

文章编号: 1000-7032(2015)03-0279-04

GaN 纳米柱发光特性

杨 华^{1,2}, 谢自力^{1,2*}, 戴姜平^{1,2}, 修向前^{1,2},
赵 红^{1,2}, 陈 鹏^{1,2}, 张 荣^{1,2}, 施 毅^{1,2}, 韩 平^{1,2}, 郑有焯^{1,2}

(1. 南京大学 江苏省光电功能材料重点实验室, 江苏 南京 210093; 2. 南京大学 电子科学与工程学院, 江苏 南京 210093)

摘要: 用自组装的 Ni 纳米岛做掩模通过 ICP 刻蚀得到 GaN 纳米柱, 采用扫描电子显微镜 (SEM) 观测其形貌, 室温下光致发光 (PL) 谱测量研究样品发光特性。结果表明, 室温下 GaN 纳米柱的发光强度是体材料的 2.6 倍。为了修复刻蚀损伤, 用 KOH 对样品进行湿法处理, 发现经 KOH 处理的纳米柱与处理前相比变得更直, 且其发光较处理之前进一步增强。为了研究其原因, 分别对 KOH 处理前后的样品进行变温 PL 谱的测量, 发现湿法处理后发光增强是由于内量子效率的提高引起的。

关键词: GaN 纳米柱; KOH 腐蚀; 光致发光; 内量子效率

中图分类号: O472+.3; O482.31 文献标识码: A DOI: 10.3788/fgxb20153603.0279

Luminescence Property of GaN Nanorod

YANG Hua^{1,2}, XIE Zi-li^{1,2*}, DAI Jiang-ping^{1,2}, XIU Xiang-qian^{1,2}, ZHAO Hong^{1,2},
CHEN Peng^{1,2}, ZHANG Rong^{1,2}, SHI Yi^{1,2}, HAN Ping^{1,2}, ZHENG You-dou^{1,2}

(1. Jiangsu Provincial Key Laboratory of Advance Photonic and Electronic Materials, Nanjing University, Nanjing 210093, China;

2. Department of Electronic Science and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

* Corresponding Author, E-mail: xzl@nju.edu.cn

Abstract: GaN nanorods were fabricated by ICP using Ni self-assembled nanodots as etching mask. The morphology was checked by scanning electron microscopy (SEM), and the optical property was characterized by the photoluminescence (PL) spectra at room temperature. The PL intensity of GaN nanorods was enhanced about 2.6 times compared to that of as-grown GaN films. Then, GaN nanorods were dipped into the KOH solution for 40 min in order to heal the etch damage. After the treatment, the PL intensity was enhanced again. The temperature-dependent PL was measured to estimate IQE. The results show that the enhancement of PL intensity is due to the higher IQE after the KOH treatment.

Key words: GaN nanorod; KOH treatment; photoluminescence (PL); quantum efficiency

1 引 言

GaN 作为一种直接带隙半导体材料具有优

良的光电特性、热稳定性及化学稳定性, 广泛应用于制造发光二极管、激光器等光电子器件^[1-2]。而 GaN 纳米材料具有不同于体材料的独特性质,

收稿日期: 2014-11-17; 修订日期: 2015-01-06

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(2011CB301900, 2012CB619304); 国家高技术研究发展规划(2014AA032605); 国家自然科学基金(60990311, 61274003, 61176063); 江苏省自然科学基金(BK2011010, BY2013077, BE2011132); 教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-11-0229)资助项目

在电子学、光子学等方面有广泛的应用前景。近年来,一种新的 GaN 纳米结构的制备方法受到人们的关注:用自组织的镍纳米岛作为掩模来进行 GaN 纳米结构的制备^[3-5]。这种方法不同于以前在 ICP(Inductive coupled plasma)刻蚀前需要用光刻技术来制备均匀周期性的纳米模板^[6],大幅降低了制作成本。用自组织的 Ni 纳米颗粒作掩模进行纳米结构的制备,通常是在样品上生长一层 Ni 膜,然后进行快速热退火,使其形成 Ni 纳米岛,以此作为后续制备纳米结构的掩模。此外,在实验过程中还可以通过控制最初生长的 Ni 膜的厚度、快速退火的温度和时间等参数来控制最终形成的 Ni 纳米岛的尺寸及分布情况^[7-9]。这种方法成本较低,可以用来大规模制备纳米柱。

本文用快速热退火方法获得的 Ni 纳米岛作为掩模来制备 GaN 纳米柱,对 GaN 纳米柱的光学性能进行了研究。

2 实 验

本实验所用样品为 *c* 面蓝宝石上生长的 GaN 样品。ICP 刻蚀前,先在 GaN 样品上生长一层厚度为 200 nm 的 SiO₂,之后在 SiO₂ 上生长一层 Ni,厚度为 10 nm。在 N₂ 氛围 850 °C 下退火 3 min,使镍膜形成镍纳米岛,以其作为掩模用反应离子刻蚀系统(RIE)进行 SiO₂ 刻蚀,最后在 ICP 刻蚀系统中进行 GaN 刻蚀。

3 结果与讨论

图 1 为刻蚀后的 GaN 纳米柱及 KOH 处理后的纳米柱的 SEM 图。

从图 1(a)中可以看出,刻蚀后的纳米柱高度约为 390 nm。刻蚀后所得纳米柱呈锥形结构而非垂直结构。这是因为在实际的刻蚀过程中存在着一定程度的横向刻蚀,横向刻蚀使得纳米柱呈现锥形结构,其直径往往会小于刚开始的刻蚀模板的直径。从图 1(b)中可以看出,经 KOH 湿法处理之后的 GaN 纳米柱高度几乎没有变化,但是由锥形结构转变为垂直结构。垂直结构的形成原理如下:Ga 面的 3 个悬挂键被氮原子占据,使得 Ga 原子无法与 OH⁻ 结合,因而在腐蚀过程中呈现惰性。N 面 OH⁻ 会与 Ga 原子结合形成 Ga₂O₃,而 KOH 溶液会溶解 Ga₂O₃。在六角晶体结构中,*m* 面相对稳定,作为刻蚀的结束面,因而会使

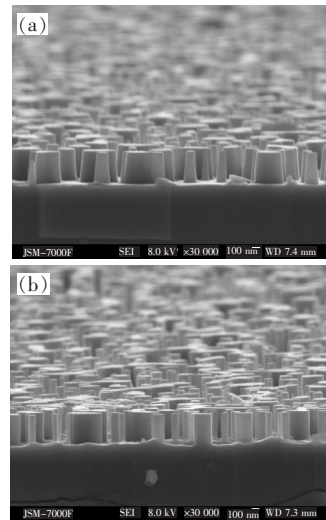


图 1 (a) 刻蚀后的 GaN 纳米柱结构;(b) KOH 湿法处理后的纳米柱结构。

Fig. 1 SEM images of GaN nanorods (a) and GaN nanorods treated by KOH solution (b)

纳米柱由锥形结构转变为垂直结构^[10]。

为了研究刻蚀前后样品发光特性的变化,我们用 325 nm He-Cd 激光器作为激发源,对样品进行 PL 谱测量。图 2 为室温下测得的 PL 谱。

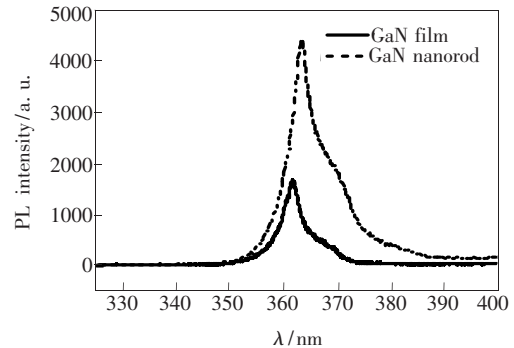


图 2 GaN 纳米柱和体材料的 PL 谱

Fig. 2 PL spectra of GaN film and GaN nanorods

从图 2 可以看出,纳米柱的发光强度与体材料相比增强了大约 2.6 倍。这可能是由两个原因造成的:其一是与体材料相比,纳米柱结构为光子的释放提供了更大的表面积并降低了全反射,使得出光效率提高^[11];其二与应力的释放有关。从图 2 还可以看出,纳米柱的带边峰中心在 363.075 nm 处,而 GaN 体材料带边峰的中心位于 361.493 nm 处。与体材料相比,纳米柱结构带边峰的峰位发生红移,这在一定程度上也与应力的释放有关。此外,纳米柱的半峰宽与体材料相比有轻微加宽,这可能与杂质产生的位错和刻蚀过

程产生的表面缺陷有关。

在干法刻蚀过程中难免会存在刻蚀损伤,导致器件性能变差。因而修复刻蚀损伤是十分必要的。常用的修复刻蚀损伤的手段有热退火^[12-14]、化学腐蚀等。本文采用化学方法进行损伤的修复。将样品放在 1 mol/L 的 KOH 溶液中在 40 °C 下浸泡 40 min,然后再进行 PL 谱的测量。

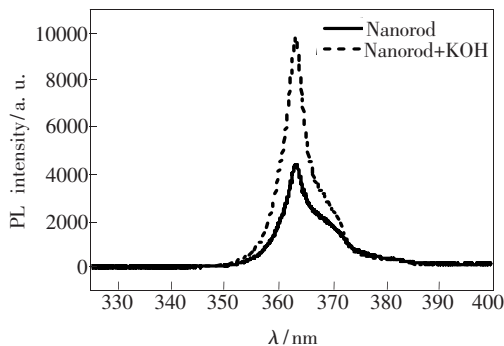


图3 KOH 湿法处理前后纳米柱的 PL 谱

Fig.3 PL spectra of GaN nanorods before and after KOH treatment

从图3可以看到,经 KOH 湿法处理后,GaN 纳米柱的发光强度进一步增大。通常影响 PL 发光强度的因素主要有3个:内量子效率、出光效率和出光面积^[15]。由于 KOH 对纳米柱有腐蚀作用,因此,出光面积在湿法处理后会有一定程度的减小,通过统计计算可知湿法处理前后纳米柱的占空比分别为 32.9% 和 24.6%。由于湿法处理前后均为纳米柱结构,因此出光效率主要受纳米柱结构的直径、高度等因素的影响^[15]。从图1的 SEM 图中可以明显看出,湿法处理前后纳米柱的高度几乎没有发生任何变化。统计计算结果表明,湿法处理前后纳米柱的直径分别为 157 nm 和 155 nm,并未发生很大变化。但湿法处理使得纳米柱由锥形结构变为垂直结构,通常由于全反射的降低和有效折射率的变化,锥形结构的纳米柱

参 考 文 献:

- [1] Hong K B, Yang J J, Lu T C. Blue-violet GaN-based photonic crystal surface emitting lasers [J]. *Chin. Opt.* (中国光学), 2014, 7(4):559-571 (in Chinese).
- [2] Kang L, Liu B L, Cai J F, et al. Optical properties of silicon-doped InGaN and GaN layers [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Disp.* (液晶与显示), 2004, 19(4):266-269 (in Chinese).
- [3] Huang H W, Kao C C, Hsueh T H, et al. Fabrication of GaN-based nanorod light emitting diodes using self-assemble nickel nano-mask and inductively coupled plasma reactive ion etching [J]. *Mater. Sci. Eng. B*, 2004, 113(2):125-129.

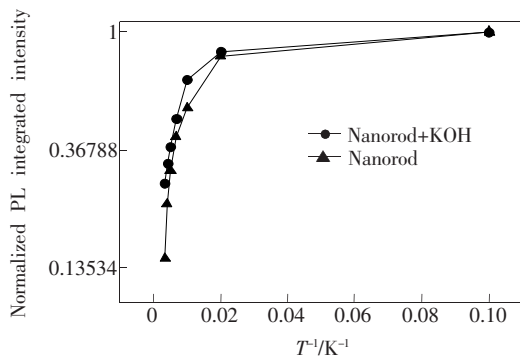


图4 KOH 湿法处理前后纳米柱的 Arrhenius 图

Fig.4 Arrhenius plot GaN nanorods before and after KOH treatment

出光效率要比垂直结构的纳米柱更高;然而,GaN 纳米柱的发光强度在湿法处理后更大,可见发光强度的增大是由内量子效率的提高引起的。图4为根据 GaN 纳米柱的变温 PL 谱所做的 Arrhenius 曲线。

假设在低温下,非辐射复合没有被激活^[16],即假设在 10 K 时内量子效率为 100%,则内量子效率可由下式粗略估算: $\eta_{PL} = 100 \times I_{300K} / I_{10K}$ 。由此可以得到未用 KOH 浸泡的纳米结构和分别经 KOH 溶液湿法处理后纳米结构的内量子效率约为 14.5% 和 27.5%。由此可以看出湿法处理后的 GaN 纳米柱发光增强是由于内量子效率的提高引起的。

4 结 论

通过自组装的 Ni 纳米岛做掩模,采用 ICP 刻蚀得到了 GaN 纳米柱。室温下 GaN 纳米柱的发光比体材料增强了约 2.6 倍。为了修复刻蚀损伤,用 KOH 对样品进行处理,KOH 处理后的纳米柱发光强度较处理之前进一步增大。通过变温 PL 谱的测量可知,发光强度的增大是由于内量子效率的提高引起的。

- [4] Chiu C H, Lu T C, Huang H W, *et al.* Fabrication of InGaN/GaN nanorod light-emitting diodes with self-assembled Ni metal islands [J]. *Nanotechnology*, 2007, 18(44):445201-1-5.
- [5] Yu C C, Chu C F, Tsai J Y, *et al.* Gallium nitride nanorods fabricated by inductively coupled plasma reactive ion etching [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2002, 41(8B):910-912.
- [6] Paramanik D, Motayed A, Aluri G S, *et al.* Formation of large-area GaN nanostructures with controlled geometry and morphology using top-down fabrication scheme [J]. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 2012, 30(5):052202-1-13.
- [7] Zhu J H, Wang L J, Zhang S M, *et al.* The fabrication of GaN-based nanopillar light-emitting diodes [J]. *J. Appl. Phys.*, 2010, 108(7):074302-1-4.
- [8] Yang G F, Guo Y, Zhu H X, *et al.* Fabrication of nanorod InGaN/GaN multiple quantum wells with self-assembled Ni nano-island masks [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2013, 285:772-777.
- [9] Lin Z Q, Xiu X Q, Zhang S Y, *et al.* Arrays of GaN nano-pillars fabricated by nickel nano-island mask [J]. *Mater. Lett.*, 2013, 108:250-252.
- [10] Hsu Y C, Sou K P, Chang S P, *et al.* Room temperature ultraviolet GaN metal-coated nanorod laser [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2013, 103(19):191102-1-4.
- [11] Cabalu J S, Thomidis C, Moustakas T D, *et al.* Enhanced internal quantum efficiency and light extraction efficiency from textured GaN/AlGaIn quantum wells grown by molecular beam epitaxy [J]. *J. Appl. Phys.*, 2006, 99(6):064904-1-6.
- [12] Keller S, Schaake C, Fichtenbaum N A, *et al.* Optical and structural properties of GaN nanopillar and nanostripe arrays with embedded InGaN/GaN multi-quantum wells [J]. *J. Appl. Phys.*, 2006, 100(5):054314-1-7.
- [13] Neufeld C J, Schaake C, Grundmann M, *et al.* InGaN/GaN nanopillar-array light emitting diodes [J]. *Phys. Stat. Sol. (c)*, 2007, 4(5):1605-1608.
- [14] Polyakov A Y, Jeon D W, Smirnov N B, *et al.* Electrical and luminescent properties and deep traps spectra in GaN nanopillar layers prepared by dry etching [J]. *J. Appl. Phys.*, 2012, 112(7):073112-1-6.
- [15] Bai J, Wang Q, Wang T. Characterization of InGaN-based nanorod light emitting diodes with different indium compositions [J]. *J. Appl. Phys.*, 2012, 111(11):113103-1-7.
- [16] Ju J W, Hyeob Baek J, Lee S J, *et al.* Fabrication and characterization of high efficiency green nanopillar LED [J]. *J. Cryst. Growth*, 2013, 370:332-335.



杨华(1990 -),女,山东临沂人,硕士研究生,2012年于曲阜师范大学获得学士学位,主要从事 GaN 纳米结构的研究。

E-mail: sdhyang@126.com



谢自力(1964 -),男,江苏扬州人,教授,2012年于南京大学获得博士学位,主要从事宽禁带半导体材料和器件的研究。

E-mail: xzl@nju.edu.cn