

氢化物气相外延生长高质量 GaN 膜生长 参数优化研究*

张李骊¹⁾ 刘战辉^{2)†} 修向前¹⁾ 张荣¹⁾ 谢自力¹⁾

1) (南京大学电子科学与工程学院, 江苏省光电信息功能材料重点实验室, 南京 210093)

2) (南京信息工程大学物理与光电工程学院, 南京 210044)

(2013年5月12日收到; 2013年7月17日收到修改稿)

系统研究了低温成核层生长时间、高温生长时的 V/III 比以及生长温度对氢化物气相外延生长 GaN 膜晶体质量的影响. 研究发现合适的低温成核层为后续高温生长提供成核中心, 并能有效降低外延膜与衬底间的界面自由能, 促进成核岛的横向生长; 优化的 V/III 比和最佳生长温度有利于降低晶体缺陷密度, 促进横向生长, 增强外延膜的二维生长. 利用扫描电子显微镜、原子力显微镜、高分辨 X 射线衍射、低温光致发光谱和室温拉曼光谱对优化条件下生长的 GaN 外延膜进行了结构和光电特性表征. 测试结果表明, 膜表面平整光滑, 呈现二维生长模式表面形貌; (002) 和 (102) 面摇摆曲线半高宽分别为 317 和 343 arcsec; 低温光致发光谱中近带边发射峰为 3.478 eV 附近的中性施主束缚激子发射峰, 存在 11 meV 的蓝移, 半高宽为 10 meV, 并且黄带发光强度很弱; 常温拉曼光谱中 E₂ (high) 峰发生 1.1 cm⁻¹ 蓝移. 结果表明, 优化条件下生长的 GaN 外延膜具有良好的晶体质量和光电特性, 但 GaN 膜中存在压应力.

关键词: 氮化镓, 氢化物气相外延, 低温成核层

PACS: 81.05.Ea, 81.15.Kk, 68.55.-a, 78.55.-m

DOI: 10.7498/aps.62.208101

1 引言

III 族氮化物是宽禁带直接带隙半导体材料, 具有高饱和电子漂移速率、小介电常数、良好的导热性能以及耐高温、抗高电场、抗酸碱腐蚀和优异的化学稳定性等优点, 非常适合于制作抗辐射、高频、大功率和高密度集成的电子器件. 由于 III 族氮化物体系禁带宽度的可调控特性, 使其成为制作蓝、绿光和紫外光的发光器件和光探测器件的理想材料, 因此, GaN 基 III 族氮化物材料在光电、微电子技术和固体照明等领域得到广泛研究和应用^[1,2]. 但是, 由于缺少同质外延衬底, III 族氮化物材料只能在异质衬底 (如蓝宝石、碳化硅和硅等材料) 上进行外延生长^[3], 而衬底和外延膜

之间存在较大的晶格失配和热膨胀系数差异, 导致在异质外延生长过程中引入高密度的位错 (10⁸—10¹⁰ cm⁻²)^[4] 和应变, 并导致材料晶体质量下降. 这将严重影响材料本身及器件的光电特性、工作性能以及使用寿命^[5]. 低成本生长高晶体质量的 III 族氮化物材料成为目前研究的关键问题. 氢化物气相外延技术 (hydride vapor phase epitaxy, HVPE) 是生长制备 III 族氮化物比较成功的生长方法, 很早就用于生长 GaN^[6]. 该方法具有设备简单、生长成本低、无碳污染、生长速度快 (生长速率最高可以达到数百微米每小时) 等优点, 并且生长的 GaN 厚膜具有高质量的晶体品质和优异的光电特性. 因此, HVPE 技术已经成为外延制备大尺寸自支撑 GaN 衬底材料的最为有效的技术^[7]. 目前, III 族氮化物的生长多采用蓝宝石等异质衬底, 为了减少位错

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2011CB301900, 2012CB619304)、国家自然科学基金 (批准号: 60990311, 60906025, 61176063)、国家自然科学基金青年科学基金 (批准号: 51002079, 21203098) 和国家高技术研究发展计划 (批准号: 2011AA03A103) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: mapleer@163.com

等晶体缺陷和降低应变,人们提出了横向外延过生长 (ELOG)^[8,9] 技术提高外延膜晶体质量. 这种技术很早就应用于金属有机物化学气相沉积生长 GaN 方法中^[10–13]. 然而,横向外延生长需要不同生长设备以及光刻工艺,增加了材料的生长成本. 为克服这些不足,原位插入低温成核层 (low-temperature nucleation layer) 成为一种最佳选择. 国内对于氮化物研究十分广泛. Xue 等^[14] 和 Lin 等^[15] 先后报道了采用低温 AlN 和高温 AlN 双插入层的方法提高 GaN 外延膜特性. Ni 等^[16] 采用 AlN 低温插入层在 Si(111) 衬底上生长 GaN, 并研究了其电学特性. Peng 等^[17] 报道研究了利用 Si_xN_y 插入层的方法提高 Si(111) 衬底上生长 GaN 的晶体质量. Zhao 等^[18] 详细研究了直接生长在 GaN 上的 InGaN 材料的光学特性. Qiu 等^[19] 研究了分子束外延生长缓冲层极性对 HVPE 生长 GaN 厚膜的影响. Zhou 等^[20] 利用计算流体力学和分子动力学模拟研究了立式 HVPE 系统 V/III 比和源气体混合程度对 GaN 外延膜的影响; Du 等^[21] 在立式 HVPE 生长设备中改变生长参数调节 GaN 生长模式, 利用应力释放生长和提高晶体质量生长两种模式调控生长高质量低应变的 GaN 厚膜. 在氮化物器件研究方面也有很多报道^[22–25]. 但是国内对利用原位生长低温成核层方法 HVPE 外延生长高质量 GaN 膜的工艺参数的详细研究报道较少.

本文系统研究了低温成核层、高温生长 V/III 比和生长温度等重要生长参数对在 *c* 面蓝宝石上用氢化物气相外延法生长的六方相纤锌矿结构的 GaN 膜的晶体质量的影响, 并利用扫描电子显微镜 (SEM)、原子力显微镜 (AFM)、高分辨 X 射线衍射 (XRD)、激光光致发光谱和拉曼光谱对优化生长参数生长的 GaN 外延膜进行了特性表征. 研究结果对利用氢化物气相外延法生长高质量的 GaN 膜具有重要的借鉴意义.

2 实验部分

2.1 试剂与材料

氢化物气相外延生长 GaN 材料所用试剂均为高纯无水. 高纯镓由麦林克姆金属 (深圳) 有限公司提供, 纯度为 99.9999%; HCl (纯度为 99.999%) 由美国林德股份有限公司林德电子分公司提供; NH_3 (纯度为 99.999%) 由台湾联华气体工业股份有限公司提供; N_2 由中国电子科技集团公司第五十五研究所气体公司生产的液氮汽化经纯化器纯化后提供.

2.2 实验

样品制备在本课题组自主研发设计的常压三温区水平式 HVPE 生长系统中进行, 生长系统如图 1 所示. 具体实验步骤: 在生长前分别用丙酮和无水乙醇对 *c* 面蓝宝石衬底超声清洗 10 min, 去除表面沾污的有机杂质, 然后分别用稀盐酸和去离子水超声清洗 10 min, 用氮气吹干后放入生长系统; 金属 Ga 与高纯 HCl 气体反应生成 GaCl 作为镓源, 氨气作 N 源, 氮气作为载气; 衬底放入系统后, 待 N_2 载气流稳定, 通入流量为 1 slm 的 NH_3 在 1050 °C 高温氮化 10 min, 然后降温至 600 °C 生长低温成核层, 再快速升温至高温生长温度并在氨气气氛下保持 5 min, 对成核层进行高温退火处理, 最后高温生长 15 min; GaN 样品厚度约为 15 μm . 实验中通过改变低温成核层的生长时间、前驱体气体 V/III 比 (HCl 流量的变化范围为 10–40 sccm (1 sccm = 1 mL/min), NH_3 流量的变化范围为 0.32–1.2 slm, 改变源气体流量使 V/III 比从 8 到 120 连续变化)、后续高温生长的温度、优化系统的生长参数. 并对优化参数下生长的样品

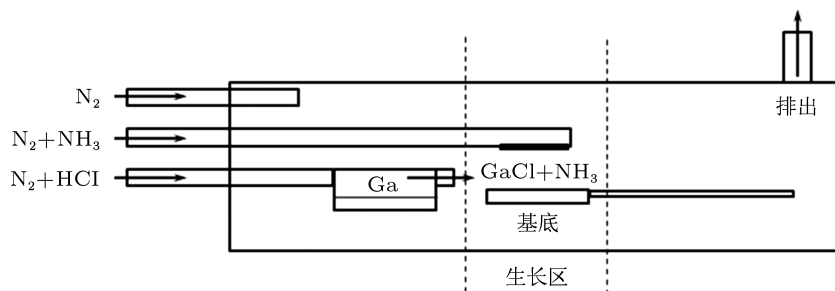


图 1 HVPE 生长系统示意图

进行了分析测试. 利用 PANalytical X'Pert Pro MRD 衍射仪进行高分辨 X 射线衍射 (high-resolution X-ray diffraction, HRXRD) 测试, 设备采用 Cu 靶 K_α 射线 ($\lambda = 0.1540598$ nm, 40 kV, 100 mA), 分辨率低于 12 arcsec. 样品表面形貌分别利用 AFM 和 SEM 进行表征. 扫描电子显微镜型号为 JOEL JSM 7000F SEM ($U_{\max} = 40$ kV, $I_{\max} = 1$ μ A). 激光光致发光在低温 (7 K) 测量, 用 He-Cd 激光器激发 (波长为 325 nm), 激光束光点约为 2 μ m. 拉曼光谱测试在室温下进行, 系统型号为 T64000, 采用背散射配置, 激发源为 Ar^+ 激光器, 激发波长为 514.5 nm, 扫描范围 200—800 cm^{-1} .

3 结果与讨论

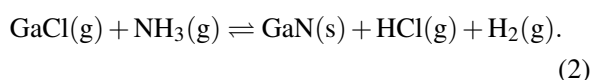
3.1 HVPE 方法生长 GaN 热力学分析

HVPE 方法是一种常压热壁化学气相外延技术, 基本原理为: 高纯 HCl 气体在低温区 (800—900 $^{\circ}\text{C}$ 左右) 与液态 Ga 反应生成 GaCl, 并由 N_2 载气输运到高温生长区 (1000—1100 $^{\circ}\text{C}$), 在生长区, GaCl 与 NH_3 混合、发生反应, 在衬底上外延生长 GaN. 具体反应方程式如下:

在低温区 (800—900 $^{\circ}\text{C}$)



在高温区 (1000—1100 $^{\circ}\text{C}$)



反应 (1) 为全气相反应, 高于 800 $^{\circ}\text{C}$ 时 Ga 反应转化成 GaCl 的转化率高达 95%, 本实验室生长系统镓舟反应温度高于 850 $^{\circ}\text{C}$, 当低于 800 $^{\circ}\text{C}$ 时反应倾向于生成 GaCl_3 , 不利于 GaN 的生长. 反应 (2) 为轻微放热反应, 熵变为负值, 温度过高不利于反应的发生, 因此, HVPE 技术是一种近化学平衡气相沉积技术^[19], 故参数的优化对生长高质量的 GaN 显得十分重要.

3.2 低温成核层生长时间对 GaN 膜晶体质量的影响

GaN 低温成核层可以有效提高外延膜晶体质量^[12,13]. 对衬底的氮化处理可以使氮原子与蓝宝石

表面几个原子层深度的原子发生化学反应, 并形成具有部分 AlN 晶体结构的 AlN_xO_y 突起, 此突起易于捕获后续低温成核层生长时扩散到表面的吸附原子, 有利于形成极性面 GaN 成核点^[13,26,27].

低温成核层的厚度对生长的 GaN 膜晶体质量有着重要的影响. 由于 GaN 低温成核层表面粗糙, 很难精确测量厚度, 故我们利用不同生长时间来研究成核层对 GaN 膜晶体质量的影响. 低温成核层生长时间分别为 15 s, 30 s, 1 min, 2 min 和 4 min, 图 2 分别是 GaN 低温成核层退火前后的扫描电子显微镜照片. 其中图 2(a), (c), (e), (g), (i) 为低温成核层生长结束后降温至室温从生长系统中取出后的测试照片, 图 2(b), (d), (f), (h), (j) 为生长的低温成核层在 1050 $^{\circ}\text{C}$ 氨气气氛下退火 5 min 后, 降温至室温取出后的测试照片.

由图 2 可以看出, 退火处理前, 低温成核层由 GaN 微晶颗粒构成, 晶粒密度随生长时间逐渐增加而增加, 且晶粒尺寸增大. 退火后, 低温成核层表面形貌发生转变, 较短生长时间的样品表面出现成核岛, 随生长时间增加, 成核岛密度增加, 横向尺寸明显增大, 当生长时间进一步增加, 低温成核层转变为含有大量微孔的准连续 GaN 膜. 成核层表面形貌的显著变化对后续高温生长 GaN 材料质量可能会产生重要影响.

为了研究低温成核层晶体结构特性, 利用 XRD 对低温成核层进行分析, 图 3 为低温成核层退火前后 XRD 图谱. XRD 图谱主要为六方相 GaN(002) 晶面和 *c*-sapphire(006) 晶面衍射峰, 表明 GaN 低温成核层为单一的纤锌矿结构, 无其他杂相. 这可能与 HVPE 技术生长 GaN 低温成核层时, 衬底表面吸附原子具有一定的表面迁移活性^[28], 能够生长纤锌矿结构 GaN 微晶. 比较退火前后 XRD 图谱可以明显发现, 退火前 GaN(002) 晶面衍射峰强度弱, 半高宽 (the full width at half maximum, FWHM) 较大且峰位与理想值差异大, 其原因可能是低温生长时, 成核层与衬底间的晶格失配导致在界面附近产生大量堆垛层错、位错以及点缺陷等晶格缺陷, 另一方面, 低温时吸附原子的表面迁移率低, 吸附原子没有足够时间扩散到完整晶格的成键位置, 导致形成大量结晶度低的 GaN 微晶, 且微晶之间存在较大的晶向差. 结合 SEM 照片低温成核层表面形貌的演变, 低温成核层退火可能包括空位缺陷 (镓空位, 氮空位) 或者位错的移动、在材料中的自扩散以及

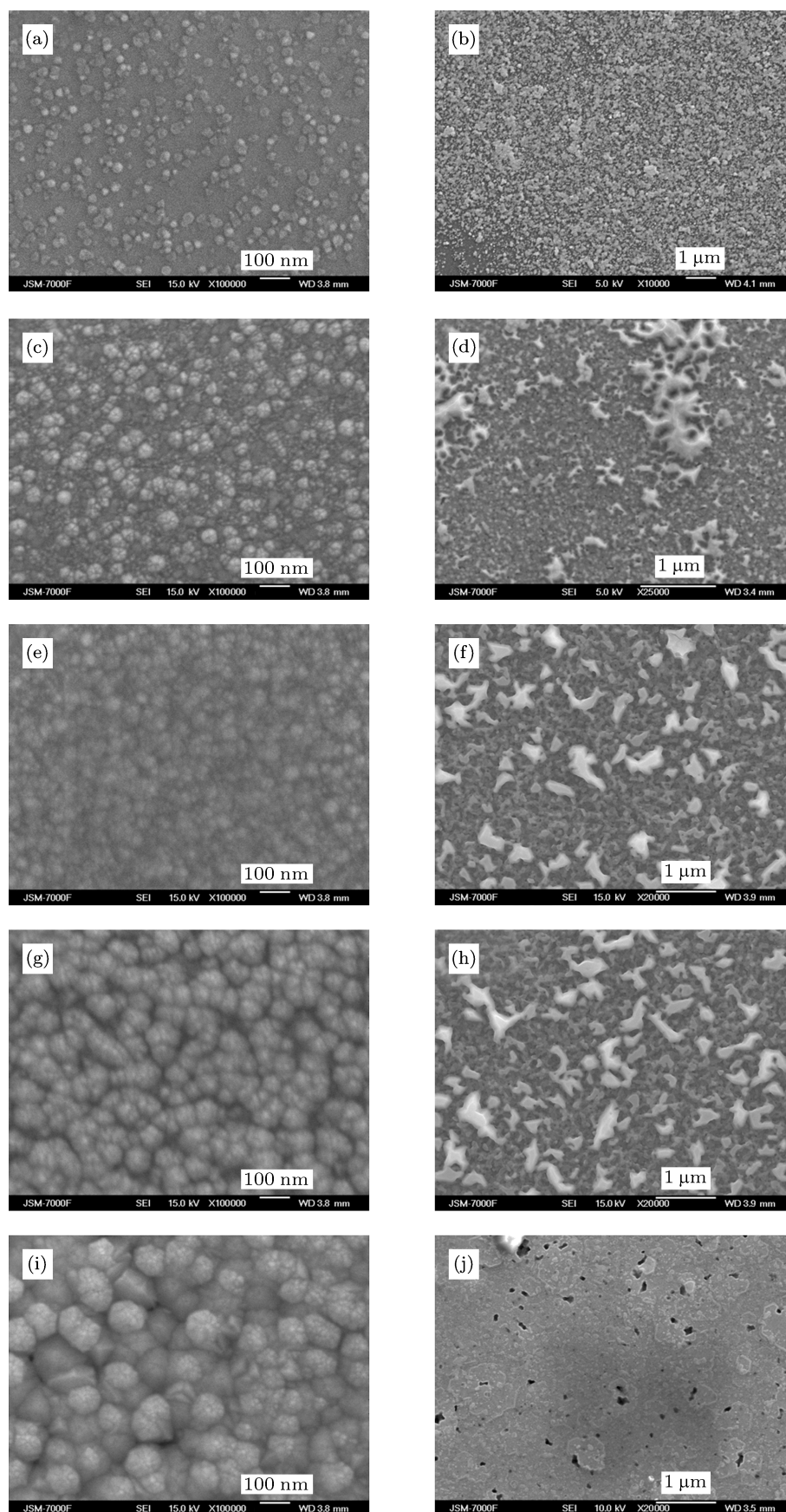


图2 不同生长时间 GaN 低温成核层退火前后表面形貌照片 (a), (c), (e), (g), (i) 为低温成核层生长后表面形貌; (b), (d), (f), (h), (j) 为退火后表面形貌

向晶界的扩散^[29] (GaN 微晶成核岛的重结晶)、类非晶态 GaN 的高温分解以及离解的 Ga 原子团与 NH_3 反应在高质量 GaN 成核岛上的再沉积并促使成核岛横向的长大等过程, 由此使得成核层中低晶体质量 GaN 含量降低且伴随高质量 GaN 成核岛总比重的增加^[30], 因此, 退火后样品 XRD 图谱中 GaN (0002) 晶面衍射峰强度显著提高和 FWHM 明显减小.

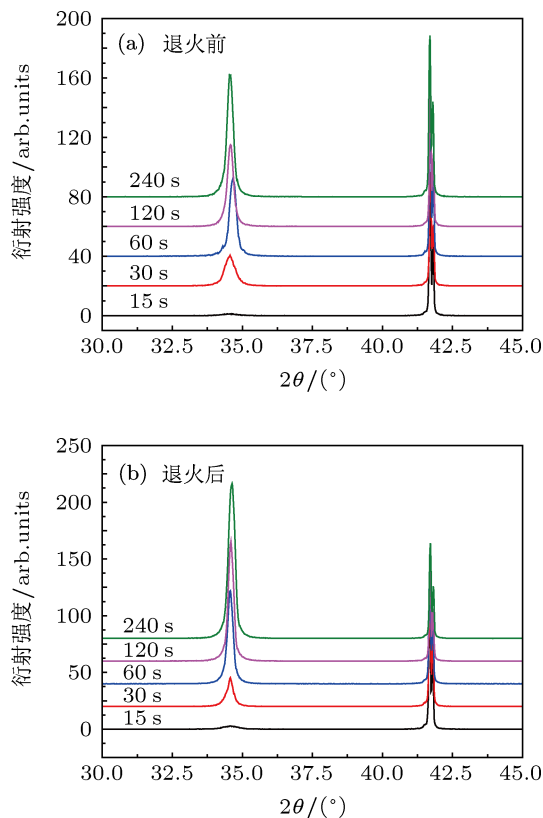


图3 不同生长时间低温成核层退火前后的 XRD 图谱

在实际生长的 GaN 外延膜中往往含有空位、位错和堆垛层错等多种晶体缺陷, 可以利用对称晶面和非对称晶面 XRD 摇摆曲线 FWHM 来全面分析在不同生长时间低温成核层上外延的 GaN 膜的晶体质量^[31].

图 4 为不同低温成核层外延生长样品 (002) 和 (102) 晶面摇摆曲线 FWHM 值. 从图中可以得到 (002) 晶面摇摆曲线 FWHM 随低温成核层生长时间增加而单调减小, 而 (102) 面 FWHM 存在拐点. 结合低温成核层的表面形貌, 我们认为低温成核层对样品晶体质量的影响与 HVPE 技术生长 GaN 机理有关^[32].

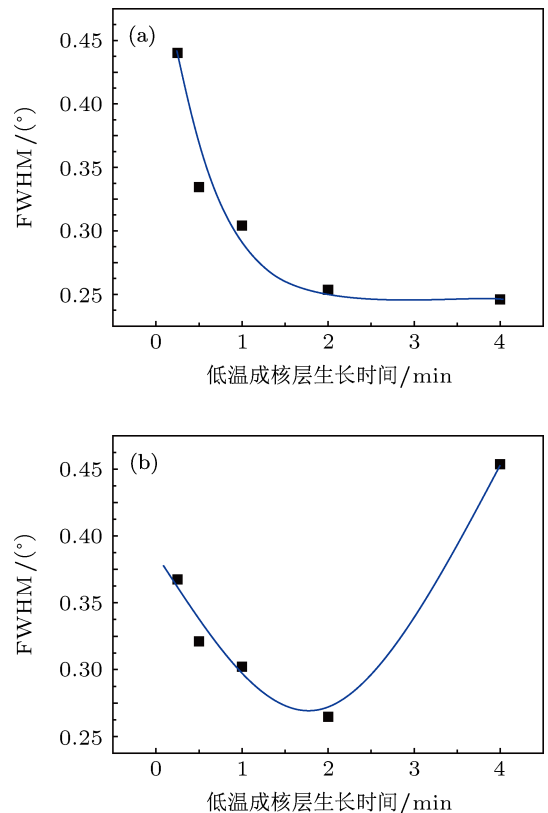


图4 生长样品 (002) (a) 和 (102) (b) 晶面摇摆曲线 FWHM 值与生长时间的关系

低温成核层生长时间过短时, 成核岛密度低, 后续高温生长可能会直接沉积在裸露的蓝宝石表面, 由于晶格失配和热失配, 外延膜中会产生更多的晶体缺陷和更大的应变^[33], 导致晶体质量差, (002) 和 (102) 晶面摇摆曲线 FWHM 数值均较大. 随生长时间增加, 高质量的 GaN 成核岛密度逐渐增加, 适当密度的成核岛有利于横向生长, 可以有效促进位错间的相互作用并发生湮没而有效降低位错密度^[12], 并且促使后续高温生长由原来成核层的三维 (3D) 生长转化为二维 (2D) 生长, 可以生长高质量晶体的外延膜^[29]. 但是当成核层生长时间过长时, 低温下生长的成核岛为了缓解与衬底间的晶格失配以及减小应变能, 使得晶格不完整, 晶粒间产生大量晶格晶界, 成核层接合成含有高密度缺陷、表面粗糙的 GaN 膜^[34], 在其上继续高温生长不存在横向生长过程, 仍以 3D 生长为主. 在 XRD 图谱中 (102) 面摇摆曲线 FWHM 数值变大很好地验证了这一点, 而 (002) 面 FWHM 单调减小并趋向于一最小值, 可能与低温成核层接合形成的 GaN 膜经过退火重结晶处理后 GaN 晶畴晶向排列变得有序、晶向差减小有关. 由此可知, 低温成核层的作

用不仅仅是提供成核中心,更重要的是降低后续高温生长外延膜与衬底间的界面自由能以促进成核岛的横向生长^[13],并最终采取二维模式生长高质量的 GaN. 而对于我们的生长系统,在 600 °C 低温成核层生长 2 min 左右可以获得高质量的 GaN 外延膜.

3.3 V/III 比对 GaN 膜晶体质量的影响

V/III 比的变化范围为 8—120, 覆盖了 HVPE 方法常用的 V/III 比数值^[35,36]. 不同 V/III 比条件下生长 GaN 外延膜 (002) 和 (102) 面摇摆曲线 FWHM 示于图 5 中. 由图可知, 本实验室生长系统, V/III 比在 30—40 之间生长样品晶体质量较好. 研究表明, 当 V/III 比过低时, N 供应不足导致表面形成微小孔洞, 不利于 2D 生长; V/III 比增加可以增强横向生长速率, 有利于外延膜二维生长^[37]. 但是, 当 V/III 比过高时会在外延膜中产生氮极性面 ($-c$) 晶粒导致高温生长的 GaN 外延膜晶体质量下降^[38].

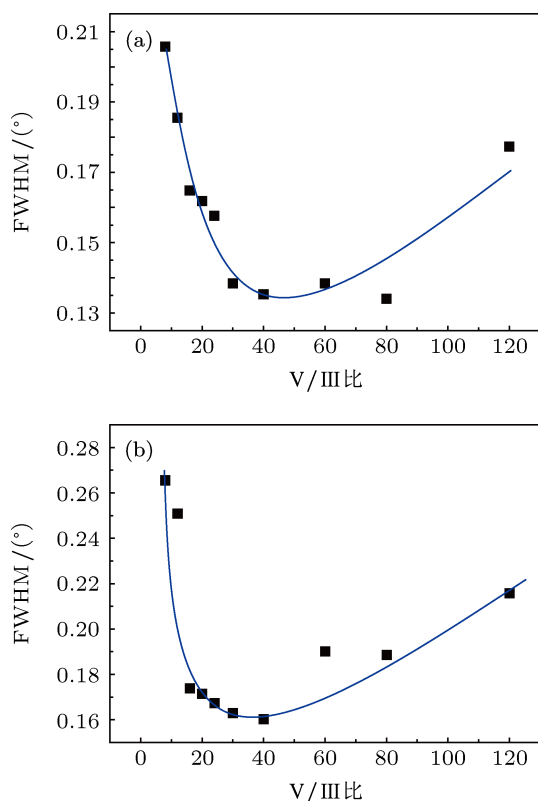


图 5 高温生长 V/III 比对 GaN 膜 (002) (a) 和 (102) (b) 面摇摆曲线半高宽的影响

3.4 生长温度对 GaN 膜晶体质量的影响

图 6 是不同高温生长得到的样品摇摆曲线测试结果, 可以看出, (002) 面和 (102) 面摇摆曲线

FWHM 数值随温度先降低再升高, 在 1050 °C 附近出现转折, 表明对于我们的生长系统, 1050 °C 附近为最佳生长温度.

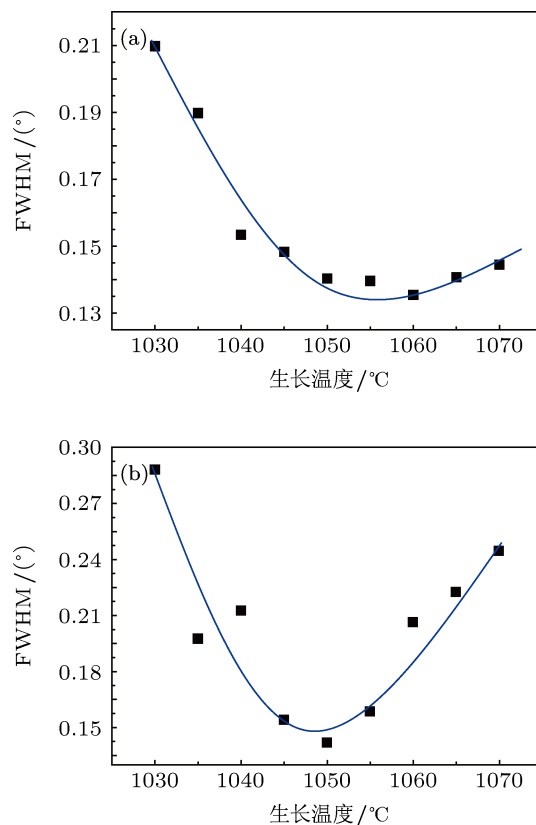


图 6 不同生长温度与 GaN 膜 (002) (a) 和 (102) (b) 面摇摆曲线 FWHM 的关系

从生长机理分析, 高速率生长过程中晶粒间晶向差可达 0.2° — 0.5° ^[32], 导致在晶粒接合过程中产生大量小角晶界, 而此处正是刃型位错的主要起源^[39], 反映在 XRD 测试中, 非对称面的摇摆曲线 FWHM 数值较大. 低于最优生长温度时, 表面原子迁移率低, 晶粒间晶向差较大, 在表面易形成微小孔洞, 导致外延膜表面粗糙, 晶体质量下降. 生长温度升高有利于 NH_3 的离解, 增加氮源的供应量, 减少了氮空位点缺陷, 并提高横向生长速率, 有效降低生长选择比 (纵向生长速率与横向生长速率比), 有利于前期 GaN 成核岛横向生长接合成膜, 进而采用层-层二维生长模式生长, 有利于生长表面平滑、高晶体质量的外延膜^[40]. 但是生长温度过高会增强反应腔体中的寄生沉积^[12], 在膜表面沉积 GaN 微晶; 另一方面由于吸附原子的高迁移率, 在表面吸附原子更易扩散, 导致微晶斜向切面的快速生长, 外延膜倾向于 3D 生长, 在表面形成六角形突起; 同时, 由于热失配, 外延膜冷却至室温会残留更大的

热应力, 有可能会引起外延膜的龟裂及六角突起的剥落^[37], 最终导致晶体质量下降.

通过对 GaN 低温成核层生长时间、高温生长 V/III 比和生长温度的研究得到本实验室 HVPE 生长系统的优化条件为: 低温成核层在 600 °C 生长 2 min 左右, 高温生长温度在 1050 °C 附近, V/III 比在 30—40 之间.

3.5 优化生长条件生长 GaN 外延膜特性表征

3.5.1 GaN 外延膜表面形貌

分别利用 SEM 和 AFM 对优化生长条件下生长的 GaN 外延膜样品进行了表面形貌表征. 图 7 和图 8 分别是 GaN 外延膜的 SEM 和 AFM 照片, 从 SEM 照片可以看出 GaN 膜表面平整光滑, 没有观察到明显的六角微孔和六角金字塔形突起. 由 AFM 照片发现, GaN 外延膜表面呈现很好的二维生长台阶, 表面方均根粗糙度 (root mean square, RMS) 只有 0.334 nm, 表明我们的生长系统在优化

条件下生长 GaN 外延膜采取二维生长模式.

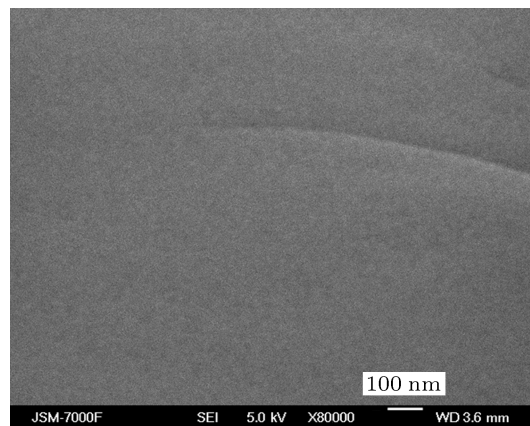


图 7 优化生长条件生长 GaN 外延膜 SEM 照片

3.5.2 GaN 外延膜晶体质量

图 9 是优化生长条件下生长的 GaN 外延膜 (002) 和 (102) 面摇摆曲线, 其 FWHM 分别为 317 和 343 arcsec, 表明 HVPE 技术生长的 GaN 膜具有良好的晶体质量.

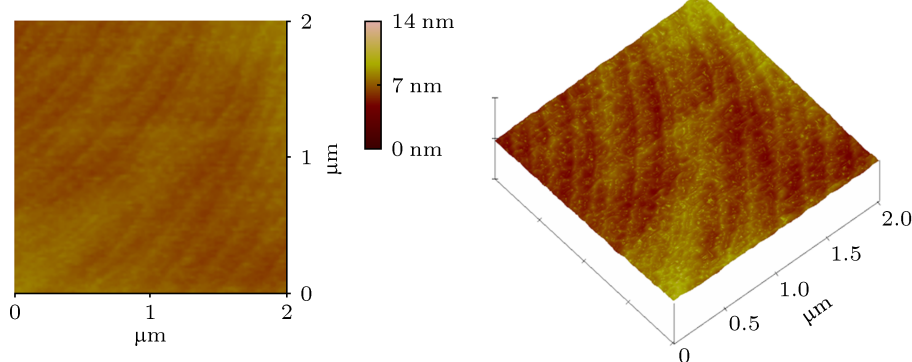


图 8 优化生长条件生长 GaN 外延膜 AFM 照片

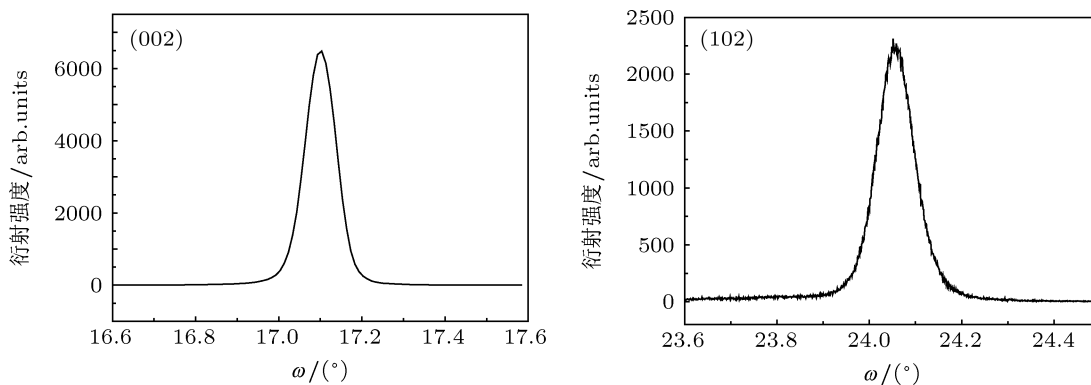


图 9 优化生长条件生长 GaN 外延膜 (002) 和 (102) 面摇摆曲线

为了精确确定 GaN 外延膜的晶格常数, 分别对样品六个不同方位角位置 (每次测量旋转 60°) 进行了 ω - 2θ 扫描. 其中晶格常数 a 由多个非对称面测试计算得到, 取平均值. 样品的晶格常数分别为: $\bar{c} = 5.1856 \text{ \AA}$, $\bar{a} = 3.1875 \text{ \AA}$. 此外, 利用以下公式计算了样品中的垂直应变和面内应变:

$$\varepsilon_c = \frac{\bar{c} - c_0}{c_0}, \quad \varepsilon_a = \frac{\bar{a} - a_0}{a_0}, \quad (3)$$

其中 $c_0 = 5.18523 \text{ \AA}$ 和 $a_0 = 3.18926 \text{ \AA}$, 分别为无应变的 GaN 体材料的晶格常数^[41]. 代入数据可得垂直应变和面内应变分别为 6.58×10^{-5} 和 -5.52×10^{-4} , 表明样品中存在较大的面内压应变. 这主要是因为 c 面蓝宝石衬底面内晶格常数与 GaN 材料存在较大的晶格失配 (高达 13%)^[42], 生长过程中 GaN 晶格受到蓝宝石的挤压, 导致晶格常数 a 减小, 而 GaN 晶格的 c 晶向是自由生长方向受衬底影响较小, 但是晶体结构变形满足泊松方程, 故晶格常数 c 略有增加.

3.5.3 GaN 外延膜光致发光谱 (photoluminescence, PL)

图 10 是优化生长条件生长的 GaN 外延膜 7 K 下测试的光致发光谱. PL 谱中近带边发射峰 (near band edge emission, NBE) 为 3.478 eV 附近的中性施主束缚激子发射峰 (D^0X), 半高宽为 10 meV, 在 2.2 eV 附近与晶体缺陷相关的黄带强度非常弱, 表明外延膜具有优异的光学特性. 由于 GaN 外延膜中存在压应力, 近带边发射峰相对于无应变 GaN (3.467 eV)^[43] 蓝移了 11 meV. 插图显示了近带边发射峰附近的详细情况. 由于中性施主束缚激子发射峰强度很强, 掩盖了 GaN 价带劈裂产生的三个子带相对应三种自由激子发射峰^[44], 弱的 A- 激子发射峰导致主峰产生轻微不对称. 由于施主-受主对复合在低能量一侧呈现多个发射峰, 3.402 eV 为中性施主束缚激子声子伴峰, 3.286 eV 为施主-受主对复合发射峰, 施主-受主对复合单声子伴峰位于 3.208 eV, 更低能量还存在很弱的施主-受主对多声子伴峰.

3.5.4 GaN 外延膜拉曼光谱

六方纤锌矿晶体结构 GaN 基材料, 属于 $C_{6v}^4(P6_3mc)$ 点群. 由群论知识可知, 存在一个 A_1 , 一个 E_1 , 两个 E_2 以及两个 B_1 光学声子模. 其中 A_1 和 E_1 , 拉曼和红外都是激活的, E_2 模只是拉曼激活, B_1 模是沉寂的 (拉曼和红外都不能激活). 对于高质

量的 GaN 外延膜, 如果入射光垂直样品表面入射, 由拉曼选择定则判断只有 $A_1(LO)$ 模和 $E_2(\text{high})$ 模可以观测到, 其他模式全是禁止的^[45].

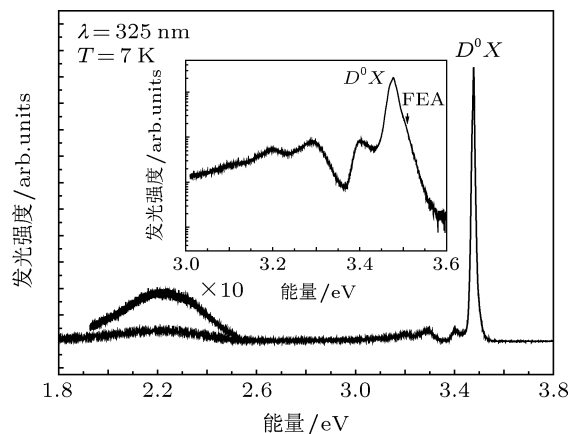


图 10 优化生长条件生长 GaN 外延膜低温 PL 谱

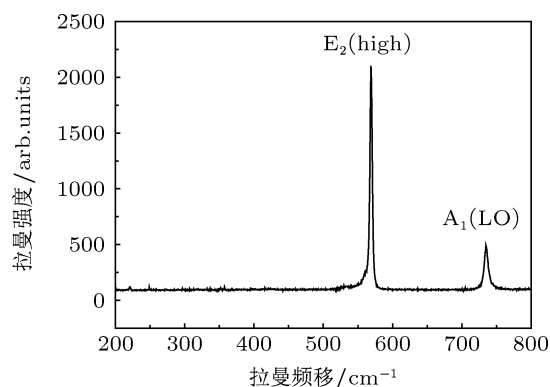


图 11 优化生长条件生长 GaN 外延膜拉曼光谱

图 11 为优化生长条件生长的 GaN 外延膜室温拉曼光谱, $E_2(\text{high})$ 模式峰和 $A_1(LO)$ 模式峰分别位于 568.7 cm^{-1} 和 734.5 cm^{-1} . $E_2(\text{high})$ 模式峰通常作为纤锌矿晶体材料判断应力的特征峰, 它的频移与应力密切相关, 蓝移表明外延膜中存在压应力, 而红移则证明含有张应力. 对于无应变的 GaN 体材料, $E_2(\text{high})$ 模式峰位于 567.6 cm^{-1} ^[46]. 图 11 中 $E_2(\text{high})$ 模式峰位相对于无应变的 GaN 体材料蓝移了 1.1 cm^{-1} , 表明 GaN 外延膜中存在压应力. 这与 XRD 和光致发光谱测试结果保持一致.

4 结论

本文系统研究了氢化物气相外延生长 GaN 膜过程中, 低温成核层生长时间、高温生长时的 V/III 比以及生长温度对外延膜的晶体质量的影响. 研究

发现合适的低温成核层为后续高温生长提供成核中心, 促进外延膜与衬底间的界面自由能的降低, 增强成核岛的横向生长; 优化 V/III 和最佳生长温度有利于降低晶体缺陷密度, 促进横向生长, 并促使前期 GaN 成核岛横向生长接合, 最终增强外延膜的二维模式生长. 研究得到本实验室 HVPE 生长系统的优化条件为: 低温成核层在 600 °C 生长 2 min, 高温生长温度在 1050 °C, 附近 V/III 比在 30—40 之间.

利用扫描电子显微镜和原子力显微镜对优化条件下生长的 GaN 外延膜表面形貌分析表明, 膜表面平整光滑, 没有观察到明显的六角微孔和六角金字塔形突起, 并呈现很好的二维生长台阶, 表面方均根粗糙度只有 0.334 nm, 说明本实验室生长系统在优化条件下生长 GaN 外延膜采取二维生长模式. 高分辨 XRD 研究发现, GaN 外延膜 (002) 和

(102) 面摇摆曲线 FWHM 分别为 317 和 343 arcsec, 表明具有良好的晶体质量, 但由于衬底与外延膜之间的晶格失配, 样品中存在面内压应变. 低温 PL 研究发现, PL 谱中近带边发射峰为 3.478 eV 附近的中性施主束缚激子发射峰, FWHM 为 10 meV, 而在 2.2 eV 附近与晶体缺陷相关的黄带强度非常弱, 表明外延膜具有优异的光学特性, 但是外延膜中的压应力, 导致近带边发射峰相对于无应变 GaN 产生 11 meV 的蓝移. 常温拉曼光谱特征峰分别为 568.7 cm^{-1} 附近的 E_2 (high) 模式峰和 734.5 cm^{-1} 附近的 $A_1(\text{LO})$ 模式峰. E_2 (high) 峰与无应变的 GaN 体材料比较, 发生 1.1 cm^{-1} 蓝移, 进一步验证了 GaN 外延膜中存在压应力. XRD, PL 谱以及拉曼光谱研究表明, 优化条件下生长的 GaN 外延膜具有良好的晶体质量和光电特性.

- [1] Nakamura S, Senoh M, Iwasa N, Nagahama S, Yamada T, Mukai T 1995 *Jpn. J. Appl. Phys.* **34** L1332
- [2] Zhang J P, Chitnis A, Adivarahan V, Wu S, Mandavilli V, Pachipulusu R, Shatalov M, Simin G, Yang J W, Khan M A 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 4910
- [3] Andre Y, Trassoudaine A, Tourret J, Cadoret R, Gil E, Castelluci D, Aoude O, Disseix P 2007 *J. Cryst. Growth* **306** 86
- [4] Lee D Y, Han S H, Lee D J, Lee J W, Kim D J, Kim Y S, Kim S T, Leem J Y 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 011115
- [5] Mei J, Liu R, Ponce F A, Omiya H, Mukai T 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 171922
- [6] Maruska H P, Tietjen J J 1969 *Appl. Phys. Lett.* **15** 327
- [7] Hageman P R, Kirilyuk V, Corbeek W H M, Weyher J L, Lucznik B, Bockowski M, Porowski S, Müller S 2003 *J. Cryst. Growth* **255** 241
- [8] Ishibashi A, Kidoguchi I, Sugahara G, Ban Y 2000 *J. Cryst. Growth* **221** 338
- [9] Tourret J, Gourmala O, André Y, Trassoudaine A, Gil E, Castelluci D, Cadoret R 2009 *J. Cryst. Growth* **311** 1460
- [10] Nam O H, Bremser M D, Zheleva T S, Davis R F 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 2638
- [11] Zheleva T S, Nam O H, Bremser M D, Davis R F 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 2472
- [12] Akasaki I, Amano H, Koide Y, Hiramatsu K, Sawaki N 1989 *J. Cryst. Growth* **98** 209
- [13] Sumiya M, Ogusu N, Yotsuda Y, Itoh M, Fuke S, Nakamura T, Mochizuki S, Sano T, Kamiyama S, Amano H, Akasaki I 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 1311
- [14] Xue J S, Hao Y, Zhang J C, Ni J Y 2010 *Chin. Phys. B* **19** 057203
- [15] Lin Z Y, Zhang J C, Zhou H, Li X G, Meng F N, Zhang L X, Ai S, Xu S R, Zhao Y, Hao Y 2012 *Chin. Phys. B* **21** 126804
- [16] Ni Y Q, He Z Y, Zhong J, Yao Y, Yang F, Xiang P, Zhang B J, Liu Y 2013 *Chin. Phys. B* **22** 088104
- [17] Peng D S, Chen Z G, Tan C C 2012 *Chin. Phys. B* **21** 128101
- [18] Zhao W, Wang L, Wang J X, Luo Y 2011 *Chin. Phys. B* **20** 076101
- [19] Qiu K, Zhong F, Li X H, Yin Z J, Ji C J, Han Q F, Chen J R, Cao X C, Wang Y Q 2007 *Chin. Phys.* **16** 2082
- [20] Zhou A, Xiu X Q, Zhang R, Xie Z L, Hua X M, Liu B, Han P, Gu S L, Shi Y, Zheng Y D 2013 *Chin. Phys. B* **22** 017801
- [21] Du Y H, Wu J J, Luo W K, John G, Han T, Tao Y B, Yang Z J, Yu T J, Zhang G Y 2011 *Chin. Phys. B* **20** 098101
- [22] Wang L, Wang J X, Zhao W, Zou X, Luo Y 2010 *Chin. Phys. B* **19** 076803
- [23] Chen Z, Yang W, Liu L, Wan C H, Li L, He Y F, Liu N Y, Wang L, Li D, Chen W H, Hu X D 2012 *Chin. Phys. B* **21** 108505
- [24] Jiang R, Lu H, Chen D J, Ren F F, Yan D W, Zhang R, Zheng Y D 2013 *Chin. Phys. B* **22** 047805
- [25] Chen X L, Kong F M, Li K, Gao H, Yue Q Y 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 017805 (in Chinese) [陈新莲, 孔凡敏, 李康, 高晖, 岳庆尧 2013 物理学报 **62** 017805]
- [26] Le L C, Zhao D G, Wu L L, Deng Y, Jiang D S, Zhu Jian J, Liu Z S, Wang H, Zhang S M, Zhang B S, Yang H 2011 *Chin. Phys. B* **20** 127306
- [27] Martin D, Napierala J, Ilegems M, Butté R, Grandjean N 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 241914
- [28] Hersee S D, Ramer J, Zheng K, Kranenberg C, Malloy K, Banas M, Goorsky M 1995 *J. Electron. Mater.* **24** 1519
- [29] Wickenden A E, Wickenden D K, Kistenmacher T J 1994 *J. Appl. Phys.* **75** 5367
- [30] Meng F Y, Han I, McFelea H, Lindow E, Bertram R, Werkhoven C, Arena C, Mahajan S 2011 *J. Cryst. Growth* **327** 13
- [31] Heying B, Wu X H, Keller S, Li Y, Kapolnek D, Keller B P, Denbaars S P, Speck J S 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 643
- [32] Ruterana P, Albrecht M, Neugebauer J 2003 *Nitride Semiconductors: Handbook on Materials and Devices* (New York: Wiley-VCH) p49
- [33] Lucznik B, Pastuszka B, Grzegory I, Boćkowski M, Kamler G, Staszewska E L, Porowski S 2005 *J. Cryst. Growth* **281** 38
- [34] Ito T, Sumiya M, Takano Y, Ohtsuka K, Fuke S 1999 *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** 649
- [35] Kim S Y, Lee H J, Park S H, Lee W, Jung M N, Fujii K, Goto T, Sekiguchi T, Chang J, Kil G, Yao T 2010 *J. Cryst. Growth* **312** 2150

- [36] Freitas Jr J A 2010 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43** 073001
 [37] Ueda T, Yuri M, Harris Jr J S 2011 *Jpn. J. Appl. Phys.* **50** 085501
 [38] Solomon G S, Miller D J, Ramsteiner M, Trampert A, Brandt O, Ploog K H 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 181912
 [39] Paskova T, Valcheva E, Birch J, Tungasmita S, PPeresson P O Å, Beccard R, Heuken M, Monemar M 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 5729
 [40] Wood D A, Parbrook P J, Lynch R J, Lada M, Cullis A G 2001 *Phys. Stat. Sol. A* **188** 641
 [41] Darakchieva V, Monemar B, Usui A 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 031911
 [42] Jain S C, Willander M, Narayan J, Overstraeten R V 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 965
 [43] Kisielowski C, Kruger J, Ruvimov S, Suski T, Ager III J W, Jones E, Liliental-Weber Z, Rubin M, Weber E R, Bremser M D, Davis R F 1996 *Phys. Rev. B* **54** 17745
 [44] Monemar B 2001 *J. Phys.: Condens. Matter* **13** 7011
 [45] Oh E, Lee S K, Park S S, Lee K Y, Song I J, Han J Y 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 273
 [46] Davydov V Y, Kitaev Y E, Goncharuk I N, Smirnov A N, Graul J, Semchinova O, Uffmann D, Smirnov M B, Mirgorodsky A P, Evarestov R A 1998 *Phys. Rev. B* **58** 12899

Optimization of the parameters for growth high-quality GaN film by hydride vapor phase epitaxy*

Zhang Li-Li¹⁾ Liu Zhan-Hui^{2)†} Xiu Xiang-Qian¹⁾ Zhang Rong¹⁾ Xie Zi-Li¹⁾

1) (Key Laboratory of Advanced Photonic and Electronic Materials, School of Electronic Science and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

2) (School of Physics and Optoelectronic Engineering, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China)

(Received 12 May 2013; revised manuscript received 17 July 2013)

Abstract

In this paper, the processing parameters of growing GaN epilayer by hydride vapor phase epitaxy are optimized. The influences of the low-temperature (LT) nucleation layer growth time, V/III precursor ratio and the growth temperature on GaN layer are investigated by the high-resolution X-ray diffraction (HRXRD) signature for the asymmetric and symmetric reflections. The investigation finds that the LT-nucleation layer not only supplies the nucleation centers having good crystal quality, but also promotes the lateral growth of the sequent high temperature (HT) growth. The optimal LT nucleation layer growth time, V/III precursor ratio and the growth temperature can effectively enhance lateral growth to reduce the crystal defects and are favorable to converting the growth mechanism from three-dimension to two-dimension in HT growth. The structural and optoelectronic properties of the as-grown GaN layer with a thickness of 15 μm at the optimal parameters are studied by scanning electron microscopy, atomic force microscopy (AFM), HRXRD, Raman spectra, and photoluminescence (PL) measurements. X-ray rocking curves show that the full widths at half maximum of (002) and (102) are 317 and 343 arcsec, respectively. The surface roughness (rms: root mean square) is 0.334 nm detected using AFM. These characteristics show that the sample has good lattice quality and smooth surface morphology. In PL spectrum, the near band edge emission is dominated by emission from excitons bound to neutral donors (D^0X) near 3.478 eV with 11 meV blue-shift and the yellow band emission is very weak. The results indicate that the GaN layer has good crystal quality and excellent optoelectronic properties, but a little biaxial in-plane compressive strain also exists in it due to the lattice and thermal mismatch.

Keywords: gallium nitride, hydride vapor phase epitaxy, low temperature nucleation layer

PACS: 81.05.Ea, 81.15.Kk, 68.55.-a, 78.55.-m

DOI: 10.7498/aps.62.208101

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant Nos. 2011CB301900, 2012CB619304), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60990311, 60906025, 61176063), the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51002079, 21203098), and the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2011AA03A103).

† Corresponding author. E-mail: mapleer@163.com