

## 半导体蓝光二极管的发光之路

鲍海飞

(中国科学院上海微系统与信息技术研究所 传感技术国家重点实验室 200050)

### 一、前言

2014年10月7日,瑞典皇家科学院将诺贝尔物理奖授予了日本科学家赤崎勇(Isamu Akasaki),天野浩(Hiroshi Amano)和中村修二(Shuji Nakamura),表彰他们成功研制出一种有效的、环境友好的光源——蓝光发光二极管(LED, light-emitting diode)。这是继热辐射型白炽灯、充氩、汞的荧光放电灯和金属卤化物灯等类型后的新型固体光源,是一次继爱迪生发明的灯泡之后,在凝聚态固体物理上一次划时代的光革命。就如同人类从未停止对火,对电,到对光的追求、应用和研究一样,人类始终对光有一种更热切的渴望和向往。因为,光代表了生命,光代表了希望。而其中半导体蓝光二极管更由于其代表了继红光、绿光二极管之后,近三十年没有突破和解决的问题从此有了突破性的进展,以至于今天实用化了。

半导体蓝光究竟有什么用处,为何如此吸引人?

作为光源的半导体发光管在今天众多领域中发挥着重要的应用,它连接着电、光和控制等学科及其应用领域。半导体发光二极管具有高亮度和耐用性使得它成为投影显示、照明、交通、车辆指示等的理想光源,半导体激光二极管(LD, laser diode)广泛应用在光通讯和信息光存储等方面。在20世纪70年代,红光和绿光LED已经商品化,作为指示和信号中使用,80年代以后,红光和红外光LD就在光通讯、存储器的读/写头等领域中得到应用。虽然半导体红光等发光管在60年代甚至更早就已经被发明和得到使用,但是,在过去相当长的一段时间,这些应用受到了某种程度的限制,主要是没有能够有效发射蓝光的半导体材料。在全色显示中,至少需要红、绿、蓝3种原色光,才能合成出任意颜色的光;在日常使用的光源中,人们更需要一种安全的、功耗低、耐久好用的,可以同白

炽灯和荧光灯等相比的新型固体白光光源;在信息存储中,短波长的光聚焦的斑点更小,这样,刻蚀在光盘上的信息量就更大。1996年商用的DVD(4.7G字节,CD 0.65G)采用的是红光AlInGaP激光器,如果用基于氮化物基的III-V族紫光激光,那么对于CD来说,其存储密度将达到15G。紫光也有利于打印机和海底通讯等方面的应用。因此,蓝光二极管的发明为上述这些功能的实现和发展起到极大的推动作用,并让人们重新认识半导体合金材料的许多特性和待发掘的特性和功能。

LED灯也有很多优点,LED封装在环氧树脂里面,非常小;其工作电压是几伏特,工作电流几十毫安,其电光功率转换接近30%,相同照明效果下比传统光源节能近80%,使用寿命长达6万到10万小时,比传统光源寿命长10倍以上,一般的白炽灯约为1千小时,荧光灯为1万小时;LED还具有高亮度和低热量的特点。LED也存在一些问题,制备的材料中包含有镉、砷、铬、铅以及其他多种金属元素,涉及环保问题,蓝光和紫外光的会对人眼有一定的伤害等。

虽然半导体发光管具有这么多优点,蓝光LED又经历了漫长的道路才取得今天这样的成果,但该诺贝尔奖也带来了不少争论。一种观点认为不应该只授予蓝光LED,还应该授予红光LED;另外一种认为其物理内涵不够精彩丰富,似乎只是材料的制备而已,不过是工艺技术罢了。这其实恰好说明了人们对凝聚态物理的认识依然十分欠缺。从蓝光LED发明的历程上看,人们对凝聚态物理的认识还有很长的道路要走,凝聚态半导体的应用前景非常广阔。

该领域的研究文献浩如烟海,本文旨在透过诺奖获得者所发表的主要文章和其他相关文章所揭示的研究历程,展现其一鳞半爪,以探寻其历史和揭示其中所涉及的物理、工艺、发光机制等问题。在介绍蓝光

发光管之前，首先简单说一下固体中的电致发光简史和薄膜的外延技术。

## 二、固体发光与 pn 结

电流导致固体的发光现象、或称之为电荧光现象 (electroluminescence)，已经有 100 多年的历史了。早在 1907 年，英国科学家亨利·约瑟夫·兰德 (Henry Joseph Roud) 就在 SiC 和一种叫做“猫须”检测仪器的仪器上发现了电荧光现象，当时在制造砂纸的碳化硅颗粒上，在金属针尖与碳化硅点接触处附近，当施加电场时会在接触处发出各种颜色的可见光。后来在 1923 年到 1940 年期间，一个叫奥列·弗拉基·洛谢夫 (Oleg Vladimirovich Losev) 的苏联科学家又在研究收音机的整流效应中，于 SiC、ZnO 上重新发现了这一电荧光现象，并进行了正、反向点接触式二极管的 I-V (电流-电压) 特性等研究。从 1906 年到 1940 年间，人们利用一个金属尖与 Ge, Si, SiC 和 CuO 等表面接触时发现了整流效应，但是整流效应不稳定、重复性也不好，这主要是由于材料的均匀性和纯度不够好，材料表面以及接触处受到空气中的湿度和不干净粘附物质影响等。这其实就是金属-半导体的结接触效应现象，至于其内在的机制当时根本不清楚，那时，人们并不了解整流效应以及带隙等概念。

对半导体 pn 结发光的物理过程的认识可以追溯到 40 年代在 Ge 和 Si 上点接触二极管的初始工作。1940 年，贝尔实验室的罗素·奥尔 (Russell Ohl) 在硅晶体上偶然发现了整流效应，也是他将有些导电区域具有负的特性命名“n-型”，而将具有一定正电特性命名为“p-型”。基于此，贝尔 (Bell) 实验室开始了 pn 结在学术上的研究。这一时期，固体量子力学已经建立，人们逐渐理解了半导体 pn 结的机制。1906 年，Si 被用作“猫须”整流器，并第一次从一个半导体器件中、从一个 pn 结中发现了显著的光响应。40 年代中期，Ge 和 Si 才被确认为是半导体。因此，虽然一开始人们并不十分理解在 pn 结上发现的电特性以及光响应特性和原理等，但这些工作引导了其他类型半导体材料 pn 结的研发工作，比如，在 GaAs 上发现了红外光辐射。1947 年，贝尔实验室的约翰·巴丁 (John Bardeen) 和威廉·肖克莱 (William

Shockley) 等人发展了电子-空穴理论、少数载流子的注入复合理论，并创建了 pn 结理论等。1951 年的时候，人们从固体量子理论中发展了能带理论，从而成功的解释了 SiC 中的电荧光现象。1954 年，巴丁发表了第一篇论述直接带隙和间接带隙与光辐射之间关系的文章，随后在 Ge 上得到证实。从实践和理论中人们逐渐认识到存在两种类型的半导体，一种是直接带隙的半导体，一种是间接带隙的半导体。图 1 是直接带隙和间接带隙半导体能带图。在直接带隙半导体中，导带底和价带顶位于动量  $k$  空间的同一个位置点，而在间接带隙半导体中，二者却不在同一个位置点上。导带底与价带顶之间就是禁带宽度  $E_g$ 。在直接带隙半导体中，当光子辐射到半导体中产生电子空穴对时，其中主要是光子与电子的相互作用，而晶格的声子不参与作用，这是一个快作用过程；而在间接带隙半导体中，则是光子、电子和声子三体的相互作用，有晶格振动的声子参与过程，是一个慢过程和能量耗散过程。而该相互作用原则同样满足电子与空穴的复合发光过程，更重要的是，直接带隙半导体的发光效率要

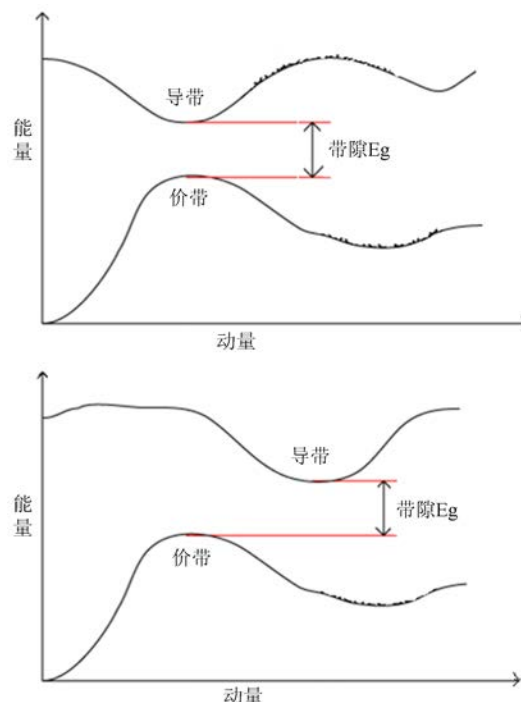


图 1 (a) 半导体直接带隙简图；(b) 半导体间接带隙简图  
(图片来源: <http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/semiconductors/direct.php>)

比间接带隙半导体发光效率高。人们发现并认识到直接带隙的材料如 GaAs, InAs 比间接带隙材料如 Si、Ge、GaP 等具有更好的光辐射。1962 年, GE 电子研究室的科学家首次实现了扩散 pn 结 GaAs 上的低温下脉冲激光。几个星期之后, 人们期待的可见光, 波长为 710 nm 的红光辐射, 在低温 77 K 的脉冲激励下, 终于在 III-V 族合金扩散结 GaAsP 上实现了。由此, 也开始了生长和制备 III-V 直接带隙半导体薄膜的合金之路 (the Alloy Road), 从而开启了对合金材料的带隙和晶格参数的控制研究。1968 年, 掺杂氮的、具有 0.3% 发光效率的 GaP 黄绿光 LED 发光管被研制成功, 而高效率、实用性的蓝光发光管却让人们足足等待了 20 多年才姗姗来迟。

半导体 pn 结是现代微电子中的一个重要概念, 是在一块半导体上通过外延掺杂、扩散、离子注入等手段实现电子载流子区和空穴载流子区的界面结构, 中间的过渡层是耗尽区。图 2 是 1 个 pn 结示意图。在半导体发光器件中, pn 结是构成发光的最基本结构单元。半导体 pn 结内部形成了由 n-区指向 p-区的电场, 具有单向导电性。当在正向电场下, 电子与空穴分别向耗尽区流动而复合, pn 结的耗尽区会变窄; 而在反向电场作用下, 耗尽区会变宽。在同一材料上形成的 pn 结为同质结, 在不同材料上构成的 pn 结则为异质结。如果在 pn 结中间形成一层非掺杂的本征层或有源层, 则构成了 pin 结构, 这种结构电容小, 载流子复合快。如果再采用不同带隙和掺杂方式, 如窄带隙夹在两个宽带隙的半导体之间, 则会形成单量子阱结构 (SQW, Single quantum well), 若交替宽、窄带隙则会构成多量子阱结构 (MQWs, Multiple quantum wells)。这样一步一步制造多层结构是为了提高光发射效率; 同样还需要在 n 区和 p 区上分别蒸镀金属层以形成欧姆接触, 作为注入电子和空穴的电极。这样, 在正向电流注入下, pn 区或有源区中的电子与空穴复合会产生光子辐射, 其中一部分被材料吸收转变成热能, 而另一部分则辐射到晶体之外成为光子, 即 LED 由多层结构组成, 而 pn 结是

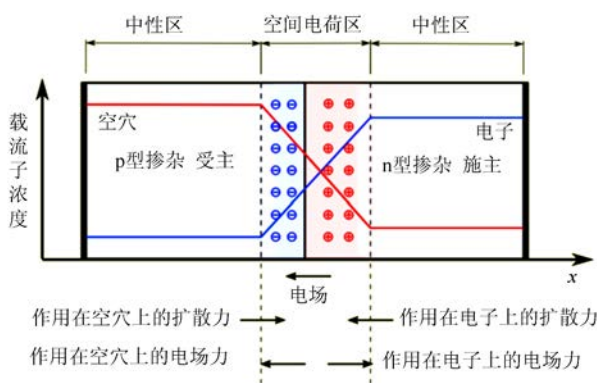


图 2 pn 结示意图 (图片来源: <http://www.circuitstoday.com/understanding-the-pn-junction>)

构成半导体发光的主要单元。当阈值电流达到一定水平时, 产生受激辐射便成为激光 LD, 辐射光子的波长或颜色取决于材料能隙。理论和实践证明, 光的峰值波长  $\lambda$  与发光区域的半导体材料禁带宽度  $E_g$  有关, 即  $\lambda \approx 1240/E_g(\text{nm})$ , 式中  $E_g$  的单位为电子伏特 (eV)。若能产生可见光 (波长在 380 nm 紫光 ~ 780 nm 红光), 半导体材料的  $E_g$  应在 3.26 ~ 1.63eV 之间。比红光波长长的光为红外光, 比紫光短的波为紫外光。

III-V 族氮化物具有直接带隙和宽带隙的特点, 因而具有高效率发光的特征, 能够发蓝光, III-V 族合金一般随掺杂组份的变化而带隙发生变化, 比如, AlGaInN 的带隙变化从 2eV 到 6.2eV, 利用该材料能够制造出从红光到紫外光的发射器件。

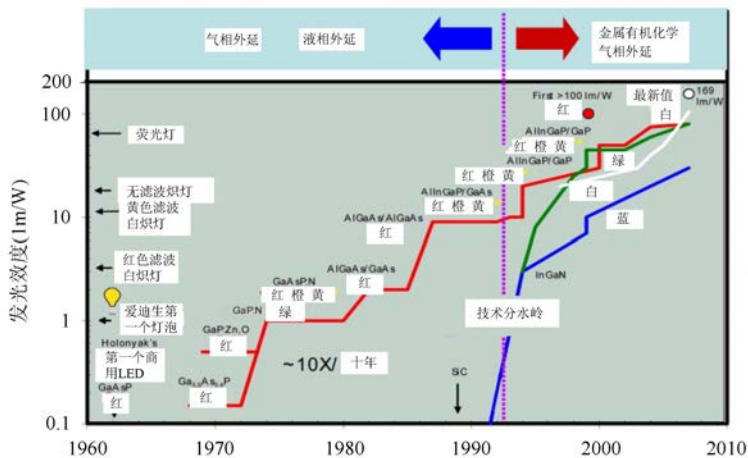


图 3 半导体可见光 LED 的发展简单历程 (图片来源: Russell D. Dupuis, History, Development, and Applications of High-Brightness Visible Light-Emitting Diodes, and Michael R. Krames, IEEE, Journal of Lightwave Technology, VOL. 26, NO. 9, pp.1154-1171MAY 1, 2008)

图3是半导体可见光LED发展的简单历程。其中有几个光学名词简单介绍如下。光通量是指光源单位时间内所辐射的光能，其单位是流明(lm)；发光强度(光强)是指给定方向上单位面积的功率流量，国际单位是坎德拉(cd)。而发光效能是指光源在每消耗一瓦电能下所输出可见光辐射的量度，是电能到可见光的转换效能单位是(lm/W)。由图可见，比如爱迪生的第一个灯泡只有1lm/W，荧光灯只有65lm/W左右，2008年左右的白色LED为169lm/W，而最新报道已经达到200lm/W，可见LED作为光源其发光效率和发光亮度之高。发光效率是产生的光能(包括不可见的光子)与输入的电能之比。普通白炽灯发光效率之所以低，是由于大部分的电能用来加热灯丝转变成了不可见的95%的红外光辐射，即产生了热能，而转变成可见光的效率却只有5%；而荧光灯将电能转换成可见光的效率达到28%。在LED和LD中，在光谱中的红外和红光部分转换效率达到50~60%。

### 三、合金薄膜的外延技术

1970年，美国IBM实验室的江崎和朱兆祥提出了超晶格的概念，即交替周期性地生长两种晶格匹配很好的材料，可用于制造微波器件等。与之相关的两个概念是量子阱和多量子阱。量子阱是指由两种不同的半导体材料相间排列形成的、具有明显量子限制效应的电子或空穴的势阱，其最基本特征是，载流子波函数在一维方向上的局域化。多量子阱的概念，是指由两种不同半导体材料薄层交替生长形成的多层结构中，如果势垒层足够厚，以致相邻势阱之间载流子波函数之间耦合很小，则多层结构将形成许多分离的量子阱，称为多量子阱。利用量子阱、多量子阱等结构可以制造出性能优异的发光器件。

从1970年到1990年，这整整20年的时间，薄膜外延制造技术，如分子束外延(MBE, molecular beam epitaxy)、液相外延(LPE, liquid phase epitaxy)和金属有机化学气相沉积技术(MOCVD, MOVPE, metalorganic chemical vapor deposition)突飞猛进。1968年，在北美洛克韦尔(North American Rockwell)，当时认识到液相外延技术的缺点和局限性，

马纳斯维特(H. M. Manasevit)先生开创性地研究了复合物半导体材料和器件的金属有机化学气相沉积过程技术。80年代，MOCVD技术是对中国封锁的。

金属有机化学气相沉积是物质从气相向固定衬底上生长晶体的方法。被沉积的物质以气相成分输运到加热的衬底上，气体分子经过热分解、扩散、吸附、成核和生长等过程，在衬底表面排列成有规律的晶膜层结构。通常使用的源材料是金属有机物，包含三甲基镓(TMg)，三乙基镓(TEG)，三甲基铝(TMA)，三甲基铟(TMI)等，分别作为合金薄膜中的Ga、Al、In的源，以氨作为氮源，以N<sub>2</sub>或H<sub>2</sub>作为载气。金属有机物被载气携带至反应腔体内，在一定温度下，在衬底上完成化学反应，形成外延薄膜。通常涉及几种金属与非金属原子间的化学反应，因此，属于薄膜的合金过程，合金能够产生新型的带隙材料。

图4和图5分别是3位日本科学家所研制的两种类型MOCVD。图4是日本名古屋大学赤崎勇和天野浩等开发的MOCVD设备。图5是日本日亚(Nichia)公司中村修二开发的MOCVD设备。设备基本包括载气和有机金属反应源，进行化学反应的腔体反应室，样品架和加热部分，以及尾气排放和处理等。两种设备的差别显而易见。图4中的两个气流均从同一个角度和方向喷射到样品上，气体源从左侧管道由载气携

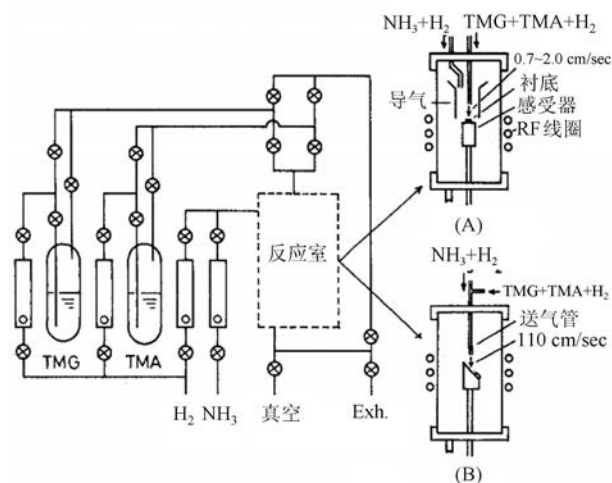


图4 名古屋大学赤崎勇和天野浩等开发的MOCVD设备(图片来源: Y. Koide, H. Itoh, N. Sawaki, and I. Akasaki, Epitaxial Growth and Properties of  $Al_xGa_{1-x}N$  by MOVPE, J. Electrochem. Soc.: Solid-state Science and technology, V133, N9, 1956-1960, September 1986)

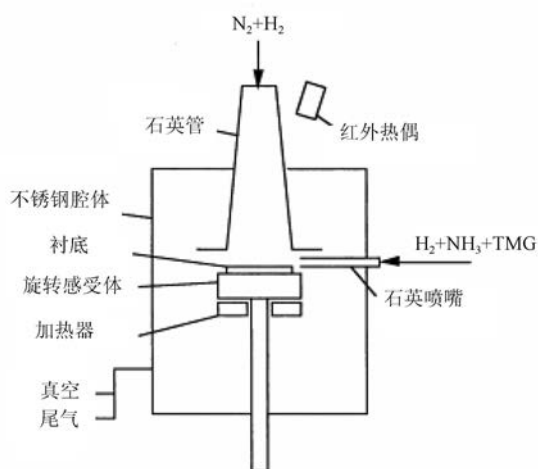


图5 日亚公司中村修二开发的MOCVD设备(图片来源: Shuji Nakamura, GaN growth using GaN buffer layer, (Japanese Journal of Applied Physics), V30, N10A, pp.L 1705-L 1707, Oct.1991)

带进入到样品反应室,利用电磁感应射频加热衬底,带有金属源的气体以层流等方式在衬底上生长。图5是包含水平和垂直气流的双气流生长设备装置,主气流水平于衬底方向,而辅助气流是垂直于衬底方向,采用加热板的方式对衬底进行加热。不同的流体运输方式和加热方式将导致不同的薄膜生长质量。切换不同的载气通道可以连续生长不同材料的多层结构。

#### 四、学院派的蓝光探索之路

半导体蓝光二极管的发现和应用,主要围绕着III-V族氮化物宽禁带材料的选择、衬底材料的选择、合金薄膜外延工艺方法、器件结构和工艺设备制造等一系列问题。蓝光的实现又重点围绕着3名日本科学家的研究工作。而他们走了两条不同而又相似的道路。赤崎勇、天野浩的蓝光探索之路走的是一条传统的、经典的半导体凝聚态物理的研发道路;而中村修二走的却是单枪匹马的实业派道路。那么,蓝光制造的难度或者难点究竟在哪里呢?都有哪些实质性的突破呢?让我们把目光先转向传统的LED研究之路。

##### 蓝光二极管的一段历史

为了获得短波长蓝光的光辐射,就需要采用宽带隙的半导体材料。SiC、ZnSe、GaN都是能够实现蓝光等较短波长的半导体材料。SiC是间接带隙半导体材料,发光效率低,因此,不适合做LED。ZnSe从20世纪70年代就开始了研究,但由于电极的金属向

发光层的迁移导致其寿命很低而一直没有产品化。

GaN是六角纤锌矿结构,化学稳定性好,高的热导率和硬度,强的抗辐射能力,其熔点为1700℃。如果晶体质量不好,那么容易被碱液腐蚀。非特定掺杂的GaN都是n型的,只有经过高补偿,才能得到p型。在300K温度下禁带宽度约3.2~3.4eV,属于宽禁带直接带隙的半导体材料,因此,适合于制造蓝光、紫光和紫外光的发光管。同时,它 also 具有很强的压电性和铁电性,在异质结界面附近产生很强的压电极化和自发极化,感生出极高密度的界面电荷,这为调制异质结的能带结构非常有益。

利用GaN作为发光材料,其多层结构的生长,如最简单的就是p-型层和n-型层的生长,最好的衬底材料应该是选择具有同样晶格参数的GaN衬底上进行生长,这样晶格失配最小,制备的薄膜位错、缺陷等也会少,因此,薄膜会有高的发光效率。但最大的难题是,单晶GaN体材料非常难以制备,由此人们开始进行薄膜的外延生长。1969年,主要从事彩色电视制造的美国RCA公司,材料部主任杰姆·蒂特延(James Tietjen)梦想着研究一种能够挂在墙上的平板电视,但这需要红、绿、蓝3种颜色的像素。这时已经有了红光和绿光LED,但唯独缺少蓝光LED。于是,他和研究人员赫伯特·马儒斯加(Herbert Maruska)开始利用氢化物气相外延(HVPE, hydride vapor phase epitaxy)在蓝宝石衬底上获得了单晶GaN薄膜。他们发现没有掺杂的GaN都呈现出n-型导电特性,并且具有直接带隙结构,室温下带隙为3.39eV。马儒斯加是第一个生长出GaN单晶体薄膜的。他之所以采用蓝宝石衬底是因为蓝宝石化学特性很稳定并且与氨不反应。这由此激发了人们向蓝光发光管开始进军。1971年,丁格尔(Dingle)等人展示了在2K的低温下获得了GaN的光学泵浦下的受激辐射。在同一年,RCA公司的潘克夫(Pankove)和米勒(Ed Miller)宣布实现了首个较为实用的金属(In表面)-绝缘体(Zn掺杂)-半导体结构(无掺杂n型)(MIS, Metal-Insulator-Semiconductor)的波长为475nm的蓝光LED。其后,该材料的带隙和荧光特性等相继被研究和揭示。1970年,马儒斯加到斯坦福大学材料科学系攻读博士,继

续从事蓝光 LED 的研究。他于 1972 年认识到：Mg 可能是比 Zn 更好的掺杂材料。同年 7 月，他居然用非标准的 HVPE 技术制造出了掺杂 Mg 的 GaN、能够辐射 430 nm 的“明亮”紫光 LED，并用热电子激励碰撞的隧道模型来解释发光机制。但他们研制的器件并不是很有效，也一直没有成为产品。随后更不幸的是，RCA 公司于 1974 年解散，蓝光项目被迫取消了。

在薄膜外延生长中，同其他 III-V 族 GaN 和 InP 材料相比，很难获得高质量的、没有裂纹的 GaN 外延薄膜。这主要因为一直没有与之相匹配的衬底材料来生长，只能选用与之有 16% 的晶格参数差别的蓝宝石衬底来生长，因而，几乎生长不出具有较好的晶体质量和均匀厚度的 GaN 薄膜。GaN 中残余受主浓度高于  $10^{19}\text{cm}^{-3}$ ，因此，难以实现 p- 型薄膜的制备并控制 n- 型氮化物的电导。从 20 世纪 70 年代中期到 80 年代中期没有什么显著的研究进展，研究人员认为无法利用 GaN 制备出 LED，很多研究人员放弃了对 GaN 的研究。但这时，日本名古屋大学的赤崎勇教授却开始对此着迷了。

#### 闪亮“菌群”微晶的启示

赤崎勇，1929 年 1 月 30 日出生于鹿儿岛县知览町，毕业于京都大学，是日本半导体科学家。1959 年至 1992 年在名古屋大学（Nagoya University）工作和担任教授期间，从事化合物半导体研究。

天野浩，1960 年 9 月 11 日出生于日本滨松，毕业于名古屋大学，是日本电子工程学专家，1983 年，天野浩本科毕业于名古屋大学工学部电子工学科，后进入时任名古屋大学教授赤崎勇的研究室继续深造，于 1989 年取得名古屋大学工学博士学位。

70 年代初，赤崎勇在松下电器研究所（Matsushita Research Institute Tokyo, Inc, MRIT）开始致力于 GaN 基 pn 结蓝光发光管的研究。1974 年，他利用一种在真空中薄膜的沉积方法，即利用分子束外延首次制备出了单晶 GaN 薄膜，但表面质量很差。基于该成果，他在 1975 年获得了日本政府的国际贸易与工业的一个 3 年研究基金，开始了“基于 GaN 的蓝光发光管的研发”项目，于 1978 年获得了当时所有研究报告中最高具有 0.12% 的发光效率。当时采用的是氢化物

气相外延法制备金属-绝缘体-半导体的 (MIS) 结构，制备了大约一万个这样的蓝光 LED 作为测试器件，其中，将一些蓝光 LED 与其他颜色的 LED 制备成的三原色 LED 显示设备于 1981 年在芝加哥展出。图 6(a) 是 1979 年研制的 MIS GaN 蓝光 LED 结构。由于晶体薄膜产率低、厚度控制和形貌均匀性差等问题而没有市场化。然而，就是在这种宏观上看起来质量欠佳的晶体中，他和他的小组采用荧光显微镜进行仔细观察和研究，他们发现，在一些大的包含裂纹和一些缺陷的晶体中依然存在着高质量厚度均匀的微晶体；他的小组随后发现，残存在生长反应室中那些看起来像“GaN 菌群”的针形类晶体团簇具有很高的光辐射效率。从这些蛛丝马迹中，他们似乎看到了希望并受到启发，他坚信，如果能够制造出同样的高质量微晶，

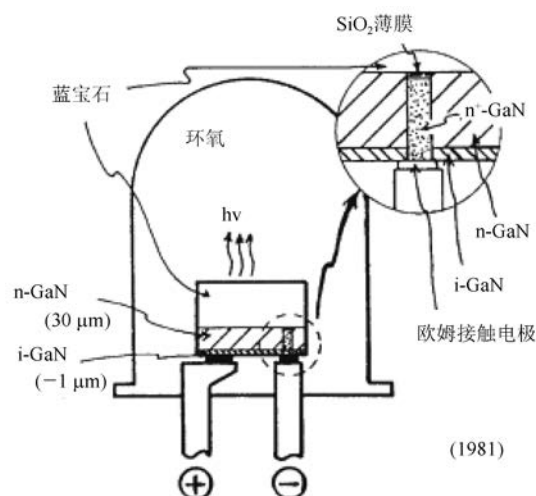


图 6 赤崎勇于 1979 年研发的 MIS GaN 蓝光 LED 结构

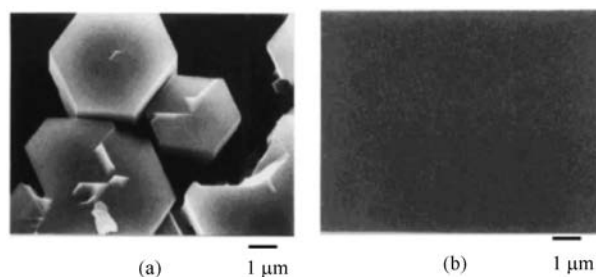


图 7 在蓝宝石衬底上利用 MOVPE 技术生长薄膜的形貌扫描电镜照片，(a) 没有采用低温缓冲层技术下得到不规则和不连续的颗粒薄膜；(b) 利用低温缓冲层生长技术制备出高质量均匀的薄膜（图片均来自于：Isamu Akasaki, Hiroshi Amano, Breakthroughs in improving crystal quality of GaN and Invention of the p-n Junction blue-light-emitting diode, JJAP, V45, N12, pp.9001-9010, 2006）

那么 GaN 就有可能成为极有潜力的发光材料，那么 p-型 GaN 也应该能够制备出来。在当时，很多研究人员已经放弃了对 GaN 基材料的研究。

晶体生长方法决定了晶体的质量。1978 年，赤崎勇决定还是从基础的材料生长制备开始。在当时，有两种工艺设备方法制备 GaN，一种是分子束外延 (MBE)，另一种是氢化物气相沉积法 (HVPE)。两种方法都不太适合高质量薄膜的制备，其中 MBE 方法很难获得理想配比的组分薄膜，在高真空下，氮很容易从高蒸汽压中分离出来，并且生长速度慢；HVPE 生长速率非常快，难以制备纳米级厚度的薄膜，并且反应是可逆的。MOCVD 生长速率合适、不具有逆向的化学反应，能够在晶格不匹配的衬底上生长，另一个优点是合金薄膜的组分可以通过改变气相源的速率而得到控制。

早期，马纳斯维特等人于 1971 年利用 MOCVD 开展 GaN、AlN 的外延技术，他们利用三乙基镓和氨作为气体源，在蓝宝石 (0001) 衬底上和 6H-SiC(0001) 衬底上得到了高度取向的薄膜。川端 (Kawabata) 等人在 1984 年才首次实现了基于金属-绝缘体-半导体的 LED，但是性能并不好，薄膜主要是由多晶构成。1979 年，还很少有人使用 MOCVD 作为设备来生长 GaN，赤崎勇决定利用 MOCVD 在蓝宝石衬底上生长 GaN，这对他来说是一个艰难的抉择。之所以采用蓝宝石 ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) 衬底，是因为它除了在 1000°C 有氨 (N 的来源材料) 的环境下很稳定之外，还与它与 GaN 具有相同的晶体结构。作为一种优良的衬底材料，蓝宝石单晶在紫外、可见光、红外波段、微波都具有良好的透过率。一次巨大的进步是在 1985 到 1986 年期间，赤崎勇等人采用低温沉积缓冲层的技术获得了高质量的薄膜。该技术成为当前业界利用 MOCVD 制备 GaN 的事实标准。

### 低温缓冲层 AlN 生长技术

1981 年后，赤崎勇到名古屋大学继续开展他的研究。应他的恳求，研究生天野浩加入到他的实验室。当时没有现成的 MOCVD 设备，于是，天野浩和另一个研究生一起设计构建了一台 MOCVD 设备。但是这台设备并没有带来太如人意的结果，没有得到平坦均

匀的高质量薄膜。而这也主要归因于 GaN 和衬底之间存在较大的晶格失配和热失配问题，以及 GaN 和衬底之间的热胀系数差别很大造成的。这会在薄膜生长过程中带来薄膜应力以及更多缺陷，因此，薄膜表面的形貌和质量很差。在这一阶段的探索过程中，花费了两年的时间，进行了大量重复实验，包括衬底温度、真空压力、气体源的进气速率、生长时间等，大约进行了 1500 次的实验都没有得到质量完美的晶体薄膜。

在一系列的失败之后，促使他们思考在衬底表面上薄膜晶体生长问题，而只有减少界面自由能，才能得到好的外延薄膜。于是，他们研发了低温沉积缓冲层方法 [low-temperature(LT) buffer layer method]，以克服外延薄膜中存在的裂纹等缺陷，因为缺陷的存在将降低发光效率。该技术的基本思想类似于同质外延下的生长条件，即原则上不存在界面能。在低温 500°C 左右，在蓝宝石衬底上预先沉积生长一层与蓝宝石和 GaN 具有物理性质相似的薄层。这样的材料有 AlN，GaN，ZnO 和 SiC 等，他们最终选择了他们一直常用和非常熟悉的 AlN 来做缓冲层，并最终于 1985 年在世界上首次实现了表面均匀取向非常好的高质量 GaN 单晶薄膜。表 1 是 III-V 族 GaN，AlN， $\text{Al}_2\text{O}_3$  的晶格参数、禁带宽度和热胀系数。图 7 分别是扫描电镜照片下利用 MOCVD 方法生长的两种薄膜，其中 (a) 是没有利用和 (b) 利用低温缓冲层技术在蓝宝石衬底上生长的薄膜形貌。

低温缓冲层生长过程大致如下：在 500°C 下，在蓝宝石衬底上沉积 AlN 或 GaN，然后逐步提高温度退火，在温度升高过程中，衬底上所生长的原子重新排列，这样便制备好了低温缓冲层 (LT-AlN，或 LT-GaN)。然后达到外延温度 1050°C 时，再开始 GaN 的生长，即所谓的两步法。初始沉积的缓冲层是细小的尺度为 3 ~ 5 nm 的晶粒，而逐步退火的原子重新

表 1 III-V 族 GaN，AlN， $\text{Al}_2\text{O}_3$  的晶格参数、禁带宽度和热胀系数

		GaN	AlN	$\text{Al}_2\text{O}_3$
晶格参数	a(nm)	0.318	0.311	0.475
	c(nm)	0.518	0.498	1.297
禁带宽度	eV	3.4	6.2	3.37
热胀系数 ( $\times 10^{-6}/\text{K}$ )		7.75	6.04	8.40

排列后得到了直径为 10 ~ 50 nm 的柱状结构，尺寸和密度依赖于温升过程。一般在薄膜沉积之前，要对蓝宝石衬底进行氮化处理，即在 1100℃ 下，氨气流的环境下处理（0001）晶向的蓝宝石衬底，获得具有高度取向的 AlN 薄膜。氮化处理过程是一个重要过程，影响薄膜的质量。

低温缓冲层生长及退火后，便开始外延 GaN 薄膜。初始生长的 10 ~ 30 nm 厚度的薄膜呈现出无序的并有大量的刃型位错和混合位错的结构。有趣的是，如果以 LT-GaN 缓冲层为衬底，那么 GaN 便在张应力的情况下生长；而若用 LT-AlN 作为缓冲层生长，一开始是 GaN 的生长表现为压应力，随后又成为张应力的状态。

扫描电镜和 X-射线等设备观察发现，该方法生长的 GaN 薄膜质量显著改善。荧光谱测试显示有缓冲层的非掺杂的 GaN 具有近带边辐射的特点，而没有缓冲层生长的 GaN 则是深能级相关的黄光辐射，并且缺陷密度和残余电子浓度显著降低，薄膜电导大大增强。也就是说，利用其低温技术沉积缓冲层降低了界面能，实现了与衬底具有相同取向的高密度成核中心，并促进了薄膜的横向生长，从而极大地提高薄膜的电学和荧光特性。1990 年，他们首次取得了 GaN 晶体室温下紫外区的受激辐射，这是实现激光的前提。1991 年，在低温缓冲层生长 LT-AlN 之后，他们实现了低温 LT-GaN 缓冲层的生长。在不同衬底上进行 LT-AlN。LT-GaN 缓冲层的生长方法，已经成为当前 GaN 和氮化物合金生长必不可少的标准方法。

#### p-型 GaN 掺杂技术及机制

制备出高质量的 GaN 晶体只是第一步，还要对氮化物半导体实现 p-型掺杂的电导控制，如果不能实现 p-型掺杂就得不到 pn 结，就得不到发光管。在实现 GaN 的 p-型掺杂上更非一帆风顺。一般情况下生长得到的 GaN 薄膜是 n-型导电的，这主要是由于所制备的 GaN 组分中的 N 少于理想的化学配比数，其中 N 空位和 Ga 的间隙原子的固有缺陷构成了施主状态，掺杂二族元素如 Zn 等使得薄膜变成了半绝缘状态，而得不到 p-型，因此，经常制备得到的是金属-绝缘体-半导体（MIS）结构用来做发光管，其

效率很低。赤崎勇和天野浩一开始采用 Zn 作为受主掺杂来制备 p-型，但是没有成功。后来采用电活性大的 Mg 也不成功。1987 年，天野浩发现在掺杂 Zn 的高质量的 GaN 薄膜上，当在进行阴极荧光测试时发现，在其他实验中被电子束辐射了的受主掺杂的 GaN 样品，其阴极荧光强度测试明显增强了，而这与 Zn 相关的荧光强度增加有很大关系。从这次偶然的发现中，他们认识到样品之所以发生较大物性的变化，这可能与低能电子辐射（LEEBI）有关，低能电子辐射改变了薄膜的光学和电学特性。电子辐射激活了 Zn 受主，那么就应该得到 p-型电导。但令人失望的是，辐射后晶体并没有呈现出 p-型电导。1988 年，他们在理论认识上有了变化，他们认识到 Mg 的电活性要比 Zn 大，那么 Mg 就可以作为受主，于是他们转向了 Mg 的掺杂。历史在此时又回到了 20 世纪 70 年代马儒斯加走过的脚步，他那时就认识到了这个问题，并进行了 Mg 在 GaN 中的掺杂研究，并得到了效率较低的紫荧光，他那时之所以没有更大的发现与 RCA 公司的倒闭有关外，还与当时材料的纯度、材料合成的方法、手段等有关。1989 年的时候，赤崎勇小组采用二茂镁（bis-Cp<sub>2</sub>Mg, Mg(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>）等做为 Mg 掺杂源，在低温 AlN 缓冲层上实现了高质量的薄膜晶体，接着将掺杂 Mg 的 GaN 样品用电子束辐射，结果发现样品的电阻率降低了一万倍，只有 35ohm. cm，通过霍尔实验证实终于得到了低阻的 p-型 GaN。随即，他们立即制备了一个 pn 结，测量了电流电压曲线，观察到了正向电流随电压的上升曲线，并测量到了光激发。这两个实验都证实了所获得的是 pn 结所表现出的特性。他们在历史上首次利用电子束辐射实现了 p-型 GaN。随后他们终于制备出了世界上第一个 GaN pn 结蓝光 / 紫外光 LED。

低能电子辐射无疑是实现 GaN 向 p-型 GaN 转变的一个关键，其诱发机制更是一个值得探究的问题。赤崎勇等人提出了库伦爆炸模型（Coulombic explosion model）。该模型指出，能量达到 6 kV 的电子能够产生俄歇电子。当辐射 GaN 样品时，被辐射区的电子组态将发生变化，材料结构中较弱结合的原子，比如质量轻的氢原子就会移动。这就导致了 Mg-H 键



的解离，从而激活了 Mg 作为受主态，使得 GaN 转变成了 p-型。即电子束具有激活效应。随后，在 1991 年他们实现了 p-型 AlGaIn，在 1995 年实现了 p-型 GaInN。此后，他们又利用其他技术，如热退火技术、紫外光辐射、电磁波辐射等表面的后处理手段也实现了 p-型 GaN。

赤崎勇小组同样认识到即使是 n-型的氮化物其电导的控制也并非易事。他们依然采用低温沉积缓冲层的技术，首次实现了高质量的 n-型氮化物的电导控制。该手段也成为今天广泛使用的方法。由此可见，成功有时是从偶然的发现中找到了必然的结果，不放弃偶然的机遇和刻苦不懈地努力是赤崎勇小组取得成功的另一个关键因素。

## LED 和 LD 器件的研制

高质量的薄膜和 p-型 GaN 的实现是器件走向实用化的一个最重要的前提。然而，还有一个薄膜制备难题，就是如何降低薄膜的缺陷密度，即穿透位错（threading dislocation），也是一种结构缺陷。穿透位错对蓝光 LED 的发光效率和寿命等没有什么影响，但却影响激光 LD 的发光效率和寿命。因此，在制备薄膜中要减少有源层中的穿透位错密度以提高氮化物基 LD 的长寿命。他们在 1998 年提出了一种低温中间过渡层（LT-IL）的技术使位错密度降低到  $10^7\text{cm}^{-3}$ 。此后，又提出并实现了质量运输的控制方法以及制备有沟槽的缓冲层上的方法来降低穿透位错密度。这些技术都有效地降低了生长层中的位错密度。

在突破了一系列薄膜制备的关键问题和原理机制后，蓝光 LED 和 LD 器件的制造日趋成熟，其中外量子发光效率是一个主要指标。在 80 年代前技术尚未成熟前，LED 的发光效率停留在 0.1%。在取得上述技术突破后，LED 的发光效率不断得到提升。1992 年，赤崎勇小组在 GaN pn 结上实现了发光效率为 1.5%，中村修二等人于 1993 年在氮化物 InGaIn/AlGaIn 双异质结上实现了蓝光 LED 的发光效率为 2.7%，在这一年，日亚公司的蓝光器件得到了商用。为了提高 LED 和 LD 发光效率，采用 GaInN 合金作为有源层是一个好的选择，该合金随组分变化，能隙  $E_g$  在 2 eV 到 3.9 eV 之间，适合发射从红光到紫外光。此前的 1989 年

到 1991 年之间，日本的其他研究人员成功制备出了 GaInN 合金，但是由于制备的薄膜质量不高，所以均是施主-受主对之间的发射，而不是带边发射。1995 年，赤崎勇小组制备出高质量的 GaInN/GaN 量子阱（QW）以及多量子阱结构（MQW），这些结构具有明显的带边发射的特性。到 2002 年，日亚公司报道了在预刻沟槽的蓝宝石衬底上制备出了 GaInN/GaN MQW 近紫外光和蓝光 LED，其发光效率达到 35.5% 和 34.9%，这已经远远地比白炽灯更亮了，可以作为黄磷的激发源实现白光 LED 了。

紫外光发光管（UV LED, LD）的制备是赤崎勇小组的一个主要研究方向。其中有基于 GaN/AlGaIn 多量子阱结构（ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  的带隙为 3.4 eV 到 6.2 eV，适合发射紫外光）和基于 GaN/GaInN 多量子阱结构，AlGaIn 薄膜的制备研究等，其他如 AlGaInN 合金也都是待研发的材料。高质量的薄膜就是具有高的发光效率，而降低阈值电流是关键。其中薄膜间晶格失配、应力、裂纹和穿透位错密度依然是影响结构发光效率和寿命的主要因素。赤崎勇小组提出了 GaN/AlGaIn 异质结构（DH）和分离限制异质结构（SDH），以及相应的类似于过渡层生长方法的中间层生长方法（LT-interlayer）解决了上述问题，使得薄膜发光效率和寿命显著提高。1997 年实现了长寿命紫光 LD，室温下输出功率为 2 mW，寿命超过一万小时。2004 年，在紫外激光器的研发中，赤崎勇小组利用预刻沟槽和低温缓冲层的沉积等技术实现了 GaN/AlGaIn 基多量子阱结构室温下 200 mA 电脉冲注入下 353.8 nm 的激光谱，而领先的记录是 343 nm。日亚公司在 2000 年研制的 InGaIn 多量子阱结构 LD，在 60℃ 下，寿命可以达到 15000 小时，输出功率在 30 mW，已经可以用于光盘的读写使用了。

## 五、实业派的蓝光探索之路

如果说赤崎勇等人走的是一条经典传统学院式的、细致入微的研究探索道路，那么中村修二却勇敢地走向了一个独自探索开拓创新性的道路。研究生出身的中村于 1979 年到日本从事荧光粉生产的日亚化学公司工作的时候，可谓是单枪匹马、白手起家，在那里他既没有老师的指导，也没有其他工作人员可以

共同探讨，绝大部分工作都由他一个人完成。有一个小故事，在他进入公司的10年后，在从事完并不挣钱的磷化镓、砷化镓等单晶生长后，有一天，中村“冒然”走进董事长的房间，提出了要制备氮化镓蓝光LED，而当时大部分的研究人员都在进行着II-VI族ZnSe基的蓝光研究。这在当时的日本公司来说，是绝对的一个很不寻常的举动，他要进行的研究一定要征得公司的同意。而令人吃惊的是，公司董事长当即决定拿出钱来大力支持。看来，两个人对未来趋势的发展、判断和眼光都很敏锐。从另一方面可以说，中村在这10年之间，一直在紧紧地跟踪着半导体蓝光最先进的研究进展。因此，他才有胆量在世界上只有十几个人进行枯燥的、看似没有任何前景的课题上进行研究。

被誉为“蓝光之父”“当代爱迪生”的中村修二，1954年出生于日本爱媛县濑户町，1977年德岛大学工学院电子工程学士毕业，1979年德岛大学电子工程硕士学位毕业，同年进入日亚化学公司，1988年日亚化学资助中村进入美国佛罗里达州立大学学习有机金属气相外延。

蓝光二极管的制造为什么这么难？究竟难在什么地方？如果说赤崎勇等人在2006年的《日本应用物理》上发表的文章已经阐述过了（上一节中），那么我们再回过头看一下，1998年中村修二在美国期刊《科学》上发表的综述文章是如何回答这个问题的。这个经历了将近二十多年无人解决的问题，曾经让多少人放弃了工作，让多少人面对无法逾越的难题，被他给解决了。该文披露了制造半导体蓝光发光管道路上存在的3个重大问题，及其如何突破。那么，在当时看来，究竟有哪3个技术突破呢？

#### 外延薄膜的3个突破

第一个突破是要生长出像镜面一样平坦的高质量GaN薄膜。采用AlN或GaN作为成核层，获得了高质量的镜面平坦的薄膜、具有低的载流子浓度、高的空穴迁移率，以及强的荧光强度。生长的难点在于GaN和衬底之间存在较大的晶格失配以及材料间较大的热胀系数差异，由此，导致在成膜后会引入残余应力，使薄膜中存在很多缺陷。解决的途径是需要

在蓝宝石衬底上生长一层过渡层来解决，而中村修二是第一个采用GaN作为缓冲层的，而赤崎勇小组则是采用AlN。从外延的角度来讲，如果以GaN作为有源层，那么以同质的GaN作为衬底是最佳选择。

第二个突破是制备出p-型掺杂的GaN，由此获得III-V族半导体发光的必要条件。相对来说，从一开始，n型的GaN很容易制备出来。但是多年来，就是难以得到p-型的GaN。这成为妨碍III-V族实现发光的一个主要原因。从70年代开始，很多人尝试着在GaN中掺杂Zn, Be, Mg, Cd等金属作为受主（空穴）杂质。但是，始终不清楚为什么就是没有制备出p-型的GaN。其实，今天看来，当时主要是缺少对具有较大晶格失配和热胀系数差别的材料生长机理等的认识，由此一直没有找到正确的工艺生长方法。

1989年，天野浩等人首先实现了突破，他们利用MOCVD把Mg作为受主杂质进行掺杂，对获得的薄膜进行低能电子束辐射才实现了低阻的p-型GaN薄膜，其中低能电子束辐射处理后薄膜的电阻变化机制还不清楚。1992年，中村修二等人利用更简便的氮气退火法实现了p-型GaN。利用N<sub>2</sub>退火的优点是经济、方便，处理薄膜的均匀性好，便于大批量生产；同时，最重要的是光辐射效率提高了。中村修二所生长的薄膜，其初始电阻率很高（10<sup>6</sup> ohm.cm），而经过N<sub>2</sub>高温700℃处理之后变成了只有2 ohm.cm的p-型GaN。随后，如果该薄膜在400℃氨气退火，又会得到了高阻的p-型GaN。这是一个有趣的、可重复的过程。随后，中村修二给出了其中电阻变化的空穴补偿机制。由此，一个二十多年没有解开的谜团终于打开了。实际上，是中村找到了一套正确的薄膜生长工艺方法，即薄膜的退火处理方法，从而制备出了p-型GaN。

第三个突破是高质量的InGaN薄膜的制备。第一个利用MOCVD成功生长单晶GaInN的是于1989年到1991年之间分别由长友（Nagatomo）和吉本直贵（Yoshimoto）等人完成的。在所有的III-V氮基的从红光到紫外光的发光管和激光器中，InGaN作为有源层是发光的关键部分，其发光效率要远比GaN、AlGaIn构成有源层的发光效率高。但是无论用光泵浦

的方法还是电注入的方法，一直也没有人制备出室温下工作的、能够完成带-带辐射跃迁高质量的薄膜。1992年，中村修二利用双气流法成功实现In组分的掺杂，成功制备出了高质量的具有带-带跃迁辐射的从绿光到紫外光的薄膜，随后制备出InGaN多量子阱结构（单个量子阱厚度为2.5 nm）并最终确认了其强辐射荧光谱。其中，在GaN中掺杂少量的In是实现强的带-带跃迁辐射的关键，这与深能级能态的存在有关。实际上，InGaN发光机制还是很复杂的，其发光机理与材料复杂的结构和特性有关。一个有趣的发现是，赤崎勇等人在文章中是用GaInN来描述，而中村是用InGaN来描述，显然，赤崎勇等人认为In掺杂到了GaN中，故而用GaInN来描述合金。

简单说，在实现III-V族半导体蓝光方面的研究中，实现的3个重大突破是：实现了GaN缓冲生长层技术，实现了GaN的p型掺杂和电导控制，成功制备出InGaN蓝光等系列高发光效率的材料。其中，中村修二首先提出并实现了蓝宝石衬底上GaN的缓冲生长层技术，提出并实施了垂直与水平的双气流法的薄膜制备工艺新方法，利用该方法制备出高效率发光的InGaN结构层，提出了InGaN中H的作用及其影响发光效率的空穴补偿机制等。

### 双气流（two flow）MOCVD生长法

常规的MOCVD薄膜外延技术，是将衬底以一定角度放置在平行的炉管中，炉管加热，然后利用氢气或者氮气携带被沉积的金属复合物等组分沉积到衬底上，改变进气通道，就可以改变不同材料的生长。从文献中可以发现，中村修二一直在跟踪国内外半导体发光管的研究进展，尤其是名古屋大学赤崎勇等人的工作，并认识到合金薄膜在外延过程中存在的问题。有别于赤崎勇等人的低温缓冲层生长方法，1990年，中村修二别出心裁地提出了双气流（two-flow MOCVD）的外延生长方法，设备原理见图5。之所以提出这样的方法，是因为常规的GaN薄膜制备很难，其中一个原因是由于GaN与衬底的晶格常数有较大的失配，GaN在衬底上表现出岛状生长，而横向生长的质量欠佳，也就是不能在衬底上生长出连续均匀的镜面般的薄膜，总是伴有裂纹和缺陷等。因此，不能靠

调节温度等参数来实现品质良好的薄膜制备。

一开始，中村采用的也是所谓的标准MOCVD的生长方法，在蓝宝石衬底上生长GaN，但是无论怎样都得不到均匀的薄膜。中村想到，载气气流一定是提高薄膜质量的关键。于是，他不断地对设备进行改进，主要是改变衬底的加热方式和进气的气流模式。他还将衬底的加热模式由高频电磁场加热模式改变成板式的加热器方法。 $\text{NH}_3$ 在反应过程中，具有强烈的腐蚀性，经常就把加热器烧坏。中村设计和制造的石墨加热器至今还不为外人所知。在双气流生长法中，主载气流携带着反应的气相物质，一般由 $\text{H}_2$ 、 $\text{NH}_3$ 和 $\text{TMGa}$ 组成，从石英喷嘴以较高的速度出来，水平于衬底方向。而另一个辅助气流，携带着 $\text{H}_2$ 与惰性气体 $\text{N}_2$ 垂直于衬底方向射入，从而改变主载气流的方向，使反应气体与衬底有较好的接触。辅助气流非常重要，没有辅助气流，就得不到表面均匀连续的薄膜，而只能生长出岛状的薄膜。在双气流法中，反应气体流与衬底平行，这样，GaN的横向生长速率比常规的气体垂直于或者斜入射到衬底上的MOCVD系统要快很多。据1995年的1~3月的《日京电子》报道，他于一次偶然中得到了均匀的薄膜，但随后，无论如何也重复不出来。不久他发现，辅助的垂直气流若是有微小角度改变就直接影响晶体的质量，由此，他掌握了双气流生长法的关键技术。1991年，获得了连续均匀的薄膜，晶体质量有很大提高，具有很好的电特性。因此，在GaN薄膜制备上，中村修二研制的MOCVD设备和技术是一个重要突破，在实现蓝光二极管等器件中发挥了重要作用。有报道说，在设备改造的一个很短时间内，中村修二就进行了500多次的实验。

### p-型GaN薄膜的空穴补偿机制

中村修二成功制备出蓝光二极管之后，在1992年的《日本应用物理》上发表文章，讨论了其中的空穴补偿机制（Hole Compensation Mechanism of P-Type GaN Films, 1992 Jpn. J. Appl. Phys. 31 1258）。p型GaN薄膜的制备，这是一个困扰学界多年的问题，因为一直制备不出高发光效率的p型GaN，从而一直得不到高效率的蓝光LED。在制备出蓝光LED之后，中村提出了p型GaN中的空穴补偿机制。中村并不

是第一个提出空穴补偿机制的人，正如他也不是第一个制备出蓝光二极管的人一样，但他却是在 GaN 中首次提出了空穴的补偿机制。

透过现象寻本质。据报道，中村一开始也想找捷径仿效天野浩等人利用低能电子束辐射样品的方法以获得 p- 型电导。他也利用扫描电镜辐射的电子束辐照样品，但什么结果也没有得到。后来，也是一次偶然的机会，在采用日亚公司自己的荧光体评测用装置进行电子束照射后，得到了 p- 型。其中的问题在于该评测装置是一边加热一边辐射电子。中村终于发现了奥秘！由此，中村采用了热退火的方式对薄膜进行电导控制，这极大地简化了生产。初始外延生长掺杂 Mg 的 GaN 薄膜是高阻态的 p- 型薄膜，其电阻率高达 1 百万  $\Omega\cdot\text{cm}$ ，当在一定温度的  $\text{N}_2$  环境下退火后，电阻率发生极大地变化，降低到只有几个  $\text{ohm}\cdot\text{cm}$  的 p- 型低阻态；该薄膜如果再用  $\text{NH}_3$  退火，那么薄膜的电阻率又恢复到高阻态，该过程具有可逆性。同时，测量到的光荧光谱 (PL) 等也随之发生很大的强度变化，氨气退火下形成高阻态的薄膜荧光强度低，而氮气退火下形成低阻态薄膜的荧光强度高。不放弃每一个偶然！偶然中蕴藏着必然！这是中村成功的秘诀。

在上述过程中， $\text{NH}_3$  的分解导致了电阻率和光谱的极大变化，当高于  $200^\circ\text{C}$  时，氨会发生分解生成氢气与氮气，随温度升高， $\text{NH}_3$  分解的也越多，当加热到  $800^\circ\text{C}$  平衡时，99.9% 的氨都分解了。重要的是，所分解产生的氢气和氮气在 GaN 表面呈现惰性，同时  $\text{NH}_3$  的分解温度 ( $800^\circ\text{C}$ ) 要远高于光谱和电阻率发生显著变化时的温度 ( $400^\circ\text{C}$ )，因此，这表明其中一定有其它机制在起作用。

简而言之，空穴补偿机制是这样的：在  $\text{NH}_3$  环境退火下， $\text{NH}_3$  分解出了 H 原子，由于 H 的尺寸非常小，H 原子很容易扩散到 GaN 的内部。当 H 扩散进入到 GaN 内时，H 与 GaN 内的 Mg 等离子形成了中性的复合物（或络合物），从而使 GaN 薄膜由低电阻态变成了高阻态，即 H 补偿了薄膜中的空穴，也就是氢化作用，此时薄膜的导电能力下降了。反之，在氮气退火下，其中的 H 又被释放出来，从而形成了低阻的 p- 型 GaN 薄膜。而在光荧光谱上，深能级 (DL,

750nm 处的辐射) 辐射就与氨气退火下 Mg-H 复合体的能态有关，而蓝光辐射 (450 nm) 则与氮气退火下 Mg 相关的能态有关。实际上，氢化现象导致的钝化现象在 III-V 族材料和 Si 材料中是个很普遍的现象。空穴补偿机制很好地解释了 GaN 中掺杂电导现象，而热退火方式更是为器件的产业化开辟了一个极其关键的技术。

#### LED 和 LD 的研发

中村修二在短短的几年时间，从制造 pn 结结构开始，到双异质结构的制造，再到单量子阱以及多量子阱的多层结构技术实施中，实现了多种颜色发光的 LED 并极大地提高了发光效率和器件的寿命等，从脉冲工作到连续工作的二极管、激光器的实现等，这些都标志着中村修二是一个匠心独运的研究人员，将半导体理论成功地运用到实践中去，并使多层薄膜制造技术的路线成功实施并得到不断提升，使 GaN 成功走向蓝光商用市场。

1992 年，中村研制出效率为 0.18% 的 pn 同质结蓝光 LED，1992 年研制出效率为 0.22% 的双异质结 LED，1993 年的发光效率达到了 2.7%，1993 年日亚公司发布了世界上第一个蓝光 LED。1994 年，中村制备出了第一个可商用具有 1cd (光照明单位) 的第一个高亮度的 InGaN/AlGaIn 双异质结构蓝光二极管；并且同样制作出了具有 10cd 商用的高亮度单量子阱蓝光、绿光、黄光的 InGaIn 发光二极管。1995 年，研制出 InGaIn 单量子阱蓝/绿二极管，随后又在 InGaIn/GaN/AlGaIn 异质结构中研制出紫外光/琥珀色的 LED。之后，其他国家和实验室的研究小组也相继有了类似的研究报道。所有这些器件都采用了 InGaIn 作为有源层，而不是 GaN。因为 GaN 作为有源层制造的器件其发光效率很低。比如，在一种紫光 LED 中，含有 In 有源层的 LED 其发光效率比不含 In 有源层材料的高十倍，其原因与 InGaIn 深能级中 In 组份涨落有关。1996 年，又成功展示了在通常半导体激光器中具有最短辐射波长 (390 ~ 440 nm) 的多量子阱式紫光 InGaIn 的 LD。

图 8 是一个多量子阱 LD 结构示意图，图中右侧给出各层相应的生长方法，图中左侧是从侧面辐射的

激光，其中，p-型 InGaN 多量子阱是发光层。器件的发光性能受到结构缺陷的影响是十分显著的。在 InGaN 有源层中存在着密度相当高的穿透位错密度，从  $10^8$  到  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ，这些位错密度会成为非辐射复合中心，从而降低发光效率。这些位错源存在于 GaN 和蓝宝石衬底之间的界面，这是由于其界面存在着晶格失配造成的。但是在蓝光和绿光的 InGaN 量子阱结构的发光二极管中，依然取得了每瓦 5 到 30 lm。总之，在以 InGaN 为有源层的发光材料或器件中，其发光效率要远比通常的发光管中，如 AlGaAs 和 AlInGaP 中高。穿透位错缺陷对 III-V 族氮化物基的 LED 性能没有什么影响，似乎并不受到这些结构缺陷的影响，但是却对 LD 的发光效率和寿命影响很大。这表明在凝聚态物理中，存在着很多尚十分不太清楚的结构复杂性影响着发光。

为了降低源于 GaN 和蓝宝石衬底之间的穿透位错而实现 LD，中村修二采用了一种叫做外延横向过生长技术 ELOG (epitaxial lateral overgrowth)。该技术是由日本 NEC 公司基础研究室的酒井 (Akira Sakai) 等人于 1997 年研发，旨在降低外延薄膜中的穿透位错。该方法首先在蓝宝石衬底上生长一层 GaN，然后在其上生长一层  $\text{SiO}_2$  作为掩膜，并选择性按照一定晶向腐蚀掉一部分，然后再其上生长更厚的一层 GaN；然后再适当地腐蚀出腐蚀坑。结果发现，在没有  $\text{SiO}_2$  的地方，穿透位错密度依然很大，如  $1 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ ；而在有  $\text{SiO}_2$  薄膜上过生长的 GaN 其上的点位错密度却几乎为 0，在过生长层中也没有穿透位错。即采用 ELOG

技术制造的衬底，其 GaN 中的穿透位错密度极大的降低了。随后，中村制造了一种脊型的 InGaN 多量子阱结构激光二极管。在阈值电流测试中发现，在 ELOG 衬底上制造的 LD，其阈值电流密度为  $3 \text{ KAcm}^{-2}$ ，而在非 ELOG 区上制备的 LD，其阈值电流密度却高达  $6 \sim 9 \text{ KAcm}^{-2}$ 。利用该技术，实现了 LD 寿命超过 1 万小时。

如果说 1992 年以前的中村修二是个默默无闻的研究人员，那么 1992 年在美国《应用物理快报》上发表文章之后，便一跃成为闪亮的明星了。1996 年，中村修二在《日本应用物理》上发表了高功率脉冲振荡 GaN 基的 InGaN 多量子阱蓝光 LD，在室温下和 2.3 A 电流下，实现了波长 417nm、功率为 215mW 的输出。该文章在全世界掀起了很大的轰动，1997 年就被有效引用接近 160 次。随后的 1998 年在美国《科学》上发表综述文章，中村修二在几年之间就成为该领域中一个重量级的人物了。中村修二的研究道路上，有很多值得我们反思的东西。该工作包含了重大的技术突破，解决了困扰业界多年来亟待解决的问题。人们只看到诺奖光环闪亮无比，但诺奖的道路艰辛无比。

## 后记

自从 1947 年贝尔实验室肖克莱等人发明的晶体管之后，到 1958 年德州仪器公司的杰克·基尔比 (Jack Kilby) 等人发明的 IC，再到今天的蓝光发光二极管，在半导体方面一共获得了 8 项诺贝尔奖。正如物理学家理查德·费曼 (Richard Feynman) 所说：在底层有足够的空间 (There's plenty of room at the

bottom)。未来在半导体上以及微纳领域将会有大量的闪光点，因为在微纳技术领域，小型化，集成化，新颖性，功能性，层出不穷，基于新原理、新方法的器件将有更广阔的天空。

今天看来，“合金”之路依然很漫长，向紫外光的扩展道路依然很艰苦。无论在研究领域还是实用化领域，世界各国的科研单位和商业机构在蓝光 LED 等领域的竞争异常激烈。比如，1998 年，日本政府决定采用宽禁带氮化物材料开发 LED 的七年计划，

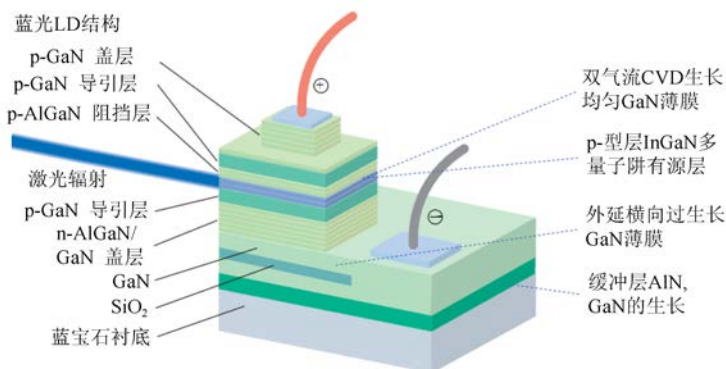


图 8 多量子阱蓝光激光器的结构 (图片来源: Takeda Award 2002 Achievement Facts Sheet Techno-Entrepreneurial Achievements for Social/Economic Well-Being)

其目标是到 2005 年研制密封在荧光管内、并能发出白色光的高能量紫外光 LED，这种白色 LED 功耗仅为白炽灯的 1/8，是荧光灯的 1/2，而寿命是传统荧光灯的 50 ~ 100 倍。继日亚之后，HP 公司在衬底上研制成功 GaInN/AlGaIn 多量子阱蓝光 LED，Cree 公司和 Fujitsu 公司在 SiC 衬底上开发出氮化物基的蓝光 LED，以及富士通等宣布了 InGaIn 蓝光 LD 等。今天，日亚公司的 LED 也是 Apple's iPad 和 iPhone、以及安卓 (Android) 智能手机中作为背光显示的首选。在器件的实用化中，还存在很多具体的实际难题。比如，GaN 是宽禁带半导体，极性很大，难以通过高掺杂来获得较好的金属-半导体欧姆接触，此外，人们也在寻找更加合适的基底材料和制造方法，如 GaN、Si 和 SiC 基底上 GaN 的发光研究等。至于其中所涉及的凝聚态物理中电光激励与复合等物理机制问题，依然有许多值得探究的问题。

目前，全球发电总量的大约 1/4 用于照明，LED 灯的面世对节省全球资源贡献不小。如今，不少国家正推动 LED 向照明领域转变，以节省更多照明所需的电力乃至资源。诺奖评选委员会还认为，LED 灯对电力的要求非常低，依靠当地低成本的太阳能便可使用。这种新型光源的问世为全球 15 亿未能受益于电网的人口带来了更高的生活品质。

在赤崎勇、天野浩和中村修二获得诺贝尔奖之后，各大媒体，即使包括日本的媒体，几乎都是一边倒的报道中村修二的传奇故事，而忽视甚至是冷落了赤崎勇、天野浩等人。今天所写的这篇小文从另外一个角度来了解一下赤崎勇、天野浩等人坚持不懈、持之以恒的研究经历和贡献，同中村修二做一个简单的比较和论述。人们为什么把目光更多地投向了这位中村修二？道理很简单。中村修二走的是一条独立自主、勇于创新探索之路。一个研究生出身的中村，在日亚公司他没有老师的指导，也没有其他人可以共同探讨。但是，他能够不断学习，把所学的东西用到他要研究的课题上。他敢于打破常规、勇于探索，能够在理解中运用，在运用中理解和创造。更主要的是，他代表了一个鲜活的个体、弱者、甚至是孤独者，以他的智慧和力量在底层的摸爬滚打，表现出不屈不挠敢于向困难挑战的性格和决心，最终取得了个人人生道路的

表 2 三位诺奖获得者的在 GaN LED/LD 研究上的技术发展历程 (数据来源: Takeda Award 2002 Achievement Facts Sheet Techno-Entrepreneurial Achievements for Social/Economic Well-Being)

	1980 ~ 1990 年	1990 ~ 2000 年
MIS 结构微晶体的光辐射	81 年 MIS 结构 赤崎勇	以下为中村修二的工作
双气流法均匀 GaN 薄膜缓冲层的制备	86 年 AlN 缓冲层 赤崎勇 / 天野浩	91 年 双气流法
P-型 GaN 薄膜, p-n 结 LED, 1% 发光效率	89 年 电子束辐射 赤崎勇 / 天野浩	92 年 热退火处理法
高亮度商用 LED, 2% 发光效率		93 年 InGaIn 双异质结 LED
多量子阱激光振荡		96 年 优化激光结构
蓝光 LED 商用化		99 年 横向 GaN 过生长

上成功，并得到社会的极大承认。而赤崎勇所代表的团队走的是一条经典的凝聚态半导体探索之路，从晶体生长、位错等概念出发，从降低位错密度提高晶体生长质量为目标，以 MOCVD 等技术为手段实现了蓝光之路。在 20 世纪 70 年代至 90 年代期间，在蓝光半导体一片惨淡之中，赤崎勇团队能够始终不移的进行着艰苦的研究，起到了承上启下、中流砥柱的作用，一系列的探索、发现和创新给后来者带来了极大的启迪和信心。表 2 是 3 位诺奖获得者的在 GaN LED/LD 研究上的技术发展历程。

虽然有很多人都在研究相关类似的工作，但只有他们才是突破技术瓶颈的人，却得了卓越的成功。这类类似于蒸汽机和灯泡的发明史上，瓦特和爱迪生成了其中一个重要的技术突破者和代表人物。从客观的技术层面上讲，赤崎勇等人通过探索为蓝光的实现开启了大门，而中村修二则是第一个寻找到了有效实现高效率的蓝色 LED 的途径，人们由此找到了蓝光发光管通向实用化的道路。

高亮度蓝光二极管的实现距离红光发光管的发现迟到了 30 年，而今天又距离 20 世纪 90 年代的蓝色发光管的实现又是 20 多年。有很多人曾经研读过他们的文章，今天看来，他们不仅仅是获得了诺贝尔奖，而是通过个人艰辛的努力为人类带来了光明。蓝光二极管是多少人多少年连续奋斗的结果，他们 3 位是其中杰出人物的代表。

蓝光 LED 的传奇远未结束。