

半导体材料的华丽家族*

——氮化镓基材料简介

孙殿照

(中国科学院半导体研究所材料中心 北京 100083)

摘要 GaN基氮化物材料已成功地用于制备蓝、绿、紫外光发光器件,日光盲紫外探测器以及高温、大功率微波电子器件.由于该材料具有大的禁带宽度、高的压电和热电系数,它们还有很强的其他应用潜力,诸如做非挥发存储器以及利用压电和热电效应的电子器件等.在20世纪80年代末和90年代初,在GaN基氮化物材料的生长工艺上的突破引发了90年代GaN基器件,特别是光电子和高温、大功率微波器件方面的迅猛发展.文章评述了GaN基氮化物的材料特性、生长技术和相关器件应用.

关键词 氮化镓, GaN, 宽禁带半导体

EXOTIC FAMILY OF SEMICONDUCTOR MATERIALS

——BRIEF INTRODUCTION TO GaN BASED MATERIALS

SUN Dian Zhao

(Material Center, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

Abstract GaN based nitrides have been successfully used in blue/green/violet light emitting devices, UV solar blind optoelectronic detectors and high temperature, high power microwave electronic devices. Due to their large bandgaps, high pyroelectric and piezoelectric efficiencies, they also have strong potential for applications in other devices such as nonvolatile memories and in pyroelectric and piezoelectric devices. The breakthroughs achieved at the time around the end of the 1980s in the growth technique of GaN based materials have led to significant progress in the 1990s of GaN based devices, in particular, optoelectronic devices and high temperature, high power microwave devices. A review is given here of the characteristics, growth techniques and various devices of GaN based nitride materials.

Key words GaN, wide bandgap semiconductors

1 氮化镓基材料的特点及其应用

氮化镓基材料,或称氮化镓及其相关氮化物材料、III-N材料,是指元素周期表中IIIA族元素铝、镓、铟和V族元素氮形成的化合物(GaN, InN, AlN)以及由它们组成的多元合金材料($In_xGa_{1-x}N$, $Al_xGa_{1-x}N$ 等).这些化合物的化学键主要是共价键,由于两种组分在电负性上的较大的差别,在该化合物键中有相当大的离子键成分,它决定了各结构相的稳定性. III族氮化物AlN, GaN和InN可以结晶成下列三种结构:(1)纤锌矿(α 相);(2)闪锌矿(β 相);(3)岩盐矿.纤锌矿结构是由两套六方密堆积结构沿c轴方向平移 $5c/8$ 套构而成,闪锌矿结构则由

两套面心立方结构沿对角线方向平移 $1/4$ 对角线长度套构而成.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)族原子成键.其区别在于堆垛顺序.纤锌矿沿c轴(0001)方向的堆垛顺序为ABABAB...,闪锌矿沿(111)方向的堆垛顺序为ABCABC....在通常的条件下,热力学稳定相是纤锌矿结构,而闪锌矿结构是亚稳态,只有在衬底上异质外延材料才是稳定的.两种结构的能量差序列是: $\Delta E(\text{GaN}) < \Delta E(\text{InN}) < \Delta E(\text{AlN})$,这表明在GaN中混相问题最为严重.镓氮基材料是宽禁带半导体材料.纤锌矿结构的III-N材料都是直接带隙材料,随着合金组分的改变,其禁带宽度可以从InN的1.9eV

* 2000-08-30收到初稿,2000-11-23修回

连续变化到 GaN 的 3.4eV,再到 AlN 的 6.2eV^[1,2],这相应于覆盖光谱中整个可见光及远紫外光范围.实际上还没有一种其他材料体系具有如此宽的和连续可调的直接带隙(见图1).

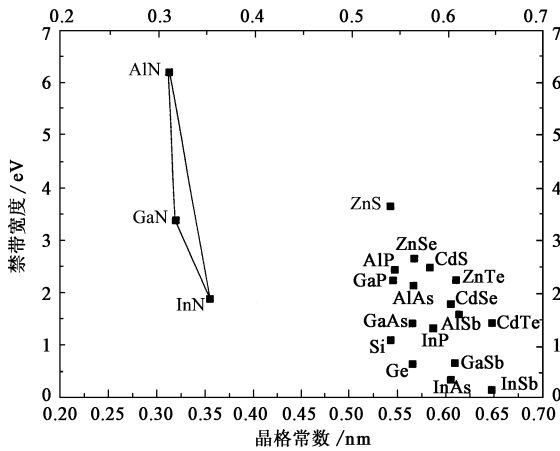


图1 氮化镓基材料和其他一些半导体材料的禁带宽度和晶格常数的关系

理论计算表明, GaN 和 InN 无论是纤锌矿结构还是闪锌矿结构都是直接带隙,而 AlN 只在纤锌矿结构时才是直接带隙,闪锌矿结构 AlN 是间接带隙^[1]. 镓氮基材料具有很强的热电和压电效应. GaN (c 轴) 热电系数估计达 $7 \times 10^5 \text{ V/m} \cdot \text{K}$, GaN 的压电常数是 GaAs 的 4—5 倍.

用 III-N 材料可以制做从红光到紫外光的发光管或激光器,实现红、绿、蓝可见光三基色发光. 发光管可做全色显示屏和指示器,高效节能的交通信号灯和可调色照明灯. 紫外发光管还可以有许多其他应用,例如,做假钞识别机,可以用它激发磷来做白光照明灯等.

短波长蓝光或紫光激光管在激光印刷、信息存储等方面发挥重要作用. 短波意味着光可以聚焦更锐小,可以增加光盘的存储密度. 使用 AlGaAs 激光器(波长 780nm)的 CD 盘容量为 650 兆字节,基于 AlGaInP 半导体激光器(波长 650 或 635nm)的 DVD 光盘具有大约 4.7 千兆字节的数据容量,当使用进入蓝-紫光波段的 III-V 氮化物基激光器时容量可达 15 千兆字节.

III-N 材料还特别适合制作紫外探测器. 当在强可见光和红外辐射背景中探测紫外信号时,要尽量避免或减少紫外信号以外的背景信号干扰. 如果使用硅(Si)等通常材料的探测器时,需要加滤光片,这样做会减少探测器灵敏度. 而氮化物,特别是 AlGaIn,可以做日光盲紫外探测器,其截止波长从

200 nm 到 365nm. 在这个范围的探测器可用于火焰探测、燃烧诊断、光谱学和紫外监视. AlGaIn 探测器还有重要的军事用途,用于导弹制导和导弹预警防御系统. 在地面与臭氧层之间工作的 265—280nm 波长范围探测器可以减少太阳辐射的干扰,因为这个波段的太阳辐射被臭氧层吸收.

氮化镓基材料的另一重要影响是在非光电子应用方面. 首先氮化镓基材料也是一种非常好的电子器件材料. 它们比 GaAs, Si 等材料禁带宽、击穿电压高、电子饱和速度较高[室温值为 $(2.7-5) \times 10^7 \text{ cm/s}$]. 在两种氮化物相接触的界面处形成二维电子气面密度也特别高($\sim 10^{13} \text{ cm}^{-2}$). 另外 III-N 材料有很强的键能,具有高的热与化学稳定性. GaN 的热导率也较高,差不多是 GaAs 的 3 倍. GaN 的本征点缺陷形成能很大,二次缺陷难以产生,这对高温、大功率器件来说也是非常有利的. 表 1 列出了包括 GaN 的几种材料在内的优值^[3]. 其中 Keye 优值表明

表 1 材料优值比较

	Si	GaAs	β -SiC	GaN	金刚石
Keye' s ($\text{Wcm}^{-1}\text{s}^{-1}\text{ }^\circ\text{C}$)	1380	630	9030	11800	44400
Johnson' s ($10^{23} \text{ W}\Omega\text{s}^2$)	9.0	62.5	2533	15670	73856
Baliga' s (相对 Si 而言)	1	15.7	4.4	24.6	101

材料适合于集成电路的程度, Johnson 优值用以衡量高功率器件, Baliga 优值是做功率开关的指标. GaN 各项优值仅次于金刚石薄膜,远大于硅、砷化镓等常用半导体材料,也大于颇具竞争力的碳化硅材料. 金刚石薄膜由于难以掺杂,其研究和应用都还没有突破性的进展. 具体说来,我们可以指望用 GaN 基材料制作如下一些电子器件:

1.1 高温、大功率及恶劣环境下工作的电子器件

高温器件一般是指能工作在 $\geq 300 \text{ }^\circ\text{C}$ 环境温度下的器件. 它有如下应用场合:核反应设备、航天航空、石油勘探、汽车引擎、电机等.

高温器件对减轻设备重量或使设备小型化也非常有利,因为它们可以不用或少用制冷和散热装置. 在大功率器件领域里,固态电子器件主要占据了 100Hz 到 100GHz 的频段. 在低频段里,大功率器件应用于功率传输系统和马达控制;在高频段里,则被应用于军用或民用微波传输.

1.2 高速及微波器件

GaN 体材料的电子迁移率并不高,但它适合制

作高速及微波器件.这是因为:(1)两种或两种以上氮化镓基材料长在一起可以形成所谓异质结.有人估计 GaN-AlN 异质结两边自由电子能量差可大于 1eV.这样的异质结有两个用途,其一是可当异质结双极晶体管(HBT)的发射极(用 AlGa_N作发射极,GaN作基极),形成从 AlGa_N到 GaN的热电子注入.对于一般的微波器件,基区非常短,注入的电子如果形成弹道电子发射(即在传输过程中不损失能量),则电子将高速渡越基区.这样的 HBT 将有很高的截止频率 f_T .在 Ga_N/SiC 异质结双极晶体管中,GaN 在高温晶体管中作为异质结发射极使用,SiC 作基极和收集极.这种结构既可利用 Ga_N/SiC 异质结提高电子发射率,又可利用 SiC 优良的高热导系数来散热.一个器件能够在高温下工作也适合大功率条件下工作.功率器件的一般限制是来自各种内耗产生的热.Si 功率晶体管要加散热片,水冷或温差电冷却等.Ga_N/SiC 异质结晶体管(HBT)可以工作在高温而无须冷却,因此这种新 HBT 是高功率应用的好候选者;氮化镓基异质结的第二个用途是用来实现二维电子气.这里的二维电子气是指那些聚集在异质结界面处的薄层电子.AlGa_N/GaN 二维电子气的迁移率比 GaN 单层的电子迁移率高得多.由于 AlGa_N和 GaN 之间的电子势能差较大,因而可以形成高密度的二维电子气,有利于提高诸如场效应晶体管这类器件的性能.(2)当场效应晶体管的栅长缩短到亚微米级时将形成所谓的短沟器件,短沟中的电场非常大,沟道电子一般以饱和漂移速度从源极漂移到漏极.GaN 的电子饱和漂移速度很大(2.7×10^7 cm/s),因此适合制作高速、微波器件.另外,GaN 的介电常数比 Si,GaAs 等常用材料都小,这将导致更小的器件寄生电容,从而使得它更适合于制作高速、微波器件.

1.3 电荷耦合器件 (CCD) 及动态随机存取器 (DRAM)

由于 GaN 的禁带宽,其热激发漏电流是常规半导体材料的 $10^{-10} \sim 10^{-14}$,具有制作非挥发随机存储器(NVRAM)的潜能.这就意味着数据可以百年不必刷新.经过适当设计,这些存储器在断电情况下也能保留数据.

1.4 其他电子器件

AlN 表面具有负电子亲和势,因而可能有负电子亲和势器件的应用.如做单色冷阴极,改善电子显微镜的分辨率和许多真空电子器件的性能.主要的困难在于降低 AlN 的串联电阻或者说是在于它的 n

型掺杂.AlN 材料因其具有较强压电效应和非常高的表面波速度,故还可做表面声波器件.如同多数宽禁带半导体一样,III-V 氮化物预计具有比 GaAs 和 Si 优异的抗辐照性能,因而更适合于空间应用;III-N 材料体系可以形成多种如 Ga_N/AlGa_N,InGa_N/GaN 量子阱超晶格(不同材料周期交替地长在一起的结构材料).双异质结等异质结构,这有利于改善器件质量和进行新器件设计.

GaN,AlN 和 InN 的键能较高,分别为 8.92eV/原子,11.52eV/原子和 7.72eV/原子,很难用半导体现有的湿法工艺刻蚀.至今基本上所有的氮化镓基器件图形都是用干法工艺(如 Cl₂ 基反应离子刻蚀)实现的.

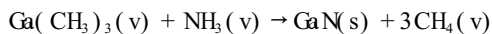
2 氮化镓基材料的制备

GaN 的研究始于 20 世纪 30 年代.Johnson 等人首次得到了 GaN 材料.他们采用金属镓和氨气反应,得到了 GaN 小晶粒和粉末.1969 年,Maruska 和 Tietjen 利用气相外延方法在蓝宝石上生长了大面积 GaN 膜,并测得室温下 GaN 的带隙宽度.现在流行的金属有机物气相外延 GaN 的工作始于 1971 年,而分子束外延 GaN 工作则始于 1975 年.在 80 年代中期以前,用各种方法生长的 GaN 材料质量都不令人满意.里程碑的工作是由 Akasaki 小组奠基的,1986 年该小组 Amano 等人首次发现采用低温生长的 AlN 缓冲层,可大大提高 GaN 外延膜的质量.继而在 1991 年 Nakamura 等人发现采用低温生长的 GaN 缓冲层也具有同样的功效.低温缓冲层的作用在于,它解决了大失配外延体系中外延层与衬底互不浸润的问题,为高温下的外延生长提供了成核中心.另外,低温缓冲层也是应力释放中心.如今,采用低温缓冲层的两步生长工艺几乎成了 GaN 外延的标准工艺.p 型掺杂是另一个长期困扰 GaN 器件应用的问题.Amano 等人无意间发现掺 Mg 半绝缘 GaN 经过电子束照射后的 GaN 发光增强.他们对于该现象进一步研究,发现 Mg 受主被低能电子束激活.这一发现的意义与使用低温缓冲层的意义同样重大.很快,Nakamura 等人发现 700—800℃左右在氮气中热退火也可以活化受主 Mg,并阐明了在原生掺 Mg 的 GaN 中,Mg 受主是被 H 原子所钝化,低能电子束辐照或中温退火可破坏 Mg-H 络合物,激活受主,实现高浓度 p 型掺杂.至此,通往 GaN 器件应用的道路基本已被疏通.

目前,金属有机物气相外延和分子束外延是外延氮化镓基材料的主要方法。

2.1 金属有机物气相外延(MOVPE)

MOVPE(有时也称为MOCVD)的外延过程是物质从气相向固相转移为主的过程。含外延膜成分的气体被气相输运到加热的衬底或外延表面上,通过气体分子热分解、扩散以及在衬底或外延表面上的化学反应,构成外延膜的原子沉积在衬底或外延表面上,并按一定晶体结构排列形成外延膜。含 IIIA 族元素的气体是金属有机物的蒸汽,这些蒸汽通常是用高纯氢气或氮气携带到衬底附近。这些金属有机物现在通常使用三甲基镓(TMg)或三乙基镓(TEG)、三甲基铝(TMA)以及三甲基铟(TMI)。而含氮的气体通常使用氨气(NH₃)。n型和p型掺杂剂则分别使用氢化物(SiH₄或Si₂H₆)和金属有机物(Cp₂Mg或DEZn)。外延氮化镓(GaN)时,在衬底和外延面上的化学反应如下:



其中v表示气相,s表示固相。MOVPE GaN最好的材料参数是Nakamura于1992年报道的,室温下本底电子浓度为 $4 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$,迁移率达 $900 \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 。

2.2 分子束外延(MBE)

MBE技术是真空外延技术。在真空中,构成外延膜的一种或多种原子,以原子束或分子束形式像流星雨般地落到衬底或外延面上,其中的一部分经过物理-化学过程,在该面上按一定结构有序排列,形成晶体薄膜。镓、铝或铟分子束是通过在真空中加热和蒸发这些 IIIA 族元素形成的。而 V 族氮分子束则有不同形成方式。直接采用氨气作氮源的分子束外延,被称为GSMBE或RMBE(气源分子束外延);采用N₂等离子体作氮源的,有RF-MBE(射频等离子体辅助分子束外延)和ECR-MBE(电子回旋共振等离子体辅助分子束外延)两种。用MBE技术外延的最好的GaN材料参数如下:室温电子迁移率: $560 \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ (在c面蓝宝石上外延), $580 \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ (在6H-SiC上外延)。MOVPE技术与MBE技术相比较,MOVPE外延的氮化镓基光电子器件材料方面具有明显的优势;在外延的微电子器件材料性能,特别是高电子迁移率晶体管性能方面两者相差不多。MBE技术的特点是:生长反应过程简单;可以实时表征或监控生长表面的结构、成分以及生长条件;生长温度较低;没有气相外延中与气流有关材料不均匀性问题。

需要指出的是另外两个重要的适合MBE生长的材料:其一是立方GaN(β -GaN)。在GaAs(001)上外延的立方GaN可以解理,有利于制作激光器。MBE的生长温度比MOVPE和氢化物气相外延(HVPE)都低得多,这有利于亚稳态立方相的生长。第二个是(In)GaAsN材料,它近年来受到越来越多的关注。理论上预计该种材料的禁带宽度可以包括从零到相关二元材料(如GaAs)禁带宽度之间的所有禁带能量^[4]。适当调整(In)GaAsN材料组分,可以使该材料的晶格常数和带隙同时满足设计要求。例如,可以使用在GaAs衬底上外延晶格匹配的GaInNAs材料,并能用它做 $1.3 \mu\text{m}$ 波长的激光器。由于在热平衡条件下氮在GaAs中或砷在GaN中的几乎不互溶,因此,这种材料多数是用远离热平衡的MBE技术做的,其氮的掺入量达15%也没有出现相分离。用等离子体辅助MBE已经获得 $1.3 \mu\text{m}$ 室温连续波工作的激光器,它使用了赝晶GaInNAs量子阱,其In组分为30%,氮含量为1%。已有这些激光器具有低阈值电流密度和高特征温度 T_0 的报道^[5]。

2.3 氢化物气相外延(HVPE)

除了上述两项重要外延技术之外,HVPE目前也很流行。该技术的命名源于20世纪60年代末气相外延技术的发展过程。现在如果把它和MOVPE技术比较,称为卤化物气相外延(halide VPE)倒更贴切些。该外延技术是早期研究III-V氮化物用的最成功的外延技术,是Maruska和Tietjen首先用来外延大面积GaN膜的一种方法。该方法是在金属Ga上流过HCl,形成GaCl蒸气,当它流到下游,在衬底或外延面上与NH₃反应,淀积形成GaN。该方法的生长速率相当高(可达 $100 \mu\text{m}/\text{h}$),可生长很厚的膜,从而减少来自衬底的热失配和晶格失配对材料性质的影响。Maruska等随后表明可以在HCl气流中同时蒸发掺杂剂Zn或Mg实现p型杂质掺杂。该项外延技术目前主要有两项应用:其一用来制作氮化镓基材料和同质外延用的衬底材料,例如用HVPE技术在 $100 \mu\text{m}$ 厚的SiC衬底外延 $200 \mu\text{m}$ 厚的GaN,然后用反应离子刻蚀技术除去SiC衬底,形成自由状态的GaN衬底;另一项应用是做所谓ELOG(epitaxially laterally overgrown GaN)衬底。这种衬底的一个典型做法是用MOVPE技术在c面蓝宝石上外延一层 $2 \mu\text{m}$ 的GaN,再在上面沉积一层非晶SiO₂,然后刻出一排沿 $(1\bar{1}00)$ 方向的长条窗口,在上面用HVPE技术外延一层相当厚(几十微米)的GaN,窗口区GaN成为子晶,在非晶SiO₂上不发生外延,但当外延GaN的

厚度足够厚时,窗口区 GaN 的横向外延将覆盖 SiO₂.在 SiO₂ 掩膜区上方的 GaN 的位错密度可以降低几个数量级.国际上长寿命 GaN 基激光器就是用这种衬底制作的^[6].与此横向蔓延 GaN (ELOG) 相似并有同样减少位错密度的功效的衬底还有所谓悬挂外延 GaN (pendeo-epitaxy GaN, PE - GaN).后者也是利用 GaN 的横向外延减少位错,只是不使用二氧化硅掩膜,取而代之的是分开 GaN 条的深槽.

2.4 GaN 体材料的合成也得到了关注

波兰科学家在高温(1600 °C) 高压(15 -20 kbar) 下采用金属镓与氮气直接合成了 GaN 体材料.采用热氨和金属镓合成 GaN 颇有前景.这一技术的关键是添加了某类矿化剂如 LiNH₂ 或 KNH₂,在适合的比例下镓可溶解于热氨和矿化剂的溶液,因此可采用温度梯度法液相外延 GaN.目前 GaN 体材料尺寸仅有十几毫米.

2.5 衬底材料

阻碍 GaN 研究的主要困难之一是缺乏晶格及热胀系数匹配的衬底材料.蓝宝石是氮化镓基材料外延中普遍采用的一种衬底材料,因为其价格便宜、耐热、透明、可大面积获得,并具有与 GaN 相似的晶体结构.一般都选用 *c* 面 - (0001) 作为衬底.此外, III - V 氮化物在如下衬底上也长过: Si, GaAs, NaCl, GaP, InP, SiC, W, ZnO, MgAl₂O₄, TiO₂ 和 MgO. GaN 外延层的晶体结构受衬底及其取向的强烈影响^[1,2].

3 氮化镓基器件

如前所述,氮化镓基器件应用主要有两大类:电子器件和光电子器件.

3.1 电子器件

主要介绍用氮化镓基材料制作的异质结双极晶体管(HBT)和异质结场效应晶体管(HFET)

HBT: Pankove 等人在 1994 年报道了第一个 GaN/6H - SiC HBT^[7].理论计算表明, GaN/6H - SiC 价带偏移约为 0.2 -0.25eV,实验测试达 0.38eV.无论怎样,这么大的价带偏移对 HBT 都非常有利(提高注入比).另外, SiC 可以进行高浓度的 p 型掺杂(降低基区电阻) 又是间接带隙材料(减少基区辐射复合),因此,可望 GaN/6H - SiC HBT 有好的器件性能.实际上,在 $V_{CB} = 2V$, $I_E = 100mA$ 下,获得的电流增益达 10^5 .该器件工作温度可达 535 °C. AlGaN/GaN npn HBT 也已做出.做全氮化物 npn HBT 的困难在于 p 型基区电阻及其接触电阻太高.

HFET:它有时也称调制掺杂 FET(MODFET) 或高电子迁移率晶体管(HEMT).目前,在蓝宝石上外延的 AlGaN/GaN 的二维电子气(2DEG) 材料的室温电子迁移率已达 $1500cm^2/V \cdot s$,在碳化硅衬底上外延的这种结构的室温电子迁移率达 $2000cm^2/V \cdot s$.二维电子气的面密度在 $1 \times 10^{13}cm^{-2}$ 左右.由于 AlGaN 材料具有较大的压电效应,即使 AlGaN 层是非有意掺杂,在 AlGaN 与 GaN 界面也可能因极化引起高浓度的 2DEG.

利用外延的 GaN/AlGaN 异质结材料制备的 HFET 晶体管具有突出的 DC 和 RF 特性:最大源漏电流密度 $1.43A/mm$;击穿电压分别为 340V(栅漏间) 和 100V(源漏间,栅长 $1\mu m$);室温跨导 $270mS/mm$;截止频率 $50GHz$ ^[8];最高振荡频率 $97GHz$ ^[8];输出功率密度 $9.1W/mm(8GHz)$ ^[9];输出功率 $9.8W(8.2GHz, 2mm$ 栅宽)^[9]; GaN/AlGaN HEMT 的工作温度高达 $750^\circ C$ ^[10].

3.2 光电器件

主要介绍氮化镓基材料做的发光管(LED)、激光器(LD) 以及光电探测器.

3.2.1 发光管(LED)

第一个基于 GaN 的 LED 是 20 世纪 70 年代由 Pankove 等人研制的,其结构为金属 - 半导体接触型器件.在提高了 GaN 外延层质量和获得了高浓度 p 型 GaN 之后, Amano 等首先实现了 GaN pn 结蓝色发光管.其后 Nakamura 等在进一步提高材料质量,特别是大大提高了 p 型 GaN 的空穴浓度后,报告了性能更佳的 GaN pn 结蓝色发光管,其外量子效率达 0.18%,至少是当时商业 SiC LED 的 6 倍.1994 年, Nakamura 开发出第一个蓝色 InGaN/AlGaN 双异质结(DH) LED.1995 年及其后两三年, Nakamura 等人又实现了蓝色、绿色、琥珀色、紫色以及紫外光 InGaN 量子阱 LED^[11,12],把蓝绿光氮化镓基发光管的发光效率提高到 10% 左右,亮度超过 10 个烛光,寿命超过 10^5h .这些 LED 的电荧光谱是在室温、20mA 直流偏置电流条件下测量的.对于发射峰值波长分别为 370nm、450nm 和 520nm 的紫外、蓝色和绿色 InGaN SQW LED,典型外量子效率分别是 7.5%(紫外光)、11.2%(蓝光)、11.6%(绿光).发射最短波长的 LED 是用 AlGaIn 作有源区的 LED,其发射波长为 350nm.亮度超过 10 烛光的高亮度蓝光、绿光、黄光(600nm) 发光管早已商品化.

蓝色和绿色 LED 的发光效率分别为 51m/W 和 301m/W.与之相对照,红色 AlInGaP LED 的发光效率

为 20—30 lm/W. 常规的白炽灯的发光效率约为 20lm/W. 组合蓝色、绿色和红色 LED, 可以制备发光效率为 30lm/W 的白光 LED, 它差不多与常规的白炽灯的发光效率相同. 这种 LED 的寿命长过 10^5 h, 这比灯泡寿命长得多. 因此用氮化物的蓝色和绿色 LED 以及 AlGaInP 基红色 LED 取代常规白炽灯泡能节省能量和资源. 有人计算一个轿车约需 1000 个发光管用于照明和指示灯.

实际上已有用蓝色、绿色 InGaN SQW 发光管和 GaAlAs 或 AlGaInP 红色发光管做成的户外大屏幕彩色显示屏和用 InGaN 单量子阱绿色发光管做成的交通信号灯. 据说一大公司不再做大的阴极射线管而改用发光管系统.

3.2.2 激光二极管 (LD)

第一个氮化镓基材料激光二极管是 1995 年 12 月研制成的电脉冲 GaN-InGaN 多量子阱 (MQW) 激光二极管 (LD). 发光区是由 2.5nm 厚的 $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 层和 5nm 厚的 $\text{Ga}_{0.05}\text{In}_{0.85}\text{N}$ 层交替重叠 26 次而成. 类似结构就是所谓多量子阱 (MQW) 结构. GaN 和 $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ 分别作为波导层和夹层. 电脉冲的占空比是 0.1%. 阈值电流密度为 $4.0\text{kA}/\text{cm}^2$. 在阈值时的电压高达 34V, 这主要是 p 型电极的高阻所致. 该发光管发射波长是 417nm. 该激光器的谐振腔镜面是用反应离子刻蚀形成的, 因为难以解理蓝宝石衬底. 刻蚀的镜面比较粗糙 (约为 500Å). 一年后, 第一个氮化镓基电注入室温连续波 (CW) 激光器又由 Nakamura 等使用脊形波导结构成功地实现了. 这个 CW-LD 的寿命很短, 随后很快加长了. 仅用一年时间, 到 1997 年底时, Nakamura 等报道了寿命估计达 10,000h 的激光器^[6]. 发射 390—430nm 波长的相干光, 蓝光激光器的阈值电压为 4—5V. 该激光器长在 ELOG 衬底上. 做在 SiO_2 掩膜区没有位错的 GaN 上的 LD 的阈值电流为 48mA, 相当于电流密度 $2.7\text{kA}/\text{cm}^2$. 而做在有高密度 TD 的窗口区, 它的阈值电流密度是 $4.5—9\text{kA}/\text{cm}^2$, 比做在 SiO_2 掩膜区上的高得多. 该 LD 的夹层使用调制掺杂超晶格结构 (MS-SLS), MS-SLS 结构是由 2.5nm 非掺杂的 $\text{Al}_{0.14}\text{Ga}_{0.86}\text{N}$ 层和 2.5nm 厚 n 型或 p 型 GaN 层交替重叠 120 次而成. 使用这样的结构的目的是为了避开使用厚的 AlGaIn 夹层, 因为厚的 AlGaIn 外延层会发生龟裂. 其中 GaN 层的导电类型与 MS-SLS 所替代的夹层导电类型一致. 所有这些发光器件有源区都使用 InGaN 而不是用 GaN, 这是因为使用 GaN 做

有源区难以实现高效发光器件. 在有源区含少量 In 的 UV LED (发射波长 370nm) 的输出功率比那些有源区不含 In 的 LED (发射波长 367nm) 的输出功率高约十倍. 因此高功率的 LED 使用 InGaN 而不是使用 GaN 做有源区. 这些 LED 和 LD 有源区含有大量穿透位错 (TD), 从 $1 \times 10^8\text{cm}^{-2}$ 到 $1 \times 10^{12}\text{cm}^{-2}$. 这些位错来自于 GaN 和蓝宝石衬底之间的界面, 是由大到 16% 的晶格失配造成的. 尽管有这么多的位错, InGaN 基 LED 和 LD 的发光效率却比通常的 III-V 化合物 (AlGaAs, AlGaInP) 高得多. 实验结果表明, 发光几乎不受 TD 多少的影响. TD 只是被认为是减少了发光区的体积. 似乎 InGaN 层的 In 组分起伏或相分离对 InGaN 基 LED 或 LD 的发光起关键作用. 在 InGaN 膜生长过程中, 由于 InGaN 的相分离造成局域能态^[13]. 当电子和空穴被注入到该 LED 的 InGaN 阱中时, 在它们被大量穿透位错 (TD) 引发的非辐射复合中心俘获之前, 被局限在这些局域能态中. 这些局域态等效于受三维空间限制的所谓量子点. 如果在 InGaN 层中由 InGaN 相分离造成的势能起伏确定的载流子的扩散长度小于缺陷间隔, 那么器件的发光效率就不受 TD 的影响^[14].

3.2.3 探测器

氮化镓基 UV 探测器有单层光电导型和光伏型器件. 光导型探测器比较简单, 只使用一个单层外延材料. 光伏型探测器工作无须偏压 (低功耗), 阻抗高, 暗电流低, 响应快.

光导探测器是由表面带有指状电极的一个未掺杂或轻掺杂的外延层构成. 在半导体中的光吸收产生电子空穴对, 电子空穴被偏压电场扫出来, 形成正比于光子流量的电流.

氮化镓基光伏器件比光导型探测器响应快得多, 可用 GaN 或 AlGaIn 材料的肖特基结或 p-n 结形成.

在过去几年中, GaN 基 UV 探测器有了很大的进展^[20]. UV 探测器的需求主要来自导弹探测和跟踪系统上的应用. 为此, 研究指向截止波长较短 (280nm) 的探测器, 并且从研制单个元件到研制二维聚焦平面. 向短波移动将要求高 Al 组分 AlGaIn 的 p 型掺杂. 由于导弹跟踪的低信号的要求, 必须发展雪崩二极管 (APD) 以产生大的增益. 关键是减少漏电流 (特别是在高电压时). 探测器结果显示, 主要的影响因素是 GaN 外延层中很高的位错密度. 发展晶格比较匹配的衬底可能会明显改善探测器性能.

参 考 文 献

4 结束语

氮化镓基材料是很有希望的半导体材料.氮化镓基材料的优异特性通过半个多世纪半导体技术,尤其是材料外延技术的发展而逐步得到开发利用.特别是在短波光电子器件以及高温大功率微波器件方面,已经做出了氮化镓基高亮度的可见光以及紫外光发光管和激光器.高性能的紫外光探测器和高温高功率高频晶体管.氮化镓基发光管世界年销售量近10亿只.此外,氮化镓基材料的垂直腔面发射激光器、分布反馈激光器等也在发展之中.目前在氮化镓基材料和器件制备方面尚存在一些问题,诸如:(1)材料的高缺陷密度或者说缺乏合适的外延衬底,ELOG衬底不应该是理想的最终的解决办法;(2)与p-GaN相关的高串联电阻问题,影响制备氮化镓基HBT等器件;(3)材料缺乏解理面,不利于做端面发射激光器;(4)材料、器件成本高,影响某些应用,如取代白炽灯照明等;(5)InGaN/GaN量子阱发光机理.氮化镓基材料热电和压电效应.InGaNAs材料等的研究与开发等方面的问题.氮化镓基器件的发展在显示、照明、信息存储、光探测、航空航天以及军事装备等诸多方面已经并将继续引起很大的技术进步.

•物理新闻•

一颗值得夸耀的钻石(a diamond as big as the ritz)

对于所有夸克物质来说,它们的估计寿命是不同的,例如“奇异”夸克就要比“上”“下”夸克更不稳定.然而在中子星内部超常的高密度环境下,“奇异”夸克就有较长的寿命.

最近由美国MIT的K. Rajagopal和F. Wilczek教授所指导下的研究工作取得一些新的成果.过去普遍认为,利用RHIC加速器将物质压缩到高密度并将其冷却时,所获得的夸克物质聚集体是由“上”夸克(其电荷为 $+2/3$)和“下”夸克(电荷为 $-1/3$)所组成,其中仅有少量的“奇异”夸克(其电荷为 $-1/3$)存在,因此聚集体总体上是带有正电荷的.这样所形成的夸克球就能吸引电荷成为一个不透明的金属

- [1] Strite S, Morkoc H. J. Vac. Sci. Technol., 1992, B10(4):1237
- [2] Morkoc H et al. J. Appl. Phys., 1994, 76(3):1363
- [3] Yorder M N et al. IEEE Transaction on Electron Devices, 1996, 43:1633
- [4] Wei S H, Zunger A, Phys. Rev. Lett., 1996, 76:664
- [5] Nakahara K et al. IEEE Photonics Technol. Lett., 1998, 10:487
- [6] Nakamura S et al. Jpn. J. Appl. Phys., 1997, 36:L1568
- [7] Pakove J et al. International Electron Device Meeting Technical Digest, ed IEEE, 1994, 389
- [8] Murphy M J et al. Appl. Phys. Lett., 1999, 75(23):3653
- [9] Wu Y F et al. IEDM Technical Digest, Dec. 5-8, 1999, 925-927
- [10] Daumiller I. 56th Annual Device Research Conference Digest, Charlottesville, VA, USA, 22-24 June 1998, 114
- [11] Nakamura S et al. Jpn. J. Appl. Phys., 1995, 34:L1332
- [12] Mukai T et al. Proc. 2nd Int. Conf. on Nitride Semiconductors, Tokushima, Japan, 27-31 Oct. 1997, (LN9):516; Mukai T et al. Jpn. J. Appl. Phys., 1998, 37:L479
- [13] Chichibu S et al. Appl. Phys. Lett., 1996, 69:4188
- [14] Sugahara T et al. Jpn. J. Appl. Phys., 1998, 37:L398
- [15] Khan M A et al. Appl. Phys. Lett., 1992, 60:2917
- [16] Lim B et al. IEEE Electron Lett., 1997, 33:633
- [17] Chen Q et al. Appl. Phys. Lett., 1997, 70:2277
- [18] Osinski A et al. Appl. Phys. Lett., 1998, 72:742
- [19] Xu G H et al. Appl. Phys. Lett., 1997, 71:2154
- [20] 张德恒,刘云燕.物理, 29:82; Zhang D H, Liu Y Y. WuLi(Physics), 29:82(in Chinese)

体.但MIT的计算表明,“奇异”夸克的成分比例将与“上”“下”夸克相类似,这意味着中子星内部的夸克物质将是中性的,这样一来,夸克球事实上就成为一种对自由电子透明的物质.这一点正如F. Wilczek教授所形容的:“在每一个中子星内,都含有一颗值得夸耀的钻石,它更大,而且它的坚硬度要比普通的钻石好成千成万倍.”这颗钻石的核不是通常意义下的固体或晶体,它也没有一般钻石的刻面,但在界面处可以反射光线.总而言之,它的模样看上去像一颗钻石.

(云中客摘自 Physical Review Letters, 16 Apr., 2001)