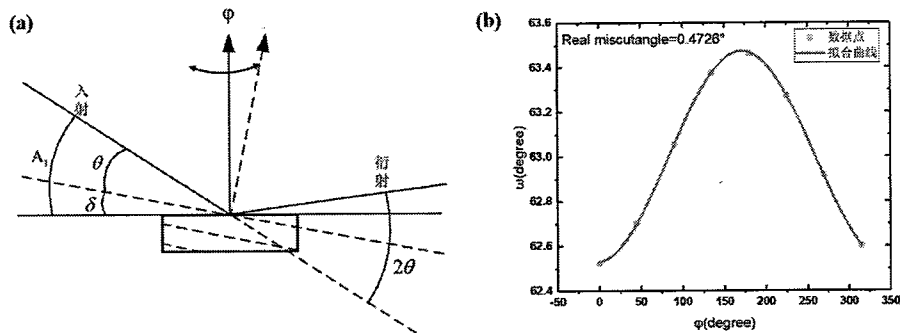


图 2.2.5.1-2 (a) 斜切角测量原理^[55]; (b) template 斜切角测试结果

Figure 2.2.5.1-2 (a) schematic diagram of miscut measurement^[55]; (b) template miscut measurement result

即斜切角在衍射面的投影。在实际测试时, 改变 φ 并分别测量得出摇摆曲线, 得出不同的 φ 下的 ω , θ 是已知的, 再采用拟合的方式便可以得出 δ 大小。一个典型的斜切角测量结果如图 2.2.5.1-2 (b) 所示。

2.2.5.2 三晶 $\omega/2\theta$ 联动扫描

对于多元合金组分或者量子阱结构, 组分大小、单层厚度、周期数目等是非常重要的信息, 为了获得这些信息可以使用三晶 $\omega/2\theta$ 联动扫描。三轴衍射过程中 ω 方向的信号与位错产生的晶面倾斜相关, 它具有较宽的衍射峰; $\omega/2\theta$ 方向的信号与各层的面间距、厚度有关, 可以清晰地给出单层衍射峰。双晶衍射中, ω 和 $\omega/2\theta$ 的信号叠加产生一个很宽的谱, 不能清晰地分辨出不同外延层的衍射峰。利用三晶衍射, 可以把不同外延层的衍射峰准确的区分开来, 配合计算机拟合可以获得外延层的晶格失配、组分、弛豫度、厚度和周期等信息。

三晶衍射的实验布置如图 2.2.5.2 所示^[48], 测试时 X 射线仍然是先经过限束装置处理变成近单色平行光, 入射到样品晶体表面, 样品可以做 $\omega/2\theta$ 和 ω 旋转, 反射的 X 射线经过分析晶体之后被探测器收集。

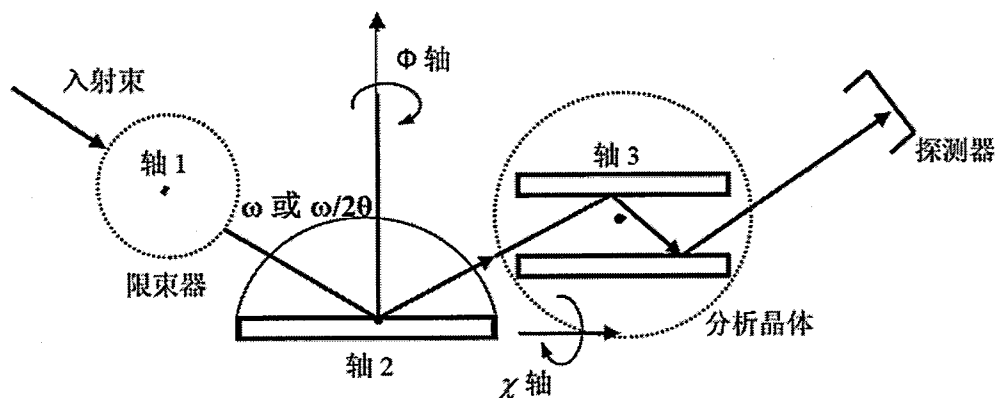


图 2.2.5.2 $\omega/2\theta$ 衍射示意图^[48]

Figure 2.2.5.2 Diagram of $\omega/2\theta$ diffraction^[48]

2.2.6 霍尔测试 (Hall)

半导体的电学特性如电阻率、载流子浓度等信息通常采用霍尔测试采集。霍尔测试是基于半导体中的霍尔效应, 基本原理如图 2.2.6 中 (a) ^[36]所示, 对于一个半导体样品, 如果在 z 轴方向上施加一个磁场 B , 在一对不相邻的电极上通上

电流 I ，在另一对不相邻的电极上测量电压的变化 V ，那么样品的霍尔系数 R_H 由以下公式给出：

$$R_H = \frac{V_h \cdot d}{I \cdot B} \dots \dots \dots (2.2.6 - 1)$$

式中 d 为样品厚度， V_h 为测量的霍尔电压。同时载流子浓度由以下公式给出：

$$q = \frac{1}{R_H \cdot e} \dots \dots \dots (2.2.6 - 2)$$

测试样品电阻率时，如图 2.2.6 (b) 所示将样品制备为正方形，确保薄膜样品的厚度与电阻均匀，表面完整没有空洞、凸起等缺陷。在样品表面蒸镀金属的方式制备四个接触点（对于导电性较好的 n -GaN 也可采用点钎的方式制备接触点），且接触点应该尽量位于薄膜边缘且对称。首先在触点 1 和 2 之间加上电流 I_{12} ，测量触点 3 和 4 之间的电压 V_{34} ；然后再在触点 2 和 3 之间加上电流 I_{23} ，测量触点 1 和 4 之间的电压 V_{14} ，那么样品电阻率由以下公式给出：

$$\rho = \frac{\pi d}{2 \ln 2} \left[\frac{V_{34}}{I_{12}} + \frac{V_{23}}{I_{14}} \right] \cdot F(Q) \dots \dots \dots (2.2.6 - 3)$$

式中， d 是被测样品的厚度， Q 是对称性因子， F 是相关系数。根据样品的电阻率和霍尔系数还可以计算出载流子的迁移率为 $\mu = R_H / \rho$ 。

本论文工作中使用的霍尔测试仪器为英国 Accent HL5500PC 霍尔效应测试系统，测试方法为范德堡法。

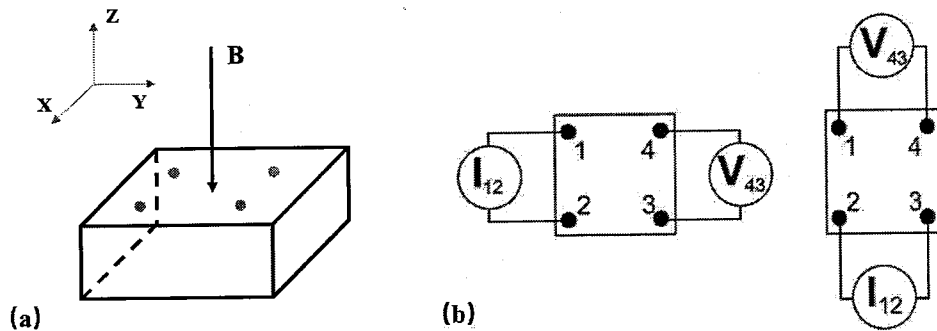


图 2.2.6 霍尔测试原理图^[36]

Figure 2.2.6 Diagram of Hall measurement^[36]

2.2.7 二次离子质谱 (SIMS)

为了获得半导体样品中元素分布情况（深度、浓度、种类等信息），经常用到二次离子质谱测试（Second Ion Mass Spectroscopy）。其基本工作原理是利用一

次离子束轰击样品表面，再收集产生的二次离子利用质谱仪分析其种类与浓度，来获得样品表面信息（如图 2.2.7 所示）。SIMS 是所有表面分析方法中灵敏度最高的一种，测定浓度下限可达 ppm 乃至 ppb 级别，同时，SIMS 具有良好的空间分辨率，横向分辨 $<50\text{nm}$ ，深度分辨可达单原子层^[48]。但是同时需要注意的是，SIMS 是一种有损测试手段，离子对表面的轰击会破坏样品，特别是动态 SIMS 需要通过轰击进行刻蚀，来获得样品更深处的信息。此外 SIMS 测试如果需要进行精确可信的定量分析，必须进行认真、细致的参考样校准，对测试者的操作水平要求较高。

本论文工作中涉及的 SIMS 测试，均是委托第三方专业测试机构：EAG-shanghai 实验室。

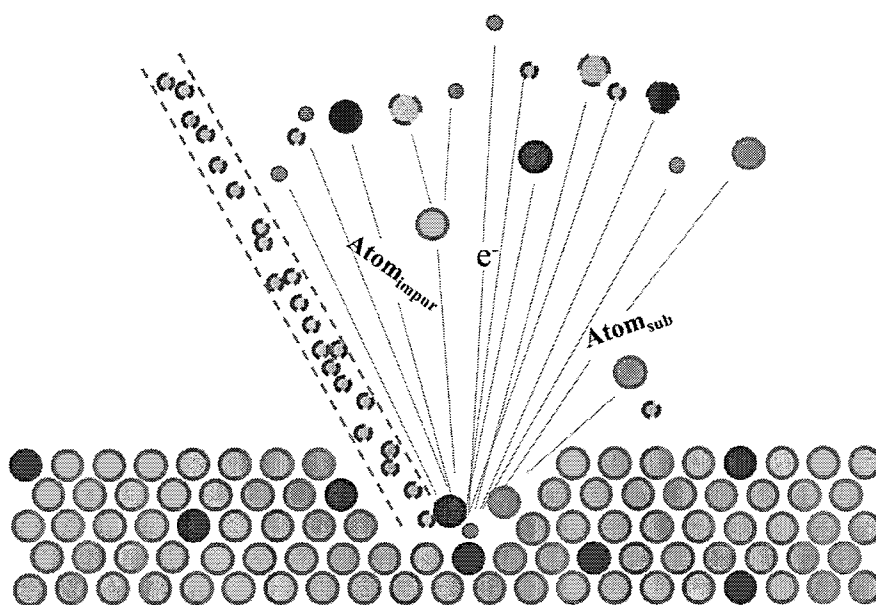


图 2.2.7 离子与样品表面相互作用示意图

Figure 2.2.7 Interaction between ions and surface of sample

第3章 大斜切角蓝宝石衬底上 GaN 生长

氮化镓外延生长过程中衬底的选择对材料生长、器件性能有很大影响。一般而言 GaN 自支撑衬底具有无晶格失配、位错密度低、晶体质量好等优点，但是目前其价格较高，且没有大斜切角的自支撑衬底，本论文通过在大斜切角的蓝宝石衬底上生长 GaN 来制备 template。对于大斜切角蓝宝石衬底，如果直接套用针对小斜切角衬底的生长程序会出现严重的台阶聚并现象。为此，在本章中我们研究了不同斜切角、不同斜切方向的蓝宝石衬底上 GaN 的外延生长。我们分析了台阶聚并产生的原因，发现通过提高生长速率或者增加 V/III 等方式可以在一定程度上抑制台阶聚并的产生，从而获得表面平整基本无聚并的大斜切角 template，并采用 HRXRD 和 PL 等手段确认了材料的晶体质量良好。

3.1 台阶聚并现象与原因

3.1.1 台阶聚并现象

首先，我们尝试采用经典的两步生长法在不同斜切角蓝宝石衬底上外延生长 GaN 制备 template。发现如果保持其它生长参数不变，当衬底的斜切角从 0.2° 增

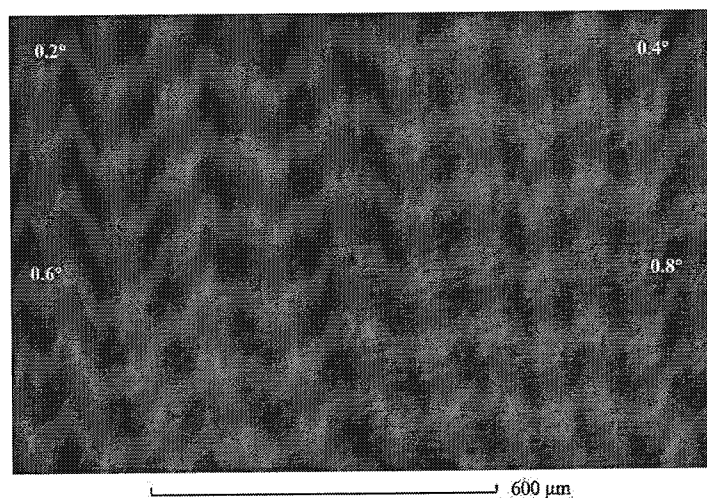


图 3.2.1-1 不同斜切角 template 表面光学显微镜照片

Figure 3.2.1-1 Optical-microscope pictures of template morphology with different miscut angle

加到 0.4° 、 0.6° 、 0.8° 时，在光学显微镜下就很容易观察到 template 表面出现条纹状起伏，且起伏程度随着斜切角的增加而变大，如图 3.2.1-1 所示。文献对此现象有过报道，比如日本的 A. Nakamura *et al.* 研究不同斜切角蓝宝石衬底上外延生长 GaN 基 LED 时，观察到了“霜状”表面^[46]。这种表面的条纹状起伏一般认为是由于台阶聚并导致的。

台阶聚并是一种特殊的生长模式，完全意义上的台阶聚并会导致邻近台阶发生合并，表现为原先的均匀、窄台阶聚并形成了不均匀、宽台阶。如图 3.2.1-2 所示^[31]，从左往右依次代表了外延一层时台阶的运动状态，图中红色线条代表了一级台阶的台面宽度，可以看出如果窄台面生长速率快于宽台面，导致生长完一层之后，原先邻近的一个窄台面与宽台面聚并形成了一个新的更大的台面。但是很多时候生长模式会介于台阶流生长模式和台阶聚并模式之间，此时邻近台阶聚并不明显，只是会观察到周期性的表面起伏（ μm 级别）^[56]，我们在大斜切角蓝宝石衬底上外延生长 GaN 就属于此种情况。通常台阶聚并对于材料外延是一种不利的生长模式，因为其会导致晶体表面结构发生改变，会加剧表面的粗糙程度。然而也有报道指出有序的台阶聚并的衬底可以作为纳米结构的模板^[57]。

台阶聚并现象在很多材料体系中都有报道，比如 GaAs^{[58][59]}、Si^[60]、KDP^[61]、GaN^[62]、AlN^[63]等等。一般认为当衬底的斜切角增加，会比较容易出现台阶聚并，

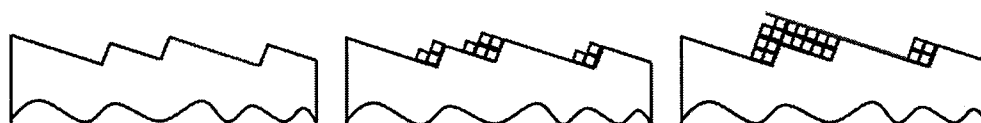


图 3.2.1-2 台阶聚并生长模式^[31]

Figure 3.2.1-2 Step bunching growth mode^[31]

或者说生长模式容易从台阶流模式向台阶聚并生长模式发生转变。为了实现大斜切角 template 的实用化，无疑需要设法抑制这种台阶聚并导致的表面条纹结构。

3.1.2 台阶聚并的原因

3.1.2.1 理论分析

为了抑制台阶聚并，首先必须清楚其形成原因。台阶聚并作为一种特殊的生长模式，分析其原因可以从影响生长模式的因素着手。影响外延生长模式的因素

很多,一般认为主要有以下几个:斜切衬底形成的台面宽度、原子自身的迁移长度和 ES 势垒。在第一章的绪论中我们已经介绍过了原子迁移扩散长度和台面宽度对生长模式的影响,当时讨论的范围限于原子迁移长度与台面宽度相差不大,然而如果原子的迁移扩散长度远大于台面宽度,那么生长模式还与另一个因素——ES 势垒有关。

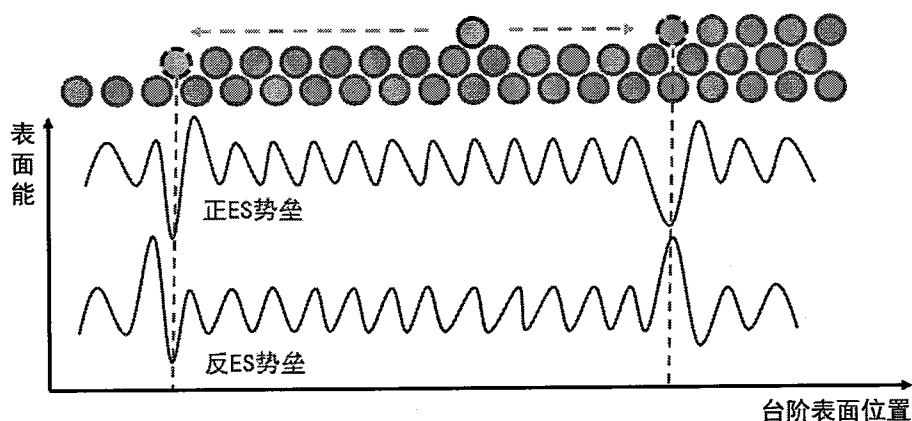


图 3.1.2-1 ES 势垒示意图

Figure 3.1.2-1 Diagram of ES-barrier

ES 势垒通常是指原子从上台面向下台面迁移时会遇到一个势垒,势垒的形成可能与台阶边缘存在的悬挂键有关,这一现象最早是由 Richard L. Schwoebel 和 Edward J. Shipsey 二人在研究晶体表面台阶运动时提出的^{[64][65]}。如图 3.1.2-1 所示,如果这个势垒会阻止上台面的原子落入下台面,原子会倾向于并入上台面台阶边缘,通常这种势垒称之为正 ES 势垒,反之,如果该势垒能够促进原子并入下一台面而阻止其并入上台面,便称之为反 ES 势垒。ES 势垒对生长模式的影响主要是通过以下方式进行:考虑一个具有表面台阶结构的晶体表面,在台阶流生长模式下,台面宽窄的变化主要由相邻两原子台阶生长(运动)速度差所决定:

$$\Delta S_k = V_{k+1} - V_k \dots \dots \dots (3.1)$$

式中 S 是台面宽度, V 是原子台阶运动速度,下标 k 代表不同层的台阶,如果 $\Delta S < 0$ 则说明台面在变窄, $\Delta S > 0$ 台面会变宽。另一方面由于生长时台面上会吸附原子,然后这些吸附的原子通过扩散运动到台阶边缘,最后在 Kink 处并入晶格,台阶完成生长。在上述过程中台面越宽,那么吸附的原子越多,台阶的生长(运动)速度也就越快,所以台阶运动速度 V 应该与台面宽度正相关:

$$V_k = C(S_k \gamma^+ + S_{k-1} \gamma^-) \dots \dots \dots (3.2)$$

式中 C 是比例系数, γ 代表原子并入不同台阶的几率, 那么原子台面宽度变化可以由下式给出:

$$\Delta S_k = C[\gamma^+ S_{k+1} + (\gamma^- - \gamma^+) S_k - \gamma^- S_{k-1}] \dots \dots \dots (3.3)$$

由上式可见原子台面宽度和原子并入不同台面几率会对原子台阶演变产生巨大影响。事实上 γ 可以认为是由 ES 势垒所决定, 正 ES 势垒对应 $\gamma^+ > \gamma^-$, 反 ES 势垒对应 $\gamma^+ < \gamma^-$ 。对于一个台面宽度不均匀的台阶而言, 如图 3.1.2-2 所示, 假定:

$$S_k > S_{k-1}, S_{k+1} \text{ \& } S_{k-1} = S_{k+1} \dots \dots \dots (3.4)$$

处于正 ES 势垒 (图 3.1.2-2(a)) 时, 考虑极端情况:

$$\gamma^+ \approx 1, \gamma^- \approx 0 \dots \dots \dots (3.5)$$

此时, 上台面吸附的原子基本不会落入下台面, 把式 3.4 与 3.5 代入式 3.3 可得:

$$\Delta S_k \approx C(S_{k-1} - S_k) < 0 \dots \dots \dots (3.6)$$

上式说明原来的宽台面 (S_k) 会变窄, 同时 ΔS_k 也会增加直到 $S_{k-1} = S_k$ 时, $\Delta S_k = 0$, 此时原先不均匀的台面已经变得均匀; 对于反 ES 势垒 (图 3.1.2-2 (b)), 做类似推导可以得:

$$\Delta S_k \approx C(S_k - S_{k-1}) > 0 \dots \dots \dots (3.7)$$

此时原来的宽台面会一直变宽, 即长的慢的窄台面 (S_{k+1}) 被宽台面 (S_k) 所“赶上”, 如图 3.2.1-2 所示, 于是发生了台阶聚并。此外, 有报道指出台阶聚并现象中经常还伴随着台阶边缘的弯曲^[53]。

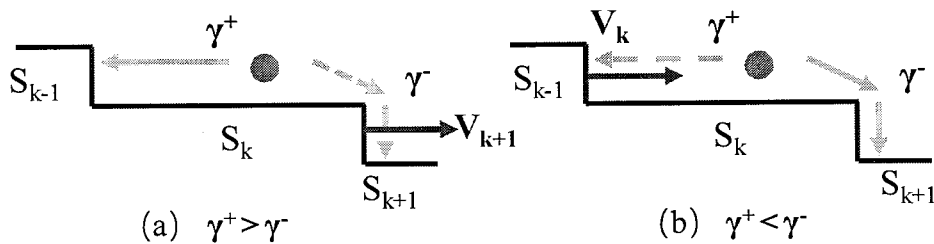


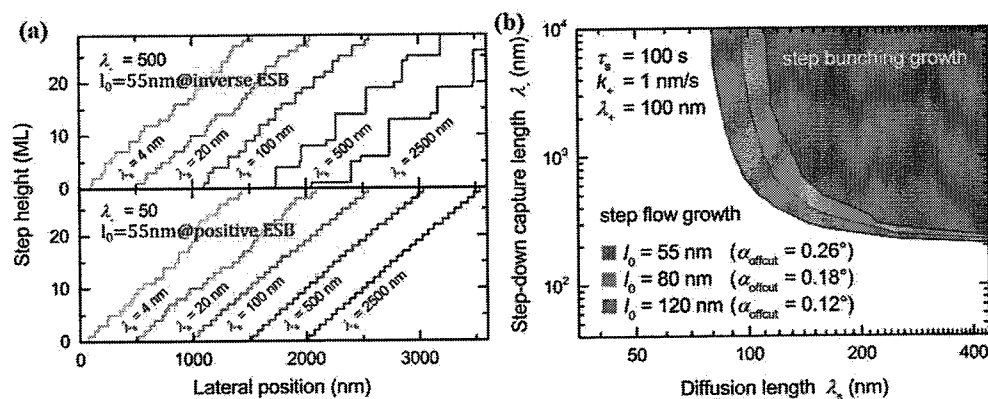
图 3.1.2-2 不同 ES 势垒对台阶生长影响示意图

Figure 3.1.2.1-2 Diagram of the influence of ES barrier on steps motion

3.1.2.2 模拟与实验

从上面的理论分析来看,反 ES 势垒和原子迁移扩散长度远大于台面宽度是台阶聚并出现的主要原因,但是这些因素与具体的生长参数的关系仍未知。为了获得生长模式(台阶变化)与生长参数之间关系,可以从晶体生长中的 BCF 理论入手,该理论最早由 Burton、Cabrera 和 Frank 所建立^[66],其基本原理是通过解原子在台阶表面迁移扩散方程,获得原子浓度分布,再结合 Monte-Carlo 模拟手段即可获得台阶变化。

柏林理工大学的 Konrad Bellmann *et al.*^[63]通过上述手段,基于 AlN 模型研究了原子迁移长度、台面宽度、ES 势垒和生长模式之间的关系,结果如图 3.1.2-3 所示,图中 l_0 表示台面宽度, λ_s 表示原子迁移长度。在反 ES 势垒的条件下(图 3.1.2-3 (a) 上部所示)随着原子迁移长度逐渐大于台面宽度,尤其是原子迁移长

图 3.1.2-3 蒙特卡洛模拟生长模式^[63]Figure 3.1.2-3 Growth mode simulated by Monte-Carlo method^[63]

度大于台面宽度一个数量级之后,生长模式已经从台阶流转变为台阶聚并。在正 ES 势垒的条件下(图 3.1.2-3 (a) 下部所示),即使原子迁移长度远大于台面宽度,生长模式仍然能够维持台阶流。在图 3.1.2-3 (b) 中则绘制出了不同生长条件下的生长模式分布图,可以看出大斜切角导致的窄台面、原子过长迁移距离、反 ES 势垒是导致台阶聚并生长模式的主要原因。美国北卡罗来纳州立大学的 Isaac Bryan *et al.*^[56]同样采用基于 BCF 理论的分析 and AlN 衬底做了类似的分析与实验,结果如图 3.1.2-4 所示,可以看出当生长温度从低温变到高温之后,原子迁移长度增加,生长模式从台阶流转变为了台阶聚并。

结合上述的理论分析与模拟,针对具体生长参数而言,台面宽度由衬底斜切角决定,由于我们的研究期望是获得大斜切角 template,所以无法通过减小衬底斜切角来减小台面宽度。ES 势垒的正负可能与原子表面结构相关,可以通过改变衬底表面结构来进行来实现,比如斜切方向、表面处理等。原子迁移距离则可以通过 MOCVD 生长参数调控,比如温度、V/III、生长速率等,在后续的实验中我们将主要通过调控这些因素来调控原子迁移距离。

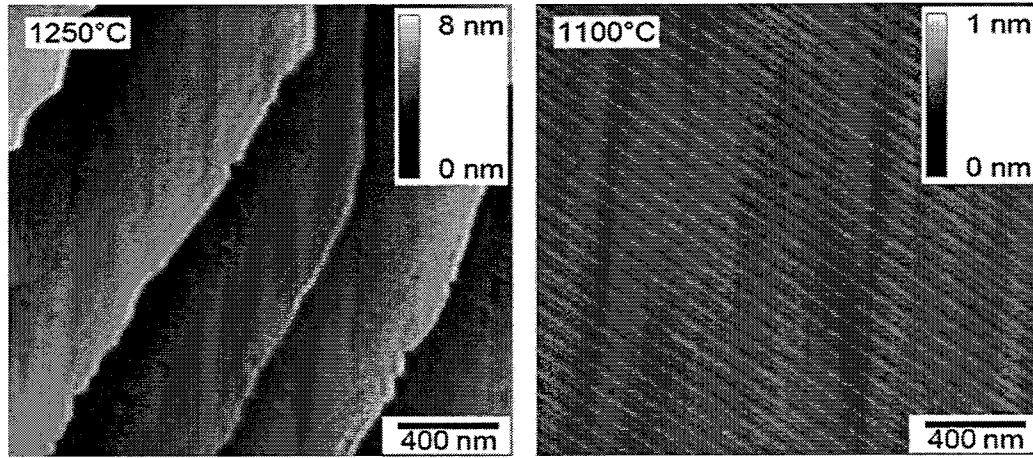


图 3.1.2-4 生长温度对生长模式的影响^[56]

Figure 3.1.2-4 Growth mode influenced by the temperature^[56]

3.2 台阶聚并抑制

在实验中,我们首先采用经典的两步法在蓝宝石衬底上外延 GaN,之后再外延一层 Si 掺杂的 n-GaN,掺杂浓度约为 $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。如无特殊说明,生长 n-GaN 过程中反应室的压力为 400 mbar,所用蓝宝石衬底斜切角为 0.4° ,斜切方向为蓝宝石的 m-axis。针对大斜切角衬底上容易出现台阶聚并现象,我们只对 n-GaN 的生长参数进行具体调节来抑制聚并,而不对成核层进行调节以避免对晶体质量造成不利的影响。总而言之,我们在尽量抑制台阶聚并的同时,还必须考虑 GaN 材料质量,在二者之间找到一个平衡点。

3.2.1 生长温度

在 GaN 的外延过程中,通常采用较高的生长温度,一般为 1000°C 以上,但是也不能太高以避免高温下 GaN 发生严重分解。由于生长温度与原子迁移长度正相关,降低生长温度可以减小原子迁移长度,所以我们研究了不同生长温度对

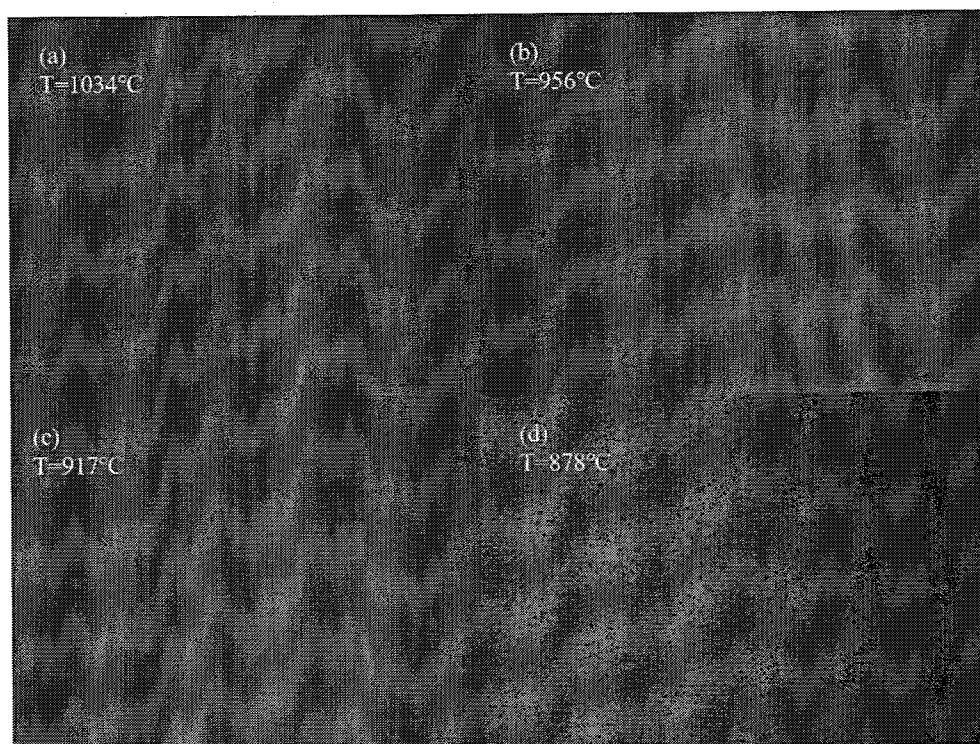


图 3.2.1-1 降低生长温度后 n-GaN 表面光学显微镜照片

Figure 3.2.1-1 Optical microscope figures of n-GaN with decreasing growth temperature

大斜切角 n-GaN 生长的影响。n-GaN 的生长温度分别是 1034°C、956°C、917°C 和 878°C。图 3.2.1-1 是在不同生长温度下的 n-GaN 表面光学显微镜照片，从中可以看出随着生长温度的降低，由于台阶聚并导致的表面条纹已经逐渐缓解，但是当温度降低到 878°C 之后，在表面我们能看见许多黑点。通过光学显微镜分析结合文献介绍^{[67][68][69]}，我们认为这些在低温生长 GaN 出现的六边形微坑应该是 V-pits，V-pits 的形貌结构如图 3.2.1-2 所示，其底部还连接着穿透位错（Thread

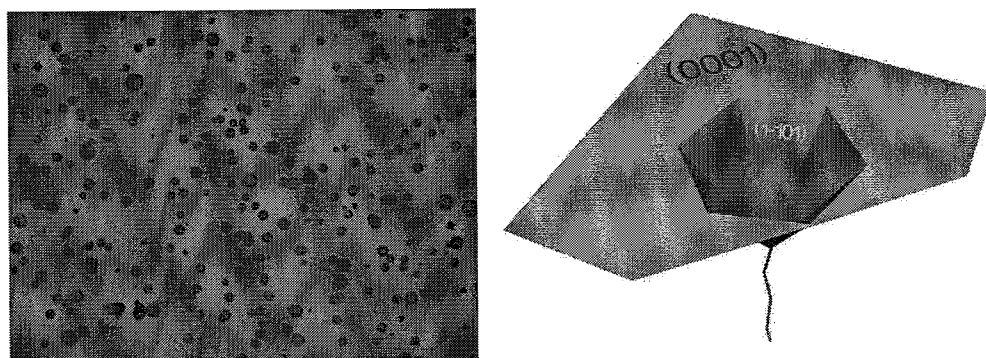


图 3.2.1-2 n-GaN 表面 V-pits 光学显微镜照片（左）与示意图（右）

Figure 3.2.1-2 Optical figure(left) and diagram(right) of V-pits in n-GaN

Dislocations)。通常认为 V-pits 的产生是 GaN 不同晶面的生长速度不同导致的： $\langle 0001 \rangle$ 晶向生长速度较快，而诸如 $\langle 1-101 \rangle$ 晶向的生长速率较慢，导致其生长时横向合并不完全，所以出现了 V 型坑 (V-pits)。这种 V 型坑在高温生长时会收缩成 TDs 露头的一点，而在低温下由于生长速度的差别明显，V 型坑的尺寸会越来越大。

事实上，过低的生长温度除了会引入 V-pits 之外，对于 GaN 晶体质量还会有不利影响，所以 n-GaN 的生长温度不能过低，从实验结果来看 956°C 是一个比较合适的温度。

3.2.2 生长速率

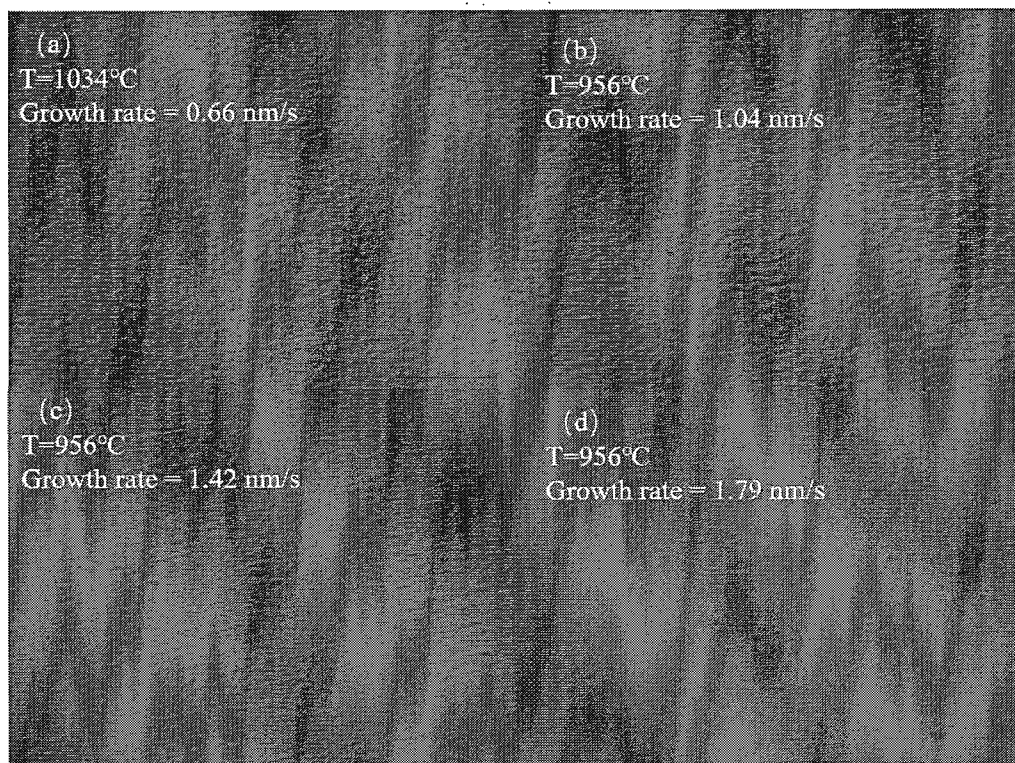


图 3.2.2-1 不同生长速率下 n-GaN 表面光学显微镜照片

Figure 3.2.2-1 Optical microscope figures of n-GaN with different growth rates

影响原子迁移长度的另一个因素便是生长速率，这是因为随着生长速率的增加，原子在表面迁移的时间便会减小，从而降低原子的迁移长度。在 MOCVD 外延生长中，如果反应处于输运控制区，此时的生长速率和 MO 源流量正相关，所以通过控制 TMGa 源的大小可以调节生长速率的快慢。在实验中，我们采用 956°C

的生长温度，改变 TMGa 流量来获得不同的生长速率，具体生长参数如表 3.2.2 所示，因为 TMGa 源的流量计最大流量只有 200 sccm，因而最大生长速率存在

表 3.2.2 不同生长速率下样品生长参数

Table 3.2.2 Growth parameters of samples with different growth rate

样品号	n-GaN 生长温度	TMGa 流量	NH ₃ 流量	V/III 比	生长速率
a	1034°C	67 sccm	5800 sccm	873	0.66 nm/s
b	956°C	100 sccm	5800 sccm	585	1.04 nm/s
c	956°C	134 sccm	5800 sccm	437	1.42 nm/s
d	956°C	167 sccm	5800 sccm	350	1.79 nm/s

上限。同时我们注意到由于 NH₃ 流量维持不变导致 V/III 随着 TMGa 流量的增加而减小，关于 V/III 对原子迁移的影响将在下一小节详细讨论。

图 3.2.2-1 是不同生长速率时 n-GaN 表面的光学显微镜照片，图 a 是采用正常 template 程序(即针对小斜切角优化的程序)在大斜切角上生长得到的 template 表面照片，可以看到表面非常粗糙，图 b、c 和 d 对应样品的生长温度均降低了 78°C，并增加了生长速率。从图片中可以看出，随着生长速率的增加，n-GaN 表面由于台阶聚并导致的条纹起伏逐渐被抑制，特别是当生长速率增加到正常程序的 2.5 倍(生长速率为 1.79 nm/s)时，表面已经是相当平整。这说明增加生长速率确实能够通过降低原子迁移长度的方式来抑制台阶聚并。然而，过快的生长速

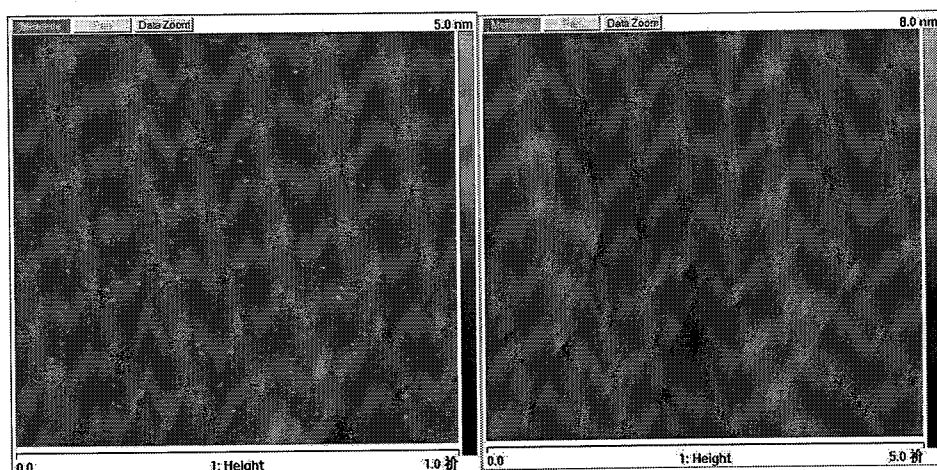


图 3.2.2-2 高速率下 n-GaN 表面 AFM 照片

Figure 3.2.2-2 AFM images of n-GaN with high growth rate

率也会带来一些问题,一个典型的问题是当 TMGa 流量很大时,可能会存在过剩的 Ga 残存在 GaN 表面^[70],即图 3.2.2-2 的左图中白色的小点。

3.2.3 V/III 比

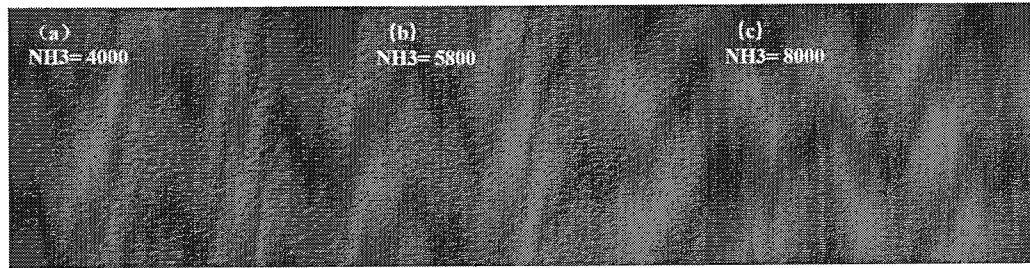


图 3.2.3-1 不同 V/III 生长的 n-GaN 表面光学显微镜照片

Figure 3.2.3-1 Optical microscope images of n-GaN with different V/III

表 3.2.3 不同 V/III 实验生长条件 (@400mbar)

Table 3.2.3 Growth condition with different V/III (@400mbar)

样品号	n-GaN 生长温度	TMGa 流量	NH ₃ 流量	V/III 比	生长速率
a	1034°C	67 sccm	4000 sccm	602	0.58 nm/s
b	1034°C	67 sccm	5800 sccm	873	0.49 nm/s
c	1034°C	67 sccm	8000 sccm	1204	0.30 nm/s

在 GaN 生长过程中, V/III 通常是由通入的 NH₃ 与 TMGa 的比例所决定。有报道^{[63][71]}认为改变生长时的 V/III 会对原子在表面的迁移扩散势垒产生影响,直接改变原子的迁移扩散长度或者 ES 势垒,从而影响生长模式。我们尝试固定 TMGa 流量,通过改变 NH₃ 流量来获得不同的 V/III,由于设备的 NH₃ 流量计同样存在最大量程限制,实际实验中 NH₃ 流量最大为 8000 sccm,具体实验条件如表 3.2.3 所示,生长得到的 n-GaN 表面光学显微镜照片如图 3.2.3-1 所示,从图中可以看出随着 V/III 的增加,表面越来越平整,表明提高 V/III 确实能降低原子迁移长度来抑制台阶聚并。对此可能的解释是增加 NH₃ 之后,表面的 V 族原子(N 原子)浓度增加,减小了原子的迁移长度,从而抑制了台阶聚并的发生。然而,我们认为改变在当前的 V/III 调节范围内,其大小对 ES 势垒的改变不明显,或者说不会导致 ES 势垒从反 ES 势垒到正 ES 势垒的改变,因为从前面的蒙特卡洛模拟与理论分析看出,在正 ES 势垒的情况,即使原子迁移长度非常长,生长模

式也不会从台阶流转变为台阶聚并生长模式，在我们的实验中，调节 V/III 虽然能够抑制却无法消除聚并。

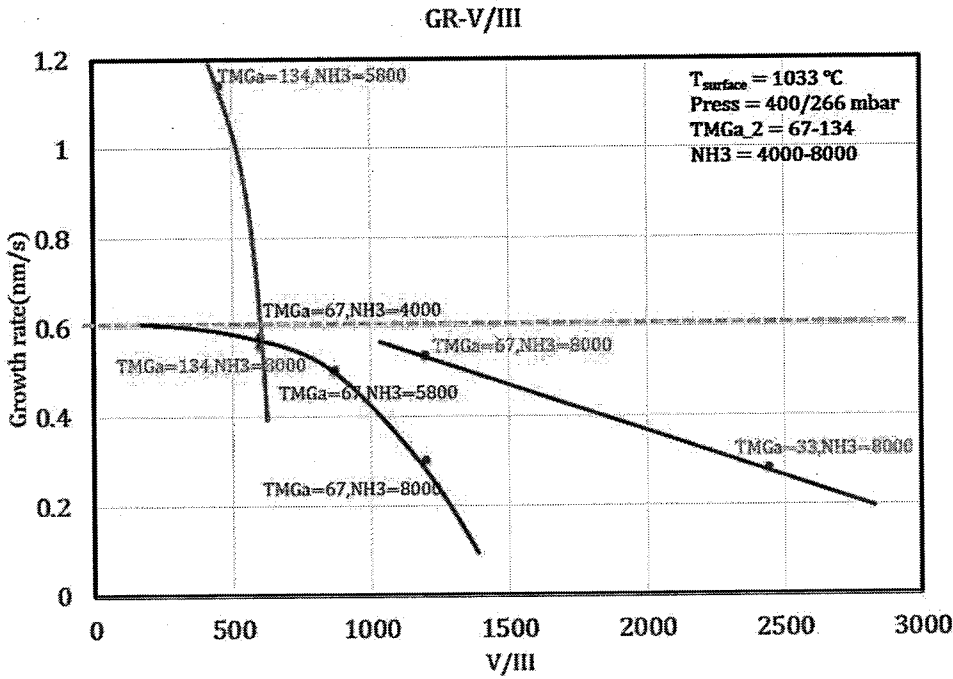


图 3.2.3-2 反应速率与 V/III 关系图

Figure 3.2.3-2 Growth rate-V/III

另外，从表格中还可以看出随着 NH₃ 流量的增加（V/III 也随之增加），生长速率逐渐减小，这是一种反常现象。因为正常情况下 TMGa 与 NH₃ 反应生成 GaN 处于输运控制区，随着输入源流量的增加，生长速率应该是增加的或者说至少是不变的。我们认为这种反常情况是由于发生了气相的预反应，导致源在气相输运

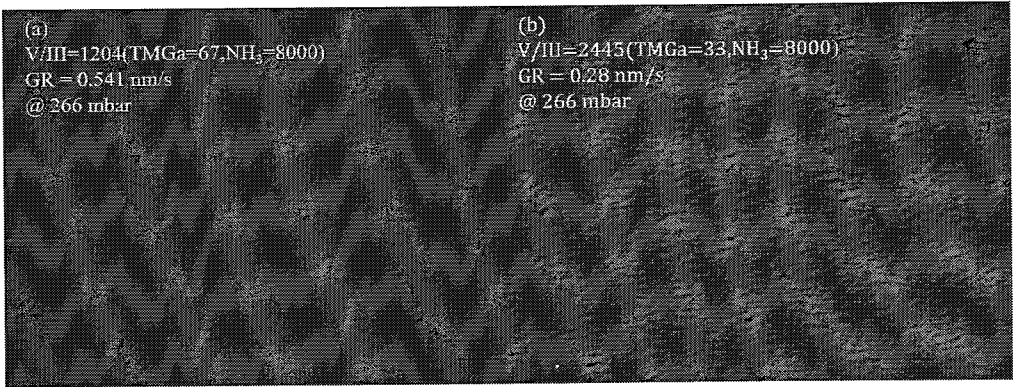


图 3.2.3-3 不同生长条件下 n-GaN 表面光学显微镜照片

Figure 3.2.3-3 Optical microscope images of n-GaN with different TMGa, NH₃

阶段已近被大量消耗,实际到达外延表面参与反应的源减小,从而降低了生长速率。在上一小节中,我们已经指出大生长速率有利于抑制台阶聚并,然而本小节实验中,增加 NH_3 反而因为预反应降低了生长速率,所以必须设法抑制预反应的发生。我们通过减小反应室压力的方式,来减轻气相预反应的发生,为了方便分析,制作了 V/III-反应速度的图,即图 3.2.3-2。图中黄色虚线代表了正常生长条件下,无预反应发生时的生长速率;绿色和红色实线则表示在 400 mbar 的反应室压力条件下,不同 TMGa 与 NH_3 组合时的生长速率变化;蓝色实线则表示在 266 mbar 的反应室压力下,不同 V/III 时的生长速率变化。首先,从绿色和红色实线来看,随着 V/III 的增加,生长速率都发生了显著的下降,且曲线的斜率增加,预示着 V/III 的增加加剧了预反应的程度,此外在大 TMGa 流量条件下,V/III 对预反应的作用更加显著(绿线斜率远大于红线)。其次,在同样 V/III 的条件下(图中 $\text{V/III} \approx 1200$ 处的两个点),降低压力之后,生长速率得到了部分恢复,说明降低反应室压力的确有助于抑制预反应。

正如上一小节中提到的,生长速率和 TMGa 流量正相关,而 V/III 与 TMGa 流量负相关,与 NH_3 流量正相关。由于设备的限制 NH_3 存在上限,因此我们必须在增加生长速率和增加 V/III 之间做一个权衡,我们在降低生长压力之后,比较了大 V/III+低生长速率与小 V/III+高生长速率的差别,具体生长条件与光学显微镜照片如图 3.3-3 所示。可以看到高生长速率+小 V/III 组合(图(a))的表面比起低生长速率+大 V/III 组合(图(b))的表面更加平整,因此我们认为相比于增加 V/III,提高生长速率能够更加有效的抑制台阶聚并。

3.2.4 斜切方向

由于 ES 势垒和样品表面结构密切相关,而衬底的斜切方向与台阶原子结构相关,所以衬底斜切方向可能会对 ES 势垒会产生影响,在本小节中我们研究了不同衬底斜切方向对台阶聚并的影响。特别需要指出的是,在(0001)面蓝宝石衬底上外延生长的 GaN 仍为(0001)面,但是 GaN 相对于(0001)面蓝宝石绕 c 轴旋转了 30° ,也就是说 GaN 的[1-210]方向平行于蓝宝石的[10-10]方向^[31]。如果我们采用 a-axis ([1-210]晶向)斜切的蓝宝石衬底,那么生长出来的 GaN 斜

切方向为 m -axis ($[10\bar{1}0]$ 晶向)。本文中如无特殊说明，我们所说的衬底斜切方向一般是指蓝宝石衬底的斜切方向。

在实验中，我们使用了两种不同斜切方向的蓝宝石衬底，斜切方向分别为 a -

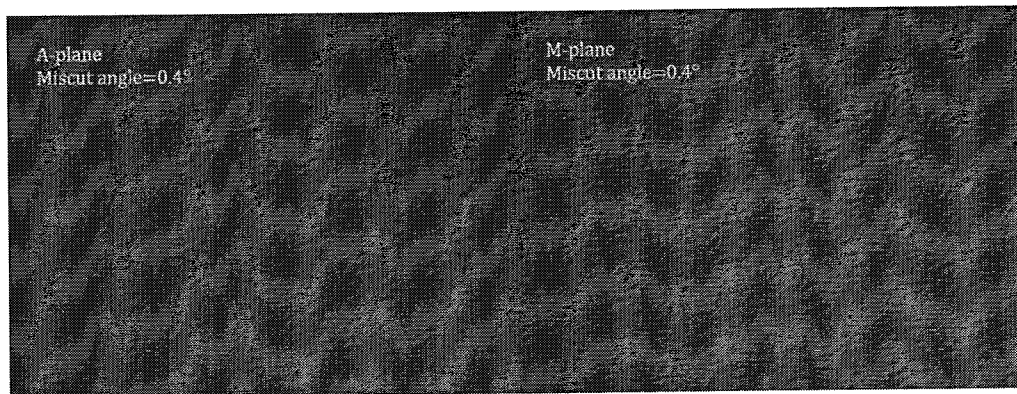


图 3.2.4-1 不同衬底斜切方向 GaN 表面光学显微镜照片

Figure 3.2.4-1 Optical microscope images of GaN with different miscut direction

a -axis 和 m -axis，其它实验条件均相同，所得 GaN 表面光学显微镜照片如图 3.2.4-1 所示。从光学显微镜照片来看，改变衬底斜切方向并没有抑制台阶聚并，这说明对于 a -axis 和 m -axis 衬底斜切方向不会对 ES 势垒的正负产生影响，结合前面的分析，可以认为台阶表面依旧处于反 ES 势垒的情况。

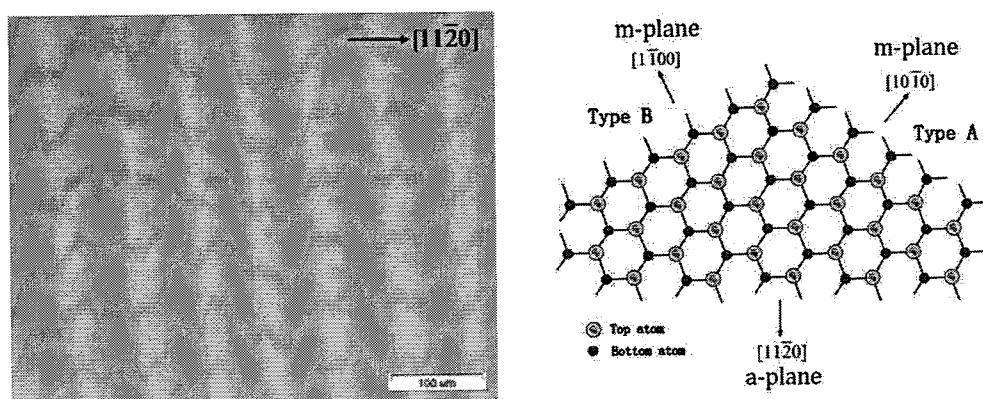


图 3.2.4-2 a -axis 斜切 n -GaN 表面的光学显微镜照片 (左图)， a -axis 和 m -axis 原子结构球棍模型 (右图) ^[72]

Figure 3.2.4-2 Optical microscope image of n -GaN surface with a -axis miscut direction(left), ball-and-stick model of GaN with a -axis and m -axis miscut direction(right)^[72]

本课题组周坤博士在其论文中曾经报道过^{[72][73]}, 对于 GaN 自支撑衬底而言, 如果衬底的斜切方向是 a-axis, 那么在其上同质外延得到的 n-GaN 表面可以观测到由于原子台阶转向导致的条纹结构, 如图 3.2.4-2 中的左图所示。对于这种原子台阶转向的起源, 可以被归结于 a-axis 斜切的 GaN 形成的原子台面的不稳定^[70], 如图 3.2.4-2 右图所示, 因为 GaN 的 a-axis 斜切形成的台阶会有如图中 a-plane 一样的原子边缘, 这种结构是不稳定的, 在生长中会逐渐转向为更加稳定的 m-plane, 所以自支撑 GaN 衬底为了避免这种现象通常采用 m-axis 斜切方向。然而在以蓝宝石为衬底生长的 GaN 中, 如果蓝宝石衬底斜切方向 m-axis (这也是商业上应用最为广泛的衬底的斜切方向), 那么其上外延生长的 GaN 斜切方向为 a-axis, 却没有观测到此种台阶转向导致的表面条纹, 我们认为这可能与穿透

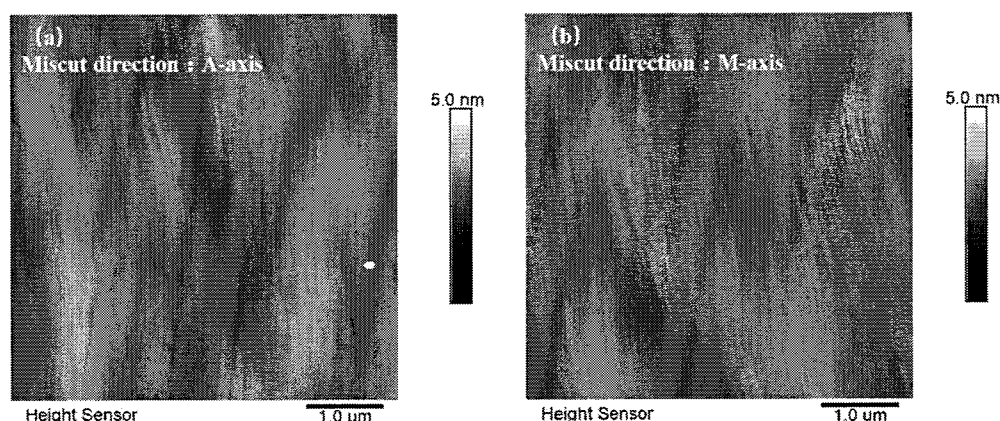


图 3.2.4-3 不同斜切方向 (a-axis 和 m-axis) template 表面 AFM 照片

Figure 3.2.4-3 AFM images of template with different miscut direction (a-axis & m-axis)

位错密度 (TDD) 相关。蓝宝石衬底上生长的 GaN 相比于自支撑 GaN, 位错密度要高大约 2~3 个数量级, 高密度的 TD 很容易钉扎住原子台阶, 限制其转向, 因而在 m-axis 斜切的蓝宝石衬底上外延生长的 GaN 并没有 a-axis 斜切的自支撑 GaN 上那种由于台阶转向导致的条纹。虽然被穿透位错钉扎住的原子台阶无法通过大幅度转向形成条纹, 但是这种原子台阶不稳定导致原子转向终究会产生, 使得原子台阶准直性会发生改变^[74]。理论而言采用 a-axis 斜切的蓝宝石衬底上生长的 m-axis 的 GaN 其台阶准直性会更好一点, 但实际区别不大, 如图 3.2.4-3 所示。

3.3 大斜切角 template 的材料质量

在外延生长中，晶体质量是一个非常重要的因素，对于蓝宝石上生长得到的 template 而言，位错密度、光学性质、表面形貌都是非常重要的因素，所以在优化生长条件抑制台阶聚并的同时必须考虑其对材料质量的影响。

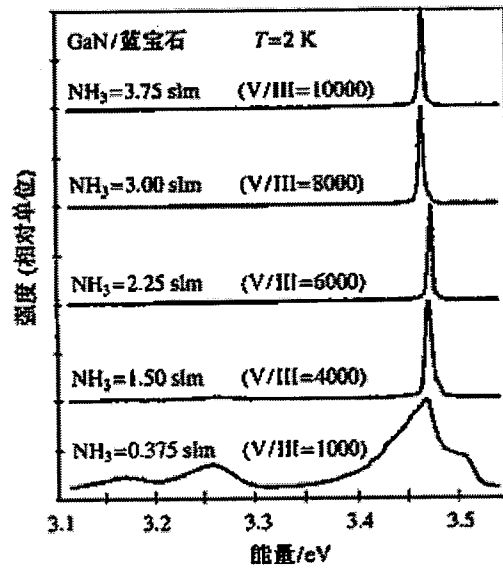


图 3.3-1 GaN 的 2k 荧光强度随 V/III 的变化^[31]

Figure 3.3-1 PL intensity of GaN versus V/III at 2k^[31]

首先是生长温度，前面的分析指出在低温下生长 GaN 时，其表面很容易出现所谓的 V-pits，而且 GaN 生长温度影响材料的光学质量，所以在实际生长过程中生长温度不做调整或者略微降低。然后是 V/III，根据文献报道^[31]，GaN 的晶体质量随 V/III 的增大而提高，如图 3.3-1 所示。另一方面，增加 V/III 可以有效抑制台阶聚并的出现，综合考虑二者，在生长过程中可以采用尽可能大的 V/III。然而需要注意的是，增加 NH₃ 的方式提高 V/III 会受到设备的限制，还要注意预反应的发生。接着是生长速率，提高生长速率可以抑制台阶聚并，但同时高生长速率对材料的质量会有一些不利的影响，比如会加剧杂质的并入^[75]，而且通过增加 TMGa 的方式在提高生长速率的同时会降低生长的 V/III。所以在生长过程中我们并没有通入较多的 TMGa 来增加生长速率。最后是采用的衬底的斜切方向，实验已经证明换用不同的斜切方向并不能抑制台阶聚并但是采用 a-axis 斜切方向的衬底上生长的 GaN 原子台阶的准直性会好一些，但是差别不大。

总而言之, 增加 n-GaN 生长时的 NH_3 流量至 8000 sccm, 维持或者略微降低生长温度, 提高生长速率, 降低生长压力至 266 mbar, 能够获得表面相对光滑且晶体质量良好的 template。HRXRD 测试表明 (图 3.3-2 (a)) 针对台阶聚并抑制所优化的生长条件下, template 的 (002) 和 (102) 的 FWHM 都没有明显变化, 这表明其位错密度没有增加, 我们还采用了 CL 测试确认这一结果 (此处未给出 CL 照片)。PL 测试表明 (图 3.3-2 (b)) 优化之后的生长条件也没有对 GaN 的发光强度造成显著影响, 说明晶体质量没有下降。

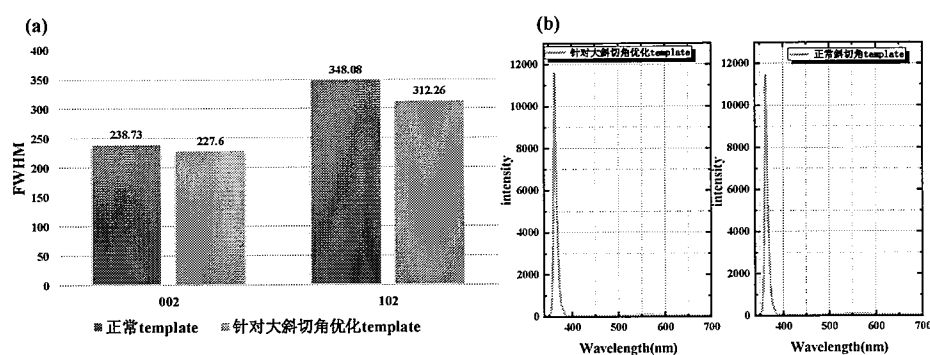


图 3.3-2 正常 template 与针对大斜切角优化 template 的 HRXRD FWHM 比较 (a) 和 PL 强度对比 (b)

Figure 3.3-2 HRXRD FWHM(a) and PL(b) intensity comparison between normal template and large vicinal angle template

3.4 本章小结

在本章中我们研究了在大斜切角的蓝宝石衬底上 GaN 生长, 针对在大斜切时容易出现台阶聚并的问题, 我们首先分析了影响生长模式的因素, 然后详细讨论了台阶聚并出现的原因, 通过调节外延生长参数, 最终制备了晶体质量良好、表面平整基本无聚并的大斜切角 GaN-on-sapphire template。研究成果如下:

1. 通过提高 n-GaN 生长过程中的 V/III 和生长速率, 降低生长温度均可以抑制台阶聚并, 衬底斜切方向对抑制台阶聚并并没有影响。

2. 通过优化 MOCVD 外延生长条件, 可以在 0.4° 斜切蓝宝石衬底上制备表面平整基本无台阶聚并、晶体质量良好的 template。然而进一步增加衬底斜切角会出现比较严重的台阶聚并现象。

第4章 斜切角对 InGaN 的影响

量子阱结构是构成发光器件的核心，而 InGaN 则是量子阱的核心，为了提高器件的性能必须得到高质量的 InGaN 材料。绿光波段的 InGaN 材料中 In 组分高，外延生长过程中常采用低温、高生长速率来提高 InGaN 的 In 组分，但这会使得生长模式从台阶流转化为二维岛模式，导致材料质量降低。本章节，我们通过采用大斜切角衬底来减小台面宽度，实现高 In 组分下 InGaN 材料的台阶流生长。我们具体分析了斜切角对 InGaN 生长模式和 In 组分的影响，利用 PL mapping 和 TDPL 等手段对不同斜切角衬底上生长 InGaN 材料的光学性质进行分析，获得了斜切角与局域态、发光半宽之间的关系。

4.1 斜切角对 InGaN 生长的影响

4.1.1 斜切角对 InGaN 生长模式的影响

表 4.2.1-1 不同斜切角绿光量子阱生长参数

Table 4.2.1-1 Growth parameters of green MQWs with different miscut angle

样品号	衬底斜切角	TEGa 流量	NH ₃ 流量	温度	生长速率
a	0.2°	67 sccm	8000 sccm	684°C	0.58 nm/s
b	0.4°	67 sccm	8000 sccm	684°C	0.58 nm/s
c	0.6°	67 sccm	8000 sccm	684°C	0.58 nm/s
d	0.8°	67 sccm	8000 sccm	684°C	0.58 nm/s

我们采用不同斜切角蓝宝石衬底生长的 template，在其上外延生长了 2 个 InGaN/GaN 量子阱，然后再在上面生长一层 InGaN 用于观察形貌，以此研究不同斜切角对 InGaN 生长模式的影响，其中阱厚约为 2.4nm，垒层厚度约为 16.1nm（含同温盖层），其它部分生长参数见表 4.1.1-1。图 4.1.1 是不同斜切角衬底上生长的 InGaN 表面示意图，(a)-(d)照片尺寸均为 $5 \times 5 \mu\text{m}$ ，(e)-(h)照片尺寸则为 $2 \times 2 \mu\text{m}$ 。从图中可以清晰的看到，在 0.2° 斜切角衬底上生长的 InGaN 为典型的二维岛状结构，此时台阶的理论宽度约为 74 nm。当衬底斜切角增加到 0.4°，

台面宽度下降到 34 nm，此时生长模式已经转化为台阶流生长。当斜切角进一步增加到 0.6° ，生长模式虽然仍是台阶流，但是由于此时使用的 template 本身因为台阶聚并已经导致表面出现“起伏”，因而其上生长 InGaN 表面也有起伏。斜切角增加到 0.8° 时，台阶聚并导致的表面“起伏”愈加严重。

从台面宽度变化来考虑，当衬底斜切角从 0.2° 变化到 0.4° ，台面宽度减小了一半，足够使生长模式从二维岛状转换为台阶流，继续增加斜切角反而会因为 template 本身台阶聚并的问题导致界面情况恶化，因此 0.4° 斜切角从生长的角度而言对于绿光波段的 InGaN 已足够。此外，从 AFM 图片中我们可以看到，随着台面宽度的减小，位错钉扎台阶更严重，这可能是由于台阶密度随斜切角的增加而增加，从而单个穿透位错钉扎的台阶数量也变多了。

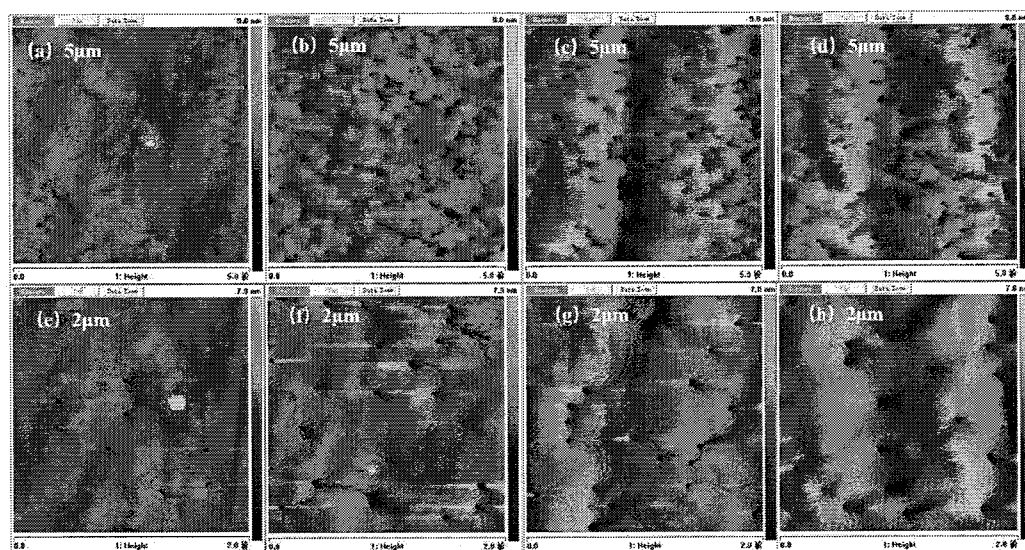


图 4.1.1 不同斜切角衬底上生长的 InGaN 量子阱表面 AFM 照片。第一行斜切角从左往右依次是 0.2° ， 0.4° ， 0.6° ， 0.8° ；第二行是第一行照片对应放大的照片。

Figure 4.1.1 AFM images of InGaN MQWs with different miscut angle. For the first line in the order of miscut angle, it goes: 0.2° ， 0.4° ， 0.6° ， 0.8° while for the second line, they are zoom-in figures correspond to the first line.

4.1.2 斜切角对 In 并入的影响

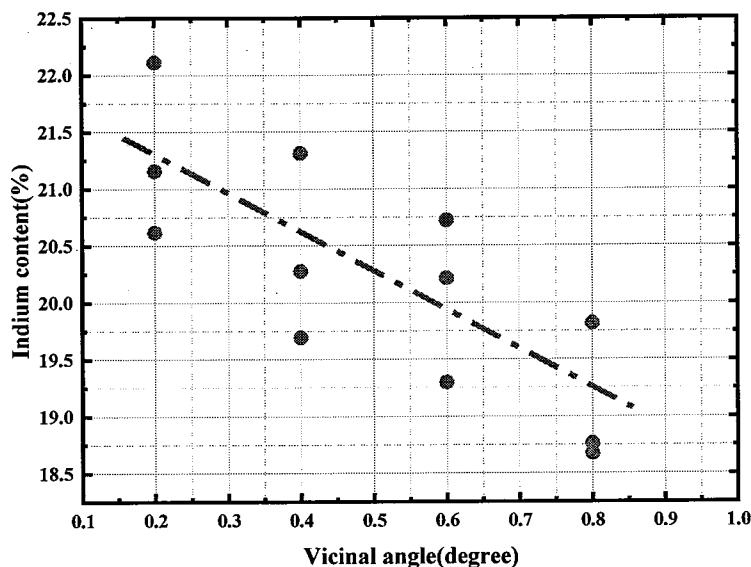


图 4.1.2-1 衬底斜切角与 In 组分关系

Figure 4.1.2-1 Vicinal angle versus indium content

针对在不同斜切角衬底上生长的 InGaN/GaN 量子阱，我们研究了其对于 In 并入的影响。我们利用 HRXRD 对样品做 $\Omega/2\theta$ 扫描然后计算机拟合的方式获得样品的 In 组分，为了减小误差，量子阱各层的实际厚度事先通过变阱厚、垒厚实验进行校准，且对同一个样品选取多个点进行测量，结果如图 4.1.2-1 所示。随着衬底斜切角的增加，In 组分总体呈现下降的趋势，这与文献报道是一致的^{[76][77]}。对于这一现象的解释，可以从生长速率入手。如图 4.1.2-2 所示，对于具有斜切角表面的衬底而言，无论斜切角如何变化，“收集原子”的总台面宽度是不会改变的；而式 3.2 曾指出外延生长速率和台面宽度正相关，所以外延生长速率 $V_{\perp}$ 与斜切角无关，这一点与 Piotr A. Drozd 等人的报道是一至的^[78]，在实验中我们也确实未发现外延生长速率与斜切角相关。如图 4.1.2-2 所示，图中存在两个速度，一个是外延生长速度 $V_{\perp}$ ，另一个是台阶运动速度 $V_{//}$ ，考虑到台面宽度远大于原子尺度，台阶运动速率与原子运动速率无关，仅与台面宽度有关（即收集原子的台面长度），且 $V_{\perp}$ 与 $V_{//}$ 分别存在如下关系：

$$V_{//} \propto \frac{hC}{\tan\theta} \dots\dots\dots (4.1.2-1)$$

$$V_{\perp} = V_{//} \cdot \sin\theta = hC \cdot \cos\theta \dots\dots\dots (4.1.2-2)$$

式中 C 为比例系数，代表单位长度的台面上吸附的原子数量， h 为原子台阶高度， θ 为衬底斜切角。如果衬底的斜切角 θ 从 0.2° 增加到 0.8° ， $\Delta\cos\theta \approx 0$ ，而 $\Delta\text{tg}\theta \approx 4$ ，也就是说当衬底斜切角增加，台阶运动速率会减小到原来的四分之一而外延生长速率几乎不发生改变。另一方面，在高 In 组分 InGaN 材料生长中，生长速率通常比较高，这样可以强迫 In 原子并入外延层中从而提高 In 组分^[31]，也就是说 In 的并入效率与台阶运动速率正相关。所以随着斜切角增加，台阶运动速率减小， In 的并入效率下降，样品的 In 组分也随之减小。

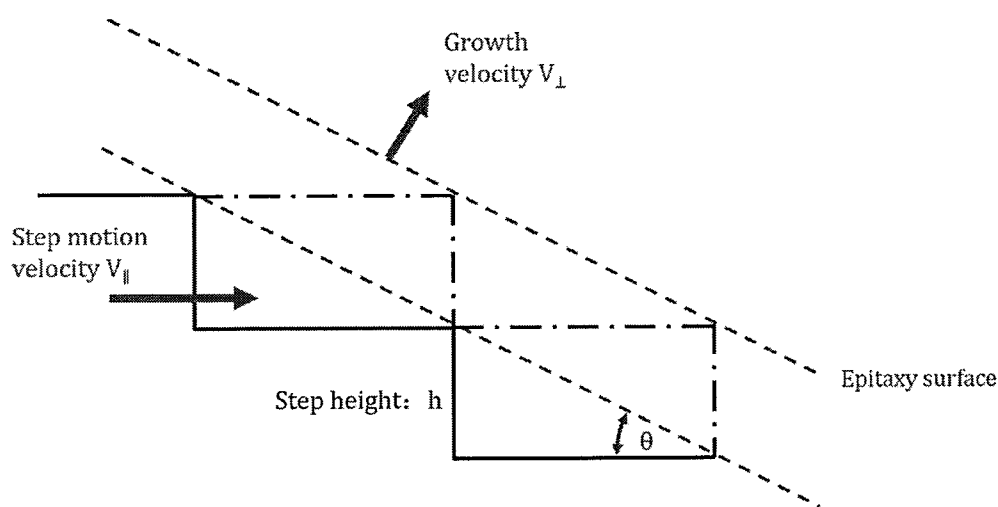


图 4.1.2-2 外延生长速率与斜切角关系示意图

Figure 4.1.2-2 Growth rate versus vicinal angle

4.2 斜切角对 InGaN 发光性能的影响

4.2.1 PL mapping 测试

我们在同一炉 MOCVD 中生长了具有不同斜切角的 InGaN/GaN 多量子阱。采用 PL mapping 对外延片进行了测试，得到了关于其发光波长和半宽的有关信息，如图 4.2.1 所示。图 (a) 是波长与发光强度随斜切角变化的关系，图 (b) 是波长与半宽随斜切角变化的关系。首先，从发光波长来看，在 510 nm 波长附近，随着斜切角的增加，发光波长会逐渐变小，这与前面对 In 组分随斜切角增加而减小的分析是吻合的。其次，从发光强度来看，随着斜切角增加，发光强度都增加，当斜切角从 0.2° 增加到 0.8° ，发光强度提高大约 25%，这种变化应该大斜切角衬底上 InGaN 形貌从二维岛状向台阶流形貌的转变有关。但是也需

要注意的是大斜切角衬底上生长的 InGaN/GaN 多量子阱由于台阶聚并的影响会导致表面粗化,可能会增加出光效率导致发光强度提高。最后,从发光的半高峰宽 (FWHM) 来看,样品的半宽在 0.4° 斜切角时有最小值,这是因为斜切角从 0.2° 增加到 0.4° , InGaN 的表面形貌已经从二维岛转变为台阶流形貌,因此 FWHM 会减小;当斜切角继续增加,台阶聚并导致的表面起伏会恶化界面形貌,加剧 In 分布的不均匀性,导致 FWHM 增加。

根据 PL 测试结果来看,使用 0.4° 斜切角 template 生长绿光波段的 InGaN 具有较高的发光强度和较小的半宽。

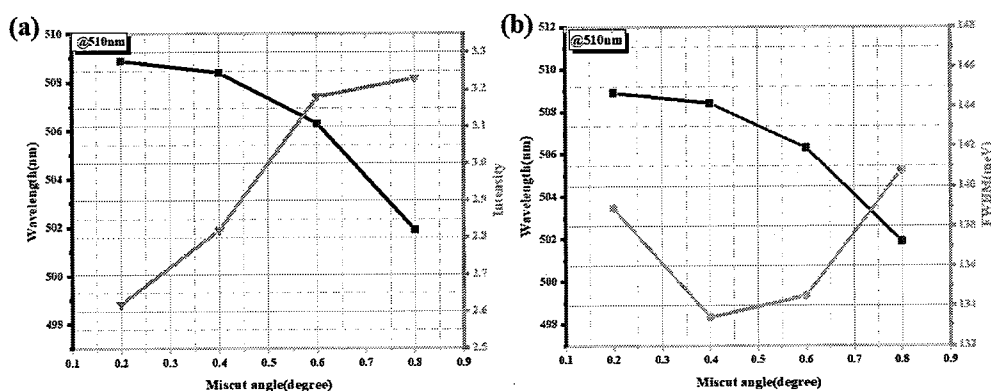


图 4.2.1 不同斜切角 InGaN/GaN 量子阱 PL-mapping 测试结果

Figure 4.2.1 PL-mapping results of InGaN/GaN MQWs with different miscut angle

4.2.2 TDPL 测试

为了获得 InGaN 中局域态分布的有关信息,我们对 0.2° 、 0.4° 和 0.8° 衬底斜切角上生长的 InGaN/GaN 量子阱进行了 TDPL 测试,测试范围从 10 K 到室温,同时由于薄膜干涉导致光谱有干涉条纹,为排除其影响,我们采用高斯拟合光谱来获得准确的峰位、半高峰宽等信息。首先我们针对三个样品的发光波长与温度的关系做了分析,测试结果如图 4.2.2-1 所示。通常而言对于 InGaN 材料,随着温度增加,发光波长一般显示出“S”型波动,即红移→蓝移→红移,这种变化通常是由于载流子在不同局域态之间的再分布形成的^{[79][80][81]},假设局域态具有高斯分布,那么通过 Varshni 公式(式 4.2.2-1)拟合蓝移→红移这段的曲线,可以获得局域态大小的有关信息^[82]。

$$E = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{\beta + T} - \frac{\sigma^2}{kT} \dots \dots \dots (4.2.2 - 1)$$

式中 $E_g(0)$ 表示 InGaN 在绝对零度时的理论带隙, α 和 β 是 Varshni 系数, 一般通过线性插值确定^[37], σ 为局域态分布的标准差, k 为玻尔兹曼常数。

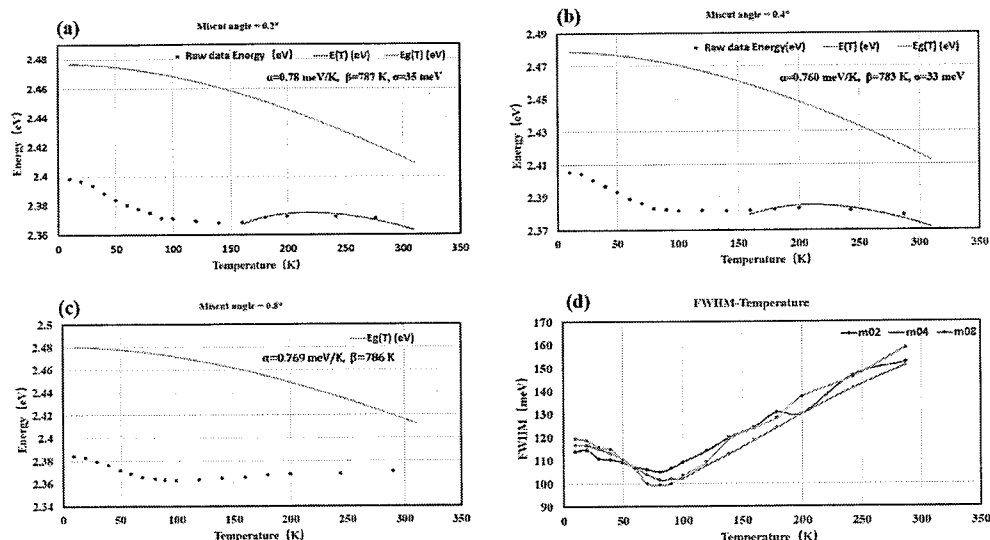


图 4.2.2-1 不同斜切角衬底上生长的 InGaN/GaN 多量子阱变温 PL 测试结果。(a)、(b) 和 (c) 是发光波长随温度变化关系; (d) 是半宽随温度变化关系

Figure 4.2.2-1 TDPL results of InGaN/GaN MQWs with different vicinal angle. (a), (b) and (c) wavelength versus temperature; (d) FWHM versus temperature

具体分析而言, 图 (a)、(b) 和 (c) 是发光波长随温度变化的关系, 图中绿色曲线代表材料带隙随温度升高而发生收缩, 材料组分采用 HRXRD 测试拟合获得, bowing 因子取 -1.43 eV。蓝色圆点代表 TDPL 数据点, 橘黄色曲线则表示 Varshni 公式拟合的曲线。对于 0.2° 和 0.4° 斜切角的样品, TDPL 测试得到的数据点都显示出典型的“S”型波动, 且 0.4° 斜切角衬底上生长的 InGaN 样品局域态相比于 0.2° 更小一点, 这可能与不同生长模式有关, 即台阶流形貌的 InGaN 相比于二维岛形貌 InGaN 具有更小的局域态; 对于 0.8° 斜切角上生长的 InGaN 样品 TDPL 数据点呈现“V”型, 这种变化表明样品有很深的局域态, 因为当载流子在高温阶段从深势垒中逃逸出来导致的波长蓝移和带隙收缩导致的红移是一个相互竞争的关系, 如果势垒特别深占据主导地位, 那么发光波长在高温阶段会一直蓝移, 从而使得整体数据点显示出“V”型, 考虑到 0.8° InGaN 表面形貌

因为严重的台阶聚并会出现很大的起伏,这可能是导致该样品具有较深局域态的原因。然而,李增成^[54]在其博士论文中曾经提到其生长在 0.2° 斜切角衬底上绿光 InGaN/GaN 量子阱在 TDPL 测试中也为“V”型,而且 InGaN 的形貌同样为二维岛状结构,这一点与我们的测试结果不同,可能是我们 0.2° InGaN 的局域态深度较浅所致,具体原因仍待进一步分析。图(d)是三个样品 FWHM 的变化,如图 2.2.4.2 中所示,在低温阶段 (<70 K),随着温度升高载流子全部向深局域态迁移,导致发光半宽减小;继续升高温度,载流子从深局域态中逃逸出来,进入浅局域态,半宽增加;升温至室温阶段,此时载流子在深局域态和浅局域态均有分布,半宽也继续增加。此外,可以看出 0.4° 斜切角样品有最小的 FWHM,这表明其势能 (potential) 波动更小。

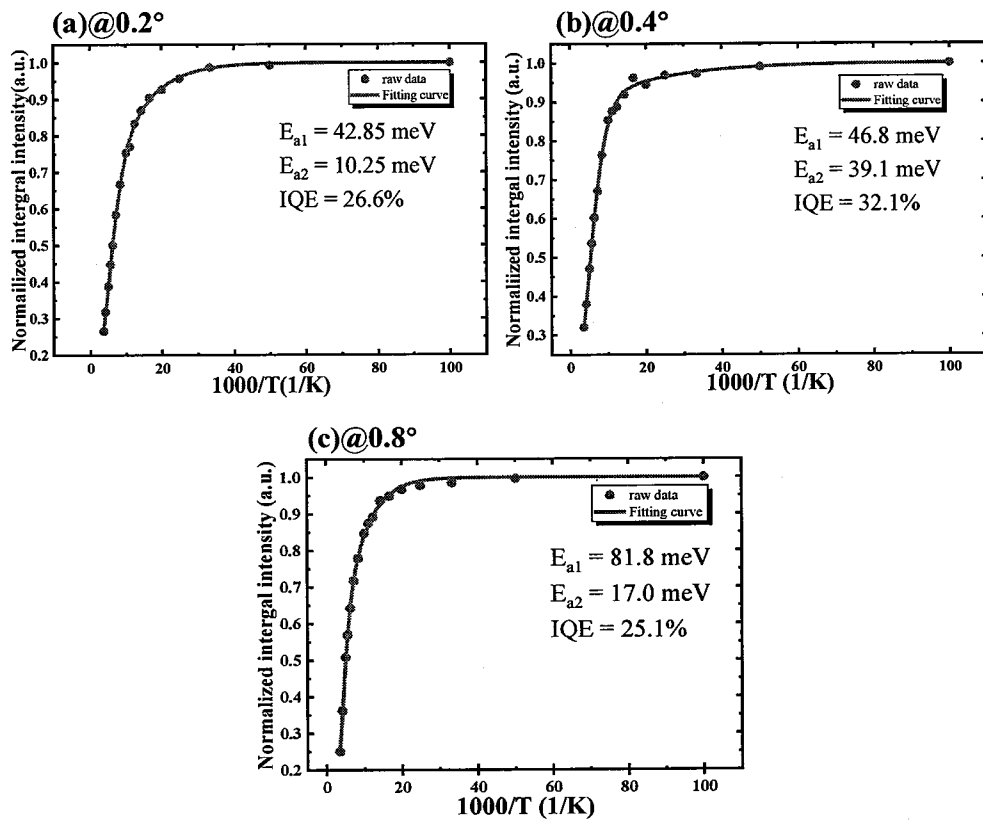


图 4.2.2-2 不同斜切角衬底上 InGaN/GaN 量子阱归一化 PL 积分强度随温度变化关系

Figure 4.2.2-2 Normalized PL integral intensity of InGaN/GaN MQWs with different miscut angle versus temperature

样品的归一化发光强度随温度倒数的关系如图 4.2.2-2 所示, 这种变化关系可以通过 Arrhenius 公式 (式 4.2.2-2) 进行拟合^{[83][84]}, 图中 (a)、(b)、(c) 依次对应 0.2°、0.4° 和 0.8° 斜切角衬底上生长的 InGaN/GaN 量子阱。

$$I(T) = \frac{I_0}{\left[1 + \alpha_1 \exp\left(-\frac{E_{a1}}{k_B T}\right) + \alpha_2 \exp\left(-\frac{E_{a2}}{k_B T}\right)\right]} \dots \dots \dots (4.2.2 - 2)$$

式中 I_0 是室温下的发光强度; E_{a1} 和 E_{a2} 分别是对应两个非辐射复合中心的激活能, 其大小和局域态的深度有关, 在实际拟合过程中激活能不是固定的, 一般根据拟合情况来确定, 当局域态很深时, 载流子从局域态逃逸至非辐射复合中心的几率小, 非辐射复合的速率低, 激活能高^[54]; k_B 是玻尔兹曼常数。通常认为样品在低温下的非辐射复合中心被完全“冻结”, 此时的发光效率定义为 100%, 当温度升高到室温非辐射复合中心被激活, 通过对比室温和低温下 PL 发光强度可以得到样品的发光效率。首先, 从发光效率来看, 0.4° 斜切角样品具有最高的发光效率, 相比于另外两个样品, 其具有台阶流生长模式和无严重聚并是可能的原因。其次, 从 Arrhenius 拟合结果来看, 0.4° 斜切角样品具有两个相近激活能的非辐射复合中心, 而另外两个样品的激活能则相差很大, 可能是由于岛状生长模式或者台阶聚并导致的界面粗糙造成了组分、厚度的波动, 这种波动会使得局域态深浅不一, 加剧了载流子分布不均。特别是 0.8° 样品具有一个很大激活能的非辐射复合中心, 表明其有很深的局域态, 这与前面 FWHM 变化的分析得出的结论一致。

总而言之, 从 TDPL 测试结果来看, 相比于其他斜切角衬底, 具有 0.4° 斜切角的衬底上生长的 InGaN/GaN 发光效率更高, 半宽更小, 这与其台阶流生长模式、没有严重的台阶聚并有关。

4.3 本章小结

本章我们研究了衬底斜切角对其上生长的 InGaN 量子阱形貌、发光性能的影响。首先我们简单讨论了高 In 组分 InGaN 材料的外延生长问题, 然后我们在不同斜切角衬底上生长了 InGaN/GaN 量子阱, 通过 AFM 对表面形貌进行了分析得到了斜切角与生长模式之间的关系, 之后我们利用 HRXRD、PL mapping 获得

了斜切角与 In 组分、发光波长的关系，最后利用 TDPL 讨论了斜切角与局域态、发光效率的联系。研究成果如下：

1. 衬底斜切角增加会减小台面宽度，有助于表面原子在较低原子迁移长度（低温、高速率）生长时更好的并入台阶 kink 位置，实现台阶流生长。当斜切角从 0.2° 增加到 0.4° ，InGaN 的生长模式会从二维岛模式转变为台阶流模式，改善界面质量。然而继续增加斜切角，InGaN 会由于严重的台阶聚并导致表面出现起伏，从而恶化界面质量。

2. InGaN 中 In 组分会随着衬底斜切角的增加而减小，原因在于当外延生长速率固定不变时，台阶运动速率会随着衬底斜切角的增加而减小，而 In 原子的并入效率随台阶运动速率减小而减小，所以斜切角越大 In 组分越低，对应材料的发光波长也越短。

3. TDPL 测试表明在 0.4° 斜切角衬底上生长的 InGaN/GaN 量子阱其局域态更浅，具有更高的内量子效率，同时其发光半宽也更小。

第 5 章 斜切角对 p 型 GaN 的影响

5.1 p-GaN 的制备

GaN 的 p 型掺杂相关研究一直以来是 GaN 领域的难点与热点, 原因在于常用的 p 型掺杂元素 Mg 在掺入 GaN 之后会与 H 结合钝化, 从而无法成为有效的受主产生空穴, 尽管通过退火的方式可以激活 p-GaN 中的 Mg 受主^[85], 但是由于 Mg 离化能较高, 只有不到 5% 的 Mg 能离化, 因此相较于 n-GaN 而言, p-GaN 仍然存在载流子浓度低、电阻率高等问题。虽然增加衬底斜切角有利于 InGaN 的生长, 但是也需考虑其对 p-GaN 的影响, 特别是电学性能是否会有显著变化。在本章中, 我们在不同斜切角的 template 上生长了 p-GaN 结构, 具体来讲, 首先在 template 外延再生长 2 μm 厚的 n-GaN, 然后在约 960 $^{\circ}\text{C}$ 条件下生长约 386 nm p-GaN, 采用 Mg 作为 p 型掺杂来源, 掺杂浓度约为 $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 最后样品再在 N_2 气氛下 750 $^{\circ}\text{C}$ 退火 20 min。

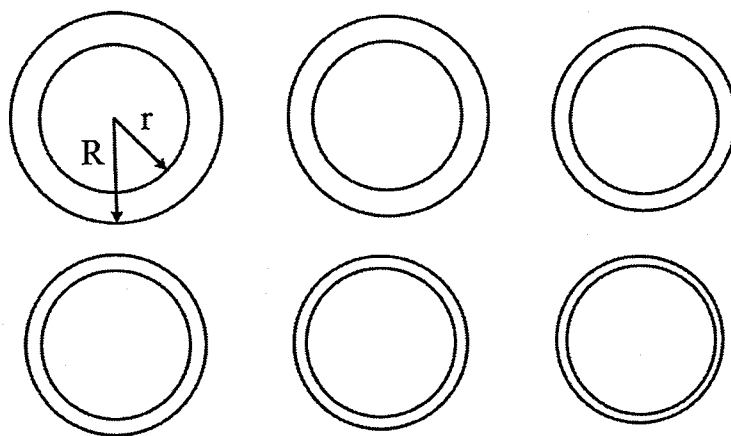


图 5.1 传输环结构示意图

Figure 5.1 The schematic diagram of circular transmission line model

为了表征样品的电学性能, 需要进行比接触电阻率的测试。生长结束之后, 外延片经过清洗, 在表面采用 Pd/Pt/Au 制备了传输环结构的欧姆接触。图 5.1 是传输环结构的示意图, 环内和环外均是金属, 厚度约为 100 nm。制备不同的尺寸的传输环, 内环半径保持不变, 外环依次减小, 那么环间电阻值由以下公式给出:

$$R_T = \frac{R_{sh}}{2\pi} \left[\ln\left(\frac{R}{r}\right) + L_t \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{r} \right) \right] \dots \dots \dots (5.1-1)$$

式中, R_{sh} 是方块电阻, L_t 是传输距离^[86]。依次测量不同传输环 R_T 并做出 R_T - $\ln(R/r)$ 的散点图并用直线拟合, 那么根据斜率便可得出方块电阻, 而比接触电阻率 ρ_c 则可由下式给出:

$$\rho_c = L_t^2 \cdot R_{sh} \dots \dots \dots (5.1-2)$$

5.2 衬底斜切角对 p-GaN 电学性能的影响

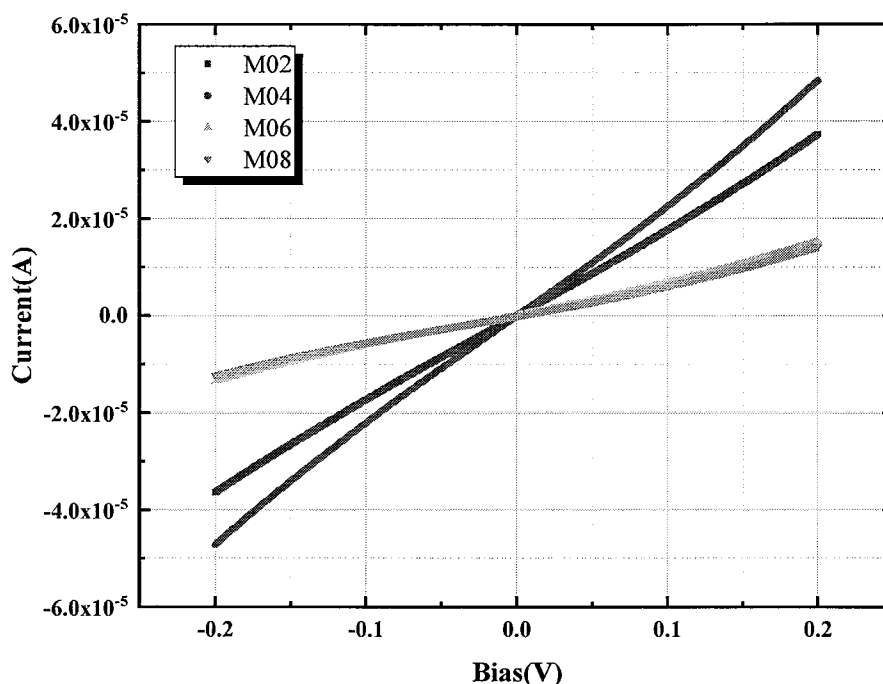


图 5.2-1 不同斜切角 p-GaN 的 I-V 曲线

Figure 5.2-1 I-V curves of p-GaN with different miscut angle

为了获得 p-GaN 电学特性与斜切角的联系, 我们分别对表面欧姆接触特性和体电学特性进行分析。首先采用传输环结构对表面接触特性进行了测试, 结果如图 5.2-1 所示。从图中可以看出当斜切角为 0.2° 和 0.4° 时, I-V 曲线都是直线且斜率较大, 说明此时半导体与金属之间是欧姆接触且接触电阻比较小; 当斜切角增加到 0.6° 和 0.8° 时, I-V 曲线开始弯曲且斜率减小, 表明此时欧姆接触恶化, 同时二者的接触电阻也变大。我们进一步统计了不同斜切角与方块电阻、比接触电阻率之间的关系, 结果如图 5.2-2 所示, 当斜切角增加到 0.6° 和 0.8°

时, p-GaN 的方块电阻、比接触电阻率都会增加。这种转变可能与 p-GaN 表现的台阶聚并有关, 第三章中曾提到当斜切角增加到 0.6° 乃至更大时, 台阶聚并会很严重, GaN 表面会变得非常粗糙, 这种粗糙表面会影响金属与半导体之间的接触。

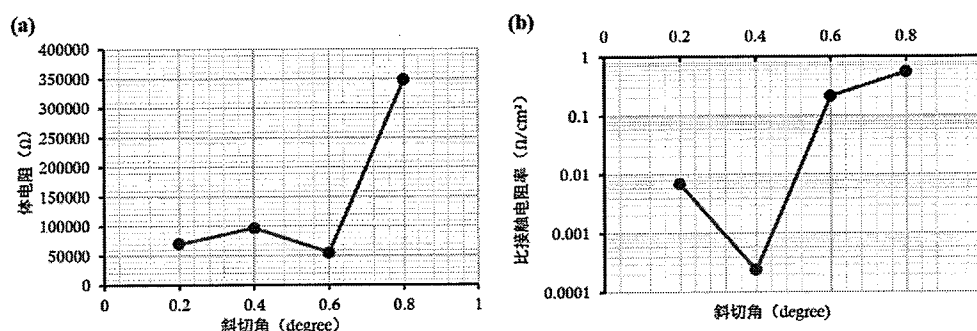


图 5.2-2 (a) 体电阻随斜切角变化关系; (b) 比接触电阻率随斜切角变化关系

Figure 5.2-2 (a) Bulk resistance versus vicinal angle, (b) specific contact resistivity versus vicinal angle

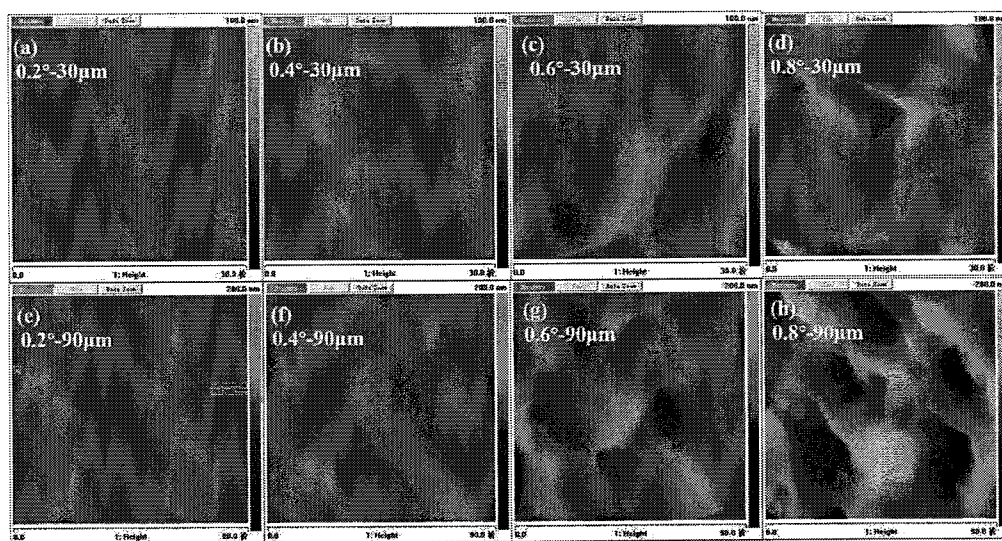


图 5.2-3 不同斜切角上 InGaN 接触层 AFM 照片, 从左向右对应的斜切角分别为 0.2° 、 0.4° 、 0.6° 、 0.8° 。(a)-(d)为 $30 \times 30 \mu\text{m}$ 图, (e)-(h)为 $90 \times 90 \mu\text{m}$ 图

Figure 5.2-3 AFM images of InGaN contact layer with different vicinal angle, from left to right the angle is 0.2° , 0.4° , 0.6° , 0.8° , respectively. The size of figures (a)-(d) is $30 \times 30 \mu\text{m}$, while (e)-(f) is $90 \times 90 \mu\text{m}$.

为了验证这种猜想，我们采用 AFM 表征了不同斜切角样品表面形貌，结果如图 5.2-3 所示，从图可以清晰的看到，在大斜切角 p-GaN 表面的 InGaN 接触层出现严重的波浪状起伏，起伏高度可达 $0.2\mu\text{m}$ 。这些起伏会使得 Pd/Pt/Au 合金与接触层之间的接触变差，从而增加接触电阻。因而从欧姆接触的角度来看，衬底斜切角不宜大于 0.4° 。

为了获得 p-GaN 体电学特性与斜切角的有关信息，我们采用 Hall 测量方法对样品的载流子浓度、体电阻率和载流子迁移率进行了表征，结果如图 5.2-4 所示。一方面，可以看到随着斜切角的增加，空穴浓度也是增加的，这种变化可能是由于 Mg 掺杂或者激活、C 杂质并入等原因引起的，进一步分析需要进行 SIMS 测试。另一方面，当斜切角从 0.2° 增加到 0.6° ，霍尔测试表明电阻率是减小，这与载流子浓度的变化规律是一致的；当斜切角继续增加到 0.8° ，电阻率却上

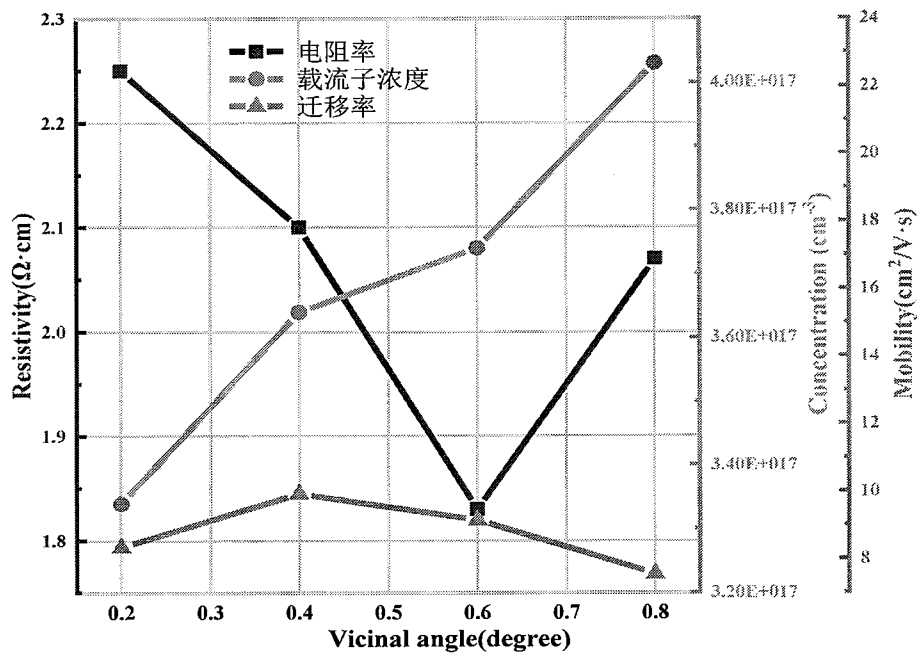


图 5.2-4 空穴浓度与斜切角关系

Figure 5.2-4 Hole concentration versus vicinal angle

升了，我们认为这是由于测试时的探针也是通过欧姆接触与样品联通，而前面的分析已指出大斜切角时表面的欧姆接触会恶化。这种恶化的欧姆接触可能会导致霍尔测试得到的体电阻率增加。综合考虑体电阻与表面接触电阻，斜切角不宜超过 0.4° 。

5.3 衬底斜切角对 p-GaN 生长过程中杂质并入的影响

为了获得斜切角对 p-GaN 电学特性影响的内在原因，我们对 0.2° （图 a）、 0.6° （图 b）和 0.8° （图 c）斜切角样品进行了 SIMS 测试，测试深度为 $1.5\ \mu\text{m}$ ，测试元素分别为 C、H、O、Mg、Al、In，测试结果如图 5.3-1 所示。首先从 SIMS 测试结果中的 Mg 元素分布可以看出 p-GaN 厚度约为 $370\ \text{nm}$ ，这与我们通

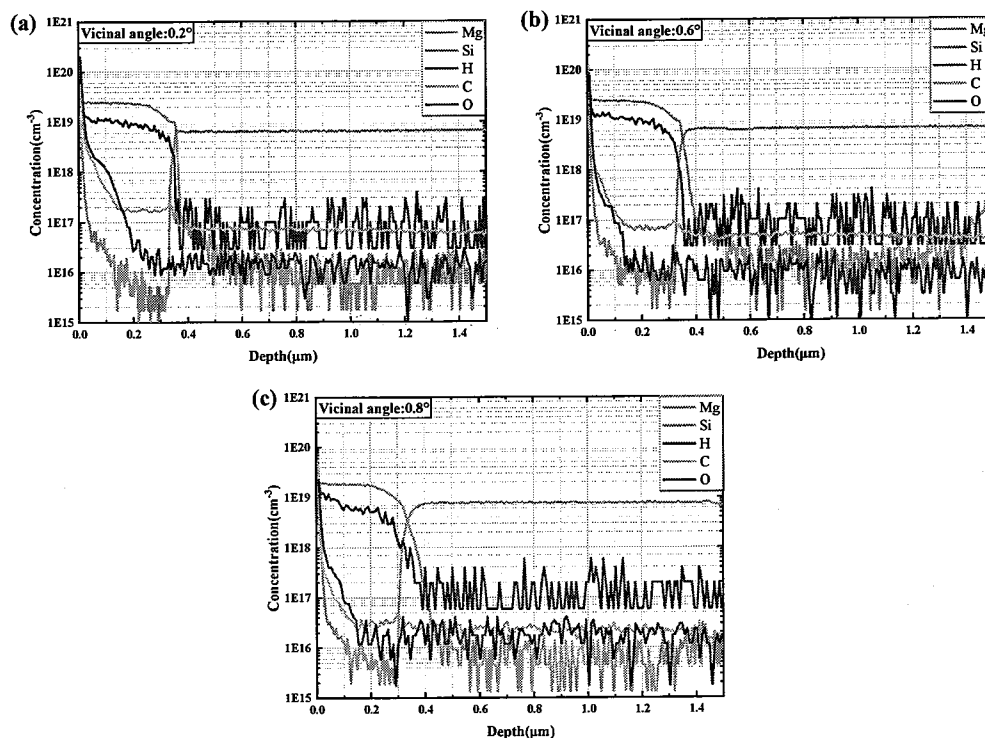


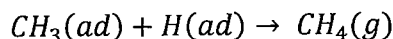
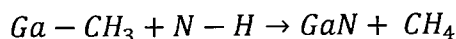
图 5.3-1 0.2° 、 0.6° 和 0.8° 斜切角 p-GaN SIMS 测试结果

Figure 5.3-1 SIMS results of p-GaN with vicinal angle 0.2° , 0.6° , 0.8° respectively

过在位监测曲线拟合生长速率得出的厚度 $386\ \text{nm}$ 很接近。其次从 H、Mg 浓度来看，斜切角大小对二者浓度并没有显著影响，这说明导致电阻率变化的原因不是 Mg 掺杂浓度或者 Mg 激活效率引起的，此外 Si 掺杂浓度也没有随斜切角的变化而改变。再者，样品中 Al、In 和 O 均没有故意生长，所以三者的浓度均处于较低的水平，接近 SIMS 的探测极限（Al 和 In 的数据此处没有给出）。最后对比图 5.3-1 (c) 和 (d) 中碳浓度，我们可以看出，当斜切角从 0.2° 变化到 0.8° ，p-GaN 层的碳杂质浓度从 $2 \times 10^{17}\ \text{cm}^{-3}$ 下降到 $3 \times 10^{16}\ \text{cm}^{-3}$ ，减小了约一个数量级。此外，我们可以看到在 n-GaN 层中也存在 C 杂质浓度随斜切角增加而减小的现象（从约 $7 \times 10^{16}\ \text{cm}^{-3}$ 下降到 $3 \times 10^{16}\ \text{cm}^{-3}$ ），二者都清晰地说明了衬底斜切角大小

会影响材料中的碳杂质浓度。在 III-V 族化合物半导体中, IV 元素 C 是一种两性杂质, 当其取代 V 族元素 N 时便是受主, 取代 III 族元素 Ga 时便是施主, 其在 GaN 中具体的存在形式由生长条件与费米能级位置所决定^[87]。本课题组的田爱琴博士曾发现在低温生长的 AlGaIn: Mg 材料中, C 是主要的补偿施主, 因而降低了低温生长的 AlGaIn: Mg 中的有效空穴浓度^[75]。有鉴于此, 我们认为 C 杂质浓度变化是不同斜切角上生长的 p-GaN 空穴浓度不同的内在原因。

研究发现 C 杂质来自 MOCVD 生长时有机源裂解时形成的副产物, 同时研究认为下列反应可以有效削减反应中碳杂质并入:



当腔室中的活性 H 增加, 可以促进高活性甲基基团转变为更加稳定的甲烷, 避免并入到 GaN 当中去, 所以降低外延生长速率、增加反应腔室压力、提高生长温度都可以通过促进上述反应抑制 C 杂质的并入^{[88][89][90]}。在我们的实验中, 由于生长条件均相同 (同炉生长), 所以碳杂质浓度的差别与生长条件无关, 而与斜切角不同导致的并入效率差异有关。

文献报道中指出, 在高温下以台阶流模式生长 GaN 时, 吸附在台面上的 C 杂质会被迅速生长台阶所“掩埋”, 从而并入到晶格之中^[91]。我们认为 C 杂质的并入与台阶运动速率之间存在直接联系。第四章中曾指出, 随着斜切角增加, 台阶运动速率会变慢, 这时吸附的 C 杂质有更多的机会解吸附, 所以 C 杂质浓度会减小。为了验证我们的想法, 我们统计了斜切角与 C、H、Mg 浓度、台阶运动速率之间的关系, 结果如图 5.3-2 所示 (图中台阶运动速率以 0.2° 衬底样品为基准做了归一化处理)。在我们的实验当中, 按照式 4.1.2-1 的估算, 以 0.2° p-GaN 的台阶运动速率和 C 杂质浓度为基准, 当斜切角从 0.2° 增加到 0.6°, 台阶运动速率会降低到基准的 33.3%, 此时 C 杂质浓度下降到基准的 32.5%; 当斜切角进一步增加到 0.8°, 台阶运动速率下降基准来的 25%, 此时 C 杂质浓度降低到基准的 15%。同时, 可以看到 Mg、H 浓度基本没有发生显著变化。

上述结果说明, C 杂质浓度变化确实是不同斜切角上生长 p-GaN 的空穴浓度差异的内在原因。随着斜切角增加, 台阶运动速率会变慢, 导致非故意掺杂的 C 杂质浓度降低, 施主补偿杂质浓度降低, 从而降低了 p-GaN 的电阻率。

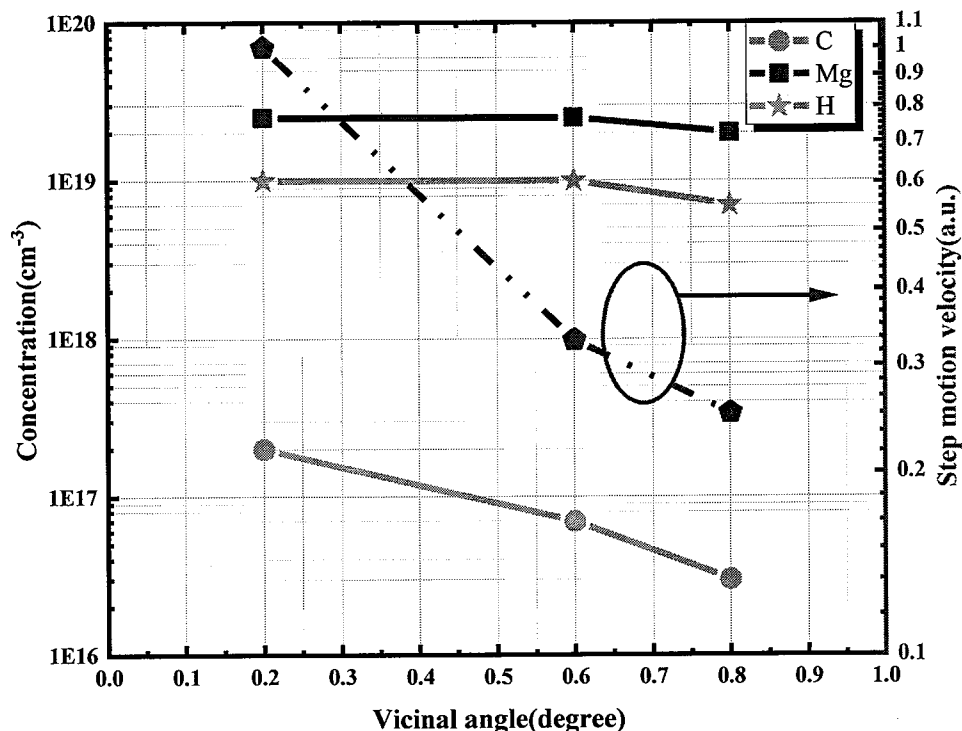


图 5.3-2 斜切角与 C、H、Mg 还有台阶运动速率之间的关系

Figure 5.3-2 The relationship between carbon、hydrogen、magnesium concentration and step motion velocity

5.4 本章小结

在本章节的工作中, 我们利用传输环方法、AFM、Hall、SIMS 研究了斜切角对 p-GaN 表面形貌及电学特性的影响, 取得了以下研究结果:

1. 传输环测试表明, 斜切角增加会导致金属-半导体之间的欧姆接触变差, 从而导致比接触电阻率的增加。大斜切角情况下的台阶聚并导致的表面起伏可能使的金属-半导体接触变差可能是主要原因。

2. Hall 测试表明斜切角增加会导致 p-GaN 中空穴浓度增加, 电阻率也会随之降低。

3. SIMS 测试表明, 斜切角增加会导致材料生长过程中的 C 杂质浓度降低, 原因是台阶运动速率与斜切角大小负相关, 大斜切角导致的低台阶运动速率降低了补偿施主 C 杂质的并入。同时, 斜切角大小并不会对 Mg 掺杂浓度或激活产生影响。

第6章 全文总结与展望

6.1 全文总结

本论文的工作主要从衬底斜切角出发,研究了其对 n-GaN、高 In 组分 InGaN、p-GaN 生长与性能的影响,通过光学显微镜、AFM、PL、Hall、SIMS 等多种测试手段进行分析,得到了斜切角与生长模式、In 组分和 C 杂质浓度等的关系,取得的主要研究成果如下:

1. 研究了在不同斜切角蓝宝石衬底上外延生长 GaN 的表面形貌。发现随着斜切角增加, n-GaN 表面出现的台阶聚并现象会加重,通过从外延生长理论分析并结合文献调研,认为反 ES 势垒、长原子迁移长度和窄台面是导致台阶聚并的主要因素。在综合考虑材料质量的前提下,提出增加 NH_3 流量、提高生长速率、适当降低生长温度可以有效抑制台阶聚并,以此为基础制备了表面平整基本无台阶聚并、晶体质量良好的 GaN-on-sapphire template。
2. 分析了斜切角对 InGaN 生长模式、表面形貌和局域态的影响。发现 In 组分随着斜切角增加而变小,原因是台阶运动速率随着斜切角增加而减小,导致 In 的并入效率降低。通过 TDPL 和 AFM 测试发现,外延生长高 In 组分 InGaN 时,在小斜切角衬底 (0.2°) 上其生长模式为二维岛模式,局域态较深;在 0.4° 衬底时生长模式为台阶流;而在更大的斜切角上(如 0.8°),虽然生长模式是台阶流,但严重的台阶聚并导致的表面起伏会加剧 InGaN 的局域化效应。
3. 研究了斜切角对 p-GaN 表面形貌和电学性能的影响。发现随着斜切角增加, p-GaN 的空穴浓度会增加,电阻率减小,其物理机制是大斜切角导致的低台阶运动速率降低了补偿施主杂质 C 的并入。我们也发现过大斜切角 (0.8°) 导致的台阶聚并会使金属-半导体接触情况恶化,从而导致接触电阻率增加。

6.2 不足与展望

在本论文工作中,我们系统研究了斜切角对 n-GaN、p-GaN 和 InGaN 生长和性能的影响,然而在实验中还留存有一些问题:在蓝宝石衬底上异质外延生长

GaN 时，虽然采取了诸多方法，但是当斜切角大于 0.4° 时，台阶聚并现象依然非常严重。而在 GaN 自支撑衬底上同质外延生长 GaN 时，尽管斜切角很大（可达 $0.4^\circ \sim 0.8^\circ$ ），也不会出现台阶聚并现象。我们认为造成二者区别的原因是生长温度，同质外延由于生长温度较低（相较于异质外延需要在高温下对成核层做再结晶生长而言），所以不会出现台阶聚并。在本论文的工作中，仅仅针对 n-GaN 的生长条件做了优化，并未研究成核层与台阶聚并的关系，这一部分仍然需要进一步的研究。