

## 摘要

GaN 是一种宽禁带半导体材料, 在室温下其直接带隙宽度为 3.39eV, 具有热导率高、耐高温、耐酸碱、高硬度等特性, 是第三代半导体的代表。这些特性使 GaN 基材料广泛地被用于蓝、绿、紫外发光二极管和激光器, 以及高温大功率器件。近年来, 尽管 GaN 基光电子材料和器件得到迅猛发展, 但对材料本身的研究还不是很充分, GaN 基材料生长和性能研究方面还需做大量工作, 仍存在一些影响产业化问题急需解决。目前氮化镓材料中位错的研究吸引了众多学者的极大关注。本文主要利用 X 射线衍射和透射电子显微镜技术对蓝宝石衬底上生长的 GaN 基 LED 外延片的微结构进行了研究, 主要研究工作为:

1. 采用 X 射线衍射绝对测量法精确测量了 GaN 薄膜的晶格参数, 对样品进行了  $\Phi$  扫描, 结果表明, 该 GaN 薄膜具有非常好的六次对称性, 为六方结构。同时进行了镜面反射曲线扫描, 可以观察到一个布拉格峰和小干涉峰, 说明该样品层状结构很好, 界面清晰。采用面内掠入射 (IP-GID) 等方法对 GaN 薄膜的镶嵌结构进行了测量, 测得位错多数为伯格矢量为  $b=1/3[11-20]$  的刃位错, 螺位错和混合位错相对较少, 同时测得了生长方向的晶粒尺寸。

2. 利用高分辨 X 射线衍射对 GaN 基 LED 外延片的超晶格结构进行了测量, 得出了超晶格的结构信息。

3. 利用高分辨透射电子显微镜对 GaN 基 LED 外延片进行了分析, 分析结果表明: 该外延片各层结构较好, 多量子阱结构中, 阱 (InGaN) 和垒 (GaN) 界面明锐, 厚度均匀, 表明生长的量子阱结构质量良好。

4. 利用 F7000 荧光光谱仪对样品进行了光致发光谱分析, 结果显示样品有两个发光峰, 对这两个发光峰的起因进行了分析。

5. 通过光刻刻蚀等工艺, 制作出了 GaN 基 LED 发光二极管, I-V 曲线表明该器件具有非常好的二极管整流特性。

**关键词:** GaN 薄膜, 高分辨 X 射线衍射, 透射电子显微镜, 光致发光, 多量子阱

## ABSTRACT

Gallium nitride (GaN) is wide band Semiconductor material with a hexagonal wurtzite crystal structure. At room temperature, its direct band gap is 3.39eV. It's representation of the third generation semiconductor, with the following advantages: high thermal conductivity, insoluble in acids and base, hardness etc. GaN material is extensively fabricated Laser diode, Light-emitting diode (including green, blue, UV) and high-temperature power devices for its unique property.

In recent years, GaN-based optoelectronic materials and devices have been rapidly developed, but GaN thin films have not been fully studied. Many theoretical and experimental studies should be focused on the GaN-based materials and properties, especially these problems affected industrialization. So far, almost all of the published papers are regarded on the density of threading dislocations in GaN. In this thesis, high-resolution X-ray diffraction and transmission electron microscope were used to analyze the microstruction of GaN LED on sapphire substrate. The main content of this thesis and some main conclusions are as follows:

1. The crystal structures were determined by the absolute measurement and  $\Phi$  scan. The results show that the GaN films have high symmetry of hexagonal. And the specular reflection scan was used to study the GaN film, it can observe a Prague peak and a Satellite interference peak, indicated that the sample was high quality layer by layer superlattice structure. In-plane grazing incidence was used to determine the mosaic structures of the GaN films, and the dislocation density was obtained, most of the dislocation is edge dislocation, screw dislocation and mixed dislocation is relatively few. The growth direction of the grain size is also measured.

2. The superlattice structure of the GaN films was measured by the HRXRD.

3. The results of analysis by the transmission electron microscope show that: the epitaxial wafer has good layered structure; the thickness is uniform.

4. The photoluminescence test showed that the sample had two Photoluminescence peak, and discussed the reason of the photoluminescence.

5. The photolithography was used to make the light emitting diode (LED) the I-V

## ABSTRACT

---

curve showed that the device has good commutate quality.

**Keywords:** GaN films, high-resolution X-ray diffraction, transmission electron microscope, photoluminescence, many quantum-well

## 独创性声明

本人声明所提交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得电子科技大学或其它教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

签名： 陈勇

日期： 09年 5月 25日

## 关于论文使用授权的说明

本学位论文作者完全了解电子科技大学有关保留、使用学位论文的规定，有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅。本人授权电子科技大学可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。

(保密的学位论文在解密后应遵守此规定)

签名： 陈勇

导师签名： 刘洪

日期： 09年 5月 25日

## 第一章 绪论

### 1.1 研究目的及意义

III-V族宽禁带半导体材料是制作发光二极管(LED)、激光二极管(LD)和高密度光学存储和显示器件的优良材料。GaN室温下的禁带宽度为 $3.39\text{eV}$ <sup>[1]</sup>,它的禁带宽度可以通过加入AlN( $6.28\text{eV}$ )和InN( $1.95$ )而实现连续可调。因此,可以用这些材料制造从可见光波段到深紫外波段的光电子器件。可见光波段到深紫外波段的实现使得很多重要的器件和系统得到了开发和应用。固态紫外和蓝绿激光器可使CDROM/DVDROM和磁盘的数据存储密度理论上增加四倍<sup>[2]</sup>。GaN材料也非常适合用于环境污染的监测和识别。另外,固态紫外探测器对可见光和红外辐射没有响应,所以可以广泛用于商业系统,包括医学成像系统、工业供热系统、火焰保障系统、油气设备和一些军事应用系统。GaN电子器件另一个方面的重要应用就是制作高电子迁移率晶体管,电子迁移率可以达到 $3\times 10^7\text{cms}^{-1}$ <sup>[3]</sup>。这些氮化物具有高的热导率、较大的禁带宽度和很强的原子键合能,这些优秀的性能使得GaN材料非常适合制作高温大功率器件。

在过去的几年里,激光二极管(LD)和发光二极管(LED)在发光波段和亮度方面取得了很大的进展。LED发光二极管在很多方面取得了广泛的应用,例如显示领域、照明、指示灯、广告、交通标志、交通信号以及医疗诊断等方面。20世纪90年代,高亮度InGaN/GaN蓝光、绿光LED的问世,为实现半导体白光照明开辟了新途径,使得三原色(红、绿、蓝)可以混合成白光,从而实现白光照明。三种颜色按一定的比例混合可以实现任何一种想要的颜色。随着近些年来InGaN/GaN LED性能的不不断提高,III族氮化物LED白光照明作为21世纪新一代照明光源已经受到科技界和产业界的关注。在巨大的市场牵引下,近年来世界各国、各研制单位和公司都加速致力于这方面的研究开发,力求早日进入普通照明市场。

III族氮化物LED白光照明有两大特点:(1)III族氮化物LED白光照明是一种高效、长寿命的固态照明光源。白炽灯、荧光灯是目前占据市场主导地位的传统白光照明光源。白炽灯是一种热光,色温为 $2800\text{K}$ ,光中含有大量的紫外线,其工作寿命短,发光效率低。荧光灯是一种冷光,发光效率高,但是寿命短,有毒

(含有汞)。与传统照明光源的白炽灯和荧光灯相比, III族氮化物 LED 白光照明是一种具有体积小、质量轻、电压低、效率高和寿命长等特点的固态照明冷光源。

(2) III族氮化物 LED 白光照明是一种节能、绿色照明光源。能源是经济社会可持续发展不可缺少的要素。我国是世界能源生产大国, 同时也是能源消费大国, 一次能源生产居世界第三位, 消费居世界第二位。因此, 节约能源、提高能效是可持续发展能源的重大战略。据统计, 全世界照明耗能约占总电功率的 20%, 1998 年全球照明消费 2300 亿美元, 美国为 630 亿美元<sup>[4]</sup>。显然, 照明效率的细微增加就意味着能够节省巨额的能源与资金。另外, 鉴于 LED 能够高效发光, 就意味着 III族氮化物 LED 白光照明可以节省发电原油的使用量, 全球每年可以减少 25 亿吨二氧化碳排放量, 所以 III族氮化物 LED 白光照明可以减少污染, 是一种绿色照明。

因此, III族氮化物 LED 白光照明是一种具有节能、环保和长寿命特点的新一代照明技术, 它具有巨大的市场前景, 可以广泛用于显示照明和普通照明, 已经成为当前世界各国的竞争热点, 也已成为当今世界工业国家的重大产业发展目标。日本、美国、韩国、德国等国家先后制定了相关的国家半导体照明发展计划, 我国也启动了“国家半导体照明工程”计划。

综上所述, 基于 III族氮化物 LED 实现的“半导体照明”是信息技术与能源技术交叉融合的一个具有发展前景的高新技术领域, 这将是继微电子技术革命、光电子技术革命和射频技术革命之后引发的半导体再次造福于全人类的又一次技术革命——白光照明技术革命, 将对经济和社会发展产生深远的影响。

## 1.2 GaN 材料的基本特性及器件研究

### 1.2.1 GaN 的基本性质

#### 1.2.1.1 GaN 的基本结构

GaN 晶体具有两种晶体结构, 分别为六角纤锌矿型结构和立方闪锌矿型结构, 如图 1-1 所示。但是通常情况下 GaN 以六角纤锌矿型结构存在, 立方闪锌矿型结构出现的情况较少。纤锌矿结构的 GaN 属于空间群  $Pb3mc$ , 一个原胞中包含 4 个原子, 原子体积基本上是 GaAs 的一半。GaN 既可以以纤锌矿型结构存在, 也可以以闪锌矿型结构而存在, 这种现象称为多型体现象 (Polytypism)。两种结构之间存在着不少的共性, 但也有一些的差异, 具有不同的特点。

它们主要差别在于他们的原子层堆垛次序不一样。六方结构的堆垛次序为 ABABAB，但是立方结构的堆垛次序为 ABCABC。它们的晶格常数也不同，六方 GaN 的为  $a=0.3189\text{nm}$ ， $c=0.5185\text{nm}$ <sup>[5]</sup>，立方 GaN 的为  $0.4520\text{nm}$ <sup>[6]</sup>。

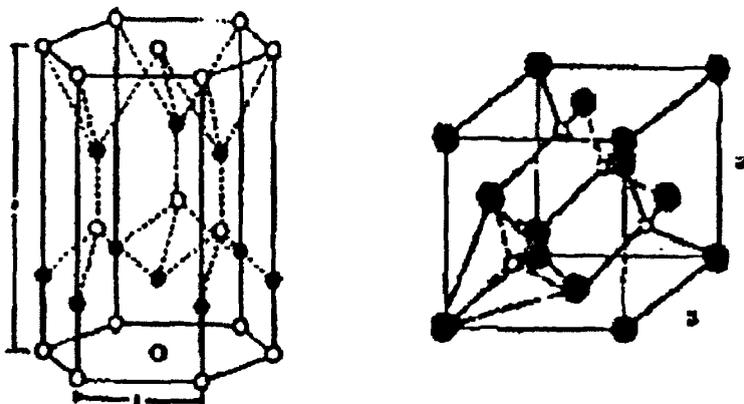


图 1-1 纤锌矿型和闪锌矿型晶体结构示意图

### 1.2.1.2 GaN 材料的化学特性

GaN 材料的化学性质十分稳定，具有非常强的硬度，它的抗腐蚀能力也比较强。在室温下，GaN 材料是不溶于水和酸碱的，并且在热的碱溶液中的溶解速度也是非常的慢的。强酸和强碱溶液能够腐蚀掉质量较低的 GaN 材料，因此可以用来检测 GaN 晶体的质量。目前，由于 GaN 的化学性质非常稳定，所以 GaN 的刻蚀通常采用干法刻蚀来实现。GaN 的热稳定性使得 GaN 材料在高温大功率器件方面有重要的作用。

### 1.2.1.3 GaN 材料的电学特性

表 1-1 常用半导体材料的电学参数

半导体	禁带宽度 (eV)	电子迁移率 ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	本征载流子浓度 ( $\text{cm}^{-3}$ )
Ge	0.66	3900	$2.4 \times 10^{13}$
Si	1.12	1500	$1.45 \times 10^{10}$
GaN	3.4	900	$4 \times 10^{16}$
GaAs	1.42	8500	$1.79 \times 10^6$

GaN 材料的电学特性是影响 GaN 器件性能的重要因素之一。非故意掺杂的 GaN 材料通常都是 n 型的，电子密度通常为  $10^{17}\text{cm}^{-3}$  左右。目前报道的质量

最好的非掺杂的 GaN 材料的电子密度为  $n=3 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ ，电子迁移率为  $900 \text{cm}^2/\text{Vs}$ <sup>[7]</sup>，但是与砷化镓材料比起来，电子密度还是非常的高的（GaAs 的为  $1.8 \times 10^6 \text{cm}^{-3}$ ），各种材料的电学参数如表 1-1 所示<sup>[8]</sup>。

#### 1.2.1.4 GaN 材料的光学特性

GaN 材料广泛的应用于蓝光、绿光 LED 发光二极管。用 GaN 研制的发光二极管颜色纯正、亮度高，性能比传统的 GaAlAs 或 AlGaInP 制作的 LED 更优越。在 GaN 材料中掺入 Al 和 In，可使其发光波长范围从红光覆盖到紫光(650~200nm)，因此，可广泛的用于制造发光二极管与激光二极管。在室温下 GaN 的禁带宽度为 3.39eV，GaN 禁带宽度的温度系数经验公式<sup>[9]</sup>为：

$$\frac{dE_g}{dT} = -6.0 \times 10^{-4} \text{eV} / \text{k} \quad (1-1)$$

### 1.2.2 GaN 材料的生长

要研制高质量和高性能的 GaN 基器件，首先要制备出高质量的 GaN 材料。到目前为止，人们已经对 GaN 的体单晶生长进行了大量的探索，但是，GaN 材料的获得还是通过异质外延。异质外延的衬底主要有蓝宝石、碳化硅和硅等材料。

在 GaN 材料的外延生长中，应用的最广泛的技术主要有金属有机化学气相外延技术、分子束外延技术以及氢化物气相外延技术。

#### 1.2.2.1 金属有机物化学气相外延

金属有机物化学气相外延（MOCVD）是薄膜生长众多技术中最常用的技术之一。金属有机物化学气相外延的优点是生长速率适中，并且适合大规模商业化生产，并且在外延薄膜的过程中，外延层的组分、厚度等都精确可控，设备比较简单，比较适合多层膜的外延生长。

金属有机物化学气相外延能够制备出高质量的 GaN 薄膜。目前商业化生产的 GaN 基 LED 发光二极管基本上都是用 MOCVD 方法外延出来的。影响 GaN 薄膜质量的因素比较多，比如外延温度、生长压力以及衬底等等。自从 Amano 等人<sup>[10]</sup>首次利用 MOCVD 方法制备出高质量的 GaN 薄膜以来，MOCVD 技术成为制造 GaN 材料的一个非常重要的技术之一。人们开始对 MOCVD 技术进行不断的改进，发展出了双流束 MOCVD 和低压 MOCVD 等许多新的工艺和技术，目前这些设备中有一部分已经进入了商业化的生产。

用 MOCVD 生长 GaN 材料的过程中,经常使用的 Ga 源和 N 源分别是三甲基镓 (TMG) 和氨气 ( $\text{NH}_3$ ),载气一般用氢气和氮气。MOCVD 生长 GaN 的适宜温度为  $1000^\circ\text{C}$  到  $1100^\circ\text{C}$  之间,生长速率大概为 2 微米每小时。

用 MOCVD 方法生长 GaN 时,掺杂的源为气态源。对 GaN 的 n 型掺杂采用加入硅烷 ( $\text{SiH}_4$ ) 的方法, p 型掺杂采用加入 Mg 元素的方法,掺杂源为  $\text{Cp}_2\text{Mg}$ ,但是在掺入 Mg 的过程中,薄膜中容易形成 Mg-H 复合体,从而使薄膜中的空穴浓度和迁移率大大的降低,为了激活 Mg 受主,在生长后需要退火。

### 1.2.2.2 分子束外延

分子束外延 (MBE) 方法属于超高真空外延技术,与金属有机物化学气相外延技术相比,它的优势为生长温度比较低,大概在  $600^\circ\text{C}$  到  $750^\circ\text{C}$  之间,生长速度慢,因而可以更精确的控制薄膜厚度和薄膜的组分, p 型掺杂后不需要退火等优点。所以分子束外延技术最适合于生长对组分和界面的要求精度非常高的器件。但是分子束外延技术最大缺点就是它的生长速率非常低,大概只有 0.1 到 0.15 微米每小时,严重制约了改技术的发展。

分子束外延技术包括两种类型,第一种是气源分子束外延,第二种是金属有机分子束外延。第一种方法的 III 族源为金属镓, N 源是氨气,该方法外延 GaN 的温度比较低。但缺点是,低温下氨气的裂解率低,因此生长过程中缺乏足够的激活 N,因而生长出来的 GaN 薄膜中存在大量的 N 空位,从而影响了 GaN 的晶体质量和光学特性。因此通常采用其他技术相结合的方法来激发 N,从而提高生长速率,采用的方法有等离子增强和电子回旋共振等。第二种方法 III 族源采用镓的金属有机物,比如三甲基镓等, N 源采用等离子体中产生的束流。因此该方法比第一种方法效果更好。

### 1.2.2.3 氢化物汽相外延

最早进行 GaN 外延生长的技术是氢化物汽相外延 (HVPE) 技术,在氢化物汽相外延技术中, III 族源材料使用金属镓, V 族源材料使用  $\text{NH}_3$ ,载气使用氮气,反应气体是 HCl,反应气体和金属镓反应生成  $\text{GaCl}$  或  $\text{GaCl}_3$ ,  $\text{GaCl}$  与  $\text{NH}_3$  反应生成 GaN 然后沉积在衬底上。此 HVPE 技术的特点是生长非常速度快,薄膜的厚度非常难以精确控制,并且反应后生成的尾气会腐蚀设备,所以该方法比较难以获得高质量的 GaN 薄膜。经过许多年的研究,人们对 HVPE 技术进行不断的改进,取得了一定的效果,所外延生长的 GaN 薄膜质量得到了很大的提高,已经接近于

MOCVD 技术生长的 GaN 外延膜。

氢化物汽相外延技术的优势是设备简单，成本低，生长速率快，可以达到几百微米每小时。用氢化物汽相外延方法也能够较容易的实现 p 型掺杂和 n 型掺杂。氢化物汽相外延还可以用来生长高质量 GaN 基激光器材料的同质衬底。但 HVPE 技术生长异质结构材料比较困难，因此发展比较缓慢。

#### 1.2.2.4 横向外延过生长

虽然目前 MOCVD 和 MBE 技术外延出来的 GaN 材料的质量已经很高，可以较好的进行量子阱等比较复杂的结构的生长，但是外延层的缺陷密度还是比较高的。人们在这些技术的基础上又发明了横向外延过生长 (ELOG) 技术，使得外延出来的薄膜质量得到了进一步的提高。

GaN 横向外延过生长技术属于二次外延，首先是在已经获得的 GaN 材料上淀积掩蔽材料，刻出特定的图形窗口，然后再进行二次薄膜外延。二次外延时，只有一部分的窗口才能够继续生长 GaN 薄膜，被掩蔽的部分很难成核。当二次外延出的 GaN 厚度超过掩蔽层厚度的时候，就会发生横向与竖直方向的同时生长，生长到一定的厚度时发生合并。该技术使得晶体的生长方向垂直于原来的位错运动方向，而且掩膜层也能够阻断大部分扩展位错，所以能够使外延层中扩展位错的密度得到很大的降低。

### 1.2.3 GaN 基器件的研究

#### 1.2.3.1 光电子器件的研究

III 族氮化物材料是制备可见光发光器件的优良材料。随着 III 族氮化物材料制备水平的提高，人们成功的制备出了高亮度发光二极管 (LED)、激光二极管 (LD) 和紫外探测器 (UV-Detector) 等光电子器件。

1971 年 Pankove 等人<sup>[11]</sup>制作出了第一支 GaN 基的 LED 发光二极管，由于当时还没有实现 GaN 的 p 型掺杂，所以该器件采用的是 MIS 结构。该结构的器件性能比较差，还不能够实用化。20 世纪 90 年代中期，日本 Nichia 公司的 Nakamura 等人<sup>[12]</sup> 基于他们对 III 族氮化物半导体材料在蓝宝石衬底外延和 GaN 材料 p 型掺杂技术上的突破，首次开发出高效发光的蓝光、绿光 LED，使短波长 LED 的性能获得重大突破，达到了商业化的水平。图 1-2 为 Nakamura 等于 1994 年发表的 InGaN/AlGaIn 双异质结 LED 器件，其典型特性是在 20mA 正向电流下，电致发光峰值波长为 450nm，半高宽为 70nm，输出功率达到 3.0mW，外量子效率为 5.4%<sup>[13]</sup>。

LED 的发光波长取决于  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  有源层中 In 的组分。当  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  有源层的 In 浓度从 0.06 增加到 0.19 时,  $\text{InGaN}/\text{AlGaN}$  DH LED 发射蓝绿光。虽然  $\text{InGaN}/\text{AlGaN}$  双异质结构 LED 能够获得高功率的蓝光、绿光输出,但是它的发射谱很宽,其半高宽达到 70nm。由于制备高 In 组分  $\text{InGaN}$  有源层材料的难度很大,很难实现超过 550nm 的绿光、黄光发射。另外,采用低 In 组分  $\text{InGaN}$  有源层的  $\text{InGaN}/\text{AlGaN}$  双异质结构 LED 虽然也发射 400nm 的窄谱紫光,但是由于是采用厚  $\text{InGaN}$  有源层,应变被失配位错驰豫,而且  $\text{InGaN}$  与  $\text{AlGaN}$  之间的热膨胀系数差异,使厚  $\text{InGaN}$  有源层的晶体质量较差,从而严重制约了紫光 LED 的输出功率和外量子效率。量子阱结构则可以克服双异质结构 LED 所遇到的这些问题。量子阱结构是一种更有效的发光结构,可以获得较高的光发射功率,并且通过改变阱层 In 组分或者阱宽可以调节较宽的发射波长范围。图 1-3 为  $\text{InGaN}$  绿光单量子阱 LED 的器件结构<sup>[14]</sup>,有源区为  $\text{p-Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}/\text{In}_{0.45}\text{Ga}_{0.55}\text{N}/\text{n-GaN}$  单量子阱,厚度为 3nm 的  $\text{In}_{0.45}\text{Ga}_{0.55}\text{N}$  作为阱层,厚度为  $4\mu\text{m}$  的  $\text{n-GaN}$  层和 100nm 的  $\text{p-Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  层分别作为垒层。单量子阱结构可以获得更高的蓝光 LED 和纯绿色 LED。

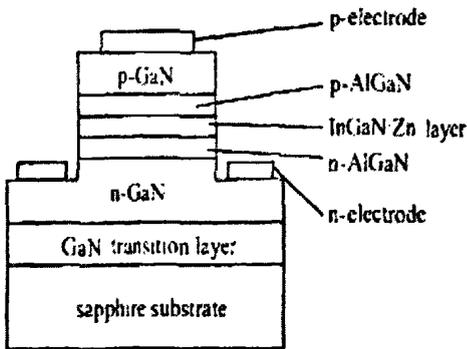


图 1-2 双异质结构 GaN LED

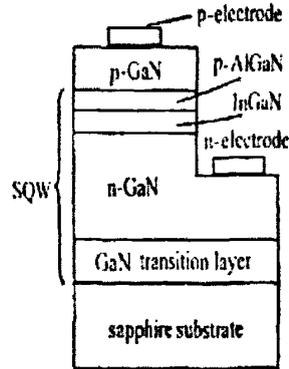


图 1-3 单量子阱结构 GaN LED

目前,常用的 III 族氮化物 LED 是多量子阱结构,与单量子阱相比,多量子阱结构具有更高的辐射复合效率,并具有更多的设计灵活性。

如今,  $\text{GaN}$  基蓝光、绿光 LED 的研发已经达到了很高的水平,已经在世界范围内进行工业生产。蓝宝石衬底标准芯片  $\text{GaN}$  基蓝光 LED 发光功率可达 20mW,绿光 LED 发光功率可达 7mW。功率型芯片蓝光 LED 发光功率达 200mW,绿光 LED 发光功率达 45mW。蓝光 LED 的出现使 LED 显示技术有了重大突破,在这之前,虽然 LED 显示技术已经成为 IT 的重要产业,广泛用于各种信息的显示,但是由于缺少蓝光 LED,一直无法实现彩色显示。蓝光 LED 的问世,开拓了 LED

全色平板技术，它被广泛应用于交通信号灯、大屏幕显示、景观照明、汽车尾灯及各种专用照明领域。目前，III族氮化物 LED 还开拓了新的技术领域，主要是“白光照明”和“紫外光源”这两个领域。

GaN 材料作为发光器件的另一个重要应用是制备激光二极管 (LD)。III族氮化物半导体材料是目前宽带隙半导体中成功用于制作短波长激光器的主导材料。1996 年，第一只 III族氮化物蓝光激光器问世，它是基于蓝宝石衬底上 III族氮化物制作了脊形 InGaN 多量子阱激光二极管<sup>[15]</sup>。在室温脉冲电流的条件下激射波长为 390~440nm，阈值电流为 8kA/cm<sup>2</sup>。目前，III族氮化物半导体激光器都是采用 InGaN 基 III族氮化物量子阱结构制成。

在 III族氮化物半导体激光器研究发展的过程中，必须解决的诸多技术难点主要有：(1) 降低材料中的缺陷密度；(2) 腔面解理；(3) p 型一侧的载流子注入效率及光谐振腔的光电限制。其中，一个重要的突破就是利用横向外延技术生长低位错密度的 III族氮化物材料。同时，由于使用 ELOG 可以在蓝宝石衬底上生长出厚度足够的 GaN 层，从而利用 GaN 的{10-10}自然解理面制备谐振腔腔面获得成功。

经过不断优化，III族氮化物半导体激光器中的光限制、电限制、多量子阱有源区结构及降低器件串联电阻，III族氮化物半导体激光器的性能不断得到改善。目前，波长 400nm 左右的 III族氮化物半导体激光器已经实现了商业化生产，在 60℃ 下连续工作，输出功率为 30mW 时寿命超过 15000h<sup>[16]</sup>。在 2004 年末，最高的单管输出功率已经达到了 200mW (150mA 注入电流)<sup>[17]</sup>。目前，蓝光、绿光波段的 III族氮化物激光器已经开始进入市场，低位错密度的自支撑 GaN 衬底也于 2001 年出现在市场上，使发展新型的 III族氮化物半导体激光器称为可能。

目前，III族氮化物半导体激光器的研究工作，一方面朝向短波长和大功率方向发展；另一方面是探索发展其他新型激光器，如 III族氮化物半导体分布反馈激光器和垂直腔面发射激光器等。

### 1.2.3.2 微电子器件的研究

高质量 GaN 材料的获得不仅使其在光电子领域获得了很大的应用，在电子领域也得到了大力的发展。由于 GaN 抗击穿强度高，耐高温，热导率高，介电常数低，使其非常适合制作高温大功率器件和微波器件。

目前，GaN 在电子器件方面的应用主要是用于 S 波段以上微波功率放大器 and 高压功率开关场合的 GaN 基高电子迁移率晶体管 (HEMT) 和异质结双极晶体管。

在微波功率器件方面，GaN 材料主要是以 AlGaIn/GaN 异质结的形式用于 HEMT 器件中，所以其材料水平主要以其中的 2DEG 的电导特性来进行衡量。在 AlGaIn/GaN 异质结中，AlGaIn 为宽带材料，GaN 为窄带材料，两者形成 I 型异质结，2DEG 位于异质界面的 GaN 一侧。

第一个 AlGaIn/GaN 异质结于 1992 年由 Khan 等人<sup>[18]</sup>在蓝宝石上制备的，并利用量子霍尔效应证实了 AlGaIn/GaN 界面 2DEG 的存在，其面电子密度为  $1 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ ，室温迁移率为  $843 \text{cm}^2/\text{VS}$ ，77K 迁移率为  $2626 \text{cm}^2/\text{VS}$ 。随着材料生长水平的提高和异质结结构参数的优化，目前 AlGaIn/GaN 异质结的结构参数和相应的性能已经基本稳定。为了能尽量提高沟道电子浓度而同时又不会引起势垒层的应变弛豫，通常应用于 HEMT 器件的异质结势垒层的 Al 含量为 0.2~0.3，厚度为 20~30nm<sup>[19]</sup>。

目前的 AlGaIn/GaN 异质结即使未进行人为掺杂，其 2DEG 面电子密度也可以达到  $10^{13} \text{cm}^{-2}$  量级<sup>[20]</sup>，远高于 GaAs 基异质结 2DEG 的水平，并且 AlGaIn/GaN 异质结的 2DEG 浓度和迁移率都与 AlGaIn 层的厚度和 Al 的组分密切相关。这些现象产生的原因是极化效应。极化电场加深了导带底在异质界面处所形成的量子阱，从而加强了对 2DEG 的二维空间限制，提高了阱中 2DEG 的面电子密度；势垒层结构参数的变化引起极化电场的变化，从而影响了 2DEG 的面电子密度。

### 1.3 GaN 材料的缺陷

通常情况下，GaN 薄膜中含有大量的缺陷，其中包括有生长技术或者掺杂带来的点缺陷以及由衬底异质外延晶格失配带来的缓冲层缺陷和位错。

外延 GaN 中的残余杂质主要有 H、C、O 以及 N 空位。在氮化镓生长的过程中，H 的可能来源很多，在刚生长出来的氮化镓薄膜中，H 的含量是比较高的。H 对氮化镓材料的不利影响主要是其与 Mg 受主形成中性络合物，补偿了空穴，从而造成高阻，这就是为什么 GaN 的 p 型掺杂难以实现的原因之一。到目前为止，使 Mg 受主脱氢的方法主要有退火、用低能电子束辐照注入少子和以光子能量高于禁带宽度的光照射样品<sup>[21]</sup>。O 在 GaN 中是一种浅施主，它对材料的背景载流子浓度影响非常大。O 的来源常常是 MOCVD 生长过程中的气态前躯体和载气，以及反应室石英腔体的产物，另外一个可能就是蓝宝石衬底，对衬底的氢气预处理可能会产生水，在生长过程中，蓝宝石里面的 O 可能会扩散出来从而进入到 GaN 中。C 在 GaN 中是两性杂质，这在理论和实验上都得到了验证。C 是 MOCVD 方法生

长的 GaN 材料的主要残余杂质之一，它主要来自 MO 源前躯体，C 与 GaN 的黄带发光有很大的关系。N 空位在氮化镓中是原生的点缺陷之一，理论计算证明<sup>[22]</sup>，N 空位具有浅施主的作用，它的电离能为 40meV 左右，从实验中也得到证实<sup>[23]</sup>，当在材料的生长过程中，随着 N/Ga 源流量之比增大，材料的电阻率也随之增大。

蓝宝石衬底与 GaN 材料较大的晶格失配使在蓝宝石上直接生长氮化镓的时候，会在两者之间的界面上形成一个具有高密度缺陷的缓冲层区域。根据透射电子显微镜的研究结果表明，蓝宝石衬底上生长的 GaN 材料的晶格缺陷主要是晶粒间界、反型畴边界和位错。在 SiC 和 ZnO 上生长的 GaN 具有类似的缺陷，但是总的密度要比在蓝宝石上低。缓冲层不仅会影响随后生长的 GaN 基异质结的质量，该区域的各种晶格缺陷还能够俘获电子，从而影响二维电子气的密度，而且在较高温度下会对 AlGaIn/GaN HEMT 器件形成旁路电导。目前，现在衬底上生长一层 AlN 或 GaN 等材料的成核层再外延高质量的 GaN 或者异质结薄膜已经成为标准的材料生长方式，但是即使是这样，仍然有成核层和缓冲层底部缺陷密度高的问题。

对生长在蓝宝石衬底上和 SiC 衬底上的纤维锌矿 GaN 材料，位错是可以一直从衬底延伸到材料表面的缺陷，包括刃位错、螺位错和混合位错。位错是氮化物材料中应力释放从而产生应变弛豫的主要途径。通常，位错密度的典型值为  $10^7 \sim 10^{11} \text{cm}^{-2}$ 。位错削弱了极化效应的影响，在 GaN 基异质结沿外延方向的刃位错还会影响 2DEG 的局部面电子密度和迁移率，对 HEMT 器件非常不利。位错限制了深紫外光电子器件所需的高 Al 含量氮化物材料的厚度。位错对材料的热导率也有不利的影

ELOG 技术是在已有一定厚度的 GaN 缓冲层上方以开窗口的 SiO<sub>2</sub> 或者 SiN 掩膜限定生长区域，然后继续进行气相沉积让各个窗口的 GaN 长出窗口后横向生长彼此合并的生长方法，通过掩膜层对位错的阻挡作用和窗口中位错的转向及位错环闭合实现位错的湮灭，从而降低延伸缺陷的密度。在成核层采用脉冲原子层外延 (pulse atomic layer epitaxy, PALE) 技术或者外延 GaN 基超晶格，也具有位错过滤的作用，可以将螺旋位错控制在成核层范围内并大大降低刃位错的密度。

## 1.4 本论文的主要研究内容

虽然 GaN 基的光电子材料和器件在最近几年取得了很大的进展，但是对 GaN 材料本身的研究并不是很充分，关于材料生长和性能方面的研究工作还需要进一步的关注，因为在这些方面还存在着某些影响产业化的问题没有解决。

提高 GaN 结晶质量的一个重要途径就是寻找更为合适的衬底。与蓝宝石衬底相比,采用硅衬底制作的 GaN 基器件目前还处于研究起步、不成熟的阶段,目前还存在着比较多的问题需要解决,材料的结晶质量还需要很大的提高,器件的加工工艺也需要进一步的优化。

在 GaN 的理论研究方面,虽然取得了很大的进展,但是还需要继续加强研究,如对 GaN 的掺杂、缺陷、位错等影响 GaN 器件性能的这些因素需要进行更深入细致的研究。

本论文的主要工作是利用高分辨 X 射线衍射仪和透射电子显微镜对蓝宝石衬底上生长的 GaN 基 LED 外延片的微结构和性能进行分析研究。主要内容包括以下几个方面:

1. 采用高分辨 X 射线衍射仪对 GaN 薄膜的外延应变、镶嵌结构、超晶格结构等信息进行了测量分析。
2. 利用透射电子显微镜对 LED 外延片的微结构进行分析。
3. 采用半导体光刻工艺制备了 LED 芯片,对其电学和发光性能进行了研究。

## 第二章 实验

### 2.1 实验样品制备

实验采用低压 ( $10^4\text{Pa}$ ) MOCVD 方法在蓝宝石 (0001) 衬底上生长六方 GaN 基 LED 外延片。使用三甲基 (TMGa) 和三甲基铟 (TMIn) 分别作为 Ga 和 In 源。在生长量子阱过程中, 用三乙基镓 (TEGa) 做 Ga 源,  $\text{SiH}_4$  和  $\text{Cp}_2\text{Mg}$  作为 n 型及 p 型杂质源, 以高纯  $\text{NH}_3$  气为氮源, 氢气为载气, 生长 InGaN/GaN 多量子阱结构时氮气为载气。生长前, 衬底在氢气气氛中  $1100^\circ\text{C}$  清洁表面。GaN 缓冲层的生长温度为  $520^\circ\text{C}$ , 厚度大约 20nm 左右。然后升温至  $1050^\circ\text{C}$  生长  $1.0\mu\text{m}$  非掺杂 GaN 层和  $1.5\mu\text{m}$  掺 Si n-GaN 层。在 n-GaN 上面生长 InGaN/ GaN 多量子阱结构。在  $950^\circ\text{C}$  的温度下, 生长掺 Mg 550nm p-GaN 层。LED 结构生长完毕后, 将样品放置在快速退火炉内,  $750^\circ\text{C}$  氮气气氛下退火激活 p 型。

### 2.2 主要实验手段

#### 2.2.1 高分辨 X 射线衍射技术

高分辨 X 射线衍射 (high resolution X-ray diffraction, HRXRD) 以半导体单晶材料和各种低维半导体异质结构为主要研究对象, 是半导体单晶材料结构分析的第一测试手段<sup>[25]</sup>。

高分辨 X 射线衍射与普通 X 射线衍射不同, 主要有以下几个方面:

(1) HRXRD 的入射束经过多次反射限束实现了高度平行化和单色化, 更接近单色平面波, 所以具有更高的角分辨率。

(2) HRXRD 对晶格应变具有更高的灵敏度。卢瑟福背散射 (RBS)、中能离子散射 (MEIS) 和透射电子显微镜 (TEM) 的晶格应变分辨率最高只有  $10^{-2}$ , 而 HRXRD 一般都在  $10^{-4}$  以上, 甚至可以达到  $10^{-8}$ 。

(3) HRXRD 比普通 X 射线衍射仪具有更高的精度。普通 X 射线衍射仪最高测角精度为  $0.001^\circ$ , 而 HRXRD 的测角精度小于  $0.001^\circ$ , 有的可达  $0.0001^\circ$ , 甚至 0.01s。

(4) HRXRD 结果分析具有完整的理论体系,对实验结果可进行运动学和动力学理论拟合计算。

(5) HRXRD 不只是测量倒易格点的位置,而且还可以用来分析倒易格点的形状。

高分辨 X 射线衍射的主要研究对象包括:(1)近完整晶体的结晶完整性。位错、点缺陷、表面机械损伤和离子注入损伤都可以破坏晶体的完整性,利用 HRXRD 可通过测量衍射峰的宽度来判断缺陷的含量。(2)各种低维半导体异质结构的结晶质量和结构参数的测量。外延膜的 HRXRD 衍射峰宽 (FWHM) 和峰两侧的干涉条纹与外延膜的厚度  $t$  和结晶质量有关。外延膜衍射峰相对于衬底峰的角距离  $\Delta\theta$  与外延膜的组分  $x$  和应变  $\varepsilon$  有关。因此我们可以利用 HRXRD 来确定外延膜与衬底的共格状态、结晶完整性、组分  $x$ 、膜厚  $t$  和应变  $\varepsilon$ ,也可以确定多层结构中各结构参数、周期重复性和界面粗糙度等,从而为材料生长工艺提供可靠的依据。

(3) 第三代半导体材料结晶完整性的研究。第三代半导体材料以 GaN/蓝宝石和 ZnO/蓝宝石异质外延为代表。由于外延膜与衬底存在较大的晶格失配和热失配,外延膜不是完整的单晶膜,而是含有高密度位错的镶嵌结构,位错的密度与材料的光电特性有密切关系。HRXRD 可以确定材料的共格长度、均匀应变、非均匀应变以及位错密度等重要参数。

高分辨 X 射线衍射相对于 RBS 和 TEM 具有仪器设备价格较低、实验简便、无需制样和对样品无损伤等特点,是半导体材料生长和器件研制科学工作者的重要工具。

对于晶体的衍射,分为“反射”和“透射”两种情况。前者的入射束和衍射束位于样品表面以上叫做 Bragg 情况,称为 Bragg 反射。后者的入射束位于样品表面以上,而衍射束则穿透样品,从样品的背面出射,叫做 Laue 情况。对于较大体积的晶体,尤其是异质外延薄膜,通常采用 Bragg 方法进行研究。

X 衍射包括以下几种模式:对称衍射、非对称衍射、斜对称衍射、面内掠入射和镜面反射等,下面对其进行简单的介绍。

#### (1) 对称衍射。

当选取的衍射晶面法线同样品表面法线平行的时候,入射角和反射角相等,这个时候入射束和反射束相对于晶面法线对称,叫做对称衍射,如图 2-1 (a) 所示,图中的样品为一晶片,样品表面与衍射晶面 ( $hkl$ ) 平行。对应的倒易空间衍射如图 2-1 (b) 所示,衍射矢量  $Q$  与衍射面垂直,晶面正好位于入射束与反射束的角平分线上,即入射束和反射束相对于表面法线处于对称位置。

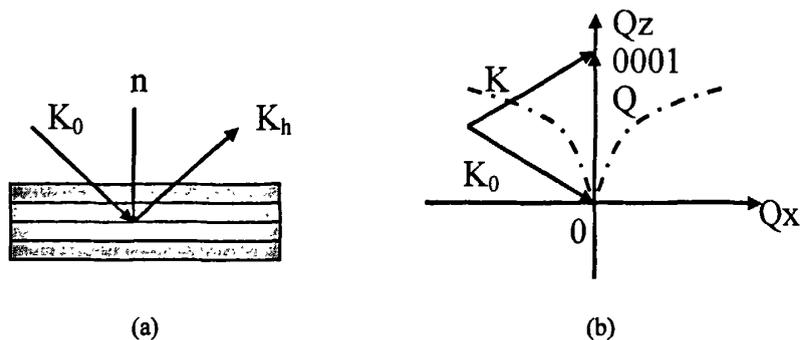


图 2-1 对称衍射：(a) 实空间表述；(b) 到空间表述

### (2) 非对称衍射

若选取的衍射晶面  $(hkl)$  与样品表面有个夹角  $\varphi$ ，那么入射束相对于样品表面法线  $n$  处于非对称位置，这种衍射叫做非对称衍射，如图 2-2 所示。

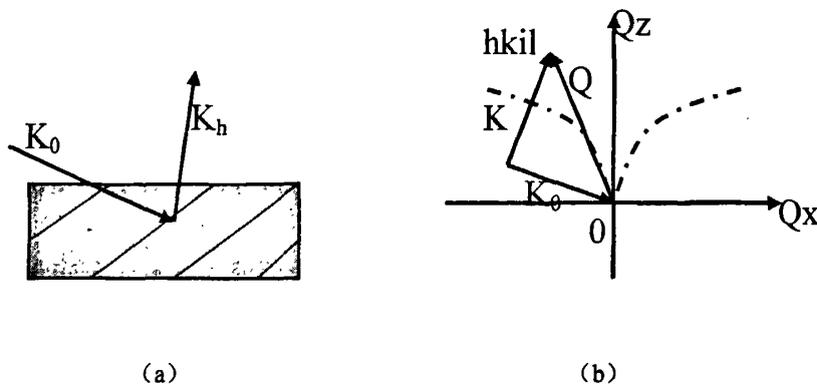


图 2-2 非对称衍射：(a) 实空间表述；(b) 到空间表述

### (3) 斜对称衍射

对于对称衍射和非对称衍射无法实现的倒易格点的衍射，可以采用斜对称方法来实现在。

一个高分辨四圆衍射仪具有四个最基本的旋转圆： $\omega$ 、 $2\theta$ 、 $\chi$  和  $\Phi$ ，如图 2-3 所示。这四个旋转圆都是为了调整样品的方位， $\omega$  和  $2\theta$  圆是共轴的，其旋转轴就是衍射仪的  $z$  轴。 $\chi$  圆可使样品表面实现倾斜旋转，旋转轴为衍射仪的  $\chi$  轴。 $\Phi$  圆可实现样品的面内旋转，旋转轴为衍射仪的  $y$  轴。三个旋转轴相互垂直， $\chi$  和轴  $\Phi$  位于衍射仪  $\omega$  和  $2\theta$  旋转圆的面内。

实现斜对称衍射方法为：若样品的衍射晶面  $(hkl)$  与表面的夹角为  $\varphi$ ，要实现  $(hkl)$  的斜对称衍射要首先使样品做面内旋转—— $\Phi$  旋转，直到衍射晶面  $(hkl)$

的法线位于  $yOz$  面内，然后利用样品做倾斜旋转—— $\chi$  旋转，使样品倾斜转动一个角度  $\varphi$ 。此时晶面  $(hkl)$  的法线正好与衍射仪的  $y$  轴重合，此时入射束  $K_0$  和反射束  $K_h$  也正好位于  $xOy$  面内。将探测器固定在  $(hkl)$  的  $2\theta_B$  处，使样品做  $\omega$  旋转，当入射束  $\omega_{in}=\theta_B$  时，就产生了极大 Bragg 反射。因为这个衍射的入射束和反射束相对于样品表面法线是对称的，而衍射晶面相对于样品表面有个倾斜角  $\varphi$ ，所以称为斜对称衍射。这个方法的优点是不受非对称衍射禁区的限制。

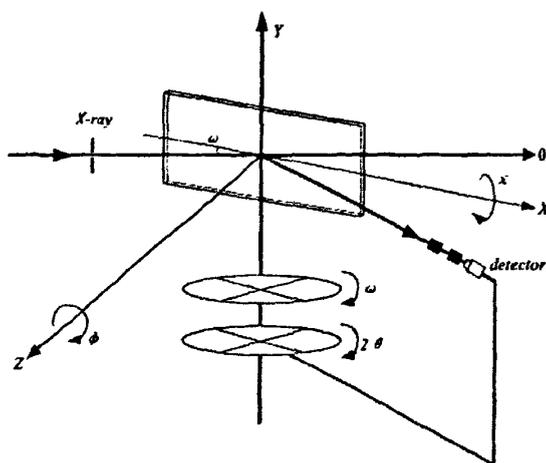


图 2-3 X 射线衍射样品台操作几何示意图

## 2.2.2 透射电子显微镜技术

透射电子显微镜技术是少数几种提供原子级分辨的表征技术之一。让高能束电子通过样品产生透射图像，透射电子与样品相互作用按布拉格方程产生电子衍射，电子衍射图可以给出晶体质量和晶体结构的信息，对于多层结构，TEM 图还可以给出界面质量以及缺陷的信息等。

透射电子显微镜为一竖直的圆柱体结构（如图 2-5），其构造大致可以分为三部分：即电子光学部分、真空部分和电子学控制部分。其中，电子光学部分是电镜的核心，而真空和电子学控制部分为其辅助系统。电子光学部分由照明、成像和观察记录三个系统组成。其中，照明系统包含电子枪和聚光镜，它们为成像系统提供一个高亮度、小尺寸的照明光斑，照射在试样上。成像系统一般由物镜、中间镜和投影镜三个透镜组成。其中，物镜是最重要的部分，电镜的分辨率主要是由物镜性能决定，其余两个透镜的作用，是把物镜形成的一次放大像进一步放大。

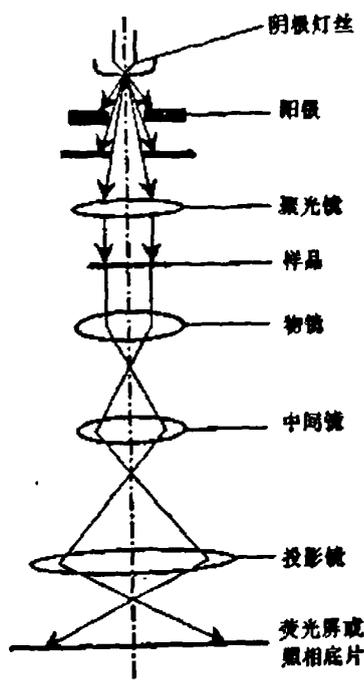


图 2-5 透射电子显微镜电子光路

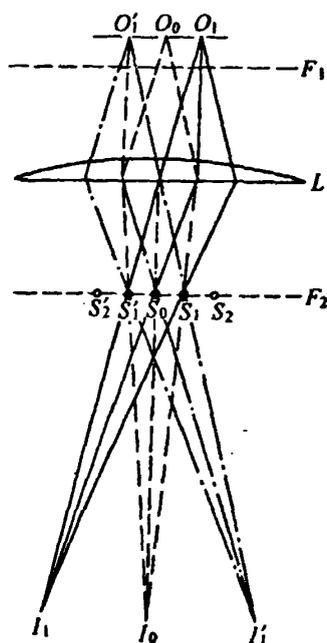


图 2-6 阿贝衍射成像原理

在电镜中，凡是有高速电子运行的区域，都要尽可能地保持在高真空状态，以避免高速电子与境内气体分子碰撞，产生随即散射，降低像的衬度，导致电子束流不稳；以及残余气体腐蚀炽热灯丝，缩短其使用寿命等等。电镜中的真空系统，一般采用两级串联方式连接。前级用旋转机械泵，从大气压抽到低真空，然后用油扩散泵抽到高真空。

电镜中需要两个独立的电源系统，一是供电子加速用的小电流高压电源，另一个是供电子束聚焦和成像用的大电流低压磁透镜电源。工作时这两个电源要十分稳定，任何波动都会引起成像的移动和像衬度的变化，降低分辨本领。因此，在照相底片曝光时间内，透镜电流的波动引起的分辨率下降，要小于物镜的极限分辨本领。

透射电子显微镜的工作原理与普通光学显微镜类似，不过在电镜中使用电子束代替可见光线，用电磁透镜代替光学玻璃透镜。根据阿贝的衍射成像理论，当一束平行光照射到具有周期性结构的样品 ( $O'_1O_1$ ) 上时 (如图 2-6)，除了产生零级衍射束 (即透射束) 外，还会形成各级衍射束，经过透镜(L)的聚焦作用，在其

后焦面上会形成衍射振幅的极大值。每一个振幅极大值都可以看作是次级波源，各自发出球面次波，并在像平面上相干叠加成像。因此，透镜的成像作用可以分为两个过程：一是平行光束受到具有周期性结构物体的散射，分裂成各级衍射谱，即由物转变到衍射谱的过程；二是各次级衍射谱经过干涉作用后重新在像平面上会聚成像，即由衍射谱重新变换到物（放大的物）。参与成像的次级衍射光束越多，叠加的像就越与物逼真。

在电镜中，物镜形成的一次放大像，经过中间镜和投影镜的放大作用，在荧光屏上得到三次的放大像。如果将中间镜励磁电流降低，使其物面提升到与物镜的后焦面重合，就可以把物镜产生的衍射谱投射到投影镜的物面上，再由投影镜放大到荧光屏上。这样就得到了二次放大的电子衍射谱。因此，只要改变中间镜的电流，透射电子显微镜就可以作为一个高分辨的电子衍射仪使用。

透射电镜的有以下几种成像模式：

### （1）直接像

若令透射电子束（零级衍射束）和衍射束（一束或者多束）同时通过物镜光阑，所得到的像称为直接像或者点阵像。这种像是晶体点阵周期结构沿入射电子束方向的投影像。不过由于透镜有像差，而且物镜光阑又只允许部分衍射束通过，所以，形成的像是晶体结构一个很不完善的投影像。

### （2）亮场像

若只允许透射电子束通过物镜光阑，所得到的像称为亮场像。它不能反映出晶体点阵的周期结构，像的衬度代表物体上各点形成的衍射束强度。物体中产生强衍射束的地方，透射电子束就弱；反之，透射电子束增强。因此，亮场像又称为衍衬象。

### （3）暗场像

若只允许一个衍射束通过物镜光阑，所得到的像称为暗场像。像的衬度也反映了物体上各点所产生的衍射束的强度，不过与亮场像的衬度刚好互补，也属于衍衬象。与亮场像相比，DF的优点是可选区衍射束来选定晶体的反射面，像的反衬比较好。但是在一般仪器内，衍射束不平行于物镜光阑，球差较大，使像的分辨本领降低。通常采用电子束倾斜照明系统，使衍射平行于物镜光阑，于是像的分辨率与亮场像一样，这种成像方式称为中心暗场像。

### （4）选区衍射

为了选择样品上的成像区域，一般在物镜像平面上配置一个视场光阑，其孔径的大小可调节。这时移动样品，使感兴趣的区域落入光阑孔径之中，于是光阑

以外的电子束将被遮挡，不能进入中间镜，即通过选择物镜一次放大像的范围大小，来限制成像或产生衍射的样品区域。电镜的这种工作模式称为选取成像或选区衍射（SAD）。SAD的特点是，可以把微小区域中晶体的显微像和衍衬象作对照分析，从而获得有用的晶体学数据，例如某些小沉淀物的相结构、取向及惯态面的分析，各种晶体缺陷的几何及晶体学特征等等，这些分析对于研究晶体缺陷是有重要意义的。

### 2.2.3 光致发光技术

光致发光（Photoluminescence, PL）是材料在光照激发下产生发光的一种现象，是对半导体材料物理性质进行检测的一种常用手段。常说的半导体发光是指半导体中电子从高能态跃迁到低能态时，伴之以发射光子的辐射复合（radiative recombination）跃迁的过程（其中不包括热平衡的黑体辐射）。光发射的过程是电子从低能态到高能态的光吸收过程的一种逆效应。产生光发射的先决条件是要先将电子激发到非平衡态。这种激发可以通过光吸收、电流注入和电子束激发等激励方法来实现。根据激励方法的不同，可把发光分为几种：由电注入或雪崩激励所产生的发光称为电致发光，电场激励的发光称为场致发光，电子束激发导致的发光称为阴极荧光（或阴极射线发光），而通过光吸收或光激励产生的发光称为光致发光（或光荧光）。

发光光谱是发光强度按光子能量分布的曲线。当半导体受到光子能量大于带隙的光照射时，价带电子将被激发至导带，同时在价带中形成空穴。非平衡的电子和空穴可越过禁带发生辐射复合，或通过禁带中的局域态发生辐射复合，其能量以光子的形式释放，形成光致发光。通过对光致发光光谱的分析，可以获得关于材料结构和物理性质的信息，也反映了辐射复合与非辐射复合之间的相互竞争。目前，稳态和瞬态光致发光技术已成为研究半导体材料本征性质和与缺陷有关性质的重要实验方法之一，广泛用作半导体材料的质量监控手段。

半导体光致发光的光谱测量可以分为发光光谱（发射光谱）和光致发光的激发光谱两种。前者是在某一固定频率或频率入射光激发下，测量发光强度按发光波长或光子能量的分布，用来研究相关的半导体电子态、辐射发光的物理过程及半导体杂质发光中心的状态与位置等；后者是指发光光谱中某一固定谱线或谱带的强度随激发光波长变化时所发生的改变，用来分析发光的激发过程、激发机制等。测量光致发光光谱时，一般将激发波长固定，扫描探测光的波长，记录样品在

不同波长下的发光强度。测量激发光谱时，则将探测波长固定在光致发光峰的峰值波长附近，改变激发光波长。在激发光谱中测出的光谱曲线显然与材料的吸收光谱和被探测的发光过程的量子效率有关，是样品的吸收特性被探测波长处发射效率所调制的结果。如果发射效率在所测激发波长范围内变化不大，则激发光谱将反映材料吸收谱的主要特征。有些薄膜材料因条件所限，通过透射光谱测量吸收谱非常困难，在这种情况下，研究激发光谱会有助于我们了解材料的吸收光谱并进一步获得有关其能带结构等方面的信息。

半导体光致发光的物理过程基本上可以分为三步：第一是光吸收。在该过程中通过光的激发在半导体中产生了电子-空穴对，形成了非平衡载流子；一般来说，当光子能量大于半导体禁带宽度  $E_g$  时，发生本征吸收，光的吸收系数大，才能有效地产生电子空穴对。其次是光发生非平衡载流子的驰豫与扩散。在此过程中载流子有可能产生空间扩散和能量上的转移。通常情况下，绝大部分的载流子将在复合前驰豫到能带的底部（比如电子将会驰豫到导带的底部）。最后一步是电子-空穴辐射复合从而产生发光。在光致发光的实验中，当入射光子能量大于半导体禁带宽度时，由于激发在半导体中被被强烈吸收，晶体中绝大多数激发仅限于光照表面以下光透入深度的范围内。透入深度取决于光的吸收系数  $a$ ，一般取吸收系数的倒数，即  $1/a$ 。大部分光致发光实验都是在样品受照射表面上探测光发射信号而探测到的是所谓“前表面发光”。样品中产生的发光信号在从表面出射而到达探测器之前可能受到样品材料本身的自吸收，并在材料体内产生再激发。但当发光强度不是特别大，以及材料的吸收系数比较小时，自吸收的影响将很小。

半导体中一些常见的辐射复合过程包括：(a) 导带电子和价带空穴复合所对应的带间跃迁过程，包括直接跃迁和伴有声子的非直接跃迁过程；(b) 经由禁带中的局域化杂质能级的辐射复合跃迁过程，即导带或价带中能级与禁带中杂质中心能级之间的辐射复合跃迁过程；(c) 施主-受主对辐射复合跃迁，即电子从施主中心能级到受主中心能级的跃迁；

除了以上几个基本过程以外，各种类型的激子态对半导体的辐射复合过程也是非常重要的。激子是在库伦作用下互相束缚的电子空穴对。作为一种电子激发态，激子是半导体中传递和运输能量的一种重要形式。激子复合发光的能量小于带间跃迁能量，发光峰一般比带-带（导带到价带）复合发光峰更锐。半导体中的激子通常是弱束缚激子，组成激子的电子与空穴距离远大于晶格常数，电子与空穴之间可用类氢模型描述的库伦相互作用。这种弱束缚激子可以在晶体中做整体的自由运动，所以称为自由激子。在光致发光过程中，光激发的非平衡载流子首

先通过发射声子驰豫到带边，形成可用类氢模型描述的、具有分立能级特性的自由激子，且可通过辐射复合发出特征的激子发光谱线，导致自由激子发光。但是通常情况下只有在比较纯的半导体材料中才可以观察到自由激子辐射复合引起的发光。另一类激子发光是束缚激子发光。束缚在缺陷态上的电子-空穴对被称为束缚激子。在半导体中的一个杂质中心（或其他缺陷中心）有时可以先束缚一个电子（或者空穴）带负电（或者正电），此负（正）电中心再束缚一个空穴（或者电子），形成束缚于缺陷中心的激子；或者直接俘获一个自由激子，形成束缚激子。束缚激子有束缚在中性施主上的激子、束缚在电离施主上的激子、束缚在中性受主上的激子、以及束缚在电离受主上的激子等类型。束缚激子辐射复合时伴以光子发射，形成束缚激子的发光谱线。束缚激子光谱可用来研究半导体中的杂质与缺陷性能，具有重要的研究意义。

总体上来说，半导体光致发光的辐射复合过程可概括为两种类型：第一类是本征复合过程，分为带间直接复合跃迁、带间间接复合跃迁和自由激子复合跃迁，统称为本征发光；第二类是由杂质或缺陷引起的辐射复合，称为非本征发光。

半导体光致发光的测量没有破坏性，对样品的形状、样品的尺寸和样品两个表面的平行度都没有什么要求，所以在光谱上能够达到比较高的分辨率，从而能够提供半导体材料的很多本征性质以及杂质和缺陷的信息，同时非常适合做薄膜层和微区的分析，目前在研究半导体的实验室已经得到普遍装备，成为常规测量装置之一。在一些半导体材料和器件的生产线上已制备了快速的光致发光测量装置，作为材料质量监控的设备。工业界开发的和用户根据需要自行组装的各种光致发光及其激发光谱的测量装置，在研究和检测分析工作中发挥着重要作用。

在对半导体样品进行稳态和瞬态的光致发光光谱进行测量时，可以改变样品温度，激发光波长，激发光强度等条件，也可以在样品上加上压力、引入磁场或电场等外界扰动，以便获得更多信息。对发光谱的分析，涉及发光跃迁机制的指认，以便对发光强度和发光光谱的线形进行分析。做出对发光过程和有关材料物理参量的正确判断。光致发光谱测量用的实验装置如图 2-7 所示，其中 E 为激发光源，视具体要求和条件可选用汞灯或波长合适的激光器，必要时可附加单色仪或滤光片以改善光源的单色性。R 为光路系统中的反色镜，L1, L2 为聚光透镜，透镜材料的选用要考虑其截至波长。M 为单色仪，C 为低温恒温器，CH 为与锁相放大器匹配的滤波器。为了得到尽可能大的信号，要仔细调整光路系统，使样品发射的光束聚焦于单色仪的入射光缝上，而使样品反射的激发光束偏离光缝。在 X-Y 记录仪上，Y 轴记录的是由光电倍增管检测，锁相放大器放大的光强信号；X

轴上记录的是单色仪进行波长扫描时的波长（或波数）读数。将记录的实测曲线，经对系统的光谱响应校正后，即得到样品的 PL 谱。

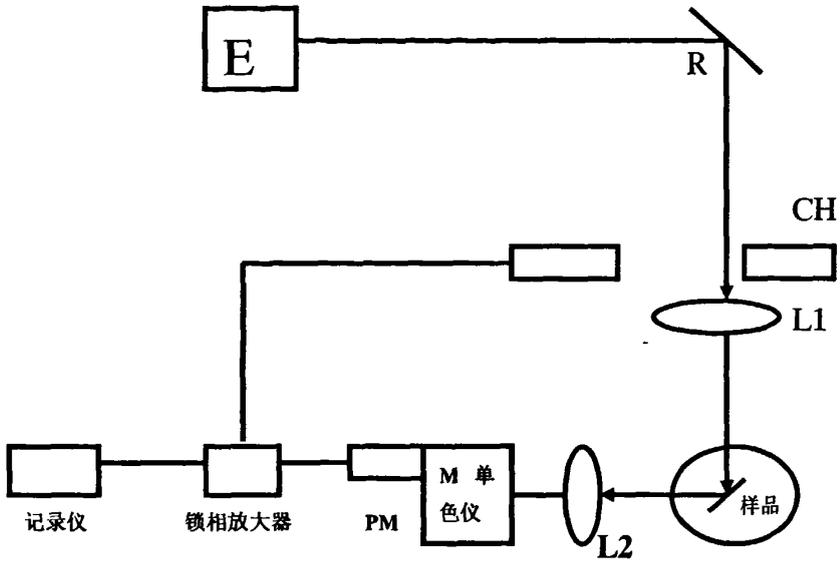


图 2-7 光致发光谱实验装置图

## 第三章 GaN LED 外延片的 X 射线衍射分析

### 3.1 引言

材料的性能是由其内部的微观组织结构所决定的，因此研究材料的微观组织结构，对更好的研究材料的宏观性能有着很重要的意义。正是因为这个原因，在本章我们利用高分辨 X 射线衍射仪在不同的衍射模式下对 GaN LED 外延片的晶体结构和位错密度进行了较系统的研究。

### 3.2 实验仪器及条件

对样品进行高分辨 X 射线衍射 (DCXRD)。实验仪器为英国 Bede 公司 D1 型 XRD 衍射仪。X 射线管的工作电设定为 40KV，工作电流设定为 30mA。X 射线光路设置为双晶高分辨模式，单色器和探测器前放置的狭缝宽度分别为 0.5mm、1mm、2mm。对样品进行了如下几种扫描：(1)  $\omega/2\theta$  扫描；(2)  $\omega$  扫描；(3)  $\Phi$  扫描；(4) 面内掠入射扫描 (IP-GID)；(5) 镜面反射扫描。

### 3.3 外延应变测定及结构表征

#### 3.3.1 GaN 薄膜外延应变的绝对测量

对于晶体取向性非常好的外延单晶薄膜而言，经典的应变测量方法  $\sin^2\Psi$  法不再适用，因为除了在特定的  $\Psi$  位置会出现衍射峰外，在其他任何的  $\Psi$  角位置均测不到衍射强度，这个特定的  $\Psi$  角由薄膜的晶体结构及晶体取向决定。所以，外延单晶薄膜的晶格应变通常是通过测量它们的晶格常数，然后对比其无应变块材的晶格常数获得。本实验采用绝对测量法对 GaN 薄膜的晶格常数进行了测量。

由布拉格衍射定理  $2d\sin\theta=n\lambda$  可知，只要准确的确定了布拉格角  $\theta$  就可以计算出相应的晶面间距，从而得到精确的晶格常数值。在高精度的绝对测量中，误差主要来源于对衍射仪进行光路调节时探测器在最大光强位置处的角度偏差，即零点误差  $\Delta\theta_0$ 。为了消除衍射仪的零点误差，可采用同一晶面 (hkl) 不同级数的衍射来确定衍射峰的准确位置。

若衍射仪的零点误差为  $\Delta\theta_0$ ，实际测量的衍射峰位置为  $\theta$ ，则真实的 Bragg 衍射角  $\theta_B$  为：

$$\theta_B = \theta + \Delta\theta_0 \quad (3-1)$$

对同一个晶面的不同衍射级数，假设分别为  $n_1, n_2, n_3, \dots, n_i$ ，根据 Bragg 方程有

$$2d_{hkl} \sin(\theta_{n_i} + \Delta\theta_0) = n_i \lambda \quad (3-2)$$

则存在如下关系

$$\frac{n_1 \lambda}{\sin(\theta_{n_1} + \Delta\theta_0)} = \frac{n_2 \lambda}{\sin(\theta_{n_2} + \Delta\theta_0)} = \frac{n_i \lambda}{\sin(\theta_{n_i} + \Delta\theta_0)} \quad (3-3)$$

对于本次实验，选取外延膜 GaN 的对称晶面(0002)、(0004)与斜对称晶面(10-11)、(20-22)等一级、二级衍射峰来确定外延膜的布拉格角，扫描图谱如图 3-1、3-2 所示。根据公式(3-1)、(3-2)、(3-3)可以分别求出(0002)面和(10-11)面的仪器零点误差分别为-0.0184°和 0.0085°。然后根据布拉格方程  $2d\sin\theta=n\lambda$ ，计算出晶面间距  $d_{hkl}$ ，再根据公式

$$d_{hkl} = 1 / \sqrt{\frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}} \quad \text{求出六方 GaN 薄膜的晶格常数，计算结果为：}$$

$$d_{0002} = 0.2600\text{nm}, \quad d_{10\bar{1}1} = 0.2435\text{nm}, \quad c = 0.5200\text{nm}, \quad a = 0.3183\text{nm}, \quad c/a = 1.6337$$

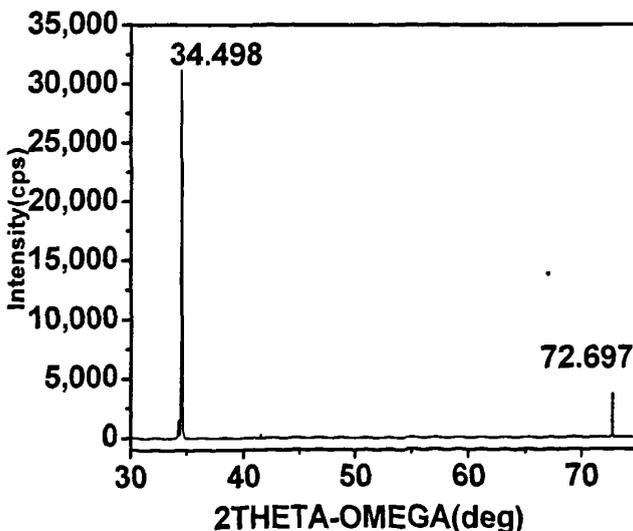


图 3-1 GaN(0002)面的  $\omega/2\theta$  扫描

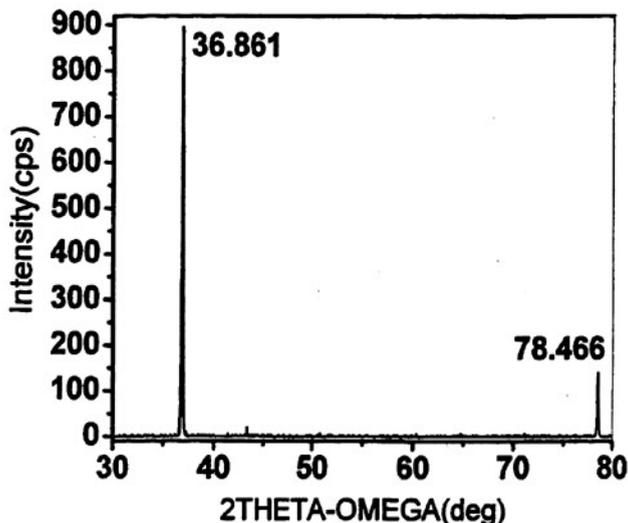


图 3-2 GaN(10-11)面的  $\omega/2\theta$  扫描

六方 GaN 的晶体结构如图 3-3 所示，没有应变时的 GaN 六方晶格常数  $c_0$  和  $a_0$  分别为 0.5185nm 和 0.3189nm， $c/a$  的理论值为 1.6259<sup>[26]</sup>，将以上计算的晶格常数数据与文献中的数据相比较，由此估算出水平与垂直应变情况，即：

水平应变

$$\varepsilon^{\parallel} = (a - a_0) / a_0 = -0.001881$$

垂直应变

$$\varepsilon^{\perp} = (c - c_0) / c_0 = 0.002893$$

所以，GaN 薄膜水平方向所受应变为张应变，垂直方向所受应变为压应变，所受应变都比较小。

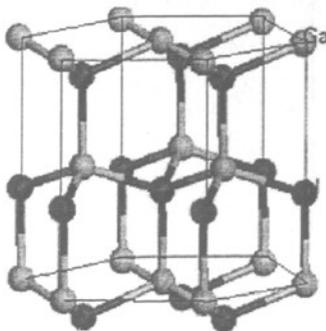


图 3-3 六方 GaN 晶体结构示意图

在外延膜的晶格常数测量中，通常有相对测量和绝对测量两种方法。相对测量的优点是快捷方便。但是在外延的过程中，一般生长温度较高 ( $T$  约为  $1000^{\circ}\text{C}$ )，在外延生长的同时，衬底也可能发生某些变化。尤其是化合物半导体有可能在较高温度下发生裂解，它不再保持原始晶格参数。即使不裂解，由于衬底中的杂质浓度不同，杂质分布不均匀等都会影响衬底的晶格参数，给测量带来误差。另外，若外延膜太厚，根本看不到衬底峰，无法相对测量。要准确的测定外延膜的晶格参数，必须用绝对测量方法。

### 3.3.2 GaN 薄膜的 $\Phi$ 扫描

所谓  $\Phi$  扫描是指样品绕衍射晶面法线  $n$  的旋转测量。其主要研究对象是外延膜与衬底的结晶关系，以及外延膜中的寄生异相颗粒的存在和含量。假定所测衍射晶面  $(hkl)$  与样品表面夹角为  $\varphi$ ，那么首先应使样品旋转一个角度  $\chi=\varphi$ 。然后固定探测器在  $(hkl)$  衍射的  $2\theta_B$ ，做  $\omega$  扫描，并利用  $\Phi$ 、 $\chi$  和  $\omega$  旋转选择最佳衍射条件。固定  $\omega$  和  $\chi$  角，使样品绕表面法线  $n$  做  $0\sim 360^{\circ}$  的  $\Phi$  扫描。

本实验分别做了 GaN 样品 (101) 面和 (100) 面的  $\Phi$  扫描，如图 3-4、3-5 所示。 $\Phi$  扫描结果表面，该 GaN 薄膜具有非常好的六次对称性。

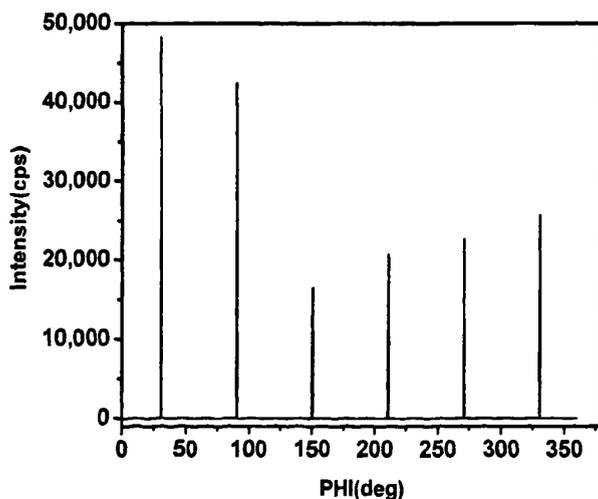
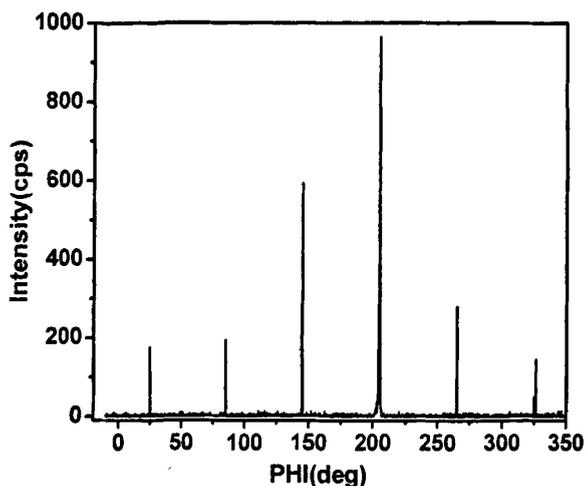


图 3-4 GaN (101) 面的  $\Phi$  扫描

图 3-5 GaN (100) 面的  $\Phi$  扫描

### 3.3.3 GaN 薄膜的镜面反射

镜面反射 (specular X-ray reflection, SXR) 就是倒易点阵原点 000 的散射问题。当 X 射线以很小的入射角射到样品表面时, X 射线会以同样的角度反射, 就像可见光的镜面反射一样, 所以叫镜面反射。X 射线镜面反射与样品的结晶状态无关, 它可以是单晶、多晶和非晶。只与样品的质量密度、原子种类、膜厚和表面、界面状态有关。不论样品是有机物还是无机物, 也不论它是液体还是固体, 应用非常的广泛。可以用来研究低维半导体异质结构和膜厚、表面和界面的粗糙度以及界面过渡层等重要参数 [7]。

对于一个单层膜, 当 X 射线以小角度  $\theta$  入射时, 其镜面反射束与表面的夹角也是  $\theta$ 。镜面反射与 Bragg 反射不同, 它与样品的结晶状态无关, 不是晶面 (hkl) 的反射。如果入射角  $\theta_{in}$  小于其临界全反射角  $\theta_c$  将会出现全反射 ( $\theta_c = \sqrt{2\delta}$ )。如果  $\theta_{in} > \theta_c$ , 其表面反射波与界面的反射波之间将会产生干涉, 反射率 R 出现振荡。这种振荡是入射角  $\theta_{in}$  和厚度 d 的函数, 即 Kiessing 厚度条纹, 和高角衍射的 Pendellosong 干涉条纹很相似。

图 3-6 为单层膜的镜面反射示意图, 假设膜厚为 d, 波长  $\lambda$  的折射系数为  $\eta$ , 当 X 射线以很小的角度从空气掠入射到样品表面时, 会产生反射。入射波  $K_0$  和反射波 K 永于对称位置, 入射束和表面的夹角与反射束和表面的夹角都是  $\theta$ 。入射波  $K_0$  进入样品内部, 产生折射, 变成  $K_{0f}$ 。当  $K_{0f}$  到达样品的下表面时, 产生反射束  $K_f$ 。  $K_f$  穿越薄膜后又变成 K, 从表面出射。以普通的光折射理解, 入射角为

$\alpha_0 = p/2 - \theta_1$ , 折射角为  $\alpha$  ( $= p/2 - \theta_2$ ),  $\theta_1$  和  $\theta_2$  分别是膜上下表面的 X 射线入射角。所以上下表面两个反射束的光程差  $\Delta$  为

$$\Delta = 2d\eta \cos \alpha \quad (3-4)$$

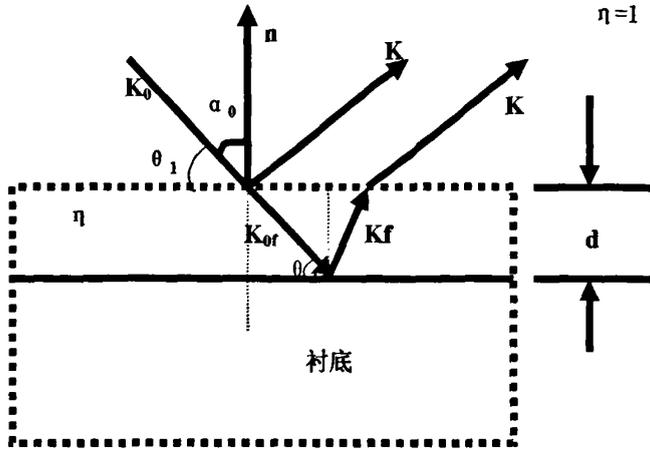


图 3-6 单层膜的镜面反射

这两个反射束产生干涉的条件是光程差  $\Delta$  为波长的整数倍  $n$ , 即

$$2d\eta \cos \alpha = n\lambda \quad (3-5)$$

由 Snell 定律

$$\eta_0 \sin \alpha_0 = \eta \sin \alpha \quad (3-6)$$

因为  $\eta_0$  为空气对 X 射线的折射系数,  $\eta_0$  约等于 1, 故存在如下关系

$$\cos \alpha = \left[ 1 - \frac{1}{\eta^2} \sin^2 \alpha_0 \right]^{1/2} = \left[ 1 - \frac{1}{\eta^2} \cos^2 \theta \right]^{1/2} \quad (3-7)$$

角度  $\theta$  是 X 射线衍射中的入射角。所以干涉条件可写作

$$\frac{n\lambda}{2 \sin \theta_n} = d \left[ 1 - \frac{(1-\eta^2)}{\sin^2 \theta_n} \right]^{1/2} \quad (3-8)$$

式中  $\theta_n$  是第  $n$  级反射的角位置。因为折射系数  $\eta = 1 - d$ ,  $d$  是折射修正项,  $(1-\eta)^2 \approx 2\delta$ 。于是当  $(1-\eta^2) = \sin^2 \theta$  时,

$$\frac{n\lambda}{2 \sin \theta_n} \approx d \left[ 1 - \frac{1-\eta^2}{2 \sin^2 \theta_n} \right] = d \left[ 1 - \frac{\delta}{\sin^2 \theta_n} \right] \quad (3-9)$$

所以，一个厚度为  $d$  的薄膜其 X 射线的镜面反射存在干涉条纹，干涉条纹的峰位由式(3-9)决定。当薄膜的厚度不均匀，粗糙度较大时，将无法观测到其厚度条纹。

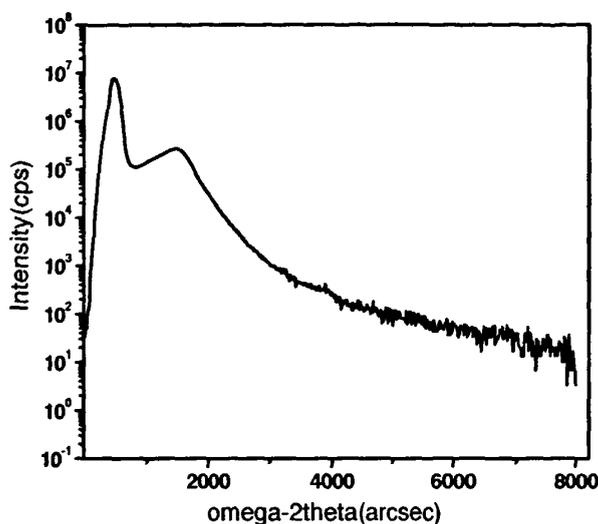


图 3-7 GaN 薄膜的镜面反射

图 3-7 为 GaN 薄膜的镜面反射曲线，从图中可以观察到一个布拉格峰和小干涉峰，说明该样品厚度比较均匀，层状结构很好。

### 3.3.4 GaN 薄膜镶嵌结构的测量

假如晶体是由许多小晶粒镶嵌组成，而这些小晶粒的取向在一个较小的圆锥角范围内分布，通常把这种晶体称为镶嵌晶体<sup>[27]</sup>。其晶粒间由位错组成，镶嵌晶粒又称为亚晶粒。在大失配的异质外延结构中，由于外延膜与衬底间存在较大的晶格失配和热失配，可能存在高密度的穿透位错和失配位错，从而导致外延膜呈现出镶嵌结构。高分辨 X 射线衍射是准确有效的镶嵌结构测量方法，用此方法可以精确表征外延膜的位错扭转角及位错密度。

对于具有六方对称纤锌矿结构的 GaN 而言，其典型位错按 Burgers 矢量可分为 a 型（刃型位错）、c 型（螺型位错）以及 a+c 型（混合位错）等三种类型<sup>[28]</sup>，对应的 Burgers 矢量  $b$  分别为  $1/3[11-20]$ 、 $[0001]$ 、 $1/3[11-23]$ 。

a 型刃位错对  $h$  或  $k$  非零的  $(hkl)$  面产生影响，并不影响  $(001)$  面；c 型螺位错只对所有  $l$  非零的  $(hkl)$  面产生影响。对于六方 GaN 中的镶嵌结构而言，a

型刃位错会造成柱面的扭转；c 型螺位错会造成基面的倾转。晶面的扭转角和倾转角分别用镶嵌亚晶粒的晶向角分布  $\alpha$  和  $B_i$  来描述，亚晶粒的晶粒尺寸常用垂直共格长度  $L_{\perp}$  和面内共格长度  $L_{\parallel}$  来描述<sup>[29]</sup>。

### 3.3.4.1 位错扭转角 ( $\alpha$ ) 的分析

本实验采用面内掠入射 (IP-GID) 的直接测量方法来测量位错扭转角  $\alpha$ 。面内掠入射 (IP-GID) 是倒易点阵中指数为  $hk0$  的倒易格点的衍射，其衍射矢量  $Q$  位于面内，可以用来直接测量面内扭转角  $\alpha$  和  $\alpha$  角随深度的变化、面内晶格应变、样品面内结构等<sup>[30]</sup>。在 IP-GID 操作下，薄膜样品已被倾转成几乎水平，这会使被测面内晶面满足 Bragg 条件存在一定困难，当光路调控达不到理想时，会很容易使被测面内晶面的衍射强度降低，所以在做 IP-GID 测量时应采用合适的光路。图 3-8 为该实验的 IP-GID 光路示意图。

事实上，这里 IP-GID 测量的实际晶面是垂直 GaN 薄膜表面的 (10-10) 衍射面。为了增加该衍射面强度，在 IP-GID 测量光路中可以去掉分析晶体，并在出射束中加入 Soller 狭缝。这种 Gobel 反射镜加 Soller 狭缝的光路配置必然使光束发散度增加。要研究晶体的完整性，必须对入射束进行严格的限制，使入射束接近单色平面波。如果单色性不好或者平行性不好，会使衍射峰加宽，这个加宽通常称为仪器加宽。因此，我们有必要首先测定这种光路的发散度，即仪器加宽。

本实验选用一个高完整性的 Si (001) 晶片作为标准，把探测器放在 (220) 晶面的 Bragg 位置 (对于 CuK $\alpha$ 1 辐射， $2\theta_B=47.3^\circ$ )，做 Si 晶片 (220) 的  $\Phi$  扫描，(220) 相对于 (001) 面有四个对称位置，在 0-360° 的  $\Phi$  扫描中出现四个间隔相等的衍射峰，其中一个衍射峰的 FWHM 为  $0.111^\circ$ 。显然，这要比理论上 Si (220) 的 FWHM 值 (只有几秒) 大得多，因此可以把  $0.111^\circ$  视为是仪器加宽。

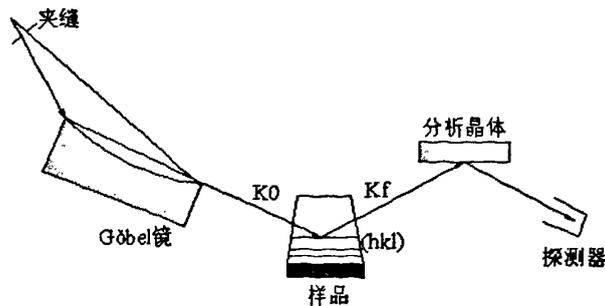


图 3-8 IP-GID 实验布置示意图

采用 IP-GID 方法做 GaN (10-10) 面的  $\Phi$  扫描，其中一个衍射峰的 FWHM 为

0.158° (图 3-9), 测量值  $\beta_m$  ( $\Phi$  扫描半高宽) 应当与材料的扭转角  $a$  和仪器加宽  $\beta_d$  是平方和的关系, 即  $\beta_m^2 = a^2 + \beta_d^2$ , 所以可以得到  $a = 0.112^\circ$

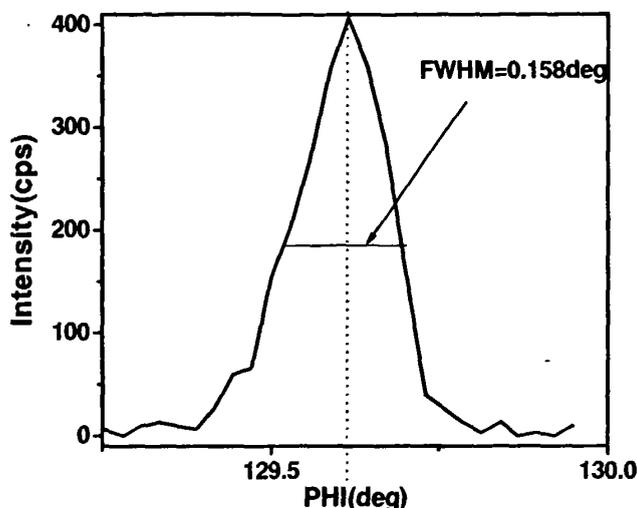


图 3-9 GaN (002) 的 (100) IP-GID  $\Phi$  扫描

### 3.3.4.2 位错密度的标定

一般来说, 晶体中的应力、晶格弯曲、位错等结构缺陷, 都将影响双晶摇摆曲线的半峰宽。作为近似, 它们对双晶摇摆曲线的贡献是高斯分布的, 则 FWHM 值 ( $\beta$ ) 可以表示为<sup>[31]</sup>

$$\beta^2 = \beta_s^2 + \beta_b^2 + \beta_d^2$$

式中:  $\beta_s$ 、 $\beta_b$ 、 $\beta_d$  分别是应力、晶格弯曲、位错对摇摆曲线半峰宽的贡献。由于 GaN 外延层的横向组分均匀, 组分不均匀引起的 GaN 外延层晶格常数变化对半峰宽的贡献可忽略。另外, GaN 外延层的厚度远大于其应力弛豫的临界厚度, 残余应力近似为零。同时, 外延生长时, 因蓝宝石 ( $Al_2O_3$ ) 衬底与 GaN 外延层的热膨胀系数不匹配及其组分不同, 造成 GaN 外延层晶格弯曲, 也由于 GaN 外延层厚度远小于蓝宝石衬底厚度, 作为近似, 忽略 GaN 外延层中晶格弯曲的存在; 并且没有明显的证据表明 GaN 外延层中晶格弯曲的存在。因此, 可假设对 GaN 外延层摇摆曲线半峰宽的影响主要来自于位错。

在六方 GaN 结构中, 可以通过 (0002) 晶面衍射的摇摆曲线 FWHM 来表征其膜层中螺位错密度的大小, 而通过测量 (11-20) 晶面衍射的摇摆曲线 FWHM 可求取刃位错密度大小。图 3-10 和图 3-11 分别是六方 GaN 面外 (0002) 和面内 (11-20) 的  $\omega$  扫描图, 其摇摆曲线的 FWHM 分别为  $310''$  和  $0.123^\circ$ 。实验测量的 FWHM

数据表明，它们都较小，说明生长出来的 GaN 薄膜质量较好。

通常，对于具有六方结构的 GaN，根据下面的等式<sup>[32]</sup>

$$D_{screw} = \frac{\beta_{(002)}^2}{9b_{screw}^2}, \quad D_{edge} = \frac{\beta_{(110)}^2}{9b_{edge}^2}, \quad D_{dis} = D_{screw} + D_{edge}$$

其中， $D_{edge}$  为刃位错密度， $D_{screw}$  为螺位错密度， $D_{dis}$  为总穿透位错密度， $b$  为伯氏矢量长度 ( $b_{screw}=0.5200\text{nm}$ ,  $b_{edge}=0.3183\text{nm}$ )， $\beta$ = FWHM，将测得的 FWHM 数据带入上式可以得出：

$$D_{screw} = 1.0769 \times 10^7 / \text{cm}^2, \quad D_{edge} = 5.0622 \times 10^8 / \text{cm}^2, \quad D_{dis} = 5.1699 \times 10^8 / \text{cm}^2$$

研究表明，本实验观测的六方 GaN 异质外延膜存在较高的位错密度，位错多数为  $b=1/3[11-20]$  的刃位错，螺位错和混合位错相对较少。

值得注意的是，采用双晶衍射法并通过旋转  $\Phi$  角对 GaN (0002) 进行摇摆曲线测量时，可以发现其峰位都有一定变动（见表 3-1），这个信息说明 GaN 薄膜的外延定向生长与衬底取向之间存在一定取向差，即 GaN (0001) 同面内的晶粒取向相对于衬底取向面有程度不同的倾斜，这主要是因为 GaN 外延层完全弛豫作用下发生扭转的缘故。用 bede D1 软件对上述微取向差进行了分析，估算出 GaN (0002) 同面内的晶粒最大取向差为  $0.5702^\circ$ 。这进一步证实了该外延薄膜中存在镶嵌结构这一事实。

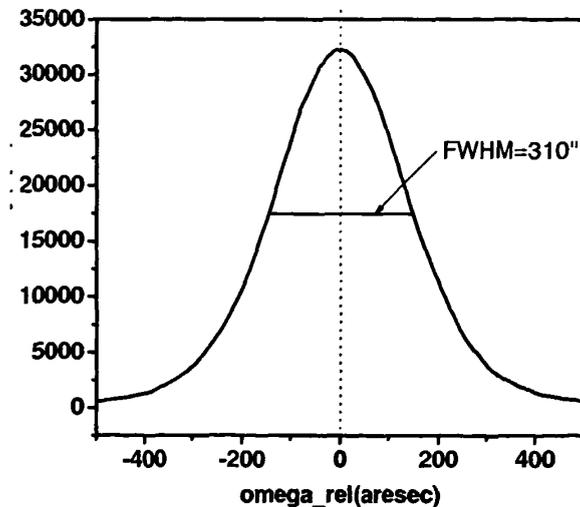


图 3-10 GaN (0002) 面  $\omega$  扫描

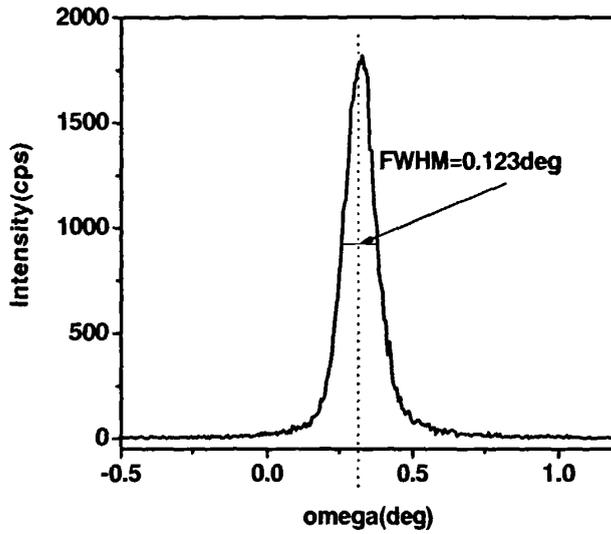


图 3-11 GaN (11-20) 面  $\omega$  扫描

表 3-1. 不同  $\phi$  角下观测的 GaN (0002) 摇摆曲线峰位

旋转 $\phi$ 角位/ $^\circ$	摇摆曲线峰位/ $^\circ$
0	17.304
90	17.998
180	18.302
270	17.446

### 3.3.4.3 GaN 薄膜的晶粒尺寸和非均匀应变

镶嵌结构的亚晶粒尺寸是第三代半导体材料的重要参数，直接关系到材料的结晶质量和光电特性。

一个理想完整晶体的倒格点是个严格的几何点，但是当晶体存在一定数量的缺陷时，倒格点的形状就不再是个几何点，而是具有一定形状和大小。若晶体是由大小相等的球形晶粒组成，而亚晶粒间并无晶向的偏离，这个球形的直径为  $D$ ，那么倒格点的直径为  $1/D$ 。若晶粒形状是在  $z$  轴方向拉长的近柱状体，并且  $D_z > D_{x,y}$ ，那么，倒格点的形状为一个在  $x, y$  方向拉长，而在  $z$  方向压扁的椭球。晶粒尺寸导致的倒格点形状是不会随倒格点指数的变化而变化的。若两个亚晶粒间有晶向差  $d$ ，就相当于一个亚晶粒的倒易晶格相对于另一个亚晶粒的倒易格点存在一个  $d$  角旋转。所有的亚晶粒的晶向分布在一个小圆锥角内时，造成了倒易格点的加宽。因此，在一个倒易矢量  $H$  方向的倒格点，虽然形状相同但宽度不同，并随级数的增加而线性增加。对于不同的方向，加宽的方向也不一样，但是加宽的方向永远

垂直于倒易矢量  $H$ 。但是，沿  $H$  方向的所有倒格点都限制在一个小的圆锥角内。实际的镶嵌结构晶体，这两种加宽是同时存在的，倒格点的形状最终是上述两种形状的叠加。

在高分辨 X 射线衍射实验中， $\omega/2\theta$  联动扫描模式的衍射峰加宽是由晶粒尺寸效应和非均匀应变造成的。在  $\omega/2\theta$  联动扫描模式下，衍射的半峰宽  $\Delta\theta$  与由晶粒尺寸效应和非均匀应变造成的衍射峰加宽的关系为<sup>[33]</sup>：

$$\beta_{002} = \frac{\lambda}{2D_z \cos \theta_{002}} + \varepsilon_m^\perp \tan \theta_{002} \quad (3-10)$$

$$\beta_{004} = \frac{\lambda}{2D_z \cos \theta_{004}} + \varepsilon_m^\perp \tan \theta_{004} \quad (3-11)$$

其中  $D_z$  为生长方向的晶粒尺寸， $\varepsilon_m^\perp$  为非均匀应变。根据图 3-1 所测得的数据带入公式 (3-10)、(3-11) 可以求出  $D_z=71.214\text{nm}$ ， $\varepsilon_m^\perp=0.2088\%$ 。

### 3.3.5 GaN LED 外延片的超晶格结构

最简单的超晶格结构周期是由阱和垒两层组成的，分别用  $a$  和  $b$  表示。阱和垒都有自己的厚度  $t_a$ 、 $t_b$ ，应变为  $\varepsilon_a^\perp$  和  $\varepsilon_b^\perp$ ，结构因子分别为  $F_a$ 、 $F_b$ ，如果超晶格的周期数为  $M$ ，在忽略吸收的情况下，根据运动学理论，超晶格的 X 射线衍射的振幅  $E_M$  就是<sup>[34]</sup>：

$$E_M = i \sqrt{\frac{\gamma_0}{\gamma_h}} e^{-i\beta} F_s \frac{\sin[M(A_a Y_a + A_b Y_b)]}{\sin(A_a Y_a + A_b Y_b)} \quad (3-12)$$

这里  $\beta$  是相位因子

$$\beta = (M-1)(A_a Y_a + A_b Y_b) + A_a Y_a \quad (3-13)$$

$F_s$  是超晶格的结构因子

$$F_s = \frac{\sin(A_a Y_a)}{Y_a} + e^{-i(A_a Y_a + A_b Y_b)} \frac{\sin(A_b Y_b)}{Y_b} \quad (3-14)$$

$\frac{\sin[M(A_a Y_a + A_b Y_b)]}{\sin(A_a Y_a + A_b Y_b)}$  是超晶格的干涉函数。

由式 (3-12) 可知, 当  $(A_a Y_a + A_b Y_b) = n\pi$  时,  $E_M$  为极大值, 出现一系列的衍射峰, 因为它们位于衬底峰附近, 通常叫做超晶格的卫星峰。对于理想完整完全共格生长的超晶格, 卫星峰的全宽度和周期数  $M$  成倒易关系, 全宽正比于  $2/M$ , 它对于任何一级卫星峰都是相同的。只有在出现驰豫、周期重复性和界面粗糙度欠佳时, 卫星峰才会出现加宽。

超晶格的衍射遵守 Bragg 方程

$$2D \sin \theta = L\lambda \quad (3-15)$$

这里  $D=t_a+t_b$  是超晶格的周期值,  $L$  是卫星峰的级数, 第  $L$  级的 Bragg 角为  $\theta_L$ 。因为周期值  $D$  一般都大大于  $a$ 、 $b$  层的晶格常数, 所以其低级卫星峰的衍射角  $\theta_L$  很小, 很可能出现在临界全反射角附近, 将会受到折射的影响。而高级衍射出现在衬底的 Bragg 衍射附近。

对于长周期值 ( $D > 50$  埃) 的超晶格结构的对称衍射, 两个卫星峰的级数差  $\Delta L$  所对应间距由式 (3-9) 可获得微分表达式

$$\Delta \theta_M = \frac{\lambda}{2D \cos \theta} \Delta L \quad (3-16)$$

式中  $\bar{\theta}$  为两个卫星峰 Bragg 角的平均值,  $\bar{\theta} = \frac{\theta_i + \theta_j}{2}$ 。因为强卫星峰出现在衬底

Bragg 衍射峰附近, 令  $\Delta L=1$ , 可近似表达为

$$\Delta \theta_M \approx \frac{\lambda}{2D \cos \bar{\theta}} \approx \frac{\lambda}{2D \cos \theta_B} \quad (3-17)$$

将  $(A_a Y_a + A_b Y_b) = n\pi$  代入式 (3-14), 可看出各级卫星峰的振幅正比于超晶格的结构因子  $F_s$ , 由式 (3-16), 第  $i$  级卫星峰的结构因子  $F_{s_i}$ ,

$$F_{s_i} = \frac{\sin(A_a Y_a)}{\frac{1}{Y_a} - \frac{1}{Y_b}} \quad (3-18)$$

当  $i=0$  时, 得到主衍射峰的结构因子  $F_{s_0}$ ,

$$F_{s_0} = (A_{a0} + A_{b0}) \quad (3-19)$$

当  $i=1$  时, 得到一级卫星峰的结构因子  $F_{s_1}$ ,

$$F_{s1} = \frac{\sin(\frac{\pi t_a}{D})(A_{a1} - \frac{A_{b1}t_a}{t_b})}{\frac{\pi t_a}{D}} \quad (3-20)$$

于是

$$\frac{F_{s1}}{F_{s0}} = \frac{\sin(\frac{\pi t_a}{D})(A_{a1} - \frac{A_{b1}t_a}{t_b})}{\frac{\pi t_a}{D(A_{a0} + A_{b0})}} \quad (3-21)$$

$$\frac{F_{s2}}{F_{s1}} = \cos(\frac{\pi t_a}{D}) \frac{A_{a2} - \frac{A_{b2}t_a}{t_b}}{A_{a1} - \frac{A_{b1}t_a}{t_b}} \quad (3-22)$$

由于 InN 与 GaN 的晶胞体积相差不是很大，可以认为它们的晶胞体积近似相等，并且各衍射峰之间的角距离在相对于  $\theta_b$  很小时，可以认为

$$A_{a0} = A_{a1} = A_{a2} \quad (3-23)$$

$$A_{b0} = A_{b1} = A_{b2} \quad (3-24)$$

将式 (3-25) 和 (3-26) 代入式 (3-23) 和式 (3-24) 得到

$$\frac{F_{s1}}{F_{s0}} = \frac{\sin(\frac{\pi t_a}{D})(F_{InN} - F_b)}{F_b + \bar{x}(F_{InN} - F_b)} \quad (3-25)$$

$$\frac{F_{s2}}{F_{s1}} = \cos(\frac{\pi t_a}{D}) \quad (3-26)$$

其中， $\bar{x} = \frac{t_a}{D}x$ ， $x$  为超晶格中 In 的含量，衍射峰的振幅比只比上两式多个相位因子，所以可进一步得到各衍射峰的光强比公式。

$$\frac{I_1}{I_0} = \left[ \frac{\sin\left(\frac{\pi t_a}{D}\right)(F_{InN} - F_b) \cdot x}{\pi[F_b + \bar{x}(F_{InN} - F_b)]} \right]^2 \quad (3-27)$$

$$\frac{I_2}{I_1} = [\cos\left(\frac{\pi t_a}{D}\right)]^2 \quad (3-28)$$

在  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  异质外延中, 按 Vegard 定律, In 含量  $x$  值由下式确定:

$$x = \frac{\Delta\theta_0}{\Delta\theta_{InN}} \quad (3-29)$$

其中,  $\Delta\theta_0$  为 GaN 衬底(002)衍射峰与其附近的  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  外延峰间的角间距;  $\Delta\theta_{InN}$  是 GaN 衬底(002)衍射峰与其附近的 InN 外延峰的角间距。在  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  一维超晶格的 X 射线衍射中, 平均晶格面间距起作用, 其“0”级衍射峰相当于  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  外延层的衍射峰 ( $\bar{x}$  为超晶格中平均 In 含量), 于是有

$$\bar{x} = \frac{t_a}{D} x = \frac{\Delta\theta_0}{\Delta\theta_{InN}} \quad (3-30)$$

一个理想完整的应变超晶格, 一般具有下列参数: 层厚  $t_a$ 、 $t_b$ , 组分  $x_a$ 、 $x_b$ , 应变  $\varepsilon_a$ 、 $\varepsilon_b$  以及周期数  $M$ 。它们决定了超晶格卫星峰的位置、宽度和强度。但在实际的超晶格中, 由于存在缺陷而影响卫星峰的位置、强度和宽度。首先, 失配位错的产生使  $\varepsilon^{\parallel} \neq 0$ , 同时  $\varepsilon^{\perp}$  也会发生相应的变化, “0”级卫星峰的位置向衬底峰靠近, 并使卫星峰的宽度加宽。该加宽对所有卫星峰都是相同的, 与级数无关。其次, 缺陷的存在使卫星峰加宽的同时强度下降, 从而导致高卫星峰很难展现。第三, 由于超晶格中  $a$  和  $b$  层的应变不同, 尤其是对于大应变超晶格, 界面会出现起伏, 它影响了周期的重复性, 也会使卫星峰出现加宽。

假设界面的起伏为一个最简单的界面起伏模型, 一个界面保持平整, 而另一个界面并不平整, 这时存在两个周期值  $D_1$  和  $D_2$ , 分别有各自的卫星峰。卫星峰的间距  $\Delta\theta_M$  也不相同, 于是其“0”级峰几乎完全重合, 而其他具有相同级数卫星峰的距离随级数的增加而增加。实际情况要比这个复杂的多, 两个界面都存在起伏, 很可能是无规则的, 这就相当于由许多周期值  $D_j$  叠加而成, 并使卫星峰加宽, 级数越高, 加宽越大。但是“0”级卫星峰仍会保持理论半宽度  $\Delta\omega_0$ 。

根据运动学理论，“0”级卫星峰的半宽度 FWHM 为

$$\Delta\omega_0 = 2 \left( \frac{\ln 2}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\Delta\theta_M}{M} \quad (3-31)$$

这里  $\Delta\theta_M$  是任意两个相邻卫星峰的间距。M 是周期数。所以可以推导出超晶格的周期数 M 为：

$$M = 2 \left( \frac{\ln 2}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\Delta\theta_M}{\Delta\omega_0} \quad (3-32)$$

若界面起伏的均方根值为  $\delta$ ，并且另  $\gamma = \delta/D$  为界面的粗糙度。于是第 n 级卫星峰的半宽度 FWHM 可表示为

$$\Delta\omega_n = \Delta\omega_0 + \left[ (\ln 2)^{\frac{1}{2}} \Delta\theta_M \gamma \right] n \quad (3-33)$$

从式 (3-33) 可以看出，卫星峰的  $\Delta\omega_n$  与级数 n 成线性关系， $\omega_0$  为截距，斜率为

$$K = (\ln 2)^{\frac{1}{2}} \Delta\theta_M \gamma \quad (3-34)$$

从公式 (3-34) 可以看出，超晶格的界面粗糙度与超晶格各级卫星峰的半高宽之差有很大的关系，各级卫星峰半高宽只差越小，表明超晶格界面层的粗糙度也越小，超晶格结构越好。

图 3-12 为 InGaN/GaN 超晶格结构的 (002) 衍射曲线，表 3-2 为超晶格各级卫星峰的半高宽。根据以上的理论推导公式，将测得的数据带入上面的公式，计算出了 InGaN/GaN 超晶格的参数：

$$\bar{x} = 0.23, 1 - \bar{x} = 0.77, D = 19.9\text{nm}, M = 8$$

所以该 InGaN/GaN 超晶格的结构参数为：周期值为 19.9nm，周期为 8，超晶格中 In 的平均组分为 23%。超晶格各级卫星峰半高宽相差不大，表明超晶格结构的界面粗糙度比较小，层与层之间界面比较平整。

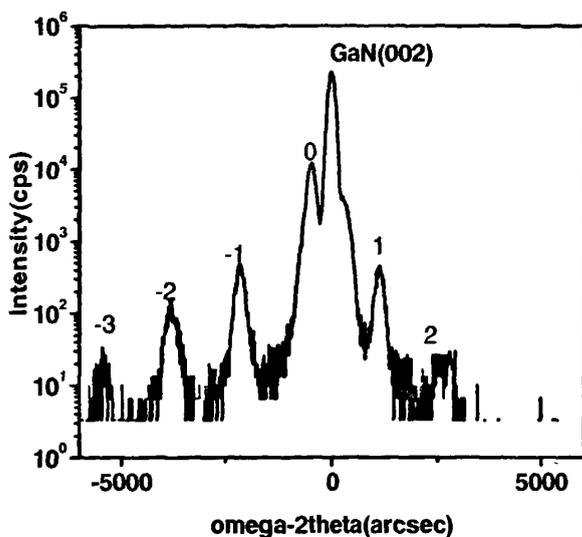


图 3-12 InGaN/GaN 超晶格 (002) 衍射曲线

表 3-2 超晶格各级卫星峰的半高宽

卫星峰级数	半高宽 (FWHM) /arcsec
0	329.3
-1	356.9
-2	398.5

## 第四章 GaN LED 外延片的透射电镜分析

### 4.1 引言

InGaN 是多量子阱发光二极管最常用的有源层材料，该材料对位错比较敏感，高密度的位错会严重影响器件的性能。对多量子阱区域的缺陷进行控制，是提高 LED 发光性能和寿命的关键。透射电子显微镜在材料的微结构分析方面有重要的作用，可以对材料的缺陷、位错等进行观察。本文采用高分辨透射电子显微镜对蓝宝石衬底上生长的 GaN 基 LED 外延片进行了精细的微结构表征。

### 4.2 TEM 横断面试样的制备

TEM 薄膜断面样品制备是一项极其细致而又重要的工作，要将样品减薄至透射电子可穿透厚度（50nm 以下），对于高分辨电子显微像要达 5nm 以下，同时又不能人为增加样品的缺陷。TEM 薄膜样品制备包括切割、平面磨、钉薄及离子减薄四个过程。

#### 4.2.1 样品切割

切割前将样品在低倍立体显微镜下观察，选择表面平坦、没有损伤的样品。将选好的样品用线锯或解理刀将其切成大小一致的小块，丙酮清洗 2 分钟捞出、自然干燥，在膜面涂上少量胶（Gatan 的 G 胶或者 M-Bond610 胶），膜面相对粘在一起，快速放入夹具中加压固定、在 130℃ 环境固化两小时左右、冷却后取出，用线切割机切成薄片（长 3mm, 0.3mm）。

#### 4.2.2 机械减薄

将切割好的样品用丙酮清洗、自然干燥；同时将研磨台加热至 130℃，涂上少许腊，将样品切割面粘在研磨台上、冷却至室温，在 P500 粒度的砂纸上用“8”字形的轨迹手工磨至 150μm 左右、水清洗、用 P1500 粒度砂纸进行抛光、水清洗；放在 130℃ 加热台上取下、丙酮清洗、自然干燥、将磨好面用腊粘在研磨台上，重复前面动作将样品磨至 60μm-80μm 即可。

### 4.2.3 钉薄

钉薄选用 15mm 直径的磷铜钉薄轮进行钉薄，金刚石膏作为磨膏，钉轮荷载为 25g；毛毡轮进行抛光，荷载 40g， $\text{Al}_2\text{O}_3$  悬浊液为抛光剂，将试样减薄至 20-30 $\mu\text{m}$  左右。

### 4.2.4 离子减薄

离子减薄在 Gatan 691 PIPS 减薄仪上进行。将钉薄好的样品丙酮清洗、干燥、用 Gntan 的 G 胶或者 M-Bond610 胶粘在 3mm 直径铂环上，130 $^{\circ}\text{C}$  加热台上加热 10 分钟、冷却，将对粘的界面平行于原位（离子减薄前面板方向）放入减薄仪样品室。束能量定为 3.5Kev，工作室压力关系调至  $5 \times 10^{-4}$  Torr 左右，气流转速调至 2.5；用 8 $^{\circ}$  角双面减薄至样品快穿孔时，改用 4 $^{\circ}$  角对样品进行清扫 5 分钟左右，对试样可以在显微镜下不再看见干涉条纹增加为止。

## 4.3 TEM 成像及结果分析

### 4.3.1 TEM 成像条件设定

制成的样品在 JEOL2010 高分辨透射电子显微镜上进行观察成像，其工作电压为 160KV，点分辨率为 0.23nm。插入 SAD aperture，选择感兴趣区域，移去物镜光阑，对选区位置聚焦，选择衍射模式，可拍得衍射花样。利用该衍射花样透射束附近的有限的衍射束来成像，用选区光阑套住要观察区域，对后焦面衍射斑点进行放大在像平面形成衍射花样选取大尺寸物镜光阑，让尽可能多的光束携带着它们的振幅和相位通过光阑参加成像，形成相位衬度成像——高分辨电子显微像。

用小的物镜光阑套住单束透射光或某束衍射光进行无干涉成像，获得的像衬度是反映物样不同区域的散射能力差异或是不同区域满足布拉格条件差异形成的衍射衬度像，在后焦面上将小物镜光阑套住透射斑点得到明场衬度像，套住一个衍射斑点得到特定衍射方向的暗场衬度像。

### 4.3.2 成像结果及分析

图 4-1 为沿[0001]晶带轴附近 GaN LED 外延片横截面的选区电子衍射花样以及对应的明场像，该电子衍射花样为超晶格重位点阵，重合位置密度  $1/\Sigma$  为 1/2，

转角  $\theta$  为  $30^\circ$ 。重位点阵改变了晶体的周期结构，从而改变了晶体的布里渊区，出现了量子效应。从明场像可以看出，该 LED 外延片整体结构较好，界面分明，层状结构较好。

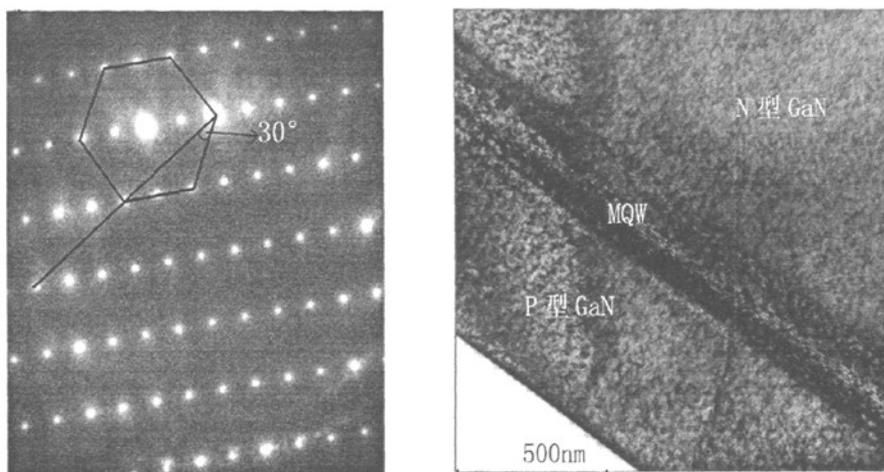


图 4-1 电子束沿  $B=[0001]$  方向 GaN LED 外延层超晶格结构层附近的选区电子衍射花样以及对应的明场像

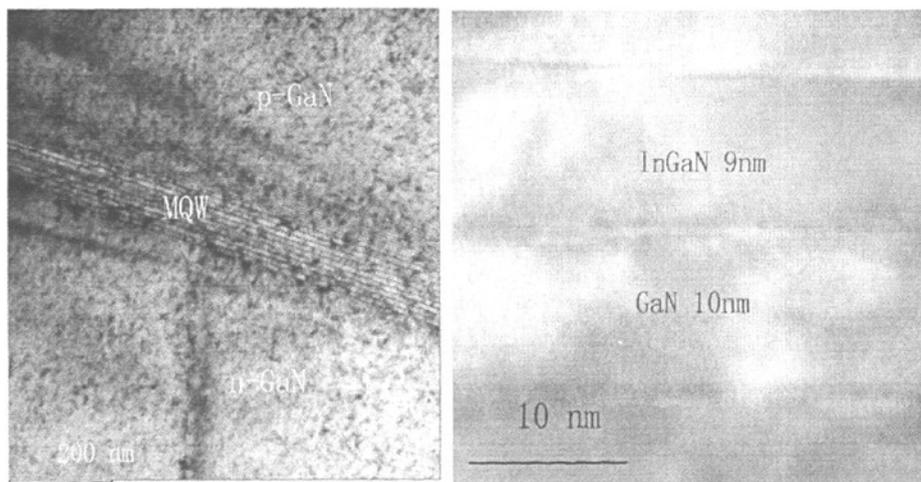


图 4-2 LED 外延片各层结构横断面 TEM 像

图 4-3 InGaN/GaN 高分辨像

图 4-2 为 LED 外延片各层结构横断面 TEM 像，从图 4-2 可观察到 n 型 GaN 层有一部分位错在快要到达量子阱区域时发生  $90^\circ$  弯曲，这说明多量子阱层对位错有阻挡作用，原因可能是因为 InGaN 的引入导致晶格不匹配，从而产生应变，使位错在量子阱附近发生改变。图 4-3 为该样品 InGaN/GaN MQW 的高分辨像，从图中可以看出，该量子阱结构界面平整，厚度均匀，InGaN 阱厚度为 9nm，GaN

垒厚为 10nm，超晶格周期为 19nm。

图 4-4 为 InGaN/GaN 局部放大的高分辨像，从图中可以看出，晶格条纹连续穿过 GaN 层和 InGaN 层，表明超晶格薄膜中 GaN 层和 InGaN 层之间的界面层已经晶化，并与 GaN 层形成共格外延生长的微结构，与 GaN 生长方向的夹角为  $30^\circ$ ，界面层厚度为 0.525nm。

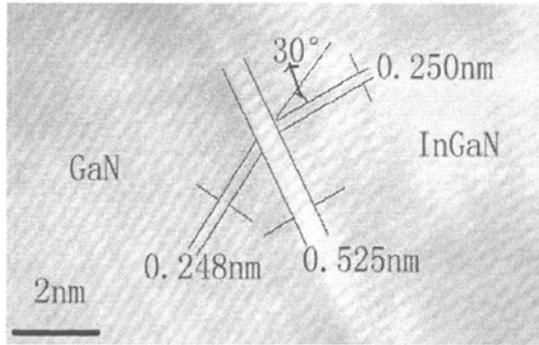


图 4-4 InGaN/GaN 量子阱高分辨局部放大像

图 4-5 为 LED 外延片 p 型 GaN 层的选区电子衍射及其对应的明场像，电子束方向为  $B=[0001]$ ，对电子衍射图进行了标注，根据公式  $d=(L \times \lambda)/R$  计算出 (100) 面的晶面间距为  $d_{100}=0.2678\text{nm}$ ，然后可以计算出晶格参数  $a=0.3093\text{nm}$ 。在明场像中，A 区为 p 型 GaN 层，B 区为超晶格结构层，C 区为 n 型 GaN 层，从图中可以看出六方结构的 p 型 GaN 薄膜质量较好，缺陷较少。

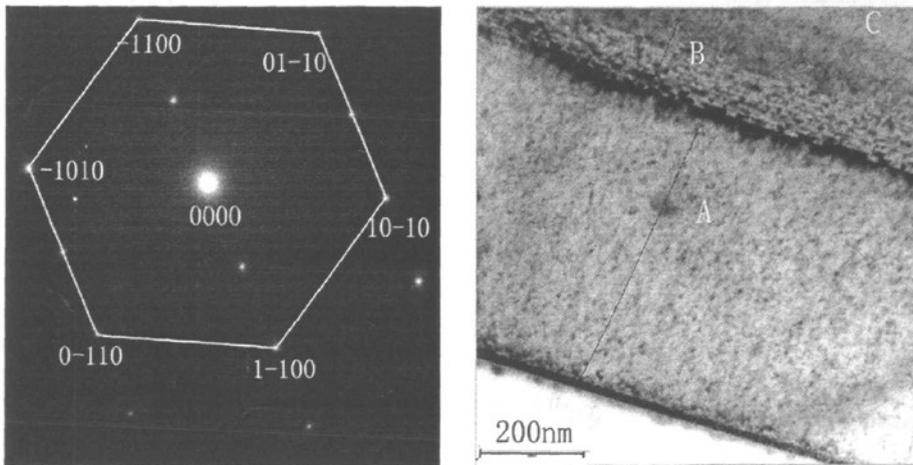


图 4-5 LED 外延片 P 型 GaN 层的选区电子衍射图及其对应的明场像

## 第五章 GaN LED 发光二极管的性能研究

### 5.1 GaN LED 芯片制作

目前已商品化的 GaN 基 LED 芯片有两种基本结构，一种是以 SiC 为衬底，一种是以蓝宝石为衬底。以 SiC 为衬底的 GaN 基 LED 芯片制造工艺与传统的 LED 芯片制造工艺相似，p、n 电极分别在上下两侧（垂直结构）。以蓝宝石为衬底的 GaN 基 LED 芯片制造工艺，由于蓝宝石不导电，p、n 电极都制备在同一侧。本实验制备的 LED 芯片结构如图 5-1 所示，具体制作过程为：

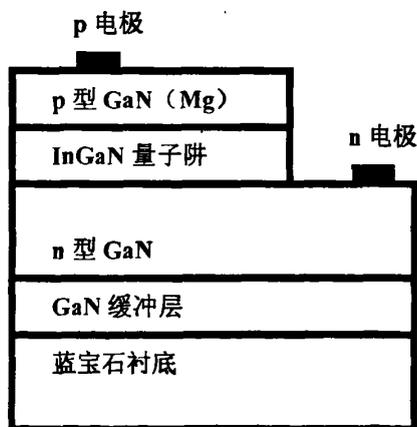


图 5-1 LED 芯片结构图

#### 1. 光刻

光刻分为六个步骤，分别为以下六步：

(1) 涂胶：本实验所采用的光刻胶为正性光刻胶。首先依据衬底图形制作掩膜版，然后将掩膜版覆盖在衬底上面，进行紫外光曝光。被曝过光的区域经过紫外光照射后，发生了一定的化学反应，经过显影液浸泡后，便会溶解掉，没有经过曝光的区域的光刻胶将会保留在衬底上。保留在衬底上的光刻胶将会在后面的刻蚀工艺中起到保护图形的作用。待后面的刻蚀工艺完成之后再把它去掉。

(2) 前烘：前烘的目的是为了去除光刻胶中的溶剂。前烘能够使光刻胶的表面粘附力提高，并增加光刻胶膜的耐腐蚀性，并提高衬底上光刻胶的均匀性，从

而提高光刻的质量。如果前烘程度不够的话,显影出来的图像将会有缺陷或者无法正常显影。前烘的温度和时间都要恰到好处,如果前烘时间太长、温度太高的话,将会使光刻胶硬化导致显影效果变差等现象。在该实验中采用的前烘温度和时间分别是 120℃和 30 分钟。

(3) 曝光: 曝光就是把想要的图形转移到光刻胶层上面。本实验的曝光模式为接触式。影响曝光质量有很多的因素,比如有光刻胶、曝光时间和强度等。其中关键的因素为曝光时间,曝光时间过短,无法实现图像的转移,曝光时间过长,会使光刻胶过度感光,导致线宽加大,影响器件的质量。在本次实验中,采用的曝光时间是 30 秒。

(4) 显影: 显影就是曝光之后去掉被曝过光的光刻胶。在显影时,受过紫外光照射的光刻胶发生了化学变化,在显影液中很容易就能够溶解掉。在显影的过程中,用镊子夹住曝过光的芯片在显影液中不停的晃动,从而使已经曝光的光刻胶尽快的溶解掉。当显影之后,再对片子进行去离子水的清洗。在本实验中,显影的时间为 60 秒。

(5) 坚膜: 坚膜和前烘类似,也是为了提高光刻胶的附着力,提高刻蚀质量。我们选取坚膜温度为 120℃,坚膜时间为 20min。

(6) 检查: 检查是为了确定光刻胶图形的质量。

## 2. 刻蚀

GaN 的刻蚀包括干法刻蚀和湿法刻蚀两种方法。氮化镓常温下的化学性质非常稳定,很难用湿法将其刻蚀。并且湿法刻蚀的速率比较小、刻蚀出来的效果比较差,所以 GaN 通常都采用干法刻蚀。GaN 的干法刻蚀又分为以下几种刻蚀方法: 反应离子刻蚀 (RIE)、感应耦合等离子刻蚀 (ICP) 和电子回旋共振等离子刻蚀 (ECR) 等等。

本实验采用美国 TRION 公司生产的反应离子刻蚀机对 GaN LED 外延片进行刻蚀。样品首先置于反应室内的金属基座上,基座采用 He 气冷却,然后将反应室抽真空至反应室压力小于  $1.33 \times 10^{-3} \text{Pa}$  后,通入  $\text{BCl}_3$  和  $\text{Cl}_2$  反应气体开始刻蚀,气体流量分别为 10sccm 和 20sccm,反应室的动态压力保持在  $1.33 \times 10^{-1} \text{Pa}$ 。掩膜的厚度变化和刻蚀深度由台阶仪在刻蚀前后测量得到。根据几次刻蚀对比实验,测得该设备刻蚀 GaN LED 外延片的速率约为 75nm/min。该 LED 外延片刻蚀时间设为 12 分钟,刻蚀深度为 900nm 左右。

## 3. 去胶

去胶是把覆盖在外延片上的光刻胶去掉,为后面蒸电极做准备。这里采用干

法去胶。

#### 4. 蒸电极

光刻胶去除后，通过真空蒸发法在该样品上蒸镀一层 Ni/Cr 合金膜，然后在其上蒸镀一层 Au 膜，构成 p 区和 n 区的电极。

最后制作出来的 LED 实物图如图 5-2 所示：

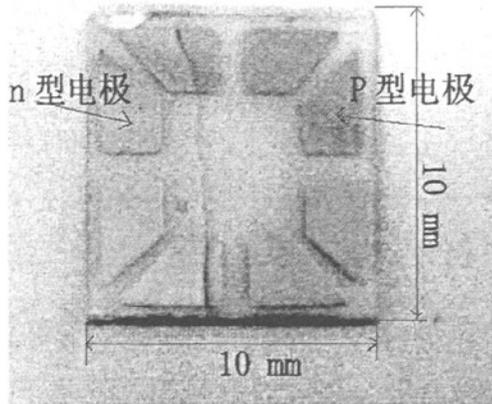


图 5-2 LED 发光二极管实物图

### 5.2 GaN LED 的电学性能

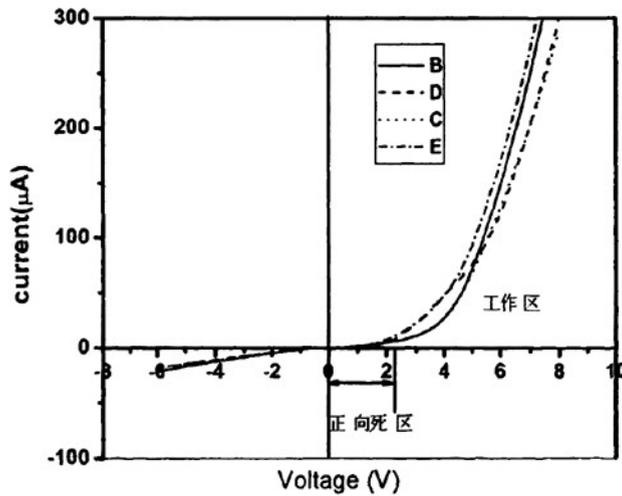


图 5-3 LED 芯片的 I-V 曲线

对 LED 芯片进行了 I-V 测试，测试仪器为安捷伦 4155B 精密半导体参数分析

仪,电压测试范围为-6V到8V,步长为0.05V。测试结果如图5-3所示,图中曲线B、C、D和E分别在不同点测得的I-V曲线,四次测得的曲线变化不大,说明该器件具有较好的稳定性。I-V曲线显示出明显的p-n结电流整流特性。从其I-V曲线可以看出,该器件的正向开启电压约为2.2V,正向电压为5V时的功率为0.38mW,反向电流14 $\mu$ A(-5V)。

### 5.3 GaN LED 的发光性能

本实验对GaN LED做了光致发光谱分析,所用设备为日本日立公司的F7000荧光光谱仪,激发光源为氙灯,激发波长为381nm。图5-4为该样品的光致发光谱。从图中可以看出,该样品有两个发光峰,分别为415nm和460nm,其中460nm发光峰的强度较大,可见该LED为蓝绿发光二极管。

GaN在室温下的禁带宽度为3.39eV,GaN中的杂质Mg主要形成两个能级,分别位于GaN价带上250eV和550eV处<sup>[35]</sup>。室温下GaN的导带底到Mg能级跃迁对应的峰值是393nm(3.15eV)和434nm(2.85eV),这与我们样品中的415nm(2.98eV)和460nm(2.70eV)峰分别相差170meV和150meV,很明显415nm和460nm二个峰不是由导带到Mg能级跃迁产生的。但是许多研究结果表明:在GaN导带下面170-175meV的位置可能有一个缺陷能级组<sup>[36]</sup>,这个能级组通常认为由缺陷引起。所以,415nm峰可能对应于位于导带下170meV的能级(以下简称为能级1)到禁带中某个能级的跃迁。通过计算表明,该禁带中的能级位于价带上约240meV处,这与目前报道的位于价带上250meV的Mg受主能级(以下简称为能级2)非常接近,能级图如图5-5所示。有研究表明能级1有可能是来源于间位Mg(Mgi)<sup>[37]</sup>。

对GaN材料来说,掺入In可使其带隙在1.9eV到3.39eV之间变化,而且引入In后可以抑制非辐射复合中心的产生。 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的带隙随In组分的变化而变化,可表示为<sup>[38]</sup>

$$E_{g, \text{InGaN}} = xE_{g, \text{InN}} + (1-x)E_{g, \text{GaN}} - x(1-x) \quad (5-1)$$

根据前面XRD分析可知x为0.23,代入该公式可以算出 $\text{In}_{0.23}\text{Ga}_{0.77}\text{N}/\text{GaN}$ 量子阱的发光峰波长应该为430nm,而该样品发光峰却在460nm处,出现了30nm的红移。其可能的原因为量子阱斯塔克效应,该效应使导带和价带边发生倾斜,使子带能级和束缚态波函数发生改变,从而使电子和空穴可以在较低的能级上发

生辐射复合。

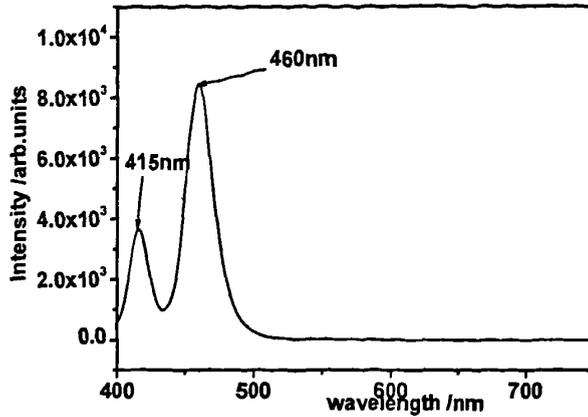


图 5-4 GaN 基 LED 外延片的光致发光谱

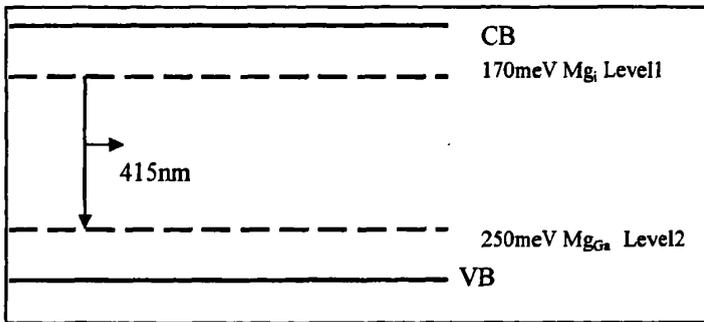


图 5-5 与注 Mg 相关的能级结构图

### 5.3 小结

对 GaN LED 外延片进行微细加工，制作出了 LED 发光二极管，对其进行 I-V 测试，I-V 曲线显示出明显的 p-n 结电流整流特性，从其 I-V 曲线可以看出，该器件的正向开启电压约为 2.2V，反向电流 14 $\mu$ A(-5V)。对 GaN LED 外延片进行了光致发光谱分析，样品有两个发光峰，分别为 415nm 和 460nm，表明该 LED 为蓝绿发光二极管。

## 第六章 结论

本文主要利用高分辨 X 射线衍射技术和透射电子显微镜技术相结合的方式对 GaN 基 LED 外延片的结构进行了细致和精确的表征, 取得了许多有意义的结论:

1. 采用高分辨 X 射线衍射仪对 GaN LED 外延片进行微结构分析, 分别对样品进行了如下几种测量和研究: 平行于样品表面的晶面的双晶摇摆曲线 ( $\omega$  scan); 样品表面垂直方向的晶面的测量 ( $\omega/2\theta$  scan);  $\Phi$  扫描测量 ( $\Phi$ -scan); 面内掠入射 (IP-GID); 反射率测量 (XRR); GaN 薄膜的晶粒尺寸测定; GaN 晶格常数测定; GaN 位错密度研究; 以及超晶格的结构参数研究。研究结果表明该样品层状结构很好, 界面清晰; GaN 薄膜中存在镶嵌结构, 位错密度为  $5.1699 \times 10^8/\text{cm}^2$ , 位错多数为伯格矢量为  $\mathbf{b}=1/3[11-20]$  的刃位错, 螺位错和混合位错相对较少, 生长方向的晶粒尺寸为 71nm。超晶格结构为多量子阱结构, 周期值为 19.9nm。周期为 8, 超晶格中 In 的平均组分为 23%。

2. 对 GaN LED 外延片同时进行了高分辨透射电镜分析。该 GaN LED 外延片层状结构较好, 多量子阱结构中, 阱 (InGaN) 和垒 (GaN) 界面明锐, 厚度均匀, 高分辨晶格条纹像显示垒和阱的界面层完全共格生长, 生长的量子阱结构质量好。

3. 对 GaN LED 外延片进行微细加工, 制作出了 LED 发光二极管, 进行了 I-V 曲线测试分析, 表明该器件稳定性较好, 正向开启电压为 2.2V 左右, 反向电流为  $14\mu\text{A}(-5\text{V})$ 。光致发光谱分析表明该 LED 为蓝绿发光二极管。

## 致 谢

本论文在写作过程中，得到了许多老师和同学的热心帮助，在此表示衷心的感谢。

首先，我要向我的导师邓宏教授致以崇高的敬意和深深的谢意。本论文是在邓老师的严格指导下完成的。邓老师严谨而灵活的思维方式、踏实而富有创造性的治学态度令我钦佩与向往。邓老师诲人不倦的育人精神，严于律己、宽以待人的学者风范令我终身难忘。在整个论文工作的进展中，邓老师及时点明关键，把握方向，使研究工作得以顺利进行，直至最终完成。

本论文始终都得到课题组王恩信老师、陈金菊老师、韦敏老师的帮助和指导。在实验工作中他们自始至终给予了我悉心的指导，他们那丰富的实践知识和劳而不厌的工作态度，将永远值得我学习。

还要感谢姬洪老师在实验过程中给予我的耐心指导和帮助。

最后对关心和支持我的家人、老师、同学表示衷心的感谢！

## 参考文献

- [1] Nakamura S, Fasol G. The blue Laser Diode. Berlin: Springer-Verlag, 1997
- [2] Nakamura S, Senoh M, Iwasa et al. High-power InGaN single-quantum-well-structure blue and violet light-emitting diodes. Appl. Phys. , 1995, 67J. Appl. Phys. 82 (9), 1 November 1997 (34): 1868~1870
- [3] Guiguang Xiong, Zhouqi Gui, et al. Parameter-dependent third-order susceptibility of  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  parabolic quantum dots. Wuhan University Journal of Natural Sciences, 2007, 12(3):122~125
- [4] Jing Chen, Xuefa Shi, Haiping Zhang, et al. The finding of natural GaN crystals in sediments from the East Pacific Ocean. Chinese Science Bulletin, 2006, 51(9):255~257
- [5] Gallium nitride (GaN) internal strain, effective charges, spontaneous polarization [J]. App Phys Lett, 1997, 45(2): 213~215
- [6] I. E. Titkov, A. S. Zubrilov, L. A. Delimova, et al. White electroluminescence from ZnO/GaN structures. Semiconductors, 2007, 41
- [7] Yow-Jon Lin, Hsin-Ying Lee, Fu-Tsai Hwang, et al. Low resistive ohmic contact formation on surface treated n-GaN alloyed at low temperature. Journal of Electronic Materials, 2001, 30
- [8] V. E. Kudryashov, S. S. Mamakin, A. N. Turkin, et al. Luminescence spectra and efficiency of GaN-based quantum-well heterostructure light emitting diodes: Current and voltage dependence. Semiconductors, 2001, 35
- [9] H. P. Gillis, D. A. Choutov, K. P. Martin, et al. Highly anisotropic, ultra-smooth patterning of GaN/SiC by low energy electron enhanced etching in DC plasma. Journal of Electronic Materials, 1997, 26
- [10] X. Li, A. M. Jones, S. D. Roh, et al. Characteristics of GaN stripes grown by selective-area metalorganic chemical vapor deposition. Journal of Electronic Materials, 1997, 26
- [11] L. Shen, R. Coffie, D. Buttari, et al. Unpassivated GaN/AlGaIn/GaN power high electron mobility transistors with dispersion controlled by epitaxial layer design. Journal of Electronic Materials, 2004, 33
- [12] Abdul Majid, Akbar Ali and Jianjun Zhu. Temperature dependence of absorption edge in MOCVD grown GaN. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2007, 18
- [13] K. S. Ramaiah, D. Huang, M. A. Reshchikov, et al. Characterization of GaN and  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

- films grown by MOCVD and MBE on free-standing GaN templates and quantum well structures. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2003, 14
- [14] J. Bernát, P. Javorka, A. Fox, et al. Influence of layer structure on performance of AlGaIn/GaN high electron mobility transistors before and after passivation. *Journal of Electronic Materials*, 2004, 33
- [15] S. S. Mamakin, A. É. Yunovich, A. B. Wattana, et al. Electrical properties and luminescence spectra of light-emitting diodes based on InGaIn/GaN heterostructures with modulation-doped quantum wells. *Semiconductors*, 2003, 37
- [16] G. V. Benemanskaya, A. I. Besyul'kin, M. S. Dunaevskii, et al. Thermal stability of GaN epilayers with different degrees of mosaic structure order. *Physics of the Solid State*, 2003, 45
- [17] W. V. Lundin, A. V. Sakharov, et al. Growth of AlGaIn epitaxial layers and AlGaIn/GaN superlattices by metal-organic chemical vapor deposition. *Semiconductors*, 2004, 38
- [18] Gan Feng, Jianjun Zhu, Xiaoming Shen, et al. Thickness measurement of GaN epilayer using high resolution X-ray diffraction technique. *Science in China Series G: Physics Mechanics and Astronomy*, 2003, 46
- [19] D. W. Gotthold, S. P. Guo, R. Birkhahn, et al. Time-dependent degradation of AlGaIn/GaN heterostructures grown on silicon carbide. *Journal of Electronic Materials*, 2004, 33
- [20] Jun Chen, Shuming Zhang, Baoshun Zhang, et al. Influence of growth pressure of a GaN buffer layer on the properties of MOCVD GaN. *Science in China Series E: Technological Sciences*, 2003, 46
- [21] Dapeng Xu, Hui Yang, J. B. Li, et al. Initial stages of GaN/GaAs (100) growth by metalorganic chemical vapor deposition. *Journal of Electronic Materials*, 2000, 29
- [22] A. N. Kovalev, F. I. Manyakhin, V. E. Kudryashov, et al. Changes in the luminescent and electrical properties of InGaIn/AlGaIn/GaN light-emitting diodes during extended operation. *Semiconductors*, 1999, 33
- [23] N. I. Bochkareva, R. I. Gorbunov, A. V. Klochkov, et al. Optical properties of blue light-emitting diodes in the InGaIn/GaN system at high current densities. *Semiconductors*, 2008, 42
- [24] T. V. Bez, yazychnaya, V. M. Zelenkovskii, et al. Structural and energy characteristics of native vacancy-type defects in the biaxially stressed GaN lattice. *Semiconductors*, 2008, 42
- [25] R. N. Kyutt, G. N. Mosina, M. P. Shcheglov, et al. The defect structure of AlGaIn/GaN superlattices grown on sapphire by the MOCVD method. *Physics of the Solid State*, 2006, 48

- [26] V. V. Goncharov, M. N. Korytov, et al. Study of the formation of InGaN quantum dots on GaN surface. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 2009, 73
- [27] A. Lankinen, T. Lang, S. Suihkonen, et al. Dislocations at the interface between sapphire and GaN. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2008, 19
- [28] B Daudin, J Rouvière, D Jalabert, et al. Structural properties of GaN quantum dots. *Semiconductors*, 1999, 33
- [29] J. Zhong, G. Saraf, H. Chen, et al. Structural and Optical Properties of ZnO Nanotips Grown on GaN Using Metalorganic Chemical Vapor Deposition. *Journal of Electronic Materials*, 2007, 36
- [30] Martin Herms, Ute Zeimer, Gnanapragasam Sonia, et al. Study of in-depth strain variation in ion-irradiated GaN. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2008, 19
- [31] V. Srikant, J. S. Speck, and D. R. Clarke. Mosaic structure in epitaxial thin films having large lattice mismatch. [J]. *Appl. Phys.* 1997, 82 (9): 4286~4294
- [32] 丁志波, 王琦, 王坤, 等. InGaN / GaN 多量子阱的组分确定和晶格常数计算[J]. *物理学报*, 2007, 56 (5) : 2873~2876
- [33] Z. Pan, Y. T. Wang, et al. Investigation of periodicity fluctuations in strained GaNAs/GaAs superlattices by the kinematical simulation of x-ray diffraction [J] *App Phys Lett*, 1999, 75(2): 223~225
- [34] 许振嘉. 半导体的检测与分析[M]. 第二版. 北京: 科学出版社, 2007. 166~167
- [35] Vispute R D, Talyansky V. High Quality Crystalline ZnO Buffer Layers on Sapphire (001) by Pulsed Laser Deposition for III-V Nitrides[J]. *App Phys Lett*, 1997, 70(20): 2735
- [36] P.Hacke, H.Nakayama et al. *Appl. Phys. Lett.* 1996, 68, 1362
- [37] *Properties of Group III Nitrides*, Edited by James H. Edgar INSPEC press, 1994, 268
- [38] Smith M, Chen G D, Lin J Y, et al. *Appl Phys Lett*, 1996, 68: 1883.

## 攻硕期间取得的研究成果

- [1] 陈勇, 邓宏, 姬洪. 利用高分辨 X 射线衍射仪表征 GaN 薄膜的结构特性. 分析测试技术与仪器. 2009, 15(1): 21-25.