

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 19820131152960

UDC_____

廈門大學

碩 士 学 位 论 文

高 Al 组分 AlGa_N 材料中的光学偏振特性及其调控

Modification of the Optical Polarization in High Al-Content AlGa_N

季桂林

指导教师姓名: 李 金 钗

专 业 名 称: 凝 聚 态 物 理

论文提交日期: 2016 年 04 月

论文答辩时间: 2016 年 05 月

学位授予日期: 2016 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2016 年 04 月

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘要

相比于传统紫外光源（如汞灯和氙灯），AlGaIn 半导体紫外光电子器件具有无汞污染、波长可调、体积小、集成性好、耐高温、抗辐射以及能耗低、寿命长等优点，在工业、农业、国防和医疗卫生等领域都有着广阔的应用前景和巨大的市场需求。然而，由于高 Al 组分 AlGaIn 材料中存在诸多问题，例如外延生长困难、 p 型掺杂率低、发光偏振特性独特等等，导致深紫外波段器件的发光效率普遍较低，制约了深紫外发光器件的发展与应用。本论文采用第一性原理的计算模拟方法，围绕 AlGaIn 材料中的光学偏振特性及其调控开展了系统的研究工作，以探索提高高 Al 组分 AlGaIn 材料带边跃迁光发射沿 c 轴方向传播比率的新途径。具体的研究工作如下：

首先，模拟分析了不同 Al 组分混晶材料的能带结构以及光学响应函数，结果显示，随 Al 组分增加，晶体场分裂带逐渐往高能方向移动并最终取代重/轻空穴带成为价带顶，晶体场分裂能逐渐减小且正值转变为负值。从而导致 $E \perp c$ 的带边辐射复合跃迁几率降低，而 $E // c$ 的迅速增加，最终使得高 Al 组分 AlGaIn 材料中带边辐射复合发光偏振态为侧向传播的 TM (Transverse magnetic) 模。这从根本上限制了光沿着 c 轴方向抽取的深紫外发光器件的出光效率，导致器件性能急剧下降。

其次，详细研究了双轴应变作用下 AlGaIn 材料的能带结构和光学偏振特性。结果表明，在 AlGaIn 材料上施加张应力时，其晶体场分裂带依旧占据着价带顶，晶体场分裂能绝对值增大，导致其光学各向异性愈加显著；而当施加的应力转变为压应力时，其晶体场分裂带逐渐往低能方向移动，而重/轻空穴带则往高能方向移动，使得二者能量差距减小甚至由负值转变为正值，进而导致其带边跃迁光偏振特性由侧向传播的 TM 模转变为正向传播的 TE (Transverse electric) 模占主导。由此说明，通过控制 AlGaIn 材料中的应变，即可调控其带边发光偏振态。

再次，探讨了组分均匀性对 AlGaIn 混晶材料的能带结构和光学偏振特性的调控作用。结果表明，当 Ga 原子由分散逐渐趋于集中分布，即组分均匀性变差时，晶体场分裂带逐渐下移，而重/轻空穴带逐渐上移，使得晶体场分裂能增大且由负值转向正值，进而导致其带边跃迁光偏振特性由侧向传播的 TM 模转变为正向传播的 TE 模占主导。通过考察比较不同原子位置的键长变化发现，能带结

构发生的变化主要归因于 Ga 原子掺入引起晶格发生畸变，形成局域压应变场，且当 Ga 原子越集中，所形成的压应变场越大。由此说明，我们可通过人工手段控制混晶材料中的均匀性实现局域应变场的调控，进而调整 AlGaIn 材料的能带和光学偏振特性，提高其正向传播的 TE 偏振光比例，为解决深紫外发光器件光抽取效率低的问题提供一个有效途径。

最后，探讨了 Mg 原子的掺杂模式和掺杂浓度对 AlN 能带结构和光学偏振特性的调控作用。结果表明，在相同掺杂浓度情况下，均匀掺杂将在 AlN 材料中沿[0001]方向交替形成局域的张应变和压应变场，导致张/压应变所带来的能带调制效果相互抵消，使得晶体场分裂能仅为 9.5 meV，此时，带边跃迁基本呈现光学各向同性；而在 δ 掺杂结构中，AlN 晶格基本处于压应变状态，且靠近 Mg 原子层附近，其压应变量为-1%，使得重轻空穴带取代了晶体场分裂带成为价带顶，且晶体场分裂能高达 523 meV，进而将使 AlN 材料带边发光的偏振态转变为 100%的 TE 模。在相同掺杂模式情况下， δ 掺杂结构中晶体场分裂能随掺杂浓度的增加而增大，而均匀掺杂结构中晶体场分裂能则随掺杂浓度的增加而减小。由此表明，在 AlN 材料中，以 δ 掺杂模式引入 Mg 杂质更有利于形成局域压应变场，从而有效调控 AlN 能带结构，使其发生能带反转，带边发光的偏振态转变为正向传播的 TE 模，有望大幅提升材料的光正面出射比例。

关键词：AlGaIn 半导体、能带结构、光学偏振特性、第一性原理计算

Abstract

Due to the advantages of mercury free, tunable wavelength, small volume, good integrity, high temperature and radiation resistance, low energy consumption and long life, etc, the Al-rich AlGa_N semiconductor optoelectronic devices semiconductor devices have a wide variety of potential applications and great market demand in industry, agriculture, national defense and health and other fields. However, the performance of deep-ultraviolet (DUV) optoelectronic devices drops dramatically with increasing Al content in order to decrease the wavelength, because of the difficulty in achieving high crystalline quality and *p*-type doping efficiency, the strong spontaneous and piezoelectric polarization, and the unusual optical polarization property in Al-rich AlGa_N. Especially, the unusual optical polarization, which is parallel to the crystal *c*-axis ($E // c$, referred to transverse magnetic (TM) polarization), has a profound impact on the extraction efficiency of DUV optoelectronic devices containing Al-rich AlGa_N. Therefore, the question of how to control the polarization of the emitted light is not only of scientific interest but also of technical importance for the performance DUV optoelectronic devices. It has been known that the optical polarization is determined by the valence band characteristics. Therefore, we systematically study the modification of the band structure and optical polarization of AlGa_N by first-principle calculation in this thesis. The major results are as follows:

Firstly, the band structure and optical properties of AlGa_N with different Al mole fraction were calculated. It can be found that with increasing the Al content, the crystal field split-off hole band (CH) gradually move towards to higher energy and becomes the topmost valence band in AlN, resulting in the crystal field energy (Δ_{cr}) value changes from positive to negative. Consequently, the dominant optical polarization switches from transverse electric (TE, $E \perp c$) to transverse magnetic (TM, $E // c$) mode in high Al-content AlGa_N, which is unfavorable for light extraction for DUV optoelectronic devices grown on the *c*-plane.

Then the biaxial strain effects on the band structure and optical polarization properties of AlGa_N materials were studied. The calculated results show that the topmost valence subband still is CH band under tensile stress, and the absolute value

of Δ_{cr} increases with increasing tensile strain. This indicates that the light polarization tends to be pure TM mode when AlGa_xN is under large tensile stress. But when a compressive stress is applied on the AlGa_xN, CH band gradually moves to lower energy, while the heavy/light (HH/LH) hole bands move to higher energy, making Δ_{cr} value changes from negative to positive when the compressive stress increase. Accordingly, the optical polarization switches from TM to TE mode. This implies that band structure and dominant optical polarization characteristics of the AlGa_xN can be controlled by changing the strain condition.

Based on the above analysis, band engineering via the compositional disordering and Mg-doping, were proposed to introduce the local strain field and modify the optical polarization of Al-rich AlGa_xN. It is found that when the Ga atoms are distributed uniformly throughout the Al_{0.75}Ga_{0.25}N, the valence bands from top to bottom are CH band, HH/LH degenerated bands. But when they are concentrated, such as Ga atoms are distributed in one or two atomic layers, HH/LH bands becomes the topmost valence band, resulting in a large positive Δ_{cr} value (167.5 meV). By comparing the change of bond length in different atomic position, we find that such valence subband crossover can be attributed to the local compressive strain field introduced by concentrating the Ga atoms. In addition, we find that such local compressive strain field also can be achieved by δ -doping Mg dopants in AlN, resulting in a larger positive Δ_{cr} value of about 523 meV. That is, by means of changing Ga distribution or δ -doping Mg dopants in AlGa_xN, the valence subband order can be modified, and as a consequence the predominant emission switch from TM polarization to TE polarization, which will improve the light extraction efficiency in high Al-content AlGa_xN.

Key Words: AlGa_xN semiconductor, Band structure, Optical polarization properties, First-principle calculation.

目 录

第一章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 AlGa _N 基深紫外发光器件研究进展	2
1.3 AlGa _N 基深紫外发光器件研究瓶颈	4
1.3.1 AlGa _N 材料外延生长	4
1.3.2 AlGa _N 材料的强极化效应	5
1.3.3 AlGa _N 材料的 <i>p</i> 型掺杂	5
1.3.4 AlGa _N 材料的光学各向异性	6
1.4 论文框架	9
参考文献	10
第二章 AlGa_N 体材料的基本性质计算	17
2.1 第一性原理模拟计算方法	17
2.1.1 第一性原理计算概述	17
2.1.2 第一性原理常用计算软件-VASP 程序包	19
2.2 AlGa _N 混晶结构模型构建	20
2.3 AlGa _N 材料的能带结构及其光学偏振特性	21
2.4 本章小结	25
参考文献	26
第三章 双轴应变作用下 AlGa_N 材料的能带结构和光偏振特性	29
3.1 应力场的构建	29
3.2 双轴应变作用下 AlN 的能带结构和光学偏振特性	30
3.3 双轴应变作用下 AlGa _N 混晶材料的能带结构和光学偏振特性	34
3.4 本章小结	36
参考文献	37
第四章 组分均匀性对 AlGa_N 混晶材料的能带结构和光学偏振特性	

的调控.....	41
4.1 引言	41
4.2 不同组分均匀性的 AlGa _N 混晶材料模型构建	41
4.3 组分均匀性对能带结构和光学响应函数的影响	42
4.4 组分均匀性对局域应力场分布的影响	44
4.5 本章小结	47
参考文献	48
第五章 掺杂对 AlN 体材料的能带结构和光学偏振特性的调控.....	51
5.1 引言	51
5.2 掺杂模式对 AlN 能带结构和光学偏振特性的调控作用	51
5.2.1 掺杂模型构建.....	51
5.2.2 结果与讨论.....	52
5.3 掺杂浓度对 AlN 能带结构和光学偏振特性的调控作用	55
5.4 本章小结	57
参考文献	59
第六章 总结与展望	61
附录.....	65
致谢.....	66

Contents

Chapter 1 Introduction	1
1.1 Introduction.....	1
1.2 Progress of AlGa _N based DUV LED.....	2
1.3 Research bottleneck of AlGa _N based DUV LED	2
1.3.1 Epitaxial growth of AlGa _N materials	4
1.3.2 Strong polarization effect of AlGa _N materials	5
1.3.3 <i>p</i> -type doping of AlGa _N materials.....	5
1.3.4 Optical anisotropy of AlGa _N materials.....	6
1.4 Framework of thesis.....	9
References.....	10
Chapter 2 Basic properties of bulk AlGa_N alloy	16
2.1 First-principles theory and method.....	16
2.1.1 Introduction of the First-principle theory	16
2.1.2 Brief introduction of VASP software	18
2.2 Construction of Al _x Ga _{1-x} N alloy configurations	19
2.3 Band structures and optical polarization properties of AlGa _N alloy	20
2.4 Conclusions.....	24
References.....	25
Chapter 3 Biaxial strain effect on band structure and optical polarization properties of AlGa_N alloy.....	27
3.1 Construction of the biaxial stress field.....	27
3.2 Band structure and optical polarization properties of AlN under biaxial stress ..	28
3.3 Band structure and optical polarization properties of AlGa _N alloys under biaxial stress.....	32
3.4 Conclusions.....	34

References.....35

Chapter 4 Modification of band structure and optical polarization

properties of AlGaN by means of changing Ga distribution 39

4.1 Introduction.....39

4.2 Construction of composition disordering AlGaN configurations39

4.3 Effect of compositional uniformity on band structure and optical polarization
properties40

4.4 Effect of compositional uniformity on local stress field.....42

4.4 Conclusions.....45

References.....46

Chapter 5 Modification of band structure and optical polarization

properties of AlN via doping..... 49

5.1 Introduction.....49

5.2 Doping mode effect on band structure and optical polarization properties of AlN
.....49

5.2.1 Construction of Mg uniformity and δ -doping AlN configurations49

5.2.2 Results and discussions.....50

5.3 Doping concentration effect on band structure and optical polarization properties
of AlN53

5.4 Conclusions.....55

References.....57

Chapter 6 Summary and prospect61

Appendix..... 65

Acknowledgements 66

第一章 绪论

1.1 引言

众所周知, AlGa_N 半导体材料具有很宽的直接带隙, 其禁带宽度从 3.4~6.2 eV 连续可调, 使其光响应波段覆盖了近紫外或 UVA (320-400 nm)、中紫外或 UVB (280-320 nm) 以及深紫外或 UVC (200-280 nm) 波段。此外, AlGa_N 半导体材料具有高电子饱和速率、高击穿电压、高热导率、低介电常数、抗辐射、以及稳定的物理化学性质等诸多优异性能。使其成为制备紫外乃至深紫外发光二极管 (Light-emitting diodes, LED)、激光二极管 (Laser diodes, LD) 以及探测器 (Photodetector, PD) 等光电子器件的不可替代的半导体材料。相比于传统紫外光源 (如汞灯和氙灯), AlGa_N 半导体紫外光电子器件具有无汞污染、波长可调、体积小、集成性好、耐高温、抗辐射以及能耗低、寿命长等优点, 在工业、农业、国防和医疗卫生等领域都有着广阔的应用前景和巨大的市场需求。对应不同波段, 其具体应用有所不同, 如图 1.1 所示。目前, 在 UVLED 的市场应用中, UVA 占有的份额最大, 高达 90%, 主要为紫外固化, 包含印刷、包装等行业的油墨固化, 仪表、电子医疗等行业的紫外胶黏剂固化, 汽车、建材、家电、等行业的紫外涂料固化。此外, 近期的研究表明, 紫外光 LED 本身发出的紫外光能量比蓝光要高, 采用其激发三基色荧光粉形成白光 LED, 具有高光效、高显色指数等优点, 成为实现白光 LED 的有效途径之一。UVB 则以医疗为主, 其主要应用领域在于皮肤治疗, 即紫外光疗应用。经过 UVB 波段的照射, 可引起人体机体的光化学和光电反应, 使皮肤产生多种活性物质, 因此, 紫外光疗目前得到了越来越多的应用。UVB 波段的紫外 LED, 由于其波长短, 能量高, 可以在短时间内有效破坏微生物机体细胞中的 DNA 或 RNA 的分子结构, 实施杀菌消毒和疾病治疗, 也可以作为生物分子紫外荧光检测光源, 在生化检测和分析、医疗杀菌、消除空气和水污染、以及数据存储、光刻设备方面的应用需求突出; 此外, 在利用太阳光盲特性进行的非视距通讯, 导弹制导的紫外干扰、紫外警告, 以及地面的短距离保密通讯等军事领域也有重要的应用。伴随着 GaN 基蓝光和白光 LED 的巨大成功及

其应用的迅速发展,人们期待运用半导体的紫外光源替代传统的紫外光源,便携、高效、环保的紫外 LED,符合当前社会发展的需要,具有更为广阔的应用前景。有分析称 2015 年全球紫外 LED 的市场规模达到 1 亿美元,而据 YoleDéveloppement 网站最新研究报告,紫外 LED 市场年增长率有望达到 30%,未来市场潜力巨大^[1]。此外,2013 年,中国在内的 87 个国家和地区的代表共同签署的联合国环境规划署《水俣公约》规定,2020 年后禁止生产和进出口含汞类荧光灯,使得研制 AlGaIn 基紫外发光器件成为国民经济发展的一个迫切需求。

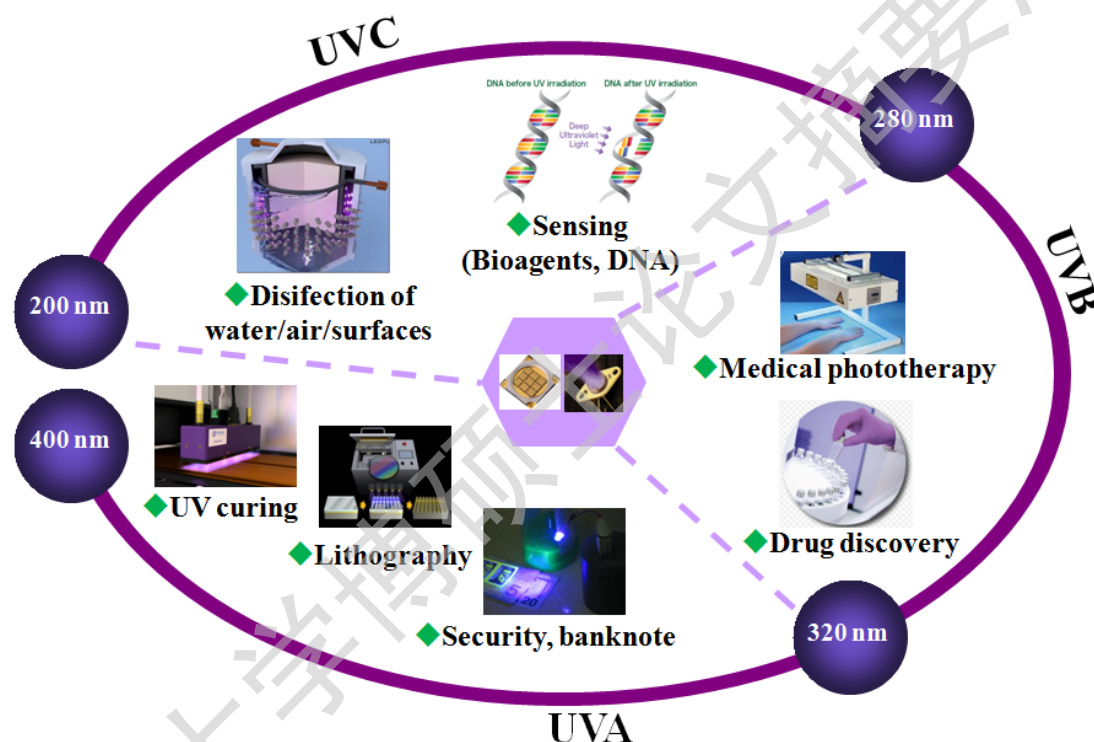


图 1.1 AlGaIn 半导体材料的主要应用领域

1.2 AlGaIn 基深紫外发光器件研究进展

早在 1998 年, Han 小组^[2] 采用 AlGaIn 多量子阱结构成功研制出了世界上首个紫外 LED, 其发光波长为 353.6nm, 外量子效率小于 1%, 在 20mA 的电流注入下, 输出功率仅为 13 μ W。之后, 随着人们对 AlGaIn 材料深入的研究以及生长技术条件的提高, 更多更短波长的 AlGaIn 基紫外 LED 相继被研制出来。2001 年, Khan 等人通过脉冲原子层外延技术, 成功实现了波长为 305nm 的 UVB 波段 LED^[3,4]。2002 年, Adivarahan 小组通过生长 AlGaIn 单量子阱结构, 研制出

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.