

利用金属有机物化学气相沉积技术生长的 a 面 GaN 表面形貌和位错的研究*

崔影超 谢自力† 赵红梅 琴李弋 刘斌 宋黎红 张荣 郑有

(南京大学物理系, 微结构国家实验室, 江苏省光电信息功能材料重点实验室, 南京 210093)

(2008 年 9 月 2 日收到 2009 年 4 月 7 日收到修改稿)

采用金属有机物化学气相沉积技术在 r 面蓝宝石衬底上制备了 a 面 GaN 薄膜, 用熔融的 KOH 在 400 °C 对样品分别腐蚀 1.0, 1.5 和 2.0 min. 用扫描电镜、原子力显微镜、X 射线衍射谱和阴极射线荧光对腐蚀前后的表面形貌进行分析. 研究表明 400 °C 下腐蚀 1.5 min 后出现了长平行四边形的条纹状, 这是由于无极化的 a 面 GaN 表面极性各向异性, c 向与 m 向上 N 原子悬挂键密度不同, 同时稳定性不同, 对 OH^- 离子的吸附能力不同造成的, 其中沿 c 方向易于腐蚀. 同时, a 面 GaN 腐蚀后出现了六角突起. 我们认为这与穿透位错有关, 而其形貌则与 GaN 薄膜的位错局部极性有关.

关键词: a 面 GaN, 堆垛层错, 极性

PACC: 6170P, 6170J, 8160, 7860H

1. 引言

作为第三代半导体的代表, GaN 和其他的 III 族氮化物材料在微电子和光电子材料领域有着重要应用. 通常外延生长沿 c ([0001]) 方向, 而在 c 面蓝宝石上得到的 c 面 III-V 族氮化物材料的结构不具有中心反演对称性, 并且 III 族元素的原子和 N 原子的电负性相差很大, 又由于与衬底的晶格失配, 导致 GaN 及其异质结在 [0001] 方向具有很强的自发极化和压电极化, 极化效应的存在对材料特性和器件性能有重要的影响^[1-5]. 极化效应在 III-V 族氮化物外延层中产生较高强度的内建电场, 内建电场的存在使能带弯曲、倾斜, 能级位置发生变化, 发光波长发生红移, 同时由界面电荷产生的电场还会使正负载流子在空间上分离, 电子与空穴波函数的交迭变小, 使材料的发光效率大大降低^[5]. 避开极化效应的最根本方法是生长非极性面的 GaN 基材料, 从而彻底消除极化效应的影响. 目前普遍采用的用于制备非极性 GaN 基材料的技术途径有以下两种: (1) 在 γ -LiAlO₂ 的衬底上利用分子束外延 (MBE) 技术生长

($\bar{1}\bar{1}00$) $_m$ 面 GaN^[6,7] (2) 在 ($\bar{1}\bar{1}02$) 面蓝宝石衬底上用 MBE, 金属有机物化学气相沉积 (MOCVD) 和氢化物气相外延技术生长 a 面 ($1\bar{1}\bar{2}0$) GaN 材料^[8-11]. 与 γ -LiAlO₂ 相比, r 面蓝宝石因其在高温下稳定, 且在其上生长的 GaN 材料背底掺杂浓度低等原因, 是一种更有前途的衬底材料, 因此 r 面蓝宝石上生长 a 面 GaN 成为这一领域的一个研究热点. 但此类材料存在很多基面堆垛层错和穿透位错, 其密度分别可达 10^5 cm^{-1} 和 10^{10} cm^{-1} ^[9,11], 对材料发光有着重要影响.

显示位错的方法之一是化学腐蚀, 但大部分都是应用于 c 面 GaN, 表面的腐蚀坑能够清晰地显示材料中的螺位错和刃位错. 对此, 我们尝试用此方法腐蚀 r 面蓝宝石上生长的 a 面 GaN, 用扫描电子显微镜 (SEM), 原子力显微镜 (AFM), X 射线衍射 (XRD) 和阴极荧光 (CL) 分析它和材料缺陷的关系, 并与 c 面对比, 有助于我们对 a 面 GaN 的特性的了解.

2. 实 验

实验中采用 MOCVD 设备在 r 面 ($\bar{1}\bar{1}02$) 蓝宝石

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2006CB6049) 国家高技术研究发展计划 (批准号: 2006AA03A118, 2006AA03A142) 国家自然科学基金 (批准号: 60721063, 60676057, 60731160628, 60820106003) 和江苏省自然科学基金 (批准号: BK2008019) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: szl@nju.edu.cn

衬底上外延生长 a 面 ($\bar{1}1\bar{2}0$) GaN 薄膜,其中 Ga 和 N 源分别为三甲基镓 (TMGa) 和氨气 (NH_3)。外延层生长温度和压强分别为 $1100\text{ }^\circ\text{C}$, $1.0 \times 10^4\text{ Pa}$ 。TMGa 和 NH_3 流量分别为 30 和 $4000\text{ }\mu\text{mol}/\text{min}$, 生长厚度为 $3\text{ }\mu\text{m}$ 。之后将样品进行腐蚀, 腐蚀剂为熔融的浓度为 $1:1$ 的 KOH-NaOH, 并加入 $10\text{ wt}\%$ 的 MgO。在实验初期就将样品置于腐蚀剂中, 通入 N_2 气加热, 当达到指定的腐蚀温度截断 N_2 气通入 O_2 气, 开始腐蚀, 到指定时间时截断 O_2 气通入 N_2 气, 直到室温。腐蚀温度为 $400\text{ }^\circ\text{C}$, 时间分别为 1.0 , 1.5 和 2.0 min 。

3. 结果和讨论

图 1 给出了样品腐蚀前表面 SEM 像和 AFM 像, 图中箭头均指向 c 方向。从图 1 可以看出, 样品表面充分联合, 为二维生长模式。 a 面 GaN 典型的表面特征就是在表面出现三角坑, 类似的三角坑在文献 [9] 中也有描述。如图 1(a) 所示, 三角坑长边垂直于 c 轴, 同时伴有波浪形条纹与 c 轴平行。而三角坑的

顶端对应着波浪条纹的谷底, 样品表面粗糙度均方根值为 28.077 nm 。此类三角坑形成与生长条件有关, 易于在低温、高压和高 V/III 族元素含量之比 (V/III 族元素含量之比约为 2000) 下形成。这是由于在较高的 V/III 族元素含量之比时释放的 H 原子加速表面分解速率, 损伤了表面形貌 [12]。

图 2 给出了样品双轴 XRD 扫描图和入射 X 射线沿 c 向和 m 向时的摇摆曲线。图 2(a) 中的衍射峰分别来自于 GaN 的 ($\bar{1}1\bar{2}0$) 面, r 面宝石衬底的 ($\bar{1}102$) 面, ($\bar{2}204$) 面衍射, 没有其他面 GaN 的衍射峰。这表明获得外延材料是单一取向的 a 面 GaN。图 2(b) 中沿 c 向入射时双轴衍射峰的半峰高宽 (FWHM) 为 0.219° , 结晶质量较好, 当沿 m 向入射时, FWHM 为 0.796° 。如图 1(b) 所示, 结晶质量的各向异性和表面波浪条纹均是由于在 c 向和 m 向上 Ga 原子扩散长度不同, 生长速率不同所致 [13, 14]。图 3 所示为 a 面 GaN 原子结构, 在 c 面上悬挂键均为 N 原子悬挂键, 密度为 $11.4/\text{nm}^2$; 而 m 面上悬挂键密度为 $12.1/\text{nm}^2$ [15], 其中只有一半为 N 原子悬挂键,

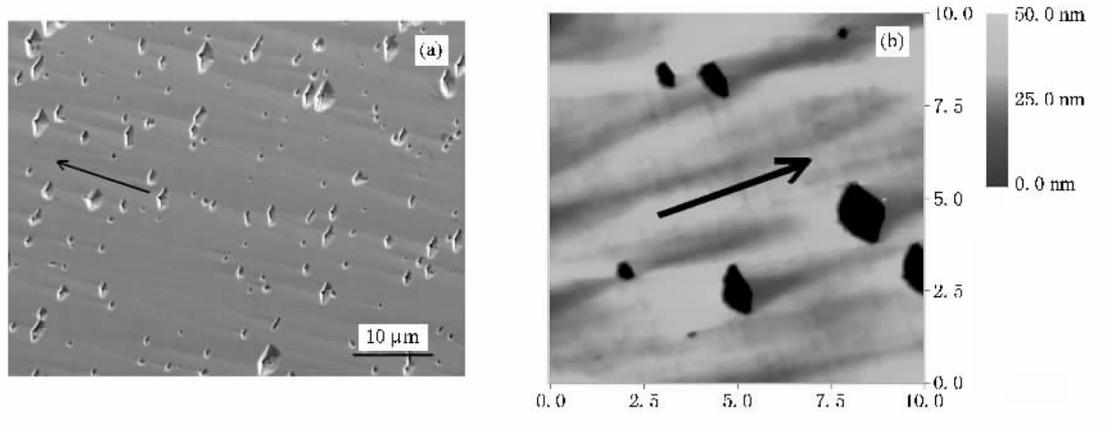


图 1 腐蚀前样品表面形貌图 (a) SEM 像 (b) AFM 像, 右侧灰度条表示表面高度

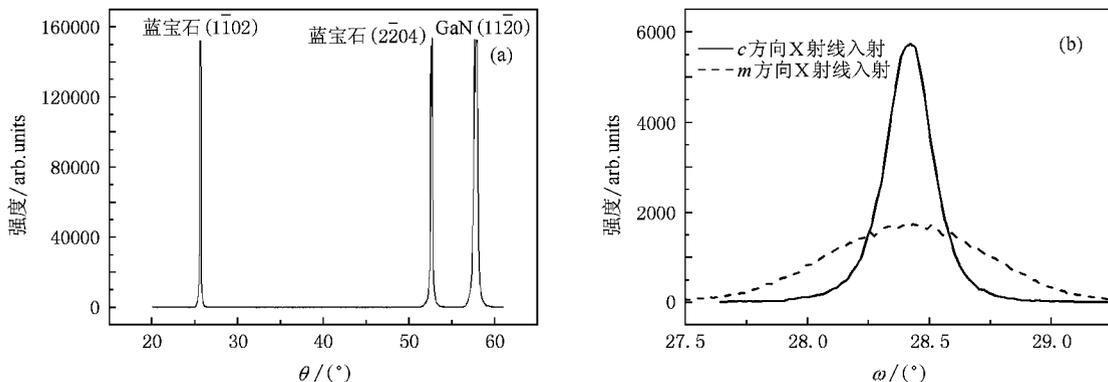


图 2 XRD 谱及 c 向与 m 向的摇摆曲线 (a) XRD 谱 (b) 入射沿 c 向和 m 向的摇摆曲线

密度为 $6.1/\text{nm}^2$. 对于二维的生长模式, 材料按原子层逐层生长, 因此影响 Ga 原子扩散长度的为生长层内沿 c 向的 N 原子悬挂键密度, 而单原子层 c 向上 N 原子悬挂键密度与 m 面上的 N 原子悬挂键密度相关, m 向 N 原子悬挂键密度与 c 面的 N 原子悬

挂键密度相关, 也就是生长层内 c 向上 N 原子悬挂键密度比 m 向上的密度小, 这就导致了 c 向上 Ga 原子扩散长度较长, 生长速率快, 质量较好^[13, 14]. 如果 c 向比 m 面生长速率过快, 便会致波浪纹的产生.

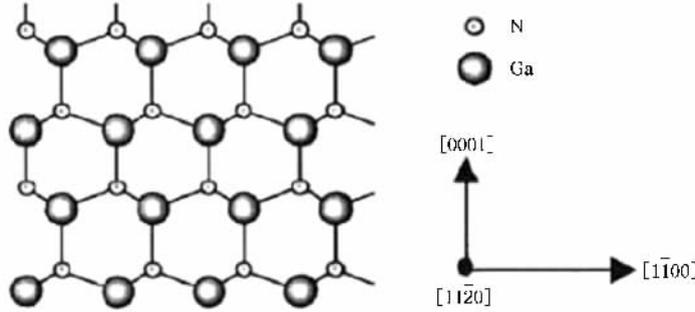


图 3 a 面 GaN 正面原子结构图

图 4(a)给出了样品腐蚀前表面 CL 影像, 图 4(b)(c)和(d)分别为样品腐蚀 1.0, 1.5 和 2.0 min 后的表面 SEM 像, 黑色长箭头均指向 c 轴. 由图 4(b)可以看出, 沿 c 方向很容易被腐蚀, 以三角坑为终点, 开始被腐蚀, 与图 1(b)中三角坑顶端对应波

浪纹谷底非常相像. 图 4(c)为样品腐蚀 1.5 min 的表面面貌, 与图 4(b)对比后可以看出, 随着时间加长, 外表面三角坑消失, 沿着堆垛两侧壁继续腐蚀, 成对出现类似于箭芒的成对起伏状平行四边形条纹. 当腐蚀深度加深, 箭芒密度增大, 相互交叠, 条

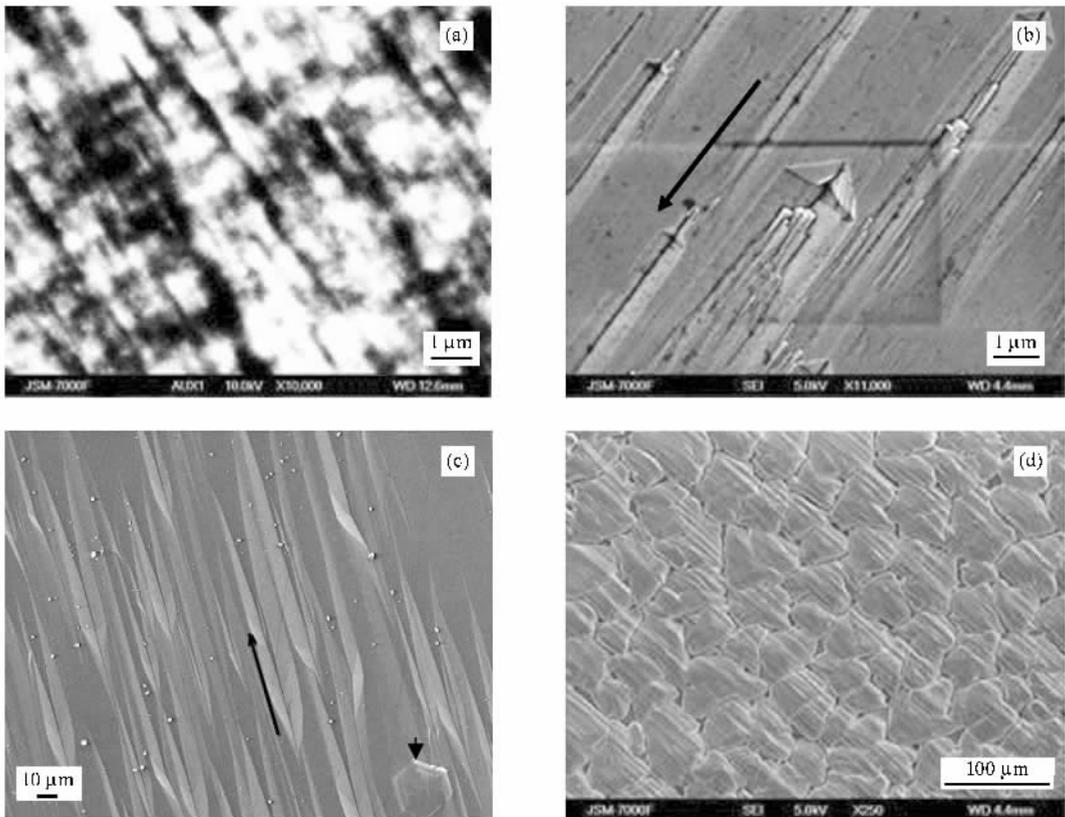


图 4 不同腐蚀时间的 GaN 表面面貌 (a) 腐蚀前 CL 影像 (b) 腐蚀 1.0 min (c) 腐蚀 1.5 min (d) 腐蚀 2.0 min

纹间距约为 38 nm 如图 4(c)所示.图 4(d)为样品 400 °C 下腐蚀 2.0 min 的表面形貌,由此可以看出,表面成岛状,形成于生长初期.此条件下被认为是过腐蚀,如改变腐蚀温度,并没有太大差异.

对于图 4(c) a 面 GaN 腐蚀后的表面形貌,有以下两种原因:第一,极性的各向异性.仔细观察图 1 和图 4(c)就会发现,腐蚀后的表面形貌和腐蚀前的条纹确有很相似之处.条纹的形成是由于 a 面 GaN 的极性的各向异性, N 原子悬挂键密度不同,导致 Ga 原子的扩散长度不同引起的.而某一方向上的 N 极化更容易吸引 OH^- 离子,因此 OH^- 离子在 c 向的扩散长度较长,更容易与 Ga 原子结合腐蚀样品^[16].第二,腐蚀后成对“箭芒”中间的缝隙对应着堆垛层错.图 4(a)给出的是腐蚀前 a 面 GaN 的 CL 影像,有很明显的沿 c 向的黑线.根据 CL 成像原理,一般认为黑点或黑线处对应着非辐射复合中心,一般是由位错或缺陷引起,说明此方向上存在某种缺陷.成对“箭芒”中间的缝隙,条纹密度大约在 $2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$,与堆垛层错密度一致.虽然对于 a 面 GaN,常见的 I_1 型基面堆垛层错在 c 面内沿 m 向,但由于生长条件的不同也可能在其他面内产生,Drum^[17]就曾发现 AlN 单晶($\bar{1}2\bar{1}0$)面内的层错,Kemler 等^[18]也曾经对用氯化物气相外延生长的 GaN 上切下的 a 面 GaN 进行过研究,发现有成对四边形形貌,被认为是堆垛层错,但方向与我们有区别,这有待进一步研究.

值得注意的是,在图 4(c)右下方出现的六角突起,类似于 c 面 GaN 腐蚀之后会出现六角坑.不同形貌对应着样品内部的刃位错、螺位错和混合位错.如图 5 所示,其中标记为 1,2,3 的位错分别为螺位错、刃位错和混合位错^[16,49].图 4(c)中的六角突起形成的原因还不清楚,但很可能与穿透位错有关.因为对于 a 面 GaN,Craven 等^[9]发现线位错平行于生长方向($11\bar{2}0$),相应的螺位错伯格矢量 $b = \pm(11\bar{2}0)$ 而刃位错伯格矢量 $b = \pm(0001)$,因此与线位错有关的腐蚀形貌一定是坑或突起.他们也

曾经用 HCl 腐蚀 a 面 GaN,发现有六角缺陷并被认为是螺位错,但并未详细报道.图 4(c)右下方之所以是六角突起而不是六角坑,很可能与穿透位错露头处的局部 Ga 极化有关,因为这样 OH^- 离子不易被吸附,腐蚀速率相对周围较慢^[16],因而形成了六角突起.

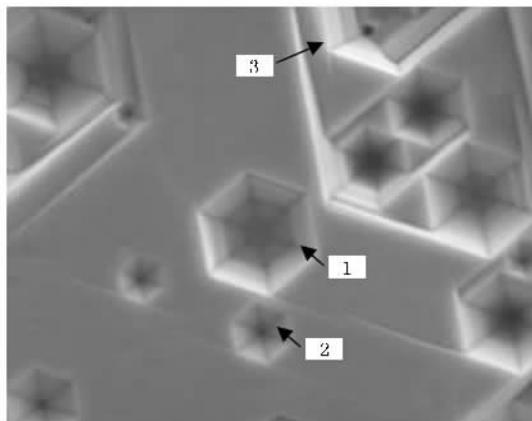


图 5 c 面 GaN 腐蚀后表面形貌

4. 结 论

本文分析了腐蚀前后蓝宝石衬底上 a 面 GaN 的表面形貌.对于 a 面 GaN,在 400 °C 下腐蚀 1.5 min 较为合适.腐蚀之后会出现类似于“箭芒”的长平行四边形对称状条纹,有些地方也会出现六角突起.通过和 c 面 GaN 对比,我们分析认为,出现长平行四边形对称状条纹的原因如下:对于无极化的 a 面 GaN 表面极性各向异性, c 向与 m 向上 N 原子悬挂键密度不同,同时稳定性不同,对 OH^- 离子的吸附能力不同所致,或者是堆垛层错所致,其中沿 c 向易于腐蚀.同时, a 面 GaN 腐蚀后出现了六角突起,我们认为它与穿透位错有关,其形貌与 GaN 薄膜的位错局部极性有关.

[1] Im J S, Kollmer, Off J, Sohmer A, Scholz F, Hangleiter A 1998 *Phys. Rev. B* **57** R9435

[2] Langer R, Simon J, Ortiz V, Pelekanos N T, Barski A, Andre R, Godlewski M 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 3827

[3] Lefebvre P, Morel A, Gallart M, Taliercio T, Allegre J, Gil B, Mathieu H, Damilano B, Grandjean N, Massies J 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 1252

[4] Takeuchi T, Wetzel C, Yamaguchi S, Sakai H, Amano H, Akasaki I, Kaneko Y, Nakagawa S, Yamaoka Y, Yamada N 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 1691

[5] Cingolani R, Botchkarev A, Tang H, Morkoc H, Traetta G, Coli G, Lomascolo M, Carlo A D, Sala F D, Lugli P 2000 *Phys. Rev. B* **61** 2711

[6] Waltereit P, Brandt O, Trampert A, Grahn H T, Menniger J,

- Ramsteiner M, Reiche M, Ploog K H 2000 *Nature* **406** 865
- [7] Chen C Q, Gaevski M E, Sun W H, Kuokstis E, Zhang J P, Fareed R S Q, Wang H M, Yang J W, Simin G, Khan M A, Maruska H P, Hill D W, Mitch M C Chou, Chai B 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 3194
- [8] Ng H M 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 4369
- [9] Craven M D, Lim S H, Wu F, Speck J S, DenBaars S P 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 469
- [10] Nia X, Fua Y, Moona Y T, Biyikli N, Morkoc H 2006 *J. Cryst. Growth* **290** 166
- [11] Haskell B A, Wu F, Matsuda S, Craven M D, Fini P T, DenBaars S P, Speck J S, Nakamura S 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 1554
- [12] Myers T, VanMil B, Peng C Y, Stinespring C D, Alam J, Freitas J A, Dmitriev V A, Pechnikov A, Shapovalova Y, Ivantsov V 2002 *J. Cryst. Growth* **246** 244
- [13] Li D S, Chen H, Yu H B, Zheng X H, Huang Q, Zhou J M 2004 *J. Cryst. Growth* **265** 107
- [14] Ni X, Fu Y, Moon Y T, Biyikli N, Morkoc H 2006 *J. Cryst. Growth* **290** 166
- [15] Hiramatsu K, Nishiyama K, Motogaito A, Miyake H, Iyechika Y, Maeda T 1999 *Phys. Stat. Sol. A* **176** 535
- [16] Gao Z Y, Hao Y, Zhang J C, Zhang J F, Chen H F, Ni J Y 2007 *Chin. J. Semiconduct.* **28** 4
- [17] Drum C M 1965 *Philos. Mag.* **11** 313
- [18] Kamler G, Borysiuk J, Weyher J L, Presz A, Wóznik M, Grzegory I 2004 *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **27** 247
- [19] Kang J Y, Huang Q S, Ogawa T 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 1372 (in Chinese) [康俊勇、黄启圣、小川智哉 1999 物理学报 **48** 1372]

Morphology and defect of a -GaN grown by metal organic chemical vapor deposition *

Cui Ying-Chao Xie Zi-Li[†] Zhao Hong Mei Qin Li Yi Liu Bin Song Li-Hong Zhang Rong Zheng You-Dou

(Jiangsu Provincial Key Laboratory of Advanced Photonic and Electronic Materials, National Laboratory of Microstructures, Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

(Received 2 September 2008 ; revised manuscript received 7 April 2009)

Abstract

On the substrate of r -sapphires a -GaN films grown by metal organic chemical vapor deposition was etched in molten KOH-NaOH for 1.0, 1.5 and 2.0 min. Scanning electron microscope, atomic force microscope, X-ray diffraction and cathodoluminescence was used to study its morphology and defect. We find that etching for 1.5 min at the temperature of 400 °C is appropriate for a -GaN on sapphires substrate. Different from c -GaN which show hexagonal pits, a -GaN shows parallelogram strips. In the direction of c axis it is easier to be etched. That is because the polarity of a -GaN films is anisotropic which leads to different absorption capacities of OH ions in different directions. We also find hexagonal protuberance on the surface which is associated with threading dislocations.

Keywords : a -GaN, stacking faults, polarity

PACC : 6170P, 6170J, 8160, 7860H

* Project is supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2006CB6049), the National High Technology Program of China (Grant Nos. 2006AA03A118, 2006AA03A142), the National Nature Science Foundation of China (Grant Nos. 60721063, 60676057, 60731160628, 60820106003) and the Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China (Grant Nos. BK2008019).

[†] Corresponding author. E-mail: xzl@nju.edu.cn