

# 阴极荧光联合分析系统在 III 族氮化物研究中的应用\*

赵红<sup>†</sup> 张荣 谢自力 刘斌 修向前 陆海 李亮 刘战辉  
江若琏 韩平 郑有焘

(南京大学物理系, 江苏省光电信息功能材料重点实验室, 南京 210093)

**摘要:** 利用高性能阴极荧光(CL)联合分析系统对几类典型的 III 族氮化物材料进行测试分析. 在光谱研究中, 利用 CL 紫外可见光谱系统, 对 c 面蓝宝石衬底上生长的  $Al_xGa_{1-x}N$  薄膜进行阴极荧光单色谱测试分析, 揭示了 CL 的激发强度与发光带之间的变化关系. 进一步研究了掺 Mg 的  $Al_{0.5}Ga_{0.5}N$  薄膜的带边和杂质能级发光机理. 利用 CL 近红外光谱系统对 InN 薄膜的阴极发光特性进行了研究, 验证了 InN 实际光学带边  $E_g$  在 0.77eV 附近. 利用微区分析(CL mapping)系统, 可在紫外波段确切地给出材料不同波长的荧光发光区这一特点, 对 HVPE 生长的自支撑 GaN 衬底进行了 SEM 和 CL 微区的对比分析, 研究了 GaN 的位错类型和分布.

**关键词:** 阴极荧光联合分析系统; III 族氮化物; 阴极荧光特性

**PACC:** 7860H; 6116D; 7155

**中图分类号:** O471.5      **文献标识码:** A      **文章编号:** 0253-4177(2008)06-1184-05

## 1 引言

由于 III 族氮化物特有的带隙范围, 优良的光、电性质, 优异的材料机械和化学性能, 使其在光显示、光照明等光电子器件领域有着广阔的应用前景, 并且非常适合制作抗辐射、高频、大功率和高密度集成的电子器件, 是当前新型半导体异质结构领域的研究热点之一<sup>[1]</sup>.

光谱分析是 III 族氮化物材料的物性、异质结构及器件方面的表征中极其重要的表征手段之一. 目前氮化物材料进行光谱分析主要是采用光致发光(photoluminescence, PL)谱, 但是 PL 谱由于受到激发光源波长和光斑尺寸等因素的制约, 难以获取材料亚微米、纳米尺度的发光信息. 阴极荧光(cathodoluminescence, CL)谱仪采用聚焦电子束作为激发源, 因此, 在激发能量和束斑尺寸方面都能满足氮化物材料在微米、亚微米、甚至是纳米尺度的荧光光谱分析<sup>[2,3]</sup>.

阴极荧光联合分析系统非常适合 III 族氮化物材料的光学能带结构研究和 III 族氮化物位错分布与发光特性和新颖的量子结构微区发光特性的研究.

本文介绍了一套高性能的阴极荧光联合分析系统. 该系统可以获得高空间分辨率的形貌图像, 并且对于导电性较差的半导体材料无需进行表面喷涂的预处理. CL 响应波长范围达到 165~1800nm, 涵盖了紫外和红外两个波段, III 族氮化物光学带隙正好完全覆盖这一范围, 如图 1 所示. 可分别在紫外波段(165~800nm)和红外波段(800~1800nm)进行纳米级精度的全色谱和

单色谱荧光光谱分析, 在紫外波段还可进行荧光成像(CL mapping)分析.

本文利用这套阴极荧光联合分析系统对几类典型的 III 族氮化物材料进行光谱研究和微区分析. 利用 CL 紫外可见光谱系统, 对 c 面蓝宝石衬底上生长的  $Al_xGa_{1-x}N$  薄膜进行阴极荧光单色谱测试分析, 揭示了 CL 的激发强度与发光带之间的变化关系, 进一步研究了掺 Mg 的  $Al_{0.5}Ga_{0.5}N$  薄膜的带边和杂质能级发光机理. 利用 CL 近红外光谱系统对 InN 薄膜的阴极发光特性进行了测试分析, 验证了 InN 实际光学带边  $E_g$  在 0.77eV 附近. 该系统可在紫外波段确切地给出材料不同波长的荧光发光区. 利用这一特点对 HVPE 生长的自支撑 GaN 衬底进行了 SEM 和 CL 微区的对比分析, 从 CL mapping 图上发现了 SEM 图上无法观察到的底层隐含的某些刃型位错现象, 研究了 GaN 样品的位错类型和分布.

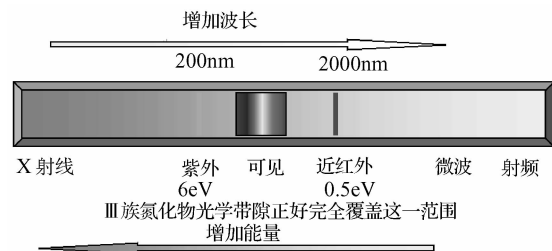


图 1 CL 波长响应范围与 III 族氮化物光学带隙的叠合  
Fig.1 Superposition between CL system responsive wavelength and III-nitrides' band gap

\* 国家重点基础研究发展规划(批准号:2006CB6049), 国家高技术研究发展计划(批准号:2006AA03A103, 2006AA03A118, 2006AA03A142.), 国家自然科学基金(批准号:60721063, 60676057)和高等学校博士学科点专项科研基金(批准号:20050284004)资助项目

<sup>†</sup> 通信作者. Email: zhaohong@nju.edu.cn

2007-10-24 收到, 2008-01-16 定稿

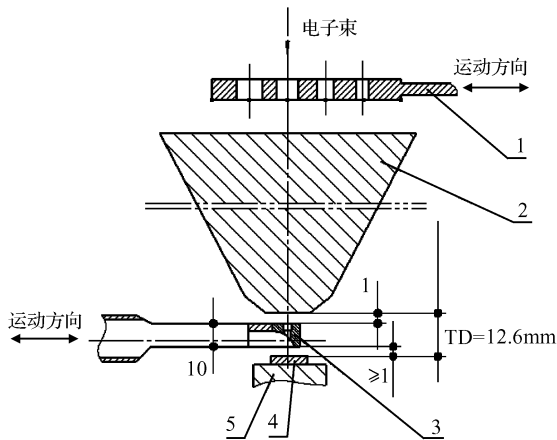


图2 阴极荧光联合分析系统构造及其工作原理示意图 1:光阑(光阑孔从右至左依此为孔1,2,3,4);2:电镜极靴;3:CL抛物镜探头;4:样品;5:样品架

Fig.2 Schematic of CL unitized system setup

## 2 实验

### 2.1 阴极荧光联合分析系统构造及其工作原理

本文介绍的阴极荧光联合分析系统由热场场发射扫描电镜和高性能阴极荧光谱仪组合而成。

阴极荧光谱仪作为附件安装在热场场发射扫描电镜上,CL荧光探头伸入扫描电镜样品室中接收样品产生的荧光信号,安装结构如图2所示。CL荧光接收探头最前端为镀铝抛物面反光镜,与电镜极靴下表面的最小距离为1mm,样品固定在CL探头抛物面的焦点上,系统设定CL的工作距离(即电镜极靴下表面与样品上表面的距离)WD=12.6mm。电镜工作状态下,CL探头退回,最小工作距离WD=2.7mm。CL探头中央开一细孔,与电子束、极靴上方的物镜光阑孔对中。物镜光阑上有4孔,孔径由大到小依此为孔1,2,3,4,可以根据样品的阴极荧光发光强弱切换4个孔的位置。电子束通过物镜光阑孔、极靴、CL探头小孔打在样品表面,激发样品表面产生荧光信号。荧光信号经抛物面镜反射形成平行光进入分光系统中。

CL配备了两个探测器:高灵敏度光电倍增管探测器HSPMT、红外Ge探测器IRMCL,两个探测器叠加可在波长为165~1800nm的范围内进行全色谱和单色谱的荧光光谱分析。红外测试部分配置有弱光检测系统必备的斩波器(chopper)和锁相放大器(Lock-in)。在UV模式下可采集阴极荧光图像(CL mapping),在IR模式下无法拍摄到阴极荧光图像。

### 2.2 实验方法

#### 2.2.1 光谱研究

(1)为进一步研究典型的非故意掺杂 $\text{Al}_{0.18}\text{Ga}_{0.82}\text{N}$ 和掺Mg的 $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ 薄膜的带边和杂质能级发光机理。利用CL紫外可见光谱系统,对c面蓝宝石衬底上生长的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜进行阴极荧光单色谱测试分析,

探索CL的激发强度与发光带之间的变化关系。

样品:非掺杂 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ ,Mg掺杂 $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$

电镜设置:物镜光阑孔1,电镜加速电压HT=15kV,WD=12.6mm,改变电子束流。

CL设置:在紫外UV模式下(200~800nm),利用半导体制冷(需循环冷却水)HSPMT探头,分光器1200/0.25采集单色光谱。

(2)利用CL近红外光谱系统对InN薄膜的阴极发光特性进行了测试分析,验证InN实际光学带边 $E_g$ 位置。

样品:InN薄膜

电镜设置:电子束流Medium,WD=12.6mm,加速电压HT=15kV。

CL设置:在红外IR模式下(800~1800nm),利用液氮制冷Ge探测器IRMCL探头,分光器600/1.0采集单色光谱

#### 2.2.2 微区分析(CL mapping)

该系统可在紫外波段确切地给出材料不同波长的荧光发光区。利用这一特点对HVPE生长的自支撑GaN衬底进行位错类型、分布测试。具体实验方法是在相同的工作条件下对同一区域进行SEM和CL微区的测试、对比分析。

样品:HVPE生长的自支撑GaN衬底

电镜设置:物镜光阑孔1,电子束流Medium,WD=12.6mm,加速电压HT=15kV,采集SEM图像

CL设置:在紫外(UV)模式下(200~800nm),利用半导体制冷(需循环冷却水)HSPMT探头,分光器600/1.0,采集GaN的 $\lambda=365\text{nm}$ 单色荧光光谱。

## 3 结果与分析

### 3.1 光谱

改变电镜加速电压将改变电子束对样品的作用深度,改变电镜电子束流将改变对样品的激发功率。

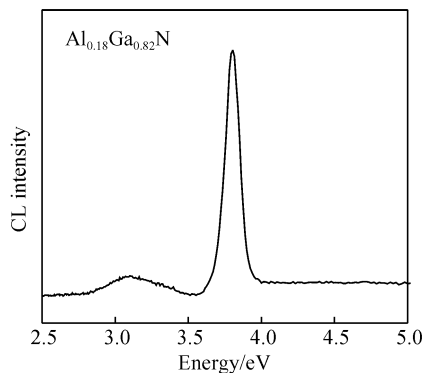
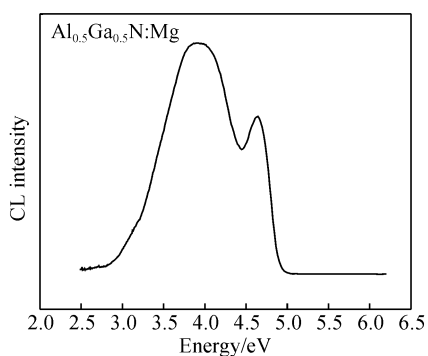
#### 3.1.1 非掺杂 $\text{Al}_{0.18}\text{Ga}_{0.82}\text{N}$ 的室温CL谱

典型的非故意掺杂 $\text{Al}_{0.18}\text{Ga}_{0.82}\text{N}$ 薄膜的室温阴极射线荧光谱如图3所示。图中显示出两个主要的荧光带。带边峰在3.8eV处,半高宽为0.12eV,带边发光明显,同时在3.1eV附近出现了一个较宽的荧光带,是由杂质参与发光引起的。

#### 3.1.2 Mg掺杂 $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ 的CL谱

Mg掺杂的 $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ 薄膜的室温阴极射线荧光谱如图4所示。图中显示出了两个发光带,分别位于4.6和3.9eV,二者相差0.7eV。发光强度较弱的4.6eV的发光带为带边发射,而发光强度较高的3.9eV的发光带与Mg掺杂有关,其发光机理与他人报道的Mg掺杂GaN的室温PL谱相类似<sup>[5]</sup>,为束缚的施主-受主对(DAP)间的辐射复合跃迁。

为了进一步研究3.9eV发光带的发光机理,首先研究CL的激发强度与该发光带之间的变化关系,如图

图 3  $\text{Al}_{0.18}\text{Ga}_{0.82}\text{N}$  薄膜的室温 CL 谱Fig. 3 Room temperature CL spectrum of  $\text{Al}_{0.18}\text{Ga}_{0.82}\text{N}$  thin film图 4 Mg 掺杂  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$  薄膜的室温 CL 谱Fig. 4 Room temperature CL spectrum of  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$  doped Mg thin film

5 所示. 当 CL 的激发功率-电镜电子束流下降时, 4.6 eV 发光带的发光强度也随之下降, 当激发强度下降到约原来的千分之一时, 在 CL 谱上已很难分辨出 4.6 eV 发光带; 而在不同激发强度下, 都能够明显地看到 3.9 eV 发光带.

3.9 和 4.6 eV 发光带的荧光强度随 CL 激发功率的变化关系如图 6 所示. 4.6 eV 发光带的荧光强度与激发强度基本成线性变化, 斜率近似为 1, 而 3.9 eV 发光带的荧光强度受激发功率的影响而变化的趋势不是十分明显, 基本呈现出饱和的特征, 这说明二者的发光机制并不相同.

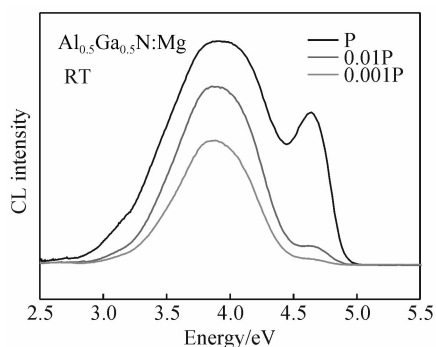
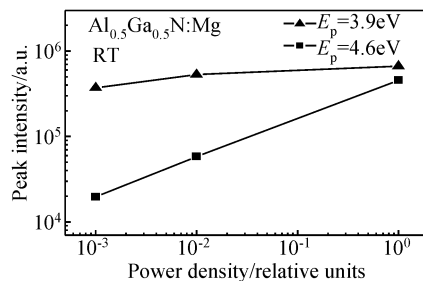
图 5 不同激发强度下的 Mg 掺杂  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$  薄膜的室温 CL 谱Fig. 5 Room temperature CL spectra of  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$  doped Mg under different excitations

图 6 3.9 和 4.6 eV 发光带的荧光强度与 CL 激发功率的关系

Fig. 6 Relationship between CL intensities of 3.9 and 4.6 eV emission peak and excitation density

随着激发强度的增大, 由阴极射线激发产生的电子空穴对的浓度成正比增大, 因此导带底至价带顶的带边辐射复合跃迁几率也随之成比例增大, 并且根据文献报道<sup>[6]</sup>,  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$  的带隙宽度约为 4.6 eV, 因此我们认为 4.6 eV 的发光带为导带底至价带顶的带边辐射复合跃迁. 但是, 禁带中深杂质能级上束缚的施主-受主对间的辐射复合跃迁由于易达到饱和, 因此其发光强度对于激发强度的变化并不是十分敏感, 所以认为, 3.9 eV 发光带的发光机理类似于 Mg 掺杂 GaN 中著名的 2.8 eV 的发光带<sup>[7]</sup>, 是束缚的施主-受主对间的辐射复合跃迁.

### 3.1.3 利用 CL 近红外光谱系统研究 InN 薄膜的阴极发光特性

实验得到 InN 在 800~1800 nm 的单色谱. 以往文献认为 InN 的  $E_g = 1.9$  eV, 通过 CL 的 IR 测试测得  $\lambda = 1591$  nm, 由  $E_g = 1240/\lambda$  (eV), 验证了 InN 光学带边  $E_g = 0.77$  eV, 如图 7 所示.

### 3.2 微区分析 (CL mapping)

HVPE 生长的自支撑 GaN 衬底的传统表征位错的方法是将样品表面腐蚀后在 SEM 下观察. 如图 8 所示, 在 SEM 图像上, 可以清楚地看到腐蚀后的 HVPE 生长的自支撑 GaN 衬底的 3 种位错类型和分布: 螺型位错 (S 型)、刃型位错 (E 型) 和混合型位错 (M 型).

腐蚀会对样品造成损害, 在保持样品原态情况下, 对此类样品进行 SEM 和 CL mapping 测试, 借助 CL mapping 来表征样品隐含在表层下的位错. CL 是利用电子束撞击半导体样品产生的阴极发光信号来侦测缺

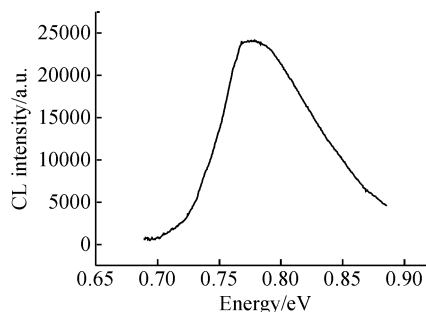
图 7 InN 光学带边的实测值  $E_g = 0.77$  eV

Fig. 7 Band gap emission of InN located at 0.77 eV

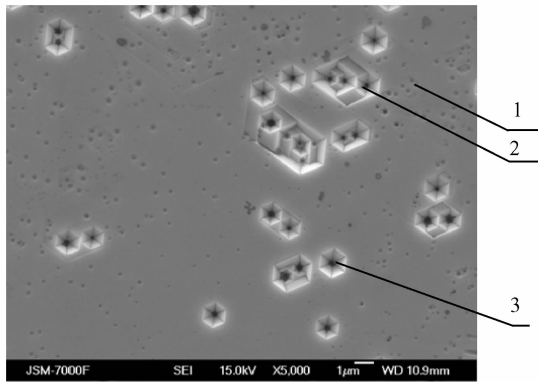


图8 自支撑 GaN 衬底的位错类型和分布图 1:刃型(E型)位错; 2:混合型(M型)位错; 3:螺型(S型)位错

Fig. 8 Type and distribution of dislocations in free-standing GaN substrate

陷的影像,阴极发光信号主要来自电子在导带及价带间跃迁释放出的能量,当材料出现缺陷时该处的发光能量与基材不同,成像亦不同,由此差异可正确区分正常材料与缺陷的差异.在测试条件相同的情况下,对比同一样品的同一区域的 CL mapping 图和 SEM 图像,在图 9(a)中,我们只能在 SEM 下看到两种位错:S 型和 M 型.在对应的 CL mapping 图 9(b)中可以看到在 SEM 中看不到的很多黑点,这就是样品隐含在表层下的位错(包含有 E 型位错,在高分辨下得到证实).可以通过计算某

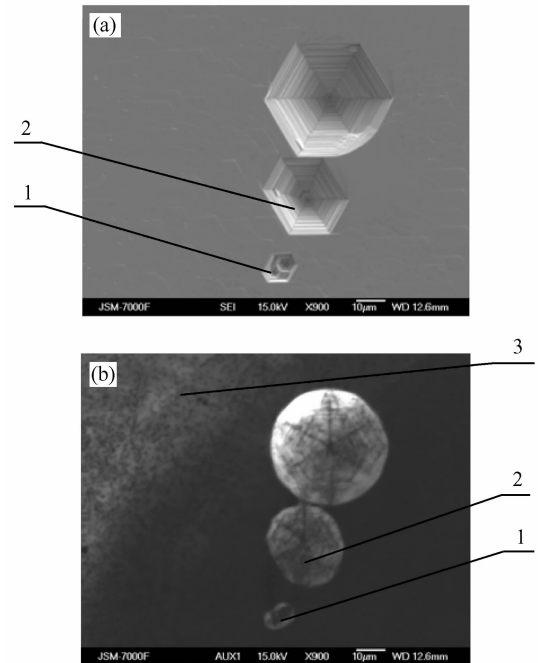


图9 自支撑 GaN 衬底的位错类型和分布 (a) SEM; (b) CL mapping 1:M 型位错; 2:S 型位错; 3:E 型位错

Fig. 9 Type and distribution of dislocations in free-standing GaN substrate

一面积内的黑点数目估算位错密度,评价材料薄膜质量.由图 9(b)发现了 SEM 图上无法观察到的某些尚未露头、隐含在底层的 E 型位错现象,从而正确地确定了该区域的位错类型是:S 型、E 型和 M 型 3 种,而不是两种.

## 4 结论

利用 CL 紫外可见光谱系统,对 c 面蓝宝石衬底上生长的  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  薄膜进行阴极荧光单色谱测试分析,揭示了 CL 的激发强度与发光带之间的变化关系.4.6eV 的带边发光带的荧光强度受 CL 激发强度的影响明显,随 CL 激发强度的增加基本成线性增强,而 Mg 掺杂引起的 3.9eV 发光带的荧光强度受 CL 激发强度的影响不十分明显.本文进一步研究了掺 Mg 的  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$  薄膜的带边和杂质能级发光机理:4.6eV 的发光带为导带底至价带顶的带边辐射复合跃迁,3.9eV 发光带的发光机理是束缚的施主-受主对间的辐射复合跃迁.

利用 CL 近红外光谱系统对 InN 薄膜的阴极发光特性进行了研究,验证了 InN 实际光学带边  $E_g$  在 0.77eV 附近.

对 HVPE 生长的自支撑 GaN 衬底进行了 SEM 和 CL 微区 CL mapping 的对比分析,从 CL mapping 图上发现了 SEM 图上无法观察到的底层隐含的 E 型位错现象,研究了该 GaN 样品上的位错类型和分布.

## 参考文献

- [1] Krames M R, Bhat J, Collins D, et al. High-power III-nitride emitters for solid-state Lighting. *Phys Status Solidi A*, 2002, 192: 237
- [2] Martin R W, Edwards P R, O'Donnell K P, et al. Cathodoluminescence spectral mapping of III-nitride structures. *Phys Status Solidi A*, 2004, 201: 665
- [3] Galloway S A, Miller P, Thomas P, et al. Advances in cathodoluminescence characterisation of compound semiconductors with spectrum imaging. *Phys Status Solidi C*, 2003, 0: 1028
- [4] Xu Jun, Xu Ke, Chen Li, et al. Investigation of group-III nitrides semiconductor by using high performance cathodoluminescence system. *Modern Instruments*, 2005, 5 (in Chinese) [徐军, 徐科, 陈莉, 等. 高性能阴极荧光分析系统及其在氮化物半导体材料研究中的应用. *现代仪器*, 2005, 5]
- [5] Reshchikov M A, Yi G C, Wessels B W. Behavior of 2.8- and 3.2-eV photoluminescence bands in Mg-doped GaN at different temperatures and excitation densities. *Phys Rev B*, 1999, 59: 13176
- [6] Li J, Nam K B, Lin J Y, et al. Optical and electrical properties of Al-rich AlGaN alloys. *Appl Phys Lett*, 2001, 79: 3245
- [7] Kaufmann U, Kunzer M, Maier M, et al. Nature of the 2.8eV photoluminescence band in Mg doped GaN. *Appl Phys Lett*, 1998, 72: 1326

## Research Applications in III-nitrides with Cathodoluminescence Unitized Systems\*

Zhao Hong<sup>†</sup>, Zhang Rong, Xie Zili, Liu Bin, Xiu Xiangqian, Lu Hai, Li Liang,  
Liu Zhanhui, Jiang Ruolian, Han Ping, and Zheng Youdou

(Key Laboratory of Advanced Photonic and Electronic Materials, Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

**Abstract:** The optical properties of several typical III-nitride semiconductors were investigated by cathodoluminescence (CL) unitized systems. The CL unitized systems are combined with a thermal field-emission scanning electron microscopy (JEOL JSM-7000F) and a high performance CL spectroscopy (Gatan Mono CL3) equipped LN-cooling stage. Two aspects can be obtained from the measurements: (1) CL spectrum. Using a UV-visible CL spectrum system, the optical properties of unintentionally-doped and Mg-doped  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  films grown on *c*-plane sapphire are analyzed. This analysis indicates that the peak intensity of near band edge emission at 4.6eV increases proportionally with excitation power density. However, that the intensity of the 3.9eV band originated from a Mg-doped impurity-level shows saturation independence with excitation power density. Furthermore, the CL from InN films is measured with a near infrared (NIR) CL system, which proves that the optical band gap of InN locates at 0.77eV. (2) CL mapping. The CL unitized systems can give the luminescence area at different wavelength in the UV-visible range. The free-standing GaN substrates grown by hydride vapor phase epitaxy are analyzed combining SEM and CL mapping methods. The edge type dislocations are observed under the surface using CL mapping instead of SEM. The type, distribution, and luminescence properties of dislocations are studied.

**Key words:** cathodoluminescence unitized systems; III-nitride; cathodoluminescence

**PACC:** 7860H; 6116D; 7155

**Article ID:** 0253-4177(2008)06-1184-05

\* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (No.2006CB6049), the National High technology Research and Development Program of China (Nos. 2006AA03A103), 2006AA03A118, 2006AA03A142), the National Natural Science Foundation of China (Nos. 60721063, 60676057), and the Doctoral Special Funds of University of China (No. 20050284004)

<sup>†</sup> Corresponding author. Email: zhaohong@nju.edu.cn

Received 24 October 2007, revised manuscript received 16 January 2008

©2008 Chinese Institute of Electronics