

文章编号: 1000-7032(2012)10-1084-05

外延在蓝宝石衬底上的非掺杂 GaN 研究

李影智, 邢艳辉*, 韩 军, 陈 翔, 邓旭光, 徐 晨

(北京工业大学电子信息与控制工程学院 光电子技术省部共建教育部重点实验室, 北京 100124)

摘要: 采用改变生长条件的方法制备 GaN 薄膜, 在(0001)面蓝宝石衬底上利用金属有机物化学气相沉积技术制备了不同样品, 并借助 X 射线双晶衍射仪(XRD)、PL 谱测试仪和光学显微镜对材料进行了分析。XRD (0002)面和(10 $\bar{1}2$)面测试均表明 TMGa 流量为 70 cm³/min 时样品位错密度最低。利用该 TMGa 流量进一步制备了改变生长温度的样品。XRD 和 PL 谱测试结果表明, 提高生长温度有利于提高 GaN 样品的晶体质量和光学性能。最后, 利用光学显微镜对样品的表面形貌进行了分析。

关键词: 金属有机物化学气相沉积(MOCVD); 非掺杂氮化镓(GaN); X 射线双晶衍射(DCXRD); 光致荧光(PL)光谱

中图分类号: O484

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20123310.1084

Investigation of Non-doped GaN Grown on Sapphire Substrate

LI Ying-zhi, XING Yan-hui*, HAN Jun, CHEN Xiang, DENG Xu-guang, XU Chen

(Key Laboratory of Opto-electronics Technology, Ministry of Education, College of Electronic Information and Control Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

* Corresponding Author, E-mail: xingyanhui@bjut.edu.cn

Abstract: GaN thin films were prepared by changing the growth condition. The epitaxial layers were grown by metal-organic vapor phase epitaxy on sapphire (0001) substrates, and were characterized by photoluminescence, optical microscope and X-ray double crystal diffraction. In the experiment, we used full width at half maximum of X-ray double crystal diffraction to detect the dislocation density, and found the samples dislocation density was lowest when TMGa flows at 70 cm³/min. Using the best value of TMGa flows, we grew the samples by changing the growth temperature. Photoluminescence spectra showed that higher growth temperature is conducive to improve the optical properties, reduce the Ga vacancies density in the GaN samples, and improve the quality of GaN crystal. Optical microscope test indicated that the increasing of the growth temperature will improve the surface morphology, it gives the same conclusion with photoluminescence spectra test.

Key words: metal-organic chemical vapor deposition(MOCVD); non-doped GaN; double-crystal X-ray diffraction; photoluminescence spectra

收稿日期: 2012-07-05; 修订日期: 2012-08-13

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863 计划)(2008AA03Z402); 北京市自然科学基金(4102003, 4112006, 4092007); 国家自然科学基金(61204011, 61107026)资助项目

作者简介: 李影智(1987-), 男, 北京人, 主要从事氮化镓外延及测试的研究。

E-mail: lyz@emails.bjut.edu.cn

1 引 言

GaN 为直接带系材料,具有禁带宽度大、击穿电场高、电子饱和和漂移速度快等特点^[1-5],在光电子与微电子领域具有极大的应用价值,是制备高亮度发光二极管(LED)^[6-7]、激光器(LD)^[8]、高电子迁移率晶体管(HEMTs)^[9]等电子器件的理想材料。由于 GaN 基材料中存在大量的空位、替位原子等本征缺陷及位错等线缺陷,GaN 基光电子器件的发展一直受到约束。通过对 GaN 生长条件的控制可以在一定程度上减少这些缺陷。K. Saarinen 等^[10]的研究表明,改变 GaN 材料生长时的 V/Ⅲ比会影响 GaN 材料的质量,在富氮生长情况下会产生大量 Ga 空位。T. Wang 等^[11]的研究表明,提高生长温度会降低载流子密度、提高载流子迁移率、并减小 Ga 空位的密度。这两篇文献的研究都与 Ga 空位有关,但至今为止,Ga 空位的起源和解释还没有被统一,一直被众多研究者研究讨论。

目前,金属有机化学气相沉积(MOCVD)是应用最广泛的制备商用 GaN 基电子器件的材料生长技术。利用该技术生长 GaN 基电子器件时,Ga 流量和生长温度是影响 GaN 材料质量的重要生长参数。因此,本文从 Ga 流量和生长温度两方面对非掺杂 GaN 材料外延的影响进行了研究,生长出了质量较好的 GaN 材料,并对 Ga 空位的影响进行了讨论。

2 实 验

本实验所有样品均在美国 Veeco 公司生产的 D180 型 MOCVD 设备上制备。衬底为 *c*-面蓝宝石(0001),采用三甲基镓(TMGa)作为 Ga 源,高纯氨气(NH₃)作为 N 源,氢气(H₂)作为载气。外延生长过程如下:首先将表面处理干净的 *c*-面蓝宝石衬底放入 MOCVD 反应腔内,在氢气气氛下将反应室温度升高到 1 100 °C 并保持 3 min,以清洁蓝宝石衬底;清洁完毕后,将温度降至 535 °C,生长厚度为 30 nm 的 GaN 缓冲层。缓冲层上按照不同条件生长非掺杂 GaN,生长厚度均为 3.5 μm。

首先,我们只改变 Ga 流量生长了 3 个样品: Sample A、Sample B 和 Sample C,生长温度为 1 060 °C, TMGa 流量分别为 55, 70, 80 cm³/min。测试后发现 Sample B 的位错密度最低,因此利用

Sample B 的 TMGa 流量进行了改变生长温度的 GaN 样品生长。改变生长温度制备了两个样品: Sample D 和 Sample E,生长温度分别为 1 040 °C 和 1 080 °C。

样品的表面形貌采用奥林巴斯高倍光学显微镜(Olympus BX51M)观察,材料性能采用 X 射线双晶衍射仪(Bede QC200)测量,光学性能采用英国 Accent 公司生产的 RPM2000 型荧光光谱仪(PL 谱测试)测量。

3 结果与讨论

图 1 为 Sample A、Sample B 和 Sample C 3 个样品的 X 射线双晶衍射峰值半高宽(FWHM)随 TMGa 流量的变化,其中插图是 Sample B(0002)面的 FWHM 测试图。GaN(0002)和(10 $\bar{1}2$)面的 X 射线双晶衍射 FWHM 分别表征了材料的螺位错密度和刃位错密度的大小^[1]。由图 1 可见,3 个样品的 FWHM 随着 TMGa 流量的增加先减小后增大。FWHM 值和材料中的位错密度成正比,因此 3 个样品的位错密度也随着 TMGa 流量的增加先减小后增大。虽然材料生长时加入了缓冲层,但还是无法生长出没有缺陷的 GaN 材料,因为缓冲层无法完全阻挡所有的缺陷向外延 GaN 材料中的传播,位错就是缺陷的一种。因此,降低位错密度可以提高晶体质量。

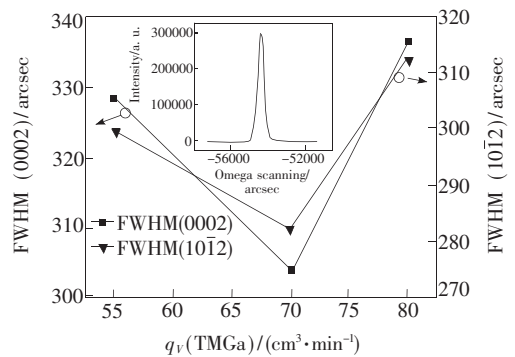


图 1 样品的半高宽(FWHM)随 TMGa 流量的变化
Fig. 1 The FWHM of samples as a function of TMGa

由以上实验结果发现,在 TMGa 流量为 70 cm³/min 时,样品的 X 射线双晶衍射(0002)面和(10 $\bar{1}2$)面的 FWHM 最小。由于 FWHM 表征了位错密度的大小,因此 Sample B 在 3 个样品中的位错密度最低。为了进一步提高晶体质量,我们将 TMGa 流量设为 70 cm³/min,改变生长温度生长了另外两个样品: Sample D 和 Sample E,生长温

度分别为 1 040 °C 和 1 080 °C。

根据下面的公式可以计算位错密度^[12]：

$$D = \beta^2 / (2\pi \times \ln 2 \times b^2), \quad (1)$$

公式中 D 为位错密度, β 为 X 射线双晶衍射的 FWHM, b 为伯格斯矢量。表 1 给出了 3 个样品的 FWHM 测量值和位错密度计算值。由表 1 可以看出, 3 个样品中 Sample B 的位错密度最低, Sample D 最高。

表 1 样品的 FWHM 及位错密度

Table 1 FWHM and dislocation density of samples

样品	生长温度/ °C	FWHM (0002)/ arcsec	螺位错 密度/ cm ⁻²	FWHM (10 $\bar{1}$ 2)/ arcsec	刃位错 密度/ cm ⁻²
B	1 060	304	1.9×10^8	282	8.9×10^7
D	1 040	349	2.5×10^8	299	9.9×10^7
E	1 080	321	2.1×10^8	288	9.3×10^7

虽然 X 射线双晶衍射的半高宽可以表征材料的位错密度, 但仅凭借位错密度来判断 GaN 样品的质量好坏还不够。非掺杂 GaN 外延膜中会形成相当数量的本征点缺陷和位错等线缺陷^[13-14], 这些缺陷在禁带中形成陷阱、复合中心等缺陷能级, 参与辐射复合过程。因此, 为了进一步了解样品的质量, 利用 PL 谱对其进行了研究^[15]。图 2 给出了 Sample B、Sample D 和 Sample E 3 个样品的带边峰峰强与黄光带峰强的比值 ($I_{BE} : I_{YL}$) 随生长温度的变化曲线, 其中插图是 Sample E 的 PL 谱测试图。

由图 2 中的插图可以看出, 峰值中心在 362 nm 处有一个很明显的带边吸收峰, 发光波长中心在 571 nm 处为黄光带吸收峰。黄光带对非掺杂 GaN 材料后续制造电子产品有着不良的影响, 因此人们一直在寻找引起黄光带的缺陷来源。文

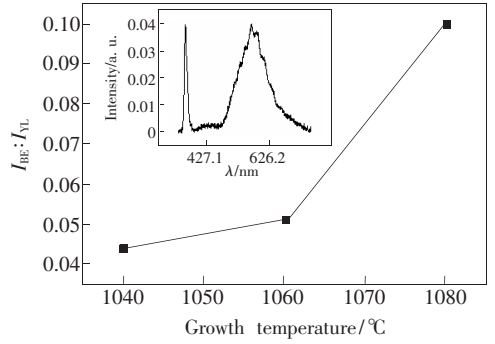


图 2 $I_{BE} : I_{YL}$ 随生长温度的变化

Fig 2 The $I_{BE} : I_{YL}$ of samples as a function of growth temperature

献^[16]指出, 非掺杂 GaN 样品的 PL 测试谱中的黄光带主要有两方面来源: 一是来自生长中的 C 掺杂引起的晶格缺陷, 二是由于 Ga 空位等材料本征缺陷造成的。本实验所用的材料在生长过程中没有进行有意的掺杂, 基本可以忽略 C 掺杂造成的晶格缺陷的影响, 因此判断 PL 谱中的黄光带主要与材料中的 Ga 空位缺陷有关。

Ga 空位在 GaN 材料中起到受主能级的作用^[17], 因此在把 GaN 材料制作成发光器件时, Ga 空位会参与发光过程, 吸收比 GaN 禁带宽度小的能量, 影响器件的发光性能。减少 Ga 空位对于将非掺杂 GaN 材料应用在发光材料领域有着很好的促进作用。 $I_{BE} : I_{YL}$ 可以反映材料中 Ga 空位缺陷的多少。由图 2 可以看出, Sample E 的 $I_{BE} : I_{YL}$ 最大, 所以 Sample E 中的 Ga 空位最少。

从以上结果可以看出, sample E 的光学性能最好, 位错密度和 Simple B 相差不大。对于制作 GaN 基电子器件来说, Simple E 的质量更好。

样品表面形貌也是判断材料生长好坏的一个因素, 样品的很多特性最终都会在材料的表面形貌上表现出来, 如位错过多会使材料表面产生裂

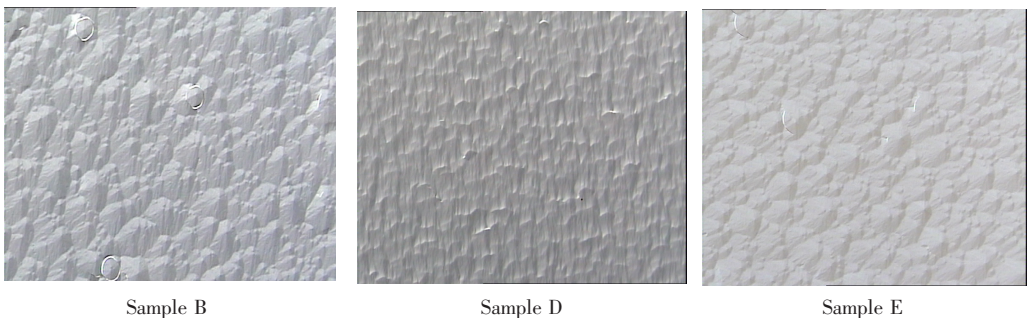


图 3 样品的表面形貌

Fig 3 The surface morphology of samples

纹等。图 3 是用高倍光学显微镜拍摄的放大 100 倍的 Sample B、Sample D 和 Sample E 的表面形貌。

由图 3 可见,随着生长温度的升高,GaN 表面形貌逐渐变好。Sample E 的表面平整,均匀度也很好,未见到表面裂纹。这是由于 Sample E 内部的 Ga 空位相对较少,螺位错和刃位错未随着生长的方向传播到 GaN 表面。高倍光学显微镜拍摄的样品表面形貌进一步验证了生长温度为 1 080 °C、TMGa 流量为 70 cm³/min 条件下生长的样品质量更好。1 080 °C 的高温不但使得 Ga 原子的动能增加,也使得 N 原子的动能增加,促使了 Ga 原子和 N 原子的结合,减少了 Ga 空位的数量。当生长温度降低时,N 原子动能的减小加剧了 Ga 空位的产生。Ga 空位的减少促使晶格生长更加完整,位错密度也被降低。

4 结 论

利用 MOCVD 生长了非掺杂 GaN 样品,研究了 TMGa 流量和生长温度对样品的光学性能、表面形貌及材料性能的影响。X 射线双晶衍射 (XRD)测试结果表明:在 TMGa 流量由 55 cm³/min 增加到 80 cm³/min 的过程中,样品的 FWHM 先减小后增大,说明样品中的位错密度在该流量范围内也是先减小后增大,并由此确定 70 cm³/min 为最佳 TMGa 流量。利用 70 cm³/min 这个 TMGa 流量进一步生长了改变生长温度的非掺杂 GaN 样品,PL 谱测试结果表明:1 080 °C 生长的样品的带边峰峰强与黄光带峰强之比最大,Ga 空位缺陷最少。综合 XRD 和 PL 谱的测试结果,我们认为 TMGa 流量为 70 cm³/min、温度为 1 080 °C 时生长的样品质量最好。

参 考 文 献:

- [1] Peng D S, Feng Y C, Wang W X, *et al.* A new method to grow high quality GaN film by MOCVD [J]. *Chin. Phys. Soc.* (物理学报), 2006, 55(7):3606-3610 (in Chinese).
- [2] Chen Y, Wang W X, Li Y, *et al.* High quality GaN layers grown on SiC substrates with AlN buffers by metalorganic chemical vapor deposition [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2011, 32(9):896-901 (in Chinese).
- [3] Wang L H, Liang J, Ma S F, *et al.* Synthesis and characterization of the GaN film [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, 29(1):152-155 (in Chinese).
- [4] Wang M Y, Yuan J S, Yu G H. Correlation of the yellow photoluminescence and excitation sources of GaN film grown by MOVPE [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2009, 30(1):73-76 (in Chinese).
- [5] Zhao G C, Li P X, Hao Y. The effect of etching time on the quality of GaN grown on sapphire substrate [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2010, 31(5):624-627 (in Chinese).
- [6] Kirste R, Collazo R, Callsen G, *et al.* Temperature dependent photoluminescence of lateral polarity junctions of metal organic chemical vapor deposition grown GaN [J]. *J. Appl. Phys.*, 2011, 110(9):093503-1-9.
- [7] Wang C H, Chang S P, Ku P H, *et al.* Hole transport improvement in InGaN/GaN light-emitting diodes by graded-composition multiple quantum barriers [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, 99(17):171106-1-3.
- [8] Skierbiszewski C, Siekacz M, Turski H, *et al.* AlGaIn-free laser diodes by plasma-assisted molecular beam epitaxy [J]. *Appl. Phys. Exp.*, 2012, 5(2):022104-1-3.
- [9] Berthet F, Guhel Y, Gualous H, *et al.* Characterization of the self-heating of AlGaIn/GaN HEMTs during an electrical stress by using Raman spectroscopy [J]. *Microelectronics Reliability*, 2011, 51(9-11):1796-1800.
- [10] Saarinen K, Seppala P, Oila J. Gallium vacancies and the growth stoichiometry of GaN studied by positron annihilation spectroscopy [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 73(22):3252-3255.
- [11] Wang T, Shirahama T, Sun H B, *et al.* Influence of buffer layer and growth temperature on the properties of an undoped GaN layer grown on sapphire substrate by metalorganic chemical vapor deposition [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 76(16):2220-2222.
- [12] Xu Z J. *Detection and Analysis of Semiconductor* [M]. Beijing: Science Press, 2007:155.
- [13] Zhang D, Bian J M, Qin F W, *et al.* Highly c-axis oriented GaN films grown on free-standing diamond substrates for high-power devices [J]. *Materials Research Bulletin*, 2011, 46(10):1582-1585.

- [14] Zhang L Q, Zhang C H, Gou J, *et al.* PL and XPS study of radiation damage created by various slow highly charged heavy ions on GaN epitaxial layers [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2011, 269(23):2835-2839.
- [15] Yonenaga I, Ohno Y, Taishi T. Optical properties of fresh dislocations in GaN [J]. *J. Cryst. Growth*, 2011, 318(1):415-417.
- [16] Zhao D G, Jiang D S, Yang H, *et al.* Role of edge dislocations in enhancing the yellow luminescence of n-type GaN [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 88(24):241917-1-3.
- [17] Xu S J, Li G, Chua S J. Observation of optically-active metastable defects in undoped GaN epilayers [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 72(19):2540-2543.

向您推荐《液晶与显示》——中文核心期刊

《液晶与显示》是中国最早创办的液晶学科专业期刊,也是中国惟一的液晶学科和显示技术领域综合性专业学术期刊。它由中国科学院长春光学精密机械与物理研究所、中国光学光电子行业协会液晶专业分会和中国物理学会液晶分会主办,科学出版社出版。

《液晶与显示》以研究报告、研究快报、综合评述和产品信息等栏目集中报道国内外液晶学科和显示技术领域最新理论研究、科研成果和创新技术,及时反映国内外本学科领域及产业信息动态,是宣传、展示我国该学科领域和产业科技创新实力与硕果,进行国际交流的平台。本刊是英国《科学文摘》(INSPEC)、美国《化学文摘》(CA)、俄罗斯《文摘杂志》(AJ)、美国《剑桥科学文摘》(CSA)、“中国科技论文统计源期刊”等 20 余种国内外著名检索刊物和文献数据库来源期刊。

《液晶与显示》征集有关各类显示材料及制备方法、液晶显示、等离子体显示、阴极射线管显示、发光二极管显示、有机电致发光显示、场发射显示、微显示、真空荧光显示、电致变色显示及其他显示、各类显示器件物理和制作技术、各类显示新型模式和驱动技术、显示技术应用、显示材料和器件的测试方法与技术、成像技术和图像处理等研究论文。《液晶与显示》热忱欢迎广大作者、读者广为利用,踊跃投稿。

《液晶与显示》为双月刊,国内定价 40 元。国内邮发代号:12-203;国外发行代号:4868BM。

地 址:长春市东南湖大路 3888 号

《液晶与显示》编辑部

邮 编:130033

电 话:(0431)86176059

E-mail: yjxs@ciomp.ac.cn

国内统一刊号:CN 22-1259/04

国际标准刊号:ISSN 1007-2780

国际刊名代码(CODEN):YYXIFY

传 真:(0431)84695881

网 址:www.yjxs.com