

淀积在不同小倾角蓝宝石衬底的 n 型 GaN 的研究*

邢艳辉[†] 韩 军 邓 军 李建军 沈光地

(北京工业大学电子信息与控制工程学院 北京 100124)

(2007 年 12 月 13 日收到 2008 年 9 月 27 日收到修改稿)

采用金属有机物化学淀积技术在不同倾角(0° — 0.3°)的蓝宝石衬底上外延 n 型 GaN. 通过原子力显微镜观察到 n 型 GaN 均呈台阶流生长模式. 0.2° 和 0.3° 倾角衬底的 n 型 GaN 表面台阶朝向相同、分布均匀, 明显地看到在 0° 倾角衬底的 n 型 GaN 表面由台阶重构直接导致的台阶朝向随机分布、疏密不均的形貌. 电子背散射分析表明, 在 0° 倾角衬底的 n 型 GaN 外延层的应力随外延厚度增加而增加, 而 0.2° 和 0.3° 倾角衬底的 n 型 GaN 外延层的应力没有明显的变化. 电学和光学特性研究表明, 0.2° 和 0.3° 倾角衬底的 n 型 GaN 有较高的电子浓度和较低的黄光带与近带边强度之比.

关键词: 金属有机物化学淀积, 氮化物, 原子力显微镜, 光致发光

PACC: 6855, 6116N, 7855

1. 引 言

GaN, AlN 和 InN 等氮化物半导体材料可用于制备发光二极管(LED)和半导体激光器, 发光范围从紫外到红光^[1,2]. 要制备这样的器件, 控制杂质浓度, 实现 n 型和 p 型掺杂是必须的. Mg 作为受主的掺杂剂已有很多报道^[3], Si 用作施主掺杂剂或为提高有源区的发光效率而掺入 InGaIn 层中^[4]. 由于缺乏理想的衬底, GaN 外延薄膜通常生长在蓝宝石(0001)面上. 蓝宝石衬底上 GaN 外延层中的应力会影响器件有源区极化电场、量子阱中的电子与空穴波函数重叠及辐射复合率. 另外, 高性能器件还需要能提供足够电子和良好欧姆接触的高质量 n 型 GaN, 因为 n 型 GaN 界面粗糙等原因也将导致器件性能变差. 因此, 对衬底的选取以及生长 n 型 GaN 的研究也显得尤为重要. 关于在不同倾角的蓝宝石衬底上生长本征 GaN 的研究已有一些报道, Pecz 等^[5]研究表明, 在没有倾角的蓝宝石衬底上生长 GaN 的扩展缺陷(如金字塔形)比有倾角的蓝宝石衬底上生长 GaN 的缺陷要大而且密度也高. 文献[6]指出, 在大倾角衬底上生长 GaN 并没有明显的优势. 我们已经研究了不同小倾角(0° — 0.3°)的蓝宝石衬底上外延本征 GaN 材料的特性^[7], 进一步研究不同倾角(0° — 0.3°)

的蓝宝石衬底上外延 n 型 GaN 的性质, 这对理解在 n 型 GaN 上生长多量子阱结构的 LED 的发光特性也是十分有意义的. 因此, 本文采用金属有机物化学气相淀积(MOCVD)方法生长 n 型 GaN 薄膜, 主要通过原子力显微镜(AFM)、光致发光(PL)谱、X 射线双晶衍射(DCXR)和 Hall 测试系统等研究其光学和电学性能.

2. 实 验

所有的样品均在美国 Veeco 公司生产的 D180 型 MOCVD 设备上制备, 三甲基镓(TMGa)和蓝氨(NH_3)分别用作 Ga, N 源, 硅烷(SiH_4)用作 n 型掺杂源. 实验中外延薄膜是同炉淀积在 $\phi 50$ mm 的 c 面(0001)蓝宝石衬底上. 首先, 衬底在 H_2 气氛下加热到 1100°C , 然后降温到 530°C , 在反应室的压力为 6.6×10^4 Pa 条件下生长厚度为 30 nm 的 GaN 缓冲层, 然后升温到 1080°C 生长厚度为 $3.5 \mu\text{m}$ 的 n 型 GaN. 生长 n 型 GaN 层时, 反应室的压力为 2.7×10^4 Pa, H_2 , NH_3 , TMGa 的流量保持不变. 每个 $\phi 50$ mm 外延片的中心点被采样, 分别做表面形貌、光学和电学测试. 采用 Veeco 公司生产的 Nanoscope III a 型 AFM 观察 n 型 GaN 表面形貌, 在进行 AFM 测试之前, 所

* 国家高技术研究发展计划(863)批准号 SQ2007AA03Z431230 和北京市教育委员会科技发展计划(批准号 KM200810005002)资助的课题.

[†] E-mail: xingyanhui@bjut.edu.cn

有样品都在超净室经标准溶液清洗. PL 特性采用 Accent 公司生产的 RPM Sigma 型荧光光谱仪在室温下进行测量. 激发光源是波长为 325 nm 的 He-Cd 激光器. 每个样品的电学特性是利用范德堡法在室温下做 Hall 测量. 为了进一步说明问题, 在不同倾角的蓝宝石衬底上又同炉生长了 LED 的器件结构, 对 $\phi 50$ mm 的 LED 外延片在 720°C, 30 min 退火后, 样品表面制成 In 接触, 用做电致发光 (EL) 测试.

3. 实验结果与讨论

3.1. 表面形貌分析

图 1 是不同倾角衬底上生长的 $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ n 型 GaN 的表面形貌. 从图 1(a)–(c) 中可以清楚地

看到实验样品的台阶流生长模式. 从图 1(a) 中 0° 倾角样品的表面可非常直观地看到多处台阶重构后形成新的更宽台阶, 台阶重构明显地改变了台阶的朝向, 因此导致台阶宽度疏密不匀, 台阶朝向随机分布的形貌. 文献 [8] 指出, 在 1100°C 左右, 蓝宝石衬底的表面台阶会发生重构现象, 部分相邻台阶会合并成一个新的台阶, 其高度变为原来的两倍. 图 1(b) 和 (c) 中 0.2° 和 0.3° 倾角样品表面台阶朝向相同、分布均匀, 台阶宽度较小且密度较高, 台阶平均宽度大约为 60 nm, 显然这个宽度小于吸附在表面的 Ga 原子的扩散长度 [9]. 因此, 台阶的宽度影响样品 PL 黄光带的相对强度, 而 n 型 GaN 材料中 Ga 空位 V_{Ga} 的数量可能与台阶情况有关. 从图 1(d)–(f) 样品的三维立体图可清楚地看到, 0° 倾角的样品表面起伏不平, 0.2° 和 0.3° 倾角的样品表面无明显起伏且较平滑.

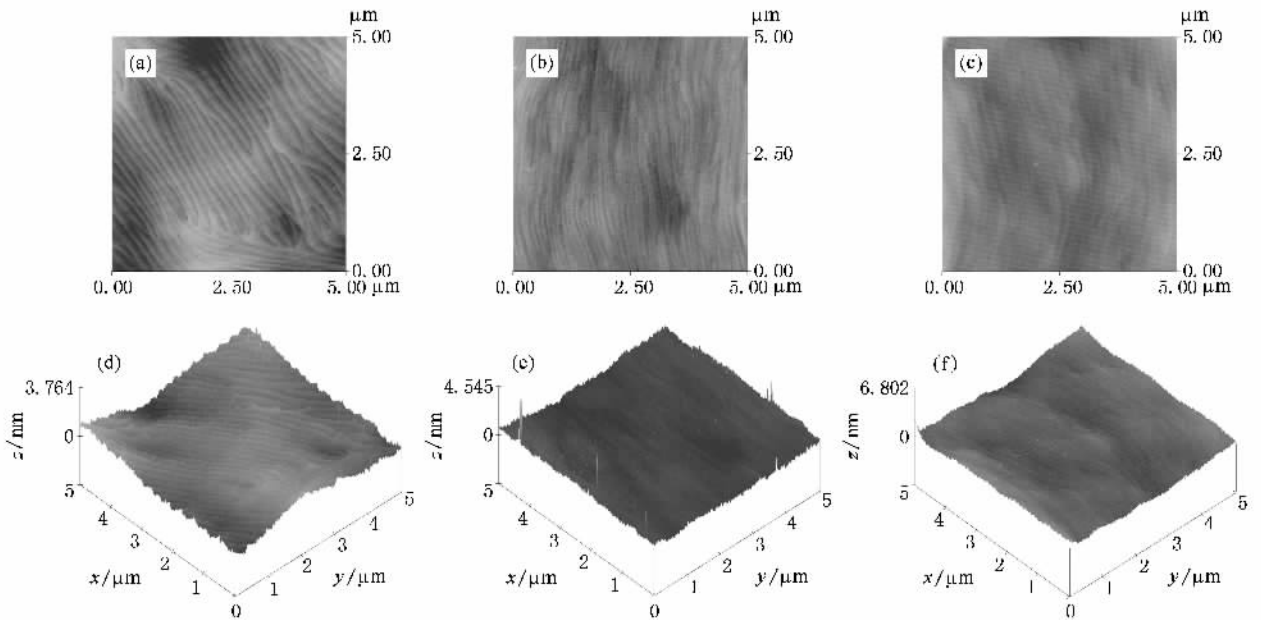


图 1 不同倾角衬底的 n 型 GaN 的表面形貌 (a) (b) 和 (c) 分别是 0° 、 0.2° 和 0.3° 样品的平面图 (d) (e) 和 (f) 分别是 0° 、 0.2° 和 0.3° 样品的三维立体图

3.2. 电子背散射衍射分析

采用安装在扫描电子显微镜上的电子背散射衍射仪对样品进行分析. 背散射电子主要来源于入射到晶体内部的电子束发生弹性散射和声子散射部分. 衍射花样反映原子周期性排列信息, 它是由背散射电子离开样品与某晶面族满足布拉格衍射 ($2d\sin\theta = \lambda$) 形成. 晶体越完整, 布拉格衍射强度越高, 形成的衍射花样边缘越明锐; 晶格不完整, 因应变产生的扭曲、畸变和位错等使电子背散射衍射花

样的锐度下降, 边缘模糊、漫散. 衍射花样质量由 Q_1 参数表征, Q_1 定义为 [10]

$$Q_1 = \sum_{(hkl)} I_{\max} \quad (1)$$

其中 I_{\max} 是面的最大 Hough 峰强度. (1) 式表明, 质量参数 Q_1 可由若干个最强的 Hough 峰之和求出. Hough 空间一个峰的最大强度 I_{\max} 是衍射花样一条菊池 (Kikuchi) 带上所有像素强度 I_{pix} 之和, 它们的关系由下式 [10] 给出:

$$I_{\max} \propto \sum I_{\text{pix}} \quad (2)$$

因此,由 Q_1 参数可以直接反映布拉格反射的强度以及衍射花样的质量,并能反映材料内部应力的变化情况.图 2 给出了不同倾角样品的 Q_1 值随厚度的变化.从图 2 可以看出,在生长的初始阶段 0° 倾角样品的 Q_1 值较大,随着外延厚度增加 Q_1 值逐渐减小,当外延厚度达到 $3 \mu\text{m}$ (对应图 2 中大约 $4 \mu\text{m}$ 处)时, Q_1 值基本上和 0.2° 、 0.3° 倾角样品的 Q_1 值很接近.继续增加外延厚度,其 Q_1 减小到最低值,而 0.2° 、 0.3° 倾角样品的 Q_1 值从生长的初始阶段到生长结束基本上没有明显地变化.由此看来,在 0° 倾角衬底上外延 n 型 GaN,当外延厚度较薄时应力相对较小,随外延厚度增加应力增大.因此, 0° 倾角衬底更有利于制作 n 型区薄的器件,相比之下, 0.2° 、 0.3° 倾角衬底应用的范围更宽一些.

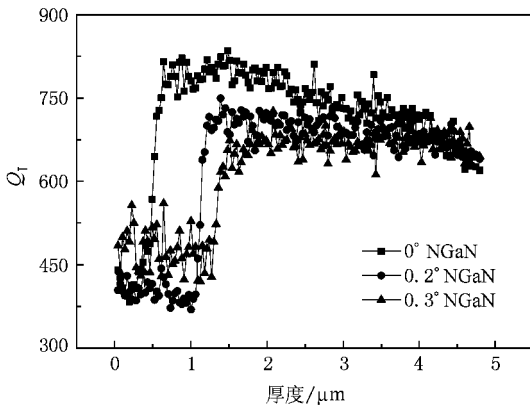


图 2 不同倾角衬底的 n 型 GaN 样品 Q_1 值随厚度的变化

3.3. 光学特性和电学特性分析

刃位错密度和 DCXRD 的非对称衍射的峰值半高宽 (FWHM) 成正比,我们分别对样品 (0° 、 0.2° 和 0.3°) 的 (102) 面进行 ω 扫描,图 3 是 (102) 面回摆曲线 FWHM 随衬底倾角的变化关系.从图 3 可以看出 0° 倾角样品的 FWHM 值最大,根据位错密度和 FWHM 的关系^[11] 可以得出 0° 倾角样品中有相对高的刃位错密度.图 4 是样品电子浓度和迁移率随衬底倾角的变化关系.从图 4 可以看到,随着衬底倾角的增加,电子浓度也随之增加.沿着位错线存在许多悬键^[12,43],并在 n 型 GaN 材料中易俘获导带电子,成为一串负电中心^[14,45].在带负电的位错线周围形成一个圆柱形的正电荷区,成为受主中心并引起电子补偿.近期的扫描表面势显微镜研究已经再次肯定了 n 型 GaN 材料中位错中心通常带负电荷^[16].

这些类受主陷阱导致样品中 Si 施主的补偿以及电子浓度改变.因此,从 0.3° 到 0° 倾角样品的电子浓度的降低是由于刃位错引进受主中心从而增加电子补偿效果所致.从图 4 还可以看到,随着衬底倾角的增加,迁移率降低,表明这种情况下电离杂质散射是主要的散射机制,因为电离杂质散射概率与电离杂质浓度呈正比关系,即

$$P \propto NT^{-3/2},$$

其中 P 为散射概率, N 为电离杂质浓度, T 为温度.

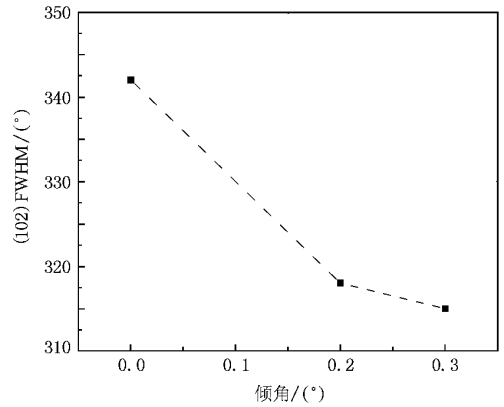


图 3 (102) 面回摆曲线 FWHM 随衬底倾角的变化关系

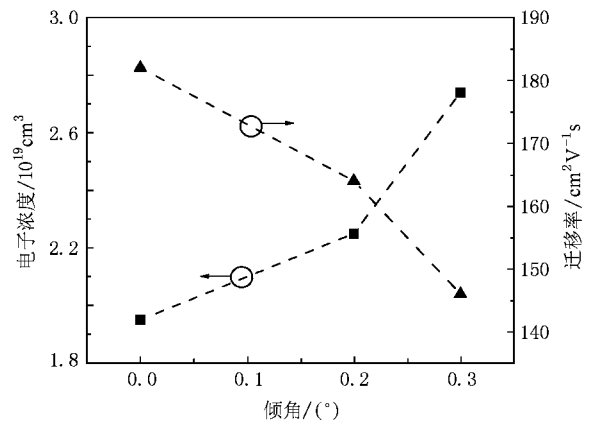


图 4 不同倾角衬底的 n 型 GaN 样品的电子浓度随衬底倾角的变化关系

图 5 是 n 型 GaN 的室温 PL 谱.从图 5 可以看到,近带边跃迁峰值位置在 364 nm ,这是由带与带间的复合引起的^[17],较强的近带边跃迁强度表明实验采用的是高质量 n 型 GaN 外延薄膜.另外还可以看到较弱的中心在 563 nm 跃迁的黄光带,黄光带周期强度振荡是由于 Fabry-Perot 干涉的结果^[18].由图 5 内插图可知, 0° 倾角样品的黄光带积分强度和近带边跃迁积分强度之比 ($I_{\text{YL}}/I_{\text{NEB}}$) 为 17.22, 0.2° 和 0.3°

倾角样品的 I_{YL}/I_{NEB} 分别为 0.87 和 0.86。0.2° 和 0.3° 衬底倾角样品的 I_{YL}/I_{NEB} 比 0° 倾角样品的 I_{YL}/I_{NEB} 大约降低了 95%。这有以下两种可能原因:一是样品中黄光带主要来源于缺陷 V_{Ga} [19]。在 0.2° 和 0.3° 倾角衬底样品中有更多的掺杂剂 Si 替代 Ga 的晶格位置,使 V_{Ga} 数量减少,在 Hall 结果中也可看到这两个样品中有相对较高的电子浓度,而且从上述的表面形貌分析得出在这两个样品中形成 V_{Ga} 的数量有可能较少,因此总的效果是和缺陷相关的黄光带的积分强度 I_{YL} 降低了。二是黄光带是由于施主-受主(D-A)跃迁引起的 [20-22]。D-A 之间的平均距离对黄光带辐射复合的荧光效率起着关键的作用中,在 n 型 GaN 材料中,在负电荷刃型位错中心周围存在很多正电荷施主,当 D-A 之间的平均距离变短,电子和空穴波函数重叠变大,在刃位错周围 D-A 之间电子和空穴跃迁的可能性更高,就导致通过刃位错提高了黄光的荧光效率。因此,0° 倾角样品比 0.2° 和 0.3° 倾角样品有较强的黄光带。

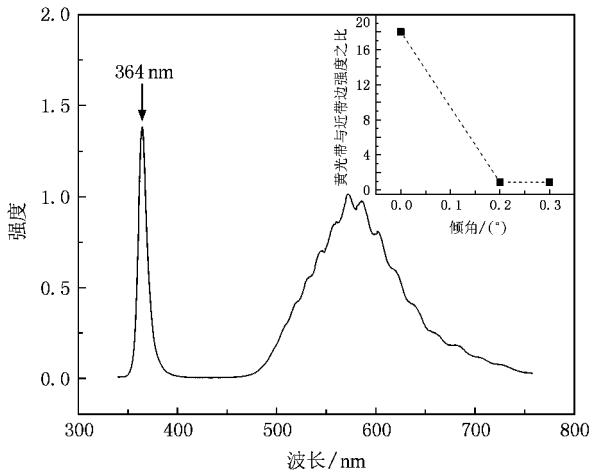


图5 n 型 GaN 的室温 PL 谱 内插图是 I_{YL}/I_{NEB} 随衬底倾角的变化关系

3.4. LED 的 EL 测试结果

对不同倾角衬底的 LED 样品进行了 5 个点 EL 测试,其中第三个点是 $\phi 50$ mm 外延片中心点,其他 4 个点分别位于平行或垂直于定位边通过中心点的直线上距中心点 15 mm 处。LED 样品的发光波长都

均匀地分布在 454—456 nm,而发光相对强度有着明显的变化。表 1 列出了 LED 样品的 5 个点的发光相对强度。从表 1 可以看到,0.2° 和 0.3° 倾角 LED 样品发光强度较强,比较样品中心点的发光强度,这两个样品发光强度几乎是 0° 倾角 LED 样品发光强度的两倍,总体上看,0.3° 倾角样品发光强度相对均匀。0.2° 和 0.3° 倾角 LED 样品的 EL 发光强度的提高和有源区下面 n 型 GaN 材料光学、电学以及表面等性质有关。尽管有源区量子阱的效率对 LED 发光更为重要,然而 LED 结构的 n 型层材料特性也不可忽视。合理选择不同倾角的衬底材料,了解其对外延薄膜的影响,降低氮化物器件的成本,提高 LED 的发光效率,这些也是很多研究者努力以求的。

表 1 LED 样品 5 个测试点的 EL 相对强度

测试点	1	2	3	4	5
0°LED 样品	13.3	8.7	6.5	11.1	6.1
0.2°LED 样品	18.0	16.0	12.3	15.5	12.6
0.3°LED 样品	12.1	11.0	12.3	11.0	11.0

4. 结 论

采用 MOCVD 技术在不同倾角(0°—0.3°)的蓝宝石衬底上外延 n 型 GaN。通过原子力显微镜观察到 n 型 GaN 样品表面形貌均呈台阶流生长模式,0.2°、0.3° 倾角的样品表面台阶朝向一致、分布均匀,表面较平滑,而 0° 倾角的样品表面起伏不平,明显地看到由台阶重构导致的台阶朝向随机分布、疏密不均的形貌。电子背散射的衍射花样质量参数分析表明,在 0° 倾角衬底外延 n 型 GaN,当外延厚度相对较薄时应力较小,随外延厚度的增加,衍射花样质量参数值减小,应力增大,而 0.2°、0.3° 倾角衬底 n 型 GaN 的衍射花样质量参数值随外延厚度增加没有明显的变化。因此 0° 倾角的衬底更有利于制作 n 型区较薄的器件,而 0.2°、0.3° 倾角衬底适合制作器件范围要宽一些。电学和光学特性研究也表明,0.2° 和 0.3° 倾角衬底的 n 型 GaN 样品有较高的电子浓度和较低的黄光带与近带边强度之比。另外,相应的 LED 样品的 EL 测试表明 0.2° 和 0.3° 倾角衬底的 LED 发光强度较强。



- [1] Nakamura S , Senoh M , Iwasa N , Nagahama S , Yamada T , Mukai T 1995 *Jpn . J . Appl . Phys .* **34** L1335
- [2] Nakamura S , Senoh M , Nagahama S , Iwasa N , Yamada T , Matsushita T , Sugimoto Y , Kiyoku H 1996 *Appl . Phys . Lett .* **69** 4056
- [3] Liu N X , Wang H B , Liu J P , Niu N H , Han J , Shen G D 2006 *Acta Phys . Sin .* **55** 1424 (in Chinese) [刘乃鑫、王怀兵、刘建平、牛南辉、韩 军、沈光地 2006 物理学报 **55** 1424]
- [4] Nakamura S , Mukai T , Senoh M 1993 *Jpn . J . Appl . Phys .* **32** 16
- [5] Pecz B , DiForte-Poisson M A , Tóth L , Radnoczi G , Huhn G , Papaioannou V , Stoemenos J 1997 *Mater . Sci . Eng . B* **50** 93
- [6] Pecz B , DiForte-Poisson M A , Huet F , Radnózi G , Tóth L , Papaioannou V , Stoemenos J 1999 *J . Appl . Phys .* **86** 6059
- [7] Xing Y H , Han J , Deng J , Shen G D 2009 *Appl . Surf . Sci .*
- [8] van Pham L , Kumosikov O , Cousty J 1998 *Surf . Sci .* **411** 263
- [9] Burton W K , Cabrera N , Frank F C 1951 *Philos . Trans . R . Soc . London . A* **243** 299
- [10] Keller R R , Roshko A , Geiss R H , Bertness K A , Quinn T P 2004 *Microelectron . Eng .* **75** 96
- [11] Dunn C G , Kogh E F 1957 *Acta Met .* **5** 548
- [12] Read W T 1954 *Philos . Mag .* **45** 775
- [13] Podor B 1966 *Phys . Status Sol .* **16** K167
- [14] Ng H M , Doppalapudi D , Moustakas T D , Weimann N G , Eastman L F 1998 *Appl . Phys . Lett .* **73** 821
- [15] Weimann N G , Eastman L F , Moustakas T D , Doppalapudi D 1998 *J . Appl . Phys .* **83** 3656
- [16] Krtischil A , Dadgar A , Krost A 2003 *Appl . Phys . Lett .* **82** 2263
- [17] Shan W , Schmidt T J , Yang X H , Hwang S J , Song J J , Goldberg B 1995 *Appl . Phys . Lett .* **66** 985
- [18] Billeb A , Grieshaber W , Stocuber D , Schuber E F , Karlicek R F Jr 1997 *Appl . Phys . Lett .* **70** 2790
- [19] Neugebauer J , Van de Walle C G 1996 *Appl . Phys . Lett .* **69** 503
- [20] Reshchikov M A , Yi G C , Wessels W 1999 *Phys . Rev . B* **59** 13176
- [21] Korotkov R Y , Reshchikov M A , Wessels W 2003 *Physica B* **325** 1
- [22] Kowon Y H , Shee S K , Park G H , Hwang S J , Song J J 2000 *Appl . Phys . Lett .* **76** 840

Investigation of n-type GaN deposited on sapphire substrate with different small misorientations *

Xing Yan-Hui[†] Han Jun Deng Jun Li Jian-Jun Shen Guang-Di

(College of Electronic Information and Control Engineering , Beijing University of Technology , Beijing 100124 , China)

(Received 13 December 2007 ; revised manuscript received 27 September 2008)

Abstract

The n-type GaN films have been grown on *c*-plane sapphire with different small misorientation (0° — 0.3°) by metal-organic chemical vapor deposition. It was observed by atomic force microscopy that the n-type GaN has the step flow growth mode , the flow steps of the n-type GaN surface are uniformly distribution on 0.2° and 0.3° misorientation sapphire substrate , it was observed clearly that random and poor distribution of the flow steps was caused by the step reconstruction on 0° misorientation sapphire substrate. The image quality parameter of electron back-scatter diffraction indicated that the strains increase as the n-type GaN epilayer thickness increases on 0° misorientation sapphire substrate but do not vary obviously on 0.2° and 0.3° misorientation sapphire substrates. Electrical and optical properties demonstrated the n-type GaN grown on the 0.2° and 0.3° misorientation sapphire substrates have higher electron concentration and lower ratio of the intensity of yellow band to near band edge.

Keywords : metal-organic chemical vapor deposition , nitrides , atom force microscopy , photoluminescence

PACC : 6855 , 6116N , 7855

* Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. SQ2007AA03Z431230) and the Science and Technology Development Program of the Education Committee of Beijing ,China (Grant No. KM200810005002).

[†] E-mail : xingyanhui@bjut.edu.cn