

金属有机化合物气相外延生长 GaN 薄膜的电子微结构研究*

程立森 张泽

(中国科学院物理研究所 中国科学院凝聚态物理中心 北京电镜室 北京 100080)

杨志坚 童玉珍 张国义

(北京大学物理系 介观物理实验室 北京 100871)

摘要 研究了金属有机化合物气相外延(MOVPE)方法在(0001)氧化铝基底上生长的 GaN 薄膜的微结构,目的在于解释 GaN 缓冲层在二步法生长过程中的作用及其对外延层晶体质量的影响.在缓冲层中观察到了高密度的结构缺陷,并发现了两种晶体结构(立方和六角)的 GaN.进而对两种结构 GaN 的成因进行讨论,并对缓冲层和外延层中结构缺陷的关系进行了研究.

关键词 GaN,金属有机化合物气相外延(MOVPE),微结构

TEM STUDY OF GaN FILM MICROSTRUCTURES GROWN BY MOVPE

CHENG Li-Sen ZHANG Ze

(Beijing Laboratory of Electron Microscopy, Center for Condensed Matter Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

YANG Zhi-Jian TONG Yu-Zhen ZHANG Guo-Yi

(Laboratory of Mesoscopic Physics, Department of Physics, Peking University, Beijing 100871)

Abstract Microstructures of GaN films grown by MOVPE on (0001) sapphire substrates were studied. High density defects were observed, and two phases of GaN identified in the GaN buffer layer. The reasons for the formation of the respective phases were investigated and the relationship between the microstructures of the GaN buffer layer and epitaxial layer was also studied.

Key words GaN, MOVPE, microstructure

1 引言

III/V 族氮化物半导体材料由于其电子能带的带隙较宽(AlN:6.2eV, GaN:3.4eV, InN:1.9eV)一直是人们关注的焦点. GaN 的带隙宽度使其能够在蓝光波段附近发光,便成了大家研究的重点.1969年, Maruska 首次用 HVPE(卤化物气相外延)方法生长 GaN 薄膜,并在实验上测量了 GaN 的带隙宽度^[1].近年来由于在材料制备和实现 p 型掺杂等方面取得的突破,使得 III/V 族氮化物光电子器件的研究有了突飞猛进的发展^[2].1986年, Amano 和 Akasaki 采用低温生长的 AlN 薄层,作为在(0001)氧化铝基底上生长 GaN 外延层的缓冲层(二步法生长技术),从而解决了 GaN 与氧化铝基底之间的失配问题,使得 GaN 薄膜的晶体质量有了极大的提高^[3].随后,这两位日本科学家又采用低能电子束辐照的方法解决了一直令科学家们困扰的 GaN 的

p 型掺杂问题,从而为实现 GaN 的 p-n 结发光奠定了基础^[4].1991年, Nakamura 将低温 AlN 缓冲层改为低温 GaN 缓冲层,同样在制备高质量 GaN 薄膜方面获得了成功^[5].随后, Nakamura 又将低能电子束辐照方式改换成热退火方式,同样得到了 p 型掺杂的 GaN 薄膜^[6].所有这些前期工作为 III/V 族氮化物光电子器件(包括发光二极管和激光二极管)的发展提供了物质和技术基础.到1995年,日本日亚公司生产的蓝、绿光发光二极管已实现商业化^[7].1998年初, Nakamura 所报道的电注入式连续运转的 III/V 族氮化物激光二极管的外推寿命已超过 20000h^[8].纵观 III/V 族氮化物半导体的发展过程,低温 GaN 或 AlN 缓冲层的发明对 III/V 族氮化物半导体的发展起着关键作用.因此,对 GaN 或 AlN 缓冲层在薄膜生长过程中所起作用的研究是材

* 1999-03-25 收到初稿,1999-06-17 修回

料制备工作者们非常感兴趣的问题。

由于低温生长 GaN 缓冲层在实验操作上比较方便,并且有些人认为 GaN 作为缓冲层比 AlN 更为有效^[5]。因此,目前生长 GaN 薄膜多以低温生长 GaN 为缓冲层。在这种情况下,外延层和缓冲层为同一物质,所不同的只是两层的生长条件不同。同种物质由于生长条件的不同,所导致的只能是其微结构和/或物相的差异。从缓冲层对外延层的影响判断,GaN 缓冲层和外延层微结构和/或物相的差别是外延层晶体质量大幅度提高的主要原因。为深入研究 GaN 缓冲层在薄膜生长过程中所起的作用,也就是研究薄膜生长过程中 GaN 微结构的演化和可能的物相变化(已知 GaN 外延层的晶体结构为六角纤锌矿结构),我们利用透射电子显微学技术对金属有机化合物气相外延(MOVPE)方法在(0001)氧化铝基底上生长的 GaN 薄膜的微结构进行了研究。

2 薄膜制备

实验用低压金属有机化合物气相外延(LP-MOVPE)方法在水平反应室中生长 GaN 薄膜。基底选用(0001)氧化铝。镓的有机源选用三甲基镓(TM-Ga),氮源选用高纯氨气,并以氢气为载气。详细生长条件见文献[9]。通常为便于对生长薄膜的晶体质量进行表征,生长时将外延层的厚度控制为 1 μm。通过改变缓冲层的厚度和测量薄膜的霍尔效应,可确定 GaN 缓冲层的最佳厚度为 25 nm^[10]。为便于研究低温生长过程中 GaN 缓冲层微结构的演化过程,实验中亦生长了厚度达 1 μm 的纯 GaN 缓冲层。

实验采用传统方式制备 TEM 截面样品,即将薄膜样品对粘、切片,然后机械抛磨至 20—30 μm,最后将样品离子减薄至对电子束透明。

3 GaN 薄膜的微结构

3.1 GaN 缓冲层的微结构

由于在 GaN 薄膜中,GaN 缓冲层只生长了 25 nm,实验选用 JEOL-2010 高分辨电镜对其微结构进行了研究。电镜的工作电压为 200 kV,点分辨率为 0.19 nm。仔细观察氧化铝基底与 GaN 界面附近区域,可见两条明锐的线状界面[图 1(a)和图 1(b)]。其中一条为 GaN 缓冲层与氧化铝基底的界面,另一条为 GaN 缓冲层与 GaN 外延层的界面。图 1 中的 a 和 b 是分别在缓冲层的不同区域记录的沿

氧化铝基底 $[10\bar{1}0]$ 带轴的高分辨像。根据高分辨像中格点的排列规律可以看出,在缓冲层中,GaN 可以形成两种晶体结构:一种为立方闪锌矿结构[图 1(a),格点的排列顺序为 ABCBCA...];另一种为六角纤锌矿结构[图 1(b),格点的排列顺序为 ABABA...]。整个缓冲层是由立方和六角 GaN 混杂形成的。图 1(a)中 GaN 的立方相结构还可以通过微衍射进一步证实{见图 1(a)中的插图,该图为典型 fcc 点阵

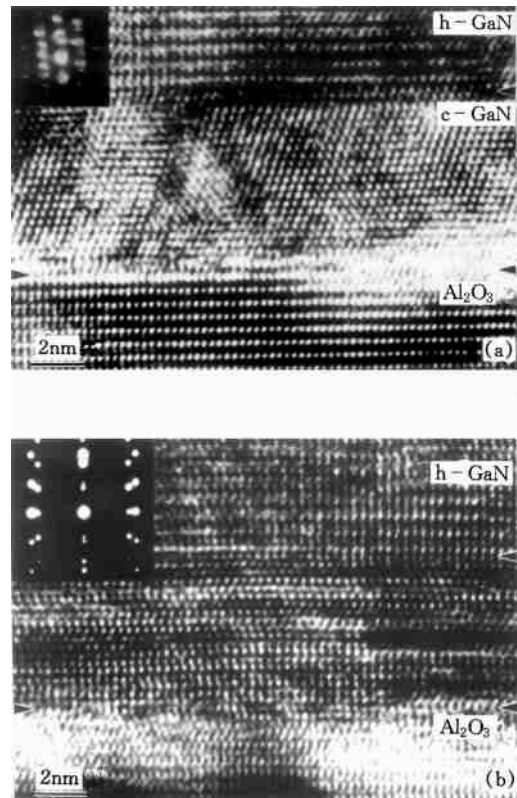


图 1 在氧化铝基底与 GaN 薄膜的界面附近, GaN 缓冲层的不同区域拍摄的高分辨照片
(a)沿立方 GaN $[1\bar{1}0]$ 方向的高分辨像;
(b)沿六角 GaN $[11\bar{2}0]$ 方向的高分辨像

沿 $[1\bar{1}0]$ 带轴的微衍射图}。图 1(b)中的插图为在 GaN 与氧化铝界面上记录的包括外延层、缓冲层和氧化铝基底的复合选区电子衍射图。经标定,该衍射图由六角 GaN $[11\bar{2}0]$ 和氧化铝 $[10\bar{1}0]$ 带轴的电子衍射谱复合而成。由于 GaN 缓冲层的厚度非常薄,在该复合谱中未观察到立方 GaN 的衍射点。根据该复合谱可确定 GaN 外延层和氧化铝基底的取向关系如下:

$$\begin{aligned} (0001)_{\text{GaN}} &\parallel (0001)_{\text{Al}_2\text{O}_3}, \\ (11\bar{2}0)_{\text{GaN}} &\parallel (10\bar{1}0)_{\text{Al}_2\text{O}_3}, \\ [10\bar{1}0]_{\text{GaN}} &\parallel [11\bar{2}0]_{\text{Al}_2\text{O}_3}. \end{aligned}$$

在缓冲层中,除能分辨出 GaN 的不同物相外,

还可看到大量的结构缺陷,其中包括晶粒间界(由于晶粒间的倾转和/或旋转而形成)、层错[在立方 GaN 晶粒中可同时观察到(111)和(11 $\bar{1}$)面内的层错,而在六角 GaN 晶粒中只观察到平行于基面的层错^[11]]和位错(包括穿过位错和失配位错).在图 1 中之所以能观察到明锐的缓冲层和外延层之间的界面,正是因为缓冲层中存在高密度结构缺陷和立方 GaN 造成的.显而易见,这些结构缺陷的形成有利于释放氧化铝基底和 GaN 之间因晶格失配和热失配而产生的应力.这也是外延层晶体质量得到提高的最主要原因.值得注意的是,图 1 中所表明的 GaN 缓冲层的厚度只有约 6nm,远远小于预计的生长厚度 25nm.这是由于薄膜生长过程中,在由生长缓冲层转化到生长外延层时有一升温过程而导致 GaN 缓冲层的分解所引起的.

对多个样品(包括 GaN 外延层/GaN 缓冲层/氧化铝基底和 GaN 缓冲层/氧化铝基底两种)进行统计分析表明,缓冲层中的 GaN 有时以闪锌矿结构为主,有时则以纤锌矿结构为主^[11].进一步分析表明,缓冲层中 GaN 的晶体结构与(0001)氧化铝基底的表面处理有关.高温氮化处理有利于缓冲层中六角 GaN 的形成.另外,生长温度的提高和 III/V 比率提高均有利于六角 GaN 的生成^[12].

3.2 GaN 外延层的微结构

如前所述,GaN 缓冲层中的结构缺陷是释放应力从而导致外延层晶体质量提高的主要原因.但另一方面,这些高密度的结构缺陷在生长时也会部分延伸到外延层中.已经证实^[13]:在直接用二步法生长的 GaN 外延层中,位错密度可高达 10^{10}cm^{-2} .但如此高的位错密度对材料本身发光性能的影响并不像 II/VI 族化合物半导体那样明显^[14].TEM 研究表明,这些位错可分为如下几种类型: $b=[0001]$ 的螺位错, $b=\langle 11\bar{2}0 \rangle/3$ 的刃位错[分别位于(10 $\bar{1}0$)和(0001)面内],以及 $b=[11\bar{2}3]/3$ 位错^[15].其中,以(10 $\bar{1}0$)面内的 $b=\langle 11\bar{2}0 \rangle/3$ 的刃位错为主要位错类型.除位错以外,在外延层中还经常看到直径为纳米量级的管状空洞,其长度方向沿 GaN 的[0001]方向^[16].

GaN 外延层中另一种容易形成的结构缺陷为条状畴界(见图 2).研究表明,这些畴界对薄膜的电输运性能有不利影响.高密度畴界的形成会导致薄膜霍尔迁移率的大幅度下降.通过衍衬分析可证实这些畴界的位移矢量方向平行于 GaN 的[0001]方向.由于六角 GaN 晶体为极性晶体,其极

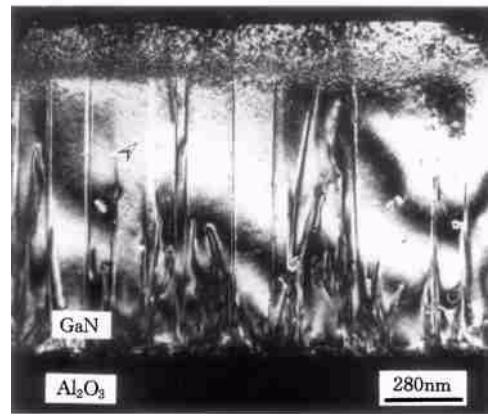


图 2 氧化铝基底上生长 GaN 薄膜的电子显微结构像
(图中箭头所示为条带状畴结构)

性沿晶体的[0001]方向.因此在沿晶体[10 $\bar{1}0$]带轴记录的会聚束电子衍射(CBED)全图中,(0002)和(000 $\bar{2}$)衍射盘的强度和盘中的细节是不同的.以此为依据,可用 CBED 方法对畴和基体的极性差别进行判断^[17].结果表明,在 GaN 外延层中,有些畴的极性与基体的极性相反,而有些畴的极性与基体的极性相同.对畴的高分辨像进行模拟^[18]和界面结构的能量计算^[19]表明,当畴与基体的极性反向时,图 3(a)所示的畴界结构最稳定.在这种情况下,畴与基体之间存在一反演中心,因此这种畴界被称为反演畴界(inversion domain boundary).当畴与基体的极性同相时,图 3(b)所示的畴界为最稳定结构.这种畴界被称为双位畴界(double positioning domain boundary).它的形成是因为畴和基体在生长过程中沿生长方向的堆垛方式不同而造成的.

为研究畴界的成因,实验对缓冲层和外延层界面附近的微结构进行了仔细研究.结果发现,缓冲层中的高密度晶界(包括孪晶界)在外延层进行外延生长时,大部分会被限制在缓冲层中.但是,外延层中的畴界绝大多数又是缓冲层中晶界的延伸^[20](见图 4).通过对不同结构的缓冲层(包括以立方结构为主和以六角结构为主)进行比较,发现立方 GaN 缓冲层中的晶界密度明显高于六角 GaN 缓冲层.其原因为:除了在缓冲层的生长初期由于三维成核而形成的晶界以外,在立方缓冲层中还容易形成(112)和(111)型孪晶界.根据这两种孪晶分别与基体的对称关系,可以推知由这两种孪晶界而引发的外延层中畴界的类型.结果表明,(111)孪晶界将导致反演畴界的形成,而(112)孪晶界将会引发双位畴界的形成.可见从减少外延层中畴界的角度考虑,控制缓冲层中的 GaN 为六角结构对外延层晶体质量的提高

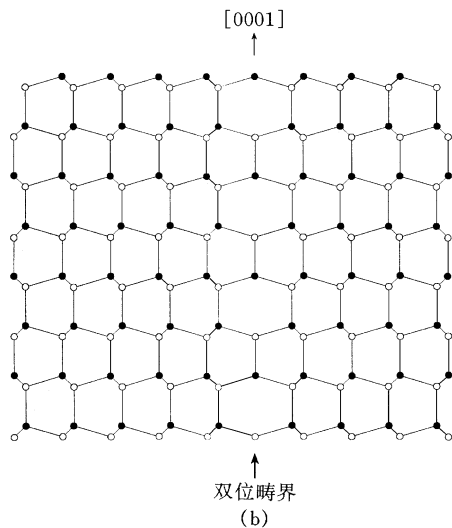
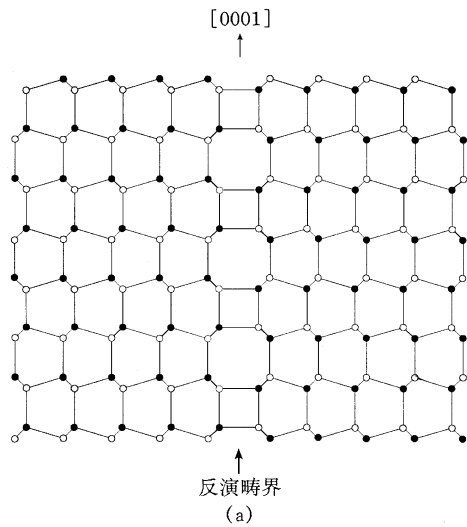


图3 GaN薄膜中两种畴界的原子结构示意图
(a)反演畴界; (b)双位畴界

比较有利.该结论已得到实验证实.另外,Ponce曾对日亚公司生产的Ga₂N发光二极管进行了微结构分析,结果显示其缓冲层中的Ga₂N亦呈六角结构^[13].

以上研究表明,在用二步法生长Ga₂N薄膜时,多晶形态的Ga₂N缓冲层的引入对外延层的晶体质量起着关键的作用.由于生长条件的变化,缓冲层中的Ga₂N可以呈立方结构,也可呈六角结构,但六角结构的Ga₂N缓冲层更有利于外延层晶体质量的提高.对缓冲层中Ga₂N晶体结构的控制可通过对基底的预处理,改变III/V族元素供应比率和改变生长温度来进行调节.

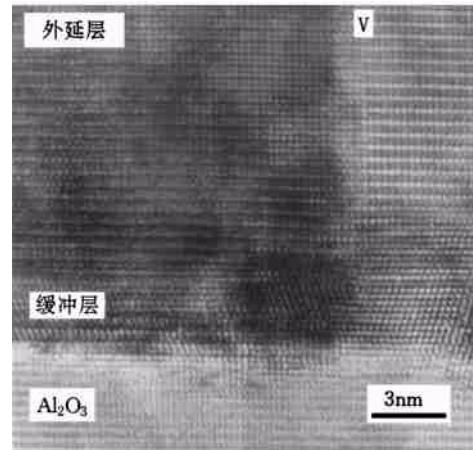


图4 在氧化铝基底与Ga₂N薄膜界面附近的高分辨像
(图中显示了缓冲层中的孪晶导致外延层中畴界的形成)

参 考 文 献

- [1] Maruska H P, Tietjen J J. Appl. Phys. Lett., 1969, 15: 327—329
- [2] 吴学华, Speck J S, 吴自勤. 物理, 1999, 28: 44—51
WU Xue-Hua, Speck J S, WU Zi-Qin. Physics, 1999, 28: 44—51 (in Chinese)
- [3] Amano H, Sawaki N, Akasaki I *et al.* Appl. Phys. Lett., 1986, 48: 353—355
- [4] Amano H, Kito M, Hiramatsu K *et al.* Jpn. J. Appl. Phys., 1989, 28: L2122—2114
- [5] Nakamura S. Jpn. J. Appl. Phys., 1991, 30: L1705—1707
- [6] Nakamura S, Mukai T, Senoh M *et al.* Jpn. J. Appl. Phys., 1992, 31: L139—141
- [7] Nakamura S, Mukai T, Senoh M. Appl. Phys. Lett., 1994, 64: 1687—1689
- [8] Nakamura S. Fall Meeting of MRS at Boston, USA, 1997
- [9] Cheng L S, Zhang G Y, Yu D P *et al.* Appl. Phys. Lett., 1997, 70: 1408—1410
- [10] Dang X Z, Zhang G Y, Zhang B *et al.* International Symposium on Blue Laser and Light Emitting Diodes, Chiba, Japan: March 1996. 383
- [11] Cheng L S, Zhang Z, Tong Y Z *et al.* Appl. Phys. Lett., 1999, 74: 661—663
- [12] Lin H C, Ou J, Chen W K *et al.* Jpn. J. Appl. Phys., Part 2, 1997, 36: L598—600
- [13] Ponce F A. International Symposium on Blue Laser and Light Emitting Diodes, Chiba, Japan: March 1996. 225
- [14] Lester S D, Ponce F A, Craford M G *et al.* Appl. Phys. Lett., 1995, 66: 1249—1251
- [15] Ning X J, Chien F R, Pirouz P *et al.* J. Mater. Res., 1996, 11: 580—592
- [16] Venegues P, Beaumont B, Vaille M *et al.* J. Cryst. Growth, 1997, 173: 249—259

(下转第60页)