

摘 要	5
第一章 序言	7
1.1 GaN 基材料概述	7
1.1.1 GaN 基材料的应用	7
1.1.2 GaN 基材料的基本结构和性质	8
1.1.3 GaN 基材料的生长	12
1.2 GaN 基外延层的激光剥离技术	13
1.2.1 GaN 基外延层剥离技术的应用背景	13
1.2.2 主要的剥离技术	14
1.3 无支撑 GaN 基外延层的物理性质研究	16
1.4 本工作研究的内容和论文安排	17
第二章 GaN 基外延层的激光剥离技术及相关研究	19
2.1 激光剥离技术基本原理和装置	19
2.2 GaN 基外延层的激光剥离	20
2.2.1 GaN 基外延层的激光剥离实验	20
2.2.2 实验结果和讨论	22
2.3 InGaN LD 外延膜的解理	27
2.4 总结	28
第三章 激光剥离对外延层晶体质量的影响及其物理过程分析	30
3.1 激光剥离过程对外延层晶体质量的影响	30
3.1.1 AFM 观察表面形貌	30
3.1.2 截面 TEM 观察	33
3.2 GaN 的热分解过程分析	40
3.2.1 GaN 基外延层的生长模式	40
3.2.2 激光剥离过程中热分解模式分析	42
3.2.3 激光剥离过程中热分解模式的直接证明	44
3.3 分解面观察到的与生长过程相关的形貌	49

3.4 辐照引起的分解计算	53
3.4.1 基本假设和近似处理	53
3.4.2 推导分析和计算	54
3.4.3 结果分析	55
3.5 总结	56
第四章 无支撑 GaN 外延层的物理性质	57
4.1 样品制备及实验	57
4.2 带边峰的红移	59
4.3 带边峰附近 3.37eV 左右的小峰	60
4.4 黄光峰的减弱	61
4.5 总结	65
第五章 总结	67
参考文献	69
研究生期间发表论文	73
致 谢	74

摘 要

GaN 基外延层的激光剥离技术是为了解决 GaN 基材料生长、器件制作和运行时由蓝宝石衬底引起的一系列严重问题而发展起来的一种技术,对于研究 GaN 基材料中的物理问题及发展 GaN 基材料新的外延技术和器件结构都具有十分重要的意义。我们主要围绕 GaN 基外延层的激光剥离技术及其物理过程、激光辐照引起的晶体损伤及剥离后得到的无支撑外延膜的物理性质等展开研究,并取得了初步的成果。工作主要集中在以下几方面:

1, 我们利用激光剥离技术成功地将 MOCVD 生长的 GaN 基单层外延层和 InGaN LD、InGaN LED 结构外延层与蓝宝石衬底分离。实验表明,对于原蓝宝石衬底背面抛光的和背面未抛光的外延片,在单个脉冲辐照情况下,分别在能量密度为 $400\text{mJ}/\text{cm}^2$ 和 $600\text{mJ}/\text{cm}^2$ 时实现稳定剥离。我们是已有的对大面积 GaN 基外延片成功剥离的报道中外延层最薄的 ($3\mu\text{m}$),也是首位报道对衬底背面未抛光的极薄外延层 ($3\text{-}5\mu\text{m}$) 成功剥离。首次对衬底背面抛光和未抛光外延片剥离的不同特点进行了较全面讨论,分析了影响激光剥离阈值的因素。注意到蓝宝石受到的损伤极少,我们认为剥离下来的背面未抛光蓝宝石有重复使用的可能,这具有极其重要的经济价值。对剥离后的 InGaN LD 外延膜进行了解理,得到了远好于直接解理 InGaN LD 外延片的镜面。

2, 分析对比了一次辐照和多次辐照产生的不同的辐照损伤情况,证明了在一次辐照的情况下,由于激光辐照引起的辐照损伤很浅,表面平整度很好,粗糙度较低。分析了激光剥离的物理过程,并由此解释了一次辐照时晶体损伤较小等现象。详细分析了剥离的物理过程,建立了热分解的简化模型,并计算了在特定辐照能量密度下 GaN 分解的厚度,与实验结果符合较好。同时,我们首次从原蓝宝石衬底一侧(分解面)观察到了 GaN 生长过程中的小岛合并生长模式,也是首次结合 cross-section TEM 和 plan-view AFM 分析了这种现象。

3, 通过 PL 谱分析了剥离前后单层 GaN 样品物理性质的变化。分析了应力释放导致的带边峰红移现象。观察分析了在无支撑样品中带边峰附近 3.37eV 处出现的双峰现象。我们同时注意到剥离后外延层的黄光峰明显减弱的现象,分析了导致这种现象的原因,认为是由于高位错缺陷密度的缓冲层及邻近区的分解导

致了黄光峰降低，而该区域是黄光峰的重要发光区域，位错缺陷是黄光峰的主要来源。

关键词：GaN，激光剥离，~~解理~~，~~无~~支撑，辐照损伤，红移，黄光峰，带边峰

第一章 序言

1.1 GaN 基材料概述

1.1.1 GaN 基材料的应用

GaN 系 III-V 族氮化物是重要的直接带隙的宽禁带半导体材料。由于其特有的带隙范围,优良的光、电学性质,优异的材料机械和化学性能,在蓝、绿、紫、紫外光及白光发光二极管(LED)、短波长激光二极管(LD)、紫外光探测器和功率电子器件等光电子器件和电子器件以及特殊条件下的半导体器件等领域中有广泛的应用前景,吸引着人们的浓厚兴趣。

III-V 族氮化物的直接带隙宽度从 InN 的 1.9 eV 到 GaN 的 3.4 eV 直到 AlN 的 6.2 eV,覆盖了从红光到近紫外的广泛的波长范围。在氮化物器件出现之前,半导体发光器件一般工作在红外到绿色的波长范围,缺乏从蓝、绿到紫外波段的器件,远远不能满足人们的实际需要。特别是蓝光的缺乏,使得构成全色显示的三元色不完全,不能实现全色显示。

InGaN/AlInGaN LED 的实现,覆盖了从蓝、绿、紫光到紫外光的广泛的波长范围,具有高亮度、低能耗、长寿命、响应速度快等特点,在全色显示、交通信号和指示灯、消毒灯、验钞灯等方面具有广泛的应用和巨大的市场。特别是 InGaN/AlInGaN 为基白光 LED 的开发,将取代传统的白炽灯,导致照明系统的革命。白光 LED 由于其发光波长只在可见光区,避免了白炽灯强烈的红外辐射,节省能源近 90%,同时白光 LED 寿命长、安全、方便,也没有荧光灯中存在的汞等有害物质的污染问题,被称为新一代绿色环保型固体照明光源,成为令人瞩目的焦点。

InGaN 为基蓝、紫光激光器的实现,为高密度存储开辟了道路。存储密度反比于波长的平方。当激光波长从现在 DVD 使用的 635 nm 改用 400 nm 时,存储密度能从 4.7 Gb 提高到 22 Gb 左右。InGaN 为基紫光、蓝光和绿光激光器还可用于彩色复印和打印、医疗诊断和处理等方面。此外,军事上可用于水下通信,因为海水对蓝光的吸收远小于其它波长。

此外, GaN 基材料在紫外光探测、高频大功率电子器件、表面声波电子器件等领域也有很重要的应用, 引起了工业界和国防领域的浓厚兴趣。

1.1.2 GaN 基材料的基本结构和性质

1.1.2.1 III 族氮化物的基本结构

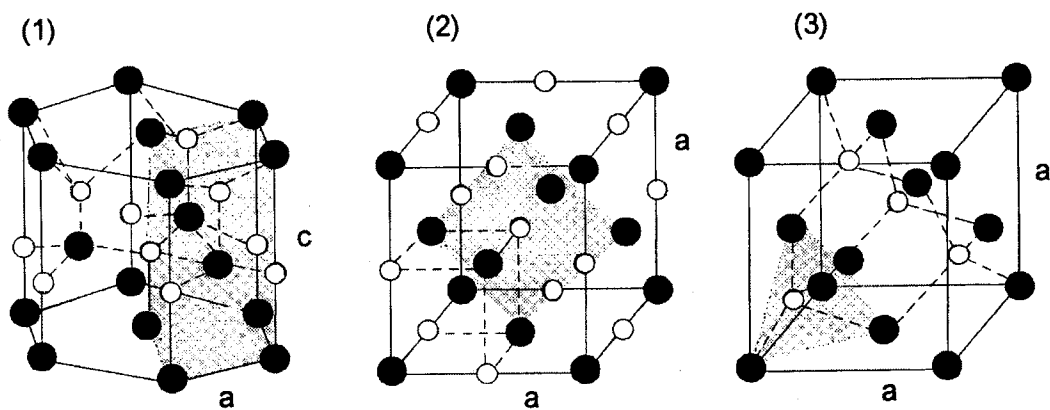


图 1-1 氮化物的三种基本结构: (1) 纤锌矿结构; (2) 闪锌矿结构; (3) 食盐结构

III 族氮化物材料主要包括 GaN、AlN 和 InN 及其合金。它们可能具有的结构有六方对称性的纤锌矿结构 [$C_{6v}(6mm)$ 点群, $C_{6v}^4(P6_3mc)$ 空间群]、立方对称性的闪锌矿结构 [T_d^2 空间群 ($F4_3m$)] 和食盐 (rocksalt) 结构, 如图 1-1 所示。其中具有六方对称性的纤锌矿结构是 III 族氮化物的稳定结构, 闪锌矿结构是一种亚稳态结构, 而食盐结构只有在高压下存在。人们实际感兴趣的是纤锌矿结构和闪锌矿结构。

III 族氮化物纤锌矿结构具有包含四个原子的六角单胞, 每个单胞由两套沿 c 轴方向错位 $3/8c$ 六角密堆积 (HCP) 的子晶格构成, 每个子晶格包含一种原子。闪锌矿结构具有立方单胞, 每个单胞由沿对角线方向错位 $1/4$ 距离的两个面心立方子晶格镶嵌而成, 单胞中的原子位置与金刚石相同。这两种结构只是原子层的堆积次序不同, 如图 1-2 所示。它们的原子最近邻位置几乎完全相同, 而次近邻位置有所不同, 因而它们的性质是很接近的。

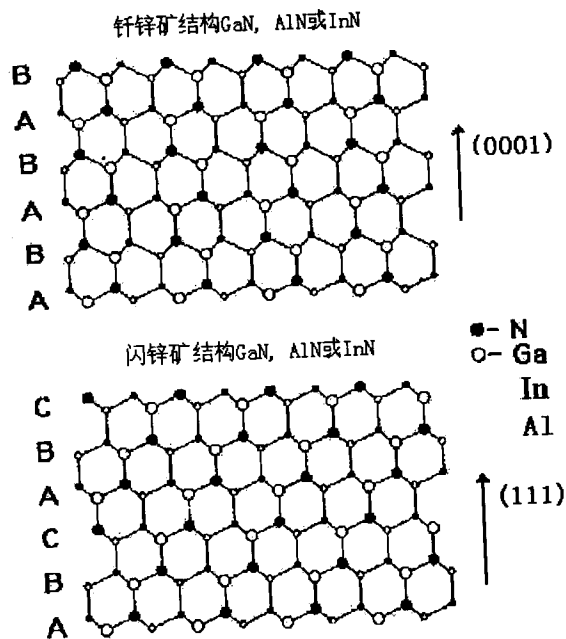


图 1-2 纤锌矿结构和闪锌矿结构的原子层的堆积次序

纤锌矿结构和闪锌矿结构的自由能比较接近, 对于 GaN、AlN 和 InN, 分别相差 15 meV^1 (或 10 meV^2)、 18 meV 和 9.88 meV^3 。由于亚稳相与稳定相在自由能方面相差很小, 因而这两相往往同时出现。而在一些特定的条件下, 例如在立方衬底上外延时, GaN 和 InN 能够形成稳定的闪锌矿结构。目前对闪锌矿氮化物的研究还相对落后, 进展比较缓慢, 其晶体质量尚远远达不到纤锌矿材料的水平, 研究和应用的主题是纤锌矿结构材料。纤锌矿结构的 GaN 是最重要也是目前研究得最多的氮化物材料, 将是下面讨论的重点。

1.1.2.2 力学、热学和化学性质

自 1928 年 Johnson 第一个合成 GaN 以来, 大量的信息表明氮化物是相当稳定的化合物, 并具有优良的硬度。在化学稳定性方面, 大量的研究表明 GaN 相当稳定, 室温下不溶于水、酸和碱⁴。在高温下, GaN 的湿法腐蚀依赖于 GaN 的

晶体质量,对于低质量的 GaN,它会被 NaOH、KOH⁵、H₂SO₄⁶和 H₃PO₄⁷等腐蚀,而高质量的 GaN 很难腐蚀。AlN 与 GaN 类似,也具有很强的抗腐蚀性能。对于 InN,由于高质量的 InN 很难获得,对其抗腐蚀性能也了解的很少。

AlN、GaN 和 InN 是高熔点化合物,比较稳定。Karpinski, Porowski⁸等人的研究表明,氮化镓在氮分压达 60kbar 时,温度达到 2300 °C 还未熔解,表明在此氮分压下氮化镓熔点超过 2300°C。从已有的报道来看,对 GaN 的热稳定性尚无一致的结论。有人⁹报道 GaN 在 750°C 下就有明显的分解;而 Morimoto¹⁰等人却发现 GaN 在 1000°C 下也没有观察到明显的分解。有研究表明¹¹, GaN 的热分解强烈的依赖于它的晶体质量,晶体质量较差的 GaN 外延片在 950°C 退火 60 分钟后会有很明显的 Ga 滴析出,而对质量较好的 GaN 外延片作同样处理则观察不到明显变化。

1.1.2.3 电学性质

GaN 的电学性质强烈的依赖于它的晶体质量。在通常制备的未掺杂 GaN 样品中,存在很高的背景电子载流子浓度,这也是阻碍 GaN 的 P 型化的一个重要原因。研究表明, GaN 中的本底电子不是来自杂质,而可能是来自 GaN 晶体中的缺陷。随着 GaN 制备技术的提高, GaN 的背景载流子浓度不断降低,现在报道的最好水平是用 HVPE 法生长的准单晶体¹²,其载流子浓度 6.7×10^{15} ,迁移率在 300K 为 $1245 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 。

GaN 的 P 型化是以 GaN 晶体质量的提高和背景电子浓度的降低为前提的,只有实现了较高的晶体质量、较低的背景电子浓度才能实现 GaN 的 P 型化。P 型掺杂主要用的是 Mg,目前普遍认为 GaN 难以 p 型化的原因在于作为受主掺杂的 Mg 原子与系统中 NH₃ 引入的 H 形成 Mg-H 络合物,在 GaN 中 Mg 被 H 钝化,不能起到受主作用。通过 N₂ 气氛下的热退火使 Mg-H 键断开, Mg 受主得以活化。目前采用 Mg 掺杂, P 型载流子浓度可到 6×10^{18} 以上¹³,但迁移率较低,室温下迁移率通常小于 $50 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 。

1.1.2.4 能带结构和光学性质

GaN 的直接带隙宽度约为 3.503 eV ($T=0\text{K}$)，其价带因晶体场导致简并解除，分裂为三个带 $\Gamma_9 > \Gamma_7 > \Gamma_7^{14}$ 。在光致发光谱中可观察到 A、B、C 三种自由激子。Chen¹⁵ 等人结合光致发光谱结果和理论分析精确地给出了 GaN 的禁带宽度 (3.504 eV, $T=0\text{K}$) 和价带分裂的大小 (见图 1-3)。

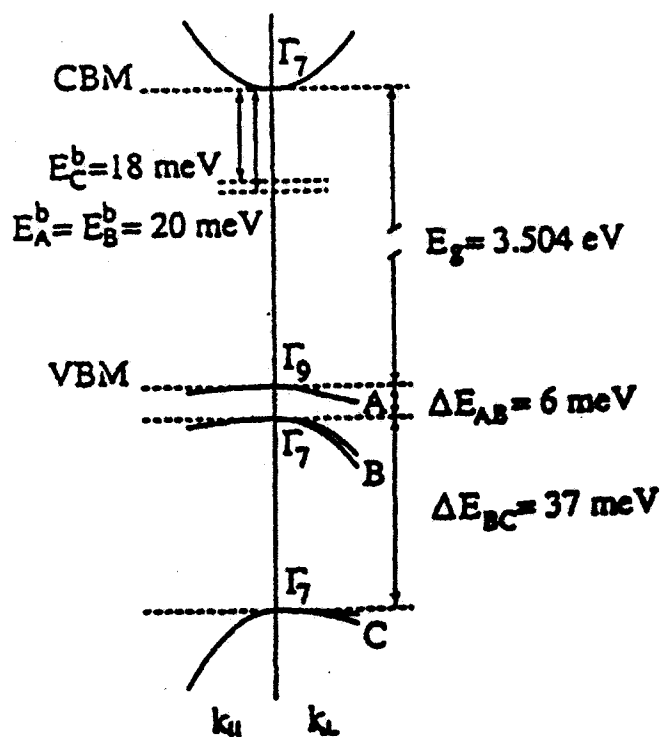


图 1-3 GaN 的能带结构

GaN 的低温光致发光谱中经常出现自由激子峰、束缚激子峰及其声子伴线等带边结构。此外还有处于低能带的施主受主对峰及其声子伴线，以及一些与 GaN 中缺陷相关的非本征跃迁峰，如位于 3.43 eV 的发光峰和位于 2.2 eV 的缺陷峰¹⁶。GaN 室温光致发光峰通常只有带边峰和 2.2 eV 的与缺陷相关的黄光峰。和高质量 III 族氮化物晶体相比，晶体质量较差的样品禁带中间将形成较多的缺陷能级，其室温光致发光谱的带边峰强度减弱，黄光峰等非本征发光增强。因而人们常用带边峰与黄光峰强度之比作为晶体质量好坏的一个标准。半峰宽窄到与热展宽相当，在低温甚至室温下观察到自由激子等 PL 谱特征也常常被看作晶体质量非常好的表征。

1.1.3 GaN 基材料的生长

曾用于生长氮化物的主要技术有 HVPE, 反应溅射, 高温高压法, CVD, PECVD, MBE, CBE, PLD, MOCVD 等。目前的主导技术是 MOCVD, 以及 MBE 和 HVPE。生长的衬底主要有蓝宝石、硅、GaAs、SiC 等¹⁷, 其中以蓝宝石运用最为普遍。

MOCVD 即金属有机物化学气相沉积 (Metalorganic Chemical Vapor-phase Deposition)。它是利用多路载气携带不同的源输运到反应室入口混合, 然后输送到衬底处, 在高温作用下发生化学反应, 在衬底上外延生长的一种技术。现有技术生长 GaN 通常是先在蓝宝石衬底上生长一个低温的成核层, 这个层为多晶结构, 对 GaN 实现二维生长极为重要, 然后再在高温下生长 1 个微米以上未掺杂层, 再在上面生长结构。MOCVD 方法生长出了质量非常高的外延晶体, 是 GaN 系材料生长的主流。

分子束外延 (MBE) 是通过 Ga 或 Al 的原子束在衬底表面与 NH_3 反应生成 GaN 或 AlN。采用等离子体辅助激发氮源等方法也生长出了较高质量的氮化物薄膜, 但其生长速率很慢, 生长时间过长, 目前只运用在研究上。氢化物气相外延 (HVPE) 以 GaCl_3 为 Ga 源, NH_3 为 N 源, 在 1000°C 左右在蓝宝石衬底上快速生长质量较好的 GaN。HVPE 具有很高的生长速率, 一般在 $50\text{-}250\ \mu\text{m/h}$, 用来制备 GaN 准体单晶衬底, 在生长较厚的情况下, 可以获得很高质量的晶体。目前人们将 HVPE 与 MOCVD 相结合生长 LD, 使之提高发光效率、降低串联电阻和实现解理面。HVPE 的缺点是很难控制生长膜的厚度, 反应气体对设备具有腐蚀性, 影响 GaN 材料纯度的提高。

目前氮化物材料基本上是生长在蓝宝石 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) (0001) 面上。人们选择蓝宝石作为衬底主要因为它相似的晶体对称性、高的热稳定性、相对较低的价格等。但是选择蓝宝石作衬底有很多很严重的问题, 我们将在 1.2 节中详细讨论。也有人在 Si (111) 衬底上生长 GaN 基外延层, 但是晶体质量较差¹⁷。SiC 衬底虽然与 GaN 之间晶格失配度较小 (3.5%), 同时有良好的导电性, 易于在其上制作电极, 但是由于价格太昂贵, 所以也很少运用。

1.2 GaN 基外延层的激光剥离技术

1.2.1 GaN 基外延层剥离技术的应用背景

如前所述,GaN 基外延膜主要是生长在蓝宝石衬底上的。蓝宝石衬底有很多优点,它在微电子工业中大量运用,生产技术成熟、晶体质量较好、价格较便宜;同时蓝宝石热稳定性很好,能运用在高温生长过程中;蓝宝石化学稳定性好、机械强度高,易于处理和清洗。蓝宝石的这些优点在 GaN 基外延膜的生长过程中很重要,但是它在后续的工艺加工和器件工作中也引起了很多问题,起了很多限制作用,主要的有以下几点:

1. 蓝宝石导电性能很差,常温下电阻率大于 $10^{11} \Omega \text{ cm}^{17}$,这引起了电极制作上的困难,通常只能在外延层上表面制作 N 型和 P 型电极。在 GaN 基器件特别是 LED 中,这还带来了特殊的困难。首先,GaN 基材料特别是 P 型的导电性能比较差,电流扩展困难,通常对 LED 的 P 型电极需要制作复杂的透明电极。其次 GaN 基材料的化学性能稳定、机械强度较高,不容易刻蚀。在功率器件中,蓝宝石不导电的性质也引起了特殊的困难,因为无法制作垂直结构的器件。
2. 蓝宝石的导热性能不好,在 100°C 约为 0.25 W/cm K^{17} ,而在主要的 GaN 基器件运用中,除探测器外,都有很强的热能散发,这对于这些 GaN 基器件的性能影响很大。特别是在大面积大功率器件中,散热问题非常突出。Lumileds 公司的实验表明传统的 AlInGaN Led(0.07mm^2) 在 200mA 时即不能工作,在 150mA 电流下,工作几个小时后性能就显著下降¹⁸,其 5mm 封装管的热阻为 140°C/W 。
3. 蓝宝石硬度太高,在自然界材料中仅次于金刚石,所以在器件制作过程中切割困难。通常要求先对蓝宝石减薄,从 400 多微米磨薄到 200 微米左右,然后才能切割。而由于蓝宝石的高硬度,这些都引起了工艺上的困难。
4. 在 InGaN LD 的制作中,由于蓝宝石硬度很高,并且蓝宝石晶格与 GaN 晶格之间存在一个 30 度的夹角,所以难于获得 InGaN LD 外延层的解理面,也就不能通过解理的方法得到 InGaN LD 的腔面。

这一点我们在第二章中还将详细论述。使用 RIE、ICP 制作解理面时又很容易引起晶格损伤。

为了克服以上困难, T. Lei¹⁹, K. S. Stevens²⁰ 等人将 GaN 基光电器件直接生长制作在 Si 衬底上以改善电导和热导性能, 但是主要由于晶体质量的原因, 这些器件的性能目前还无法和生长在蓝宝石衬底上的相比。Lumileds 公司¹⁸ 采用了倒装焊的方法来改善电流扩展和导热的能力, 取得了不错的效果。但是倒装焊所用的硅的导热能力(热导率 1.56 W/cm K)仍然不是很理想, 同时器件的有效发光面积只有 70%, 并且缓冲层可能有较强烈的光吸收, 同时该工艺较复杂。

所以, 如果能将蓝宝石衬底和 GaN 基外延层分离将更彻底的解决这些问题。通过和别的高导热高导电的材料结合, 将很好的改善器件的导热导电性能。并且蓝宝石衬底被剥离之后, 可以制作上下电极结构的器件, 可以提高空间的利用率、改善电学性能、减少工艺复杂性。同时该方法很好的解决了器件切割和 InGaN LD 的解理等问题。

同时, 虽然在蓝宝石上生长 GaN 已取得了很大的成功, 能获得较高的晶体质量, 但是由于蓝宝石衬底与 GaN 外延层晶格常数、热膨胀系数不匹配等所引起的晶体生长中的缺陷是无法根本克服的, 虽然人们采用了侧向外延等方法大大降低了缺陷密度, 但是继续降低位错密度是困难的, 同时侧向外延也有它自身的局限性, 而 InGaN LD 等对 GaN 的晶体质量提出了更高的要求。并且很明显, 外延层的晶体质量越高, 器件的性能越好, 所以继续提高 GaN 基材料的晶体质量是一个持续的问题。很明显, 采用高质量的同质外延衬底是最理想的。由于体单晶生长的困难, 目前主要集中在利用 HVPE 生长的较厚的准单晶衬底。但是由于晶格失配导致的很强的应力, 使得用 HVPE 方法生长较厚 GaN 层时, 外延片出现严重的弯曲, 严重制约了继续生长, 更不利于用 MOCVD 再在其上生长有结构的外延层。所以使用 HVPE 生长了较厚 GaN 外延层之后, 将外延层和衬底分离也是非常重要的。

1.2.2 主要的剥离技术

为了实现 GaN 基外延层与衬底的分离, 人们主要采用了力学减薄、腐蚀、

激光剥离等方法。下面基于我所熟悉的内容,对这些方法做简要介绍:

1. 力学减薄

力学减薄是最直观的一种方法。H.M. Kim²¹报道了用这种方法获得的近 9cm^2 的无支撑(free-standing)GaN准单晶。他们是采用金刚石粉对用HVPE生长的很厚($350\mu\text{m}$)的GaN外延片进行机械减薄。由于机械强度的要求,这种方法只适合对HVPE生长的较厚的外延片。同时由于外延片的弯曲变形,很容易在减薄衬底时出现裂痕。

2. 腐蚀

Kensaku Motoki²²等报道了在GaAs上用HVPE方法生长了 $500\mu\text{m}$ 的GaN外延层,再用王水将GaAs腐蚀掉的方法。为了减少位错密度,他们使用了一些特殊的生长工艺,但是位错密度分布不均匀,背景载流子浓度很高($5\times 10^{18}/\text{cm}^3$)。所以尽管该方法能很轻易的得到无支撑的GaN,但还面临提高晶体质量等很严重的挑战。

3. 自动剥离

Olga Kryliouk²³等人报道了对在 LiGaO_2 上HVPE生长的厚膜,通过控制在生长降温过程中的热过程,可以自动地实现衬底和外延层的分离。但没有见到更多的这方面的工作,也不了解其所说热过程的控制。

4. 激光剥离

GaN基外延层的激光剥离技术的发端是Kelly²⁴等人用紫外脉冲激光对GaN进行刻蚀,通过GaN对超短脉冲紫外光的瞬时吸收导致GaN的热分解。利用这种方法,Kelly得到了单个脉冲刻蚀 $10\text{-}70\text{nm}$ GaN的结果。后来Kelly²⁵等人利用这种激光脉冲热分解GaN的方法实现了GaN外延层和蓝宝石衬底的分离。在此基础上,Wong²⁶采用两步剥离法大大减少了外延层的碎裂。与别的剥离技术相比,激光剥离技术具有别的技术无可比拟的优点:首先由于GaN对这部分光的透射深度很浅(常用的波长为 248nm 的光子的透射深度约为 50nm ²⁷),这种技术对GaN基外延层的损伤很小,Wong、Sand等人通过X射线、PL谱、SEM、TEM等观察表明^{28, 29, 30},整体的晶体质量没有明显的降低。对于这一点,在第三章中我们将结合我们的工作进行详细论述。其次由于损伤小,机械强度要求不高,可以实现很薄的外延层的大面积剥离,这是前面所提到的技术无法做到的。同时,

这种剥离技术效率高, 成本很低, 对样品面积没有严格要求, 是一种很经济的技术。

目前, 激光剥离技术已成为 GaN 基外延层剥离技术的主流。基于这种技术, 人们已经制作出无 Al_2O_3 衬底的 InGaN LED³¹、InGaN LD³², GaN Schottky 晶体管³³, 高功率 AlGaIn LED³⁴ 等, 并且由于在散热、电流扩展等方面的极大改善, 这些器件较传统器件已表现出很强的优势。

尽管激光剥离技术在许多方面已经得到广泛的应用, 但是, 人们对其机理的认识还是很肤浅的。人们普遍认为这种技术的基本原理就是利用光子能量在 GaN 禁带宽度之上而在蓝宝石 (Al_2O_3) 之下的激光脉冲辐照蓝宝石背面, 透过蓝宝石, 在蓝宝石和 GaN 界面处 GaN (或 AlN 等) 强烈吸收这些激光能量, 再转化为热能而使得 GaN 发生热分解。然而, 为什么分解主要只是产生在 GaN/ Al_2O_3 界面处? 分解的温度是多少? 温度场在 GaN/ Al_2O_3 界面的分布, 这种温场分布对晶体质量、性能的影响如何? 这些都缺少系统和深入的研究。

1.3 无支撑 GaN 基外延层的物理性质研究

已有的关于剥离后无支撑的 GaN 外延层的研究主要集中在激光辐照过程对 GaN 基外延层的损伤。如前所述, Wong、Sand 等人通过 X 射线、PL 谱、SEM、TEM 等观察表明^{28, 29, 30}, 外延层整体的晶体质量没有明显的降低。但是他们主要侧重于分析激光剥离后整个外延层晶体质量的降低, 对于激光剥离所引起的损伤在纵深上的分布、损伤所在的层面等等则没有很好的研究。但是很显然, 剥离后的样品越靠近原 GaN/蓝宝石界面处损伤越严重, 越在纵深处则损伤越小。只有更深入的研究在纵深处的损伤才能更深入理解剥离对晶体质量的影响。

剥离之后, GaN 基外延层的某些物理性质会发生显著变化。例如, 剥离之后, GaN 基外延层中的应力大大降低了, 而 GaN 基外延层中的应力对其物理性质有很大的影响。特别是在量子阱、异质结等中的压电效应, 对其物理性质影响很大。Piotr Perlin³⁵ 等人观察到了应力释放后能带宽度的降低等现象。但是人们对应力释放对光谱的影响、对各种结构的 GaN 基外延层性质的影响等等仍然缺乏深入系统的研究。剥离同时去除了缓冲层 (有关论证请见第三章), 这也可能对 GaN

基外延层性质产生重要影响。目前,有关剥离对GaN基外延层性质的影响还缺乏深入系统的研究,有待深入发掘,这对于理解应力、缓冲层等对GaN基外延层性质的影响有很大的帮助。

剥离之后,原来应力、缓冲层等等影响GaN基外延层性质的变量被消除或被大大降低了影响,使得我们有可能在一个更简单的多变量系统里分析评价各变量(影响因素)对外延层性质的影响。同时,剥离提供了一种新的观察角度,以前由于坚硬的蓝宝石衬底所引起的一些测试分析等方面的困难被大大降低。有关这些方面的内容可以说目前还没有深入的研究,还有待深入发掘。

1.4 本工作研究的内容和论文安排

本文主要研究了 GaN 基外延层的激光剥离技术及相关物理问题。我们实现了对极薄(3-5 μm)的 GaN 基外延层的大面积剥离,是已有的成功对 GaN 基外延层大面积剥离的报道中外延层最薄的之一,同时本文是第一次报道对大面积原衬底未抛光外延片的成功剥离。研究了剥离对 GaN 基外延层的激光辐照损伤,分析了由于一次辐照和多次辐照产生的不同的辐照损伤情况,证明了在一次辐照的情况下,激光辐照引起的辐照损伤很浅。分析了激光剥离的物理过程,并由此解释了一次辐照时晶体损伤较小的原因。根据我们对剥离的物理过程的分析,我们建立了热分解的简化模型,并计算了在特定辐照能量密度下 GaN 分解的厚度,与实验结果符合较好。我们同时研究了由于激光剥离导致的应力释放、缓冲层去除等所带来的新的物理现象,发现了带边峰红移、黄光峰的减弱、带边峰附近出现的 3.362eV、3.376eV 的小峰等现象,对于研究黄光峰的起源,应力对某些发光模式的影响等很有意义,我们也尝试对其进行了解释。

本论文的安排为:

第二章介绍了激光剥离的基本理论和实验,描述了对衬底背面抛光和未抛光的外延片剥离的不同特点,并分析了荧光显微镜下看到的不同的损伤形貌,比较了两种方法对外延层的损伤。同时对剥离下来的 InGaN LD 外延膜进行了解理,得到了解理面。

第三章深入分析了激光剥离所引起的辐照损伤和热分解的物理过程等。深入分析对比了一次辐照和多次辐照产生的不同的辐照损伤等情况。分析了激光剥离

的物理过程，并由此解释了一次辐照时晶体受损伤较小的原因。我们首次从原蓝宝石衬底一侧（分解面）观察到了 GaN 生长过程中的小岛合并生长模式，也是首次结合 cross-section TEM 和 plan-view AFM 分析了这种现象。建立了热分解的简化模型，并计算了在特定辐照能量密度下 GaN 分解的厚度，与实验结果符合较好。

第四章通过 PL 谱分析了单层 GaN 样品物理性质的变化。分析了应力释放导致的带边峰红移现象。初步分析了在剥离后的样品中带边峰附近 3.37eV 处出现的双峰现象。我们同时注意到剥离后外延层的黄光峰明显减弱的现象，分析了导致这种现象的原因。

最后对本论文的工作进行了总结，并对以后的工作提出了建议。

第二章 GaN 基外延层的激光剥离技术及相关研究

为了解决 GaN 基材料生长和器件制作、运行时由于蓝宝石衬底所引起的一系列严重问题，我们研究了 GaN 基外延层的激光剥离技术。由于衬底背面抛光很困难并且有不利于激光剥离的因素，所以实现对背面未抛光的样品的剥离是很重要的，我们研究了对衬底背面抛光和未抛光的外延片剥离的不同特点，实现了上述两种样品极薄（3-5 μm ）GaN 基外延层的剥离，并分析了剥离后薄膜的不同特点。同时由于 InGaN LD 外延层的解理对器件制作和性能很重要，我们对剥离后的 InGaN LD 外延层薄膜进行了解理，分析了解理面。

2.1 激光剥离技术基本原理和装置

GaN 基外延层的激光剥离技术是利用 GaN 和蓝宝石禁带宽度的差异，局部性的加热蓝宝石/GaN 界面处的 GaN，使得 GaN 热分解生成低熔点的镓和氮气，实现 GaN 基外延层和蓝宝石衬底的分离。基本的过程说明如下：

样品粘在竖直的样品台上，紫外脉冲激光通过透镜聚焦以一定的能量密度从蓝宝石一侧入射 GaN 基外延片，如图 2-1 所示。通过移动样品台实现激光脉冲在整个样品上的扫描。

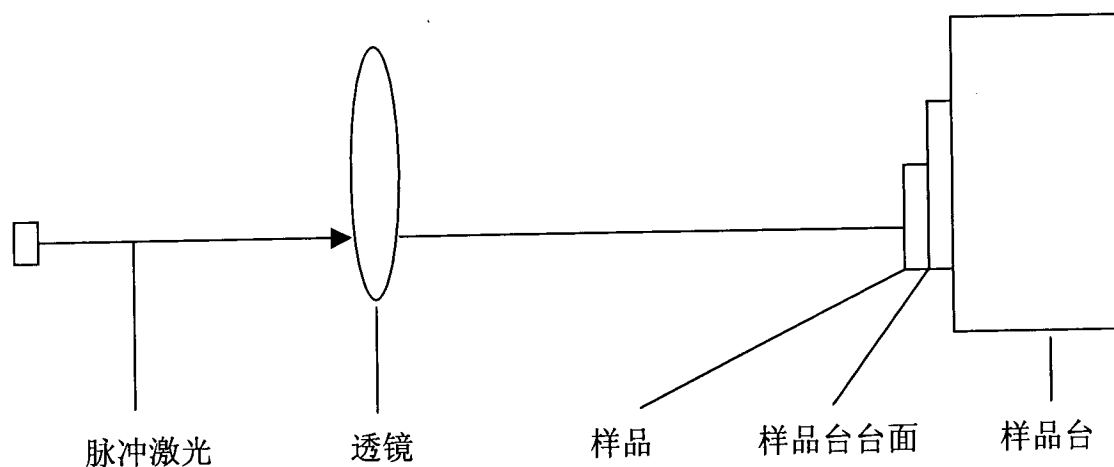
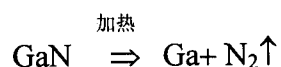


图 2-1 激光剥离基本装置图

由于蓝宝石的禁带宽度为 8.1-8.6eV¹⁷，大大高于入射光子能量（5eV），所以蓝宝石对该波长的脉冲激光基本不吸收，脉冲激光透过蓝宝石辐照到蓝宝石/GaN 界面处。在此处 GaN 的禁带宽度（3.4eV）低于光子能量，所以 GaN 很强烈的吸收这些光，并将其转化为热，使得 GaN 发生热分解，生成低熔点的 Ga 和 N₂。反应式如下：



通过扫描整个样品使得GaN基外延层与蓝宝石分离。

2.2 GaN 基外延层的激光剥离

2.2.1 GaN 基外延层的激光剥离实验

我们主要对三种外延片进行了剥离，一种是单层 GaN 外延片，一种是 InGaN LED 外延片，一种是 InGaN LD 外延片，都是较薄的（3-5μm）用 MOCVD 生长的外延片。

所用衬底为(0001)晶向 Al₂O₃ 单面抛光片，生长过程中的详细参数请参看相关文献³⁶。单层 GaN 样品为首先在 Al₂O₃ 衬底上低温生长 25nm 的缓冲层，再在高温下生长 3μm 单层非故意掺杂 GaN 层，如图 2-2 所示。InGaN LED 样品为首先在 Al₂O₃ 衬底上生长 25nm 的缓冲层，接着生长 1μm 的非故意掺杂层，然后生长 2μm 的掺 Si 的 N 型层，再生长 5 个 InGaN 量子阱，以 GaN 作为势垒，厚度分别为 2nm 和 5nm，最后生长了 0.3μm 的 P 型层，总厚度为 3.5μm，如图 2-3 所示。

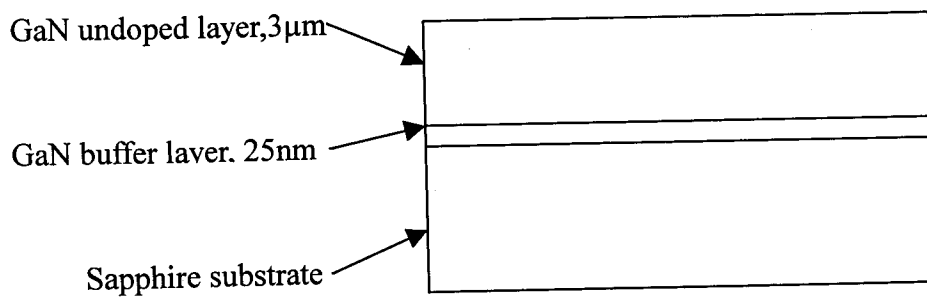


图 2-2 单层 GaN 样品

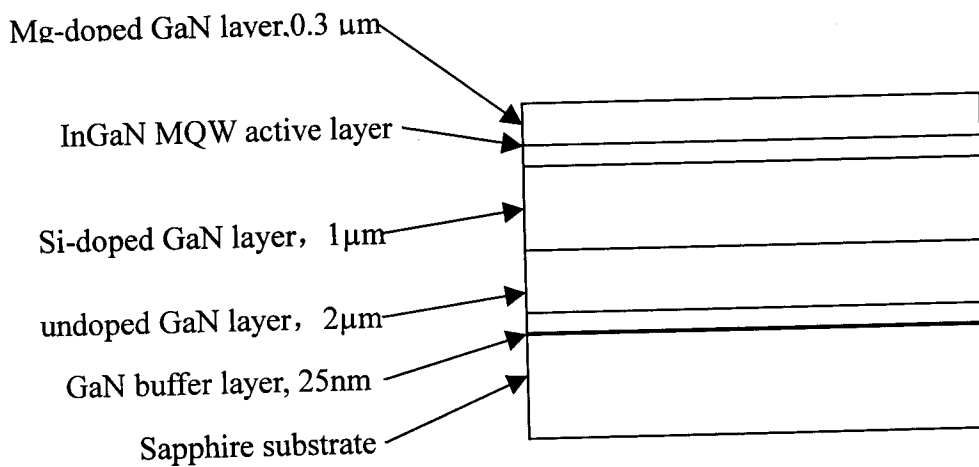


图 2-3 InGaN LED 外延层结构

对于 InGaN LD 外延片, 在 Al_2O_3 衬底上依次生长了 25nm 的缓冲层, $1\mu\text{m}$ 的未掺杂层, $2\mu\text{m}$ 的掺 Si 的 N 型层, $0.1\mu\text{m}$ 的 $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ (Si:) 层, 接着生长了多周期的 AlGaN (Undoped)/ GaN (Si:) 超晶格作为覆盖层, $0.1\mu\text{m}$ GaN (Si:) 波导层, 4 个 $\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.08}\text{N}/\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ 量子阱, p 型 $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 电子限制层, $0.1\mu\text{m}$ p 型 GaN 波导层, 多周期的 $\text{Al}_{0.14}\text{Ga}_{0.86}\text{N}$ (Undoped)/ GaN (Mg:) 超晶格覆盖层, 最后是 $0.05\mu\text{m}$ p 型 GaN 接触层, 总厚度约为 $5\mu\text{m}$, 如图 2-4 所示。

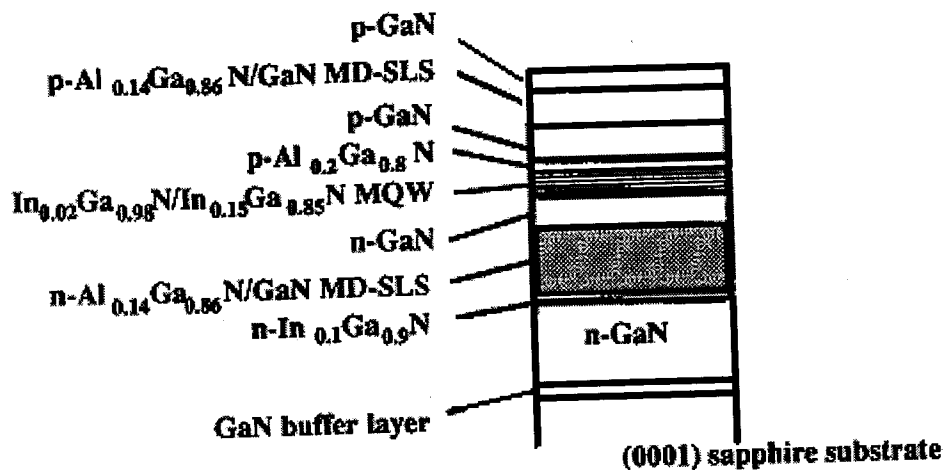


图 2-4 InGaN LD 外延层结构图

对于这三种外延片，对部分外延片的衬底进行了抛光以减少散射损耗，其余没有做任何处理而保持粗糙的背面

为了适于粘接，GaN 外延片首先进行了脱脂处理，然后粘在硅片或玻璃片上。然后再将这些片子粘在竖直的移动平台上。实验中使用的是波长为 248nm 的 KrF 准分子激光器，脉冲宽度是 25ns。脉冲激光经过一个焦距为 100 厘米的透镜聚焦，从蓝宝石一侧对外延片进行辐照。通过移动平台实现激光脉冲对整个外延片的扫描，实现整片面积上界面处的 GaN 分解。然后通过加热样品到 30°C 以上，使得镓熔化，移走蓝宝石衬底实现外延层和衬底的分离，得到完全无支撑的 GaN 外延片。

2.2.2 实验结果和讨论

已有的报道表明激光辐照时存在一个阈值，当能量密度低于此值时，GaN 不发生热分解。能量密度太大时，会造成外延层的损伤，因此能量密度是决定能否成功剥离的最重要的参量。实验中通过改变脉冲能量和光斑大小来调整辐照能量密度。

对于衬底背面抛光的样品，在单个脉冲辐照的情况下，能量密度大于 200mJ/cm² 时，从蓝宝石一侧看去有微弱的颜色变化，在能量密度大于 300mJ/cm²

时有比较明显的银白色斑点，表明有 GaN 发生热分解而生成金属镓，但还不能实现剥离，在能量密度大于 $400\text{mJ}/\text{cm}^2$ 时可以实现稳定的剥离。这些结果和文献报道是基本一致的³⁷。采用能量密度为 $400\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的单个激光脉冲，得到了面积约为 1cm^2 的无蓝宝石衬底的 GaN 单层薄膜，如图 2-5 所示，以及面积约为 1cm^2 的无蓝宝石衬底的 InGaN LED 薄膜，如图 2-6 所示。

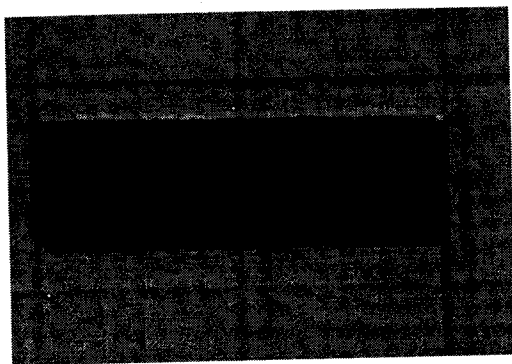


图 2-5 剥离下来的单层 GaN 薄膜，原外延片衬底背面抛光

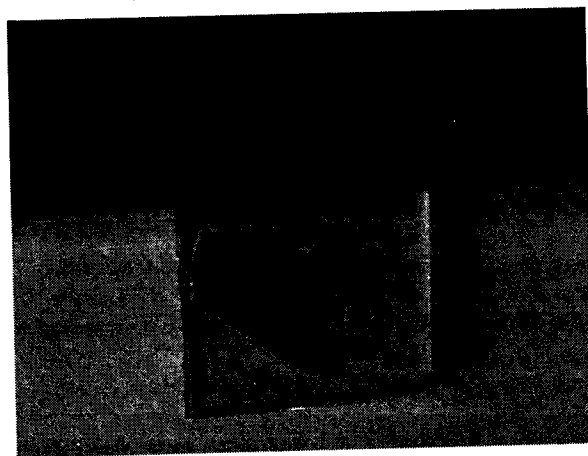


图 2-6 剥离下来的单层 GaN 薄膜，原外延片衬底背面抛光

我们对衬底背面未抛光的单层 GaN 和 InGaN 多量子阱 LD 结构外延片进行了激光剥离。未抛光的衬底由于表面粗糙，对辐照激光的散射作用较大，能量损耗可以达到 20% 以上³⁸。因此剥离未抛光的外延片需要比剥离抛光的外延片更高的能量密度。在剥离实验中，当能量密度大约为 $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ 时 GaN 开始有颜色的变化，能量密度达到大约 $600\text{mJ}/\text{cm}^2$ 时可以实现稳定的大面积剥离，此时 GaN 分解处有很明显的银白色斑点。通过激光脉冲扫描，分别得到了 $12\text{mm} \times 10\text{mm}$ 的单层 GaN 薄膜（图 2-7），和 $6\text{mm} \times 6\text{mm}$ 的 InGaN 多量子阱 LD 结构薄膜（图 2-8）。

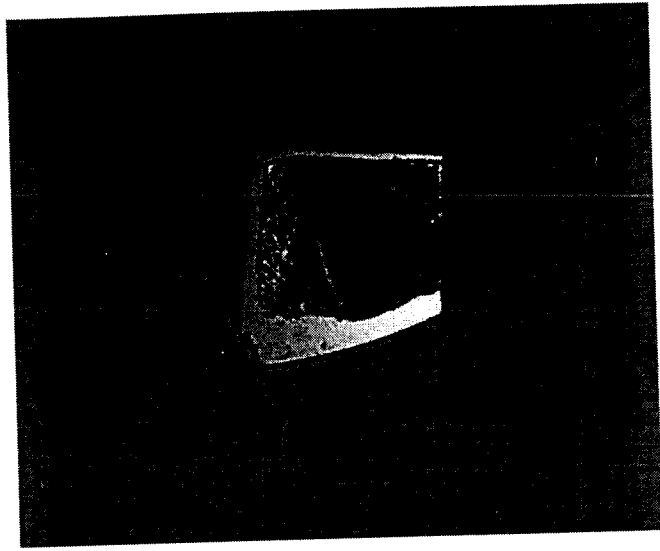


图2-7 剥离下来的单层GaN薄膜，原外延片衬底背面未抛光

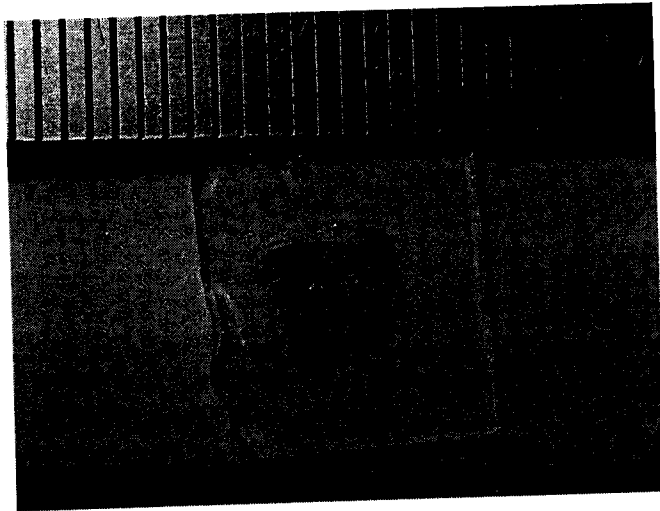


图 2-8: 剥离下来的 InGaN LD 薄膜，
原外延片衬底背面未抛光，角上四个黑点为测试用电极

高倍光学显微镜观察表明，这些薄膜均非常完整，没有发现任何裂痕，但是这些GaN基薄膜在荧光显微镜下观察都存在一些黄色的小片。比较背面抛光样品和背面未抛光样品发现，对于背面抛光样品，这些小片分部均匀，较为细小，如图2-9所示；而对于背面未抛光样品，总体上来说更为平整，只在原光斑连接处出现稍大的黄片，如图2-10所示，而在其他区域则十分平整，表明背面未抛光样品受到的辐照损伤更少。

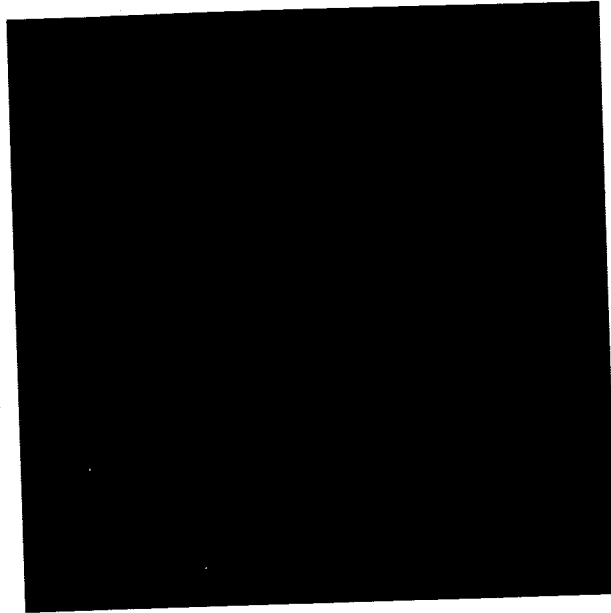


图2-9 50倍荧光显微镜观察到的分解面，原衬底背面抛光

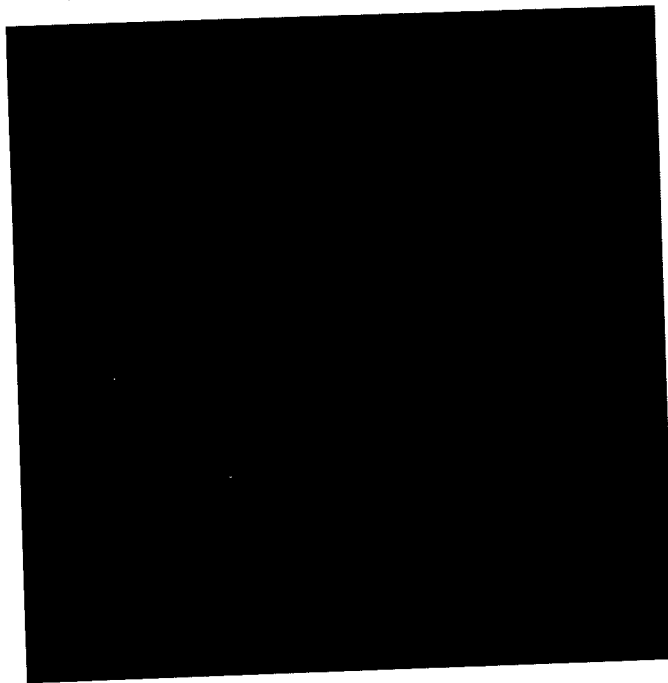


图2-10 50倍荧光显微镜观察到的分解面损伤处，原衬底背面未抛光

Kelly³⁸ 认为激光散射有利于改善激光辐照的均匀性，这与我们所观察到的原衬底背面未抛光样品在光斑照射中心区域分解面极高的平整度是一致的。也是在背面未抛光的样品中我们用 AFM 观察到了表明辐照损伤很小的现象，我们将在下一节详述。我们认为，通过加大每次辐照引起的分解区域的面积以及调节好能量和光斑间距，背面未抛光样品的平整度会更高。而对于背面抛光的样品，其不平整性是由于抛光本身不均匀引起的，这只有通过更好的改善抛光度才能做到，

而这是很费工时和材料的，并且通常会将外延片减的更薄而容易引起弯曲。

以上现象均与外延层结构无关，表明在我们的实验条件下，在我们的样品厚度范围内（3-5 μm ），厚度及外延层结构对激光剥离没有太大影响。但是外延层太薄时，在完全无支撑的情况下，即胶被溶解掉的情况下，更容易碎裂。在我们的实验中 3 μm 的单层 GaN 薄膜比 5 μm 的 InGaN LD 更容易碎裂。

我们所用的外延片外延层都很薄（3-5 μm ）。很明显，外延层越薄越难以成功剥离。已有的关于 GaN 外延片激光剥离的实验报道主要是针对很厚的 MOCVD 外延膜（7-20 μm ）^{37,39} 或更厚的 HVPE 生长的准体单晶 GaN³⁸。我们是已有的对 GaN 基外延片成功剥离的报道中外延层最薄之一。

已有的报道主要都是对衬底背面抛光的外延片剥离。抛光可以减少由于散射带来的能量损耗。但抛光过程由于蓝宝石衬底的高硬度而变得很困难，要求很多次减薄抛光的过程，耗费工序和材料。同时 GaN 基外延片在蓝宝石衬底被减薄得较薄的情况下会由于应力而出现弯曲，在大面积外延片中尤其明显，而这种弯曲显然是不利于粘结的，并且这种弯曲容易带来裂痕。Kelly³⁶ 等人分析了这种弯曲对剥离过程的影响，他认为由于在剥离区和未剥离区应力的差异，这种弯曲很容易使得样品产生裂痕。所以，实现背面未抛光样品的激光剥离是很有价值的。我们是首位报道对衬底背面未抛光的极薄外延膜成功剥离。同时，对于背面未抛光的蓝宝石，我们在第三章将会看到，其受到的损伤很少，还可能被重复使用，这具有极其重要的经济价值。

以上我们的实验和分析表明，衬底背面抛光样品较背面未抛光样品需要的能量阈值低 30-40%，说明粗糙的背面对能量散射损耗较大，这也是影响能量阈值的主要因素。但是另一方面散射提高了光斑的均匀性，所以比较而言，原衬底背面未抛光的样品较背面抛光的样品分解面表面光洁度更高。当然对于衬底背面抛光样品，分解面表面光洁度是由原衬底抛光程度决定的，衬底背面抛光度越高，分解面越光洁。但是由于蓝宝石抛光的困难，这受到了很大限制。

我们的实验表明外延层结构对于激光剥离是没有明显的影响，并且在我们的样品厚度范围内（3-5 μm ），厚度对激光剥离也没有太大影响。外延层厚度对剥离的影响由于条件限制没能深入研究，但对于大多数研究和应用，外延层厚度都

处于这个厚度范围 (3-5 μm 或更厚)。

2.3 InGaN LD 外延膜的解理

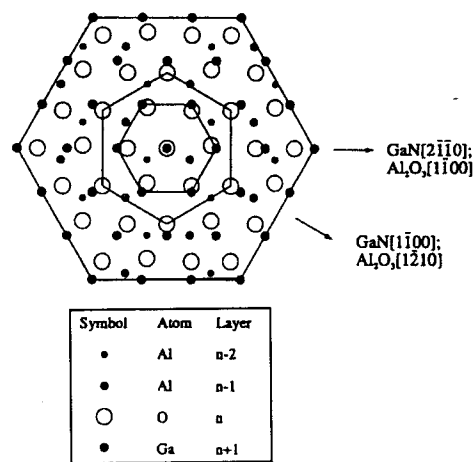


图 2-11 GaN 和蓝宝石界面图

我们运用上述激光剥离技术对蓝宝石衬底InGaN多量子阱 LD结构外延片进行了剥离，将LD结构薄膜转移到容易解理的新衬底上，如四方晶向的硅片或InP晶片。通过解理新衬底实现InGaN多量子阱 LD结构的解理。具体方法如下：将InGaN LD外延片粘在(001)晶向的硅片或InP晶片上，以硅或InP的一个解理面作为基准面，使蓝宝石解理面与此基准面相平行，由于在生长过程中六方晶向GaN的解理面与蓝宝石衬底解理面之间形成了一个30度的夹角，如图2-11所示，所以GaN解理面将正好与硅或InP垂直于基准面的解理面相平行。通过解理与硅片或InP晶片基准面相垂直的解理面，即可获得GaN外延层解理面。利用扫描电镜(SEM)对该解理面与直接解理蓝宝石得到的GaN面进行了对比，图2-12和图2-13分别为解理剥离下来的InGaN LD薄膜所得解理面和直接解理蓝宝石得到的GaN面。从图中可以看出剥离下来的InGaN LD薄膜所得解理面平整光滑，质量要远远好于直接解理蓝宝石衬底所得GaN面。为进一步加工激光器谐振腔创造了条

件。

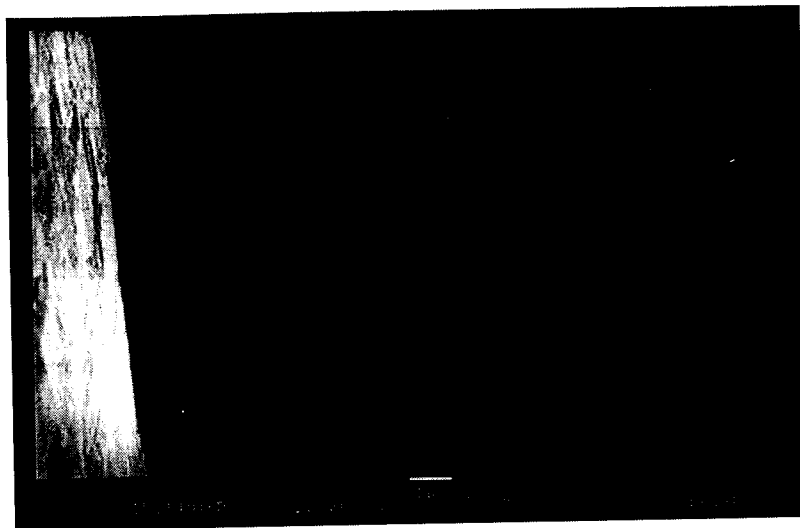


图2-12: 剥离下来的InGaN LD薄膜解理面图

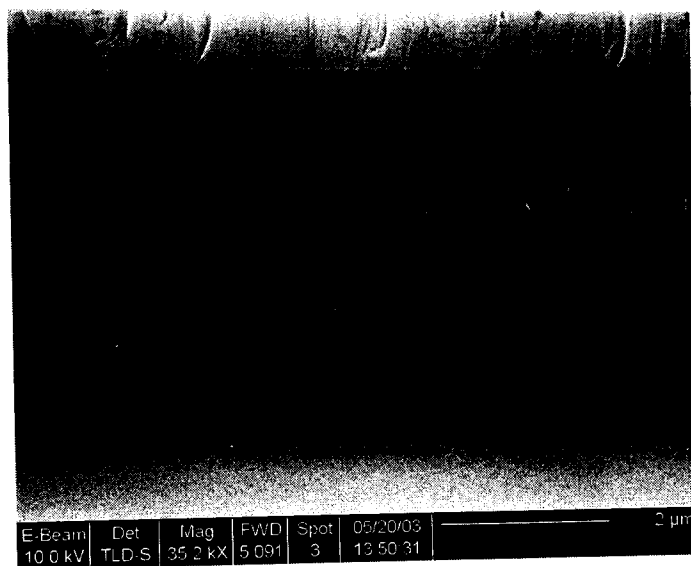


图2-13: 直接解理蓝宝石得到的InGaN LD面

2.4 总结

我们利用激光剥离技术成功地将MOCVD生长的GaN基单层外延层和InGaN LD、InGaN LED结构外延层与蓝宝石衬底分离。实验表明,对于背面抛光的样品,在单个脉冲辐照情况下,激光剥离所需的能量密度阈值约为 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$,能量密度大于 $400\text{mJ}/\text{cm}^2$ 时可以实现稳定的剥离。对背面未抛光的外延片,能量密度阈值约为 $300\text{mJ}/\text{cm}^2$,在大约 $600\text{mJ}/\text{cm}^2$ 时可以实现稳定剥离。并对影响激光剥

离阈值的因素进行了讨论。我们是已有的对GaN基外延膜成功剥离的报道中外延膜最薄的之一(3-5 μm)，也是首位报道对衬底背面未抛光的极薄外延膜(3-5 μm)成功剥离。对于背面未抛光的蓝宝石，还可能被重复使用，有极其重要的经济价值。剥离后GaN基外延薄膜易于解理，镜面平整光滑，根本上克服了蓝宝石难以解理、不易制备 InGaN LD解理面的困难。

第三章 激光剥离对外延层晶体质量的影响及其物理过程分析

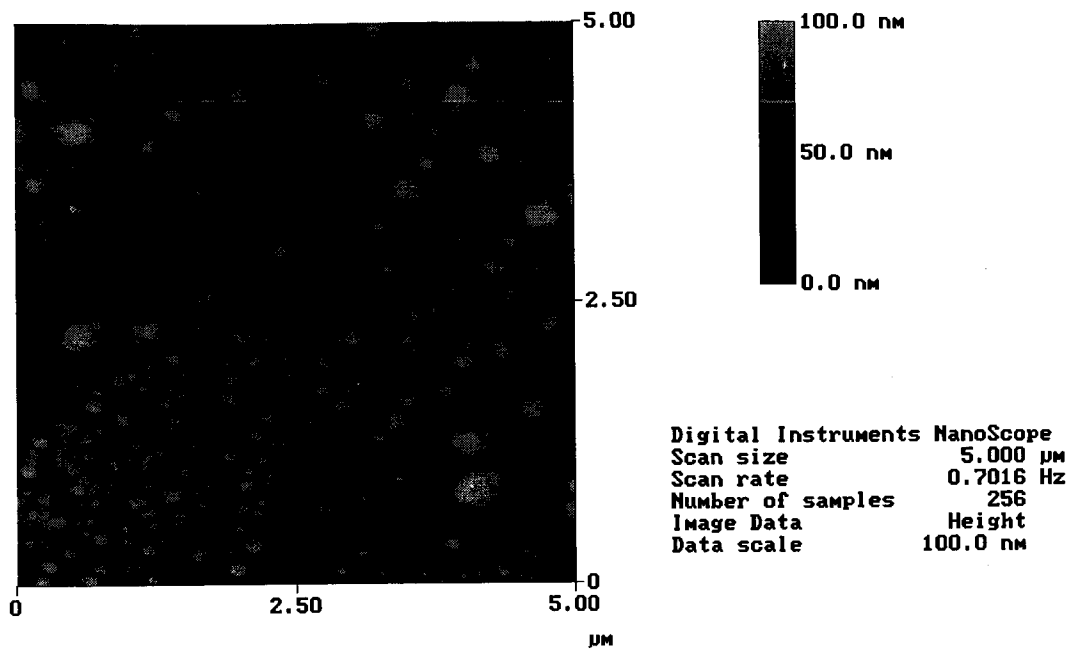
激光剥离过程对 GaN 基外延层不可避免的会带来一定损伤, 如果损伤太严重可能引起晶体结构、性质的较大改变。本章通过 TEM、SEM、AFM 分析了辐照损伤, 从表面、截面两个角度论证了单个激光脉冲辐照引起的损伤是较小较浅的。我们还分析了激光剥离的物理过程, 并解释了辐照损伤较小的原因, 同时给出了辐照能量与 GaN 热分解的厚度的关系, 提出了分解过程的简单模型。分析了在分解面观察到的表面的畴状结构。

3.1 激光剥离过程对外延层晶体质量的影响

为了分析剥离过程中激光辐照对 GaN 基外延层晶体质量的影响, 除了进行前一章提到的显微镜观察和荧光显微镜观察, 我们还作了 TEM、SEM、AFM 观察, 从截面、分解面两个角度进行了分析。由于原衬底背面未抛光样品的分解面表面形貌更好, 我们主要是针对原衬底背面未抛光的样品。结果表明 GaN 基外延层仅受到局部损伤, 分解面表面形貌平整, 粗糙度较低。对于大部分仅受到一次辐照的区域, 辐照引起的分解为 130nm 左右, 辐照损伤在分解面之上 250nm 以内, 同时损伤区晶体质量也保存较好; 对于多次辐照区, 在分解面上 130nm 以内被辐照为非晶或类非晶, 在分解面上 130nm-600nm 区域, 存在一定晶体损伤, 但随着深度减少, 在分解面上 600nm 以上区域, 没有任何明显的辐照损伤。详细讨论如下:

3.1.1 AFM 观察表面形貌

我们主要对原衬底背面未抛光的 InGaN LD 薄膜样品分解面进行了 AFM 观察。图 3-1 为未洗掉 Ga 的 AFM 图, 其表面粗糙度(rms)为 14.3nm。图 3-2 为洗掉镓后的 AFM 图。洗掉 Ga 后显示出表面基本为热分解引起的不规则形貌, 表面粗糙度为 28.8nm, 显示了较高的平整度。但是, 洗掉 Ga 后表面形貌明显较未洗掉 Ga 粗糙, 表明由于 GaN 的分解, 残余的 Ga 将表面的起伏掩盖, 使得所看到的表面较实际平整。



2.001

图 3-1 分解面洗掉 Ga 前的 AFM 图

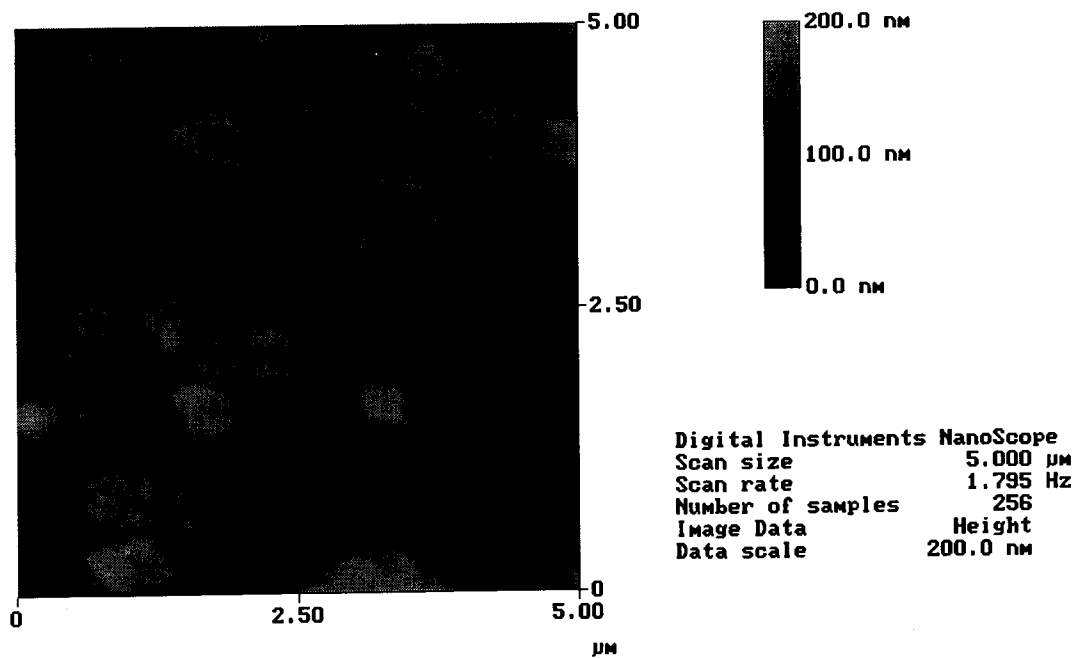


图 3-2 分解面洗掉 Ga 后的 AFM 图

图3-3为洗掉Ga后蓝宝石表面AFM图，没有任何GaN残留，显示了很好的剥离效果。表面极其光洁平整，表明蓝宝石基本没有受到损伤。整个面积粗糙度为17.2nm。由于不能排除凸起的小点为污染物，所以我们选择没有小凸起处作局部分析表明（小框内），该处平整度为4.7nm,显示了极好的平整度。我们认为蓝宝石受到的损伤较小主要是由于蓝宝石不吸收激光，同时蓝宝石的机械强度和热稳定性非常好的缘故¹⁷。考虑到蓝宝石表面光滑的形貌，我们认为蓝宝石表面并没有明显分解，剥离时界面处瞬间温度不会太高。但是可以看出蓝宝石表面还是有点变形，可能出现了微弱的熔化，考虑到蓝宝石的熔点为2030⁰C¹⁷，我们认为剥离过程中瞬间温度略高于2030⁰C。蓝宝石形变的另一个原因可能是因为在激光辐照时存在一个微爆炸过程，Tavernier⁴⁰认为辐照时分解产生的N₂等可能能达到6Gpa的气压，在高温下这个微爆过程肯定会对表面形貌有影响。

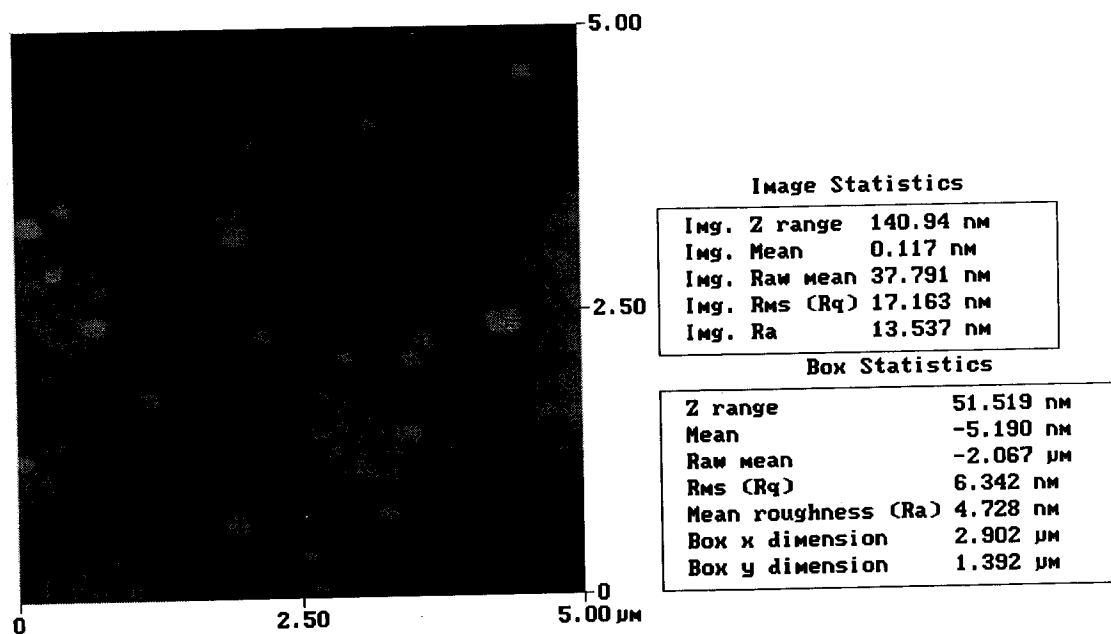


图 3-3 剥离后蓝宝石表面 AFM 图

由于蓝宝石受到的损伤很少，所以其还可能被重复利用，有极其重要的经济价值。

由于所选区域不可能太大，这些结果不能完全代表整个平面。但是我们认为这些结果仍然很好的说明了剥离后的分解面平整度是比较好的，因此由于剥离引起的晶体损伤也可能是比较小的，在纵深上可能是较浅的。

3.1.2 截面 TEM 观察

我们主要对剥离下来的 InGaN LD 薄膜样品进行了截面(cross-section) TEM 观察。样品的制样过程如下:

首先将一块 7X8mm 大小的 InGaN LD 外延片用电镜制样专用 AB 胶粘在一片硅片上,用夹钳夹紧,使得胶尽可能薄,再加热固化。然后用前述激光剥离方法将蓝宝石衬底剥离,洗去镓。用线锯将样品制成 2.5X3.5mm 小块,如图 3-4 所示。再将两个这样的小块样品面对面用 AB 胶粘好,对齐,用夹钳夹紧,加热固化,形成牢固的:硅/胶/GaN 基外延层/胶/GaN 基外延层/胶/硅的结构。再用线锯将该小块沿横截面锯成 0.5mm 厚的薄片。将该薄片用低熔点的蜡粘在铁托上,用砂纸将薄片减薄到 20 μ m 左右。再用 AB 胶将铜环粘在该薄片上,保持铜环中心空洞不受胶污染。将粘有样品的铁托加热,这样使样品粘在铁托上的蜡就融化了,而粘住样品和铜环的 AB 胶却固化了,这样可以轻易将样品取下,同时铜环的支撑符合观察的要求。再将该样品用离子束减薄仪减薄到中心出现小洞即制得样品。(由于该制样过程避免了去切割减薄硬度极高的蓝宝石,所以制样过程中的难度和制样时间都被极大减少,实际上这也是我们发明的一种相当巧妙高效的制作 GaN 截面 TEM 样品的技术。)

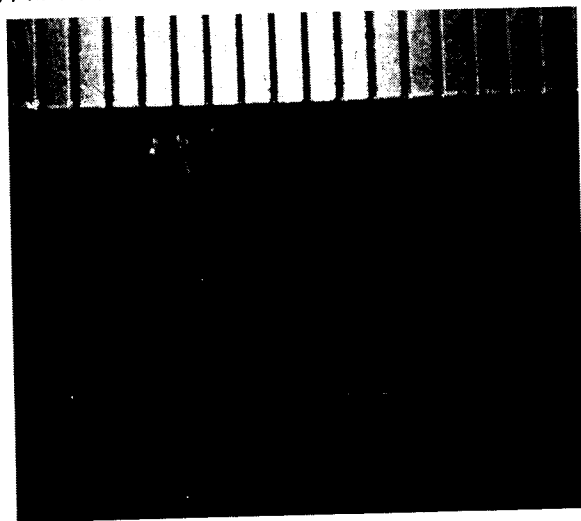


图 3-4 粘在 Si 片上的外延膜切割后用于 cross-section TEM 样品制备

我们看到,在制样过程中,最中间的胶粘有两片 InGaN LD 薄膜,如图 3-5 所示,这样可以大大增加制样成功的机会和适合 TEM 观察的区域。中间胶所粘着的为两外延膜的分解面。

由于实验条件的限制,在剥离时,我们在样品上密排地将激光斑点扫过整个

样品，而不能一个光斑就使整个较大面积的样品剥离。所以尽管整个分解面大部分面积只受到一次辐照，但在光点的交界处则受到 2 次甚至 3 次辐照。一次辐照和多次辐照所引起的损伤很明显是不同的，这在我们的样品中也有所反映。我们认为图 3-5 所示的左右两侧外延层分别对应一次辐照和多次辐照。下面我们将通过详细分析，逐步认清两外延层的辐照损伤情况。

图 3-5 左侧为整个外延层的截面图，可以明显的分辨出最上面的 P 型超晶格层，中间的有源区和波导区，以及 N 型超晶格区和最下面的 N 型及未掺杂 GaN 区。同时得到了在更高放大倍数下分辨更细节结构的 TEM 像，以及高分辨晶格像，说明制样相当理想。对于左侧外延层，TEM 观察到的厚度 (4945nm) 与 SEM 观察到的直接解理外延层的厚度 (5072nm) 对比表明，有约 130nm 的 GaN 层被分解，但是受到分辨能力、外延层厚度不均匀性等限制，存在较大误差。对于右侧外延层，由于制样的原因，没有得到分解厚度的数据。

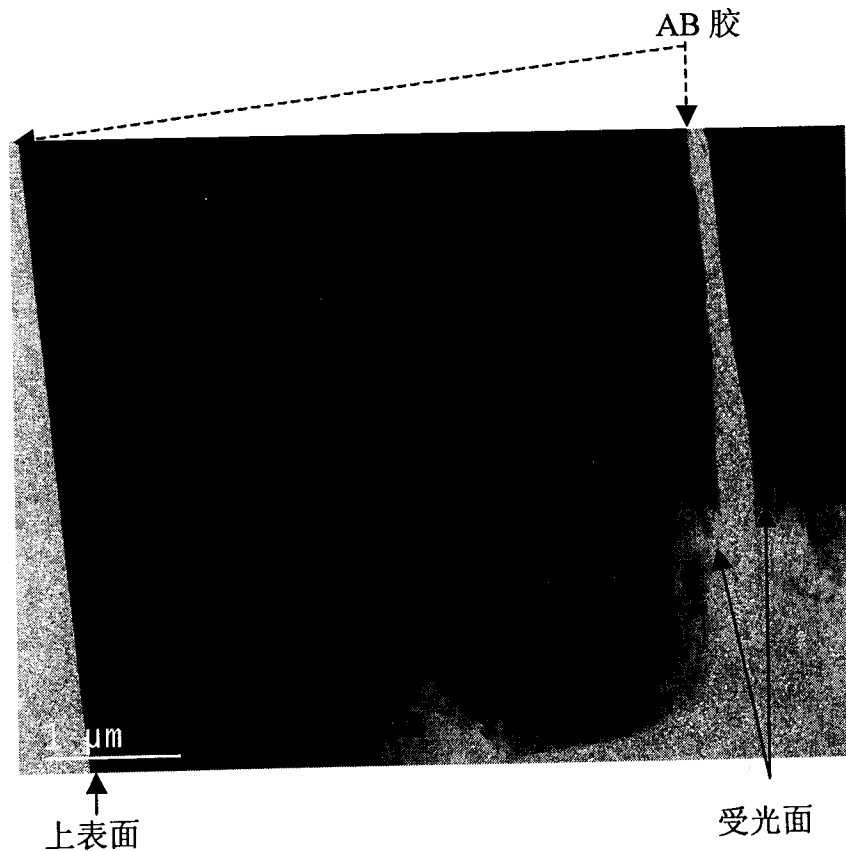


图 3-5 剥离下的 InGaN LD 截面 TEM

为了更清楚的观察，我们在更高放大倍数下观察了解理面部分，如图 3-6 所

示。中间胶所粘着的为两个 GaN 基外延层的受光界面处。对于左侧外延层（以后就用左侧外延层指代），我们看到在分解面以上 250nm 以内，存在着一定的特殊的衬度，有一定的扭结紊乱等。这可能是由于在生长的起始阶段晶体质量较差引起的，也可能是由于辐照引起的一些损伤。但是很明显，这些特殊的衬度完全在分解面上 250nm 以内，在此之上则可以认为完全没有任何特殊衬度。对于右侧外延层（以后就用右侧外延层指代），我们注意到，在分解面以上 130nm 以内的衬度和之上的衬度是有差别的，分解面以上 130nm 以内衬度似乎更简洁整齐，分解面以上 130nm-600nm 处则出现了一些紊乱扭结，更深处则出现了厚度衬度像等正常形貌，我们下面要深入解释这种现象。左右外延层所受辐照次数是不同的，我们将会对此详细论证分析。

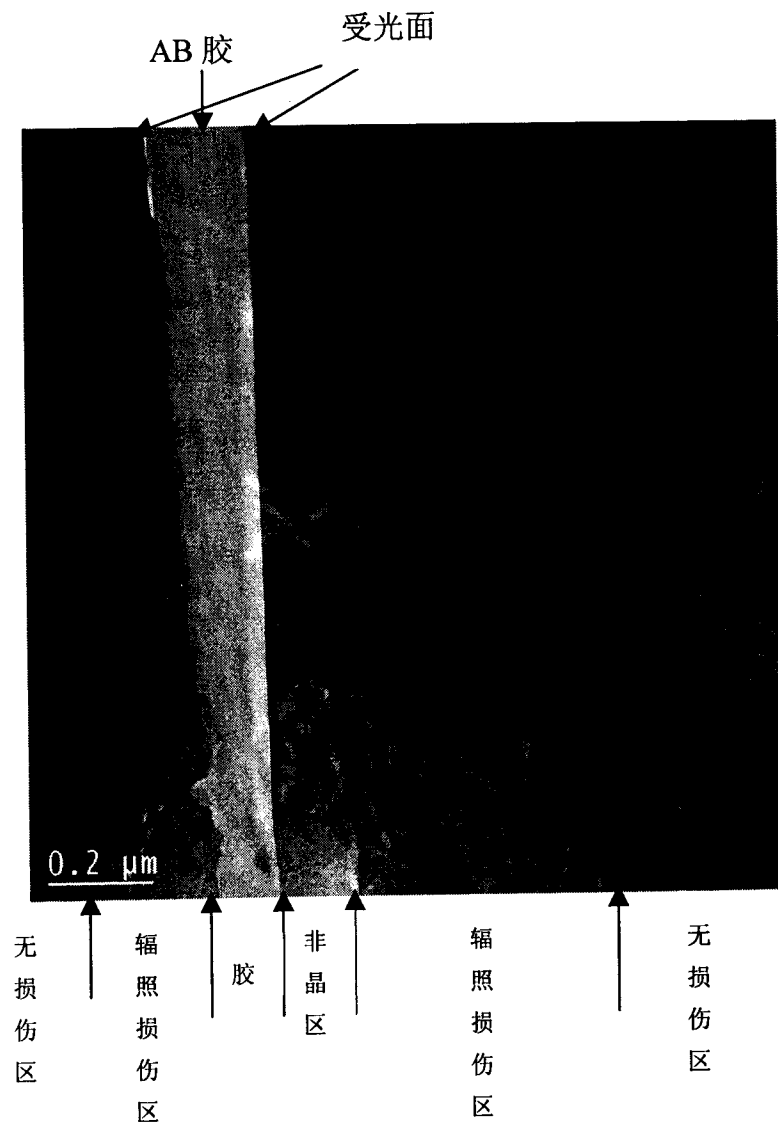


图 3-6 分解面处 InGaN LD 截面 TEM

我们在更高放大倍数下观察左侧外延层，如图 3-7 所示，图中右上角的缺口对应图 3-6 的缺口（由于分属两次观察，两图的左右不一致）。我们看到在缺口附近存在一些平行于分解面的层状紊乱区。这种衬度不可能是由于外延层生长时产生的位错缺陷等引起的，因为 GaN 基外延层中的位错基本上是与原 GaN/蓝宝石界面垂直的，和这种层状紊乱衬度是很不同的。而辐照损伤则很可能出现这种衬度，这种层状结构也是与辐照时产生的冲击、温场分布等相一致的。这就表明激光辐照确实在该区域引起了晶体损伤，我们由此判断对应的图 3-6 中左侧分解面上 250nm 内的扭结紊乱等衬度是由辐照引起的晶体损伤产生的。

我们注意到该侧外延层分解面是不平整的，存在有很明显的台阶。我们以后的分析将表明这些台阶是与准二维生长过程相对应的，分解面观察到台阶形貌也表明受辐照能量较低，晶体保存较为完好。

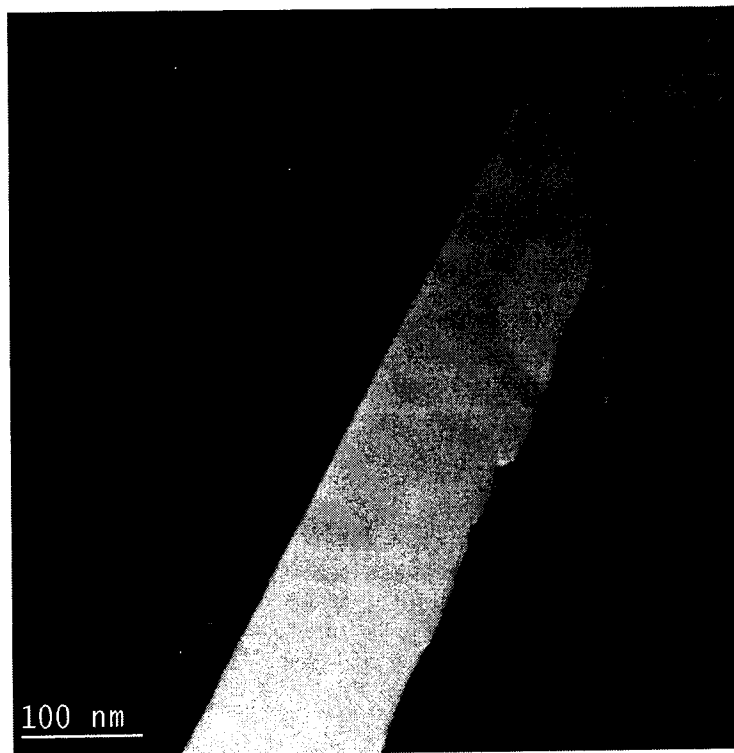


图 3-7 较大倍数分解面处 InGaN LD 截面 TEM

我们观察了该区域的高分辨像，令人惊奇的是，我们得到了非常清晰的二维晶格像，如图 3-8 所示。我们电子束照射的区域如图 3-7 中的环所示，其正好位于该损伤衬度区的边缘。在图 3-8 中，可以明显分辨 AB 胶的非晶像和 GaN 的晶格像边界。我们发现 GaN 晶格相当完整，没有明显的畸变，也没有太多的缺

陷衬度，表明晶体质量比较完好。这说明我们观察到的分解面之上 250nm 以内的损伤衬度对应的晶体损伤其实并不严重。为了对比，我们同时对分解面上约 100nm 处观察，其高分辨像如 3-9 所示。相对于 3-8 图，其缺陷衬度更少，晶体质量更完整，说明辐照损伤越往深处越少，这与直观判断也是一致的。这充分说明尽管在分解面以上 250nm 以内存在一定的紊乱扭结的损伤衬度，但其实其晶体质量是相当的完好的。同时如前所述，在分解面 250nm 以上没有发现任何特殊的衬度，表明在此之上没有任何明显的辐照损伤。

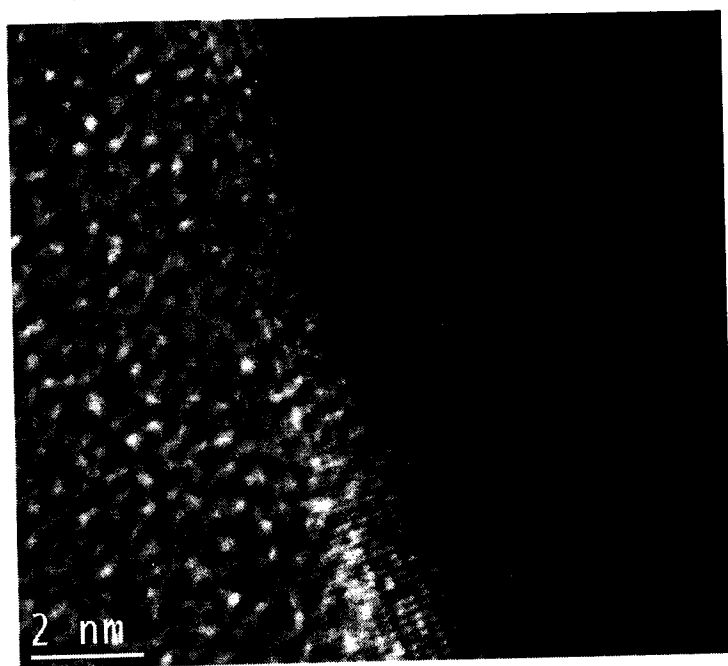


图 3-8 左侧外延层分解面界面处高分辨像

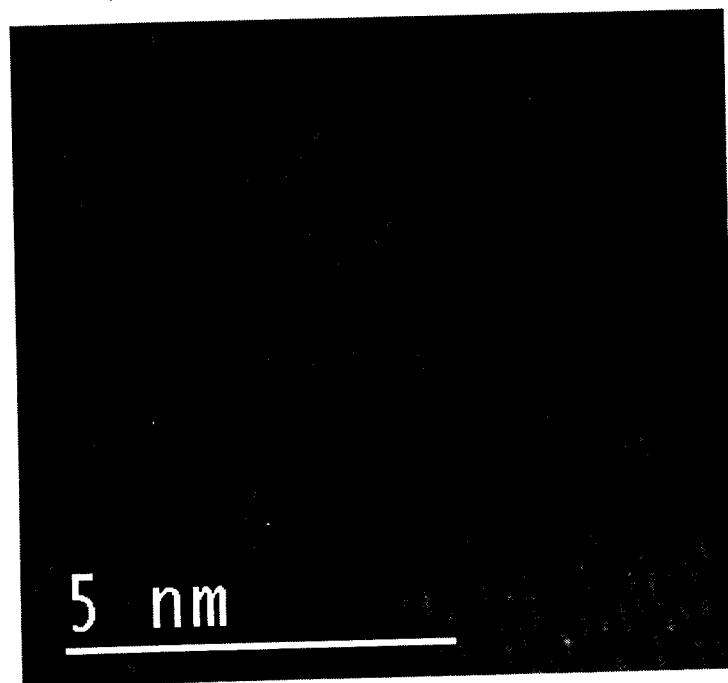


图 3-9 左侧外延层分解面上 100nm 处高分辨像

对于图 3-6 的右侧外延层，我们也观察分解面界面处，如图 3-10 所示。我们看到，与左侧相反的，右侧分解面处完全为非晶状态，可以通过明暗衬度分辨出左侧的 GaN 非晶像和右侧的 AB 胶非晶像。为了了解外延层分解面深处受辐照损伤的情况，我们观察了分解面上约 200nm 处的高分辨像，如图 3-11 所示，我们看到，晶格像非常明显，但晶格质量不太好，有一定畸变，还有较为严重的损伤衬度。说明即使在分解面上 200nm 处，仍然存在较为严重的晶体损伤。由于高分辨 TEM 要求样品很薄，所以更深处的高分辨像很难获得。但以上分析充分表明，图 3-6 中右侧外延层分解面以上 130nm 以内较为简洁整齐的衬度是由辐照引起的非晶层或类非晶产生的，所以其衬度也不同于 130nm 以上区域。由于非晶结构中不存在位错等缺陷，所以 TEM 观察该区域时也就不存在位错缺陷等衬度，也就更为简洁整齐。在分解面以上 130nm-600nm 以内的区域则存在着一定损伤、缺陷衬度像，说明该区域为存在着一定辐照损伤的晶体物质。在 600nm 以上则没有任何特殊衬度，表明该区域无任何明显的损伤。

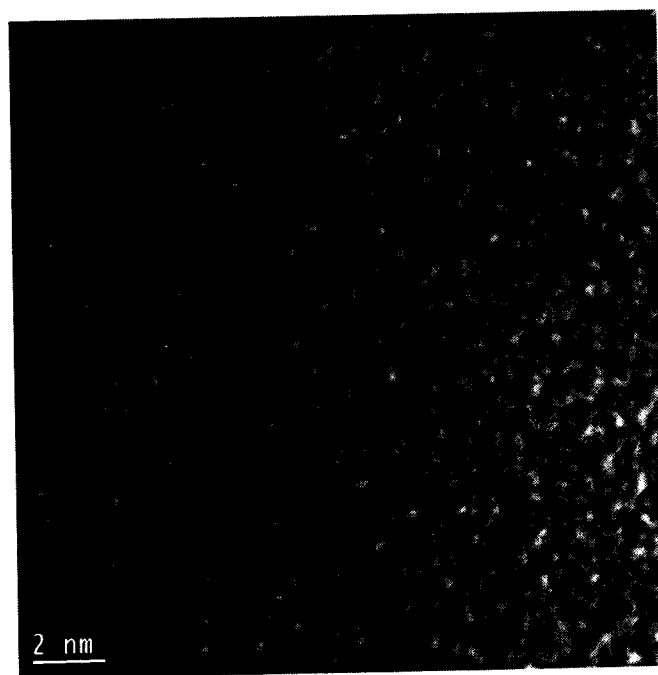


图 3-10 右侧外延层分解面界面处高分辨像

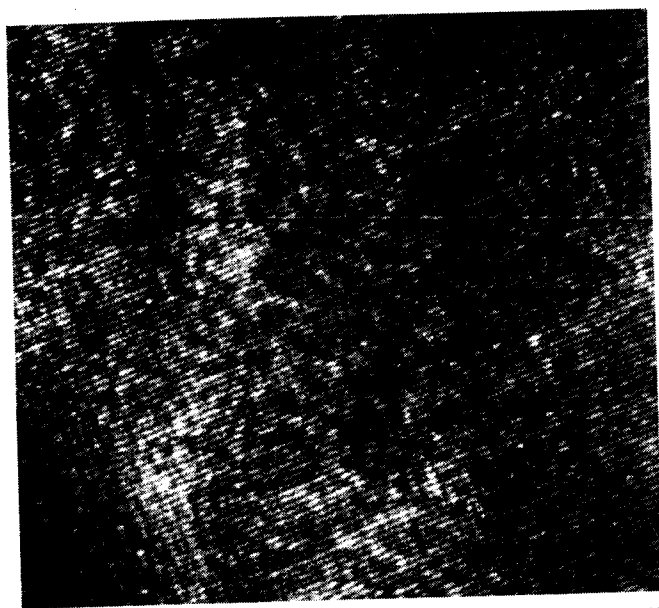


图 3-11 右侧分解面界面上约 200nm 处高分辨像

对比左右外延层，我们看到两者所受到的辐照损伤相差很大。图 3-6 所示的左侧外延层在分解面表面处就存在很明显的晶格像，辐照损伤在分解面上 250nm 以内；而对右侧外延层在分解面上 130nm 以内为非晶区，在分解面上 130-600nm 内存在晶体损伤，晶体损伤远比左侧严重。很明显，外延层受到的辐照能量越大、幅照次数越多，辐照损伤越为严重。而由于脉冲激光光斑的均匀性较好，所以我们认为这种巨大差异不是由于光斑能量的起伏引起的，而是由于受到的辐照次数不同引起的，分别对应于一次和多次辐照。在样品的激光剥离过程中，由于光斑排布较密，多次辐照区域有一定的比例。

所以，我们认为，对于样品大部分区域，由于只受到一次辐照，所以分解面所受的辐照损伤很少，辐照引起的分解在 130nm 左右，辐照引起的损伤在分解面上 250nm 以内，同时在损伤区晶体畸变其实很少，晶体质量保存很好，并且越到深处越好。对于少部分多次辐照区域，辐照在分解面界面处生成了非晶或类非晶区，该非晶或类非晶区约在分解面上 130nm 以内，在分解面上 130-600nm 以内还残存着晶体损伤，但是随深度减少，在分解面上 600nm 以上区域则没有任何明显的晶体损伤。

由于在对大面积样品剥离时不可避免地某些区域受到两次或三次辐照，所以研究辐照在这些区域引起的损伤深度和强度是非常必要的，这对于理解辐照对晶体性质的影响、对于器件制作等是非常重要的。目前，我们对多次辐照引起的损伤的研究仍不够深入，需要进行更严格深入的界定、分析。

3.2 GaN 的热分解过程分析

下面我们详细分析一下激光辐照时 GaN 的热分解过程。为了问题简化，我们主要是对仅受一次辐照的情况进行分析。

3.2.1 GaN 基外延层的生长模式

我们认为激光剥离时的热分解过程是与外延层的生长过程密切相关的，下面主要介绍一下广为采用的两部生长法的生长过程，这也是我们样品的生长方案。

下面主要参考 Akasaki⁴¹ 的观点简要描述一下 GaN 的生长模型。

如图 3-12 所示，为了实现 GaN 的二维生长，现在都先在蓝宝石上生长 30nm 左右的低温缓冲层 (1)。然后在高温下热处理使得该缓冲层再结晶，生成柱状结构小晶体 (2)。在高温下生长 GaN 时，这些小晶柱成为结晶核心，生成一个个小岛 (3-4)。通过侧向生长，这些小岛慢慢合并，实现准二维生长 (5-6)。最后完全愈合，实现二维生长 (7)。

Growth mode of GaN (AlGaIn) film on sapphire substrate covered with a thin AlN buffer layer

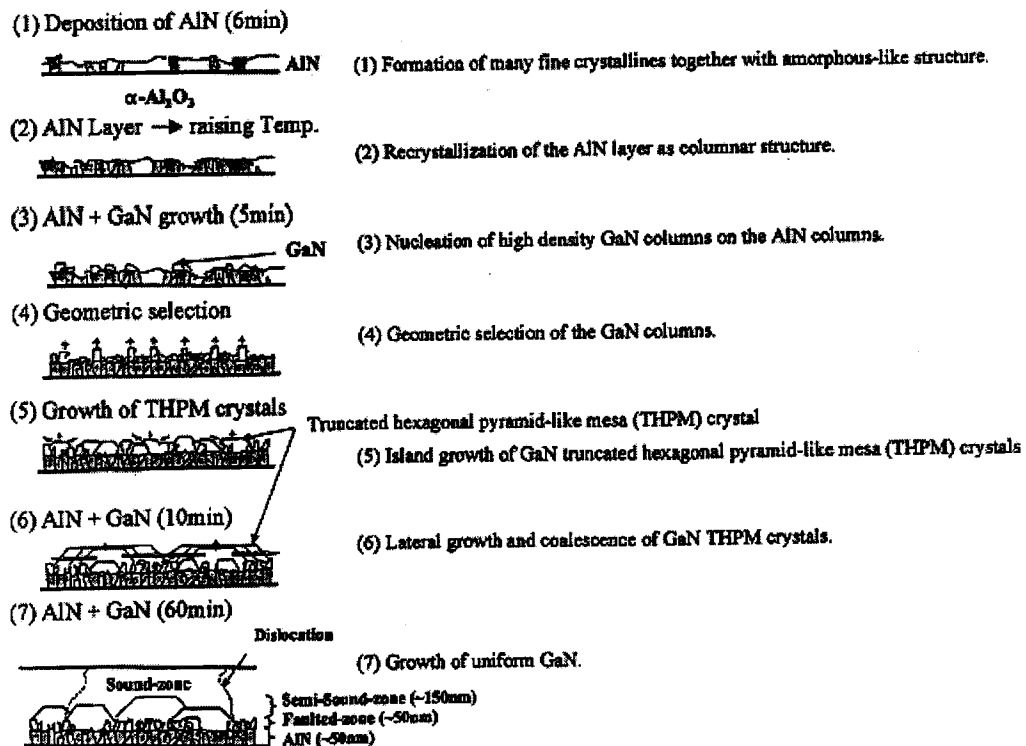


图 3-12 GaN 外延层的生长过程

从这个生长模式可以看出, 在外延层生长的最初阶段, 晶粒较小, 晶界和位错缺陷较多, 晶体质量较差。随着生长厚度的增加, 晶体质量越来越好。许多观察表明, 随着厚度的增加, 有些穿透位错形成了位错环等而不再延伸, 在界面附近 200nm 左右以内尤其明显。

Haffouz⁴² 等通过 AFM 观察了生长过程中的表面形貌。图 3-13 中的图 a、图 b 分别对应生长完缓冲层后退火得到的形貌图和生长 300nm 高温层后的形貌图。从图 a 可以看到, 缓冲层退火后其晶粒尺寸较小, 约为 100-500nm 之间, 而生长完 300nm 后其晶粒明显变大, 约为 300-1200nm 左右, 并且出现了明显的合并现象, 这与 Akasaki 的生长模式是很好吻合的。

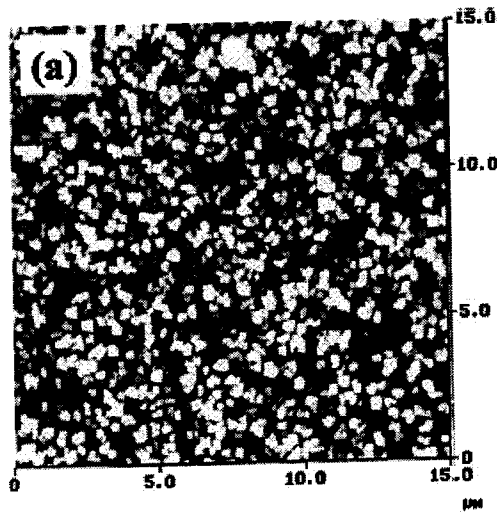


FIG. 2. Morphological evolution of GaN layer grown on Si₃N₄ nitridated sapphire surface by LP-MOVPE as observed by AFM images, as-grown GaN NL after heating to 1130–1150 °C (a), and after the deposition of 300 nm (b), 400 nm (c), and 600 nm (d) nominal thickness.

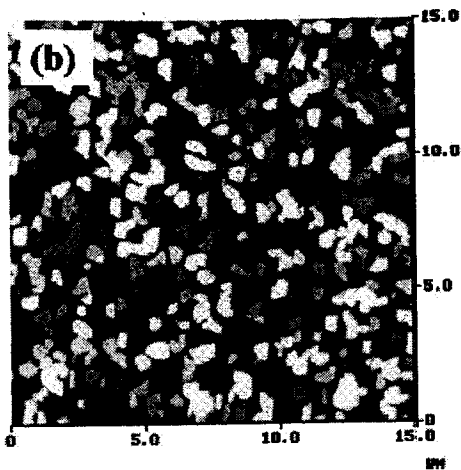


图3.13 Haffouz所观察到的通过Si/N氮化蓝宝石表面低压 MOVPE 生长 GaN 的 AFM 图。图 a 为成核层在加热到 1130-1150⁰C 后。图 b 为生长了 300nm 后。下面可以看到与我们从背面观察到的受光面图是很相似的

3.2.2 激光剥离过程中热分解模式分析

前面我们已经提到，在一个辐照脉冲情况下，通过对 TEM 观察到的外延层厚度（4945nm）与 SEM 观察到的直接解理外延层的厚度（5072nm）的对比表明，有约 130nm 的 GaN 层被分解（但是受到分辨能力、外延层厚度不均匀性等限制，可能存在较大误差）。所以在辐照过程中，仅有一个辐照脉冲情况下，GaN 的热分解主要发生在晶体质量较差的缓冲层和邻近的很浅的一层位错、晶界较密集的高温 GaN 层，深度较浅。并且我们前面的分析表明，在剩余的 GaN 基外延层中辐照损伤很小、很浅，晶体质量保存较好。我们认为上述现象的原因主要有以下 4 点：

1. 脉冲激光在 GaN 中透射深度很浅

波长为 248nm 的脉冲激光，由于其光子能量（5eV）在 GaN 的禁带宽度之上（3.4eV），所以其在 GaN 中的透射深度很浅。T.Kawashima²⁷ 认为对于波长为 248nm 的紫外光，其 α 因子约为 $2 \times 10^5 \text{cm}^{-1}$ ，透射深度为 $d=1/\alpha$ ，约为 50nm。

我们知道光的透过率为： $\eta = e^{-\alpha x}$ ，其透过率是随着深度呈指数衰减的。只有 13.5% 的光能透射到 GaN/蓝宝石界面上 100nm 处，而 86.5% 的光都被吸收了，所以大部分光的吸收发生在原缓冲层和邻近的很浅的一层高温 GaN 层。同时随着吸收能量的减少，由于辐照引起的晶体损伤也迅速减少。

2. 晶体质量越差，其非辐射复合越严重，转化为热能部分越多。

GaN 吸收脉冲激光的光子后，价带电子跃迁到导电。如果晶体质量较好，这些导带电子又重跃回到价带，发出 360nm 左右的带边峰，并没有很严重的转

化为 GaN 的原子热振动。这一点可以很清楚的从其 PL 谱只有一个很强的带边峰来说明。但是如果 GaN 的晶体质量较差，被激发的导带电子可能不直接跃迁到价带，而通过辐射声子和低能光子等跃迁到较低能级，即所谓非辐射复合，这实际上就带来很强的原子热振动。原 GaN 外延层和蓝宝石衬底界面处晶界、位错、缺陷最多，将吸收的光能转化为热能最严重。

很难对吸收的光能转化为热能的比例作出哪怕是较为精确的估计，因为除了其转化过程高度复杂以外，还受到该区域晶体质量的严重影响。但是考虑到缓冲层和邻近的高温层晶体为很密集的柱状结构或说马赛克结构，所以入射光受到了多次散射反射过程，在多次的散射反射过程中，光能转化为热能的几率大大增加，同时透射深度也要降低。为了简单起见，我们认为光能完全转化为热能。

3. 晶体质量较差的 GaN 容易热分解

Karpinski, Porowski⁴³ 等人的研究表明，氮化镓在氮分压达 60kbar 时，温度达到 2300 °C 还未熔解，表明在此氮分压下氮化镓熔点超过 2300°C。在 GaN 材料发展的最初阶段，由于晶体质量较差，并且各个研究组的材料质量差别很大，所以对于 GaN 的热分解温度报道差别很大。有人报道⁹ GaN 在 750°C 下就有明显的分解；而 Morimoto¹⁰ 等人却发现 GaN 在 1000°C 下也没有观察到明显的分解。有研究表明¹¹，GaN 的热分解强烈的依赖于它的晶体质量，晶体质量较差的 GaN 外延层在 950°C 退火 60 分钟后会有很明显的 Ga 滴析出，而质量较好的 GaN 外延层则看不出明显变化。也就是说晶体质量较差的 GaN 热稳定性差，要远较晶体制量好的 GaN 更容易热分解。而 GaN/Al₂O₃ 界面处的缺陷和晶界密度很高，所以这些地方本身也是最容易分解的。

4. 一次辐照下 GaN 主要为热分解而不是熔化

如前所述，高温下 GaN 的 N₂ 平衡蒸汽压很高，同时高温下，低质量 GaN 很容易热分解，所以在高温下，GaN 不容易处在熔融状态（但也不排除在瞬时加热下瞬间存在的可能），而可能在瞬时高温下被分解或者晶格畸变成为多晶。剥离后，分解面都有一层分解出来的 Ga 层，这说明 GaN 分解较为严重。TEM 观察表明，在一次辐照的情况下，分解面处不存在非晶层，有一定晶格畸变，但晶体质量没有严重变化，这充分说明一次辐照过程中以直接分解为主。同时由于辐照过程中分解产生的 N₂ 在高温下剧烈膨胀，产生很大的气流冲击，残留的高

温的 Ga 被瞬间吹走, 没有对剩余的 GaN 产生严重的烘烤, 这也是 GaN 晶体质量保持较好的一个原因。

总之, 我们认为, 在一个脉冲辐照过程中, 由于脉冲激光透射深度很浅, 激光能量主要在蓝宝石/GaN 界面处被吸收, 同时由于界面处晶体质量较差, 所以该区域光能转化为热能更厉害并且由于热稳定性差而更容易分解, 所以分解主要发生在界面处很浅的范围内, 同时剩余 GaN 由辐照引起的损伤也迅速减少。我们同时认为剥离过程的主要效应是 GaN 的直接分解以及剩余 GaN 外延层一定的晶格畸变。

基于以上的激光剥离过程中的热分解模式, 我们不难理解我们前面看到的热分解很浅, 主要发生在晶体质量较差的缓冲层和邻近的很浅的一层位错、晶界较密集的高温 GaN 层, 而对整个外延层的损伤很小等现象。

3.2.3 激光剥离过程中热分解模式的直接证明

为了进一步验证我们前面的热分析模式, 我们对我们所得到的表面 SEM、AFM、截面 TEM 等图像进行了深入的分析, 除了前面我们所看到的直接或间接的证据外, 我们还看到了许多与分解模式直接相关的图像。

3.2.3.1 与热分解残留相关的表面形貌

我们用扫描电子显微镜 (SEM) 观察了原衬底背面未抛光样品洗掉 Ga 后的分解面。在 560 倍放大倍数下, 如图 3-14 所示, 我们看到表面基本上是平整光滑的, 但有许多小圆点。我们在高倍数下 (500-1000 倍) 的荧光显微镜也看到了这些小点, 对应为一些很亮的黄色小点, 表明他们是晶体质量较差的 GaN 小颗粒。在更高放大倍数下, 我们看到这些小点是一些小包 (图 3-15), 直径在 1000-200nm 之间。

在 AFM 图 3-2 中, 我们看到这些小点也是与 AFM 图上的一些凸起的小包相对应的。为了更好的分析, 我们对 3-2 图再进行分析, 作图 3-2 的立体形貌图, 如图 3-16a 所示, 同时对小包作其截面高度图, 如图 3-16b 所示。分析表明 (见图 3-16 左上图) 这些小包高度大约为 100nm, 直径也约为 400nm, 边界非常陡直。

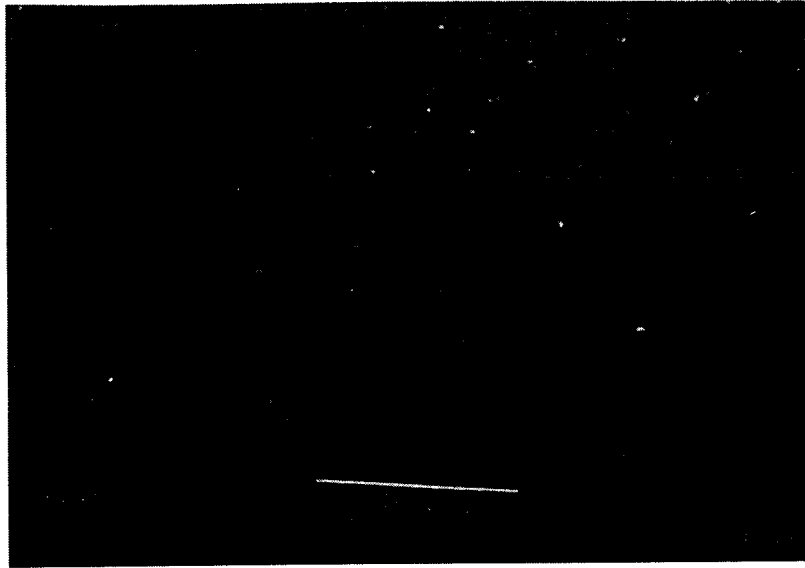


图 3-14 放大 560 倍分解面 SEM 图

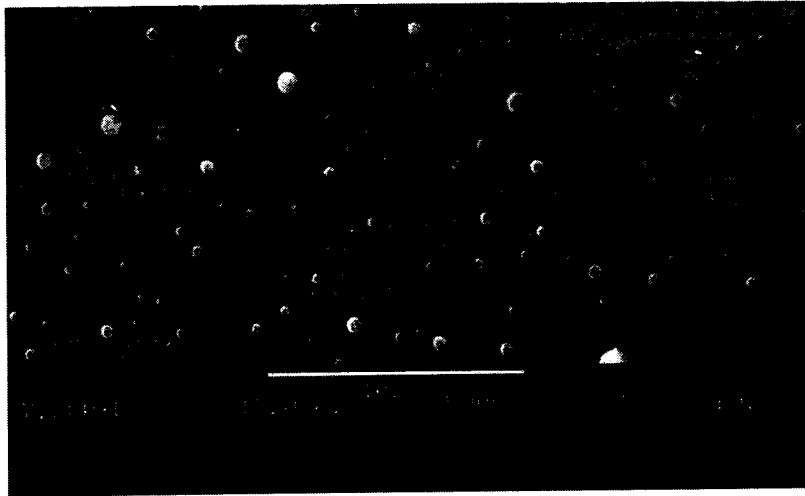
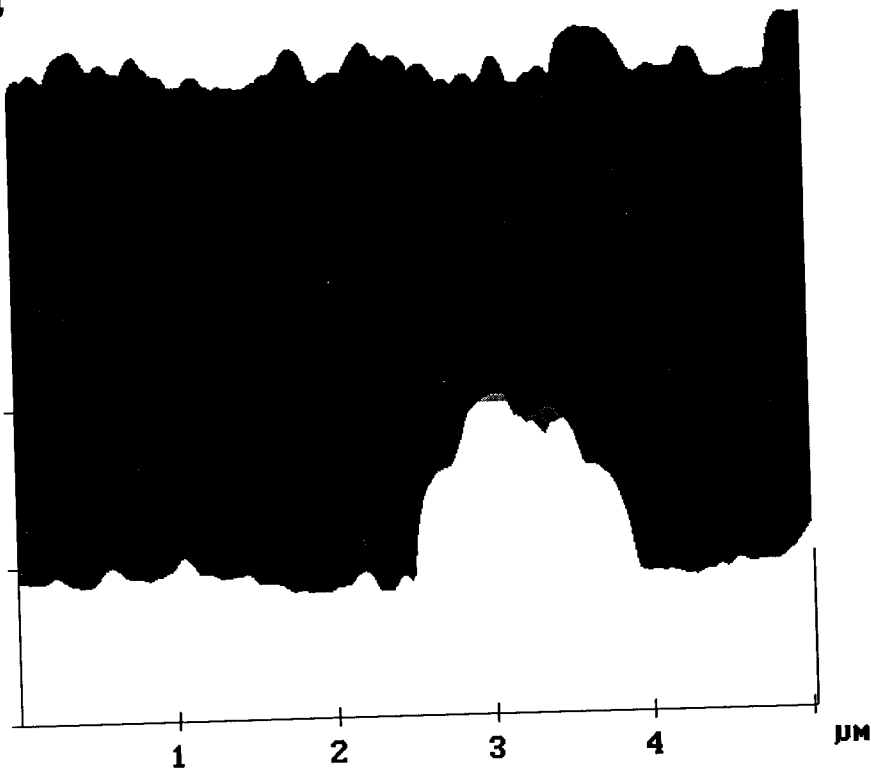


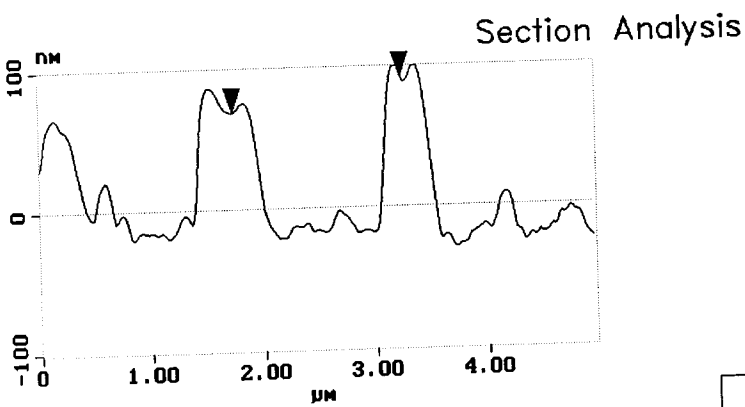
图 3-15 放大 7200 倍分解面 SEM 图

a

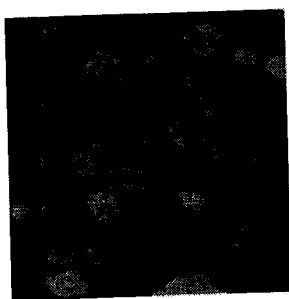


对分解面表面凸起小包分析,图 a 为立体图,图 b 为截面图,可以看到小凸起为柱状结构

b

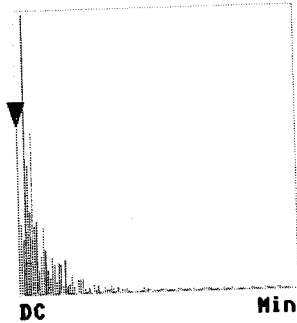


L	1.504 μm
RMS	40.553 nm
Ic	DC
Ra(Ic)	34.238 nm
Rmax	122.33 nm
Rz	122.33 nm
Rz Cnt	2
Radius	1.950 μm
Sigma	21.110 nm



2.006

Spectrum



Surface distance	1.577 μm
Horiz distance(L)	1.504 μm
Vert distance	20.653 nm
Angle	0.787 deg
Surface distance	
Horiz distance	
Vert distance	
Angle	
Surface distance	
Horiz distance	
Vert distance	
Angle	
Spectral period	DC
Spectral freq	0 Hz
Spectral RMS amp	0.062 nm

图 3-16 AFM 对凸起小包分析

我们认为这些小包源于剥离过程中没有完全分解的 GaN。我们知道，在 GaN 生长过程中，缓冲层及其上面的高温层晶柱的大小是不均匀的。对于较大尺寸的晶粒，由于晶体质量相对较好，相对界面面积小，晶界、位错等相对较少。而我们知道，分解更容易发生在晶界缺陷处，所以较小的晶柱由于相对界面面积大而更容易被分解掉。而对于大尺寸晶柱，其周围晶体容易被分解掉，而中心区域则容易保存，形成圆状小包。注意到图 3-16 中小包的边界较为陡直，这也是与晶柱的形貌相对应的。所以我们认为这些小包是晶柱残留。

根据该模型，我们也能更好的理解为什么激光剥离时在较小的辐照能量状态下尽管可以观察到微弱的分解现象却不能实现剥离。除了能量分布本身的微小起伏外，我们认为这主要是由于缓冲层及其附近的晶柱大小不一引起的，小的晶柱在低辐照能量状态下就分解了，而大晶柱则要求更高的能量才能在界面处完全分解。所以，尽管在低能下就观察到了 GaN 的分解现象，但只有在更高能量下实现大晶柱近界面处的完全分解才能实现剥离。我们从图 3-16 可以看到，残留的大晶柱最高的在 100nm 左右，几乎接近分解厚度，这也充分说明，对于晶体质量好的晶体或晶柱，其分解是比较困难的。

3.2.3.2 与缺陷处热分解相关的表面形貌

对分解面的 SEM 观察也发现与前面看到的小圆包完全相反的形貌，如图 3-17 所示。在图上看到的基本上是许多小凹坑，大小跨度很大，从 1 μ m 左右的大坑到许多 100nm 以下的模糊的难以分辨的小坑，但是小凸起却几乎没有。我们认为这主要是由于激光辐照能量分布的起伏，在高能量处，由于分解更强烈，所以缓冲层上的 GaN 高温层也有较大的分解。而在穿透位错线处分解尤其强烈，所以形成了许多小坑。

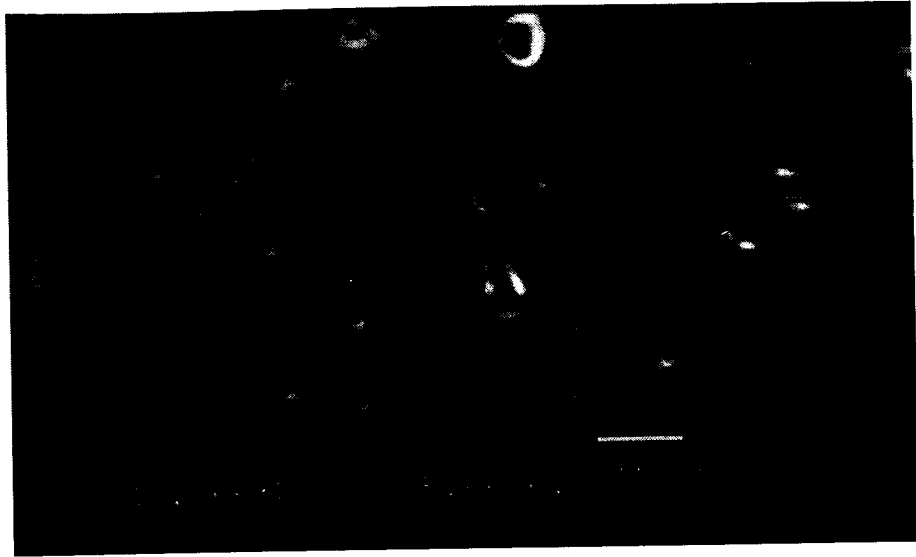


图 3-17 分解面与位错相关的热分解坑

其实在我们前面的截面 TEM 图中，我们已经观测到了很明显的缺陷处较强烈的热分解的现象，参看图 3-7，在一穿透位错线处有一个小缺口，我们将其放大，如图 3-18 所示。我们可以清楚的看到该缺陷往下延伸所对应的小缺口，以及在缺口附近由于强烈热分解而产生的很强的冲击力所引起的损伤。

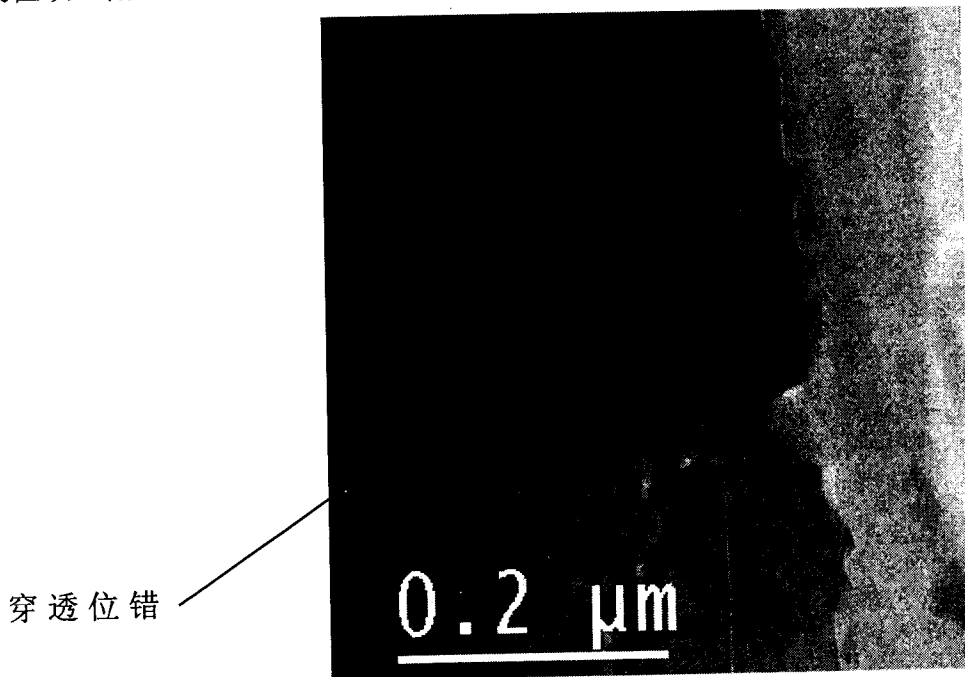


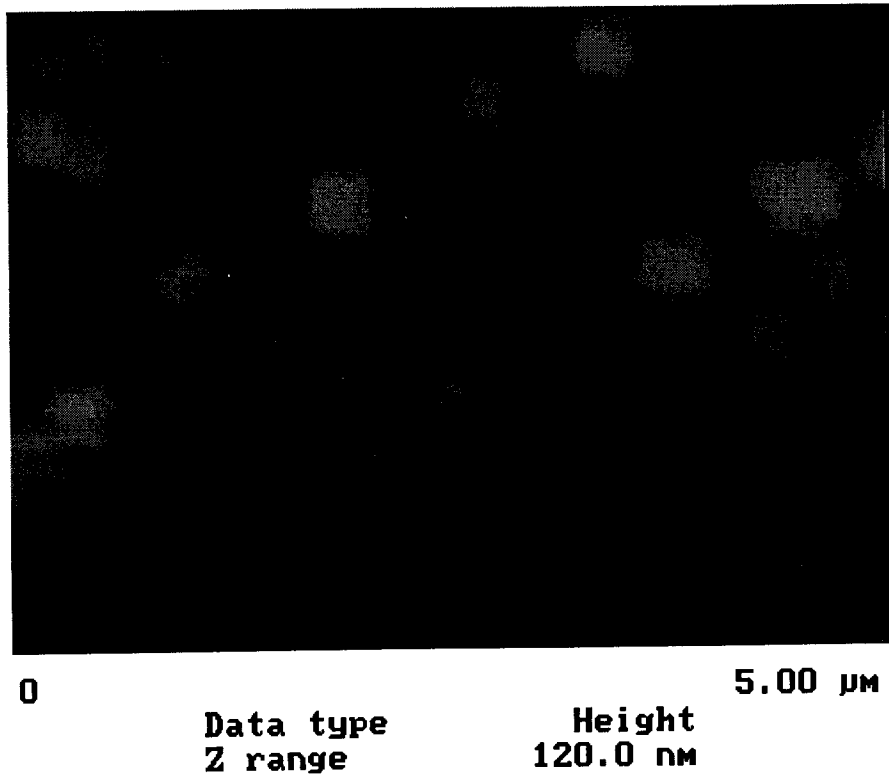
图 3-18 穿透位错处的强烈分解

这些清楚的表明，晶体质量较差的区域更容易热分解。所以辐照过程中 GaN 的热分解主要发生在晶体质量较差的缓冲层和邻近的很浅的一层位错、晶界较密集的高温 GaN 层，而对整个外延层的损伤很小。这就是为什么我们前面观察到 GaN 基外延层表面形貌平整、粗糙度较低、分解面之下无严重损伤。所以我们

认为激光剥离是一种对 GaN 外延层损伤很小的技术。

3.3 分解面观察到的与生长过程相关的形貌

我们知道激光辐照过程导致了缓冲层和较浅一层高温层的分解(约 130nm), 所以从分解面观察到的是原界面上 130nm 处的高温层。我们对一辐照能量密度较低的样品从分解面观察, 获得了有极其明显的形貌特征的 AFM 图。图 3-19 为观察到的形貌图, 图 a 和图 b 分别为表面形貌图和立体图。图 3-20 为形貌图 3-19a 的微分图。该样品辐照时较前面几个 AFM 样品能量密度都低, 但是相差并不大, 仍为 $600\text{mJ}/\text{cm}^2$ 左右。



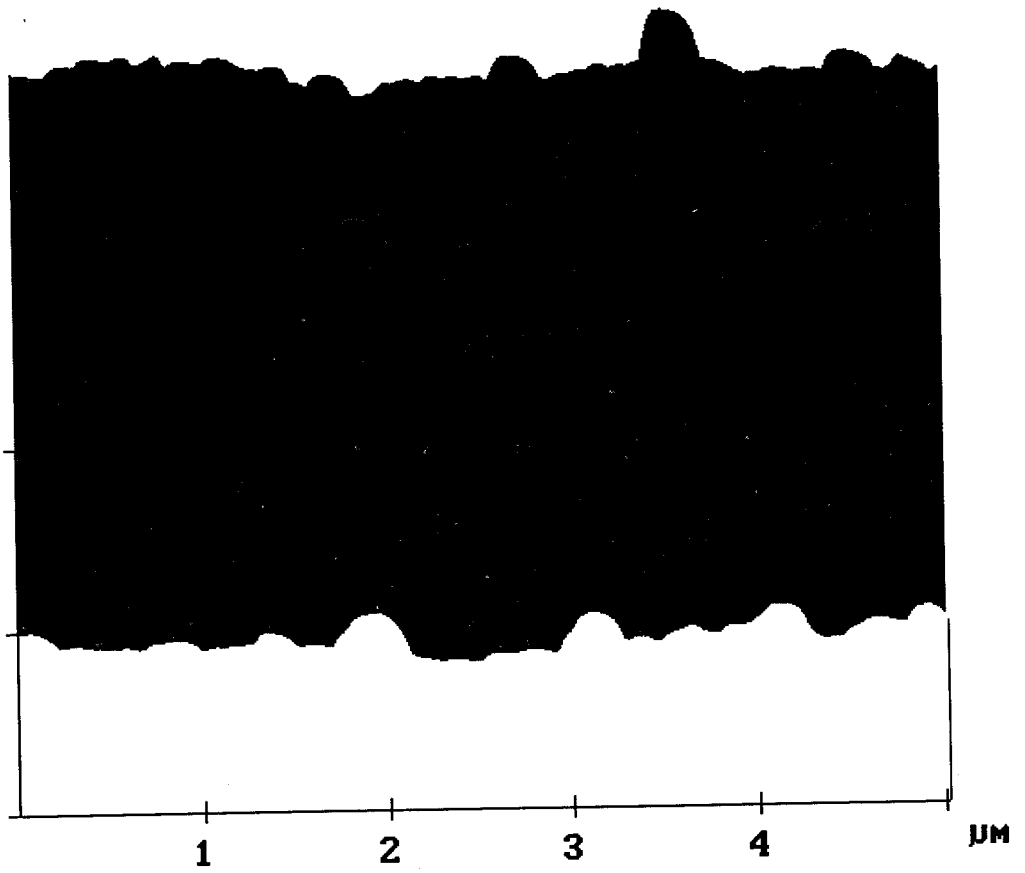


图 3-19 分解面疇状表面结构

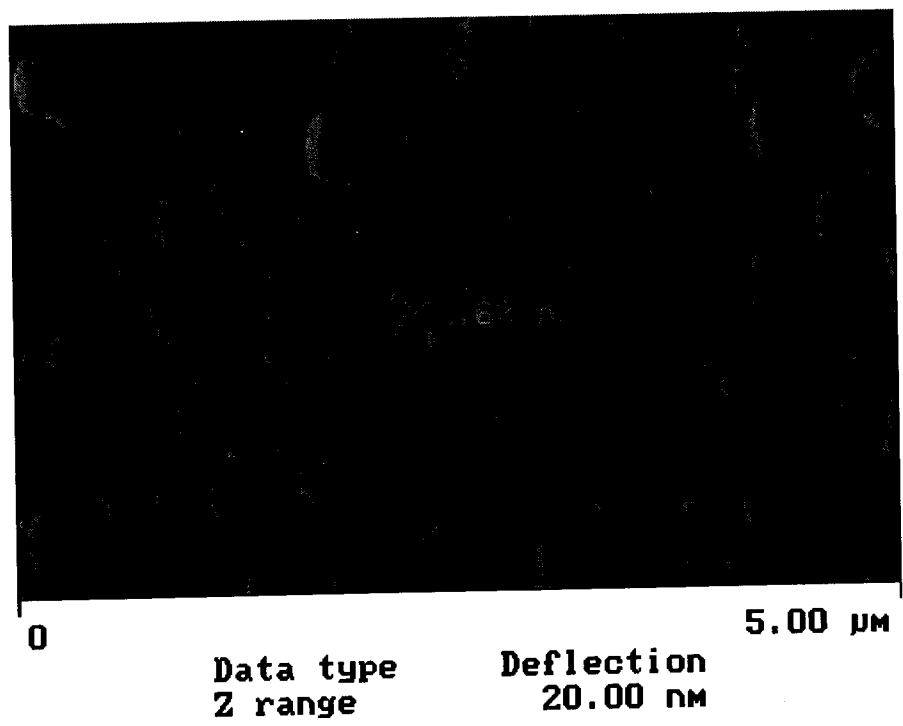


图 3-20

图 3-19a 的微分形貌图

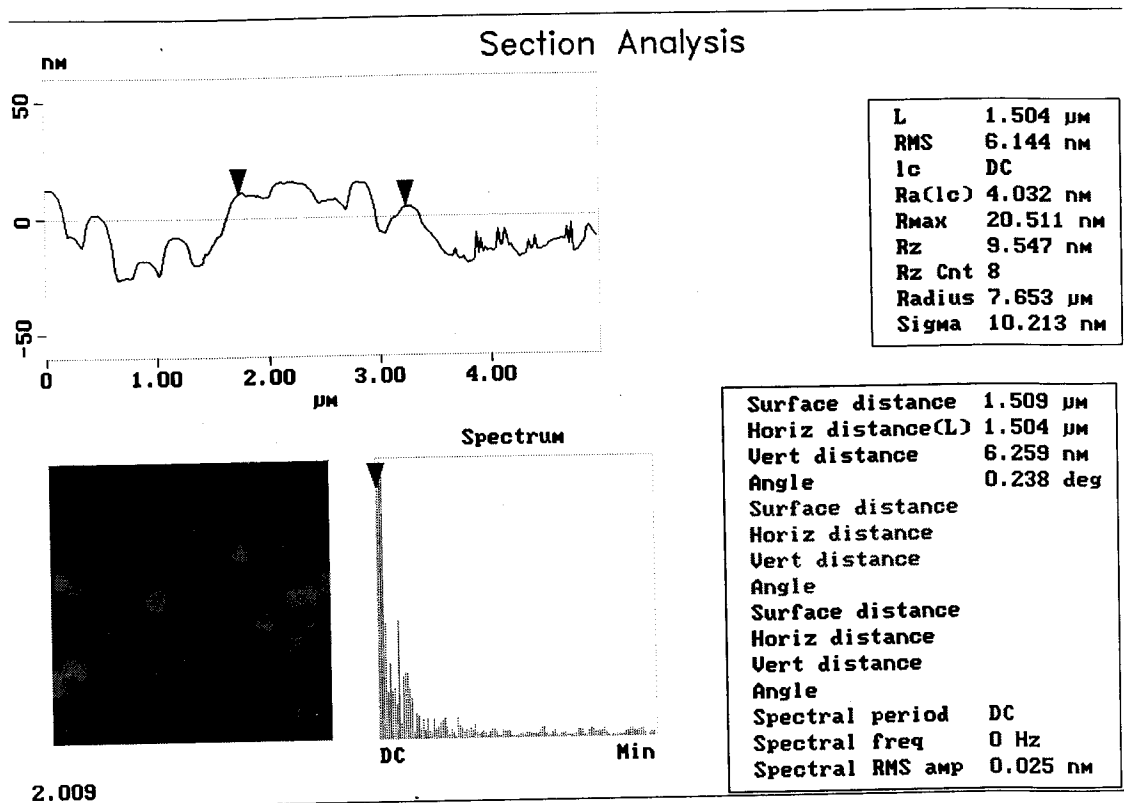


图 3-21 图 3-19a 截面分析

分析表明, 该表面的粗糙度为 16.7nm, 平整度要远好于图 3-2 所示样品, 这可能是其能观察到这种规则形貌的主要原因。我们看到其表面基本上是由一些紧挨的小畴组成的, 其大小为 250nm 左右, 并且大小差别不大。其微分图表现为一些对应的叠合的小畴, 在许多区域可以明显的分辨出来这些小畴呈现出六方的形状, 并且这些六方呈现出一定的方向性, 对应的边基本是平行的, 并不是凌乱排布的。这些规则的形貌特征与图 3-2 中看到的无规形貌是很不相同的。

为了更好的分析小畴的性质以及相互关系, 我们取图中一条线做其位置高度图, 如图 3-21 所示。我们看到与形貌图中小畴所对应的, 出现了很有规则的小台阶。考虑到实际上 X 轴的尺度是很大的 (5μm), 所以这些小台面是相当的平整的。这种规则而特殊的形貌特征必然不是偶然产生的。

实际上, 我们从截面 TEM 图中就直接观察到了这种台阶结构, 如图 3-22 所示 (参看图 3-7), 右侧分解面呈现非常明显的台阶结构。台面非常平整, 尺度约在 100nm 左右, 台阶高度约在 10nm 左右, 与 AFM 看到的基本类似。我们前面的分析同时表明该分解面晶体质量保存相当完好, 晶格图像非常清晰。同时台阶

边缘的面也有一定的角度和平整度。这些都表明这种台阶结构反映了外延层晶体本身的性质，实际上反映了生长过程中的一些现象。

考虑到 GaN 是六方对称的，我们认为这些形貌特征是和 GaN 外延层本身的性质相关的，而不是热分解所引入的。我们认为，该 AFM 图直接表征了 GaN 生长过程中的小晶柱的合并长大过程。实际上这些小畴大部分都不是完整的六方体，而是很多小畴的叠合。在微分图中更加明显，这些小畴常常被另一些小畴叠合，类似于合并的图像。所以我们认为图中的小畴边界对应于晶柱边界，小畴对应于晶柱，小畴的合并对应于晶柱的合并。

对比 Haffouz 等用 AFM 观察到的生长过程中的表面形貌，我们认为，我们从衬底一侧看到的形貌图和 Haffouz 从正面看到的生长过程中的表面形貌是非常相似的。两图都主要为马赛克图形，3-13b 和 3-14 都看到了马赛克结构的叠合合并，表明反映的是同一种特征。

我们认为这种畴结构的产生是与其分解模型相关的。小畴对应于生长过程中产生的晶柱，畴与畴之间的区域则是晶界，由于分解在晶界更严重，并且不同大小的晶柱其分解程度也不一样，所以热分解后勾勒出密排的小畴的形貌。

我们首次从原蓝宝石衬底一侧观察到了 GaN 生长过程中的小岛合并生长模式。由于原来的实验手段不可能在没有严重损伤的情况下去除蓝宝石衬底，所以原有的研究都是从正面观察其形貌。我们通过剥离掉蓝宝石衬底，实际上从另一侧也观察到了 GaN 小岛合并的现象，也就从另一个角度证明了 Akasaki 的重要的生长模型。并且我们也是首次结合 cross-section TEM 和 plan-view AFM 分析了这种现象，这在原来的实验中也是很难办到的。

同时结合 TEM 与 AFM 分析的结果，我们认为这种小块结构也充分表明外延层没有受到严重的晶体损伤。同时也只有晶体质量没有受到严重损伤，才有可能出现这种规则结构。

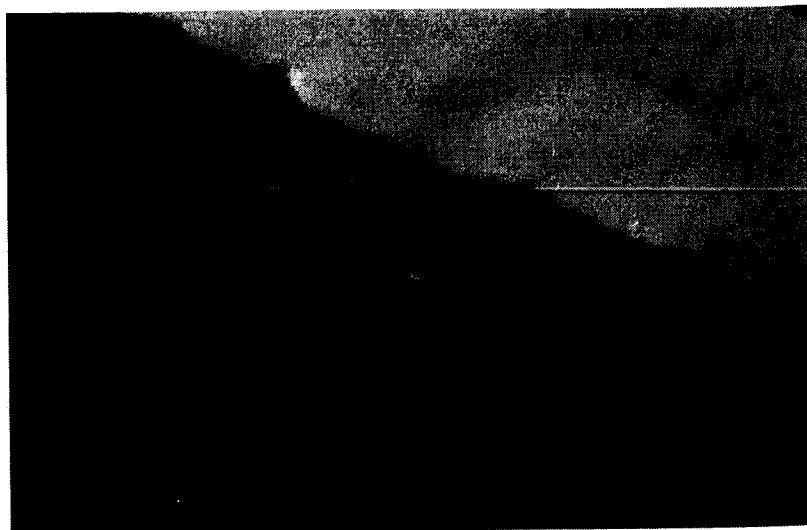


图 3-22 分解面的台阶结构

3.4 辐照引起的分解计算

3.4.1 基本假设和近似处理

根据以上分析，我们对在特定能量密度下，对原衬底背面抛光的样品，激光辐照所引起的 GaN 外延层的分解厚度作个简单的计算，以评价辐照所引起的分解和损伤。

为了问题的简化，我们对分解过程作了一些近似处理：

- 1, 我们假设脉冲辐照能量被完全用来热分解。据我们前面的分析，在我们的实验条件下，分解层有约 130nm 左右而透射深度只有约 50nm，所以大部分能量都被分解层吸收，同时在界面处 GaN 层中存在多次散射反射，光能转化为热能强烈，最后由于蓝宝石传热能力比较差以及剥离过程为瞬时过程，所以热传导也比较小，脉冲辐照能量可认为被完全用来热分解。
- 2, 我们认为分解区域的能量、温场分布比较均匀。由于分解区晶界较多，存在多次散射反射，这大大加强了平均效果，同时，相对于蓝宝石的高热阻，GaN 的热导率要好得多，能量传递较剧烈，能量温场分布相对均匀。
- 3, 对于分解区域，我们认为主要是 GaN 的直接热分解。由于分解是一

个瞬间过程，所以基本上是直接破坏 Ga-N 键实现分解。我们看到，在一次辐照下，分解面没有什么残留，也没有非晶和严重畸变现象。所以，我们认为在瞬时极高温下这种直接裂解是可能的。

- 4, 这是对以上三点的修正，我们注意到能量密度只有达到 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ 才开始有反应，我们认为这是开始分解的能量域值，在该能量下，扣除由于热传递、外延层升温到域值等因素的影响，开始分解 GaN 层。而超出该能量的部分，才开始真正对分解起作用。我们认为这样就可以依据以上三点对热分解进行分析。
- 5, 根据 Kelly 等人的分析，在抛光的蓝宝石表面存在 30% 的反射吸收损耗，需要被扣除。

3.4.2 推导分析和计算

我们设若辐照能量密度为 $Y (\text{J}/\text{m}^2)$ ，则产生的 GaN 热分解厚度为 $X(\text{m})$ 。我们取 GaN 的摩尔质量为 $84\text{g}/\text{mol}$ ，比重为 $3.0 \times 10^6 \text{g}/\text{m}^3$ ，Ga-N 键能为 2.2eV ，比热为 $35\text{J}/\text{Kmol}^{43}$ 。

对于 X 厚度单位面积的分解层，其对应的摩尔量为：

$$\text{摩尔量} = \text{厚度} * \text{单位面积} * \text{比重} / \text{摩尔质量}$$

由于 Ga-N 键为 2.2eV ，破坏 Ga-N 键能使需要的能量为 2.2eV 。

单位摩尔分解热为 $2.1 * 10^5 \text{J}/\text{mol}$

对于 X 厚度单位面积的分解层，其对应的分解热能为：

$$\text{分解热能} = \text{摩尔量} * \text{单位摩尔分解热}$$

代入数值为：

$$\text{分解热能} = X * 3.0 * 10^6 * 2.1 * 10^5 / 84 = X * 7.7 * 10^9$$

如果简单的认为分解过程是升温到高温后再分解，这相当于要求 GaN 处于 6000°C 左右的高温。

考虑到传热 ($2 * 10^3 \text{J}/\text{m}^2$) 和蓝宝石反射吸收等损失，我们认为其基本关系如下：

$$(\text{热解能} - \text{传热损失能}) * \text{光透过率} = \text{分解热}$$

代入数值为:

$$(Y-2*10^3)*70\%=X*2.5*10^9+X*3.9*10^9=X*7.7*10^9$$

$$Y-2*10^3=X*1.1*10^{10}$$

我们考虑在 $4*10^3\text{J/m}^2$ (0.4J/cm^2) 辐照能量密度下, 原衬底背面抛光的样品, 其 GaN 层的分解厚度, 代入数值为:

$$4*10^3-2*10^3=X*1.1*10^{10}$$

$$X=1.8*10^{-7}(\text{m})=180\text{nm}$$

同样考虑到衬底背面未抛光时附加的约 30% 的散射能量损耗和 300J/m^2 的传热损耗, 我们得到相似的关系:

$$Y-3*10^3=X*1.57*10^{10}$$

我们考虑对于原衬底背面抛光的样品, 在我们的实验辐照能量密度参数 $6*10^3\text{J/m}^2$ (0.6J/cm^2) 下, 其 GaN 层的分解厚度, 代入数值为:

$$6*10^3-3*10^3=X*1.57*10^{10}$$

$$X=1.9*10^{-7}(\text{m})=190\text{nm}$$

3.4.3 结果分析

我们看到, 根据前面的计算结果, 对于原衬底背面抛光和未抛光样品, 其分解厚度是基本一致的, 这是很好理解的。我们前面的分析表明, 背面未抛光的样品其辐照光斑的能量均匀性更好, 所以抛光的效果主要是减少光散射、使光透过能力更高, 而这一点可以完全由透过率一项描述, 抛光和未抛光的主要差别实际上也主要就在有效辐照能量密度上, 对由于辐照引起的热分解厚度没有任何其他影响。

对于原衬底背面抛光的情况, 我们前面的实验结果表明, 在我们的实验条件下, 对于一次辐照, 其分解的厚度为 130nm 左右, 这与我们计算得到的分解厚度 190nm 相差不大。考虑到激光剥离引起的热分解过程是个瞬时、高能量、高冲击力的过程, 同时其内部物理、化学机制和反应过程复杂, 所以我们认为我们的简化模型是相当有效的。通过该模型我们基本可以判断辐照引起的分解强弱和

厚度，也可以间接估计其辐照损伤情况。

我们同时注意到，我们计算得到的分解厚度较实际厚度大，我们认为这主要是由于我们的模型的简化处理引起的。对于实际的分解过程，其温度递减梯度、传热能力比我们假设的明显要强，同时光能转化为热能的能力也不可能达到100%，所以实际热分解厚度比理论计算的要小是可以理解的。

3.5 总结

本章通过 TEM、SEM、AFM 深入研究了剥离对 GaN 基外延层的激光辐照损伤，分析对比了一次辐照和多次辐照产生的不同的辐照损伤情况，证明了在一次辐照的情况下，由于激光辐照引起的辐照损伤很浅，表面平整度很好，粗糙度较低。分析了激光剥离的物理过程，并由此解释了一次辐照时晶体损伤较小的原因。详细分析了剥离的物理过程，建立了热分解的简化模型，并计算了在特定辐照能量密度下 GaN 分解的厚度，与实验结果符合较好。我们首次从原蓝宝石衬底一侧（分解面）观察到了 GaN 生长过程中的小岛合并生长模式，也是首次结合 cross-section TEM 和 plan-view AFM 分析了这种现象。

第四章 无支撑 GaN 外延层的物理性质

激光剥离使得 GaN 基外延层和蓝宝石衬底分离后, 相对于剥离前, GaN 外延层的物理性质会发生一定的变化。本章主要讨论这些物理性质的改变。

相对于剥离前, 我们认为可以主要基于以下三点来理解 GaN 基外延层物理性质的变化:

首先, 高位错、晶界、缺陷密度的缓冲层和邻近的高温层被分解掉了。对于这一点, 我们在第三章中的分析已经看得很清楚, 有约 130nm 的 GaN 层被分解, 而这些区域是位错、晶界、缺陷密度最高的区域, 这些区域对于氮化镓性质的影响也因此可以被消除掉。

其次, 在单个脉冲辐照下, 分解面附近由于辐照产生的损伤可能会对 GaN 外延层的物理性质产生影响。由于大部分面积上都只受过一次辐照, 所以, 整个样品由于辐照引起的晶体损伤是较小的。

最后, 很明显, 由于与原蓝宝石衬底的分离, 由于蓝宝石衬底和 GaN 的晶格失配及生长过程中两者膨胀系数差异所引起的应力被大大释放了, 对外延层的性质也会产生重大影响。对于这一点, 我们在下面将通过 PL 谱等直接证明。

我们认为这三个方面的直接改变导致了 GaN 基外延层其他性质的变化, 我们也主要基于这三点去理解我们实验中所观察到的现象。在下面我们将逐步分析这些现象。

4.1 样品制备及实验

我们主要使用光荧光(PL)的办法讨论了剥离前后单层GaN物理性质的改变。所用的样品为单层非故意掺杂GaN外延片, 生长过程如第二章所述, 包括25nm缓冲层和3 μm 非故意掺杂高温层, 其背景载流子浓度为 1.14×10^{17} , 迁移率为 $485 \text{cm}^2/\text{V s}$ 。下面除特别说明外, 都是取自该外延片。样品A为没做任何处理的外延片, 从正面观察, 如图4-1所示。样品B和C都是剥离后得到的外延片, 分别用来观察正面和分解面。样品制备过程如下: 使用胶粘结样品到硅片后, 采用第二章中所述的办法剥离掉蓝宝石衬底, 并清洗掉残留的Ga。将胶溶解掉并将外延薄膜用低熔点的镓粘在蓝宝石片上(Ga层较厚, 无法透过光), 上表面外露,

适合从上表面观察样品，如图4-2所示。由于外延层太薄，所以比较容易碎裂，必须小心操作，但我们仍得到了较大面积（约3mmX4mm）的完整样品，适合观测。样品C为剥离并洗掉Ga后，没做任何其他处理的情况，其分解面外露，适合从分解面观察，如图4-3所示。分别对各外露面对作PL谱。

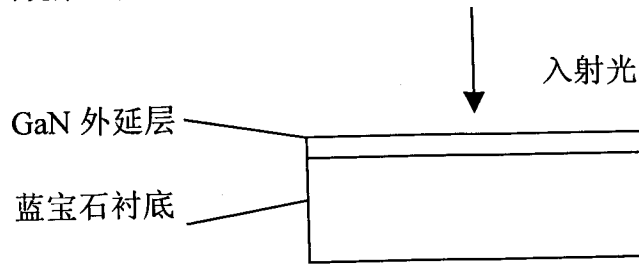


图 4-1 未剥离单层 GaN 外延片 (样品 A)

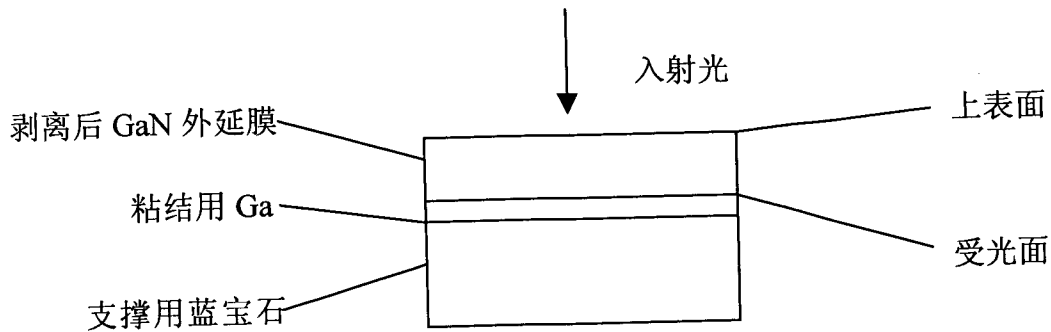


图 4-2 剥离后单层 GaN 外延膜，正面向上 (样品 B)

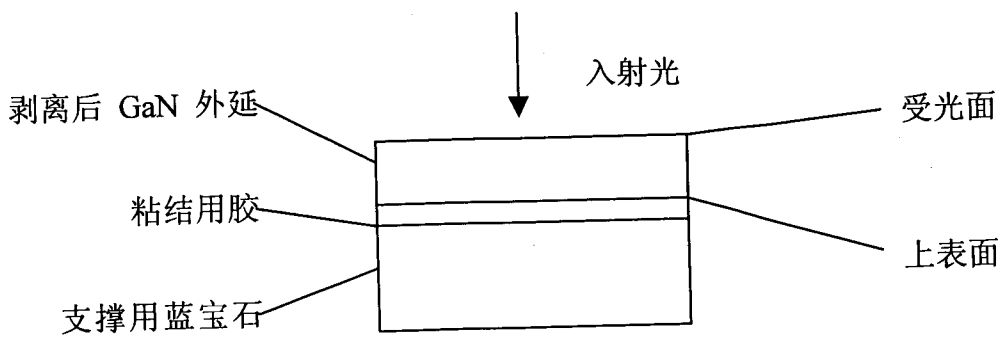


图 4-3 剥离后单层 GaN 外延膜，分解面向上 (样品 C)

本文 PL 谱强度只有相对意义，不同 PL 谱之间的强度比较没有意义，所有的 PL 谱数据都是在常温下获得的 (297K)。

4.2 带边峰的红移

对于剥离前的样品A和剥离后从正面观察的样品B, 比较剥离前的带边峰和剥离后的带边峰位置发现, 剥离后带边峰从358.9nm(3.440eV)红移到361.2nm(3.418eV), 能量改变了(22meV), 如图4-3所示。我们注意到剥离前后带边峰半峰宽都只有42meV, 非常锐利, 并且剥离前后没有明显变化, 波形也符合的相当好。所以我们认为对于剥离前后样品, 由于应力导致的半峰宽展宽在我们的实验中不明显。

我们认为这种光谱的红移是由于禁带宽度的降低引起的, 这种禁带宽度的改变是由剥离后GaN外延层中的应力释放导致的。我们知道, 蓝宝石衬底和GaN之间存在很严重的晶格失配, 晶格失配度达到了13.8%, 同时GaN和蓝宝石的热膨胀系数分别为 $5.59 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 和 $7.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 相差很大, 所以在生长过程中引入了很严重的应力。剥离以后, 在蓝宝石衬底和GaN外延层之间存在的很强的应力被完全释放了, 由于压应力所导致的能带变宽效应被大大减弱了。

Piotr Perlin³⁵研究了剥离前后这种应力释放导致的能带变化, 所用的样品是HVPE生长的50 μm 的单层GaN。剥离后, 其观察到了17meV的禁带宽度降低, 略小于我们的结果(22meV)。考虑到Piotr Perlin等人所用的是较厚的(50 μm)的单层GaN, 其应力释放效果比我们所用的3 μm 的单层GaN外延膜很明显要弱很多, 所以我们观察到的带边峰红移更明显。

Piotr Perlin还详细的研究了能带宽度压力因子, 发现无支撑GaN 的压力禁带宽度因子是 41.460.2 meV/Gpa。

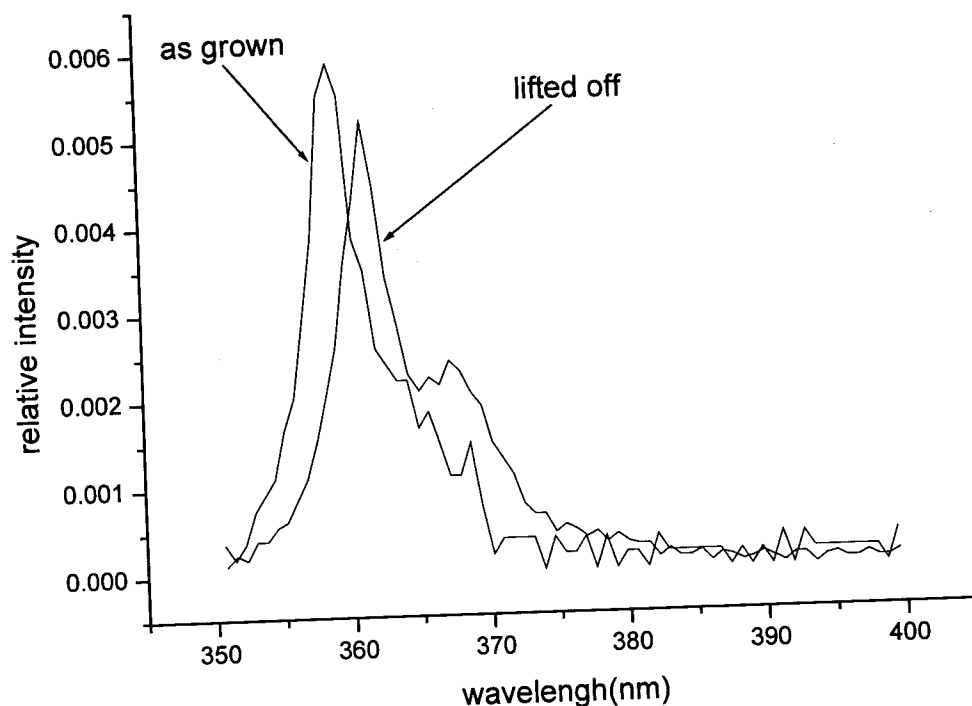


图 4-4 剥离前和剥离后的带边峰比较

4.3 带边峰附近 3.37eV 左右的小峰

从图4-4可以看出，在剥离前后的带边峰附近长波侧出现了两个小峰，剥离前后的这两个小峰似乎有一定的对应。但剥离前这两个小峰由于强度较小不太明显，但剥离后的两个小峰强度变大，能明显分辨出来。这种小峰的出现不是偶然的，实际上在我们所测的剥离后所有单层Ga₂N样品都观察到了带边峰附近该能量处的小峰现象。由于在未剥离的样品中室温下很难观察到该能量处的小峰，或者由于峰值很弱难以分辨，所以剥离后出现的这些明显的小峰是很值得研究的。由于缺乏低温及低温变温PL谱方面的数据，所以，对于这些小峰的来源很难判断。我们认为，与剥离前的PL谱相比，主要有两个原因导致了剥离后这两个小峰的显现。首先，剥离前后的PL谱都表明，其带边峰半峰宽都是很小的，只有约42meV，所以，对于带边附近的小峰容易分辨。其次，剥离后，应力的释放可能导致某些发光模式增强，在PL谱上变得明显。对于其中所包含的物理问题，还

需要深入研究。

4.4 黄光峰的减弱

在GaN外延层PL谱中，常常出现很强的黄光峰。关于黄光峰的由来，已经有许多讨论，但目前并没有一致的结论。可能的两种机制如图4-5⁴⁴所示。模型A是浅施主到深受主的跃迁；模型B是深施主到浅受主的跃迁。最近的许多研究结果都支持模型A的观点，即认为是浅施主到深受主的跃迁。但是对于深能级的来源，目前还不确定。

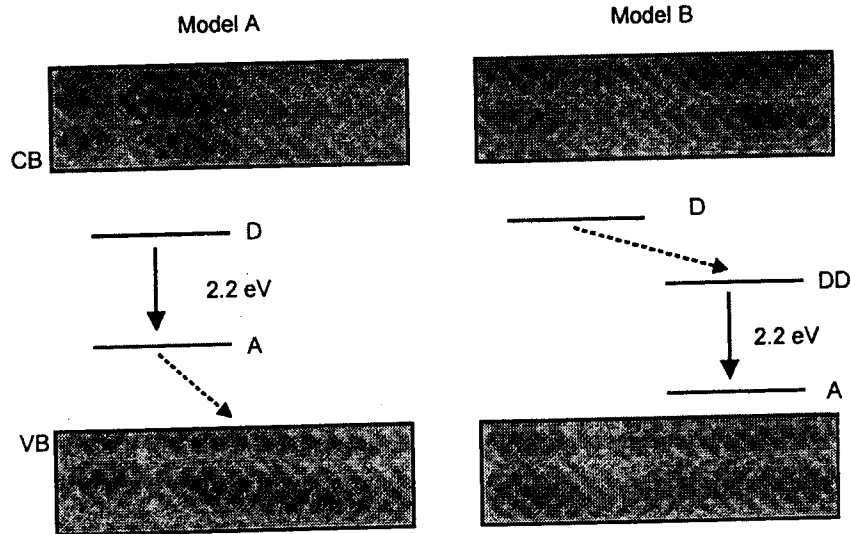


图4-5 黄光峰的两发光机制

一些理论计算认为导致黄光峰的深能级来源于Ga空位⁴⁵，或者N反位⁴⁶⁻⁴⁸等，或其复合机制。也有人认为导致黄光峰的深能级来源于C⁴⁹、O⁵⁰等杂质，Kucheyev⁵¹甚至认为C、H、O杂质都能引起黄光峰的增加。对于穿透位错的计算表明，刃位错不能产生深能级⁵²，这也是为什么尽管存在如此高密度的穿透位

错, 仍然能制作性能优良的光电子器件的一个原因。但是计算表明, 螺位错可能产生深能级⁵², 对于堆垛位错能否引入深能级则存在两种完全相反的观点^{53,54}。对应的也有许多实验证明黄光峰来源于镓空位和N反位⁴⁵⁻⁴⁸等, 或来源于C⁵⁵、O⁵⁰等杂质, 以及来源于缺陷位错等⁵⁶。甚至也有实验在证明某种模式的同时, 否定上面所说的一种或两种模式。所以, 目前对于黄光峰的起源并没有一致的看法。

我们分析了剥离前后单层GaN外延层PL谱的变化, 除了前面所述的带边峰红移等实验现象外, 我们还看到了明显的剥离后黄光峰减弱的现象。我们对前面所述的三个样品作PL谱, 图4-6为样品A即未剥离的样品PL谱, 图4-7为样品B即剥离后上表面的PL谱, 图4-8为样品C即剥离后分解面的PL谱。

图4-6所示的剥离前的正面PL谱中, 黄光峰非常明显, 黄光峰峰值强度与带边峰值强度的比为1:2.9。图4-7为剥离后正面PL谱, 黄光峰明显减弱, 由于后面粘的Ga的影响, 波长大于420nm处都有微弱的强度, 但是黄光峰仍然远远弱于带边峰的强度, 带边峰与550nm处黄光峰强度之比在1:15左右, 如果消除背面Ga的影响, 比值将会更高。

从分解面看到的PL谱4-8波长在400nm以上时受到粘附的胶的强烈影响, 胶所发出的荧光占很大一部分, 所以具体的情况很难辨别, 但是黄光峰位置仍大致可看出, 为一个隆起的小包与GaN黄光峰对应。分解面带边峰强度与黄光峰强度之比大于6:1, 仍远大于剥离前比值2.9:1, 说明黄光峰仍大大降低。

为了分析激光辐照是否会引起黄光等荧光, 我们在对另一非故意掺杂单层GaN样品剥离后, 用胶粘住薄膜的一角于玻璃上, 其他大部分悬空, 从悬空处的分解面观察荧光, 这样可以基本排除胶的荧光影响, 得到的PL谱如图4-9所示。我们看到除带边峰外的其他光强度较小, 黄光峰不明显, 带边峰强度和黄光峰强度之比约为8:1, 说明剥离后在分解面也没有引起太多晶体性质变化, 这与我们前面对剥离的损伤的分析是一致的。

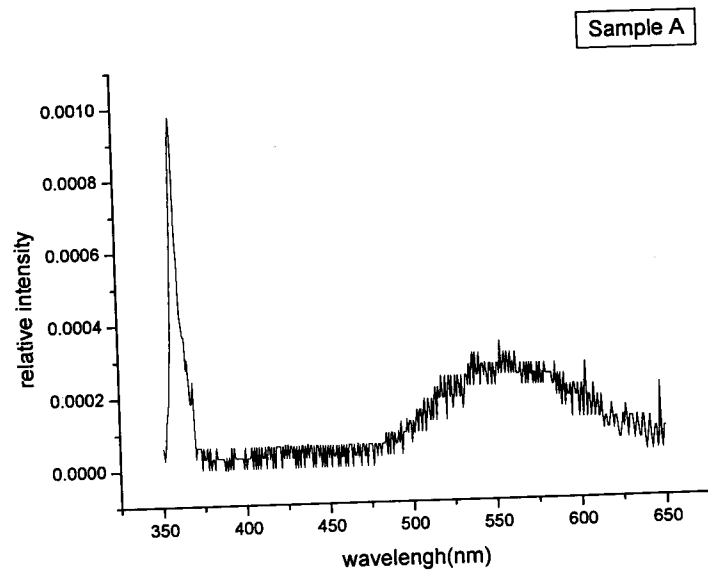


图 4-6 剥离前正面 PL 谱

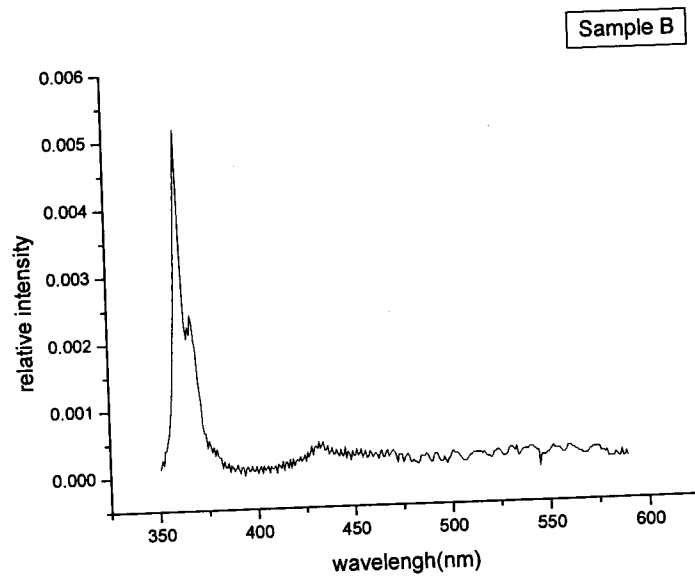


图 4-7 剥离后正面 PL 谱

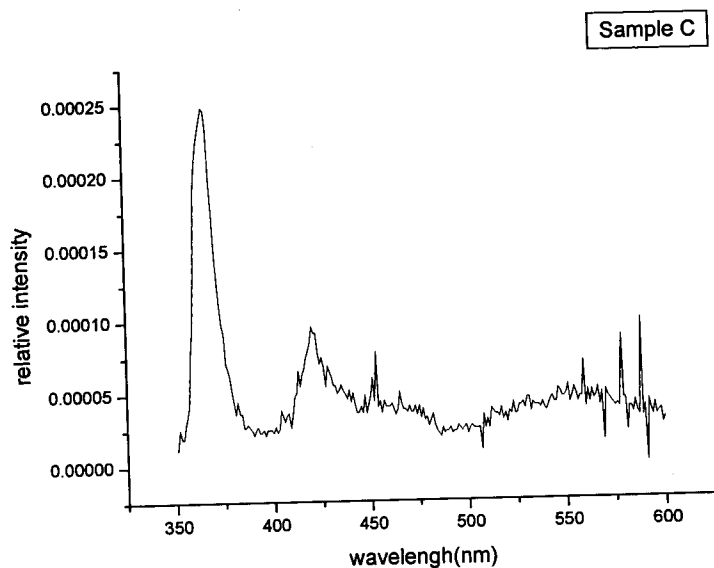


图4-8 剥离后分解面PL谱

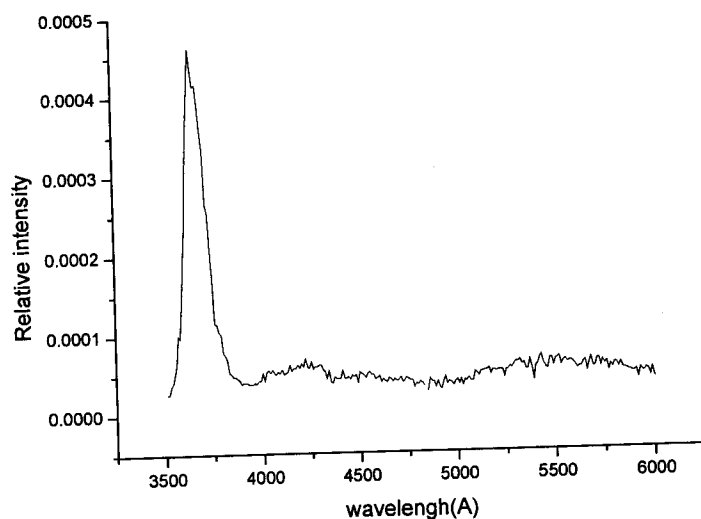


图4-9 另一无支撑GaN外延膜的背面PL谱

以上分析充分说明，剥离后黄光峰被大大减弱了，从正面观察尤其明显。这必然是与剥离引起的GaN外延层的某些变化相关的。如前所述，在激光剥离过程中主要伴随着高位错缺陷密度的缓冲层及邻近区的分解以及应力的释放。应力的释放不太可能成为黄光峰强度降低的重要原因，因为应力不能导致深能级的产生。同时分解的缓冲层等并没有什么特别的杂质，所以黄光峰强度的降低也不是由于去除了杂质导致的。而高密度的位错缺陷能导致深能级的产生，从而产生黄光峰。在剥离后这些高位错、晶界、缺陷密度区被大大的分解掉了，同时辐照引

起的损伤又较小，所以黄光峰被大大的减弱了。所以我们认为，高位错缺陷密度的缓冲层及邻近区是黄光峰的主要来源，而位错缺陷形成了黄光峰。

Tu⁵⁶等人通过RIE刻蚀单层未掺杂GaN层，给出了带边峰强度、黄光峰强度、及两者强度之比随着刻蚀深度的变化情况，如图4-10所示。我们看到，随着刻蚀深度的增加，在开始阶段，带边峰、黄光峰强度之比基本不变，只有缓慢递减，但是到了厚度只有700nm以后，该比值迅速将低，说明黄光峰的相对强度迅速升高。这说明在GaN/蓝宝石界面处黄光峰非常强烈，是黄光峰的主要来源。由于在整个外延层生长参数基本没有变化，所以这也排除了杂质等是黄光峰的主要来源。该实验是与我们的实验相似的，也得到了相似的实验结果。但我们认为，由于我们主要只是去除了高位错缺陷密度的缓冲层及邻近区而整体外延层基本保持不变，也没有去除很厚的高温GaN层，所以我们看到的现象更直接和明显。

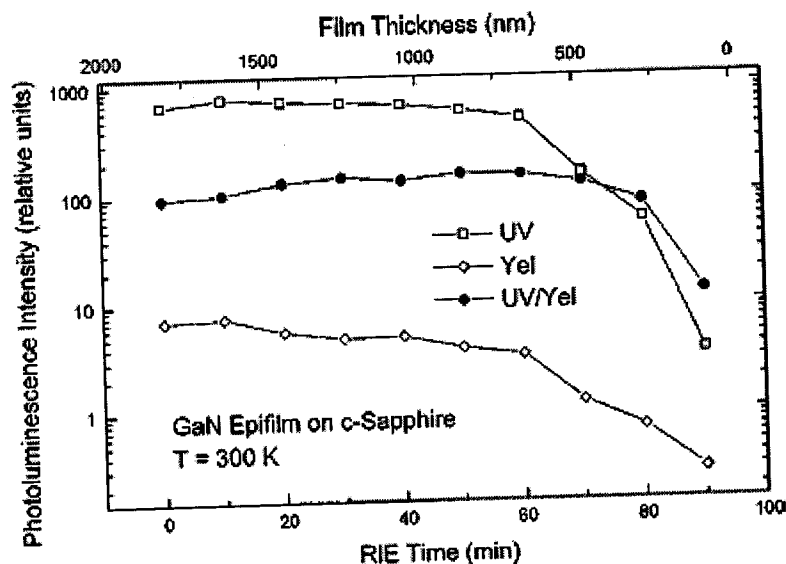


FIG. 5. UV, yellow, and UV-to-yellow PL intensities are shown with respect to RIE etching time.

图4-10 带边峰强度、黄光峰强度、及两者强度之比随着刻蚀深度的变化 (Tu et al)

4.5 总结

通过PL谱分析了剥离前后单层GaN样品物理性质的变化。分析了剥离后应力释放导致的带边峰红移现象。观察分析了在剥离后的样品中带边峰附近3.37eV处

出现的双峰现象。我们同时注意到剥离后外延层的黄光峰明显减弱的现象，分析了导致这种现象的原因，认为是由于高位错缺陷密度的缓冲层及邻近区的分解导致了黄光峰的降低，而该区域是黄光峰的重要发光区域，位错缺陷是黄光峰的主要来源。

第五章 总结

围绕 GaN 基外延层的激光剥离技术及其相关物理问题, 我们开展了大量工作, 实现了对大积极薄 GaN 基外延层的剥离, 同时对辐照引起的晶体质量变化、激光剥离的物理过程、无支撑 GaN 外延层的性质等问题作了深入的研究, 现总结如下:

1, 我们利用激光剥离技术成功地将 MOCVD 生长的 GaN 基单层外延层和 InGaN LD、InGaN LED 结构外延层与蓝宝石衬底分离。实验表明, 对于背面抛光的样品, 在单个脉冲辐照情况下, 激光剥离所需的能量密度阈值约为 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$, 能量密度大于 $400\text{mJ}/\text{cm}^2$ 时可以实现稳定的剥离。对原衬底背面未抛光的外延片, 能量密度阈值约为 $300\text{mJ}/\text{cm}^2$, 在大约 $600\text{mJ}/\text{cm}^2$ 时可以实现稳定剥离。我们是已有的对 GaN 基外延片成功剥离的报道中外延层最薄的之一 ($3\text{-}5\mu\text{m}$), 也是首次成功地对原衬底背面未抛光极薄 GaN 基外延层 ($3\text{-}5\mu\text{m}$) 实现剥离。首次对衬底背面抛光和未抛光外延片剥离的不同特点进行了较全面讨论, 分析了影响激光剥离阈值的因素。剥离后 GaN 基外延薄膜易于解理, 镜面平整光滑, 根本上克服了蓝宝石难以解理、不易制备 InGaN LD 解理面的困难。

2, 深入研究了剥离对 GaN 基外延层的激光辐照损伤, 分析对比了一次辐照和多次辐照产生的不同的辐照损伤等情况, 证明了在一次辐照的情况下, 激光辐照引起的损伤很浅, 表面平整度很好, 粗糙度较低。分析了激光剥离的物理过程, 并由此解释了一次辐照时晶体受损伤较小的原因。详细分析了剥离的物理过程, 建立了热分解的简化模型, 并计算了在特定辐照能量密度下 GaN 分解的厚度, 与实验结果符合较好。我们首次从原蓝宝石衬底一侧 (分解面) 观察到了 GaN 生长过程中的小岛合并生长模式, 也是首次结合 cross-section TEM 和 plan-view AFM 分析了这种现象。

3, 通过 PL 谱分析了剥离前后单层 GaN 样品物理性质的变化。分析了剥离后应力释放导致的带边峰红移现象。观察分析了在无支撑 GaN 膜中带边峰附近 3.37eV 处出现的双峰现象。我们同时注意到剥离后外延层的黄光峰明显减弱的现象, 分析了导致这种现象的原因, 认为是由于高位错缺陷密度的缓冲层及邻近区

的分解导致了黄光峰的降低，而该区域是黄光峰的重要发光区域，位错缺陷是黄光峰的主要来源。由于激光剥离首次能从真正意义上消除缓冲层等的影响，使得我们能对黄光峰等的认识有个全新了解。

建议进一步开展以下工作：

- 1, 在已有工作基础上, 利用已搭好的工作平台, 实现2英寸整片外延片的剥离。
- 2, 进一步深入严格地研究激光辐照的损伤, 特别是多次辐照的损伤, 以及辐照损伤对GaN基材料性质的影响。
- 3, 利用去除蓝宝石衬底后带来的有利条件, 深入研究应力对GaN基外延层物理性质的影响, 特别是对量子阱、异质结等的影响, 继续深入研究黄光峰的起源和分布等关系到GaN基材料性质和应用的重大问题。
- 4, 利用激光剥离技术, 实现无蓝宝石衬底的GaN基器件制作, 研究利用该条件优化器件性能。
- 5, 研究剥离下来的背面未抛光蓝宝石衬底重复利用的可能性和工艺。

参考文献

- 1 A.Munoz, K.Kunc, Phys. Rev. B 44, 10372(1991)
- 2 C.Y.Yeh, Z.W.Lu, S.Froyen, and A.Zunger, Phys. Rev. B 46, 10086(1992)
- 3 C.Y.Yeh, Z.W.Lu, S.Froyen, and A.Zunger, Phys. Rev. B 46, 10086(1992)
- 4 H.P.Maruska and J.J.Tietjen, Appl. Phys. Lett., 15, 327(1969)
- 5 J.I.Pankove, J. Electrochem. Soc. 119,1110(1972); T.L.Chu, J. Electrochem. Soc. 118, 1200 (1971); E.Lakshmi, Solid Film 383, L137(1981)
- 6 Y.Morimoto, J. Electrochem. Soc. 121,1383(1974)
- 7 A.Shintani and S.Minagawa, J. Electrochem. Soc. 123, 706(1976); A.Shintani and S.Minagawa, J. Electrochem. Soc. 123, 1575(1976); K.Itoh, H.Amano, K.Hirmatsu and I.Akasaki, Jpn. J. Appl. Phys. 30, 1604(1991)
- 8 J.Karpinski, J.Jun, S.Porowski, Journal of Cryst. Growth, 66 (1984)
- 9 M.Furtado and G.Jacob, J. Cryst. Growth 64,257(1983)
- 10 Y.Morimoto, J. Electrochem. Soc. 121,1383(1974)
- 11 Yang Zhijian, Zhang Guoyi, Tong Yuzhen, Jin Sixuan, Wu Tao, Dang Xiaozhong and Wang Shumin, C-MRS and MRS-K Joint Symposium(1996)
- 12 D.C. Look, J.R. Sizelove, Appl. Phys. Lett. 79, 1133 (2001).
- 13 D. Doppalapudi, T.D. Moustakas, in: H.S. Nalwa (Ed.), Handbook of Thin Film Materials, Vol. 4, p. 57 (2002)
- 14 R. Dingle, D. D. Sell, S. E. Stokowski, and Iiegems, Phys. Rev. B4, 1211, (1971)
- 15 G. D. Chen, M. Smith, J. Y. Lin, H. X. Jiang, Su-Huai Wei, M. Asif. Khan, and C. J. Sun, Appl. Phys. Lett. 68, 2784(1996)
- 16 T.Suski, Semiconductor and semimetals, Vol. 50, 294(1998)
- 17 L. Liu, J.H. Edgar Materials Science and Engineering R 37, 61 (2002)
- 18 J. J. Wierer, D. A. Steigerwald, M. R. Krames, J. J. O'Shea, M. J. Ludowise, G. Christenson, Y.-C. Shen, C. Lowery, P. S. Martin, S. Subramanya, W. Go"tz, N. F. Gardner, R. S. Kern, and S. A. Stockman Appl. Phys. Lett., Vol. 78, (2001)
- 19 T. Lei, M. Fanciulli, R. J. Molner, T. D. Moustakas, R. J. Graham, and J. Scanlon, Appl. Phys. Lett. 58, 944 (1991) .
- 20 K. S. Stevens, A. Ohtani, A. F. Schwartzmann, and R. Beresford, J. Vac.

- Sci. Technol. B 12, 1186 (1994)
- 21 H.M. Kim, J.E. Oh, T.W. Kang *Materials Letters* 47, 276 (2001)
- 22 Kensaku Motoki, Takuji Okahisa, Seiji Nakahata, Naoki Matsumoto, Hiroya Kimura, Hitoshi Kasai, Kikuro Takemoto, Koji Uematsu, Masaki Ueno, Yoshinao Kumagai, Akinori Koukitu, Hisashi Seki
Materials Science and Engineering B 93 123_130(2002)
- 23 Iga Kryliouk, Mike Reed, Todd Dann, Tim Anderson, Bruce Chai *Materials Science and Engineering B* 66 26-29 (1999)
- 24 M. K. Kelly, O. Ambacher, B. Dahlheimer, G. Groos, R. Dimitrov, H. Angerer, and M. Stutzmann *Appl. Phys. Lett.*, 69, (1996)
- 25 M.K. Kelly, O. Ambacher, R. Dimitrov, R. Handschuh, and M. Stutzmann, *Phys. Stat. Sol. (A)* 159, R3 (1997)
- 26 W. S. Wong, T. Sands and N. W. Cheung *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 72, No. 5, 2 (1998)
- 27 T. Kawashima, H. Yoshikawa, S. Adachi, S. Fuke and K. Ohtsuka: *J. Appl. Phys.* 82, 3528(1997)
- 28 W. S. Wong, T. Sands, and N. W. Cheung, *Appl. Phys. Lett.* 72, 599 (1998)
- 29 W. S. Wong, Y. Cho, E. R. Weber, T. Sands, K. M. Yu, J. Krüger, A. B. Wengrow, and N. W. Cheung, *Appl. Phys. Lett.* 75, 1887 (1999).
- 30 E. A. Stach, M. Kelsch, E. C. Nelson, W. S. Wong, T. Sands and N. W. Cheung, *Appl. Phys. Lett.*, 77, 1819 (2000)
- 31 W. S. Wong, T. Sands, N. W. Cheung, M. Kneissl, D. P. Bour, P. Mei, L. T. Romano, and N. M. Johnson, *Appl. Phys. Lett.* 77, 2823 (2000)
- 32 William S. Wong, Michael Kneissl, Ping Mei, David W. Treat, Mark Teepe, and Noble M. Johnson, *Appl. Phys. Lett.*, 78, 1198 (2001)
- 33 A. P. Zhang, J. W. Johnson, B. Luo, F. Ren, S. J. Pearton, S. S. Park, Y. J. Park and J.-I. Chyi, *Appl. Phys. Lett.*, 79, 1155(2001)
- 34 Daisuke MORITA, Masahiko SANO, Masashi YAMAMOTO, Takashi

- MURAYAMA, Shin-ichi NAGAHAMA and Takashi MUKAI Jpn., J. Appl. Phys. ,
41, 1434(2002)
- 35 Piotr Perlin, Laila Mattos, Noad A. Shapiro, Joachim Kruger, William S. Wong,
Tim Sands, Nathan W. Cheung and Eicke R. Weber J. Appl. Phys., 85, 2386, (1999)
- 36 李忠辉, 杨志坚, 于彤军, 胡晓东, 杨华, 陆曙, 任谦, 金春来, 章蓓, 张
国义, 发光学报 24, 107 (2003)
- 37 W. S. Wong, T. Sands, and N. W. Cheung, Appl. Phys. Lett. 72, 599 (1998)
- 38 M. K. Kelly, Robert P. Vaudo, Vivek M. Phanse, Lutz Gorgens, Oliver Ambacher
and Martin Stutzmann, Jpn. J. Appl. Phys. 38, 217 (1999)
- 39 E. A. Stach, M. Kelsch, E. C. Nelson, W. S. Wong, T. Sands and N. W.
Cheung, Appl. Phys. Lett. 77, 1819 (1999)
- 40 R. Tavernier, D.R. Clarke, J. Appl. Phys. 89 (2001)
- 41 Isamu Akasaki, Journal of Crystal Growth, 22, 231 (2000)
- 42 J. Jasinski, W. Swider and Z. Liliental-Weber, 78, 2297 (2001)
- 43 童玉珍 博士学位论文
- 44 T. Suski, Semiconductor and semimetals, Vol. 50, 294-295 (1998)
- 45 J. Neugebauer, C. Van de Walle, Appl. Phys. Lett. 69, 503 (1995)
- 46 T. Mattila, R.M. Nieminen, Phys. Rev. B 55, 9571 (1997)
- 47 T. Mattila, A.P. Seitsonen, R.M. Nieminen, Phys. Rev. B 54 (3) 1474 (1996)
- 48 H.M. Chen, Y.F. Chen, M.C. Lee, M.S. Feng, Phys. Rev. B 56, 6942 (1997)
- 49 R. Zhang and T.F. Kuech, Appl. Phys. Lett. 72, 1611 (1998).
- 50 I. Shalish, Yoram Shapira, L. Burstein, J. Salzman, J. Appl. Phys., 89, 390 (2001)
- 51, S. O. Kucheyev, M. Toth and M. R. Phillips J. S. Williams and C. Jagadish G.
Li, J. Appl. Phys., 91, 5867 (2002)
- 52 J. Elsner et al., Phys. Rev. Lett. 79, 7236 (1998)
- 53 C. Stamp, C.G. Van de Walle, Phys. Rev. B 57, 15052 (1998)
- 54 Z.Z. Bandic, T.C. McGill, Z. Ikonic, Phys. Rev. B 56, 35664 (1997)
- 55 R. Armitage, William Hong, Qing Yang, H. Feick, J. Gebauer, E. R. Weber, S.
Hautakangas and K. Saarinen, Appl. Phys. Lett., 82, 3457 (2003)
- 56 L. W. Tu, Y. C. Lee, S. J. Chen, I. LoD. Stocker and E. F. Schubert, Appl. Phys.

Lett., 73, 2803 (1998)

研究生期间发表论文

1, GaN 基外延膜的激光剥离和 InGaN LD 结构外延膜的解理

黎子兰, 胡晓东, 章蓓, 陈科, 聂瑞娟, 陈松, 杨志坚, 于彤军, 陈志忠, 秦志新, 张国义, 《激光技术》(已接收)

2, Comparison of properties of metal-semiconductor-metal GaN ultraviolet photodetectors operated at low temperature and at room temperature

BAO Chun-yu(包春玉), LI Zi-lan(黎子兰), CHEN Zhi-zhong(陈志忠), QIN Zhi-xin(秦志新), HU Xiao-dong(胡晓东), TONG Yu-zhen(童玉珍), DING Xiao-ming(丁晓民), YANG Zhi-jian(杨志坚), ZHANG Guo-yi(张国义), <<发光学报>>, Vol.23, No.5, (2003)

3, Etch-pits and threading dislocations in GaN films grown by MOCVD

LU Min, CHANG Xin, Li Zi-Lan et al, *Chin.Phys.Lett.* ,20,398(2003)

4, InGaN/GaN 多量子阱热退火的拉曼光谱和荧光光谱

吕国伟, 唐英杰, 李卫华, 黎子兰, 张国义, 杜为民《光谱学与光谱分析》(已接收)