

异质外延 GaN 中穿透位错对材料发光效率的影响*

高志远[†] 郝 跃 李培咸 张进城

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

摘要: 用阴极射线致发光(CL)法、透射电子显微镜(TEM)和 X 射线衍射(XRD)法研究了异质外延 GaN 材料的发光性质与结构特性的关系. 结果表明, GaN 外延层中的穿透位错是材料有效的非辐射复合中心, 但 GaN 的 CL 带边峰强度并不随位错密度的增加而减少. 两步法生长 GaN 形成的马赛克结构的亚晶粒尺寸和晶粒间合并产生的位错的弯曲程度是影响材料发光效率的关键.

关键词: GaN; 穿透位错; 非辐射复合; 发光效率

PACC: 7280E; 6170G; 7865K **EEACC:** 2520D

中图分类号: O77⁺ 2 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2008)03-0521-05

1 引言

以 GaN 为代表的第三代半导体材料以其优异的性能成为近年来人们研究的热点. GaN 的禁带宽度约为 3.47eV, 这给研制紫外-蓝色波段的半导体发光二极管、半导体激光器和光子探测器带来了希望^[1]. 进入 20 世纪 90 年代以来, 随着缓冲层技术与 p 型掺杂技术的成熟, GaN 材料的研究已取得明显的成果^[2]. 然而, 在 GaN 材料基本性质的研究中, 还有一些重要问题没有解决, 其中之一是 GaN 材料高的位错密度与器件相对高的发光效率之间的矛盾^[3]. 由于没有匹配的衬底材料, 异质外延生长的 GaN 薄膜具有很高的位错密度(一般在 $10^8 \sim 10^{10} \text{ cm}^{-2}$)^[4]. 但 GaN 基发光二极管的量子效率却比较高, 如蓝光 LED 的内量子效率有 11.2% 左右^[5].

早期的研究表明位错在 GaN 中并不是载流子的非辐射复合中心^[6]. 然而, 近几年的研究表明 GaN 内的穿透位错是有效的非辐射复合中心, 在位错密集区域, 少数载流子由于非辐射复合而大量减少^[7,8]. 对于这一矛盾的解释主要有两种, 一种观点认为只要载流子的扩散长度小于位错线之间的间隙, 发光效率就不会因为位错的存在而减小. 典型的 GaN 材料中的载流子扩散长度比较小, 有文献报道为 50nm^[3], 只要位错密度小于 10^{10} cm^{-2} , GaN 相关器件对材料中高的位错密度是不敏感的^[9]. 第二种观点认为只有那些具有螺型分量的位错才是非辐射复合中心, GaN 中位错密度虽然较高, 但绝大部分位错(约为 92%)为纯刃型位错或带有刃型分量的混合型位错^[10]. 本文从 GaN 的发光性质与其位错形貌的对应关系入手解决这一问题. 在研究的一系列样品中, 载流子扩散长度和螺型位错密度都不构成影响 GaN 带边峰发光强度的因素, 而位错的形态走向对发

光的强弱起主要作用.

2 实验

实验所用 GaN 样品是在蓝宝石衬底的(0001)晶面, 采用两步法在 MOCVD 系统中进行生长的. III 族源为 TEG, V 族源为 NH_3 , H_2 为载气. 样品 B~E 除 GaN 层的 III/V 比不同外, 其他生长条件完全相同. GaN 层厚度约为 $1 \mu\text{m}$. 高分辨 X 射线测量采用的是具有 Ge(220)单色器的 Bruker D8-discover 系统, X 射线波长为 $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.154056 \text{ nm}$). 湿法腐蚀实验是在熔融的 KOH 中进行的, 腐蚀温度和时间分别是 210°C 和 4min. SEM 和 CL 实验采用的是 FEI 公司的 Quanta 200F 环境扫描电镜和 Gatan 公司的 Mono CL 阴极荧光光谱仪. TEM 实验制样先进行传统的机械减薄, 再在 Gatan 691 离子抛光系统上用 4.5keV 的 Ar 离子, 以 5° 入射角进行减薄. 采用 JEOL-200CX 设备观察截面 TEM 像, 工作电压为 160kV.

3 结果与讨论

在常规的两步法异质外延生长工艺中, 低温缓冲层是无定形结构, 在生长 GaN 层之前, 缓冲层在高温下退火固相重结晶, 形成了柱状晶体. 初期 GaN 层的生长是在这些缓冲层的柱状结构上成核生长的岛状结构. 在接下来的生长过程中, 这些岛长大合并, 形成的柱状亚晶粒. 晶粒内部很少位错, 可近似认为是理想结构, 而晶粒间则存在大量由岛合并所产生的穿透位错^[11,12]. 这种柱状亚晶粒结构通常被认为是马赛克结构^[13]. 描述这种结构的 3 个基本参数分别是横向相干长度(L_{\parallel})、面外倾斜角(tilt)和面内扭转角(twist), 其中, L_{\parallel} 为亚晶粒尺寸, tilt 和具有螺型分量的位错($b = \langle 0001 \rangle$)相关, 而

* 国家重点基础研究发展规划资助项目(批准号: 2002CB3119, 513270407)

[†] 通信作者. Email: zygao@mail.xidian.edu.cn

2007-08-28 收到, 2007-10-10 定稿

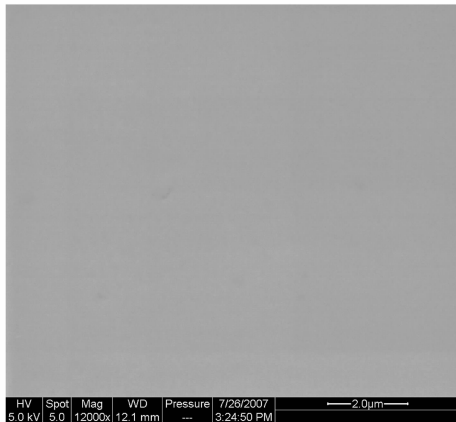


图 1 GaN 外延层表面形貌 SEM 照片 放大倍数为 12000 倍,测试电压为 5kV

Fig.1 SEM image of epitaxial GaN morphology with a magnitude of 12000 and accelerate voltage of 5kV

twist 和具有刃型分量的位错 ($b = 1/3\langle 11\bar{2}0 \rangle$) 相关^[14]. 考虑到有限亚晶粒对位错分布的调制作用,位错密度由下式^[15]给出:

$$N = \frac{\alpha}{2.1 |b| L_{//}} \quad (1)$$

其中 α 为 tilt 和 twist 角度;螺位错的伯格矢量大小 $b = 0.5185\text{nm}$;刃位错的伯格矢量大小 $b = 0.3189\text{nm}$. 对称面(0002)面的 ω 扫描曲线的展宽主要由有限 $L_{//}$ 和 tilt 引起^[16], $L_{//}$ 引起的加宽为洛仑兹函数 $L(x)$ 分布,而 tilt 引起的加宽是高斯分布 $G(x)$,对(0002)面 ω 扫描曲线用 Pseudo-Voigt 函数进行线性拟合分析就可以得到 tilt 和 $L_{//}$ 两个结构参数. Pseudo-Voigt 函数的表达式^[16]如下:

$$PV(x) = (1 - f) G(x) + fL(x) \quad (2)$$

其中 f 为洛仑兹特征分布因子; $(1 - f)$ 为高斯特征分布因子. 非对称面 ω 扫描曲线的展宽主要由 twist 和 tilt 引起,但以往的研究表明(30 $\bar{3}$ 2)面的 ω 扫描曲线 FWHM 的 1.14 倍近似为 twist 角度大小^[13,17]. 由上述方法对实验数据拟合分析得到的晶粒和位错密度值列于表 1. 由于样品 B~E 的缓冲层生长条件完全一样,因此,它们的晶粒大小十分接近. 样品 A 的晶粒尺寸最大,倾斜和扭转角均比较小,因而螺位错和刃位错密度都最小. 样品 F 的晶粒尺寸最小,位错密度最大.

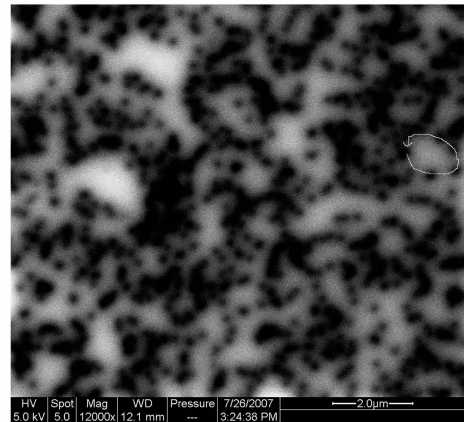


图 2 与图 1 对应区域室温下的 CL 强度分布图 测试电压为 5kV
Fig.2 Room temperature CL intensity distribution of the same area in Fig.1 acquired at 5kV

GaN 外延层表面形貌 SEM 图片如图 1 所示,样品表面平整完好,未出现由表面起伏引起的二次电子衬度. 采用能量为 5keV 的主电子束激发图 1 区域,得到 GaN 的 CL 强度分布,如图 2 所示. 图中的衬度由发光的强弱显著变化引起,黑斑显示出该区域有效的非辐射复合,它们或单独出现,或连成一线,或聚集成无法分辨的一簇. 这些黑斑围成许多发光很强的块状区域. 发光强度的这种分布与上述马赛克结构的亚晶粒分布十分相似,一个个近似完整的亚晶粒分布情况由位错连线显示出来. 表 1 列出了样品 CL 图中白色发光区域平均尺寸,与对应的由 XRD 得到的晶粒尺寸 $L_{//}$ 接近. 为进一步确定非辐射复合区域即为位错所在位置,我们用湿法腐蚀将位错缀饰出来,与 CL 图像进行对比. 图 3 为在 210°C 熔融的 KOH 中腐蚀 4min 后样品表面形貌的 SEM 图片,位错在薄膜表面露头处形成腐蚀坑. 由于腐蚀不彻底,未能将所有的位错显示出来,但在 CL 强度分布图中仍可找到与位错的腐蚀坑对应的非辐射复合形成的黑斑,如图 4 所示. 因此,该实验结果再一次证实了位错的非辐射复合作用. 另外,由于目前公认由成核岛的合并所形成的位错绝大部分具有刃型矢量,因此由非辐射复合中心的分布情况来看,刃位错也是有效的非辐射复合中心.

值得指出的是,影响 GaN 材料发光效率的因素很多,除了非辐射复合中心的影响,还有载流子浓度的影

表 1 6 个样品的 CL 带边峰强度及微结构参数

Table 1 CL band edge peak intensity and micro-structural parameters of the six samples

样品编号	CL 带边峰强度 /a. u.	ω 扫描曲线 (0002)	FWHM/($^{\circ}$) (30 $\bar{3}$ 2)	$L_{//}$ /nm	CL 估计晶粒尺寸 /nm	tilt /($^{\circ}$)	twist/($^{\circ}$)	螺型位错密度 / 10^8cm^{-2}	刃型位错密度 / 10^9cm^{-2}
A	7380	0.205	0.895	230	-	0.1228	1.0203	8.54	11.6
B	105775	0.151	0.356	349	300	0.0974	0.4058	4.47	3.03
C	167758	0.162	0.322	343	300	0.1077	0.3671	5.02	2.45
D	244978	0.128	0.522	385	300	0.0785	0.5951	3.26	4.03
E	290541	0.108	0.529	394	300	0.059	0.6031	2.39	3.99
F	773827	0.008	0.107	1448	1000	0.0051	0.1220	0.056	0.220

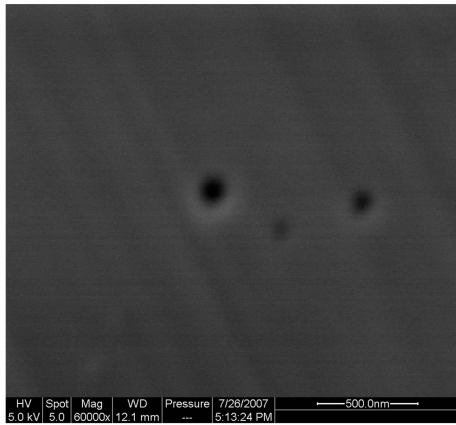


图 3 在 210°C 熔融的 KOH 中腐蚀 4min 后 GaN 表面形貌的 SEM 照片 (放大倍数为 60000 倍, 测试电压为 5kV.)

Fig.3 SEM image of GaN surface etched in molten KOH for 4 min in 210°C, with a magnitude of 60000 and accelerate voltage of 5kV

响,有研究表明,在载流子浓度低的区域 CL 强度也相应减小^[18].由于位错附近的自由载流子浓度相对于无位错的区域很低^[19],位错区域的发光强度也会因此降低.然而,我们认为,位错区域局部的载流子浓度变化并不是 CL 强度图明暗对比产生的主要因素,这是因为,位错区域载流子浓度的变化量不足以引起显著的 CL 强度对比,在位错对应区域产生黑斑.并且,若位错局部的平衡载流子浓度差是 CL 强度图明暗对比强烈的主要因素,则增大注入的非平衡载流子浓度,平衡载流子浓度差对 CL 强度对比的影响应该减少,位错对应区域的 CL 强度图的明暗对比应该减弱.但实验结果表明,增大入射电子束能量,位错对应区域的黑斑依然很明显,只是受 CL 分辨率的影响,轮廓的清晰度减弱.

为了进一步研究位错的非辐射复合作用对 GaN 材料发光效率的影响,我们采集了样品 A~F 的 CL 谱(见表 1).GaN CL 带边峰 365nm 处的强度与螺型位错和

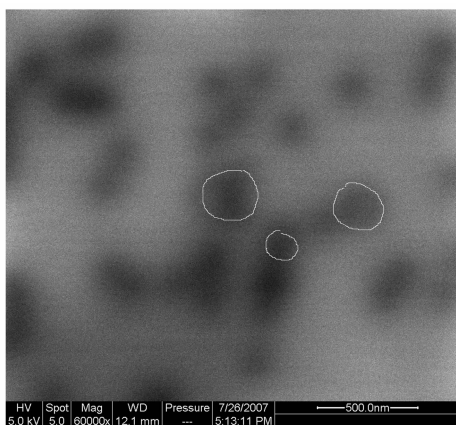


图 4 与图 3 对应区域室温下的 CL 强度分布图 与位错腐蚀坑对应的非辐射复合区域用白线示意性圈出,测试电压为 5kV.

Fig.4 Room temperature CL intensity distribution of the same area in Fig.3 acquired at 5kV with the positions of the nonradiative recombination centers (white circles) corresponded to dislocations

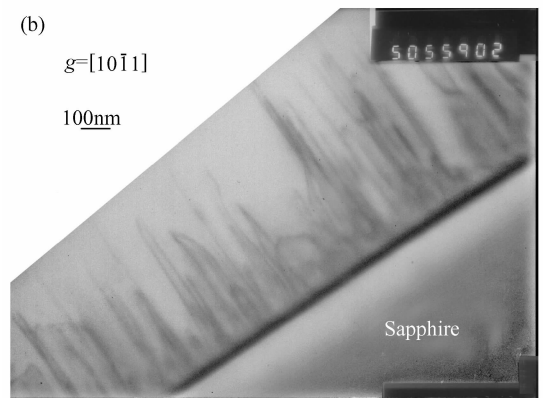
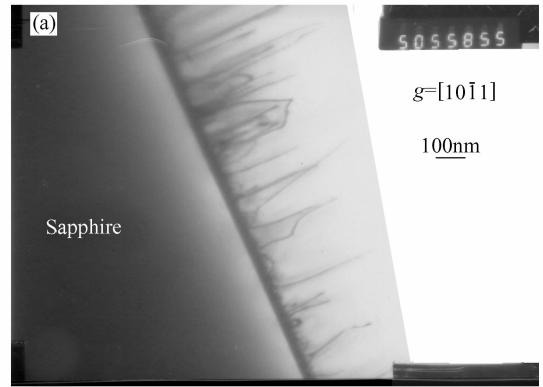


图 5 (a)和(b)分别为样品 C 和 D 在 $g = [10\bar{1}1]$ 的两束条件的截面 TEM 像

Fig.5 Cross-section two beam TEM image ($g = [10\bar{1}1]$) of sample C (a) and sample D (b)

刃型位错密度均不呈明显的函数关系.样品 A 的位错密度最大,CL 强度最小,样品 F 的位错密度最小,CL 强度最大,这符合 CL 强度会随位错非辐射复合的增多而增大的推理.但是,样品 D 和 E 的 CL 带边峰的强度大于样品 B 和 C,但前者的刃位错密度同时大于后者,样品 C 的 CL 带边峰的强度大于样品 B,但 C 的螺位错密度也同时大于样品 B.

由图 2 可见,位错并不是随机的均匀分布,而是大量聚集于晶粒间隙处,因而,载流子的扩散长度不会小于位错间距.在位错密集的地方,大量载流子被非辐射复合掉了.因此,由扩散长度短而引起的过剩载流子对位错密度不敏感在此处并不成立.为澄清非辐射复合与位错间的关系,我们对 CL 强度不随位错密度变化的几个样品进行了横截面 TEM 分析,结果表明,CL 强度相对小的两个样品位错弯曲程度大,CL 强度相对大的两个样品位错弯曲程度小.图 5(a)和(b)分别为样品 C 和 D 在 GaN 的 $[1\bar{1}00]$ 晶向附近 $g = [10\bar{1}1]$ 的两束条件的截面 TEM 像.根据 TEM 衍射对比度原理,纯螺位错、纯刃位错和混合位错在 $g = [10\bar{1}1]$ 均可见.对于发光强度小的样品 C,大量位错在距离缓冲层 20nm 以内的地方相互反应合并,少部分位错沿 c 轴向上传播,这也是 XRD 测得位错密度小的原因.在向上传播过程中,几乎所有的位错都发生了不同程度的弯曲,部分弯曲之后仍

向上生长,部分弯曲之后沿横向生长,与其他弯向晶粒内部的位错合并而湮灭.对于发光强度大的样品 D,缓冲层附近几乎未出现合并的位错,位错的大量合并发生在距缓冲层 100nm 以上的位置,约 50%的位错未合并,并沿 c 轴向上传播.在传播过程中,这部分位错中只有极个别发生弯曲,大部分笔直的向上传播直至样品表面.

鉴于上述 GaN 内位错形貌取向与发光强度的关系,我们认为,由于位错是非辐射复合中心,而大量位错位于晶粒的间隙处,因此,近乎完整的晶粒内部是发光的主要区域.若大量位于晶粒间隙的位错弯向晶粒内部,就会降低该区域的光取出率,从而使样品整体的发光强度降低.而对平行于 c 轴笔直向上传播的位错形貌,虽然晶粒之间的位错有可能更多一些,但只要对发光强度贡献最大的部分的发光不受影响,整体的发光强度就不会发生变化.因此,对于晶粒大小相同或相近的样品,位错弯曲程度大的样品发光效率降低(如样品 B 和 C),位错笔直向上传播的样品发光效率相对增大(如样品 D 和 E).对于晶粒大而位错密度小的样品,发光强度会显著增大(如样品 F).对于晶粒小而位错密度大的样品,发光强度会显著减小(如样品 A).

对上述实验结果的分析讨论可知,位错的非辐射复合的确会对 GaN 材料的发光造成影响,但这种影响并不完全由位错密度体现出来,这是由两步法异质外延生长 GaN 形成的马赛克结构所决定的.晶粒之间的部分虽然含有大量位错,但所占面积不会太大,对发光起主要作用的是一个近乎完整的晶粒的内部,只要这部分区域不受位错影响,材料整体的发光就不受影响.因此,提高材料发光效率关键在于增大这一部分的面积以及提高这一部分的发光效率,即增大晶粒尺寸并减少位错弯曲程度,这可以通过控制缓冲层生长工艺以及优化 GaN 层 III/V 比得以实现,而单纯的减小位错密度并不能显著提高 GaN 晶体的光学性质.

4 结 论

异质外延 GaN 中的螺型和刃型穿透位错是有效的非辐射复合中心,但位错密度并不是影响发光效率的主要因素.两步法外延生长 GaN 形成的马赛克结构使得材料可以容纳更多的位错,也使晶粒尺寸和位错的弯曲程度成为影响材料发光效率的关键.

参 考 文 献

[1] Liu Z S, Zhao D G, Zhu J J, et al. Analysis and performance of a high responsivity GaN Schottky-barrier ultraviolet detector. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2007, 28(4): 592 (in Chinese) [刘宗顺, 赵德刚, 朱建军, 等. 高响应度 GaN 肖特基势垒紫外探测器的性能与分析. *半导体学报*, 2007, 28(4): 592]

- [2] Speck J S. Role of the threading dislocations in the physical properties of GaN and its alloys. *Mater Sci Forum*, 2001, 353~356: 769
- [3] Ni X F, Ye Z Z. Influence of threading dislocations on physical properties of GaN epilayers. *Materials Review*, 2003, 17: 9 (in Chinese) [倪贤锋, 叶志镇. 氮化镓材料中的位错对材料物理性能的影响. *材料导报*, 2003, 17: 9]
- [4] Visconti P, Jones K M, Reshchikov M A, et al. Dislocation density in GaN determined by photoelectrochemical and hot wet etching. *Appl Phys Lett*, 2000, 77: 3532
- [5] Nakamura S. The roles of structural imperfections in InGaN-based blue light-emitting diodes and laser diodes. *Science*, 1998, 281: 956
- [6] Lester S S, Ponce F A, Craford M G, et al. High dislocation densities in high efficiency GaN-based LED. *Appl Phys Lett*, 1995, 66: 1249
- [7] Pauc N, Philips M R, Aimez V, et al. Carrier recombination near threading dislocations in GaN epilayers by low voltage cathodoluminescence. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 161905
- [8] Rosner S J, Carr E C, Ludowise M J, et al. Correlation of cathodoluminescence inhomogeneity with microstructural defects in epitaxial GaN grown by MOCVD. *Appl Phys Lett*, 1997, 70: 420
- [9] Speck J S, Rosner S J. The role of threading dislocations in the physical properties of GaN and its alloys. *Phys B*, 1999, 274: 24
- [10] Hino T, Tomiya S, Miyajima T, et al. Characterization of threading dislocations in GaN epitaxial layers. *Appl Phys Lett*, 2000, 76: 3421
- [11] Bai J, Wang T, Parbrook P J, et al. A study of dislocations in AlN and GaN films grown on sapphire substrates. *J Cryst Growth*, 2005, 282: 290
- [12] Wu X H, Brown L M, Kopolnek D, et al. Defect structures of metal-organic chemical vapor deposition-grown epitaxial (0001) GaN/Al₂O₃. *J Appl Phys*, 1996, 80: 3228
- [13] Zheng X H, Chen H, Yan Z B. Determination of twist angle of in-plane mosaic spread of GaN films by high-resolution X-ray diffraction. *J Cryst Growth*, 2003, 255: 63
- [14] Sun Y J, Brandt O, Liu T Y, et al. Determination of the azimuthal orientational spread of GaN films by X-ray diffraction. *Appl Phys Lett*, 2002, 81(26): 4928
- [15] Hordon M J, Averbach B L. X-ray measurements of dislocation density in deformation copper and aluminum single crystals. *Acta Metall*, 1961, 9: 237
- [16] De Keijser Th H, Mittemeijer E J, Rozendaal H C F. The determination of crystallite size and lattice strain parameters in conjunction with the profile refinement method for the determination of crystal structures. *J Appl Cryst*, 1983, 16: 309
- [17] Fantner E B, Ryan T, Schurman M, et al. XRD and optical characterization of GaN and associated substrate materials. *Materials Science Forum*, 2000, 321~324: 1056
- [18] Yoshikawa M, Sugie R, Murakami M, et al. Defect characterization of Si-doped GaN films by a scanning near-field optical microscope-induced photoluminescence. *Appl Phys Lett*, 2006, 88: 161905
- [19] Lei H, Leipner H S, Schreiber J, et al. Raman and cathodoluminescence study of dislocations in GaN. *J Appl Phys*, 2002, 92: 6666

Influence of Threading Dislocations on the Luminescence Efficiency of GaN Heteroepitaxial Layers*

Gao Zhiyuan[†], Hao Yue, Li Peixian, and Zhang Jincheng

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

Abstract: We study the relationship between microstructure and luminescence efficiency for GaN heteroepitaxial films by cathodoluminescence (CL), transmission electron microscopy, and X-ray diffraction. Even though threading dislocations in GaN epitaxial layers have been demonstrated to be effective nonradiative recombination centers, the CL band edge peak intensity does not decrease as the dislocation density increases. The luminescence efficiency of GaN is found to be affected both by the grain size of the mosaic structural GaN formed by two-step growth and by the bend extent of dislocations formed during the coalescence of sub-grains.

Key words: GaN; threading dislocation; nonradiative recombination; luminescence efficiency

PACC: 7280E; 6170G; 7865K **EEACC:** 2520D

Article ID: 0253-4177(2008)03-0521-05

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Nos. 2002CB3119, 513270407)

[†] Corresponding author. Email: zygao@mail.xidian.edu.cn

Received 28 August 2007, revised manuscript received 10 October 2007

©2008 Chinese Institute of Electronics