

立方相 GaN 外延层的表面起伏 和高密度孪晶与六角相*

渠波 李顺峰 胡国新

郑新和 王玉田 林世鸣 杨辉 梁骏吾

(中国科学院半导体研究所集成光电子国家重点实验室,北京 100083; 中国科学院北京电子显微镜实验室,北京 100080)

摘要 利用扫描电子显微镜(SEM)、原子力显微镜(AFM)、透射电子显微镜(TEM)和X射线衍射(XRD)技术研究了低压金属有机化学气相淀积(LP-MOCVD)的立方相 GaN/GaAs(001)外延层的表面起伏特征,及其与外延层极性和内部六角相、立方相微孪晶之间的联系。结果表明外延表面存在有大量沿 $[1\bar{1}0]$ 方向延伸的条带状台阶,而表面起伏处对应着高密度的六角相或立方相微孪晶,在表面平整的区域内其密度则较低。 $\{111\}_{\text{Ga}}$ 和 $\{111\}_{\text{N}}$ 面上形成六角相和微孪晶概率的明显差异是导致外延层表面台阶状起伏特征的根本原因。

关键词 GaN 极性 表面起伏

闪锌矿型结构的立方相 GaN 具有较小的能带间隙,较高的结晶对称型,和低温生长等特点。当以 GaAs(001)为衬底外延生长时,还具有易解理形成激光器谐振腔镜面、后工艺可与 GaAs 工艺兼容的优越性。立方相 GaN 发光二极管的研制成功已经引起了研究人员的极大关注^[1,2]。

然而,立方相 GaN 外延层的晶体质量仍然劣于生长在蓝宝石衬底上的六角相 GaN。困扰其晶体质量提高的混相问题已经得到了广泛研究^[2~4],但立方相 GaN 外延层上严重的表面起伏现象尚未得到足够的重视。由于粗糙的外延表面将阻碍立方相 GaN 基器件结构的实现,降低器件性能,所以分析 GaN 外延表面的起伏特征和形成机理,就可以有效地改进生长工艺,提高外延表面的平整度。

本文利用扫描电子显微镜(SEM)和原子力显微镜(AFM)观察和表征了低压金属有机化学气相淀积(LP-MOCVD)的立方相 GaN/GaAs(001)外延层的表面起伏特征,利用透射电子显微镜(TEM)观察和分析了表面起伏的成因和物理本质,利用 XRD 的扫描分析外延层中六角相和立方相微孪晶的极性特征,及其对立方相 GaN 外延表面起伏特征的影响。

1 实验与结果

在 GaAs(001)衬底上用 LP-MOCVD 技术生长立方相 GaN 薄膜,Ga 源和 N 源分别为三乙基镓(TEGa)和 NH_3 , H_2 作为载气。先在 550 左右生长 GaN 缓冲层,然后升至 850 生长 GaN 外

2000-11-28 收稿

*国家杰出青年基金资助项目

延薄膜.

1.1 立方相 GaN 外延层的 SEM 分析和 AFM 分析

图 1(a) 是利用 JEOL-6301F 型扫描电子显微镜获得的立方相 GaN 外延层表面的二次电子像. 图中出现了大量明暗相间的沿 $[\bar{1}10]$ 方向延伸的条带状台阶, 而在 $[110]$ 方向上条带的尺寸较小且大小不一, 约为 $10 \sim 200$ nm. 一般情况下, 二次电子的激发对试样的表面状态十分敏感, 其产额强烈地依赖于入射电子束与试样表面法线间的夹角, 并与夹角的余弦 \cos 成反比. 所以二次电子像中, 不同的亮度区域代表了试样表面法线与入射电子束间具有不同的夹角. 这样较暗的条带代表了比较平整的外延表面, 较小, 但其相对的高度差异无法判定, 而较亮的条带是不同高度条带之间的高度起伏区域, 较大. 因此, 立方相 GaN 外延表面在 $[\bar{1}10]$ 方向上高度起伏变化较小, 较为平整, 而在 $[110]$ 方向上高度起伏变化严重. 统计分析表明表面起伏区域约占整个区域面积的 20%.

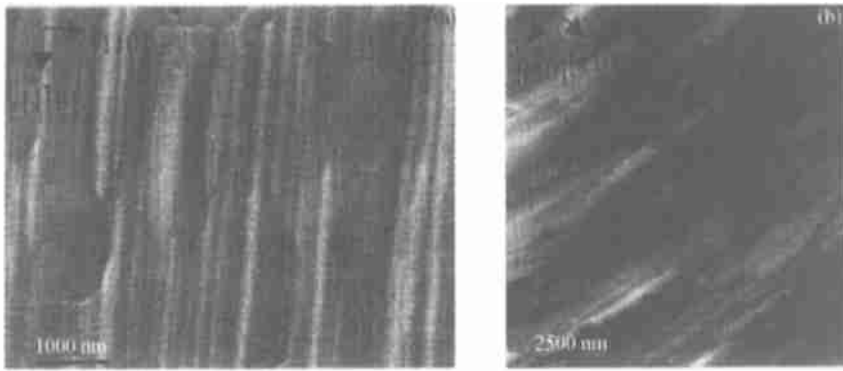


图 1 立方相 GaN/GaAs(001) 外延表面的 SEM 像 (a) 和 AFM 像 (b)

图 1(b) 是利用 CSPM-930 型多功能扫描探针显微镜 获得的立方相 GaN 外延层表面的 AFM 像. 检测时采用光束反射法. 由于使用的是恒力模式, AFM 像上的灰度差异可以直接对应表面的高度变化. 本文所测样品的最大高度起伏约 150 nm, 均方根粗糙度为 14.9 nm. 但是对于高度渐变的表面起伏区域, 其灰度与平整区域不会出现突变, 很难清晰的判定表面起伏区域和平整区域的分界线, 所以无法定性或定量地将表面起伏区域和平整区域分辨开来. 但表面上大量沿 $[\bar{1}10]$ 方向延伸的条带已很清晰地显示出来, 只是每一个条带都存在灰度渐变. 灰度较小的条带高于灰度较高的区域.

1.2 立方相 GaN 外延层的 TEM 分析

图 2 是利用 Philips CM12 型透射电子显微镜获得的立方相 GaN 外延层的显微组织. 在 GaN 外延层与 GaAs 衬底的界面处, 出现了组态紊乱的高密度位错, 局部区域位错密度极高, 产生了大量与衬底 GaAs(001) 面呈 55° 的衬度条纹, 且平行于 GaN 的 $\{111\}$ 面, 一直贯穿至外延层表面, 并引起该区域外延表面的高度起伏. 这些衬度条纹主要

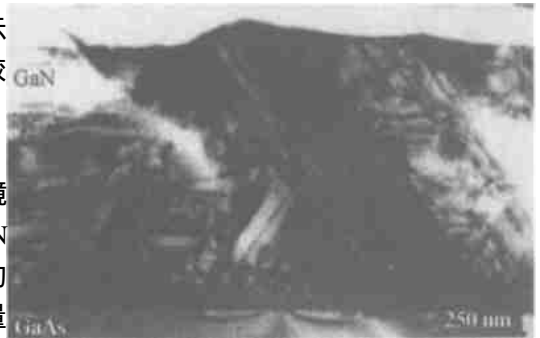


图 2 立方相 GaN/GaAs(001) 外延层的透射电子显微组织

是六角相和立方相微孪晶,其形成机理可以通过密排面的堆垛层错来分析^[2].六角相和立方相微孪晶密度越高的区域表面高度变化越大,密度较低的区域表面仅有微小的高度变化,没有六角相和立方相微孪晶出现的区域表面相对较为平整.

外延层厚度约为 700 nm,而图 2 中表面高度的起伏变化就有 60 nm 左右,可见立方相 GaN 外延层的表面是相当粗糙的,这对于实现立方相 GaN 基的异质结和量子阱等器件结构十分不利.所以外延层的表面质量有待进一步提高,而其中控制六角相和立方相微孪晶的萌生又是解决该问题的关键.需要对六角相和微孪晶的分布特征进行更深入的分析,以进一步理解外延表面的起伏特征.

1.3 立方相 GaN 的 X 射线衍射(XRD)分析

实验是在多功能 X 射线双晶四圆衍射仪上进行的.实验选用 Cu K α 辐射源,X 射线经过 0.3 mm 的狭缝和高纯 Si(111) 单色后获得 Cu K α 辐射入射到试样平面上,衍射束经过 Soller 狭缝后进入探测器.“四圆”中 θ 圆和 2θ 圆均平行于仪器平面, ω 为入射束与试样表面的夹角, 2θ 为入射束与衍射束的夹角,其旋转轴垂直于仪器平面. ψ 是试样表面与仪器平面的夹角, $\psi=0$ 时,试样表面的法线方向平行于仪器平面, ϕ 圆围绕着试样表面内一水平方向旋转.

θ 圆则围绕着试样表面的法线方向旋转. ω , 2θ , 和 ψ 角的步进精度均可达 0.01°.

图 3(a)~(c) 是 ψ 角为 35.26° 时 GaN/GaAs(001) 外延层六角相 $\{10\bar{1}0\}$ 的 ϕ 扫描, ω 角为 15.70° 时立方相 $\{111\}$ 的 ϕ 扫描,以及 ω 角为 54.74° 时立方相 $\{111\}$ 的 ϕ 扫描,分别表示了六角相、立方相微孪晶和立方相 GaN 基体的衍射信息^[5].每个 ϕ 扫描中各衍射峰所对应的入射方向依次为: $[110]$, $[\bar{1}10]$, $[\bar{1}0\bar{1}0]$ 和 $[\bar{1}10]$.图 3 表明当 X 射线沿 $[110]$ 或 $[\bar{1}0\bar{1}0]$ 方向入射时,六角相 $\{10\bar{1}0\}$ 衍射峰和立方相微孪晶 $\{111\}$ 的衍射强度较高;当 X 射线沿 $[\bar{1}10]$ 或 $[\bar{1}10]$ 方向入射时,六角相 $\{10\bar{1}0\}$ 衍射峰和立方相微孪晶 $\{111\}$ 的衍射强度较低.上述结果说明平行于 $[\bar{1}10]$ 晶向的 $(111)_{\text{Ga}}$ 面和 $(\bar{1}\bar{1}1)_{\text{Ga}}$ 面上六角相和微孪晶含量较高,而平行于 $[110]$ 晶向的 $(111)_{\text{N}}$ 面和 $(\bar{1}\bar{1}1)_{\text{N}}$ 面上六角相和微孪晶含量较低.这与 Qin^[6] 和 Tsuchiya 等人^[7] 分别在 MBE 和 HVPE 生长的立方相 GaN 外延层结构的 X 射线和 RHEED 研究中的相关现象是一致的.

根据六角相 $\{10\bar{1}0\}$ 衍射和立方相微孪晶 $\{111\}$ 衍射的 ϕ 扫描的积分强度,可以得到不同极性的 $\{111\}$ 面上产生的六角相和立方相微孪晶的含量. $\{111\}_{\text{Ga}}$ 面上产生的六角相和微孪晶的含量分别为 2.1% 和 0.4%, $\{111\}_{\text{N}}$ 面上产生的六角相和微孪晶的含量分别为 1.1% 和 0.3%.

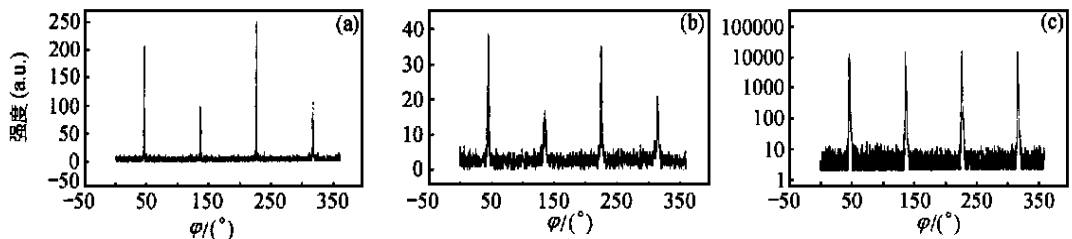


图 3 立方相 GaN/GaAs(001) 外延层不同晶面衍射的 ϕ 扫描

(a) $\psi=35.26^\circ$ 时六角相的 $\{10\bar{1}0\}$, (b) $\psi=15.79^\circ$ 时立方相的 $\{111\}$, (c) $\psi=54.74^\circ$ 时立方相的 $\{111\}$

2 讨论

立方相 GaN 外延层多通过一定的层错结构形成片状六角相,即 Ga 原子和 N 原子在{111}面或{0002}面上发生了 $a/6 \cdot 211$ 或 $a/3 \cdot 10\bar{1}0$ 的滑移. 而立方相微孪晶的孪晶面也是{111}面. 在不同 $\bar{1}10$ 入射方向上进行 X 射线衍射时,六角相和立方相微孪晶含量的不同表明所对应的{111}面上形成六角相和立方相微孪晶的概率存在差异.

事实上,由于立方相 GaN 为闪锌矿型结构,具有非中心对称性,就是原子密度相同的表面也可能具有并不相同的化学性质. 但以 GaAs(001)为衬底时,在生长方向上的 $(111)_{\text{Ga}}$ 面、 $(\bar{1}\bar{1}1)_{\text{Ga}}$ 面、 $(\bar{1}11)_{\text{N}}$ 面和 $(1\bar{1}\bar{1})_{\text{N}}$ 面会出现生长速率的差异,进而造成相应方向上外延层结构的不同和光电性能的差异.

由于在外延生长的早期阶段,立方相 GaN 呈岛状形核和生长,在单独的 GaN 岛状晶粒内部的缺陷主要是失配位错,而面缺陷较少. 只有当岛状晶粒相互吞并时,晶粒内部的失配位错才被破坏,局部的严重应力集中以层错等方式进行释放,从而导致六角相和立方相微孪晶的出现^[8]. 而此时 $(111)_{\text{Ga}}$ 面和 $(\bar{1}\bar{1}1)_{\text{Ga}}$ 面上的生长速度远高于 $(\bar{1}11)_{\text{N}}$ 面和 $(1\bar{1}\bar{1})_{\text{N}}$ 面,则在 $[110]$ 或 $[\bar{1}\bar{1}0]$ 方向上岛状晶粒率先相互吞并,所造成的应力集中导致大量六角相和立方相微孪晶在 $(111)_{\text{Ga}}$ 面和 $(\bar{1}\bar{1}1)_{\text{Ga}}$ 面上形成,而在 $[\bar{1}10]$ 或 $[1\bar{1}0]$ 方向上相互吞并的岛状晶粒数量较少,用以释放局部应力集中的层错等缺陷数量也相对较少. 相应地, $(111)_{\text{Ga}}$ 面和 $(\bar{1}\bar{1}1)_{\text{Ga}}$ 面上六角相和微孪晶含量也明显高于 $(\bar{1}11)_{\text{N}}$ 面和 $(1\bar{1}\bar{1})_{\text{N}}$ 面. 外延层中立方相微孪晶含量远远低于六角相,可能是由于六角相含量的形成可以更有效地释放局部应力集中.

六角相和微孪晶一旦形核,六角相处伴随层错结构的台阶就会给晶体生长提供优先的成核位置,微孪晶也会在 $\bar{1}11$ 方向上引入台阶而提供更高的生长速率^[9]. 因此六角相和立方相微孪晶的前沿总是优先成核、生长较快的区域,六角相和微孪晶也常常一直延伸至外延表面,而导致外延表面严重的高度起伏. 当具有不同极性的{111}面上形成不同含量的六角相和立方相微孪晶时,表面高度的起伏变化也就反映出一定的极性特征. 平行于 $[\bar{1}10]$ 晶向的 $(111)_{\text{Ga}}$ 面和 $(\bar{1}\bar{1}1)_{\text{Ga}}$ 面上六角相和微孪晶含量较高,则 $[110]$ 方向上的表面起伏就较为严重,每个台阶平整区域的尺寸就相对较小. 而平行于 $[\bar{1}10]$ 晶向的 $(\bar{1}11)_{\text{N}}$ 面和 $(1\bar{1}\bar{1})_{\text{N}}$ 面上六角相和微孪晶含量较低, $[\bar{1}10]$ 方向上表面就较为平整,高度变化的区域较少. 这样立方相 GaN 外延层就出现了沿 $[\bar{1}10]$ 方向延伸的条带型结构.

3 结论

本文观察了低压金属有机化学气相淀积(LP-MOCVD)的立方相 GaN/GaAs(001)外延表面的二次电子像和 AFM 像,结果表明外延表面存在有大量沿 $[\bar{1}10]$ 方向延伸的条带型台阶结构,而在 $[110]$ 方向上条带的尺寸较小且大小不一,表面起伏区域在外延表面的比例是相当大的. 透射电子显微镜(TEM)观察表明每个台阶的起伏处对应着高密度的六角相和立方相微孪晶,表面平整的区域内六角相和立方相微孪晶的密度则较低. X 射线衍射分析表明由于立方相 GaN 外延层中{111}_{Ga}和{111}_N面上形成六角相和微孪晶概率存在明显差异. 平行于 $[\bar{1}10]$ 晶向的{111}_{Ga}面上外延速度远高于平行于 $[110]$ 晶向的{111}_N面,岛状晶粒在 $[110]$ 方向上率先

相互吞并,所造成的应力集中导致较多六角相和立方相微孪晶在 $\{111\}_{\text{Ga}}$ 面上形成,并最终导致沿 $[1\bar{1}0]$ 方向延伸的条带型台阶结构。

立方相 GaN 外延层的表面起伏是相当严重的,必须有效地控制六角相和立方相微孪晶的萌生及其在外延薄膜中的扩展,才可能获得更高质量的立方相 GaN 外延层,并应用于光电器件的研制。

致谢 本文中的 X 射线衍射工作得到了中国科学院高能物理研究所同步辐射研究室漫散射实验站姜晓明研究员、贾全杰博士的热情支持与帮助,谨此致以衷心的感谢。

参 考 文 献

- 1 Yang H, Zheng L X, Li J B, et al. Cubic-phase GaN light-emitting diode. *Appl Phys Lett*, 1999, 74(17): 2498 ~ 2500
- 2 Trampert A, Brandt O, Ploog K H. Phase transformations and phase stability in epitaxial GaN films. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1997, 36(19): 2111 ~ 2112
- 3 Sun X L, Yang H, Zheng L X, et al. Stability investigation of cubic GaN films grown by MOCVD on GaAs(100). *Appl Phys Lett*, 1999, 74(19): 2827 ~ 2829
- 4 Moret M, Ruttenach-clur S, Moreaud N, et al. MOCVD growth of cubic gallium nitride: effect of V/ ratio. *Phys Stat Sol (a)*, 1999, 176: 493 ~ 429
- 5 Lei T, Ludwig K F Jr, Moustakas T D. Heteroepitaxy, polymorphism, and faulting in GaN thin films on silicon and sapphire substrate. *J Appl Phys*, 1993, 74(7): 4430 ~ 4473
- 6 Qin Z X, Nagano H, Sugure Y, et al. High-resolution X-ray diffraction analysis of cubic GaN grown on (001) GaAs by RF-radical source molecular beam epitaxy. *J Crys Growth*, 1998, 189-190: 425 ~ 429
- 7 Tsuchiya H, Sunaba K, Suemasu T, et al. Growth condition dependence of GaN crystal structure on (001) GaAs by hydride vapor-phase epitaxy. *J Crys Growth*, 1998, 189-190: 395 ~ 400
- 8 Trampert A, Brandt O, Yang H, et al. Direct observation of the initial nucleation and epitaxial growth of metastable cubic GaN on (001) GaAs. *Appl Phys Lett*, 1997, 70(5): 583 ~ 585
- 9 闵乃本. 光电功能材料的结构、性能、分子设计及制备过程的研究. 长沙: 湖南科学技术出版社, 1998, 173 ~ 251