



北京大学

硕士研究生学位论文

题目：AIN 外延薄膜的 MOCVD 生长
和高阻 GaN 中的深能级研究

姓名：张霞

学号：1101210126

院系：物理学院

专业：凝聚态物理

研究方向：宽禁带半导体物理

导师姓名：许福军

2014 年 5 月

版权声明



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

摘 要

高Al组分AlGa_N(Al组分大于40%)是制备深紫外发光和探测器件不可替代的半导体体系。在白光照明、消毒净化、生化检测、紫外日盲探测等领域有广泛应用。由于与AlGa_N晶格匹配度良好、具有宽的禁带宽度和高的热导率, AlN被广泛用作AlGa_N材料的缓冲层, 其晶体质量很大程度上决定了AlGa_N和量子阱有源区的表面形貌和位错密度。因此高质量的AlN模板是降低AlGa_N基发光器件结构中位错密度和提高器件性能的关键和基础。高阻Ga_N外延层的制备是研制Ga_N基电子器件的基础, 对其输运性质有重大的影响。本论文围绕AlN和高阻Ga_N外延薄膜的MOCVD生长开展了系统的研究工作, 并着重研究了AlN薄膜生长的缺陷控制机理和高阻Ga_N中的深能级。主要的研究成果总结如下:

1. 开展了基于三周期大温差高低温调制方法的AlN薄膜外延生长研究, 发现该方法能极大减少AlN中贯穿位错密度(包括螺型和刃型)。获得的AlN外延膜 ω -X射线衍射摇摆曲线(XRRC)(002)面衍射峰半高宽(FWHM)达311 arc sec, (102)面FWHM 达548 arc sec, 原子力显微镜测量表明其具有原子级平整的表面, 表面粗糙度RMS达到0.145 nm ($3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$);

2. 确认三周期高低温调制法的高质量AlN的实现途径为二维-三维生长模式的交替过程; 位错主要减少于第一个周期处, 途径为位错弯转进而发生合并, 形成位错环以及湮灭行为; 第二、三个周期对位错减少不起显著作用, 但不可或缺, 作用为张应力释放, 有利于AlN单原子台阶表面的维持;

3. 研究了两种不同类型高阻Ga_N(包括位错自补偿法高阻Ga_N和掺C法高阻Ga_N)外延薄膜的MOCVD生长, 通过高温电学测量, 外推出在室温下两者的方块电阻都达到了 $10^{15}\Omega/\text{sq}$, 并得到两种高阻Ga_N的激活能分别为0.85eV和0.87eV, 即两种高阻Ga_N均存在0.85 eV附近的深能级缺陷。初步开展了这两种高阻Ga_N样品的热激电流谱研究, 并对这些深能级可能的来源进行了指派。

关键词: 高低温调制、AlN、MOCVD 外延生长、高阻 Ga_N、深能级

MOCVD growth of AlN epilayers and deep levels in High-Resistance GaN epilayers

Xia Zhang (Semiconductor)

Directed by Fujun Xu

ABSTRACT

In recent years, high Al content (>40%) AlGa_N has attracted considerable attentions as an indispensable III-V nitride compound semiconductor material for the fabrication of ultraviolet (UV) photodetectors and UV light-emitting devices which can be widely applied in white light illumination, sterilization, biochemical detection, solar blind ultraviolet detection and so on. AlN has a wide band gap, close lattice constant of a to that of AlGa_N, high breakdown dielectric strength and high thermal conductivity, and is thus widely used as a promising buffer layer for fabrication of AlGa_N-based ultraviolet optoelectronic devices. The surface morphology and defect density of AlGa_N and quantum well active layer depend largely on the crystal quality of AlN buffer layer, so that obtaining the high-quality AlN layer is the key and the base to decrease defect density in AlGa_N-based optoelectronic devices and improves device performance. High resistance GaN epitaxial layer is the basis for development of GaN based electronic devices and has a significant effect on the transport properties of GaN-based electronic devices. This paper focuses on growth of AlN and high resistivity GaN epilayers by means of metal organic chemical vapor deposition (MOCVD), especially growth mechanism of high quality AlN and deep level in high resistance GaN. The main results are shown as follows:

1. Epitaxial growth of AlN films on c-sapphire using a multilayer structure have been investigated by MOCVD adopting three alternations of low and high temperature growth. It is found threading dislocation density (including screw-and edge-types) can be greatly decreased. When three-cycle alternations are applied, the atomically smooth

surface with the RMS 0.145 nm($3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$) and X-ray diffraction rocking curves full width at half maximum values of 311 and 548 arc sec are achieved for (002) and (102) peaks;

2. It is demonstrated that alternations of three-dimensional (3D) and two-dimensional (2D) growth modes induced by the low- and high- temperature cycles are responsible for the improved crystalline quality. Transmission electron microscopy observations indicate the first 3D-2D cycle plays a major role in dislocation reduction by formation of dislocation loops, reaction and annihilation induced by dislocation kinks. Different from the role of the first cycle, the second and the third cycles are found to mainly account for tensile strain relief in the AlN epilayers, which are indispensable for the atomically smooth surface.

3. Two types of GaN with the sheet resistivity larger than $10^{15} \Omega/\text{sq}$ have been achieved by MOCVD. The high temperature electrical measurement shows that these two types of GaN samples both have the activation energy of $\sim 0.85\text{eV}$. We further obtain the deep levels of the two different HR-GaN samples by thermally stimulated current (TSC), and the source of these deep levels are assigned based on the extensive analysis.

Keywords: high and low temperature modulation, AlN, MOCVD growth, HR GaN, deep levels

目 录

摘 要.....	I
ABSTRACT.....	II
目 录.....	IV
第一章 绪论.....	1
1.1 III族氮化物半导体材料的基本性质.....	2
1.2 AlN 外延薄膜的应用及国内外生长研究进展.....	8
1.3 高阻 GaN 深能级杂质与缺陷的研究现状.....	10
1.4 本论文的主要研究工作.....	11
第二章 AlN 和高阻 GaN 的 MOCVD 生长和深能级表征方法.....	13
2.1 MOCVD 外延生长系统和生长原理.....	13
2.2 AlN 外延薄膜和高阻 GaN 中深能级的表征方法.....	20
第三章 蓝宝石衬底上高质量 AlN 外延薄膜的 MOCVD 生长研究.....	26
3.1 引言.....	26
3.2 基于多周期大温差高低温调制方法的 AlN 薄膜外延生长.....	26
3.3 高低温调制法对 AlN 晶体质量的影响和机制.....	30
3.4 本章小结.....	37
第四章 蓝宝石衬底上高阻 GaN 的深能级研究.....	38
4.1 引言.....	38
4.2 不同类型高阻 GaN 外延薄膜的 MOCVD 生长.....	39
4.3 高阻 GaN 外延薄膜中的深能级研究.....	41
4.4 本章小结.....	47
第五章 全文总结.....	49
参考文献.....	50
攻读学位期间发表与待发表的论文.....	56
致 谢.....	57

第一章 绪论

21 世纪是一个以信息产业为支柱和核心的时代，半导体科学和技术是信息社会发展前进的先导和基础，在现代高新科技的突破性发展中起着关键作用，在现在许多技术领域引发了革命性变革和进步，并产生了现代的通信产业、计算机产业和 IT 技术。半导体科学与技术已经成为和国家经济发展、社会进步以及国防安全密切相关的重要的科学技术。

回顾半导体的发展历史，不同时期新材料的出现引起了半导体应用的几次飞跃，也使得半导体技术不断向前发展。上世纪五十年代开始，第一代半导体（通常把 Si、Ge 称为第一代半导体材料）材料和半导体晶体管的发明以及硅集成电路的成功研制，使半导体在微电子领域的应用获得突破性进展，引发了电子工业革命，对世界的政治、经济格局产生了深刻的影响。七十年代初，第二代半导体——石英光导纤维材料和砷化镓等 III-V 族材料的研究，促使半导体应用进入了光电子学领域，用 GaAs 基材料及其类似的一些化合物半导体制备出的发光二极管(LED)和半导体激光器在光纤通信技术和光信息处理等领域发挥着不可替代的作用，由此也使人类步入了信息时代。

但是，随着社会的发展和科技的进步，第一代半导体 Si、Ge 和第二代半导体 GaAs、InP、GaP、InAs、AlAs 及其合金已不能完全满足人们的需要。上世纪九十年代以来，III 族氮化物(又称 GaN 基半导体)、金刚石、SiC、ZnO 等第三代半导体材料取得了历史性地突破。其中 III 族氮化物半导体材（包括 GaN、AlN、和 InN 及其三元四元合金）是最为重要的一类具有宽的直接带隙的半导体，另外，由于 III 族氮化物半导体具有高的击穿电场、高的热导率、高的电子饱和漂移速度、强的抗辐射能力及耐化学腐蚀等优点，因而它不仅能满足高频、高温、高功率微波电子器件以及恶劣环境下工作的各类光电子器件的工作要求，而且在蓝、绿、紫、紫外光及白光发光二极管(LED)、激光二极管(LD)、紫外光探测器等方面有广泛的应用前景，是 21 世纪光电子、微电子、电力电子等高新技术以及信息产业、能源产业和国防工业等经济发展支柱产业生存和发展的关键性基础材料，因而，III 族氮化物半导体材料、器件和相关物性研究近年来已成为当前国内外最为活跃的

半导体研究领域之一[1-7]。

1.1 III族氮化物半导体材料的基本性质

1.1.1 III族氮化物半导体材料的晶体结构及性质

以 GaN 为代表的 III 族氮化物半导体材料有独特的材料物理性质，使得这种半导体材料具有广泛的应用价值。III 族氮化物半导体材料包括 InN、GaN、AlN 以及它们的三元或四元合金，有三种晶体结构：纤锌矿结构(Wurtzite, 六方相, α 相)[8]、闪锌矿结构(Zinc Blende, 立方相, β 相)和食盐结构(NaCl 型复式正方结构)[9](如图 1.1 所示)。一般来说，在常温常压状态下，在单晶 III 族氮化物半导体材料的热稳定结构为纤锌矿结构，闪锌矿结构是压稳态结构，在极端高压下才能出现食盐结构。

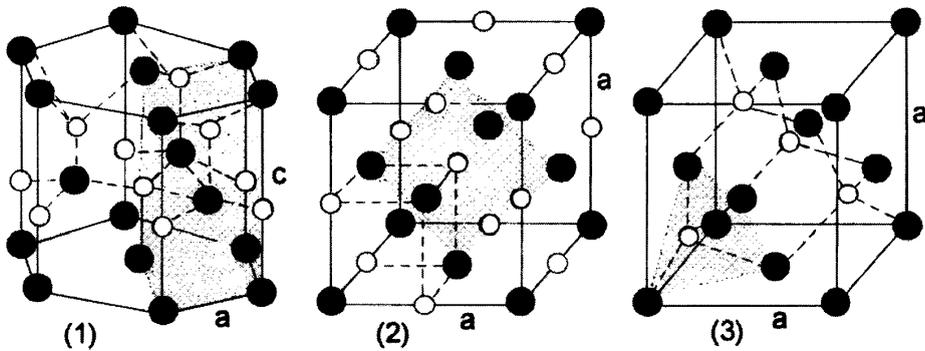


图 1.1 氮化物的三种基本结构：(a)纤锌矿结构；(b) NaCl 结构；(c) 闪锌矿结构

GaN、AlN 和 InN 及它们的合金晶体的热力学稳定相是具有六方对称性的纤锌矿结构，如图 1.1 (a) 和图 1.2 所示，纤锌矿结构的晶格是以四面体结构为基础的，并具有六方对称性，它是由 Ga(Al、In)原子和 N 原子组成的两套六方密堆积结构沿 c 轴方向错开 $3c/8$ 套构而成，其中 c 为六角密堆积结构沿 c 轴[0001]方向的晶格常数。闪锌矿结构(如图 1.1(c)和图 1.3)则是由两种不同原子组成的面心立方堆积结构沿立方对称晶胞的体对角线方向错开 $1/4$ 长度套构而成。这两种结构基本类似，每个 III(V)族原子都与最近邻的 4 个 V(III)族原子为最近邻，区别在于堆垛顺序。六方相结构双层原子层沿 c 轴 $\langle 0001 \rangle$ 方向的堆垛顺序为 ABAB.....，属于空间群 $P6_3mc(C_{6v}^4)$ 。而立方相结构双原子层沿 $\langle 111 \rangle$ 方向的堆垛顺序为

ABCABC....., 这种结构无反演中心, 空间群是 $F43m(T_d^2)$ 。两者最近邻原子相同, 只是次近邻原子不同。

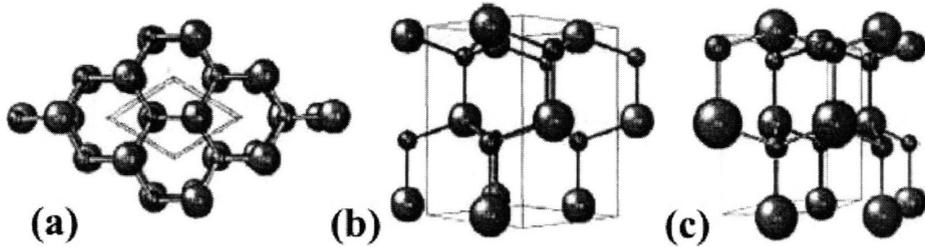


图 1.2 纤锌矿 GaN 各个不同方向的透视图:(a)[0001];(b)[11 $\bar{2}$ 0];(c)[10 $\bar{1}$ 0]

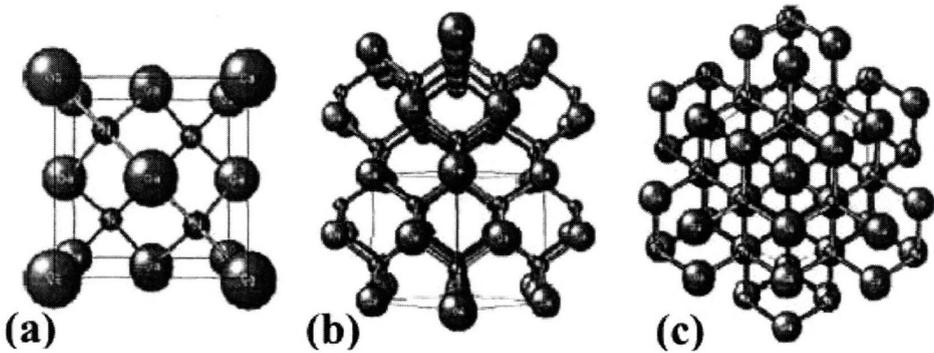


图 1.3 闪锌矿 GaN 各个不同方向的透视图:(a)[100];(b)[110];(c)[111]

目前III族氮化物器件都是以纤锌矿结构为基础的, 所以本论文中讨论的都是纤锌矿结构。表 1.1 给出了 GaN、InN 和 AlN 纤锌矿结构的基本性质。

表 1.1 纤锌矿结构 GaN, InN 和 AlN 的基本性质参数 [10-22]

	单位	GaN	AlN	InN
晶体结构		Wurtzite	Wurtzite	Wurtzite
密度	g/cm^3	6.15	3.23	6.81
晶格常数 a	nm	0.3189	0.311	0.354
晶格常数 c	nm	0.5185	0.498	0.570
c/a_0		1.627	1.601	1.612

禁带宽度 (G 能谷)	eV	3.39	6.2	0.7
电子有效质量(G 能谷)	m_0	0.20	0.48	0.12
轻空穴有效质量	m_0	0.259	0.471	
热导率	W/cmK	1.3	2	
分离能	eV	8.3	9.5	7.1
键能	eV	2.2	2.88	1.93
极化光学声子能量	meV	91.2	99.2	89.0
静态介电常数		8.9	8.5	15.3
高频介电常数		5.35	4.77	8.4
自发极化	C/m ²	-0.029	-0.081	-0.032
压电常数 e_{33}	C/m ²	0.73	1.46	0.97
压电常数 e_{31}	C/m ²	-0.49	-0.60	-0.57
电子迁移率	cm ² /V·s	1007	135	3200
空穴迁移率	cm ² /V·s	30	14	
峰值速率场	kV/cm	150	450	67
峰值电子漂移速度	cm/s	3.1×10^7	1.7×10^7	4.3×10^7
饱和电子漂移速度	cm/s	2.5×10^7	1.4×10^7	2.5×10^7
熔解温度	°C	>1700	3000	1100
热导率	W/cm·K	1.5	2	
击穿场强	kV/cm	$>5 \times 10^6$		

1.1.3 III族氮化物半导体材料中的自发极化和压电极化效应

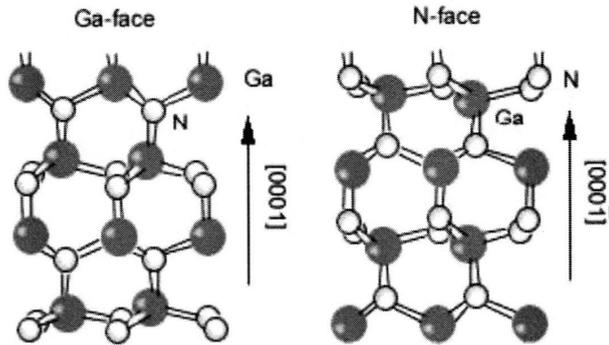


图 1.5 Ga 极性与 N 极性 GaN 的晶格结构

(1) 自发极化效应

纤锌矿结构的III族氮化物沿六方轴的两个相反方向上，形成的是分别由阳离子(III族原子 Ga、In、Al 离子)和阴离子(V 族原子 N 离子)构成的不同原子面，呈现[0001]方向的 Ga 极性与[000 $\bar{1}$]方向的 N 极性两种原子层排列方向，如图 1.5 所示。现在研究的III族氮化物半导体均集中于 Ga (Al、In) 极性纤锌矿结构。

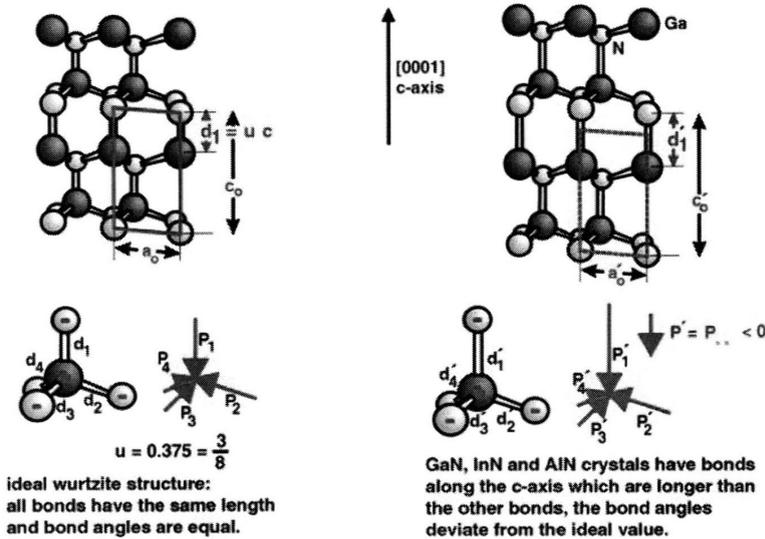


图 1.6 III-Ns 的自发极化图示

自发极化是由III族氮化物六方结构的实际晶格常数与理想晶格常数的差异引起的,如图 1.6 所示,在 III-Ns 半导体材料中,阳离子和阴离子形成电偶极子。在理想的纤锌矿结构中, $c_0/a_0 = \sqrt{8/3} = 1.633$ (其中 c_0, a_0 分别为理想纤锌矿结构 GaN 的晶格常数), $u=0.375$, 此时电偶极距之和为零,晶体不会表现出极性。但实际的 GaN、InN 和 AlN 的 c 轴长度与 a 轴长度之比小于 1.633,其四面体单元中 Ga(Al, In) -N 共价键的极化强度矢量之和不为零,所以导致了III族氮化物半导体材料呈现出较强的自发极化效应。一般规定沿 c 轴从III族原子 (Ga、In、Al) 指向最近邻 V 族原子 (N) 的方向为极化的正方向,即平行于[0001]方向。对于 Ga 面极化的结构,自发极化的方向指向衬底,而 N 面极化结构的自发极化方向为背离衬底方向。MOCVD 生长的 GaN 一般为 Ga 面,其自发极化指向衬底方向。

(2) 压电极化效应

对于离子型晶体,当晶格受到沿 c 轴方向的应变而产生形变时,会改变 III 族氮化物晶体的电偶极矩,使晶体内部产生内建的静电场,从而产生压电极化效应。III 族氮化物中的自发极化方向与[0001]方向相反,为负值, c 轴方向的压电极化强度 P_{PE} 为:

$$P_{PE} = e_{33}\varepsilon_z + e_{31}(\varepsilon_x + \varepsilon_y) \quad (1.1)$$

其中 c, a, c_0, a_0 分别是应变和本征晶格常数, $\varepsilon_x = \varepsilon_y = (a - a_0)/a_0$ 为平面内双轴应力大小, $\varepsilon_z = (c - c_0)/c_0$ 是沿着 c 轴的应变大小, e_{33} 和 e_{31} 为压电常数,它们之间的关系为:

$$\frac{(c - c_0)}{c_0} = -2 \frac{c_{12}}{c_{33}} \frac{(a - a_0)}{a_0} \quad (1.2)$$

其中, c_{12}, c_{33} 是弹性系数,根据公式 1.1 和 1.2,可以得到沿着 c 轴方向的压电极化强度为:

$$P_{PE} = 2 \frac{a - a_0}{a_0} (e_{31} - e_{33} \frac{c_{12}}{c_{33}}) \quad (1.3)$$

对于 AlGa_xN 三元合金 ($e_{31} - e_{33}c_{13}/c_{33}$) < 0, 因此当薄膜处于张应变($a > a_0$), 压电极化强度为负值, 平行于自发极化方向; 反之, 压应变($a < a_0$)时压电极化为正值反平行于自发极化。

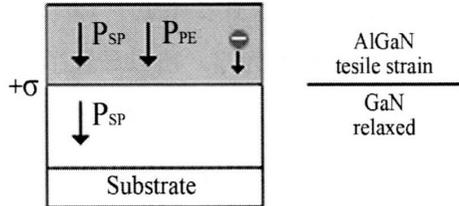


图 1.7 Al_xGa_{1-x}N/GaN 异质结构(Ga 面)中的自发极化、压电极化方向和界面极化电荷示意图

图 1.7 为 Ga 面 AlGa_xN/GaN 异质结构中的自发极化、压电极化方向和界面极化电荷示意图。其中 σ 为异质界面的极化诱导面电荷大小, 前面的正号表示其电性 P_{SP} 为自发极化矢量, P_{PE} 为压电极化矢量。AlGa_xN 的面内晶格常数比 GaN 小, 所以 AlGa_xN 在面内处于张应力状态, 产生的压电极化方向向下。并且 AlGa_xN 的自发极化比 GaN 强, 总的自发极化方向也向下, 从而自发极化和压电极化的效果互相增强, 能有效增加 AlGa_xN/GaN 异质结构中 2 维电子气(2DEG)的浓度[36,37]。

1.2 AlN 外延薄膜的应用及国内外生长研究进展

目前, 国内外研究热点已经从 GaN 基蓝绿光电子器件转向紫外器件特别是深紫外器件, 深紫外 AlGa_xN 基光电器件在污水和空气净化、医学、生化、白光照明、杀菌消毒、民用军事等诸多领域有着广泛的应用[38,39]。然而, 由于缺乏与高 Al 组分 AlGa_xN 材料晶格匹配的衬底, 所以很难生长出高质量高 Al 组分 AlGa_xN 材料。Amano 等人[40]采用低温中间插入层的方法, 在 GaN 模板上利用 MOCVD 生长方法长出了高质量的高 Al 组分 AlGa_xN 材料, 但是从发光器件角度来说, GaN 模板对紫外光有强烈吸收从而导致发光效率低; 从探测器角度来说, 特别是背照射的太阳光盲型紫外探测器, 由于 GaN 层吸收了几乎所有的入射光, 使得入射光无法进入有源区产生光电流, 所以根本无法采用 GaN 模板生长高 Al 组分 AlGa_xN 外延

层。

理论上,最适合高 Al 组分 AlGa_N 外延层生长的衬底是 AlN,它不仅对波长大于 200 nm 的紫外光有很好的透过性,而且与高 Al 组分 AlGa_N 外延层有良好的晶格匹配度,另外 AlN 还具有较高的热导性,这些都能提高器件的大功率性能。但 AlN 单晶衬底材料来源稀缺且价格昂贵,目前一般采用在 c 面蓝宝石衬底上异质外延生长 AlN 外延层基板作为 AlN 单晶衬底的替代[41,42],因此在蓝宝石衬底上生长出具有低位错密度、原子级光滑表面、无裂纹的 AlN 基板成为要首先解决的难题。由于 TMAI 和 NH₃ 间的气体寄生反应和 Al 吸附原子低的横向迁移率,在蓝宝石衬底上生长出的 AlN 模板往往表面形貌不好[43,44]。为了得到高质量的 AlN 外延层,目前人们已经提出了多种解决方法,Ohha 等人[45]利用 1200℃ 的低 V/III 比缓冲层和 1250℃ 高温层两步法长出了原子级表面光滑的 AlN 外延层。Uehara 等人[46]通过调整反应室气体流量和压力,在较大的气体流速下长出了原子级表面光滑的 AlN 外延层。Newman 等人[47]利用横向外延生长法(LEO)在图像化蓝宝石衬底上生长出了高质量的 AlN 外延薄膜。有人发现,通过改进的迁移率增强外延技术(MEE)可以有效降低蓝宝石衬底上 AlN 外延薄膜的位错密度并提高其晶体质量[48]。Hirayawa[49] 等人采用多层结构生长出了具有低位错密度、无裂纹和原子级光滑表面的高质量 AlN 外延层。基于此框架,Chen 等人[50]在 SiC 衬底上生长了高质量 AlN,并对多层结构方法的生长细节进行研究。以上所述的各种方法都在不同程度上提高了蓝宝石衬底上 AlN 外延层的质量。

1.3 高阻 GaN 深能级杂质与缺陷的研究现状

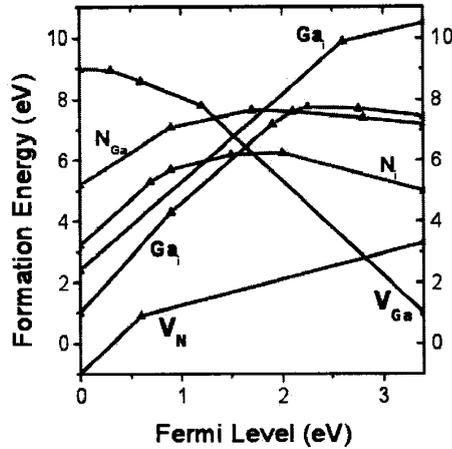


图 1.8 基于第一性原理富氮极限下计算得出的 GaN 中本征点缺陷的形成能随费米能级的变化

异质外延生长的 GaN 材料存在着大量的缺陷, 这些缺陷会极大地影响 GaN 材料的电学和光学特性, 因此对 GaN 中深能级杂质与缺陷的研究不仅能对外延生长中化工艺条件有一定的借鉴作用, 而且对 GaN 外延薄膜的本征发光和电学稳定性的研究也有很大的指导意义。

1.3.1 GaN 的本征缺陷

GaN 中存在的六种本征缺陷: 镓空位(V_{Ga})、氮空位(V_N)、氮的镓替位(Ga_N)、镓的氮替位(N_{Ga})、镓间位(Ga_i)和氮间位(N_i)。

由图 1.8 所示, 在 p 型 GaN 中, 氮空位有着最低的形成能, 而在 n 型 GaN 中, 镓空位的形成能是最低的, 所以在 p 型 GaN 中 V_N 形成的概率比较大, 在 n 型 GaN 中 V_{Ga} 形成的概率比较大。而无论在 n 型或 p 型的情况下, 间隙缺陷和反位缺陷都具有较大的形成能, 因而在生长过程中均不易产生。

1.3.2 GaN 中杂质相关的缺陷

一般来讲, 在 GaN 中 Si 在 Ga 位(Si_{Ga})、C 在 Ga 位 (C_{Ga}) 以及 O 在 N 位(O_N)

都属于施主。尤其是 O，其在 n 型 GaN 中富 Ga 和富 N 情况下其形成能特别低分别只有 1.8 和 2.3eV，非常容易形成施主，而 O 在各种生长条件下均有可能参与到 GaN 外延薄膜中，从而导致非常高的 n 型电导，是 GaN 基半导体材料 n 型电导的一个主要来源[51]。

C 对 GaN 基半导体材料来说是一种非常重要的元素，C (C_N) 在 N 位起着浅受主的作用，而 C 在 Ga (C_{Ga}) 位起着浅施主的作用。原子间位的 C (C_i) 的作用跟费米能级相关，在 n 型 GaN 中碳间位 (C_i) 是深受主，在 p 型 GaN 中碳间位 (C_i) 是深施主。J. Neugebauer 等人认为在 n 型的 GaN 薄膜中，C 和 O 最为稳定的状态是以替位的形式出现，即 C_N 和 O_N [52]。

1.3.3 GaN 中的复合体缺陷

GaN 中的缺陷一部分以本征点缺陷和杂质缺陷的形式存在，另外一部分以这些缺陷的复合体形式存在。这些复合体一般分为浅受主-氮空位复合体(如 $Mg_{Ga}-V_N$ 等)和浅施主-镓空位复合体(如 $V_{Ga}-O_N$ 和 $V_{Ga}-Si_{Ga}$ 等)。

根据上述理论和实验方面的工作，n 型 GaN 中可能的缺陷能级可分为施主型缺陷和受主型缺陷。其中施主型缺陷主要包括 V_N 、 N_i 、 Ga_i 、 N_{Ga} 、 Si_{Ga} 、 O_N 和 $Mg_{Ga}-V_N$ ；受主型缺陷主要包括 V_{Ga} 、 Mg_{Ga} 、 Si_N 、 $V_{Ga}-O_N$ 、 $V_{Ga}-Si_{Ga}$ 和 $Mg_{Ga}-V_N$ 。理论研究给出了这些缺陷的形成能；并指出在热平衡的外延生长条件下有些缺陷是很难产生的，但在非热平衡的外延生长条件下，上述缺陷就有可能产生。

1.4 本论文的主要研究工作

本论文围绕 AlN 和高阻 GaN 外延薄膜的 MOCVD 生长开展了较为系统的研究工作，并对高质量 AlN 的高低温生长机制和高阻 GaN 中的深能级进行了详细的讨论。本论文的章节安排如下：

第一章介绍 III 族氮化物半导体材料的基本性质，包括晶体结构、能带结构以及光学电学特性。介绍 AlN 外延薄膜国内外生长研究进展，以及高阻 GaN 中的深能级研究现状。

第二章介绍 MOCVD 生长系统和以 GaN 为代表的生长特点和原理。介绍 AlN 外延薄膜和高阻 GaN 中深能级的表征方法，包括透射电镜 (TEM)、原子力显微镜 (AFM)、X 射线衍射仪 (XRD)、热激电流谱 (TSC)、阴极荧光光谱 (CL) 和 Hall 测量装置。

第三章主要研究 AlN 薄膜基于多周期大温差高低温调制方法的 MOCVD 外延生长过程，并研究了晶体质量提高的途径和机制。

第四章主要研究蓝宝石衬底上不同类型高阻 GaN 外延薄膜的 MOCVD 生长，并对不同高阻 GaN 外延薄膜中的深能级进行了研究。

第五章对全文工作进行总结。

第二章 AlN 和高阻 GaN 的 MOCVD 生长和深能级表征方法

2.1 MOCVD 外延生长系统和生长原理

金属有机物化学气相沉积, 即 Metal Organic Chemical Vapor Deposition 简称为 MOCVD, 这一技术发明于上世纪 60 年代末, 经过几十年的发展与进步, 由于具有高的控制精度, 可以得到高质量的具有多层精细结构的半导体材料, 并且重复性好, 易于批量生产等一系列的特点, MOCVD 如今已发展成为化合物半导体材料和器件研究以及生产领域十分重要的外延技术。它以 III 族金属元素的有机化合物(一般为甲基或乙基的烷基化合物)的饱和蒸汽和 V 族元素的氢化物作为晶体生长的源材料, 以热分解反应的方式在衬底上进行气相外延, 主要应用于生长 III-V 族化合物半导体以及它们的多元固溶体的薄层单晶材料, 还可以应用于生长各种结果的化合物半导体薄膜材料, 例如超晶格材料、多量子阱材料和异质结材料等。

2.1.1 MOCVD 外延生长系统简介

由于 MOCVD 生长使用的源是易燃、易爆、有毒的物质, 所以 MOCVD 设备必须具有良好的密封性; 除此之外, 想要实现超薄外延层的生长, 并能得到很陡的界面过渡, 那就得精确控制系统中源的流量以及生长温度。基于这些要求, MOCVD 系统通常可分为以下几个主体部分: 源供给系统, 气体输运和流量控制系统, 反应室及温度控制系统, 尾气处理及安全防护报警系统, 自动操作及电脑控制系统等部分组成[53-55]。

MOCVD 的源供给系统主要功能是: 实现金属有机化合物和氢化物以及掺杂源的供给。为了保证金属有机化合物有恒定的蒸汽压, 金属有机化合物装置特制的不锈钢鼓泡器中, 源瓶放入电子恒温器中。当使用时通入高纯的 H_2 或 N_2 从而携带金属有机化合物将其输运到反应室。氢化物装在特定的钢瓶中, 使用时再根据需要用高纯的 H_2 稀释输运到反应室。

气体输运系统包括以下几个部分: 管内进行电解抛光过的不锈钢管道、检漏仪、采用氩弧焊和 VCR 及 Swagelok 方式连接的管道接头以及能够精确控制流量的质量流量计(MFC)和气动阀, 电磁阀等。另外, 在反应室后面设有压力控制系

统，从而实现低压外延生长，它主要由真空系统，压力传感器以及蝶阀等组成。此外，还设有“run”和“vent”管路，使反应室内压力不变的同时反应气体迅速变化。另外，在真空系统和反应室之间设有过滤器，以防倒吸。

反应室一般可以分为立式的和卧式的两种，由石墨基座和石英管组成。生长过程中石墨基座通常以一定的转速旋转，并用高频感应来加热，从而使外延薄膜具备较好的均匀性。

尾气处理系统由裂解炉或化学催化吸附室组成，用于分解和吸收尾气中的有毒物质，减少污染。

除了一些手动控制操作外，MOCVD 设备的电脑自动控制操作界面上设有气路图、气体流量、温度的设定和阀门开关等。

MOCVD 系统还备有高温、高压、水冷、有毒气体和可燃气体的报警装置以及应急反应装置，用于为保障系统和操作人员的安全。

本论文中实验所采用的 MOCVD 系统主要为德国 Aixtron 公司的 Flip-top CCS MOCVD。如下图所示。

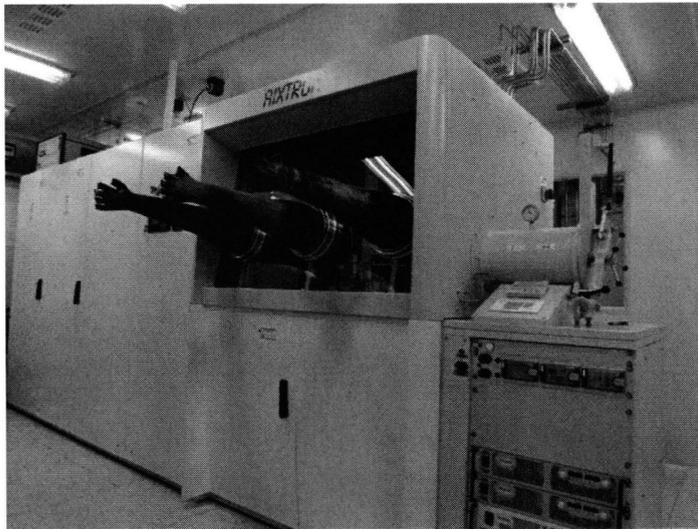


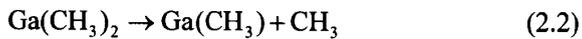
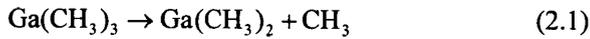
图 2.1 本实验室 MOCVD 照片 (Aixtron)。

2.1.2 MOCVD 的生长原理

MOCVD 技术是一种非平衡生长技术，它依赖于源的气体传输过程和随后的 III 族烷基化合物和 V 族氧化物的热裂解反应。III 族 MO 源和氨气在载气(N₂或 H₂) 携带下被输运到反应室上方混合，然后输运到衬底表面，在高温下发生化学反应，从而在衬底上外延生长，反应副产物经尾气排出。

由于包含多元、多相化学反应，MOCVD 外延生长过程本质上是极其复杂的。如 GaN 的 MOCVD 外延生长中主要的反应包括[56-58]:

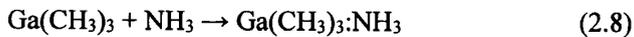
(1) TMGa 和 NH₃ 的裂解反应:



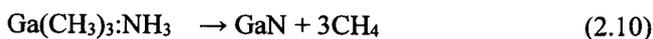
(2) GaN 的合成反应



(3) 气相副反应



合成物的分解反应



分析 MOCVD 外延生长的反应过程时，一般将问题分为热力学和动力学两个方

面。热力学决定了整个生长过程的驱动力，如最大生长速率及多元晶体中的组分等；动力学决定各个步骤进行的速率。图 2.2 给出了 GaN 生长的热力学和动力学过程的简化图像。

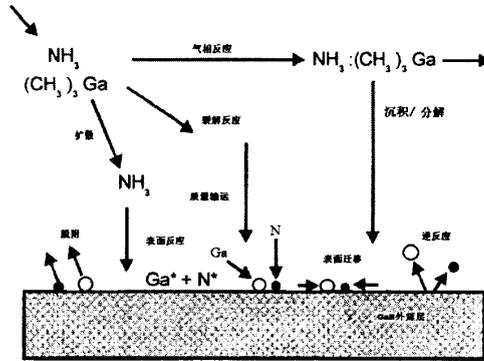


图 2.2 GaN 生长的热力学和动力学过程示意图

MOCVD生长过程其实是一个既包括物理过程又包括化学反应的十分复杂的多步过程。但是可以把氮化物半导体材料的MOCVD外延生长过程分为三种反应机制：（1）温度较低时，生长速率由III族有机源和V族有机源的裂解速率控制，随着温度的升高，生长速率按指数形式增加。此过程由有机源的裂解能来决定。生长所用的有机源的稳定性越高，则这一过程需要的温度也就越高。这个过程称为化学动力学模式。（2）当温度升高到一定程度时，反应室中的生长有机源基本上被完全分解，生长速率基本不随温度的变化而变化，生长速率由质量运输控制。利用MOCVD生长GaN时，一般尽量控制在质量运输的模式下进行。（3）当温度很高时，生长固相表面的脱附反应和生长有机源的预反应使生长速率随温度的升高而降低。

2.1.3 III族氮化物半导体外延薄膜的 MOCVD 生长简介

由于 III 族氮化物单晶衬底制备非常的困难，目前 III 族氮化物半导体的外延大都是在异质衬底上进行的。常用的衬底是蓝宝石、SiC 和 Si。其中蓝宝石 (Al_2O_3) 是目前最常用最为普遍的一种衬底，蓝宝石具有与纤锌矿 III 族氮化物相同的六方晶系。蓝宝石的优点是带隙宽，折射率低 (1.7)，热稳定性和化学稳定性好，可用于高温生长，价格相对便宜；缺点是与 GaN 间晶格失配和热失配比较大，不导

电，无法制作垂直结构的电子器件，热导差等。

一般采用 c 面即 (0001) 面蓝宝石作为衬底进行外延生长，生长的氮化物仍为 (0001) 面，但是相对于 (0001) 面的蓝宝石围绕 c 轴旋转了 30° ，GaN 的 $[1\bar{2}10]$ 方向平行于蓝宝石的 $[10\bar{1}0]$ 方向，GaN 的 $[\bar{1}010]$ 方向平行于蓝宝石的 $[1\bar{2}10]$ 方向。GaN 的 (0001) 面上扩大 $\sqrt{3}$ 倍周期，为 0.552 nm，此时与蓝宝石的晶格失配为 13.8%，如图 2.3 所示。

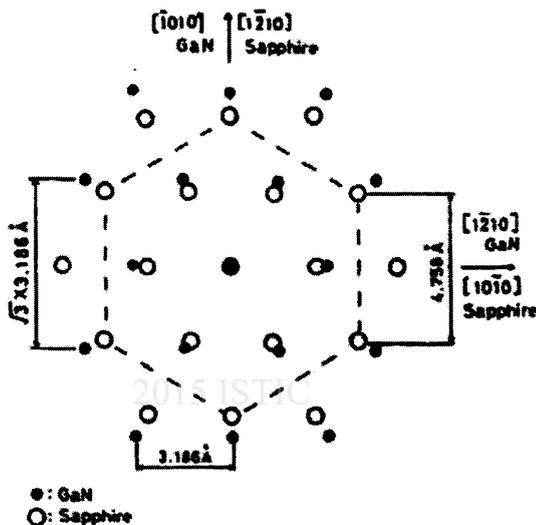


图 2.3 c 面蓝宝石上外延 c 面 GaN 的晶格旋转

由于蓝宝石和 GaN 两者之间的晶格失配和化学性质的差异比较大，造成 GaN 吸附原子表面扩散困难，其生长类型是三维岛状生长模式，不可能形成完整的原子层，这就导致早期的 GaN 薄膜晶体质量很差，残余施主浓度很高，所以很难实现对 GaN 的 n 型背景浓度控制，而且很难获得 p 型 GaN，这些困难都导致了 III 族氮化物半导体的研究进展缓慢。1986 年 Amano 等人[59]首先利用 MOCVD 技术在(0001)面蓝宝石衬底上低温生长薄的 AlN 成核层 (nucleation layer) 或称缓冲层 (buffer layer)，然后再高温生长 GaN 外延层。同样，1991 年 Nakamura 等人[60]先利用低温生长薄的 GaN 成核层(缓冲层)，然后再利用高温生长 GaN 外延层的方法。他们都得到了表面光滑的高质量 GaN 外延层。其主要的生长过程可[61,62]分为：(a)在蓝宝石衬底上低温($450^\circ\text{C}\sim 650^\circ\text{C}$)生长 GaN 或 AlN 的缓冲层,厚度一般为

10 到 30nm; (b)高温(900°C~1050°C)生长 GaN 的成核层;(c)柱状晶体选择一定的晶向继续生长;(d) GaN 继续生长形成 3D 的岛;(e)岛的横向生长使得相邻的岛合并;(f)岛完全合并后,在合并处会产生位错,此时 GaN 将按 2D 层状模式继续生长。如图 2.4 所示。这种利用两步法外延 GaN 的技术目前已经被迅速广泛采用,此后 GaN 基材料及其器件的研究和产业化进入了快速发展的阶段。

下面以在蓝宝石衬底上基于 MOCVD 生长 GaN 的一个典型过程为例简要介绍这种两步生长法。主要生长过程可以分为如下几个部分: (1)衬底清洗阶段: 先在高温(>1080 °C)氢气气氛下烘烤蓝宝石衬底, 以清洁衬底表面; (2)缓冲层(buffer)生长阶段: 降温到 550 °C 左右, 通入 TMGa 和 NH₃ 源生长 20-25 nm 的低温 GaN 缓冲层; (3)升温退火阶段: 终止 TMGa 源通入, 升温到外延温度(>1000°C)并退火两到三分钟; (4)高温外延阶段: 在高温下, 重新通入 TMGa 源生长 GaN。

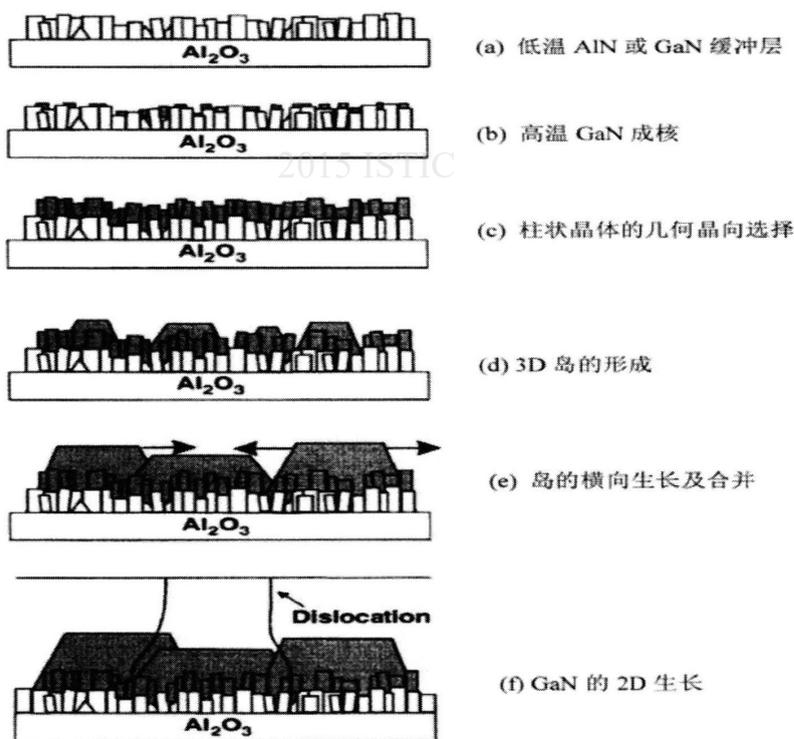


图 2.4 蓝宝石衬底上 GaN 的生长过程

下面借助于原位激光反射谱和原子力显微镜(AFM)图像来介绍普通 GaN 的生长特点, 如图 2.5 所示。其中 a, b, c, d 表示缓冲层生长及紧接着的升温退火阶

段的关键点，图中的 AFM 照片为与之对应的表面形貌。a 点之前反射信号有稳定上升的过程，这对应 GaN 低温成核层的生长过程。由于 GaN 的折射系数较大，因此反射信号会有所增强。在 a 处生长终止，此时 GaN 表面的 AFM 图像显示成核层的表面呈现颗粒状，是非晶 GaN。从 a 点到 b 点之间是退火的阶段，温度迅速升高，到 900℃ 左右，GaN 开始迅速分解，表面变得十分粗糙，反射信号急剧下降，AFM 图像显示此时表面形成了许多尺寸比较大的岛状结构，这些岛为接下来的高温外延生长提供了成核位置。从 b 点之后开始外延生长，在生长初期，这些成核岛会通过三维(3D)生长模式逐渐长大，GaN 表面变得更加粗糙，所以反射信号继续下降。接着这些成核岛开始聚合，反射信号也开始上升并出现干涉振荡。干涉振荡的振幅逐渐升高，到 d 点趋于饱和。说明 d 点对应的 GaN 已形成了平整的表面，GaN 开始准二维(2D)生长，如 d 图所示。

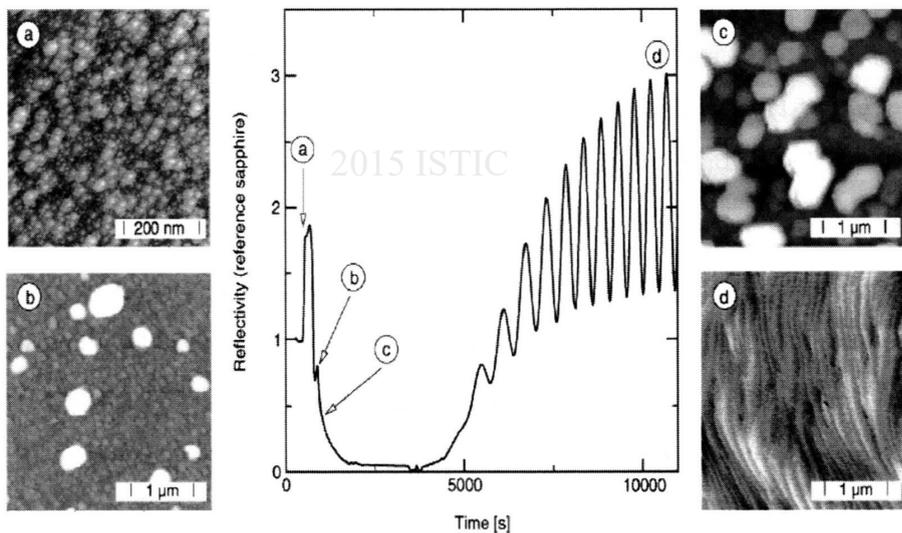


图 2.5 典型 GaN 两步生长法过程中的反射率曲线外延层的表面形貌

对于 GaN 外延生长来说，缓冲层生长、升温退火阶段以及高温外延的初始阶段的生长状态都在很大程度上影响了 GaN 的晶体质量、表面形貌、光学和电学特性等。决定 GaN 外延层质量的因素主要包括以下几个方面：(1) 缓冲层；(2) 生长温度；(3) V/III 摩尔比；(4) 反应室压强。除上述几个方面的因素以外，buffer 退火过程的时间、生长之前衬底的处理等也会极大地影响 GaN 外延层的质量。

2.2 AlN 外延薄膜和高阻 GaN 中深能级的表征方法

对于外延生长的 III 族氮化物半导体薄膜材料，为了获得它们的物理性质，需要采用合适的测试以及分析方法对材料进行表征，本文中用到的表征方法主要是 AlN 外延薄膜和高阻 GaN 中深能级的表征方法，包括透射电镜（TEM）、原子力显微镜（AFM）、X 射线衍射仪（XRD）、热激电流谱（TSC）和 Hall 测量装置。

2.2.1 透射电子显微镜（TEM）

TEM 是探测电子与物质的相互作用过程（弹性散射和非弹性散射）及所产生的各种信息的技术。类比光学成像，电子在磁场中如同光子通过光学透镜成像一样，电子在几十万伏的高压下的波长远比可见光的波长要短，从而分辨能力会显著提高。另外由于电子在高压下具有一定的穿透能力，以及物质对电子的散射能力比对 X 射线的散射能力强 10^4 倍。所以透射电镜(TEM)可以用来研究材料内部的微结构性质以及构成材料的元素的性质。由于 TEM 具有较高的空间分辨能力，以及有强大的分析功能（从微结构到材料的元素分析等），因此，它在材料，化学，环境，物理等领域成为不可缺少的重要工具。

TEM 的理论基础是电子衍射。电子衍射的几何学同 X 射线衍射一样，都遵守布拉格方程所规定的几何关系和衍射条件。晶体对于电子束就是一个三维光栅。电子束入射晶体后可以产生电子衍射图。而电子衍射图可以看成倒易点阵的二维投影，每个衍射斑点对应于一个倒易点阵。根据布拉格反射定律，发生强衍射的条件为 $K=g_{hkl}$ ，等价于 $2d_{hkl} \sin\theta=\lambda$ 。强衍射条件还可以用倒易空间中的 Ewald 球表示出来。电子衍射图是分析晶体结构的强有力的手段。TEM 分辨率的高低主要取决于物镜。若使中间镜的物平面与物镜的像平面重合则得到显微像。在电子显微镜中，物镜产生的一次放大像经过中间镜和投影镜的放大作用从而得到最终的三次放大像。

透镜的成像系统可以分别将衍射花样和图像投影到荧光屏上。透镜的成像作用可以分为两个过程：第一个过程是平行电子束遭到物的散射作用而发生多级衍射，即由物变换到衍射的过程；通过调整中间镜的透镜电流，使中间镜的物平面

与物镜的背焦面重合，就可以在荧光屏上得到衍射图样。第二个过程是各级衍射谱经过干涉重新在像平面上会聚成诸像点，即由衍射重新变换到物的过程。

电子衍射衬度的运动学理论假设：同入射束相比衍射束强度非常的小，因此可以只考虑晶体对电子的一次散射忽略多次散射，在小柱体近似的前提下忽略各个衍射束之间的相互作用。对于厚度平坦均匀、结构完整的晶体样品来说，各处衬度相同，因此观察不到衬度。而对于样品呈现厚度不均匀（如楔形、弯曲样品），或存在结构缺陷，则样品各处不能同时满足严格的 Bragg 衍射条件，从而形成明暗对比的衬度(contrast)。物镜后焦面上的每一个衍射点都包含了来自样品各部分的电子，因此，只利用通过后焦面上某一点的电子束就可以成像。衍射衬度就是穿过样品的电子衍射的强度的变化。利用物镜后焦面上的物镜光阑，在双束条件（包含透射束和一个衍射束）下，若只让透射束通过而形成的像，称为明场像，若只让衍射束通过而形成的像称为暗场像，如图 2.6 所示。明场像和暗场像是传统显微镜的两个主要成像模式。若仅选取衍射束成像，形成暗场像，主衍射束强激发（严格满足 Bragg 条件）并通过光轴而获得的暗场像为中心暗场像，主衍射束弱激发（偏离 Bragg 衍射条件）获得的暗场像称为弱束暗场像。弱束暗场像可以获得更高的空间分辨率，对分析一些缺陷如位错、层错等的细节是非常有用的。双束条件下的衍衬分析比较简单。衍射衬度依赖于劳厄条件的满足程度以及偏离参量 s 的具体值。由于样品厚度不均匀而引起的衬度叫做等厚条纹；晶体弯曲引起的衬度称为消光轮廓。当晶体存在缺陷时，缺陷周围的应力场会使晶体局部衍射条件改变，从而形成缺陷衬度。

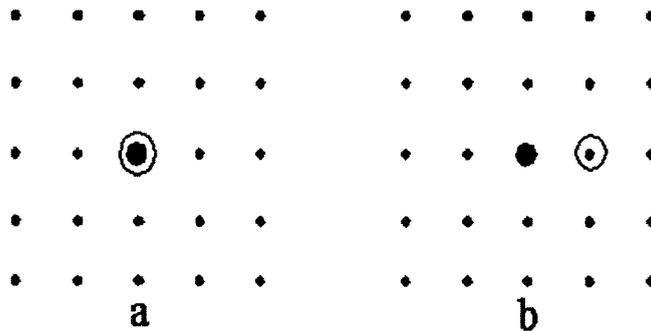


图 2.6 明场像和暗场像 (a) 明场像，用透射束成像 (b) 暗场像，用衍射束成像

在本文工作中，使用的是 Tecnai F30 场发射透射电镜。

2.2.2 原子力显微镜 (AFM)

原子力显微镜 (Atomic force microscopy, AFM) 是研究材料表面形貌的强有力的手段，广泛应用在半导体、生物、纳米功能材料等很多个研究领域中。AFM 系统由探针、悬臂、激光、反馈系统和压电陶瓷 (PZT) 等部分构成，图 2.7 为 AFM 系统的结构示意图。它的原理是利用对微弱力非常灵敏的探针与材料表面原子之间的极微弱的相互作用，其中最主要的力是范德瓦尔斯力。当探针针尖和样品表面的距离非常接近时，针尖尖端的原子与样品表面的原子之间存在着非常微小的作用力 (10^{-12} - 10^{-6} N)，此时，微悬臂就会发生微小的弹性形变。针尖与样品之间的力 F 与微悬臂的形变之间遵循胡克定律： $F=-k \times x$ ，其中， k 为微悬臂的力常数。所以，只要测出微悬臂形变量的大小，就可以获得针尖与样品之间作用力的大小。利用针尖与样品之间作用力与距离的强依赖关系就可以得到样品表面原子级的形貌信息。

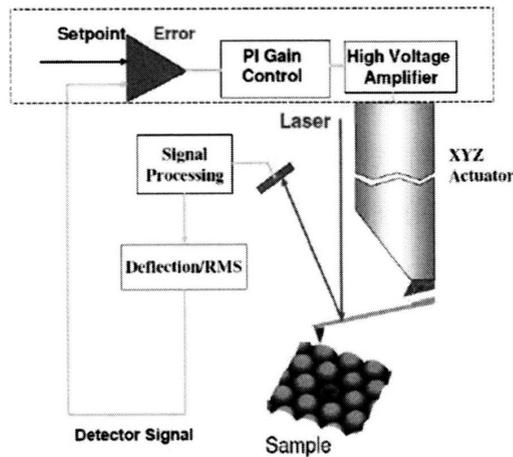


图 2.7 AFM 的工作原理示意图

本论文中，采用的是布鲁克公司的型号为 Dimension Icon 的原子力显微镜(如图 2.8 所示)来得到 AlN 薄膜的表面形貌像。



图 2.8 布鲁克公司的型号为 Dimension Icon 的原子力显微镜

2.2.3 X 射线衍射仪 (XRD)

X 射线衍射(X-ray diffraction,XRD)由于具有快速分析、高应变灵敏度等优势,是III族氮化物半导体材料结构性质的分析表征方法之一。它的基本原理是布拉格定律, $2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$, 根据入射和衍射 X 射线的角度信息和强度分布,可以获得晶体点阵类型、晶体取向、晶格常数、缺陷、应力、厚度等一系列材料结构信息。

X 射线衍射是利用电磁波和周期结构的衍射效应,来研究晶体结构的。其基本原理如图 2.9 所示。由于晶体中的原子是规则排列的,这些原子间的距离与 X 射线的波长具有相同的数量级,因此,当 X 射线入射到晶体时,不同原子对 X 射线都会产生散射作用,在从而某些特殊方向上形成较强的 X 射线衍射,衍射线在空间分布的强度和位置,与晶体结构密切相关。X 射线入射到晶体时,若满足布拉格定律:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (2.11)$$

其中 θ 为衍射角, d 为晶面间距, λ 为 X 射线的波长, n 为衍射级数。当入射波长一定时,通过测定衍射角 θ 即可确定晶面间距 d 值。

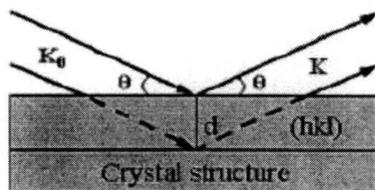


图 2.9 布拉格衍射基本原理示意图

我们使用的是 Philips X'Pert MRD X 射线衍射仪。图 2.10 是三轴 X 射线衍射仪示意图。图中标出了三个旋转轴的位置。轴 1 是 X 射线入射束的限束器旋转轴，用于实现限束晶体的 Bragg 反射，并给出近单色平面波。轴 2 是样品晶体的旋转轴，可做 ω 和 $\omega/2\theta$ 旋转。轴 3 是分析晶体的旋转轴，用于反射束的限束。采用三轴衍射技术可以准确地确定外延膜的组分和位错密度。 $\omega/2\theta$ 联动扫描模式主要是用来观测不同 AlN 之间的应力变化信息。 ω 扫描模式则用来评估生长的 AlN 和 GaN 外延层晶体质量，可以通过测量特定晶面 ω 扫描的半高宽，来评估其位错密度。

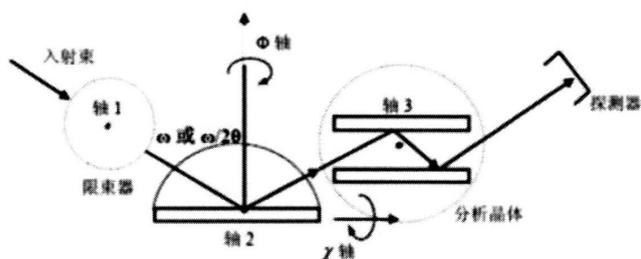
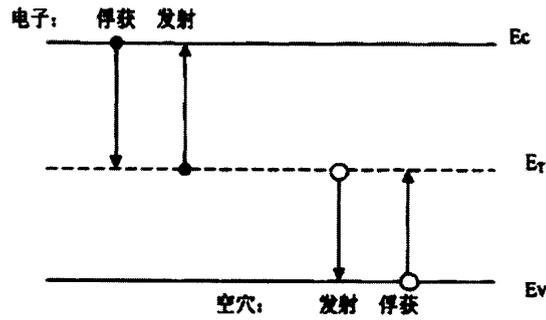


图 2.10 三轴 X 射线衍射仪示意图

2.2.4 热激电流谱 (TSC)

热激电流技术(Thermally stimulated Current, TSC)是研究高阻半导体中深能级缺陷的常用的方法，它是由早期的热释发光技术演绎而来的，具有方法简便，结果直观，灵敏度高等优点。早在 20 世纪 50~60 年代，Bube 就将这门技术发展成熟 [63]，并成功地将此技术应用在研究硫化镉等 II-VI 族化合物的工作上。后来特别是在半绝缘砷化镓的研究进展中，得到了更加广泛的应用。



2.11 TSC 原理图

设在带隙中有一深能级 E_t ，上面的电子和空穴与导带和价带的相互作用主要包括电子的俘获和发射、空穴的俘获和发射这四种过程，当样品在低温情况下，本实验低温是 100k，用本征光照射样品，将产生大量的电子和空穴分别去填充深能级上的电子和空穴陷阱。保持光照一定的时间，各个陷阱上基本都填满了相应的载流子，然后对样品进行升温，由浅到深的各个能级上的电子和空穴就分别向导带和价带发射，这就是热激电流谱的基本原理。

方兆强等在 Bube 的研究的基础上[64]，考虑了 N 和 ν 的温度依赖关系以后，得到了深能级 E_t 和热激电流峰处的温度 T_m 的关系式：

$$E_t = kT_m [\ln(T_m^4 / \beta) + \ln(A\sigma k / E_t)] \quad (2.12)$$

忽略上式中方括号中的第二项后，得到一个更简略的公式：

$$E_t = kT_m [\ln(T_m^4 / \beta)] \quad (2.13)$$

本文的所采用的是我们自己搭建的 TSC 装置。

2.2.5 Hall 测量装置

Hall 测量采用英国 Bio-Rad 公司 Accent HL5500PC Hall 测量系统，采用范德堡法 Hall 测试，其基本原理和四探针法非常类似，均需要在样品表面制作四个欧姆接触的点。另外，系统还配有液氮低温台和高温台。整个系统的温度测量范围是 90 到 873 K。本文中高阻 GaN 的变温电学测量是在高温，真空，无光照的条件下进行的。

第三章 蓝宝石衬底上高质量 AlN 外延薄膜的 MOCVD 生长研究

究

3.1 引言

由于与 AlGaIn 晶格匹配度良好、具有宽的禁带宽度和高的热导率，AlN 被广泛用作 AlGaIn 材料的缓冲层，其晶体质量很大程度上决定了 AlGaIn 和量子阱有源区的表面形貌和位错密度。由于 AlN 和蓝宝石衬底之间存在较大的晶格失配和热失配，异质外延的 AlN 薄膜中存在很高的位错密度，从而降低了 III 族氮化物光电器件的性能。因此高质量的 AlN 模板是降低 AlGaIn 基发光器件结构中位错密度和提高器件性能的关键和基础。然而，生长高质量无裂纹的厚膜 AlN 外延层仍然比较困难。一般国际上生长 AlN 的方法有以下几种方法：1、在 AlN 外延生长中用 Ga 作为表面活性剂[66]；2、高温生长 AlN 如 1400℃[67]；3、迁移率增强外延 (migration enhanced epitaxy, MEE) [68,69]；4、改变 V/III 比[70]；5、表面氮化[71]；6、侧向外延生长 (lateral epitaxial overgrowth, LEO) [72]。

本文基于多周期大温差高低温调制方法 [73]，研究了 AlN 薄膜 MOCVD 外延生长过程，并研究了晶体质量提高的途径和机制。

3.2 基于多周期大温差高低温调制方法的 AlN 薄膜外延生长

高质量 AlN 模板是制备高性能 UV-LED 的基础，高质量 AlN 模板必须满足的条件可以简单概括为：表面原子级别平整；贯穿位错密度低。但是在蓝宝石衬底上异质外延生长 AlN 模板存在着两个主要的限制，一是 AlN 和蓝宝石存在着较大的晶格失配和热失配，导致异质外延的 AlN 模板中位错密度很高；二是 Al 原子在 Al 面 AlN 的表面有 1.17eV 的扩散势垒，如图 3.1 所示，远远大于 Ga 原子在 Ga 面 GaN 的表面的扩散势垒 (约 0.7 eV)，这使得在 GaN 外延生长中广泛使用的“两步法”在 AlN 的生长中难以实现。因此，在蓝宝石上异质外延的 AlN 模板通常表面形貌很差，贯穿位错密度的减少也缺乏有效途径。

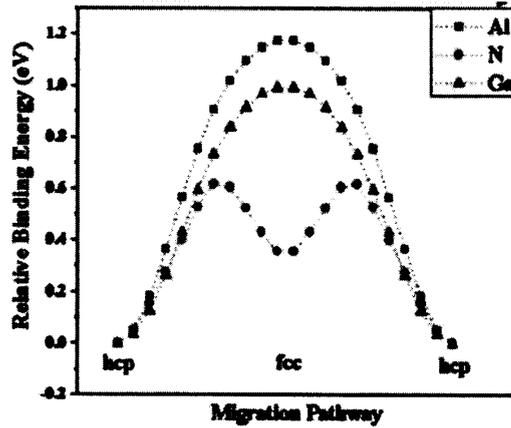
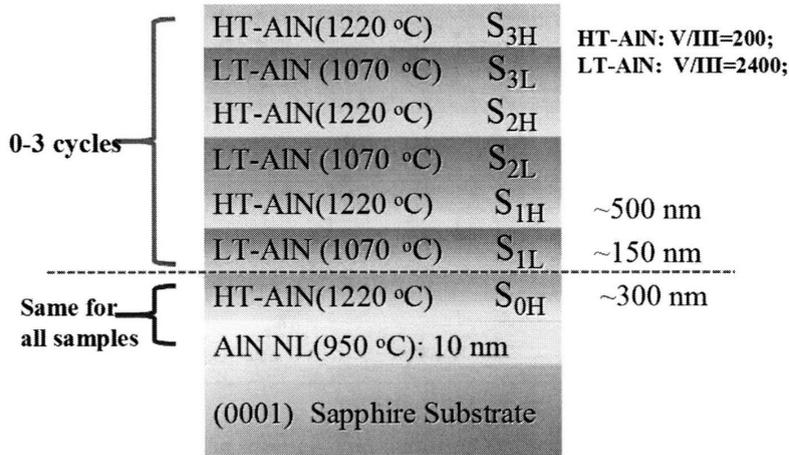


图 3.1 Al 原子迁移路径的能量势垒示意图。

Z. Chen[73]等人利用高低温周期调制的方法在 SiC 衬底上生长出了高质量的 AlN，但是对多周期方法的位错密度减少和表面形貌控制机理研究得不够充分。基于此框架，本文采用多周期大温差高低温调制方法生长了一系列的 AlN 薄膜，研究了 AlN 薄膜 MOCVD 外延生长过程，并研究了位错控制和表面形貌控制的机制。

在本文中，所有的 AlN 薄膜均利用 MOCVD 方法在 (0001) 蓝宝石上外延生长的，三甲基铝(TMAI)和氨气(NH₃)分别用作 Al 源和 N 源，H₂用作载气。首先在 950℃下生长 10 nm 的 AlN 成核层，然后再在 1220℃、V/III比为 200 的条件下生长大约 300 nm 的高温 AlN 层 (HT-AlN 层)，我们将这个 AlN 薄膜样品记为 S_{0H}，这两步在这一系列的 AlN 薄膜中均存在并且都一样，紧接着再在 1070℃、V/III比为 2400 条件下生长大约 150 nm 的低温 AlN 层 (LT-AlN 层)，此样品标记为 S_{1L}，再在 1220℃ V/III比为 200 的条件下生长大约 500nm 的高温 AlN 层，样品记为 S_{1H}，最后再重复两次 LT-HT AlN 周期，相应的样品依次记为 S_{2L}、S_{2H}、S_{3L} 和 S_{3H}。样品结构示意图如图 3.2 中所示。



变化：改变“高低温的周期数”（简称周期数）：0-3

图 3.2 样品示意图。

利用这种大温差高低温周期调制方法我们得到了高质量的 AlN，图 3.3 是利用 3 个高低温调制周期生长的 AlN (S_{3H}) 的 XRD ω 扫描 (002)和 (102) 面摇摆曲线。可以看到，S_{3H} 的 AlN (002) 和 (102) 的半宽分别为 311 和 548 arcsec，具有很好的晶体质量。图 3.4 显示了利用 3 个高低温调制周期生长的 AlN (S_{3H}) 的典型表面形貌，AFM 的照片显示样品表面有清晰的原子台阶，3 μm ×3 μm 表面的粗糙度 (RMS) 达到了 0.149 nm，十分平整。

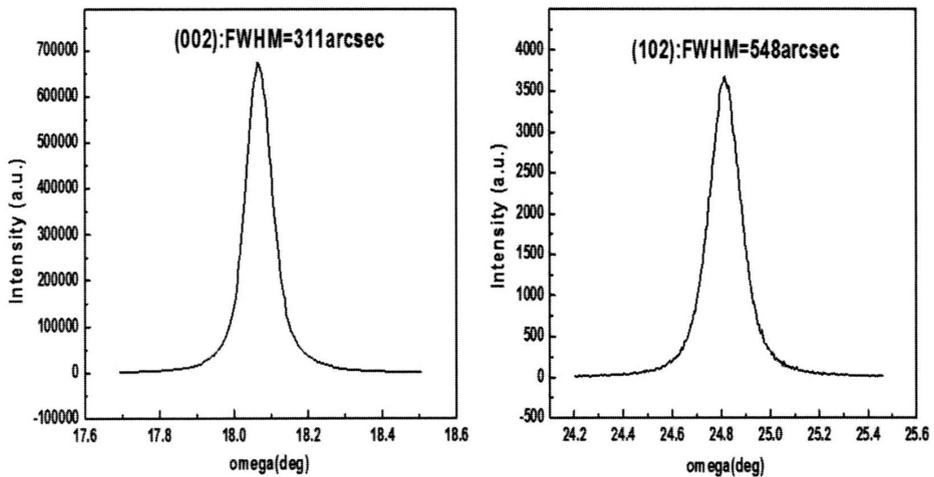


图 3.3 利用 3 个高低温调制周期生长的 AlN (S_{3H}) 的 XRD 结果。

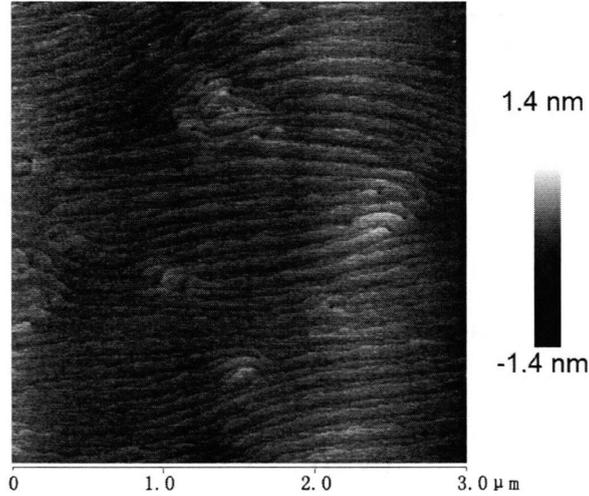


图 3.4 利用 3 个高低温调制周期生长的 AlN (S_{3H}) 的 AFM 图。

为了弄清该框架下高质量 AlN 的生长机理，我们系统分析了 AlN 生长的表面形貌和位错密度演化过程。图 3.5 给出了 HT-AlN 样品 ω 摇摆曲线(002)和 (102)面的半高宽 FWHM 的值随周期数的增加而变化的结果。可以发现，随着周期数的增加，晶体质量迅速提高。AlN (002) 的 FWHM 从 657 降到了 311 arc sec，而 AlN (102) 的 FWHM 则从 2851 迅速降到了 548 arc sec。众所周知，对氮化物半导体而言，其 (0002) 面 FWHM 主要反映的是螺型位错以及混合位错中的螺型位错分量，具体的表达式为：

$$N_s = \frac{\text{FWHM}_{(002)}^2}{4.35b_{\text{screw}}^2} \quad (3.1)$$

而 (102) 面 FWHM 主要反映的是刃型位错以及混合位错中的刃型位错分量，具体表达式为：

$$N_e \approx \frac{(1.5 * \text{FWHM}_{(102)})^2}{4.35b_{\text{edge}}^2} \quad (3.2)$$

因而，可以看出，随着三周期高低温方法的使用，螺型位错密度减少了 75% 以上，而相对应的型位错密度（刃型位错的密度）降低更为显著，减少了 90% 以上。

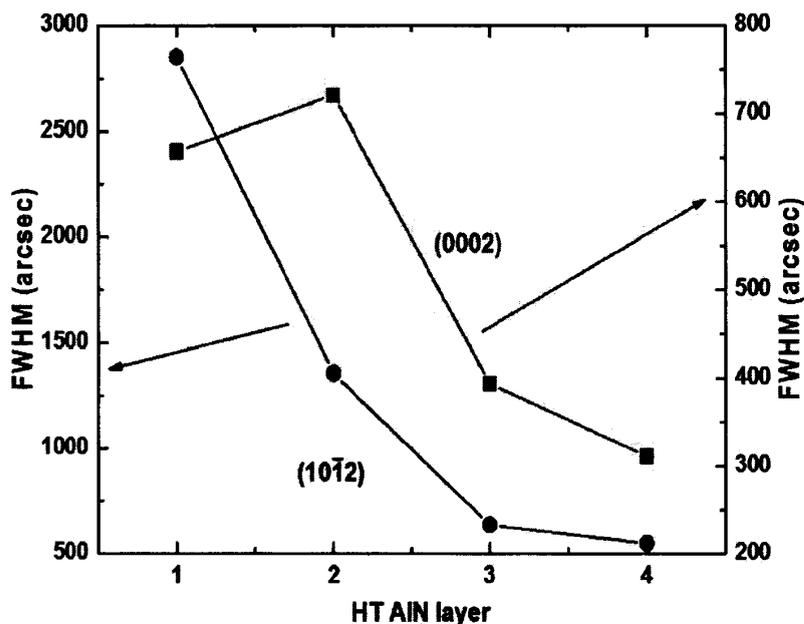


图 3.5 不同 HT-AlN 样品的(002)和(10 $\bar{1}$ 2)面的半高宽 FWHM 随周期数的增加而变化的示意图。

3.3 高低温调制法对 AlN 晶体质量的影响和机制

在这节我们重点讨论高低温调制方法在位错控制和表面形貌控制方面的机制。首先结合原位激光反射谱强度图和原子力显微镜图来研究高质量 AlN 的生长过程。

图 3.6 给出了利用 3 个高低温周期调制生长的 AlN 样品 (S_{3H}) 的原位激光反射谱 (波长 405 nm) 以及温度随时间的变化曲线。为了方便讨论, 样品制备过程中的各个阶段被标记为 (1) - (7), 对应于不同的高低温阶段, 其中 (1)、(3)、(5)、(7) 对应于高温阶段, 而 (2)、(4)、(6) 则对应于低温生长阶段。对反射谱而言, 其强度决定于样品的表面状态。一般而言, 粗糙的表面对应的反射谱强度相对较低, 而平整的表面对应的强度很高。反射谱强度从很低逐渐起振, 并逐渐走高的过程往往对应着样品的表面从粗糙变为十分平整, 即所谓的生长模式从三维 (3D) 转变为二维 (2D) 过程。反之, 则对应着生长模式从 2D 变为 3D 的过程。从图 3.6 中可以看出, AlN 高温生长所对应的反射谱强度都相对较高, 如阶段 (1) 和 (3), 而低温阶段的生长其强度往往较低, 如阶段 (2); 并

且当生长由高温阶段变为低温生长时，强度迅速降低，如阶段（1）到（2），而生长由低温阶段变为高温生长时，强度迅速升高，如阶段（2）到（3）。基于以上的分析，可以看出高质量的 AlN 是通过 2D 和 3D 交替生长的模式即调制模式得到的。

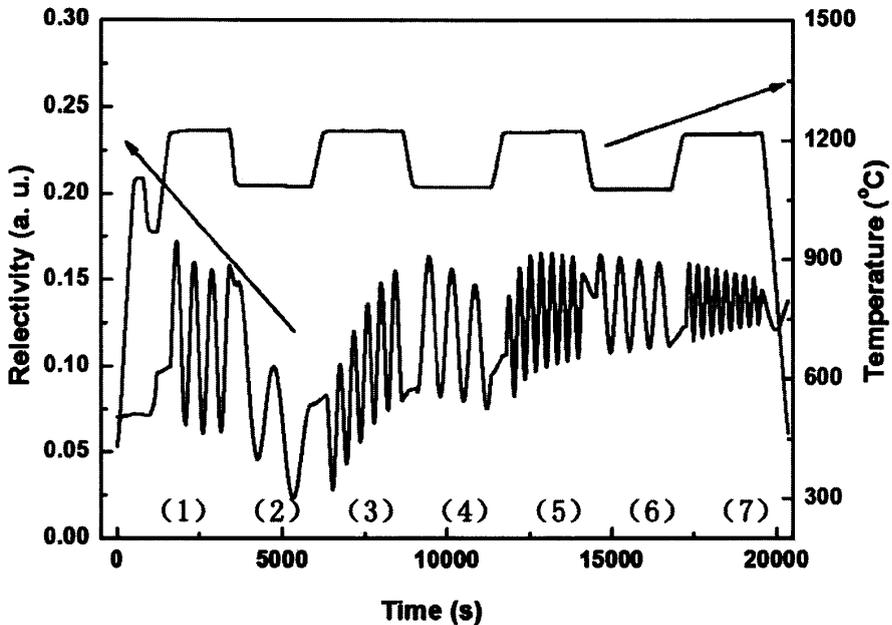


图 3.6 原位激光反射谱和温度随时间的变化曲线。

图 3.7 进一步给出了不同高低温生长阶段的表面形貌图，可以清楚的看到，在高温阶段，AlN 表面起伏较小，特别是对于（3）、（5）而言，能清楚的看到样品的原子台阶，这表明样品具有非常平整的表面；而对于低温阶段，AlN 表面起伏很大，特别是对于（4）、（6）而言，原有的清晰表面台阶消失，粗糙化严重，完全对应于图 3.7 中的反射谱的变化，图 3.8 进一步给出了 3D 生长模式的 3 个不同阶段的三维 AFM 图，直观的反映了在低温、高的 V/III 比条件下 AlN 是 3D 生长模式。这进一步说明了 2D 和 3D 生长模式的交替即调制模式是实现高质量 AlN 的有效途径。此外，从图 3.7 中（3）、（5）、（7）的 AFM 图像中能清楚的观察到随着 2D-3D 高低温调制周期数的增加，样品表面显示出更细致更平滑的原子台阶，表 3.1 归纳了利用不同 3D-2D 调制周期生长的 AlN 样品的 RMS 值，可以发现随着 3D-2D 调制周期的增加，AlN 表面的 RMS 从 0.311 降到了 0.149 nm，AlN 表

面变得更加得平滑。

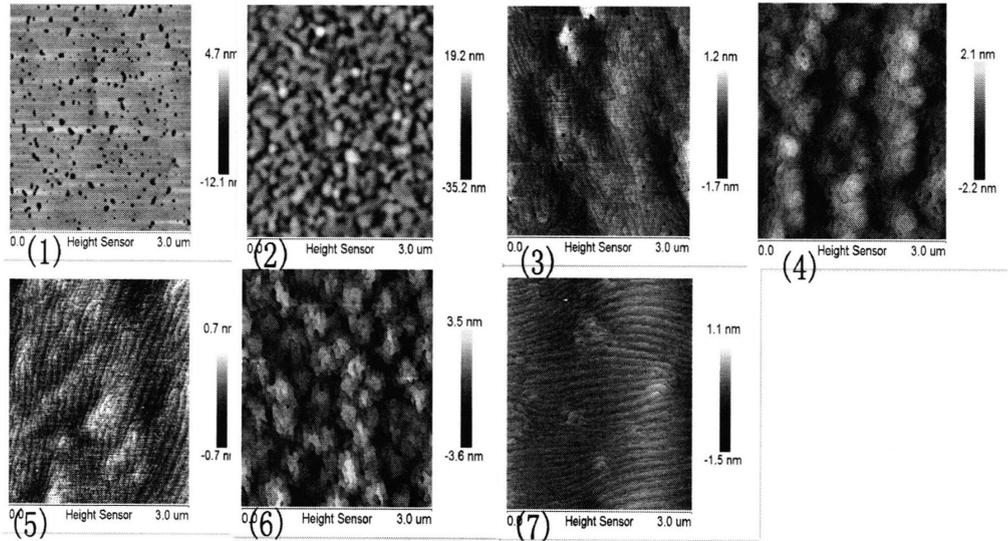


图 3.7 AlN 不同生长阶段的表面形貌演化图。分别对应 (1) S_{0H} , (2) S_{1L} , (3) S_{1H} , (4) S_{2L} , (5) S_{2H} , (6) S_{3L} , (7) S_{3H} 。

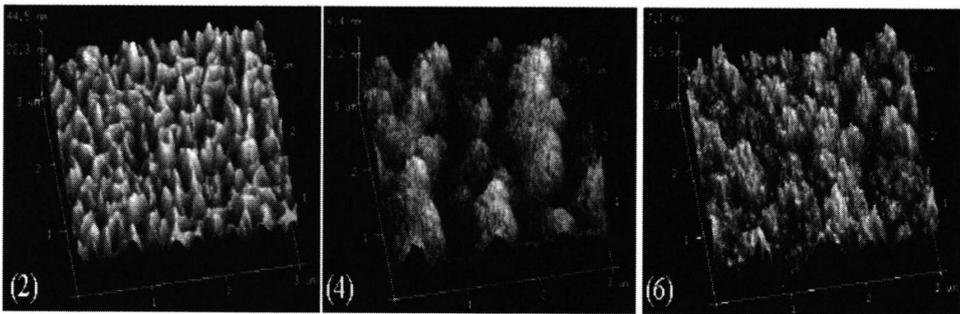


图 3.8 AlN 生长不同阶段 (2) S_{1L} 、(4) S_{2L} 、(6) S_{3L} 的 3 维 AFM 图。

表 3.1 不同 LT-HT 调制周期的样品的 RMS 值列表

样品编号	LT-HT 调制周期	RMS ($3 \times 3 \mu m^2$)
S_{1H}	1 cercle	0.311nm
S_{2H}	2 cercle	0.195nm
S_{3H}	3 cercle	0.149nm

为了弄清在上述模式调制情况下不同 3D-2D 调制周期对位错减少的具体途径和机制, 我们对 AlN 样品 S_{3H} 进行了双束条件下截面透射电镜 (TEM) 研究。

同 GaN 一样, AlN 中大多数贯穿位错都起源于蓝宝石和 AlN 的界面且位错线大多数都是沿着 [0001] 方向的, 主要的三种不同类型位错的 Burgers 矢量分别为: $a=1/3\langle 11-20 \rangle$ (刃型位错), $c=\langle 0001 \rangle$ (螺型位错), 和 $c+a=1/3\langle 11-23 \rangle$ (混合型位错)。衍射衬度像的判据[74], 当衍射矢量 g 和 Burgers 矢量 b 的乘积 $g \cdot b=0$ 时, 螺型位错是不可见的。而当 $g \cdot b=0$ 和 $g \cdot b \times u=0$ (u 为位错线方向) 时, 刃型位错是不可见的。不过对于具有各向异性的 AlN 薄膜材料, 上面提到的法则并不是完全有效的, 有些时候即使在 $g \cdot b=0$ 和 $g \cdot b \times u=0$ 的时候, 也会有一部分位错依然有暗淡模糊的衬度。然而由于 AlN 具有六角晶体结构即纤锌矿结构, 其基面 (如 (0001) 面) 和其它所有垂直于基面的平面都是弹性的对称面, 所以对于所有位于基面内的位错和垂直于基面的位错, 该法则仍然是有效的[75]。

图 3.9 (a) 和 (b) 分别显示了在 $g=[0002]$ 和 $g=[11-20]$ 衍射矢量方向下 S_{3H} AlN 样品的截面 TEM 图像, 前者对应于螺型位错的分布情况, 而后者则对应于刃型位错的分布情况。可以发现, 随着高低温周期的使用, 螺型和刃型位错均极大地减少。图中红线所示的地方为第一个低高温周期长完时的位置, 可以看出, 红线以下, 位错 (螺型和刃型) 密度很大, 而红线以上, 位错密度较低, 存在较为明显的界面。此外, 在图 3.9 红线位置处, 即经过第一个 3D-2D 低高温生长周期后, 可以清楚的看到大量的位错 (螺型和刃型) 发生弯转、合并和湮灭, 位错密度有明显的降低。这表明位错的减少是通过位错的相互作用来实现的。一个可能的原因是在经历了 3D 生长后, AlN 晶粒的取向性发生变化, 会形成与生长面相倾斜的面, 位错在镜像力的作用下就会发生转弯, 当转弯的位错在演化过程中遇到另外一条位错, 则有可能这两条位错发生反应、合并、形成位错环和湮灭等行为。

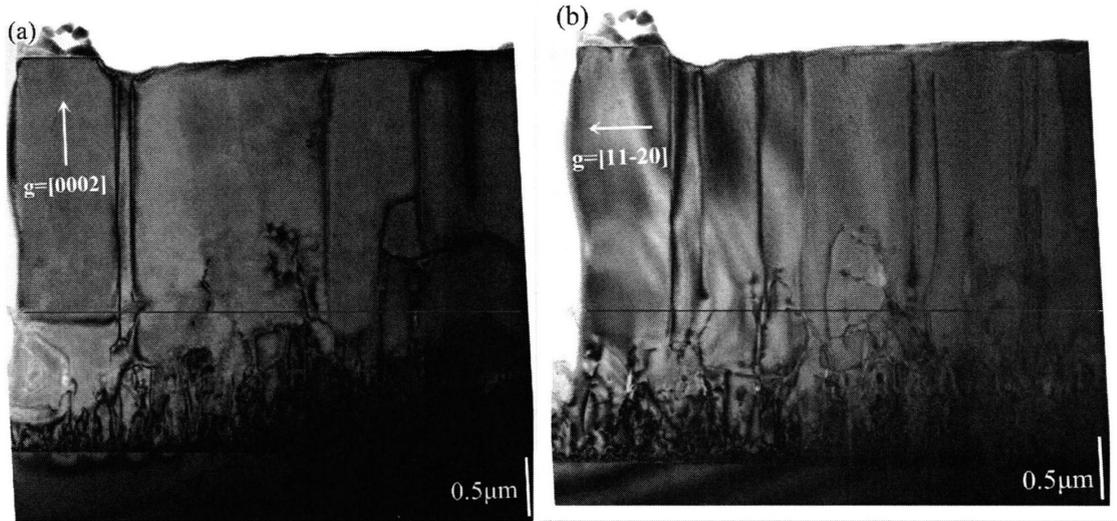


图 3.9 在双束条件下 S_{3H} AlN 样品的截面透射电镜图片(a) $g=[0002]$, (b) $g=[11-20]$ 。
上面的红线代表第一个 3D-2D 调制周期长完后的位置。

更重要的是,在图 3.9 中可以发现,在红线位置上方位错的减少并不如第一个低高温生长周期对位错的减少的作用明显,就是说在第一个 3D-2D 低高温生长周期之后的第二、三个周期对位错的减少却不起显著作用,这表明多周期的高低层对位错的降低作用不同,位错的减少主要由第一个低高温生长过程实现。

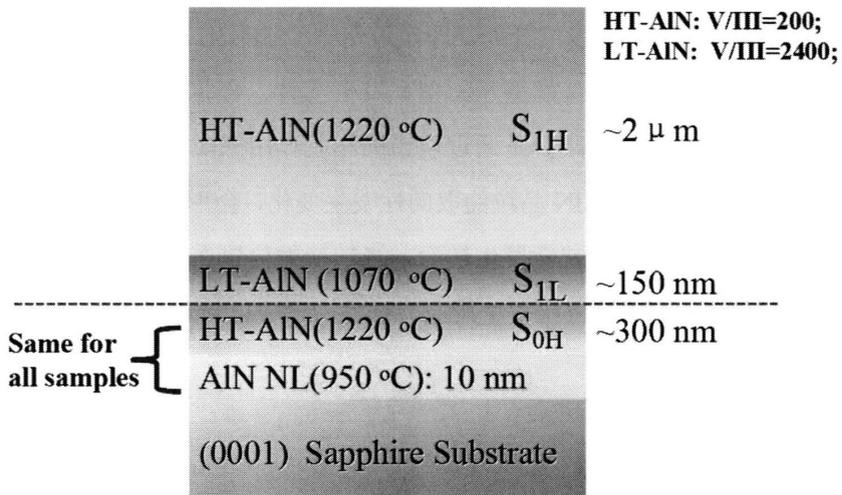


图 3.10 只用一个 3D-2D 低高温调制周期生长的 AlN 样品的结构示意图。

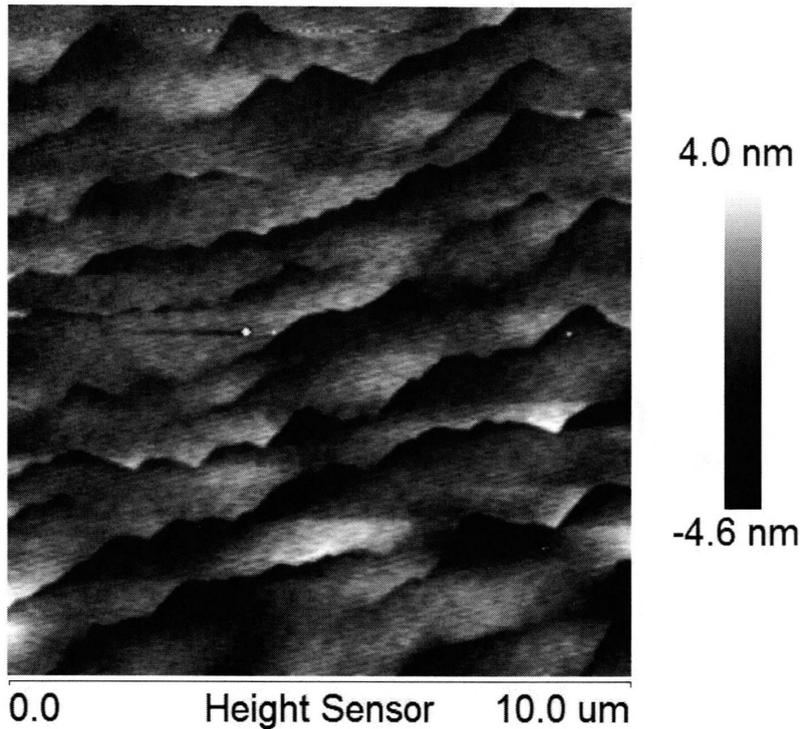


图 3.11 只用一个 3D-2D 高低温调制周期生长的 AlN 样品表面形貌图（总厚度与采用 3 周期方法的 AlN 一致）。

我们考虑到，既然只有第一个 3D-2D 高低温调制周期对位错的减少起显著作用，而第二个、第三个周期几乎对位错的减少不起作用，可以只采用一个高低温方法来制备 AlN 外延膜。为了验证这种猜测，我们制备了只有一个 3D-2D 高低温调制周期生长的 AlN 样品，厚度和采用三个 3D-2D 高低温调制周期生长的 AlN 样品（S_{3H}）一样，这个样品的结构示意图如图 3.10 所示。图 3.11 显示了这个只采用一个 3D-2D 高低温调制周期生长的 AlN 样品表面相貌，可以发现表面有明显台阶聚并现象，不像利用三个 3D-2D 高低温调制周期生长的 AlN 样品那样有清晰原子台阶和光滑的表面。这表明第二和第三个 3D-2D 高低温调制周期的作用也是不可或缺的，它们对获得具有原子级台阶平整的表面起着重要的作用。

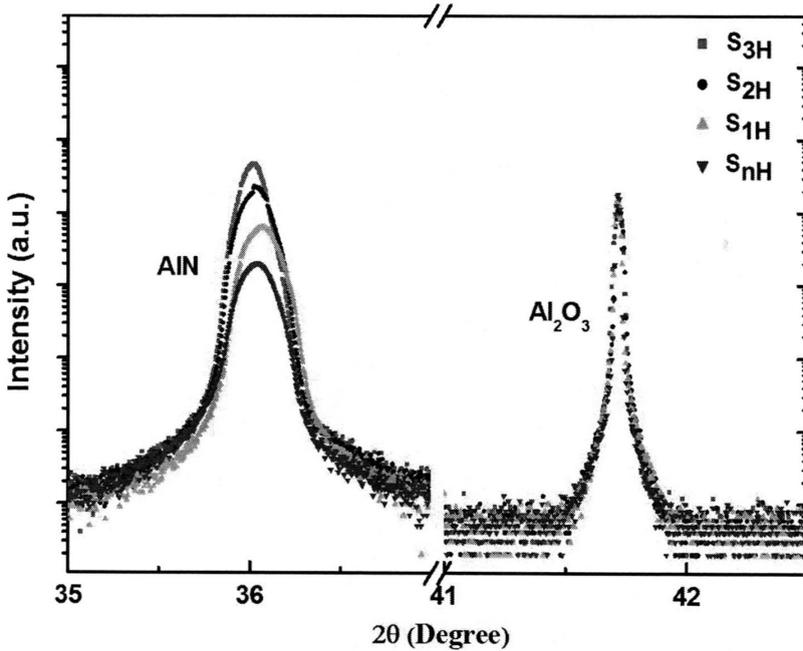


图 3.12 不同高低温调制周期的 AlN 样品 XRD(002) ω - 2θ 扫描曲线(分别为 S_{nH} AlN, S_{1H} AlN, S_{2H} AlN 和 S_{3H} AlN).

考虑到台阶聚并是一种导致表面积增大的现象,其可能与 AlN 外延膜的应力释放有关,因而我们进一步分析了采用不同周期高低温样品的应力分布情况。图 3.12 中显示的是不同高低温调制周期的 AlN 样品 XRD(002) ω - 2θ 相分析扫描曲线(分别为 S_{nH} AlN, S_{1H} AlN, S_{2H} AlN 和 S_{3H} AlN)。可以看到在所有的 ω - 2θ 相分析扫描曲线中均有两个峰, 2θ 值较大即在图像右侧的峰是来自衬底蓝宝石的峰, 2θ 值较小即在图像左侧的峰是 AlN 的峰,不同 AlN 样品的峰均有所变化,经过第一个 3D-2D 高低温调制周期后, AlN (002) 面的 2θ 稍微变大了一点,而经过第二个和第三个 3D-2D 高低温调制周期, AlN (002) 面的 2θ 变小,根据 XRD 的基本原理即布拉格定律:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda, \quad (3.3)$$

以及在 (002) 面的情况下测量 XRD(002) ω - 2θ 相分析扫描曲线时,

$$d = c/2 \quad (3.4)$$

的情况,可以发现,当经过第二个和第三个 3D-2D 高低温调制周期后, AlN

(002) 面的 2θ 变小, 这就意味着 AlN 的 c 轴的晶格常数变大, 则 a 轴的晶格常数变小, AlN 在蓝宝石衬底上所受的张应变得得到释放。这就说明第二个和第三个 3D-2D 高低温调制周期有利于 AlN 中张应力的释放。

综上所述, 位错主要减少于第一个周期处, 途径为位错弯转进而发生合并, 形成位错环以及湮灭行为; 第二、三个周期对位错减少不起显著作用, 但不可或缺, 作用为张应力释放, 有利于 AlN 单原子台阶表面的维持。

3.4 本章小结

1. 本章主要研究了基于多周期大温差高低温调制方法高质量 AlN 的 MOCVD 生长, 并研究了高低温调制方法在位错控制和表面形貌控制方面的机制。我们发现, 随着周期数的增加, 晶体质量逐渐提高, 利用 3 个高低温调制周期生长的 AlN (S_{3H}) 的 XRD (002) 面和 (102) 面的半高宽分别达到 311 和 548 arcsec, 具有较好的晶体质量, 并且能获得原子级平整、单原子台阶的表面 (RMS: 0.149 nm)。

2. 结合原位激光反射谱和 AFM 图我们发现这种高质量的 AlN 是通过低温 3 维高温 2 维交替生长的过程来实现的。通过 TEM 研究进一步发现, 第一个 3D-2D 高低温生长调制周期对位错减少起到了主要作用, 能大大减少 AlN 中贯穿位错密度 (螺型和刃型), 而第二和第三个 3D-2D 高低温生长调制周期对位错的过滤作用几乎可以忽略。此外, 我们发现后两个 3D-2D 高低温生长调制周期也是不可忽略的, 通过对比不同高低温调制周期的 AlN 样品的 XRD(002) ω - 2θ 扫描曲线, 我们确认后两个 3D-2D 高低温生长调制周期的作用为张应力释放, 有利于 AlN 单原子台阶表面的维持。

第四章 蓝宝石衬底上高阻 GaN 的深能级研究

4.1 引言

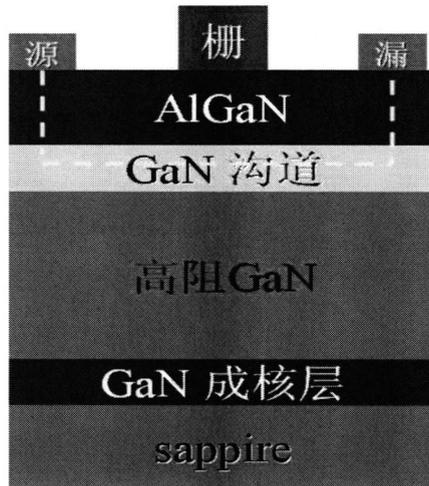


图 4.1 GaN 基 HEMT 器件结构示意图

基于 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 异质结构的 GaN 基 HEMT 器件结构，一般包括四部分：从下到上分别是：GaN 成核层，高阻 GaN 层，GaN 沟道层和 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 势垒层。其结构示意图如图 4.1 所示，虚线代表二维电子气（2DEG）输运沟道[76-78]。从图 4.1 我们可以看出，在 HEMT 器件工作时，如果 GaN 沟道层下面的 GaN 层的电阻率不够高，源漏电流不仅要从 GaN 沟道层通过，而且有部分电流也会经沟道下面的 GaN 层到达器件的漏极。这样 GaN 层中的漏电通道不仅会使器件的开关特性恶化，而且会产生额外的热量，使得输出特性变的很差。因此这就需要沟道层下面的 GaN 层必须是半绝缘或高阻的，从而保证当在栅极加电压的时，电流能被快速夹断，从而尽量减少 GaN 基 HEMT 器件中的并行电导，改善器件的开关特性，增强 HEMT 器件的功率密度及其输出特性。目前，由于在蓝宝石异质外延生长的 GaN 的晶体质量还有待进一步提高，因此在制作 GaN 基光电器件时会存在一系列的问题，如大的漏电流和寿命缩短，这些问题都来源于 GaN 中带隙中的深能级，它们影响器件的电学和光学性质。因此为了得到高性能的光电器件对蓝

石上生长的 GaN 的深能级研究是非常重要的。虽然国际上有很多对高阻 (HR) 或者半绝缘 (SI) GaN 的研究工作, 但是关于其深能级的研究工作还是比较少的。

热激电流谱 (TSC) 技术对研究 HR 或 SI 样品来说是一项非常有效的手段, 它目前被广泛应用在 SI GaAs 上。虽然利用 TSC 对 GaN 的研究还不多, 但仍然取得了一些进展, Huang[79] 等人就报道了 GaN 中有 5 个不同的深能级分别为 0.11, 0.24, 0.36, 0.53 和 0.62 eV。Look[80] 等人也发现了两个较浅的能级分别为 0.09 和 0.17 eV。

可以说高阻 GaN 外延层的制备是研制 GaN 基电子器件的基础, 对于 GaN 基器件的输运性质有重大的影响。现在使用 MOCVD 方法生长的 GaN 外延薄膜存在大量 N 空位缺陷及其它的浅施主杂质, 导致 GaN 中存在较高的 n 型背景载流子浓度, 该背景载流子浓度可达到 10^{17}cm^{-3} 的量级。一般国际上常用的生长高阻 GaN 的方法有以下几种: 离子注入[81], P 型杂质补偿法[82,83], 和控制工艺生长法[84] 等。

本文中我们利用位错自补偿和 C 补偿两种方法生长了两种高阻 GaN, 并结合 TSC 和变温霍尔等表征方法得到了这两种不同高阻 GaN 中的深能级, 并对其中深能级的来源给出了指派。

4.2 不同类型高阻 GaN 外延薄膜的 MOCVD 生长

4.2.1 自补偿的高阻 GaN 外延薄膜的 MOCVD 生长

我们使用 MOCVD 系统来进行位错自补偿高阻 GaN 薄膜的外延生长。三甲基镓(TMGa)和氨气(NH_3)分别用作 Ga 和 N 源, 高纯 H_2 用作载气。首先在氢气环境下 1150°C 高温烘烤衬底, 然后在 550°C 下生长低温 GaN 成核层, 然后升温到 1050°C 、压力为 75 Torr 的条件下生长高温 GaN 外延层, 样品记为 Sample A, 其结构如图 4.2 所示。

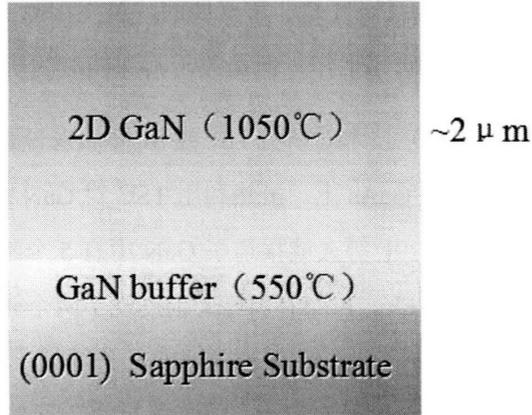


图 4.2 自补偿的 HR GaN (Sample A) 外延层结构示意图

图 4.3 是自补偿的 HR GaN (Sample A) (002) 和 (102) 面 X 射线的摇摆曲线示意图, 所用的 X 射线衍射仪器是 Philips X'Pert MRD 系统。如图所示, 自补偿的 HR GaN 的 (002) 面衍射峰半高宽 FWHM 较窄, 只有 363 arc sec, 而 (102) 面的 FWHM 达到 900 arc sec, 表明其具有很高的刃型位错密度。

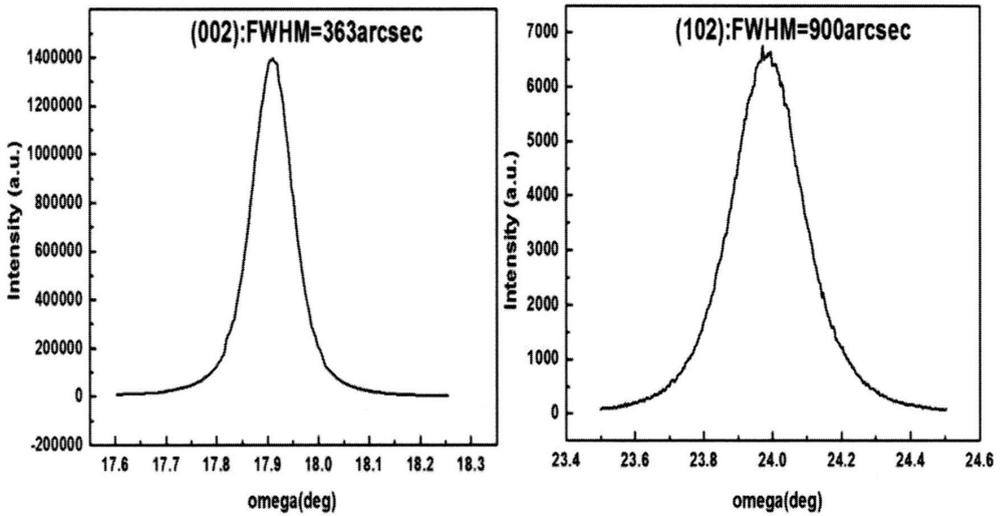


图 4.3 自补偿 HR GaN (Sample A) (002) 和 (102) 面 X 射线的摇摆曲线。

4.2.2 掺 C 的高阻 GaN 外延薄膜的 MOCVD 生长

我们使用德国 Aixtron 公司的 MOCVD 系统生长了掺 C 的高阻 GaN 外延薄膜, 三甲基铝(TMAI)、三甲基镓 (TMGa) 和氨气(NH₃)分别用作 Al、Ga 和 N 源, H₂

用作载气。首先在 c 面蓝宝石衬底上生长约 200nm 厚的 AlN 成核层，然后再在 1220℃、V/III 比为 200 的条件下生长大约 300nm 的高温 AlN 层（HT-AlN 层），紧接着再在 1005℃、228Torr 的条件下生长一层 3D 的 GaN，再在 1030℃、50 Torr、低压强的条件下生长掺 C 的 GaN，样品记为 Sample B，其结构如图 4.4 所示。C 补偿的 HR GaN 的（002）面 FWHM 为 322 arc sec，（102）面的 FWHM 为 505 arc sec。通过（002）和（102）面 XRD FWHM 和位错密度的关系，可以计算出 A、B 样品的螺型位错密度相当，但是样品 A 中刃型位错的密度是样品 B 中的约 3 倍。

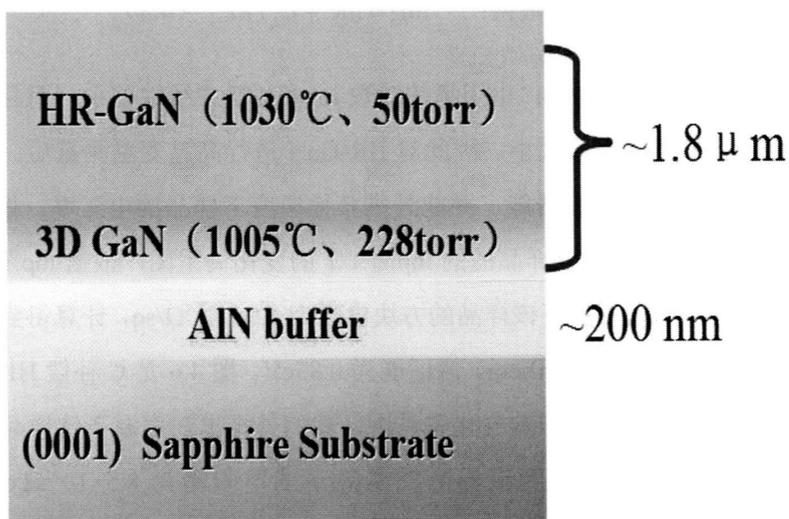


图 4.4 C 补偿的 HR-GaN（Sample B）外延层结构示意图

4.3 高阻 GaN 外延薄膜中的深能级研究

为了评估所制备的 HR-GaN 样品的电阻率，我们开展了变温电学测量（Accent 公司的 HL5500 Hall 测量系统）。该测量系统配有 HL5580 高阻模块和 HL5590 高温台，专门用于高阻样品的测量。测试的 HR-GaN 为范德堡几何结构，先将样品切成 $5 \times 5 \text{ mm}^2$ 的方块，利用磁控溅射 Ti/Al/Ni/Au (25 nm/120 nm/45 nm/50 nm) 四层金属制备作为电极，然后在 850℃， N_2 气氛中快速退火 30 s 形成良好的欧姆接触。

利用 HL5580 高阻模块，对 HR-GaN 进行高温变温 Hall 测量时，发现在常温时并不能测到电阻率，仅当温度升高到 500℃ 时才能测到电阻率，我们发现随着温

度的上升，样品的电阻率会不断下降。根据电导率随温度的依赖关系[85]：

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a / kT) \quad (4.1)$$

（其中 σ_0 是常数， K 是玻尔兹曼常数， T 是绝对温度， E_a 是激活能）可以得到电阻率随温度的依赖关系为：

$$\rho = C \exp(E_a / kT), \quad (4.2)$$

对 4.2 式两边取对数得： $\ln\rho = \ln C + E_a / kT$ (4.3)

从 4.3 式中能看到：电阻率的对数 $\ln\rho$ 和 $1/T$ 成线性关系，而且斜率的大小就表征了样品激活能的大小。因此对 HR-GaN 进行高温变温测量后，通过线性拟合可以计算出样品的激活能，并能外推其他温度下样品的电阻率。图 4.5 是自补偿 HR-GaN (Sample A) 样品的 $\ln\rho$ 随 $1/T$ 的变化关系图，根据 $\ln\rho$ 随 $1/T$ 的变化关系我们外推出在室温下该样品的方块电阻为 $4.9 \times 10^{15} \Omega/\text{sq}$ ，计算得到该样品在室温下的电阻率为 $4.9 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ ，激活能为 0.85eV 。图 4.6 是 C 补偿 HR-GaN (Sample B) 样品的 $\ln\rho$ 随 $1/T$ 的变化关系图，我们外推出在室温下该样品的方块电阻为 $8.5 \times 10^{15} \Omega/\text{sq}$ ，计算得到该样品在室温下的电阻率为 $8.5 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ ，激活能为 0.87eV 。可以发现，通过这两种不同的 HR-GaN 中的激活能很接近，说明这两种样品可能均存在 0.85eV 附近的深能级缺陷。

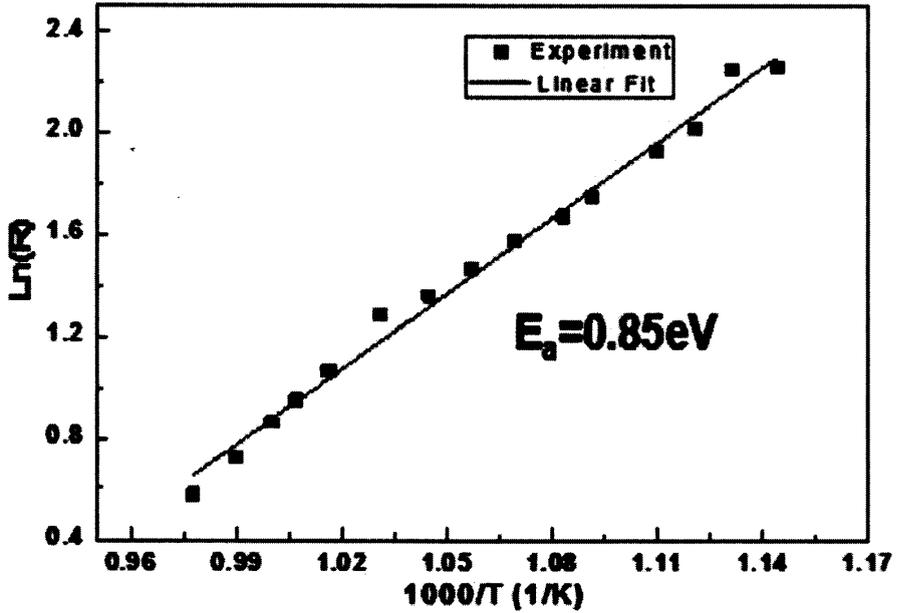


图 4.5 自补偿 HR GaN (Sample A) 的 $\ln p$ 随 $1/T$ 的变化关系

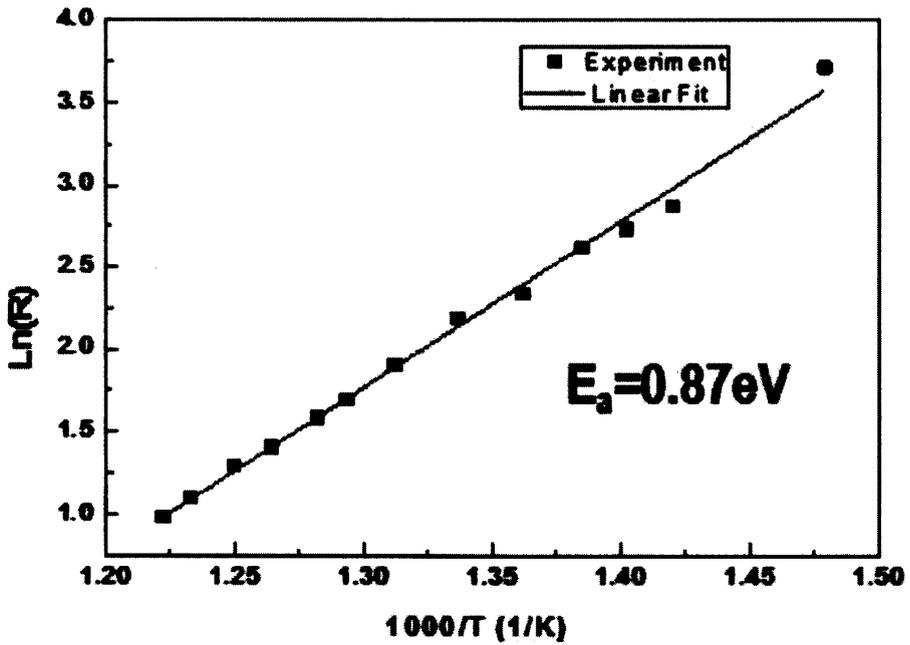


图 4.6 C 补偿 HR GaN (Sample B) 的 $\ln p$ 随 $1/T$ 的变化关系

为了深入理解高阻 GaN 中的缺陷特征,我们采用自建的热激电流谱开展研究。样品的尺寸为 $5\text{ m m} \times 5\text{ m m}$, 样品的两边做成条形电极, 然后利用磁控溅射沉积

Ti/Al/Ni/Au (25 nm/120 nm/45 nm/50 nm) 四层金属，然后在 850 °C，N₂ 气氛中快速退火 30 s 形成良好的欧姆接触。测量的主要过程是：将样品降温到 100 K，在 100 K 时用氙灯照射样品表面 5 min 以填充深能级缺陷，然后撤掉光源，在暗室下延迟 3 min，然后对样品进行线性升温，升温速率控制为 0.2 K/s，热扫描温度范围为 100-370K，测试时样品两端的偏压为 20 V，这一过程得到的是 TSC 和暗电流的总和；然后再在没有光照的条件下将样品按同样的升温速率和偏压，扫描同样的温度范围，得到暗电流的图谱，这两个谱的差即为样品的 TSC。

图 4.7 中黑线表示我们测得 Sample A 的 TSC 曲线，根据拟合的解谱工作，我们得到了 A1, A2, A3, A4 和 A5 共 5 个峰，对应 GaN 中 5 个不同的深能级，根据第二章中介绍的热激电流谱的原理，我们知道，这 5 个深能级的能级位置分别是：0.2, 0.26, 0.45, 0.53, 和 0.58 eV，而根据图 4.8 中 Sample A 的暗电流计算得到激活能为 0.41eV。

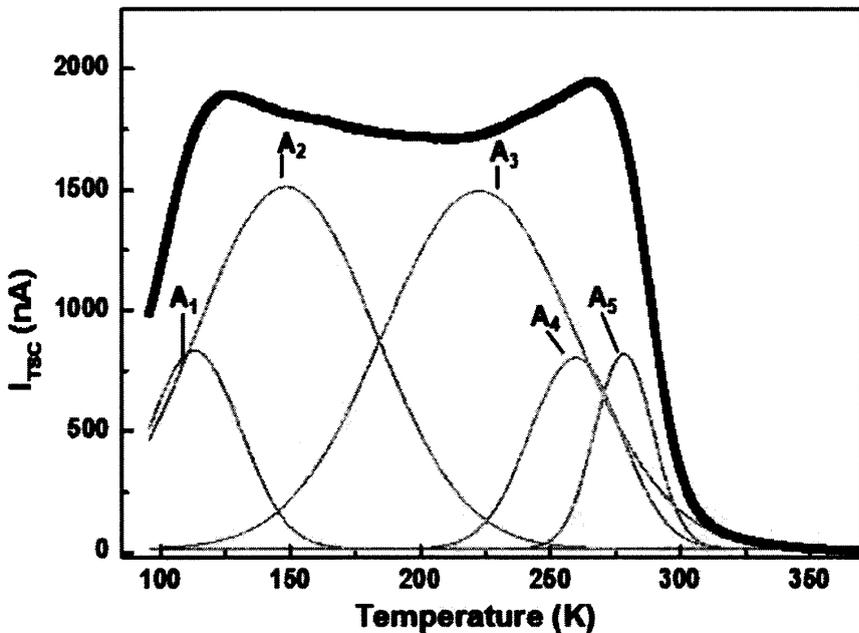


图 4.7 自补偿 HR-GaN (Sample A) 的 TSC 及其拟合曲线，黑线代表实验所测的谱线，红线代表拟合的谱线，绿色的峰代表 TSC 分解的峰。

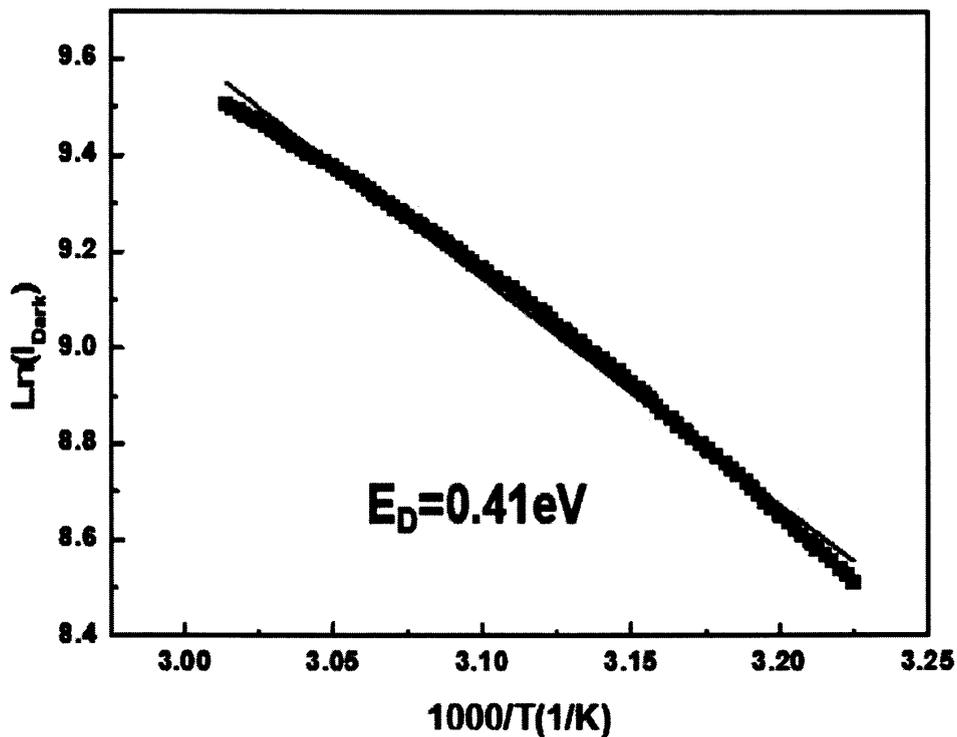


图 4.8 自补偿 HR GaN (Sample A) 的暗电流随 $1000/T$ 的关系。

图 4.9 中黑线表示我们测得 Sample B 的 TSC 曲线，根据拟合的解谱工作，我们得到了 B1, B2 和 B3 共 3 个峰对应 GaN 中 3 个不同的深能级，这 3 个深能级的能级位置分别是：0.2, 0.22 和 0.58 eV，而根据图 4.10 中 Sample B 的暗电流计算得到激活能为 0.99 eV。

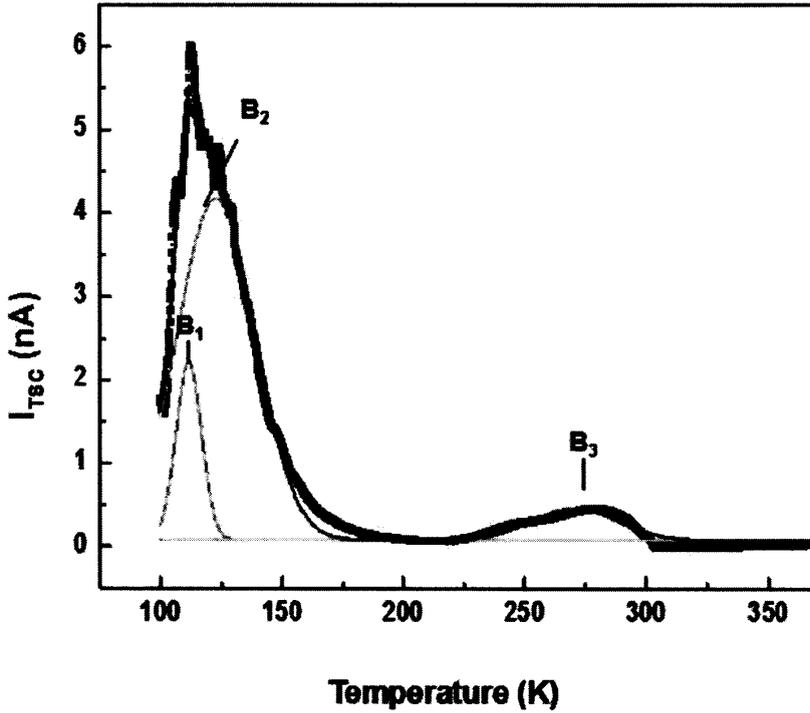


图 4.9 C 补偿的 HR-GaN (Sample B) 的 TSC 及其拟合曲线, 黑线代表实验所测的谱线, 红线代表拟合的谱线, 绿色的峰代表 TSC 分解的峰

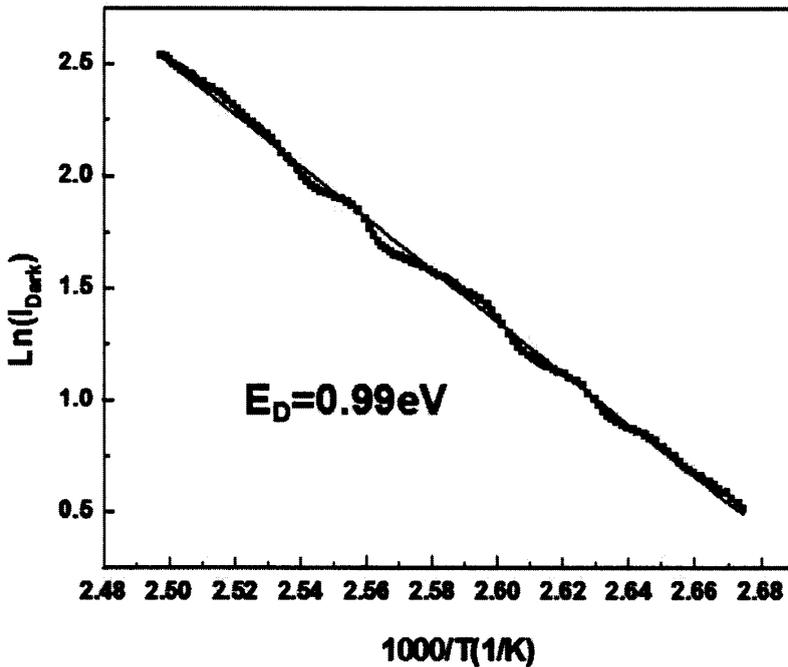


图 4.10 C 补偿 HR GaN (Sample B) 的暗电流随 $1000/T$ 的关系

表 4.1 Sample A 和 B 中的深能级位置以及利用暗电流和变温 Hall 得到的能级位置列表。

Sample A (eV)	Sample B (eV)
0.20	0.20
0.26	0.22
0.45	
0.53	
0.58	0.58
$E_D=0.41\text{eV}$	$E_D=0.99\text{eV}$
$E_A=0.85\text{eV}$	$E_A=0.87\text{eV}$

表 4.1 给出了 Sample A 和 B 中的深能级位置以及利用暗电流和变温 Hall 得到的能级位置, 根据 TSC 暗电流随 $1000/T$ 的关系曲线计算得到 E_D 对于 A 和 B 样品来说分别在 0.41 和 0.99 eV 左右。而对于位于 0.2 eV 的较浅的能级, Z.-Q. Fang[86] 等人认为是来自于 V_N 的复合体, 而 D. C. Look[87] 等人则认为 0.22 和 0.26 eV 的能级是空穴陷阱, 来自于 V_{Ga} 。我们也注意到, Sample A 中 0.45 eV 处的深能级和利用质子辐照[88,89]的 GaN 中的 0.45 eV 位置是一样的, 在质子辐照的 GaN 中 0.45eV 的能级指派来源于与 Si 有关的点缺陷。在 0.53eV 处的能级一般认为是由空穴陷阱引起的, 具体的指派是由于 V_{Ga} 引起的[90]。而 0.58eV 的能级和利用 DLTS 测得 GaN[91]的 0.6eV 的激活能的位置非常接近, 同样和利用 MOCVD 非故意掺杂生长的 n 型 GaN[92]中 $\Delta E_2=580\pm 17\text{meV}$ 的激活能是一致的, 这个能级引起的原因被认为是 N_{Ga} 。

4.4 本章小结

1. 开展了两种不同类型高阻 GaN 外延薄膜的 MOCVD 生长(包括位错自补偿的高阻 GaN 和掺 C 方法), 利用高温变温电学测量, 外推出在室温下两者的方块电阻都达到了 $10^{15}\Omega/\text{sq}$, 并得到两种高阻 GaN 的激活能分别为 0.85eV 和 0.87eV,

即两种高阻 GaN 均存在 0.85eV 附近的深能级缺陷。XRD 的数据表明两种样品中螺型位错密度相当，但是样品 A 中刃型位错的密度是样品 B 中的约 3 倍。

2. 初步开展了两种高阻 GaN 样品的热激电流谱研究。发现位错自补偿的高阻 GaN 中有 5 个深能级，其能级位置分别是：0.2, 0.26, 0.45, 0.53, 和 0.58eV，利用其暗电流计算得到激活能 E_D 为 0.41eV。而根据热激电流谱得到掺 C 法高阻 GaN 中有 3 个深能级，其能级位置分别是：0.2, 0.22 和 0.58 eV，利用其暗电流计算得到激活能 E_D 为 0.99 eV。

3. 对这些深能级可能的来源进行了指派：位于 0.2eV 的较浅的能级，是来自于 V_N 的复合体，或者是 V_{Ga} 。位错自补偿的高阻 GaN 中在 0.45eV 处的深能级来源于与 Si 有关的点缺陷。0.53eV 处的能级一般认为是由空穴陷阱引起的，可能来源于 V_{Ga} ，而 0.58eV 的能级可能的来源是 N_{Ga} 。

第五章 全文总结

高质量的 AlN 模板是降低 AlGaN 基发光器件结构中位错密度和提高器件性能的关键和基础。而高阻 GaN 外延层的制备是研制 GaN 基电子器件的基础，对于 GaN 基器件的输运性质有重大的影响。本论文围绕 AlN 和高阻 GaN 外延薄膜的 MOCVD 生长开展了系统的研究工作，并着重研究了 AlN 薄膜生长的缺陷控制机理和高阻 GaN 中的深能级。主要的研究成果总结如下：

1. 开展了基于三周期大温差高低温调制方法的 AlN 薄膜外延生长研究，发现该方法能极大减少 AlN 中贯穿位错密度（包括螺型和刃型）。获得的 AlN 外延膜 ω -X 射线衍射摇摆曲线 (XRRC) (0002) 面衍射峰半高宽 (FWHM) 达 311 arc sec, (10-12) 面 FWHM 达 548 arc sec, 原子力显微镜测量表明其具有原子级平整的表面，表面粗糙度 RMS 达到 0.145 nm ($3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$)；

2. 确认三周期高低温调制法的高质量 AlN 的实现途径为二维-三维生长模式的交替过程；位错主要减少于第一个周期处，途径为位错弯转进而发生合并，形成位错环以及湮灭行为；第二、三个周期对位错减少不起显著作用，但不可或缺，作用为张应力释放，有利于 AlN 单原子台阶表面的维持；

3. 研究了两种不同类型高阻 GaN (包括位错自补偿法高阻 GaN 和掺 C 法高阻 GaN) 外延薄膜的 MOCVD 生长，通过高温电学测量，外推出在室温下两者的方块电阻都达到了 $10^{15}\Omega/\text{sq}$ ，并得到两种高阻 GaN 的激活能分别为 0.85eV 和 0.87eV，即两种高阻 GaN 均存在 0.85eV 附近的深能级缺陷。初步开展了这两种高阻 GaN 样品的热激电流谱研究，并对这些深能级可能的来源进行了指派。

参考文献

- [1] Nakamura S, Fasol G. The blue laser diode. Springer - Verlin, 1997
- [2] Pearton S J, Zolper J C, Shul R J, et al. J. Appl. Phys., 1999, 86 (1):1-78
- [3] Khan M A, Bhattarai A, Olson D T, et al. Appl Phys Lett, 1994,65:1121
- [4] T.V. Shubina, S.V. Ivanov, V.N. Jmerik, D.D. Solnyshkov, V.A. Vekshin, P. S.Kop'eV, A. Vasson, J. Leymarie, A. Kavkin, and H. Amano, Phys. Rev. Lett. 92, 1174071 (2004).
- [5] S.J. Pearton, J.C. Zolper, R.J. Shul, and F. Ren, J. Appl. Phys. 86, 1 (1999).
- [6] J. Wu, W.W. Walukiewicz, K.M. Yu, J.W. Ager III, E.E. Haller, H. Lu, W.J. Schaffer, Y. Saito, Y. Nanishi. Appl. Phys. Lett. 80, 3967 (2002).
- [7] R. Juza, and H. Hahn, Anorg. Allgem. Chem. 244, 133 (1940).
- [8] W.J. Fan, M.F. Li, T.C. Chong, J.B. Xia, J. Appl. Phys. 79, 188 (1996).
- [9] H.P. Maruska and J.J. Tietjen, Appl. Phys. Lett. 15, 327 (1969).
- [10] M.E. Levinshtein, S.L. Rumyantsev and M.S. Shur 编, 杨树人 殷景志 译, 先进半导体材料性能与数据手册, 北京: 化学工业出版社(2003).
- [11] J.I. Pankove, J.E. Berkeyheiser, H.P. Maruska and J. Wittke, Solid State Commun. 8, 1051 (1970).
- [12] T. Matsumoto and M. Aoki, Jpn. J. Appl. Phys. 13, 1804 (1974).
- [13] A.S. Zubrilov, Appl. Phys. Lett. 67, 533 (1995).
- [14] J.I. Pankove, H.P. Maruska, J.E. Berkeyheiser, Appl. Phys. Lett. 17, 197 (1970).
- [15] Barin, Ihsan., Berlin, New York, Springer-Verlag, (1973).
- [16] E.K. Sichel and J.I. Pankove, J. Phys. Chem. Solid. 38, 330 (1977).
- [17] V.A. Savastenko, A.U. Sheleg, Phys. Status Solod A 48, K135 (1978).
- [18] V.A. Savastenko, A.U. Sheleg, Phys. Rev. B 58, 15973 (1998).
- [19] Toru Sasaki and Sakae Zembutsu, J. Appl. Phys. 61, 2533 (1987).

- [20] S. Miyoshi, *J. Cryst. Growth*. 124, 439 (1992).
- [21] S. Strite, D. Chandrasekhar, D.J. Smith, J. Sariel, H. Chen and N. Teraguchi, *J. Cryst. Growth* 127, 204(1993).
- [22] K.Kishino,A.Kikuchi,H.Kanazawa, et al. *Appl. Phys. Lett.* 2002, 81(7): 1234–1236.
- [23] I.Vurgaftman,R.J.Meyer..*Journal of Applied Physics*,2003, 94(6): 3675–3696.
- [24] S.Strite,H.Morkoc.*Journal of Vacuum Science & Technology B*, 1992, 10(4): 1237–1266.
- [25] S.Nakamura,T.Mukai,M.senoh.*Appl. Phys. Lett.*1994, 64(13): 1687–1689.
- [26] A.F.Ponce,P.D.Bour. *NATURE*, 1997, 386(6623): 351–359.
- [27] C.Gmachl,G.N.S.Chu,*Appl. Phys. Lett.* 2000, 77(23): 3722–3724.
- [28] I.H.Skriver. Berlin, Heidelberg: Springer.
- [29] I.J.Pankov,D.T.Moustakas. San Diego, CA: Academic, 1997.
- [30] Suzuki M, Uenoyama T. and Yanase A.*Phys. Rev. B*, 1995, 52(11): 8132-8139.
- [31] T. Ogino, M. Aoki, *Jpn J. Appl. Phys.*1980, 19(12): 2395-2405.
- [32] D.M. Hofmann, D. Kovalev, G. Steude, B. K. Meyer, A. Hoffmann, L. Eckey, R.Heitz, T. Detchprom, H. Amano, and I. Akasaki, *Phys. Rev. B* 1995, 52(23): 16702-16706.
- [33] E.Calleja, F.J. Sanchez, D. Basak, M. A. Sanchez-Garcia, E. Munoz, I. Izpura, F.Calle, J.M. G. Tijero and J. L. Sanchez-Rojas, B. Beaumont, P. Lorenzini, and P. Gibart,*Phys. Rev. B* 1997,55(7): 4689-4694.
- [34] Org Neugebauer and Chris G. Van de Walle, *Appl. Phys. Lett.* 1996, 69 (4): 503-505
- [35] E. R. Glaser, T. A.Kennedy, K. Doverspike, L. B. Rowland, and D.K. Gaskill, J. A.Freitas, Jr. M. Asof Khan, D. T. Olson, and J. N. Kuznia, D. K. Wickemden, *Phys. Rev. B* 1995, 51(19): 13326-13336
- [36] O. Ambacher, J. Smart, J.R. Shealy, N.G. Weimann, and K. Chu, *J. Appl. Phys.* 85, 3222 (1999).

- [37] O. Ambacher, B. Foutz, J. Smart, J.R. Shealy, N.G. Weimann, and K.Chu, *J. Appl. Phys.* **87**, 334 (2000).
- [38] Zukauskas A, Shue M S, Gaska R. New York: Wiley, 2002.
- [39] McClintock R, Yasan A, Mayes K, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**:1248.
- [40] Amano H, Iwaya M, Hayashi N, et al. *Phys Status Solidi B*, 1999, **216**:683.
- [41] Paduano Q S, Weyburnea D W, Jasinskib J, et al. *J. Crystal Growth*, 2004, **261**(2/3):259-265.
- [42] Shigeaki S, Zhu Y H, Zhang J C, et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2008, **47**:43-46.
- [43] Takeshi U, Kazuhide K, Kazuhiro O. *J. Crystal Growth*, 2007, **304**(1):133-140.
- [44] Shugo N, Yohei Y, Yasuhiro W, et al. *Materials Science and Engineering B*, 2002, **93**(1/3):139-142.
- [45] Ohba Y, Sato R. *J Cryst Growth*, 2000, **221**:258.
- [46] Uehara K, Aota Y, Kameda S, et al. *J Appl Phys*, 2005, **44**(5A):2987.
- [47] Scott A. Newman, Derrick S. Kamber, Troy J. Baker, Yuan Wu, Feng Wu, Zhen Chen, Shuji Namakura, James S. Speck, and Steven P. DenBaars, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 121906 2009.
- [48] Ryan G. Banal, Mitsuru Funato, Yoichi Kawakami, *Journal of Crystal Growth* **311** (2009) 2834–2836.
- [49] H. Hirayama, T. Yatabe, N. Noguchi, T. Ohashi, and N. Kamata, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 071901 2007.
- [50] Z. Chen, S. Newman, D. Brown, R. Chung, S. Keller, U. K. Mishra, S. P. Denbaars, and S. Nakamura, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 191906 2008.
- [51] B. C. Chuang and M. Gershenson. *J. Appl. Phys.* (1992), 651-659.
- [52] J. Neugebauer and C. G. V. Walle, *Applied Physics Letters*, 1996, **69**: 503-505.
- [53] Kaufmann L M F. *Journal of Crystal Growth*, 1988, **93**(2):279-283.
- [54] 杨树人, 丁墨元, 外延生长技术, 国防工业出版社(北京), 1992.

- [55] Hess K L. *Journal of Crystal Growth*, 1986,77 (1): 95-99.
- [56] S. Yu. Karopov, V. G.Prokofyev, *MRS J.Nitride Semicond., Res.* 4, 4 (1999).
- [57] D. Moscatelli, P. Caccioppoli, C. Cavallotti, *Appl. Phys. Lett.* 86, 091106 (2005).
- [58] J. Sun, J. M. Redwing, and T. F. Kuech, *Phys.stat.sol. (a)* 176, 693 (1999).
- [59] H.Amanoh,N.Sawaki,I.Akasaki,et al. 1986, 48(February): 353–355.
- [60] S.Nakamura.*Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters*,1991, 30(10A): L1705–L1707.
- [61] Hiramatsu K, Itoh S, Amano H,et.al. *J.Crystal Growth*. 1991, 115:628.
- [62] O Ambacher. *J.Phys.D: Appl.Phys.* 1998.31:2653.
- [63] R.H. Bube. *Photoconductivity of Solids*. New York//London: Wiley & Sons, Inc. 1960:273.
- [64] Z.Q. Fang , T.E. Leishan, Schlesinger, et al. *Materials Sciences and Engineering*, 1990,B5:39~408.
- [65] Zukauskas A, Shue M S, Gaska R.New York: Wiley, 2002.
- [66] T. M. Al Tahtamouni, J. Li, J. Y. Lin, and H. X. Jiang,*J. Phys. D: Appl.Phys.*45, 285103 (2012).
- [67] K. Balakrishnan, A. Bando, M. Iwaya, S. Kamiyama, H. Amano, and I.Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2*46, L307 (2007).
- [68] M. A. Khan, J. N. Kuznia, R. A. Skogman, D. T. Olson, M. Mac Millan,and W. J. Choyke,*Appl. Phys. Lett.*61, 2539 (1992).
- [69] A. Chitnis, J. P. Zhang, V. Adivarahan, M. Shataloov, S. Wu, R. Pachipu-lusu, V. Mandavilli, and M. A. Khan,*Appl. Phys. Lett.*82, 2565 (2003).
- [70] M. Imura, N. Fujimoto, N. Okada, K. Balakrishnan, M. Iwaya, S.Kamiyama, H. Amano, I. Akasaki, T. Noro, T. Tagaki, and A. Bando,*J.Cryst. Growth*300, 136 (2007).
- [71] O. Paduano and D. Weyburne,*Jpn. J. Appl. Phys., Part 2*42, 1590 (2003).
- [72] M. Imura, K. Nakano, T. Kitatano, G. Narita, N. Okada, K. Balakrishnan,M. Iwaya,

- S. Kamiyama, H. Amano, I. Akasaki, K. Shimono, T. Noro, and T. Takagi, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 221901 (2006).
- [73] Z. Chen, S. Newman, D. Brown, R. Chung, S. Keller, U.K. Mishra, S.P. Denbaars, S. Nakamura, *Applied Physics Letters* **93** (2008) 191906.
- [74] P.B. Hirsch, A. Howie, R.B. Nicholson, D.W. Pashley, and M.J. Whelan, *Electron Microscopy of Thin Crystals* (Krieger, New York, 1977).
- [75] J.F. Nye, *Physical Properties of Crystals* (Oxford University Press, New York, 1975).
- [76] S. Nakamura and G. Fasol, *The Blue Laser Diode* (Springer, Berlin, 1997).
- [77] I. Akasaki and H. Amano, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* **36**, 5393 (1997).
- [78] H. Marchand, X.H. Wu, and U.K. Misra, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 747 (1998).
- [79] Z.C. Huang, J.C. Chen, and D.K. Wickenden, *J. Cryst. Growth* **170**, 362 (1997).
- [80] P.B. Klein, S.C. Binari, J.A. Freitas Jr., and A.E. Wickenden, *J. Appl. Phys.* **88**, 2843 (2000).
- [81] S.J. Pearton and C.B. Vartuli, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 1435 (1995).
- [82] S. Heikman, S. Keller, S.P. Denbarrs, U.K. Mishra, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 439 (2002).
- [83] A.Y. Polyakov, N.B. Smirnov, A.V. Govorkov, S.J. Pearton, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **22**, 120 (2004).
- [84] A.E. Wickenden, D.D. Koleske, R.L. Henry, M.E. Twigg, M. Fatemi, *J. Cryst. Growth* **260**, 54 (2005).
- [85] C. Fang, X. Wang, J. Wang, and C. Li *Phys. Stat. Sol. (c)* **585**, 588 (2005).
- [86] Z.-Q. Fang, D. C. Look, W. Kim, and H. Morkoc, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* **5S1**, W11.84 2000.
- [87] D. C. Look, Z.-Q. Fang, and B. Claflin, *J. Cryst. Growth* **281**, 143 (2005).
- [88] A.Y. Polyakov, N.B. Smirnov, A.V. Govorkov, et al. *J. Vac. Sci. Technol. B* **25**(2), p.436 (2007).

-
- [89]D. C. Look, Z. Q. Fang, W. Kim, et al. Appl. Phys. Lett. 68 (26), p.3775 (1996).
- [90]Minglan Zhang, Xiaoliang Wang, Hongling Xiao, Cuibai Yang, Ru Wang.IEEE. 978 -1-4244- 5798- 4/10 (2010)
- [91]H. Witte, A. Krtschil, M. Lisker, et al. Appl. Phys. Lett. 82 (3), p.4083 (2003).
- [92]P. Hacke, T. Detchprohm, K. Hiramatsu, et al. J. Appl. Phys. 76 (1), p.303 (1994).

攻读学位期间发表与待发表的论文

SCI 期刊论文:

1. **X. Zhang**, F. J. Xu, J. M. Wang, L. S. Zhang, C. G. He, Z. J. Yang, X. L. Yang, N. Tang, X. Q. Wang, and B. Shen, “Epitaxial growth of AlN films on sapphire via a multilayer structure adopting low and high temperature alternation technique” submitted to *Applied Physics Letters*.
2. C.C. Huang, **X. Zhang**, F. J. Xu, Z. Y. Xu, J. M. Wang, G. Chen, Z. J. Yang, N. Tang, X. Q. Wang, and B. Shen, “ Epitaxial evolution behavior on buried cracks in strain controlled AlN/GaN superlattice interlayer between AlGaN/GaN multiple quantum wells and GaN template” , submitted to *Chinese Physics B*.
3. J. M. Wang, F. J. Xu, **X. Zhang**, W. An, X. Z. Li, J. Song, W. K. Ge, G. S. Tian, J. Lu, X. Q. Wang, N. Tang, Z. J. Yang, W. Li, W. Y. Wang, P. Jin, Y. H. Chen and B. Shen, “Evidence of Type-II Band Alignment in III-nitride Semiconductors: Experimental and theoretical investigation for In_{0.17}Al_{0.83}N/GaN heterostructures” , submitted to *Scientific Reports*.
4. Jiaming Wang, Fujun Xu, Chengcheng Huang, Zhengyu Xu, **Xia Zhang**, Yan Wang, Weikun Ge, Xinqiang Wang, Zhijian Yang, Bo Shen, Wei Li, Weiyang Wang, and Peng Jin, “Indium Compositional Homogeneity in In_{0.17}Al_{0.83}N Epilayers Grown by Metal Organic Chemical Vapor Deposition”, *Applied Physics Express* 5, 101002 (2012).

学术会议交流:

1. **张震**, 许福军, 王嘉铭, 何晨光, 张立胜, 程建鹏, 杨学林, 沈波, “蓝宝石衬底上基于多周期大温差高低温调制方法的 AlN 薄膜外延生长研究”, 第 13 届全国 MOCVD 会议, 2013 年 5 月, 扬州 (口头报告)

致 谢

转眼间，研究生求学生活即将结束。回首这三年，我觉得自己收获颇多，在此我要感谢所有关心、帮助我的人。

首先，我要感谢沈波教授和我的导师许福军老师。沈波教授渊博的物理专业知识、严谨和一丝不苟的学术态度、精益求精和追求完美的工作作风使我受益匪浅，沈老师经常关心我们的研究工作进展，并总能准确指出存在的问题和改进的方向。感谢我的导师许福军老师对我的精心指导和培养，许老师从学术方向、学术研究方法、实验技巧以及学术论文写作等方面都不厌其烦地对我进行了精心的指导，在这三年中，在许老师的帮助下，我在实验技术、数据分析和科研思路等方面都得到了很大的提高，许老师乐观的生活态度、执着勤奋的学术追求、认真负责的工作习惯都是我学习的榜样。在此向他们表示我最诚挚的感谢和崇高的敬意！

感谢葛惟昆教授对我的科研上的指导和鼓励，感谢王新强研究员、秦志新副教授、卢励吾研究员、唐宁副教授、杨学林老师、臧林华老师、闫和平老师以及电镜中心张敬民高工、马秀梅老师等诸多老师对我的指导和帮助，在此向他们表示诚挚的感谢。

感谢梅伏洪、马楠、黄呈橙、许正昱、卢芳超、何鑫、段俊熙、陈广、刘世韬、冯丽、赵胜、马定宇、王嘉铭、张姗、范顺飞、李志龙、杨彦楠、何晨光、时俪洋、郭磊、荣新、王光兵、刘思东、方仙法、蔡钧安、郑显通、周平、邹祥云、王钺心、陈启明、蒋一祥、王平、张立胜、程建朋、侯孟军、孙萧萧、贾小萌、维丽色等同学，以及我的舍友邵丽琴和门静同学，他们在科研、学习和生活中都给予我无数帮助，再次一并致意。

感谢我的家人一直以来对我关怀、包容、理解和支持。

张霞

2014年5月

北京大学学位论文原创性声明和使用授权说明

原创性声明

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

论文作者签名：张霞 日期：2014年6月6日

学位论文使用授权说明

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

（保密论文在解密后遵守此规定）

论文作者签名：张霞 导师签名：许福军
日期：2014年6月6日