

斜切蓝宝石衬底 MOCVD 生长 GaN 薄膜的透射电镜研究*

林志宇[†] 张进成 许晟瑞 吕玲 刘子扬 马俊彩 薛晓咏 薛军帅 郝跃

(西安电子科技大学微电子学院, 宽禁带半导体材料与器件重点实验室, 西安 710071)

(2011 年 11 月 23 日收到; 2012 年 3 月 20 日收到修改稿)

利用 MOCVD 技术在斜切角度为 0.3° 的 c 面蓝宝石衬底上生长了非故意掺杂 GaN 薄膜, 并采用透射电子显微镜对材料的质量和材料内部缺陷进行了分析. 研究发现斜切蓝宝石衬底上外延的 GaN 材料中, 位错在距离衬底 $0.8 \mu\text{m}$ 附近大量湮灭, 同时位错扎堆出现. 基于上述现象, 提出了斜切衬底上 GaN 材料中位错的湮灭机制, 解释了斜切衬底能够提高 GaN 晶体质量的原因.

关键词: GaN, 斜切衬底, 透射电子显微镜, 位错

PACS: 61.72.Ff, 68.37.Lp

1 引言

作为第三代半导体材料的代表, GaN 材料在半导体照明、高温大功率器件和高频微波器件方面发挥了重要的作用, 是近年来光电子材料领域的研究热点之一^[1-3]. 由于 GaN 单晶衬底的成本过高, 目前大多数 GaN 材料是在其他材料的衬底上通过异质外延生长的方法获得的, 衬底与 GaN 之间的晶格失配和热失配导致 GaN 材料中的位错密度非常高, 一般为 $10^8 - 10^{12}/\text{cm}^2$ ^[4]. 位错对 GaN 基器件的性能具有很多负面影响, 因此当前很多针对 GaN 材料的研究都是围绕降低 GaN 材料中的位错数量展开的^[5,6].

目前主流的降低位错的方法是横向外延生长技术 (ELOG)^[7], 该方法通常使用二氧化硅或氮化硅等电介质作为掩膜材料, 通过掩膜层对位错的阻挡作用降低 GaN 材料中的位错数量. 由于增加光刻、刻蚀等诸多工序, ELOG 技术的成本过高, 不利于商业应用. 相比之下, 采用斜切衬底可以在不增加工序复杂度的基础上获得低位错密度

的 GaN 材料, 因此成本较低, 应用前景广泛. 斜切衬底上 GaN 材料的位错密度低于常规衬底, 说明斜切衬底上 GaN 材料中的位错的湮灭机制可能不同于常规衬底. 目前常规衬底上外延的 GaN 中位错的研究比较多^[8,9], 但是对斜切衬底上生长的 GaN 中位错湮灭机制的研究却很少.

为此, 本文利用透射电子显微镜 (TEM) 对斜切蓝宝石衬底上生长的 GaN 薄膜中的位错的观察和分析, 讨论斜切衬底上 GaN 中位错的湮灭机制. 研究发现, 在距离衬底 $0.8 \mu\text{m}$ 附近存在一个位错大量湮灭的区域, 而且 GaN 中的位错呈现扎堆出现的现象, 上述现象证实了斜切衬底上 GaN 材料中存在独特的位错的湮灭机制. 结合高分辨 X 射线衍射仪 (HRXRD) 以及与常规衬底上 GaN 材料的测试结果的对比, 提出了斜切衬底上 GaN 中位错湮灭机制的合理解释.

2 实验

本文研究的 GaN 薄膜样品是采用 MOCVD

* 国家重点基础研究发展计划 (973 计划)(批准号: 2011CBA00600)、国家科技重大专项 (批准号: 2008ZX01002-002)、国家自然科学基金重大项目 (批准号: 60890191) 和中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: K50511250002).

[†] E-mail: linzhiyu14051@163.com

技术在斜切角度为 0.3° 的蓝宝石衬底上生长的, 其中蓝宝石衬底基片的斜切方向为 (0001) 面偏向于 $(11\bar{2}0)$ 面 0.3° , 在生长的过程中分别以 NH_3 和 TEGa 作为 N 源和 Ga 源, 其流量分别为 5 slm/min , $100 \mu\text{mol/min}$, 反应室压强为 $5.3 \times 10^5 \text{ ps}$, 以 H_2 和 N_2 的混和气体作为载气. GaN 外延薄膜的生长采用两步生长法进行: 首先在蓝宝石衬底上在 950°C 条件下生长约 150 nm 厚的 AlN 成核层, 然后将温度升高到 1040°C 外延生长 $1.5 \mu\text{m}$ 厚的 GaN 薄膜. 作为比较, 采用相同工艺条件在非斜切的蓝宝石衬底上生长了 GaN 薄膜.

TEM 实验制样首先进行机械减薄, 然后在 Gatan 691 离子抛光系统上用 4.5 keV 的 Ar 离子, 以 5° 入射角进行减薄, 采用 Tecnai G2 F20 S-Twin 观察 TEM 图像, 工作电压为 160 kV . 测试中所采用的 HRXRD 型号为 Bruker D8 Discover, 四晶单色器为 Ge220.

3 结果与讨论

3.1 斜切蓝宝石衬底上 GaN 的位错类型

为了讨论斜切蓝宝石衬底对 GaN 外延层中缺陷密度的影响, 对样品进行了 TEM 的测试. 图 1(a), (b) 和 (c) 分别为 GaN 的 $[1\bar{1}00]$ 晶向附近在 $g = [0002]$, $g = [11\bar{2}0]$ 和 $g = [11\bar{2}2]$ 衍射矢量

下的横截面 TEM 图像. 根据 TEM 衍射对比度原理中位错的消光规律^[10], 可以判断位错类型. 在弹性各向同性材料中, 对于螺位错, 只要 $g \cdot b = 0$, 位错衬度就消失; 对刃位错, 须同时满足 $g \cdot b = 0$ 和 $g \cdot b \times u = 0$, 衬度才能消失, 其中 g 为操作反射矢量, b 为伯格矢量, u 为位错线空间方向. 由于六方晶体结构的 GaN 薄膜, 其 (0001) 基面和所有与之垂直相交的面都是弹性对称的晶面, 因此可根据衬度消失判据来判断这些面内的位错. 根据这一准则, 本图中具有螺型位错分量的位错在衍射矢量 $g = [0002]$ 条件下可以看出, 而具有刃型位错分量的位错在衍射矢量 $g = [11\bar{2}0]$ 条件下可以看出, 只在 $g = [0002]$ 条件出现的位错为螺位错, 只在 $g = [11\bar{2}0]$ 条件下出现的位错为刃位错, 在两种情况下都出现的是混合位错. 由于是在相同位置下进行的不同衍射矢量的测试, 所以可以通过不同的衍射矢量下位错的衬度来确定材料中的位错类型.

从图 1 中可以看出, 通过在不同矢量 $g = [0002]$, $g = [11\bar{2}0]$ 和 $g = [11\bar{2}2]$ 下的 TEM 测试, 发现斜切衬底上外延的 GaN 材料中的位错大部分都是具有刃位错分量的混合位错, 纯的螺位错很少. 一般来说, 蓝宝石衬底上生长的 GaN 都具有相对高的刃位错密度和较低的螺位错密度, 这点和常规的无斜切蓝宝石衬底上生长的 GaN 中位错类型的规律基本一致^[11].

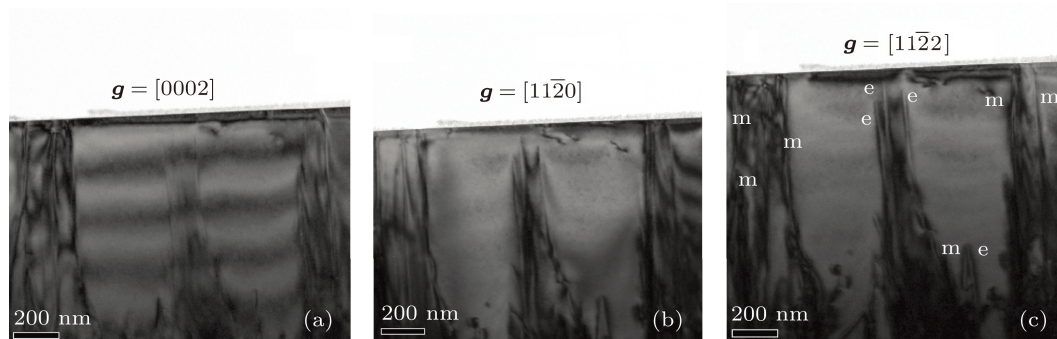


图 1 (a), (b) 和 (c) 分别为斜切蓝宝石衬底上 GaN 薄膜在 $g = [0002]$, $g = [11\bar{2}0]$ 和 $g = [11\bar{2}2]$ 的横截面 TEM 图像

3.2 斜切蓝宝石衬底上 GaN 中位错的集中湮灭

斜切蓝宝石衬底上 GaN 薄膜接近表面的区域

位错密度较少, 大量的位错在外延层生长的过程中相互形成位错环而湮灭, 没有延伸到材料的顶层. 仔细观察图 2 的 TEM 图像可以发现两个位错大量湮灭的区域, 一个是距离 AlN 成核层 100 nm 内有

大量位错形成位错环而没有延伸到 GaN 外延层, 这一点在 GaN 的生长中是一种普遍现象, 由于作为成核层的 AlN 在蓝宝石衬底上是按照 3D 的生长模式进行生长的, 当转向 GaN 生长时由于 GaN 的横向生长速率较快, 生长模式从 3D 转向 2D, 在此过程中位错大量湮灭, 位错密度大量降低; 另外一个位错集中湮灭的区域是在距离衬底大约 0.8 μm 的区域, 通过第一个位错集中湮灭区穿透上来的位错大量形成闭环, 发生湮灭, 使得后续外延的 GaN 薄层中只有少量位错延伸到材料表面.

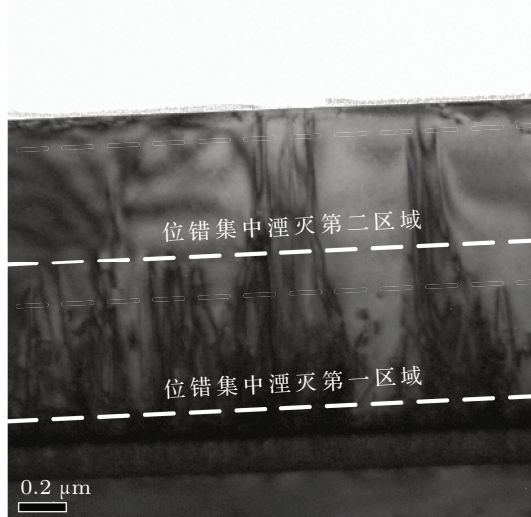


图 2 [1100] 晶向附近 $g = [11\bar{2}0]$ 时斜切蓝宝石衬底上 GaN 中位错集中湮灭的 TEM 图像

下面讨论斜切衬底上 GaN 中位错出现二次湮灭区域的原因. 由于衬底斜切角度的存在, 与材料生长方向完全平行的竖直位错以及与生长方向存在一定夹角的倾斜位错会同时存在 [12], 如图 3 所示. 两种位错随着 GaN 材料的生长不断向上延伸, 当 GaN 外延层达到一定厚度的时候, 两种位错相遇, 产生位错环, 发生湮灭, 位错相遇处就是位错集中湮灭第二区域的位置. 从图中可以看出, 位错集中湮灭第二区域的位置与成核层之间的距离 h 与两种位错之间的间距 d 满足下列关系:

$$\tan \theta = \frac{d}{h}, \quad (1)$$

其中, θ 为竖直位错与倾斜位错之间的夹角, 与衬底的斜切角度相等.

由于位错通常会产生于两个晶粒合并的交界处, 所以交界处位错的密度会远远高于其他区域. 假设 GaN 材料中位错的面密度为 $1 \times 10^{10}/\text{cm}^2$, 则位错的线密度为 $1 \times 10^5/\text{cm}$. 由于边界处的范围

很小, 设定边界处位错的线密度为 $1 \times 10^6/\text{cm}$, 则边界处位错的平均间距为 $0.01 \mu\text{m}$, 经过计算, 它们会在 GaN 生长厚度达到大约 $1.9 \mu\text{m}$ 时形成位错环, 位错发生湮灭. 图 4 显示了位错发生湮灭的位置随着位错密度和衬底斜切角度的改变而变化的情况. 材料中位错的密度越高时, 位错发生湮灭的位置越靠近成核层. 当衬底斜切角度为 0.3° , 材料的位错密度为 10^{10} — $10^{11}/\text{cm}^2$ 时, 位错发生湮灭的位置距离成核层为 0.6 — $1.9 \mu\text{m}$, 这与实验中位错集中湮灭区域距离衬底大约 $0.8 \mu\text{m}$ 的现象基本符合. 计算结果还表明, 当衬底的斜切角度越大时, 位错发生湮灭的第二区域的位置距离成核层就越近. 当斜切角度达到 4° , GaN 材料中位错的面密度为 $1 \times 10^{10}/\text{cm}^2$ 的时候, 位错发生湮灭的第二区域的位置距离成核层小于 150 nm , 则位错湮灭的两个区域距离太近, 将无法观测到 GaN 中出现位错二次湮灭区域的现象.

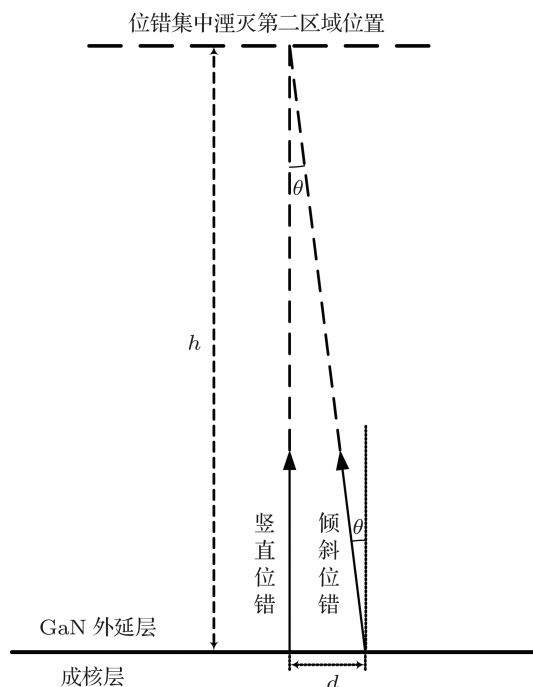


图 3 垂直位错与倾斜位错发生湮灭的示意图

3.3 斜切蓝宝石衬底上 GaN 的位错扎堆现象

另外, 从 TEM 的图像上可以发现在斜切蓝宝石衬底上外延的 GaN 薄膜在某些区域位错呈现扎堆出现的现象, 并且位错束逐渐收缩. 从图 5 可以很清楚地看到, 在 GaN 外延薄膜的局部区域基本没

有位错, 位错比较集中地出现在一些特定区域, 并且这些区域交替出现. 由于位错通常会产生于两个晶粒合并的交界处, 这种位错扎堆出现并有很大无位错区域的情况说明了在斜切蓝宝石衬底上生长的 GaN 具有相对较大的晶粒尺寸, 同时这种位错扎堆的情况非常有利于生长后期位错的集中湮灭.

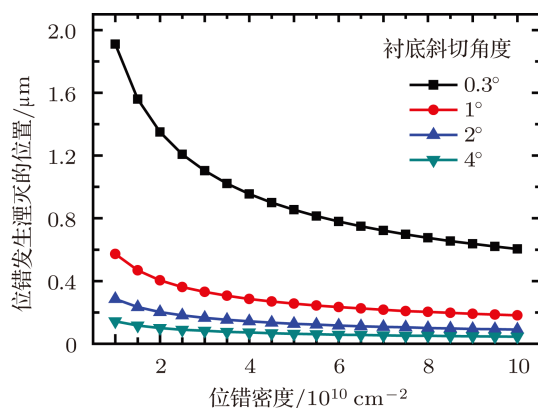


图4 位错发生湮灭的位置随着位错密度和衬底斜切角度的变化情况

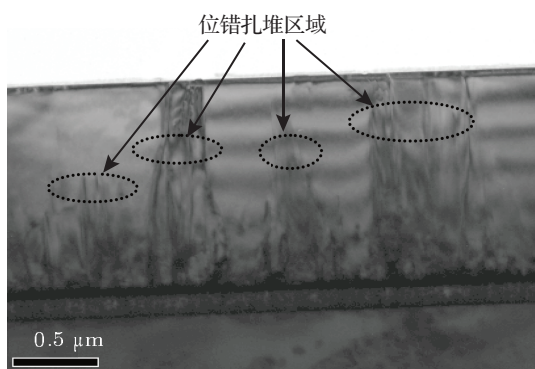
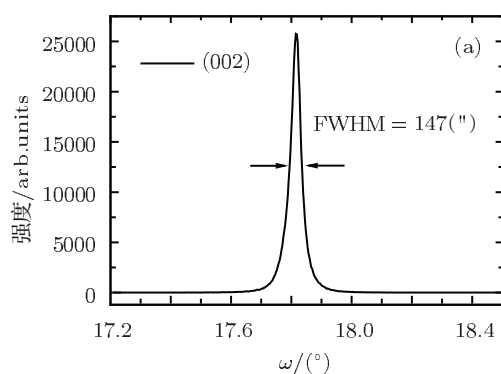


图5 斜切蓝宝石衬底上生长的 GaN 在 [1100] 晶向附近当 $g = [0002]$ 时的 TEM 图像



3.4 斜切蓝宝石衬底上 GaN 中位错的 TEM 和 HRXRD 比较分析

为了更详细地讨论斜切蓝宝石衬底上外延的 GaN 中的位错, 作为对比我们采用了 HRXRD 技术同时表征了 GaN 薄膜的质量. 理想 GaN 薄膜, 衍射峰的宽度会非常窄, 但是镶嵌晶体内非均匀应变和位错分布等会对衍射峰有加宽作用, 其中, 位错是造成半峰宽 (FWHM) 加宽的主要因素. 因此, 可以测量不同晶面的摇摆曲线, 根据摇摆曲线的 FWHM 来计算材料中的位错密度. GaN 材料中 (002) 面摇摆曲线的 FWHM 值反映螺位错密度; 而 (102) 面摇摆曲线的 FWHM 值反映刃位错密度 [13,14], 位错密度可由如下公式计算:

$$\rho = \frac{\beta^2}{4.36 \cdot b^2} \quad (2)$$

这里, β 为所测衍射晶面的 FWHM 的弧度值, b 为位错的伯格斯矢量, 对于螺位错 $b = 0.5185 \text{ nm}$, 而对于刃位错 $b = 0.3189 \text{ nm}$.

图 6 是斜切蓝宝石衬底上 GaN 薄膜 (002) 面和 (102) 面的摇摆曲线图, 根据图 6 可以确定曲线的 FWHM 值, 通过公式 (2) 可以计算出位错密度, 得出螺位错的密度为 $4.3 \times 10^7 / \text{cm}^2$, 刃位错的密度为 $2.66 \times 10^9 / \text{cm}^2$, 所以总的位错密度为 $2.7 \times 10^9 / \text{cm}^2$. 通过 TEM 测试, 发现材料中的位错密度大约为 $1.6 \times 10^9 / \text{cm}^2$. 由 3.2 节部分的讨论可知, 斜切蓝宝石衬底上 GaN 中的位错有第二个集中湮灭的区域, 而 HRXRD 的测试结果是一个综合的效果, 虽然很多位错在距衬底 $0.8 \mu\text{m}$ 附近处湮灭, 但由于 X 射线穿透深度较深, 已经湮灭的位错依然对摇摆曲线有宽化作用, 造成了 HRXRD 的测量结果偏大.

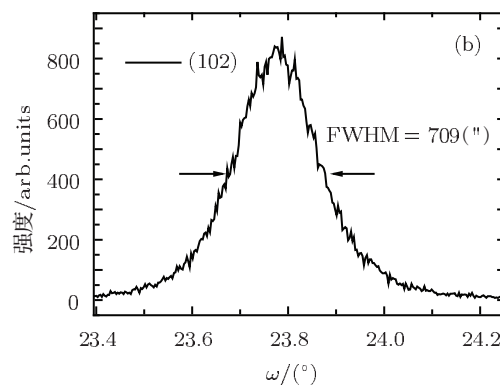


图6 斜切蓝宝石衬底上 GaN 薄膜 (002) 面 (a) 和 (102) 面 (b) 的摇摆曲线图

3.5 斜切蓝宝石衬底与非斜切蓝宝石衬底上 GaN 中位错的 HRXRD 比较分析

图 7 是非斜切蓝宝石衬底上 GaN 薄膜 (002) 面和 (102) 面的摇摆曲线图, 计算得到螺位错的密度为 $8.3 \times 10^7/\text{cm}^2$, 刃位错的密度为 $4.61 \times 10^9/\text{cm}^2$,

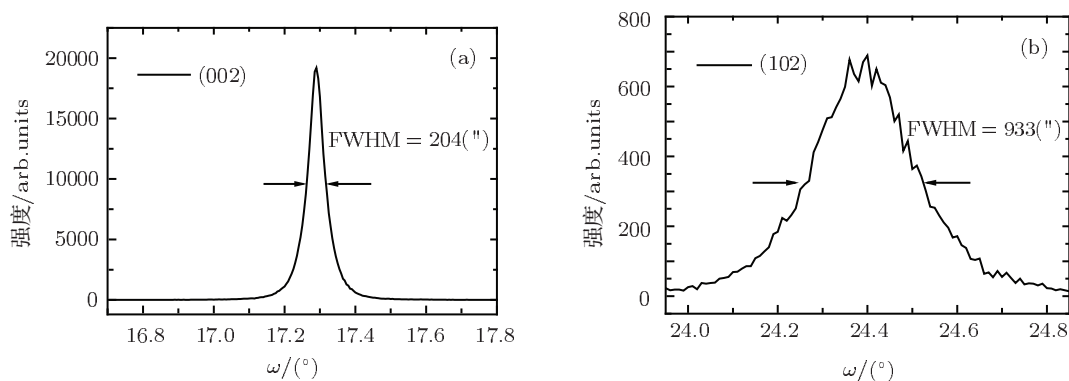


图 7 非斜切蓝宝石衬底上 GaN 薄膜 (002) 面 (a) 和 (102) 面 (b) 的摇摆曲线图

4 结论

本文采用 MOCVD 技术在偏 0.3° 斜切的 c 面蓝宝石衬底上生长 GaN 薄膜, 利用 TEM 研究了 GaN 材料的位错特征. 发现在距离衬底 $0.8 \mu\text{m}$ 附近存在一个位错大量湮灭的区域, 而且 GaN 中的

所以总的位错密度为 $4.7 \times 10^9/\text{cm}^2$. HRXRD 的测试和计算结果表明斜切蓝宝石衬底上 GaN 薄膜中的位错数量低于非斜切衬底. 考虑到斜切衬底上 GaN 中位错的二次湮灭的现象以及已经湮灭的位错依然对摇摆曲线的宽化作用, 实际中斜切衬底对 GaN 中位错数量的降低效果将会非常可观.

位错呈现扎堆出现的现象. 提出了斜切衬底上 GaN 材料内部垂直位错与倾斜位错之间相互作用导致位错湮灭的机制, 较好地解释了斜切衬底降低 GaN 材料中位错数量的原因, HRXRD 测试结果以及与常规衬底上 GaN 材料的对比支持所提出的解释.

- [1] Xu S R, Zhang J C, Li Z M, Zhou X W, Xu Z H, Zhao G C, Zhu Q W, Zhang J F, Mao W, Hao Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 5705 (in Chinese) [许晟瑞, 张进城, 李志明, 周小伟, 许志豪, 赵广才, 朱庆伟, 张金凤, 毛维, 郝跃 2009 物理学报 **58** 5705]
- [2] Xu S R, Hao Y, Zhang J C, Zhou X W, Cao Y R, Ou X X, Mao W, Du D C, Wang H 2010 *Chin. Phys. B* **19** 107204
- [3] Morkoc H, Strite S, Gao G B, Lin M E, Sverdlov B, Burns M 1994 *J. Appl. Phys.* **76** 1363
- [4] Nakamura S 1998 *Science* **281** 956
- [5] Park S E, Lim S M, Lee C R, Kim C S, Byungsung O 2003 *J. Cryst. Growth* **249** 487
- [6] Kappers M J, Datta R, Oliver R A, Rayment F D G, Vickers M E, Humphreys C J 2007 *J. Cryst. Growth* **300** 70
- [7] Gibart P 2004 *Rep. Prog. Phys.* **67** 667
- [8] Wu X H, Fini P, Tarsa E J, Heying B, Keller S, Mishra U K, Denbaars S P, Speck J S 1998 *J. Cryst. Growth* **189/190** 231
- [9] Fini P, Wu X, Tarsa E J, Golan Y, Srikant V, Denbaars S P, Speck J S 1998 *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** 4460
- [10] Lu L, Gao Z Y, Shen B, Xu F J, Huang S, Miao Z L, Hao Y, Yang Z J, Zhang G Y, Zhang X P, Xu J, Yu D P 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 123525
- [11] Huang S Y, Yang J R 2008 *Jpn. J. Appl. Phys.* **47** 7999
- [12] Shen X Q, Matsuhata H, Okumura H 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 021912
- [13] Ayers J E 1994 *J. Cryst. Growth* **135** 71
- [14] Heinke H, Kirchner V, Einfeldt S, Hommel D 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 2145

TEM study of GaN films on vicinal sapphire (0001) substrates by MOCVD*

Lin Zhi-Yu[†] Zhang Jin-Cheng Xu Sheng-Rui Lv Ling Liu Zi-Yang Ma Jun-Cai
Xue Xiao-Yong Xue Jun-Shuai Hao Yue

(Key Laboratory of Wide Band Gap Semiconductor Materials and Devices, School of Microelectronics, Xidian University, Xi'an 710071, China)

(Received 23 November 2011; revised manuscript received 20 March 2012)

Abstract

Quality properties and internal defects of unintentionally doped GaN films grown on 0.3° vicinal sapphire (0001) substrates by MOCVD are investigated by TEM. The results show that plenty of dislocations in the GaN films prepared on vicinal sapphire substrates are annihilated in the areas with a distance of $0.8\ \mu\text{m}$ away from substrates, and that dislocations gather in the GaN films. Based on these phenomena, a mechanism for dislocation annihilation in the GaN film prepared on vicinal substrate is proposed, which is capable of explaining the fact that vicinal substrates are able to improve the qualities of GaN films.

Keywords: GaN, vicinal substrate, TEM, dislocation

PACS: 61.72.Ff, 68.37.Lp

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2011CBA00600), the National Science and Technology Major Project of Ministry of Science and Technology of China (Grant No. 2008ZX01002-002), the Major Program of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60890191) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (Grant No. K50511250002).

[†] E-mail: linzhiyu14051@163.com