

柱状与孔状图形衬底对 MOVPE 生长 GaN 体材料及 LED 器件的影响*

江 洋† 罗 毅 汪 莱 李洪涛 席光义 赵 维 韩彦军

(清华大学电子工程系, 集成光电子学国家重点实验室, 北京 100084)

(2008 年 10 月 17 日收到 2008 年 11 月 3 日收到修改稿)

在柱状图形蓝宝石衬底(PSS-p)和孔状图形蓝宝石衬底(PSS-h)上外延了 GaN 体材料和 LED 结构并进行了详细对比和分析. X 射线衍射仪(XRD)和原子力显微镜(AFM)测试结果表明, PSS-h 上体材料的晶体质量和表面形貌都优于 PSS-p 上体材料的特性. 通过断面扫描电子显微镜(SEM)照片看出 PSS-h 上 GaN 的侧向生长是导致这种差异的原因. 另外, 基于 PSS-p 和 PSS-h 上外延的 LED 材料制作而成的器件结果表明, 其 20 mA 下光功率水平相比普通蓝宝石衬底(CSS)分别提高了 46% 和 33%. 通过变温光荧光谱(PL)分析发现, 样品的内量子效率十分接近. 因此, 可以推断 PSS-h 上侧向外延中存留的空气隙则会影响光提取效率的提高.

关键词: 蓝宝石图形衬底, 氮化镓, 发光二极管, 侧向生长

PACC: 7360P, 7865K, 7280E

1. 引 言

利用 GaN 基大功率 LED 作为一种新型高效的固体光源, 具有能耗小、高功率、寿命长、体积小、环保等显著优点, 将成为人类照明史上继白炽灯、荧光灯之后的第三代照明工具, 被公认为 21 世纪最具发展前景的高技术领域之一^[1,2]. 目前使用最广泛的外延 GaN 材料的衬底是成本较低的蓝宝石衬底^[3]. 然而, 蓝宝石衬底和 GaN 材料存在巨大的晶格失配(16%)和热膨胀系数失配(34%), 所以异质外延的 GaN 材料内部具有很高的位错密度(10^9 — 10^{11} cm^{-2}), 这会引发载流子泄漏和非辐射复合中心增多等不良影响, 降低器件的内量子效率; 另一方面, 由于 GaN 材料折射率(2.4)高于蓝宝石衬底(1.7)以及外部封装树脂(1.5), 使得有源区产生的光子在 GaN 上下界面发生多次全反射, 严重降低器件的光提取效率.

图形衬底技术^[4]通过在蓝宝石衬底表面制作具有细微结构的图形, 然后再在这种图形化的衬底表

面进行 LED 材料外延. 图形化的界面改变了 GaN 材料的生长过程, 能抑制缺陷向外延表面的延伸, 提高器件内量子效率; 同时, 粗糙化的 GaN/蓝宝石界面能散射从有源区发射的光子, 使得原本全反射的光子有机会出射到器件外部, 能有效提高光提取效率.

图形衬底的样式多种多样, 各个研究小组都设计了不同的衬底图形来尝试提高器件的效率^[5,6]. 由于不同图形衬底的表面形貌的差异, 在这些衬底上的 GaN 的生长模式、体材料质量, 以及最终的器件效率都将会有所不同. 本文在两种不同的图形衬底上外延生长了 GaN 体材料和 LED 结构, 并比较其结果进行了分析和探讨.

2. 实 验

两种衬底图形分别是矩形排列的金字塔柱形结构和三角排列的圆形孔洞结构, 衬底图形由光刻工艺转移至 SiO_2 掩膜, 然后采用高温 H_3PO_4 : H_2SO_4 湿法腐蚀获得, 图形的周期为 6 μm , 占空比为 50%, 腐蚀深度为 500 nm. 两种衬底的 AFM 图片如图 1

* 国家自然科学基金(批准号: 60536020, 60723002), 国家重点基础研究发展计划“973”(批准号: 2006CB302801, 2006CB302804, 2006CB302806, 2006CB921106), 国家高技术研究发展计划“863”(批准号: 2006AA03A105), 北京市科委重大计划(批准号: D0404003040321)资助的课题.

† E-mail: jiangyang03@mails.tsinghua.edu.cn

所示.

在外延生长以前,首先对图形衬底进行有机清洗并用 HF 进行表面处理.生长采用氢气(H_2)和氮气(N_2)作为载气,所使用的 Ga 源、In 源、N 源分别是三甲基镓(TMGa)、三甲基铟(TMIn)和氨气(NH_3),所使用的 p 型掺杂剂和 n 型掺杂剂分别是二茂镁($DCpMg$)和硅烷(SiH_4).衬底在反应室内经过高温

热处理去除表面杂质,再采用二步法生长,先生长一层 30 nm 的低温 GaN 缓冲层,然后升温生长 $4 \mu m$ 的 n 型 GaN 体材料.LED 结构的样品在此基础上继续生长由 5 个周期 $In_{0.2}Ga_{0.8}N/GaN$ 量子阱构成的有源区,其上是 30 nm 的 p 型 AlGaIn 电子阻挡层,最后生长 150 nm 的 p 型 GaN 接触层.同时也生长了一个普通衬底(CSS)上的 LED 样品来作为对比.

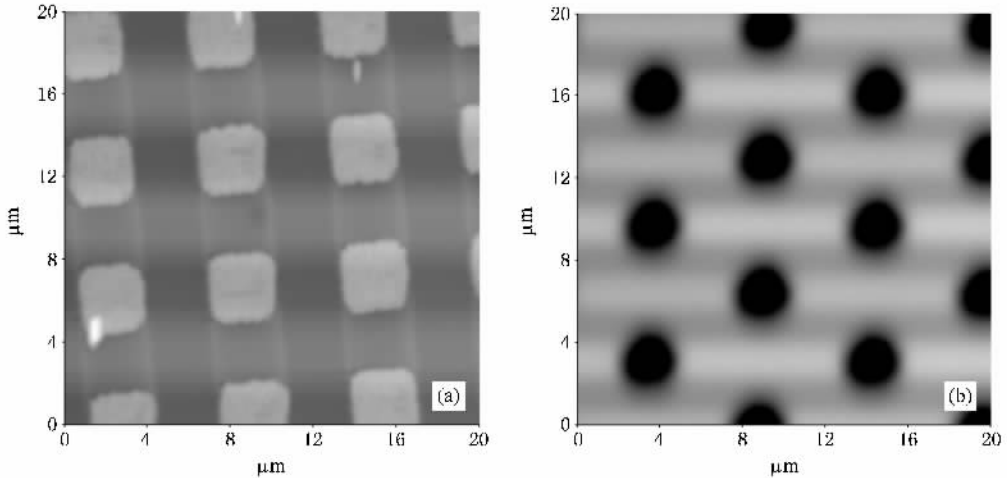


图 1 图形衬底 $20 \mu m \times 20 \mu m$ 原子力显微镜照片 (a)柱状图形衬底 (b)孔状图形衬底

本文所使用的 XRD 设备是 Philips X'Pert MRD (Materials Research Diffractometer)系统,分别测量了(002)面与(102)双晶摇摆曲线.所使用的 AFM 设备是 PSIA XE-100 型原子力显微镜,分别进行了 $45 \mu m \times 45 \mu m$ 和 $5 \mu m \times 5 \mu m$ 两种范围的扫描.另外,两个图形衬底的样品也被切开用场发射扫描电子显微镜(FEG-SEM, JSM-6301F)来观察其断面形貌.

测量变温 PL 所用的激发光源为 325 nm 的 He-Cd 紫外激光器,氦制冷冷头控制温度在 10 K 至 300 K 之间变化.外延后的 LED 经过材料退火后制作成 LED 器件,其主要制作过程是由感应耦合等离子体设备(ICP)刻蚀出 n 型台面,然后分别采用 Ni/Au 和 Ti/Al 作为 p 型透明电极和 n 型的电极材料.LED 的芯片尺寸为 $300 \mu m \times 300 \mu m$.最后经封装后在积分球中测量其光功率.

3. 结果及讨论

3.1. PSS-p 与 PSS-h 上外延 GaN 体材料结果分析

生长完的 GaN 体材料样品首先进行了 XRD 测

试.PSS-p 衬底上外延生长的 GaN 体材料(002)与(102)晶面摇摆曲线的半高全宽值(FWHM)为 329arcsec 和 436arcsec,而 PSS-h 为 268arcsec 和 366arcsec.异质外延 GaN 材料的“Mosaic”模型^[7]认为,GaN 晶体可以看作是由一个个六方柱状晶粒组成的,晶粒与晶粒之间存在着生长平面内的晶向差异,即扭转(twist),以及生长方向上的晶向差异,即倾斜(tilt),这两种晶向差异会导致 GaN 晶体中的螺旋型位错与刃型位错.在 XRD 测量中,(002)面曲线的展宽是由于 tilt 造成的,而(102)倾斜面曲线的展宽和 twist 以及 tilt 都相关.比较 PSS-p 和 PSS-h 上外延的 GaN 晶体半高全宽值来看,无论(002)面还是(102)面,PSS-h 都要优于 PSS-p,这说明孔状图形上外延的 GaN 晶体中位错密度较小,晶体质量更高.

通过原子力显微镜对上述两种 GaN 体材料的表面进行了 $45 \mu m \times 45 \mu m$ 和 $5 \mu m \times 5 \mu m$ 两种不同范围的扫描,如图 2 所示.在 $5 \mu m \times 5 \mu m$ 扫描范围内,PSS-h 和 PSS-p 上 GaN 的均方根粗糙度分别为 0.126 nm 和 0.183 nm,因此,PSS-h 样品相比 PSS-p 样品表面更为平整,并且,PSS-h 样品的原子台阶相比 PSS-p 样品更为顺直,具有较少的台阶终端和穿

透位错露头. 对比 $45\ \mu\text{m} \times 45\ \mu\text{m}$ 的扫描图片来看, PSS-h 上 GaN 表面较平整, 具有少量缺陷坑, 而 PSS-p 上 GaN 表面除了一些大小不一的缺陷坑之外, 表面还隐约存在着沿 $11\bar{2}0$ 方向的周期性条纹, 从图中读出条纹的起伏约为 $1.5\ \text{nm}$, 周期是 $6\ \mu\text{m}$, 正是衬

底图形的周期. 可以推断, 这些条纹是衬底图形起伏在外延 GaN 层表面的残留. 由于 GaN 密排方向是 $11\bar{2}0$ 方向, 为外延生长最快的方向, 所以生长在二维衬底图形的 GaN 晶体在这个方向上平整化速度快于 $1\bar{1}00$ 方向, 最终形成了沿 $11\bar{2}0$ 方向的条纹.

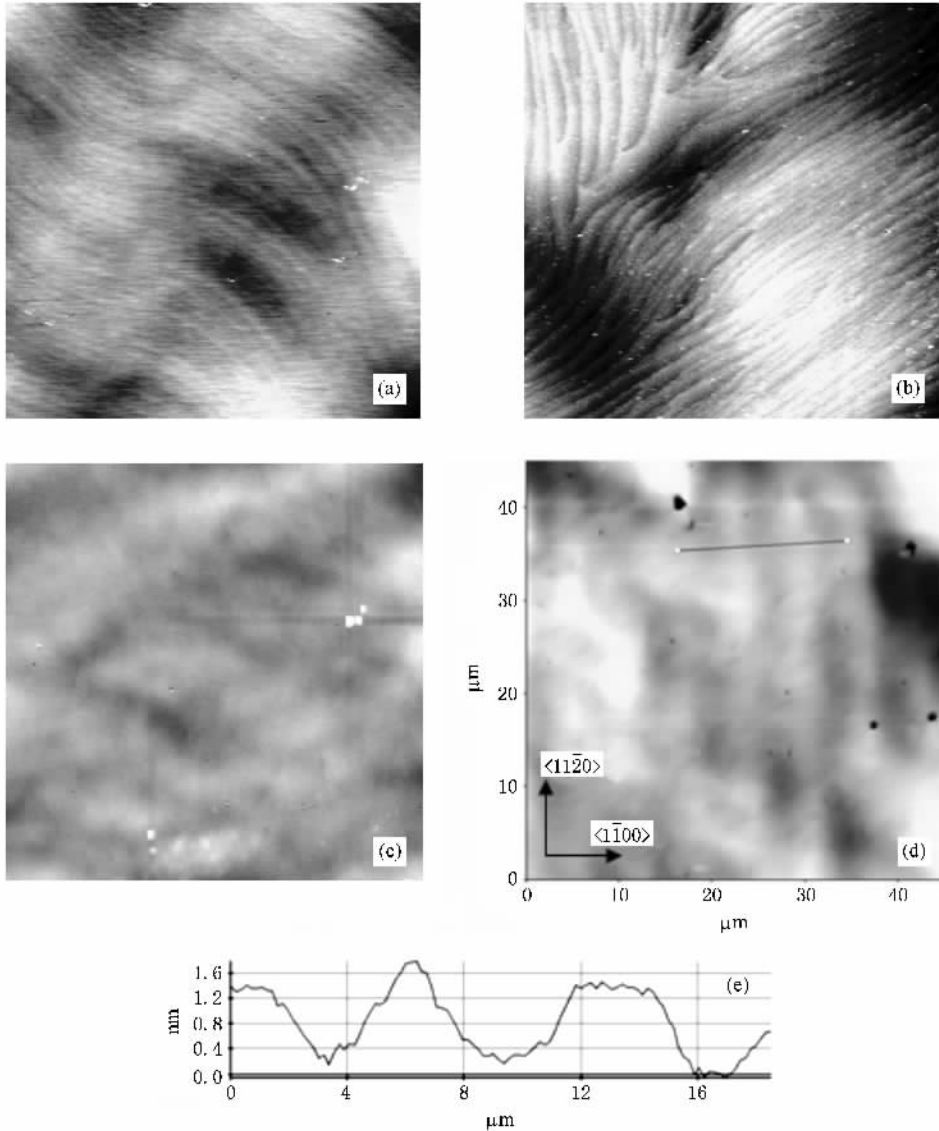


图2 图形衬底上外延 GaN 晶体表面原子力显微镜照片 (a) 孔状图形衬底 $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ (b) 柱状图形衬底 $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ (c) 孔状图形衬底 $45\ \mu\text{m} \times 45\ \mu\text{m}$ (d) 柱状图形衬底 $45\ \mu\text{m} \times 45\ \mu\text{m}$ (e) 图(d)中短线标注区的起伏数据

图3是 PSS-p 和 PSS-h 上外延 GaN 两个样品断面 SEM 照片. 从图中可以看出, 两种图形衬底上外延材料和衬底间界面形貌有明显不同. PSS-p 上柱与柱之间的空隙都被 GaN 材料所填满, 而 PSS-h 的孔洞中则留下了空气隙, 造成这种界面形貌差异的主要原因是反应源的输运和 GaN 晶体的侧向生长

造成的. 在 $1000\ \text{度}$ 以上的高温生长条件下, 反应源充分裂解, 生长速率取决于反应源的质量输运^[8]; 而在 Aixtron MOCVD 的水平行星式反应室中, 反应源穿过边界层自上而下地扩散运动至衬底表面, 由于图形衬底表面存在着高低起伏, 所以沉积反应必然会优先发生在图形衬底较高的地方.

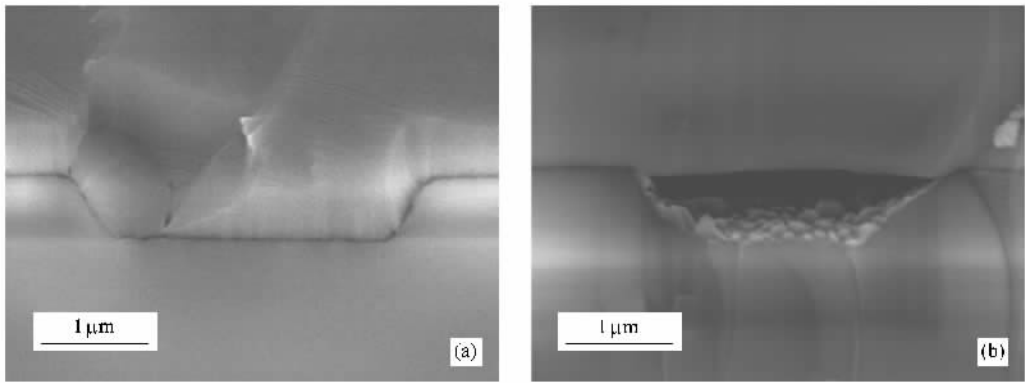


图3 图形衬底上外延 GaN 晶体断面扫描电子显微镜照片 (a)柱状图形衬底 (b)孔状图形衬底

对于 PSS-p 来说,柱子所占的面积比例较小,一部分的反应源在此被消耗,另一部分反应源可以到达较低的柱与柱之间的间隙并沉积反应,最终较高区域上 GaN 和从较低区域生长出来的 GaN 晶体相互连接,使得 GaN 晶体和图形衬底之间界面紧密连接,没有空气孔隙。然而,在相互连接过程中由于晶面不连续会滋生大量位错,并形成位错群,使得在 GaN 晶体中衬底图形边界处成为高位错密度区域^[9],影响了材料质量,并且这种相互连接后表面的高低起伏随着材料的厚度增长逐渐减小,但最终没有被完全消除而保留在 GaN 材料表面而对于 PSS-h 来说,孔洞所占面积比例较小,大量的反应源优先在较高的孔洞周围区域反应,只有很少量的反应源能进入孔洞内反应沉积,而孔洞周围区域的 GaN 晶体发生侧向生长,进一步降低了得反应源进入孔洞的概率,最终侧向生长的 GaN 晶体相互连接,形成封闭的空气隙结构。由于位错向上延伸,所以侧向生长的 GaN 晶体中位错密度极低,使得 PSS-h 上 GaN 具有更高的晶体质量^[10];另一方面 GaN 晶体侧向生长相互连接,使得材料表面形貌从一开始就消除了衬底图形的影响,最终 PSS-h 上 GaN 表面没有残留衬底图形。

3.2. PSS-p 与 PSS-h 上 LED 器件结果分析

积分球中测得的三个样品的光功率随注入电流变化的曲线如图 4 所示。三个样品的光功率都随着注入电流的加大而上升。比较三个样品来看,PSS-p, PSS-h 相比 CSS 上的 LED 光功率都有明显提升,它们在 20 mA 的相同注入电流下光功率分别为 9.11 mW 8.30 mW 和 6.23 mW,采用 PSS-p 和 PSS-h 后 LED 的光功率相比使用 CSS 时分别提高了 46% 和

33%。另一方面,由光线追踪法对两种图形衬底上 LED 光提取效率的模拟得出,PSS-p 和 PSS-h 相比 CSS 的光提取效率提高的百分比分别为 49% 和 47%。PSS-p 的实验数据和模拟结果比较接近,而 PSS-h 则相差比较大。

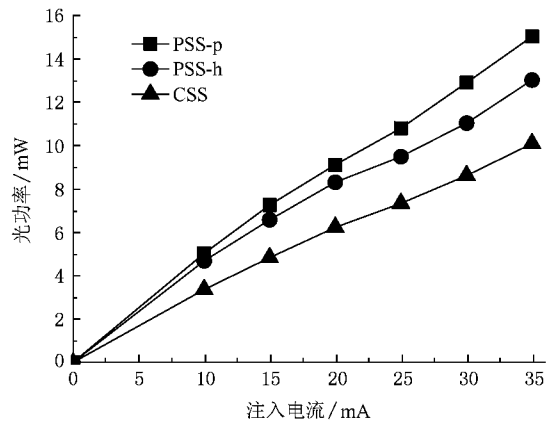


图4 光功率随注入电流变化曲线

由于 LED 的外量子效率 η_{ex} 一般可以表示成内量子效率 η_{int} 和光提取效率 η_{extr} 的乘积,即

$$\eta_{ex} = \eta_{int} \cdot \eta_{extr}$$

因此,可以从内量子效率和光提取效率两个方面来寻求两种图形衬底上 LED 光功率提高水平差异的原因。

3.3. 内量子效率

从近期不少报道关于图形衬底提高光功率的文献来看,大部分人认为图形衬底主要贡献在于提高了光提取效率,但也有一部分研究者将其归功于图形衬底上晶体质量的提高,从而使得内量子效率提高,这可能取决于衬底图形的不同设计以及具体器

件的外延和制作. 为了比较本文中三个样品的内量子效率, 我们对其测量了变温光荧光谱, 比较光谱积分强度随温度的变化, 三个样品不同温度下荧光积分强度的数据如图 5 所示. 可以看到, 随着温度从 10 K 升高到 300 K, 三个样品的积分强度均下降. 一般认为这种积分强度的下降是由于热激活的非辐射复合引起的, 并认为 10 K 时的非辐射复合近似为零, 以此作为基准可以得到其他温度的内量子效率. 三个样品的数据均按照各自的 300 K 时光荧光积分强度归一化, 可以从图中看出 10 K 下三个样品的光荧光积分强度 $CSS < PSS-h < PSS-p$, 则内量子效率大小为 $CSS > PSS-h > PSS-p$, 但具体数值差异很小, 分别是 22.7%、21.7% 和 20.3%. 由此看出体材料晶体质量在一定范围内对于 LED 器件内量子效率影响十分有限. 此处两个 PSS 样品内量子效率均低于 CSS 样品, 这应当是由于图形衬底制作过程中引入的污染和损伤降低了材料的晶体质量所造成的.

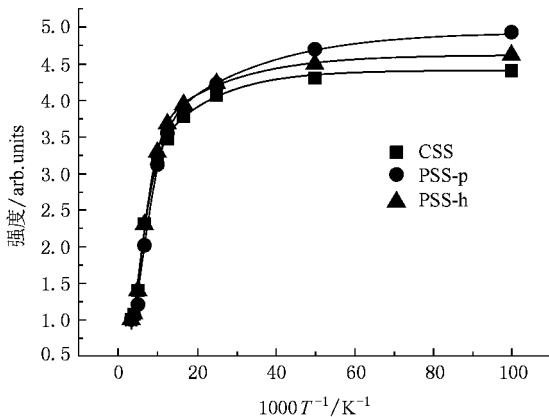


图 5 变温光荧光积分强度及拟合曲线

三个样品的数据还进行了 2 通道的 Arrhenius 拟合^[11]:

$$I = \frac{I_0}{1 + A_1 \exp\left(-\frac{E_1}{k_0 T}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{E_2}{k_0 T}\right)},$$

式中 I 和 I_0 表示一般和 10 K 下的光荧光积分强度, k_0 是玻尔兹曼常数, T 是温度, E_1 和 E_2 分别表示两类非辐射复合中心的特征能量, A_1 和 A_2 是相对应的系数, 表征了此类非辐射复合中心的密度. 经拟合得到的 E_1 , E_2 , A_1 , A_2 四个参数如表 1 所示. 其中 E_1 的能量较小, 通常认为这部分非辐射复合中心与多量子阱的界面平整度相关, 系数 A_1 较小说明样品中的阱垒界面比较平整; 而较高能量 E_2 通常被

认为是位错所引起的非辐射复合中心, 数值一般在 30 meV 至 60 meV 之间, 系数 A_2 越大, 说明对应的位错密度越高. 比较三个样品, 它们的拟合系数都比较接近, 说明不同的衬底对 LED 中量子阱质量产生影响较小, 三个样品其内量子效率几乎是相同的.

表 1 变温光荧光积分强度曲线 2 通道 Arrhenius 拟合参数

| 样品 | A_1 | E_1/meV | A_2 | E_2/meV |
|-------|-------|------------------|-------|------------------|
| CSS | 0.57 | 6.5 | 18.80 | 43.6 |
| PSS-p | 0.51 | 3.9 | 16.78 | 35.3 |
| PSS-h | 0.42 | 5.0 | 18.37 | 40.6 |

内量子效率的绝对数值是和激发功率相关的, 本实验中激发光功率较小, 如果将激发光功率增大, 可以得到更准确的内量子效率数值, 但此处做为相对比较还是有意义的.

3.4. 光提取效率

图形衬底能够提高出光效率, 其本质是由于图形中倾斜的侧壁改变了光线的入射角, 使得原本全反射的光线能够得以出射. 但通过图 3 的断面 SEM 照片可以看到, 在 PSS-h 样品中侧向生长的 GaN 晶体下方存在空气隙, 在此处的 GaN 与空气的界面上, 由于空气折射率只有 1, 光线的出射角度相比 GaN 与 Sapphire 界面更小, 平板波导的结构没有被打破, 光线无法穿透空气隙而到达图形衬底的倾斜侧壁上, 而是继续被全反射到器件内部. 因此, 图形衬底与外延 GaN 层界面处这种完全导通的空气隙会影响图形衬底光提取效率的提高, 而 PSS-p 和 PSS-h 上两个 LED 样品的光功率水平的差异正是由于这种光提取效率水平的差异所引起的.

4. 结 论

本文在 PSS-p 和 PSS-h 比较了两种不同的图形衬底上外延的 GaN 体材料和 LED 器件. 结果表明, PSS-h 上发生的侧向生长能改善材料晶体质量和表面形貌, 但侧向生长造成的空气隙却会影响 LED 器件光提取效率的提高; PSS-p 上则是在较高和较低区域都反应沉积, 最终相互连接, 这样的生长不会造成空气隙, 能极大提高光提取效率, 但是其体材料晶体质量和表面形貌要劣于 PSS-h 样品. 如何改善 PSS-p 上 GaN 的结晶质量以及如何消除 PSS-h 中空气隙对光提取效率的影响, 还有待进一步研究.

- [1] Nakamura S , Mukai T , Senoh M 1994 *Appl. Phys. Lett.* **64** 1687
- [2] Liu N X , Wang H B , Liu J P , Niu N H , Han J , Shen GD 2006 *Acta. Phys. Sin.* **55** 1424 (in Chinese) [刘乃鑫、王怀兵、刘建平、牛南辉、韩 军、沈光地 2006 物理学报 **55** 1424]
- [3] Xu B , Yu Q X , Wu Q H , Liao Y , Wang G Z , Fang R C 2004 *Acta. Phys. Sin.* **53** 204 (in Chinese) [徐 波、余庆选、吴气虹、廖 源、王冠中、方容川 2004 物理学报 **53** 204]
- [4] Tadatomo K , Okagawa H , Ohuchi Y , Tsunekawa T , Imada Y , Kato M , Taguchi T 2001 *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** L583
- [5] Wu D S , Wang W K , Wen K S , Huang S C , Lin S H , Homg R H , Yu Y S , Pan M H 2006 *Journal of The Electrochemical Society* **15** G765
- [6] Yamada M , Mitani T , Narukawa Y , Shioji S , Niki I , Sonobe S , Deguchi K , Sano M , Mukai T 2002 *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** L1431
- [7] Ponce F A 1997 *Mater Res Bull* **22** 51
- [8] Pawlowski R P , Theodoropoulos C , Salinger A G , Mountziaris T J , Moffat H K , Shadid J N , Thrush E J 2000 *J. Cryst. Growth* **221** 622
- [9] Jiang Y , Luo Y , Xue X L , Wang L , Li H T , Xi G Y , Zhao W , Han Y J 2008 *Journal of Optoelectronics · Laser* **19** 478 (in Chinese) [江 洋、罗 毅、薛小琳、汪 莱、李洪涛、席光义、赵 维、韩彦军 2008 光电子·激光 **19** 478]
- [10] Kato Y , Kitamura S , Hiramatsu K , Sawaki N 1994 *J. Cryst. Growth* **144** 133
- [11] Yasan A , McClintock R , Mayes K , Kim D H , Kung P , Razeghi M 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 4083

Influence of pillar- and hole- patterned sapphire substrates on MOVPE grown GaN bulk and LED structures^{*}

Jiang Yang[†] Luo Yi Wang Lai Li Hong-Tao Xi Guang-Yi Zhao Wei Han Yan-Jun

(State Key Lab on Integrated Optoelectronics , Department of Electronic Engineering , Tsinghua University , Beijing 100084 , China)

(Received 17 October 2008 ; revised manuscript received 3 November 2008)

Abstract

Bulk GaN material and LED structures on pillar-patterned sapphire substrates (PSS-p) and hole-patterned sapphire substrates (PSS-h) were grown by MOCVD and the characteristic was compared in detail. X-ray diffraction and atomic force microscope measurements show a better crystal quality and surface morphology of GaN on PSS-h than that of GaN on PSS-p , which is due to the lateral growth of GaN on PSS-h observed from cross-sectional scanning electron microscopy. Furthermore , the output power of LED on PSS-p and PSS-h with 20 mA injection current are 46% and 33% higher than LED on conventional sapphire substrate , respectively. The temperature-dependent photoluminescence measurements indicate that the internal quantum efficiencies of all samples are quite close. Therefore , the airgaps between GaN and PSS-h act against the improvement of light extraction efficiency.

Keywords : patterned sapphire substrate , GaN , LED , lateral growth

PACC : 7360P , 7865K , 7280E

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60536020 and 60723002) , the “ 973 ” Major State Basic Research Project of China (Grant Nos. 2006CB302801 , 2006CB302804 , 2006CB302806 and 2006CB921106) , the “ 863 ” High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2006AA03A105) , and Major Project of Beijing Municipal Science and Technology Commission (Grant No. D0404003040321).

[†] E-mail : jiangyang03@ mails. tsinghua. edu. cn