

文章编号: 1000-7032(2012)06-0581-05

## 初始化生长条件对 $a$ -GaN 中应变的影响

贾 辉<sup>1,2</sup>, 陈一仁<sup>1,2</sup>, 孙晓娟<sup>1,2</sup>,  
黎大兵<sup>1\*</sup>, 宋 航<sup>1</sup>, 蒋 红<sup>1</sup>, 缪国庆<sup>1</sup>, 李志明<sup>1</sup>

(1. 发光学及应用国家重点实验室 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033;

2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039)

**摘要:** 利用高分辨 X 射线衍射 (HRXRD) 与拉曼散射光谱 (Raman scattering spectra) 研究了氮化处理与低温 AlN 缓冲层对低压金属有机化学气相沉积 (LP-MOCVD) 在  $r$  面蓝宝石衬底上外延的  $a$  面 GaN 薄膜中的残余应变的影响。实验结果表明: 与氮化处理后生长的  $a$ -GaN 相比, 使用低温 AlN 缓冲层后生长的  $a$ -GaN 具有较小的摇摆曲线的半高宽和较低的残余应变, 而且其结构各向异性和残余应变各向异性也均有一定程度的降低。因此, 与氮化处理相比, 低温 AlN 缓冲层更有利于  $a$ -GaN 的生长。

**关键词:**  $a$ -GaN; 各向异性; 拉曼散射光谱; 残余应变

中图分类号: O471

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20123306.0581

## Effect of Initial Growth Conditions on The Strain in $a$ -plane GaN

JIA Hui<sup>1,2</sup>, CHEN Yi-ren<sup>1,2</sup>, SUN Xiao-juan<sup>1,2</sup>, LI Da-bing<sup>1\*</sup>,  
SONG Hang<sup>1</sup>, JIANG Hong<sup>1</sup>, MIAO Guo-qing<sup>1</sup>, LI Zhi-ming<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Luminescence and Applications, Changchun Institute of Optics,  
Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

\* Corresponding Author, E-mail: lidb@ciomp.ac.cn

**Abstract:** The effect of nitridation treatment and the low temperature (LT) AlN buffer on structure and strain of  $a$ -plane GaN epilayers grown on  $r$ -plane sapphire by low pressure metalorganic chemical vapor deposition (LP-MOCVD) has been investigated by high resolution X-ray diffraction (HRXRD) and polarized Raman scattering spectra in backscattering configurations. For the sample using the LT-AlN buffer, the full widths at half maximum (FWHM) of X-ray rocking curves (XRC) and the strain of  $a$ -plane GaN are lower comparing with that of the sample with nitridation, which is consistent with the smaller in-plane stress anisotropic distribution in  $a$ -plane GaN epilayers with LT-AlN buffer.

**Key words:**  $a$ -GaN; anisotropic; Raman spectroscopy; strain

收稿日期: 2012-03-09; 修订日期: 2012-03-20

基金项目: 国家基础研究发展计划(2011CB301901); 国家自然科学基金(51072196, 51072195); “863”计划(2011AA03A111)资助项目

作者简介: 贾辉(1984-), 男, 山东枣庄人, 主要从事 GaN 基材料的外延生长与器件的研究。

E-mail: jia8488ciomp@hotmail.com

## 1 引 言

以 GaN 为代表的宽禁带半导体材料是继 Si、GaAs 后迅速发展起来的半导体材料。通常情况下,在  $c$  面蓝宝石或 6H-SiC 衬底上生长得到极性  $c$  面铅锌矿 GaN 基材料。但是,极性  $c$  面 GaN 基材料在沿  $[0001]$   $c$  方向存在很强的自发极化和压电极化电场<sup>[1]</sup>。极化电场在多量子阱结构中会造成明显的能带弯曲<sup>[2]</sup>,导致电子和空穴的波函数在空间分布上的分离,即量子束缚斯塔克效应。这种效应会降低量子的复合效率并使发光峰红移<sup>[3]</sup>。沿  $[\bar{1}1\bar{2}0]$   $a$  方向与沿  $[\bar{1}100]$   $m$  方向生长的非极性面材料,由于它的极化电场是垂直于生长方向的,故不存在极化电场的影响<sup>[4-6]</sup>。由于缺少同质衬底,非极性 GaN 基材料主要是通过异质外延得到。 $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> 和  $r$  面蓝宝石是目前普遍采用的用于制备非极性 GaN 基材料的两种衬底材料。与  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> 相比, $r$  面蓝宝石因其在高温下稳定且在其上生长的 GaN 材料背景掺杂浓度低等原因,是一种更有前途的衬底材料,因此在  $r$  面蓝宝石上生长  $a$ -GaN 成为这一领域的研究热点。

由于  $a$ -GaN 和  $r$  面蓝宝石衬底之间存在晶格失配和热失配且平面内各向异性,因此有必要研究  $a$ -GaN 薄膜的应变分布,这对于改善材料的质量有着重要的意义。本文研究了低温 AlN 缓冲层与氮化衬底对在  $r$  面蓝宝石上生长  $a$ -GaN 外延膜的质量和应变的影响。

## 2 实 验

利用 AIXTRON 200/4 RF-S MOCVD 设备在  $r$  面蓝宝石衬底上生长  $a$  面 GaN 薄膜,其中 Ga、Al 和 N 源分别为三甲基镓 (TMGa)、三甲基铝 (TMA1) 和氨气 (NH<sub>3</sub>)。外延生长  $a$ -GaN 薄膜之前,为了解吸附杂质先在 1 050 °C 的氢气氛下烘烤  $r$  面蓝宝石衬底 5 min;然后在 1 000 °C 下氮化蓝宝石衬底(标记为样品“Nitr.”)或者在 900 °C 下生长低温 AlN 缓冲层(标记为样品“Buf.”);最后在 950 °C 相同的参数条件下外生长  $a$ -GaN 薄膜。氮化衬底与低温 AlN 缓冲层的生长时间均为 5 min。

利用德国 Bruker 公司生产的 D8 Discover 型高分辨 X 射线衍射仪测定薄膜的结构,管电压为

20 kV,管电流为 20 mA,扫描范围为 30° ~ 70°。利用法国 Jobin Yvon 公司的 LABRAM 微区 Raman 散射光谱仪测量材料的 Raman 散射光谱,以 488 nm 的 Ar<sup>+</sup> 激光器作为激发源,在室温下测量。Raman 散射的测量采用  $x(y, y+z) - x$  的背散射配置,这种配置测试简单,接受信号灵敏度较高,并且用单晶 Si 标定。

## 3 结果与讨论

为了确认是否获得了  $a$ -GaN 外延层,进行了 HRXRD 的  $2\theta$ - $\omega$  扫描。图 1 给出了在  $r$  面蓝宝石外延的 GaN 薄膜的 HRXRD  $2\theta$ - $\omega$  扫描的衍射图。图中样品“Nitr.”的衍射峰位于 52.5° 和 57.8°,分别来源于  $r$  面蓝宝石衬底的 (2204) 面与 GaN 的 (1120) 面的衍射;样品“Buf.”的衍射峰位于 52.6°, 57.8°, 59.4°, 分别来源于  $r$  面蓝宝石衬底的 (2204) 面、GaN 的 (1120) 面及微弱的低温 AlN 缓冲层的 (1120) 面的衍射。在测量精度范围内没有观测到 GaN 的 (0002) 及其他面的衍射峰,表明获得的是单一取向的  $a$ -GaN<sup>[7-8]</sup>。

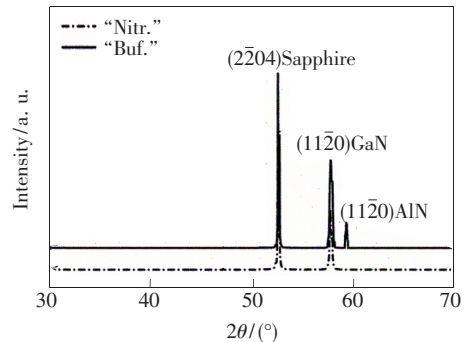


图 1 样品“Nitr.”与样品“Buf.”沿 GaN(1120) 衍射面的高分辨 X 射线对称  $\omega$ - $2\theta$  扫描图

Fig. 1  $\omega$ - $2\theta$  scans across the (1120) GaN reflection of "Nitr." sample and "Buf." sample

通过 HRXRD 测量了样品“Nitr.”与样品“Buf.”的摇摆曲线的半高宽与立体方位角的关系,主要比较了 (1120) 两个立体角方向沿  $c$  轴和  $m$  轴的摇摆曲线。通常情况下当入射光的投影平行于  $[0001]$  方向时的立体方位角定义为零。如图 2 所示,两个样品的半高宽和立体方位角之间的关系都呈现 M 形的结构各向异性特征。在以前关于 MOCVD 生长  $a$ -GaN 外延层<sup>[10]</sup>、HVPE 方法使用低温 AlN 缓冲层生长  $a$ -GaN 外延层<sup>[8]</sup> 及 HVPE 方法没有使用低温 AlN 缓冲层生长  $a$ -GaN

外延层<sup>[11]</sup>的报道中,均出现了 M 形结构各向异性特征(在入射光的投影平行于[0001]方向时方位角定义为零的情况下)。在[1100]方向上,样品“Nitr.”的半高宽达到最大值 1 930 arcsec,大于样品“Buf.”的最大半高宽 1 321 arcsec;在[0001]方向上,样品“Nitr.”的半高宽达到最小值 1 283 arcsec,也大于样品“Buf.”的最小半高宽 1 242 arcsec。可以看出样品“Buf.”的晶体质量相对样品“Nitr.”有所提高。非极性 *a*-GaN 出现结构各向异性的原因是面内生长速度的各向异性,沿[0001] *c* 方向的生长速度大于沿[1100] *m* 方向的生长速度<sup>[10]</sup>。通常情况下,把沿 *c* 轴和 *m* 轴的(1120)立体方位角的半高宽差值与沿 *c* 轴的(1120)立体方位角的半高宽的比值作为面内结构各向异性的标准,可以得到初始化生长条件会引起面内结构各向异性的改变。两个样品结构各向异性的差异是由于氮化表面与缓冲层表面的表面能及在界面原子的表面扩散长度不同造成的。图 2 表明:使用低温 AlN 缓冲层与之前报道的缓冲层的使用有利于改善非极性材料 *a*-GaN 的晶体质量相一致<sup>[8-9]</sup>。由于生长低温缓冲层时温度较低,Al 原子的迁移能力比 Ga 原子低很多,在这个温度下生长的 AlN 与低温 GaN 相比各向异性差异较小,可以减小在低温生长 GaN 产生的各向异性问题;而这就为后续生长 *a*-GaN 提供了一个高质量的生长“模板”,并为 *a*-GaN 外延层的生长提供了更好的定向成核层。所以低温缓冲层的使用提高了 *a*-GaN 的晶体质量并减小了结构各向异性。

由于 *a* 面 GaN 和 *r* 面蓝宝石衬底之间晶格失

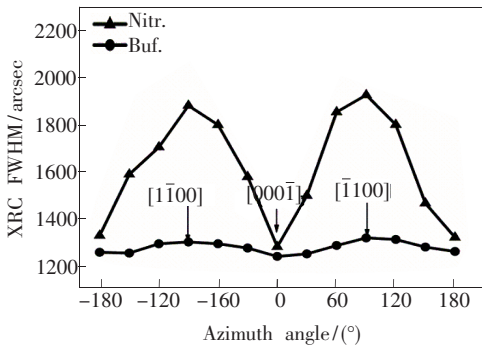


图 2 样品“Nitr.”与样品“Buf.”的摇摆曲线半高宽与方位角的关系

Fig. 2 FWHM of X-ray (1120) omega scans for "Nitr." and "Buf." samples as a function of azimuth angles

配很大,且平面内各向异性,因此有必要研究 *a* 面 GaN 薄膜的应变分布。Raman 散射光谱中声子频率对应变非常敏感<sup>[12-15]</sup>,因此用 Raman 散射光谱的方法来研究初始化生长条件对样品残余应变的影响。一般情况下, $x // [11\bar{2}0]$ ,  $y // [1\bar{1}00]$ ,  $z // [0001]$ 。图 3 给出了背散射配置下的 Raman 散射光谱。在  $x(y, y+z) - x$  配置下,除了观察到  $418 \text{ cm}^{-1}$  的 *r* 面蓝宝石衬底的特征声子峰,还出现明显的 GaN 的  $A_1(\text{TO})$ 、 $E_1(\text{TO})$  和  $E_2(\text{High})$  声子峰,这与六角 GaN 的 Raman 选择定则相符,进一步证实了两个样品都是 *a*-GaN 材料。

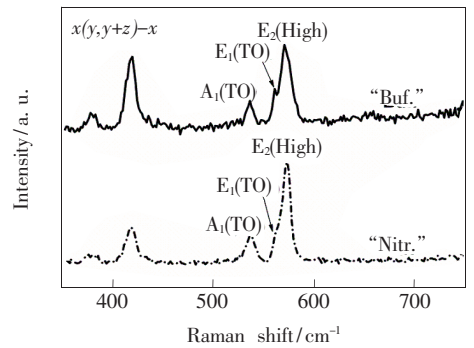


图 3 样品“Nitr.”与样品“Buf.”的室温 Raman 散射光谱  
Fig. 3 Room temperature Raman shift of sample "Nitr." (dot) and sample "Buf." (solid) epilayer

$E_2(\text{High})$  和  $A_1(\text{TO})$  声子峰的无应变状态的参考频率<sup>[16-18]</sup>分别为  $568 \text{ cm}^{-1}$  和  $532 \text{ cm}^{-1}$ 。声子峰频率的增大与减小分别对应残余应变为拉应变和压应变。对于极性 *c* 面 GaN 材料 ( $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy}$ ),在 Raman 散射光谱中其声子频移与应变的关系可以用下面的公式表示:

$$\Delta\omega_\lambda = 2a_\lambda\epsilon_{xx} + b_\lambda\epsilon_{zz}, \quad (1)$$

$a_\lambda$  与  $b_\lambda$  分别代表 GaN 体材料的声子的形变常数。但是,由于非极性 *a*-GaN 存在平面内的应变各向异性 ( $\epsilon_{xx} \neq \epsilon_{yy}$ ),公式(1)不再适用。那么,非极性 *a*-GaN 在 Raman 散射光谱中其声子频移应该直接与三维应变有关,可以表示为:

$$\Delta\omega_\lambda = a_\lambda\epsilon_{xx} + a_\lambda\epsilon_{yy} + b_\lambda\epsilon_{zz}. \quad (2)$$

由于表面自由不存在剪切力,所以沿生长方向不存在应力 ( $\sigma_{xx} = 0$ )。使用 GaN 材料的刚度常数  $C_{ij}$ ,沿 *x* (*a*-), *y* (*m*-) 与 *z* (*c*-) 方向的应力可以表示为:

$$\begin{Bmatrix} 0 \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \epsilon_{xx} \\ \epsilon_{yy} \\ \epsilon_{zz} \end{Bmatrix} \quad (3)$$

把公式(3)带入公式(2),可以得到:

$$\Delta\omega_{\lambda} = a_{\lambda}(1 - C_{12}/C_{11})\varepsilon_{yy} + (b_{\lambda} - a_{\lambda}C_{13}/C_{11})\varepsilon_{zz}. \quad (4)$$

采用 Wei T B 等的计算结果,声子模  $A_1$  (TO) 与  $E_2$  (High) 的声子形变常数  $a_{\lambda}$  分别为  $-630 \text{ cm}^{-1}$  和  $-850 \text{ cm}^{-1}$ ; 声子模  $A_1$  (TO) 与  $E_2$  (High) 的声子形变常数  $b_{\lambda}$  分别为  $-1290 \text{ cm}^{-1}$  和  $-920 \text{ cm}^{-1}$  [19,20]。从图 3 中得到样品“Nitr.”的  $A_1$  (TO) 与  $E_2$  (High) 声子峰频率分别是  $536.5 \text{ cm}^{-1}$  和  $572.4 \text{ cm}^{-1}$ ; 样品“Buf.”的  $A_1$  (TO) 与  $E_2$  (High) 声子峰频率分别是  $535.8 \text{ cm}^{-1}$  和  $571.6 \text{ cm}^{-1}$ 。利用公式(4)计算得到  $a$ -GaN 的平面内的应变,公式(3)可以把应变矢量转换为应力矢量,计算得到  $a$ -GaN 平面内的应力。对于样品“Nitr.”,  $\sigma_{yy} = -2.059 \text{ GPa}$ ,  $\sigma_{zz} = -1.075 \text{ GPa}$ ; 对于样品“Buf.”,  $\sigma_{yy} = -1.564 \text{ GPa}$ ,  $\sigma_{zz} = -0.974 \text{ GPa}$ ; 非极性  $a$ -GaN 平面内的应变各向异性,“-”代表压应变。面内应变的各向异性可能由以下原因导致:

- (1)  $a$ -GaN 与  $r$  面蓝宝石衬底间沿两个方向上的晶格失配不同;
- (2) 两个方向上的弛豫程度不同;
- (3)  $a$ -GaN 与  $r$  面蓝宝石衬底间沿两个方向上的热膨胀系数存在差异。

$a$ -GaN 与  $r$  面蓝宝石衬底的外延关系为  $(0001)_{\text{GaN}} // (\bar{1}101)_{\text{sapphire}}$ ,  $(\bar{1}100)_{\text{GaN}} // (\bar{1}120)_{\text{sapphire}}$ 。 $a$ -GaN 沿  $[0001]$  方向与衬底的晶格失配很小,仅

为 1.1%; 而沿  $[\bar{1}100]$  方向与衬底的晶格失配很大,高达 13.8%。当然还要考虑热应变的影响,这就要知道从室温到生长温度之间的 GaN 与蓝宝石的热膨胀系数。沿两个方向的热失配引起的应变比晶格失配引起的应变小得多 [21], 面内应变的各向异性主要还是由晶格失配决定的。

如果用沿  $c$  方向与  $m$  方向的面内应变的差异来衡量样品的面内应变各向异性,可以清楚地看到,初始生长条件对  $a$ -GaN 的面内应变各向异性有影响。低温 AlN 缓冲层相对氮化衬底更有效地减小了面内应变的差异,这与减小半高宽的规律一致。我们认为,这是由引入 AlN 带来的晶格失配和热失配的变化引起的。

## 4 结 论

采用 MOCVD 在  $r$  面蓝宝石衬底上制备了  $a$ -GaN 薄膜,研究了初始生长条件对  $a$ -GaN 外延薄膜的结构各向异性与应变的影响。研究结果表明: $a$ -GaN 薄膜存在结构各向异性与残余应变的各向异性,低温 AlN 缓冲层比氮化衬底更能有效地提高晶体质量和减小面内结构各向异性,同时 AlN 缓冲层也能更有效地减小残余应变和面内应变的各向异性。因此,可以通过优化低温 AlN 缓冲层的生长参数来进一步改善在其上生长的  $a$ -GaN 薄膜的质量,最终获得能够满足器件性能要求的  $a$ -GaN 薄膜。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] Bernardini F, Fiorentini V, Vanderbilt D. Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitride [J]. *Phys. Rev. B*, 1997, 56(16):R10024-R10027.
- [ 2 ] Craven M D, Lim S H, Wu F, *et al.* Structural characterization of nonpolar  $(\bar{1}120)$   $a$ -plane GaN thin films grown on  $(\bar{1}102)$   $r$ -plane sapphire [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 81(3):469-471.
- [ 3 ] Waltreit P, Brandt O, Trampert A, *et al.* Nitride semiconductors free of electrostatic fields for efficient white light-emitting diodes [J]. *Nature*, 2002, 406(6798):865-869.
- [ 4 ] Sun Y J, Brandt O, Cronenberg S, *et al.* Nonpolar  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}(\bar{1}100)$  multiple quantum wells grown on  $\gamma\text{-LiAlO}_2(100)$  by plasma-assisted molecular-beam epitaxy [J]. *Phys. Rev. B*, 2003, 67(4):041306-1-4.
- [ 5 ] Chitnis A, Chen C, Adivarahan V, *et al.* Polarization and temperature dependence of photoluminescence of  $m$ -plane GaN grown on  $\gamma\text{-LiAlO}_2(100)$  substrate [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 84(18):3663-3665.
- [ 6 ] Chakraborty A, Haskell B A, Keller S, *et al.* Nonpolar InGaN/GaN emitters on reduced-defect lateral epitaxially overgrown  $a$ -plane GaN with drive-current-independent electroluminescence emission peak [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 85(22):5143-5145.
- [ 7 ] Brandt O, Grahn H T, Ploog K H, *et al.* Role of strain in polarization switching in semipolar InGaN/GaN quantum wells [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 81(18):3380-3382.

- [ 8 ] Paskova T, Darakchieva V, Paskov P P, *et al.* Properties of nonpolar  $a$ -plane GaN films grown by HVPE with AlN buffers [J]. *J. Cryst. Growth*, 2005, 281(1):55-61.
- [ 9 ] Ko T S, Wang T C, Gao R C, *et al.* Study on optimal growth conditions of  $a$ -plane GaN grown on  $r$ -plane sapphire by metal-organic chemical vapor deposition [J]. *J. Cryst. Growth*, 2007, 300(2):308-313.
- [ 10 ] Wang H M, Chen C Q, Gong Z, *et al.* Anisotropic structural characteristics of (11 $\bar{2}$ 0) GaN templates and coalesced epitaxial lateral overgrown films deposited on (10 $\bar{1}$ 2) sapphire [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 84(4):499-452.
- [ 11 ] Zhu T, Martin D, Butte R, *et al.*  $a$ -plane GaN grown on  $r$ -plane sapphire substrates by hydride vapor phase epitaxy [J]. *J. Cryst. Growth*, 2007, 300(1):186-189.
- [ 12 ] Harima H. Properties of GaN and related compounds studied by means of Raman scattering [J]. *Journal of Physics: Condens. Matter*, 2002, 14(2):R967-R970.
- [ 13 ] Davydov V Y, Averkiev N S, Goncharuk I N, *et al.* Raman and photoluminescence studies of biaxial strain in GaN epitaxial layers grown on 6H-SiC [J]. *J. Appl. Phys*, 1997, 82(10):5097-6002.
- [ 14 ] Arguello C A, Rousseau D L, Porto S P S. First-order Raman effect in wurtzite-type [J]. *Phys. Rev.*, 1969, 181(3):1351-1363.
- [ 15 ] Manchon D D, Barker A S, Dean P J, *et al.* Optical studies of the phonons and electrons in gallium nitride [J]. *Solid State Commun.*, 1970, 8(2):1227-1234.
- [ 16 ] Giehler M, Ramsteiner M, Brandt O, *et al.* Optical phonons of hexagonal and cubic GaN studied by infrared transmission and Raman spectroscopy [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, 67(9):733-735.
- [ 17 ] Davydov V Y, Kitaev Y E, Goncharuk I N, *et al.* Phonon dispersion and Raman scattering in hexagonal GaN and AlN [J]. *Phys. Rev. B*, 1998, 58(19):12899-12907.
- [ 18 ] Perlin P, Carillon C J, Itie J P, *et al.* Pressure studies of gallium nitride: Crystal growth and fundamental electronic properties [J]. *Phys. Rev. B*, 1992, 45(1):83-89.
- [ 19 ] Wei T B, Duan R F, Wang J X, *et al.* Microstructure and optical properties of nonpolar  $m$ -plane GaN films grown on  $m$ -plane sapphire by hydride vapor phase epitaxy [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2008, 47:3346-3349.
- [ 20 ] Wagner J M, Bechstedt F. Phonon deformation potentials of  $\alpha$ -GaN and -AlN: An *ab initio* calculation [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 77(3):346-348.
- [ 21 ] Roder C, Einfeldt S, Figge S, *et al.* Temperature dependence of the thermal expansion of GaN [J]. *Phys. Rev. B*, 2005, 72(8):085218-1-6.