

Si 衬底 MOCVD 生长 GaN/InGaN 多量子阱缺陷 TEM 研究

朱 华^{1, 2, †} 李翠云² 莫春兰¹ 江风益¹ 张 萌¹

(1 南昌大学教育部发光材料与器件工程研究中心, 南昌 330047)

(2 景德镇陶瓷学院机电学院, 景德镇 333001)

摘要: 用透射电子显微镜对 Si 衬底生长 GaN/InGaN 多量子阱材料进行横断面测试, 在衬底和缓冲层区域进行高分辨电子显微成像(HRTEM)、电子衍射衬度成像、选区电子衍射成像, 在量子阱附近区域进行了双束近似电子衍射像对其位错特性进行研究; 用场发射扫描电子显微镜对饱和 KOH 溶液腐蚀前后材料成像. 结果发现, AlN 缓冲层具有多孔结构, 高温 GaN 层位错平均密度达 10^8 cm^{-2} , 同扫描电子显微镜得到的六角腐蚀坑密度一致, 量子阱以下发现大量位错发生 90° 弯曲, 而使穿过量子阱位错密度大大降低. 在线位错中, 以刃位错居多, 其次是混合位错, 所观察区域几乎未见螺位错.

关键词: MQW; Si 衬底; 位错; TEM; SEM

PACC: 8115H

中图分类号: TN304

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2008)03-0539-05

1 引言

InGaN 是多量子阱蓝、绿、紫及紫外光 LED 理想的有源层材料, 它对位错密度敏感, 高密度位错器件不易实现高功率输出^[1~3]. 由于缺少 GaN 体单晶, 通常通过异质外延获得, 蓝宝石是目前异质外延最常用的衬底材料, 但蓝宝石衬底成本高、散热性差、加工工艺难度大, 人们一直希望能以硅片代替蓝宝石衬底外延 GaN, 硅衬底不仅导热性好、成本低, 而且加工工艺成熟、易解理、易得到大面积高质量商业化衬底以及硅基器件易于集成等优点, 使科学工作者一直没有放弃对硅衬底氮化物生长的研究. GaN 由于与 Si 衬底之间存在较大的晶格失配(17%)和热膨胀系数的差异(56%), 很难生长出高质量的 GaN 外延层. 而 GaN 外延层的生长直接影响 GaN/InGaN 量子阱的质量, 影响其发光性能. 研究发现, 当外延层的厚度达到 $0.3 \mu\text{m}$ 以上时, 从外延温度冷却到室温时样品就会出现开裂. 厚度越厚, 微裂越严重, 无法做到器件所要求的 $3 \mu\text{m}$ 而不开裂, 这是制约硅基材料与器件发展的瓶颈之一. 控制多量子阱的缺陷是保证 LED 发光性能和寿命的关键, 如何提高量子阱的生长质量是材料研究工作者追求的目标.

透射电子显微镜(TEM)具有高分辨率、直接成像特点, 是用来研究材料微结构及其缺陷的重要工具. 当晶体原子排列出现无序或转为其他有序结构时, 透射电子显微镜利用电子衍射和衬度成像原理在不同条件下成像, 可以研究晶体生长过程缺陷(位错、层错、V-缺陷、反转畴)的形成、分布及其特性. 本文对 Si 衬底 AlN 低温缓冲层生长的 GaN/InGaN 量子阱进行了横断面 TEM 成像研究, 在衬底和缓冲层区域进行了高分辨电

子显微成像、电子衍射衬度成像、选区电子衍射成像, 在量子阱附近区域进行了双束近似电子衍射像, 对其位错特性进行了研究.

2 实验

采用 Thomas Swan CCS 低压 MOCVD 系统在 Si 衬底上生长 GaN 基 MQW. 三甲基铝(TMAl)、三甲基镓(TMGa)、三甲基铟(TMIIn)和氨气(NH_3)分别用作 Al 源、Ga 源、In 源和 N 源, 硅烷(SiH_4)和二茂镁(Cp_2Mg)分别用作 n 型和 p 型掺杂剂. 衬底进入反应室后在 H_2 气氛中于高温下进行处理, 以去除硅衬底表面氧化物. 然后温度降至 800°C 左右, 生长厚约 120nm 的 AlN 缓冲层, 接着把温度升至 1050°C 生长 200nm 的 GaN 高温缓冲层, 再生长 $0.4 \mu\text{m}$ 厚未故意掺杂的 GaN 层, 接着生长 $2 \mu\text{m}$ 厚掺 Si 的 n 型 GaN, 接下来在 740°C 生长 5 个周期的 GaN/InGaN 多量子阱有源层, 以及在 990°C 生长 200nm 的 p 型 GaN^[4].

实验观察所用 TEM 横断面试样是将样品膜面用 Gatan 胶对粘, 线切割至 $3\text{mm} \times 1\text{mm}$, 砂纸打磨抛光厚度至 $60 \mu\text{m}$ 左右, 在凹坑仪上将其 dipple, 抛光至 $20 \mu\text{m}$, 离子减薄仪 Ar 离子 3.5keV 能量对其轰击至 10nm 以下. JEOL-2010 透射电子显微镜 200keV 工作电压对试样观察, 可获得普通的衍射衬度明暗场像以及高分辨透射电子显微像. 试样表面用饱和 KOH 溶液腐蚀 5min, 去离子水冲洗、烘干, 场发射扫描电子显微镜可观察其 SEM 成像.

3 结果与分析

图 1 是电子沿 $[1100]$ 晶带轴入射, 衍射矢量 $g = 11\bar{2}0$

† 通信作者. Email: zwchua@163.com

2007-10-11 收到, 2007-11-20 定稿

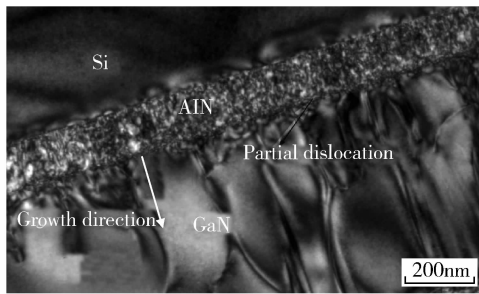


图 1 沿 $[1100]$ 晶带轴, $g = 11\bar{2}0$ 的明场像

Fig.1 Cross-section bright-field image taken along $[1100]$ zone

获得的明场像,可见 Si/AlN/GaN 界面分明, Si 衬底有黑白衬度差异,这说明虽然 Si 衬底的厚度相对薄膜大很多,但仍可观察到由于 Si 衬底与 AlN 之间存在大的晶格失配而引起 Si 衬底产生张应变带来的衬度不一致.沿生长方向可观察到一层厚度在 120nm 左右 AlN 缓冲层,其颗粒尺寸在几至几十纳米之间,形成多孔的蜂窝状结构.该结构能够消除其与衬底之间因大的晶格失配产生的应力应变,促使 GaN 外延膜按侧向外延(ELO)模式生长,使高温 GaN 横向生长速度大于纵向生长速度,从缓冲层的三维生长模式很快转为外延膜的二维生长模式,同时在随后的横向外延生长过程中,其部分线位错弯曲 90° ,使其不能到达薄膜表面,这样可以大大降低 GaN 外延层的位错密度.在 AlN 和 GaN 界面附近,可观察到高密度的 Shockley 和 Frank 不全位错^[5], Shockley 不全位错是由相邻不同原子堆垛顺序的岛间合并时产生的,柏氏矢量为 $\mathbf{b} = 1/3\langle 10\bar{1}0 \rangle$. Frank 不全位错是界面临近区域由于切应变使得晶体颗粒扭转而形成的堆垛顺序改变,柏氏矢量为 $\mathbf{b} = 1/2\langle 0001 \rangle$.不全位错是由层错边界线定义,在六方 GaN 中 Shockley 和 Frank 不全位错只能位于(0001)面,它是一条平面曲线,因而不全位错不会穿越薄膜,始终限制在(0001)面.

图 2(a)是 Si 衬底与 AlN 界面附近高分辨电子显微像(HRTEM),可清晰观察到 Si 衬底与 AlN 之间有一厚度在 1nm 左右的亮衬度带;在衬底区域可观察到沿生长方向即 $[111]$ 原子按 $\cdots ABCABC\cdots$ 的顺序堆垛,而且原子排列整齐;AlN 区域可观察到沿 $[0001]$ 方向原子按 $\cdots ABABAB\cdots$ 顺序堆垛,并且出现多处原子错排现象,也即位错或层错的形成.对亮衬度带区域作傅立叶变换,发现有非晶环的出现,我们认为它是生长过程中 Si 衬底上 Si 原子的扩散导致缓冲层中含有一定量的 Si 原子,这些 Si 原子易于与生长气氛中的 NH_3 发生反应,而在衬底表面形成非晶态 Si_xN_y 薄膜.这非晶态 Si_xN_y 薄膜据文献^[6~7]报道会降低外延层的晶体质量;也有报道^[8~10] Si_xN_y 的多孔形态薄膜会促使外延层进行侧向外延生长,从而降低位错密度提高其晶体质量,至于该非晶态 Si_xN_y 薄膜的出现对外延膜质量的影响还有待于进一步研究.

图 2(b)是沿 $[1100]$ 晶带轴附近在 Si 衬底及外延层

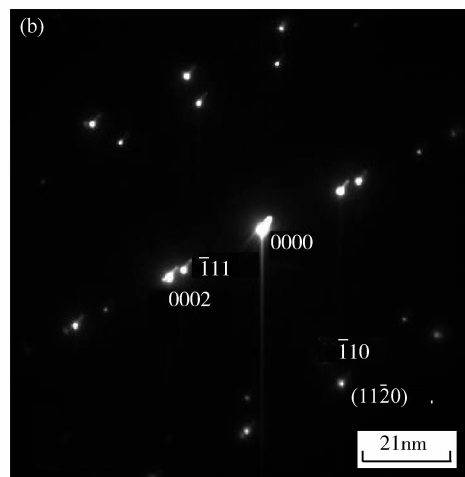
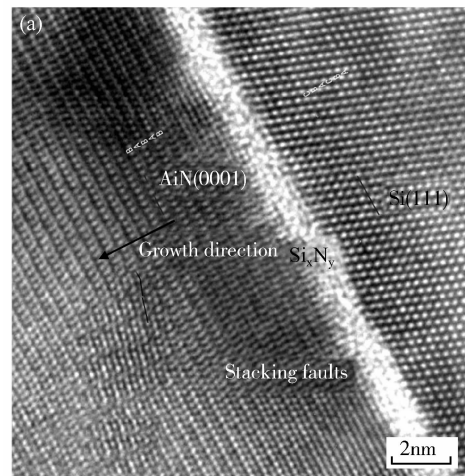


图 2 沿 $[1100]$ 方向 Si 衬底与 AlN 界面附近高分辨电子显微像(a)和选区电子衍射花样(b)

Fig.2 Images at the Si/AlN heterointerface taken along $[1100]$ zone (a) High-resolution transmission electron microscopy(HRTEM); (b) Selective area electron diffraction pattern (SAEDP)

界面拍摄的选区电子衍射图,对照图 2(a)可反映出晶体生长的取向关系:

$(0002) \text{ GaN} // (0002) \text{ AlN} // (111) \text{ Si}$ and $(11\bar{2}0) \text{ GaN} // (11\bar{2}0) \text{ AlN} // (110) \text{ Si}$

从图 2(b)中还可看出,几乎所有衍射斑点沿平行于 $[0002]$ 方向都拖有光尾,这正可说明 Si 衬底生长 GaN 由于晶格常数 $a_{\text{Si}} = 0.3833\text{nm}$, $a_{\text{GaN}} = 0.3189\text{nm}$, $f = (a_{\text{Si}} - a_{\text{GaN}}) / a_{\text{Si}} = -16.8\%$,衬底厚度远大于薄膜厚度,因而薄膜沿界面方向产生张应变,垂直界面方向即 $[0002]$ 产生压应变,使得薄膜晶格常数 c 值减小,从而导致光点沿 $[0002]$ 方向都有拖尾.另外从图中还可算出其 $c/a = 1.60$,比理论值 $\sqrt{8/3}$ 要小,这也可说明其晶格常数的高度不匹配带来的应变.

图 3 是沿 $[1100]$ 晶带轴, $g = 11\bar{2}0$ 和 $g = 0002$ 拍摄的多量子阱上下区域暗场像.图中可观察到在多量子阱(MQW)以下区域出现大量位错,其密度大致在 $8 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$,与文献^[11]的位错密度一致.然而可观察到大

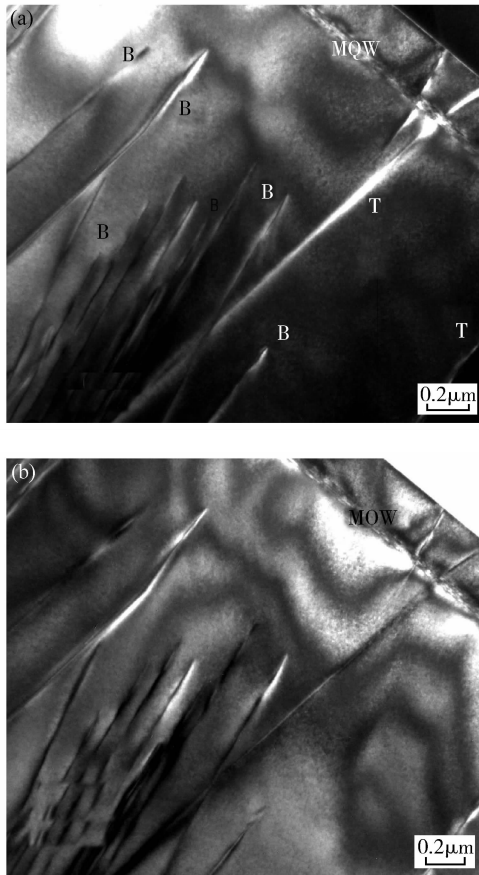


图 3 电子束沿[1100]晶带轴 $g = 11\bar{2}0$ 暗场像(a)和 $g = 0002$ 暗场像(b)
Fig.3 [1100] zone cross-section dark-field images in n-GaN (a) $g = 11\bar{2}0$; (b) $g = 0002$

部分位错在量子阱以下区域发生弯曲形成弯曲位错(B),只有很少位错穿透量子阱形成穿透位错(T),而使穿透位错密度大大降低.我们认为这有两方面的原因:一是 AlN 缓冲层的蜂窝状结构促使外延层通过横向外延合并,在外延层下面形成中空结构,从而释放应力,并促使位错在高温 GaN 层沿横向方向弯曲,减少穿透位错的密度.二是生长初期, GaN 在缓冲层上沉积成核并长大为小岛,由于衬底与外延层存在很大的失配,岛间存在失配位移,因而岛长大结合时在岛的边界出现大量位错,另外还有由缓冲层延伸至外延层的位错及应力诱生的位错.在外延层的生长过程中,高密度的位错相互作用,许多位错终止于 GaN 体内,导致外延生长过程中,位错密度逐渐降低.图 4 是量子阱区域拍摄的 TEM 像,从图 4(a)可观察到一部分位错在接近量子阱区域发生 90° 弯曲而不会穿过量子阱,说明量子阱对位错有一定的阻挡作用.本文作者认为位错沿着(0001)面能较好地消除因插入 InGaN 层,导致 InGaN 与 GaN 之间晶格不匹配而带来的应力应变,从而使位错在接近量子阱区域发生 90° 弯曲.图 4 (b)是量子阱区域穿透位错放大像,可明显观察到 5 条平行的宽度在 1nm 左右的暗衬度带和厚度在 10nm 左右的亮衬度带,并有一条位错贯穿量子阱,图中暗衬度区域含有 In 原子.根据质量守恒理论 $\frac{dN}{N} = -\frac{\rho N_A}{A} \left(\frac{Z^2 e^2 \pi}{V^2 \alpha^2} \right) \times \left(1 + \frac{1}{Z} \right) dt$ (式中: ρ -

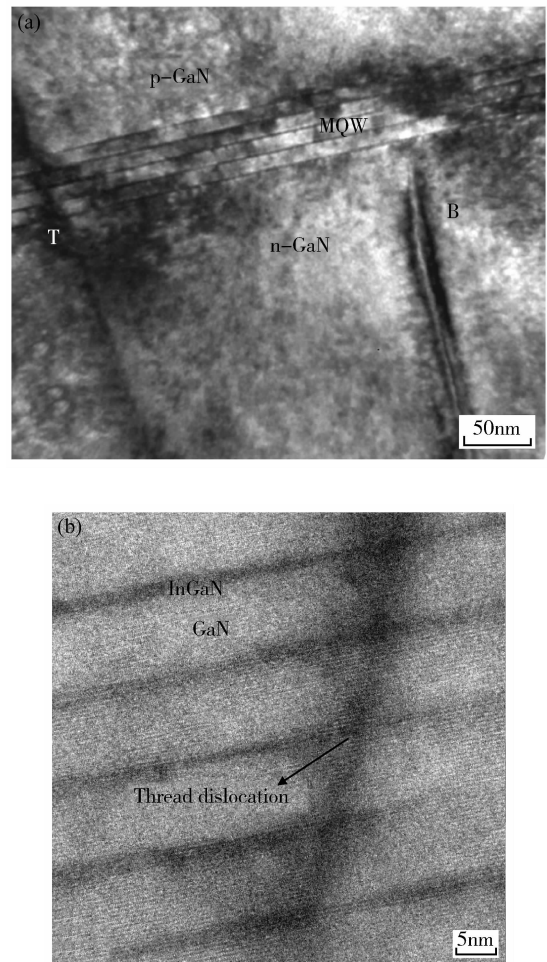


图 4(a)多量子阱区域横断面 TEM 像;(b)量子阱区域穿透位错放大像
Fig.4 Cross-section bright-field TEM images in InGaN/GaN MQW with different magnifications (a) and with higher magnifications (b)

物质密度; α - 散射角; e - 电子电荷; A - 原子量; N_A - 阿弗加德罗常数; Z - 元素原子序数; V - 电子枪加速电压; t - 试样厚度; dN/N - 电子散射率).在一定加速电压、相同厚度条件下,原子序数愈小,被散射到物镜光栏的几率愈小,通过光栏成像的电子束强度愈大,该处获得较大的衬度.由于 In 原子序数比 Ga 原子大,可判断这是量子阱五个周期的 InGaN 层,而衬度较大的区域是 GaN 层.图中明显观察到位错穿过区域靠近 InGaN 层附近暗衬度区域加宽,说明有 In 原子从 InGaN 有源层析出,这正是穿透位错造成相位分离的原因,对量子阱的光电性能是极其有害的^[12,13].

为进一步研究位错特性,我们在[1100]晶带轴附近,沿 $g = 11\bar{2}0$ 及 $g = 0002$ 方向对同一区域做了双束近似明场像,按照位错不见法则 $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$.由于刃位错柏氏矢量 $\mathbf{b} = 1/3\langle 11\bar{2}0 \rangle$,沿 $\mathbf{g} = 0002$ 方向是观察不到刃位错的;同样螺位错柏氏矢量 $\mathbf{b} = \langle 0001 \rangle$,沿 $\mathbf{g} = 11\bar{2}0$ 方向同样也观察不到刃位错.从图 5 中发现纯刃位错占 60% (e 表示),纯螺位错几乎不见(s 表示),可判断在图 5(a)和(b)中同时出现的是混合位错(m 表示),其柏格斯矢量 $\mathbf{b} = 1/3\langle 11\bar{2}0 \rangle + \langle 0001 \rangle = 1/3\langle 11\bar{2}3 \rangle$,占总位错的

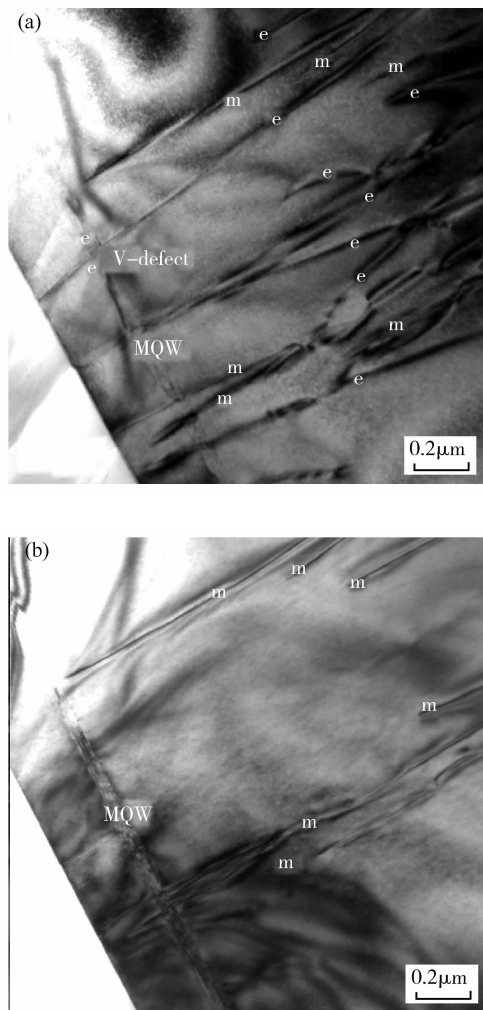


图 5 沿 $[1100]$ 晶带轴方向入射横断面双束近似明场像(图中 e 表示刃位错, m 为混合位错, s 表示螺位错) (a) $g = 11\bar{2}0$; (b) $g = 0002$

Fig. 5 $[1100]$ zone cross-section two-beam bright-held TEM images of the threading dislocations in InGaN MQW (The threading dislocations m, s and e correspond to the mixed, pure-screw and pure-edge type, respectively) (a) $g = 11\bar{2}0$; (b) $g = 0002$

40%左右. 另外在(a)图中量子阱区域还发现倒 V 型缺陷, 这说明该倒 V 型缺陷是由量子阱与 p-GaN 覆盖层之间产生的失配刃位错导致. 一般认为^[5], 纯螺型位错在高温岛合并之前, 刃型位错来自高温 GaN 岛岛间合并, 在岛岛合并之时会导致 GaN 颗粒小角度边界角变化从而形成混合位错.

图 6(a)是腐蚀前 SEM 照片, 可观察到膜面平整没有龟裂或六角坑, 照片中亮衬度点是为增强试样导电性在其表面镀的金(Au)颗粒. 由(b)图发现样品表面出现许多六角腐蚀坑, 其为位错露头, 其密度为 10^8cm^{-2} 左右, 直径在几十个纳米到几百纳米范围内. 这是由于位错处原子排列无序, 晶格畸变使应变比较大, 在化学腐蚀时, 这些地方优先受到腐蚀, 形成相应的腐蚀坑. 图中除了六角腐蚀坑外, 还有几条明显的腐蚀带(白线表示), 腐蚀带之间形成约 60° 夹角. 这是由于衬底 Si 与外延 GaN 间存在很大的晶格失配与热膨胀系数失配, 因

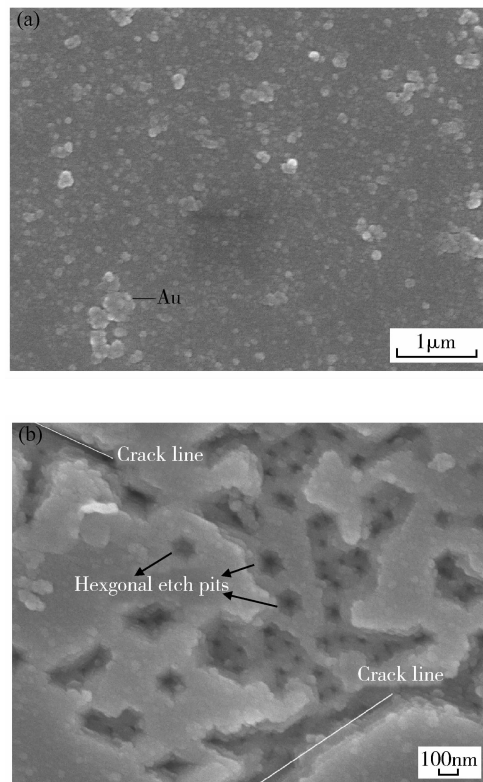


图 6 (0001)膜面 SEM 图 (a)腐蚀前; (b) 饱和 KOH 溶液腐蚀 3min 后

Fig. 6 Plane-view SEM images of InGaN/GaN MQW grown on no causticized Si (a) and Si causticized by saturated KOH solution's for 3min (b)

而产生很大的应力所致. 当样品生长完毕后冷却至室温, Si 的热膨胀系数小于 GaN 的热膨胀系数, 因而在 Si 与 GaN 中产生张应力. 当应力足够大时, 就开始产生龟裂. 根据 GaN 的晶体结构, 它的 3 个等价主解理方向分别为 $[11\bar{2}0]$, $[\bar{1}2\bar{1}0]$, $[\bar{2}110]$, 解理面分别为(1100), (1010) 和(0110)^[14]. 而每个解理方向夹角为 60° , 这与图 6(b)显示的是一致的.

4 结论

用透射电子显微镜对 Si 衬底生长 GaN/InGaN 多量子阱材料进行横断面测试, 在衬底和缓冲层区域进行高分辨电子显微成像(HRTEM)、电子衍射衬度成像、选区电子衍射成像, 在量子阱附近区域进行了双束近似电子衍射衬像测量对其位错特性进行研究; 用场发射扫描电子显微镜对饱和 KOH 溶液腐蚀前后材料成像. 结果发现, AlN 缓冲层具有多孔结构, 缓冲层和外延层之间有大量平行于界面的不全位错, 高温 GaN 层位错平均密度达 10^8cm^{-2} , 同扫描电子显微镜得到的六角腐蚀坑密度一致. 量子阱以下发现大量位错发生 90° 弯曲而使穿过量子阱位错密度大大降低. 在线位错中, 以刃位错居多, 其次是混合位错, 所观察区域几乎不见螺位错. 我们认为低温 ALN 缓冲层的多孔结构能促使外延层按侧向外延(ELO)模式生长, 而使大量位错在量子阱以下

发生弯曲,减少穿透位错密度.

参考文献

- [1] Mukai T, Yamada M, Nakamura S, et al. Characteristics of InGaN based UV/blue/green/amber/red light emitting diodes. *Jpn J Appl Phys*, 1999, 38:3976
- [2] Chen Zhizhong, Qin Zhixin, Yang Zhijian, et al. Photoluminescence and absorption in InGaN films with InN segregation. *Chin J Lumin*, 2001, 22(suppl):38
- [3] Mukai T, Nagahama S, Iwasa N, et al. InGaN based light emitting diode and laser diode. *Chin J Lumin*, 2001, 22(suppl):48252
- [4] Mo Chunlan, Fang Wenqing, Liu Hechu, et al. Growth and device characteristic of InGaN MQW LED on Si substrate. *High Technology Letters*, 2005, 15(5):58(in Chinese)[莫春兰, 方文卿, 刘和初, 等. 硅衬底 InGaN 多量子阱材料生长及 LED 研制. *高技术通讯*, 2005, 15(5):58]
- [5] Wu X H, Fini P, Tarsa E J, et al. Dislocation generation in GaN heteroepitaxy. *J Cryst Growth*, 1998, 189/190:231
- [6] Cullity B D. *Elements of X-ray diffraction*. 2nd ed. London: Addison-Wesley, 1978:44
- [7] Liu C H, Chuang R W, Chang S J, et al. InGaN/GaN MQW blue LEDs with GaN/SiN double buffer layers. *Mater Sci Eng B*, 2004, 111:214
- [8] Hiramatsu K, Matsushima H, Shibata T, et al. Selective area growth and epitaxial lateral overgrowth of GaN by metalorganic vapor phase epitaxy and hydride vapor phase epitaxy. *Mater Sci Eng B*, 1999, 59:104
- [9] Wang T, Morishima Y, Naoi N, et al. A new method for a great reduction of dislocation density in a GaN layer grown on a sapphire substrate. *J Cryst Growth*, 2000, 213:188
- [10] Sakai S, Wang T, Morishima Y, et al. A new method of reducing dislocation density in GaN layer grown on sapphire substrate by MOVPE. *J Cryst Growth*, 2000, 221:334
- [11] Li Cuiyun, Zhu Hua, Mo Chunlan, et al. Microstructure of an InGaN/GaN multiple quantum well LED on Si (111) substrate. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2006, 27(11):1950(in Chinese)[李翠云, 朱华, 莫春兰, 等. Si 衬底 InGaN/GaN 多量子阱 LED 外延材料的微结构. *半导体学报*, 2006, 27(11):1950]
- [12] Kim I H, Park H S, Park Y J, et al. Formation of V-shaped pits in InGaN/GaN multiquantum wells and bulk InGaN films. *Appl Phys Lett*, 1998, 73:1634
- [13] Hu G Q, Kong X, Wan L, et al. Microstructure of GaN films grown on Si(111) substrates by metalorganic chemical vapor deposition. *J Cryst Growth*, 2003, 256:416
- [14] Zhao Liwei, Liu Caichi, Teng Xiaoyun, et al. Study on defects in GaN grown on silicon. *Journal of Synthetic Crystals*, 2005, 34(6):1081(in Chinese)[赵丽伟, 刘彩池, 滕晓云, 等. Si 基外延 GaN 中缺陷的腐蚀研究. *人工晶体学报*, 2005, 34(6):1081]

TEM Characterization of Defects in GaN/InGaN Multi-Quantum Wells Grown on Silicon by MOCVD

Zhu Hua^{1,2,†}, Li Cuiyun², Mo Chunlan¹, Jiang Fengyi¹, and Zhang Meng¹

(1 *Education Ministry Engineering Research Center for Luminescence Materials and Device, Nanchang University, Nanchang 330047, China*)
(2 *Jingdezhen Ceramics Institute, Jingdezhen 333001, China*)

Abstract: Transmission electron microscope (TEM) measurements performed on InGaN/GaN multiple-quantum-well (MQW) deposited Silicon substrates have been investigated. By taking high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) imagery, electron diffraction contrast imagery, and electron diffraction image in precincts between the Si substrate and the AlN buffer area, and also taking Two-beam electron diffract contrast imagery around the quantum well area, we have researched the characteristics of dislocation. In addition, we take the image of materials before and after saturated KOH solution's cauterization by field emission scanning electric microscope (SEM). It is discovered that the AlN buffer layer is of porous structure, and that a great deal of incomplete dislocation parallel to the interface was found between the buffer layer and extension. The average density of dislocation reaches 10^8 cm^{-2} in the high-temperature GaN layer, which is in accordance with the density of hexagonal etch pits by scanning electric microscope (SEM). Much dislocation below the quantum well was found to be so bent up to 90° that the dislocation density was reduced more through the quantum well. Moreover, edge dislocation accounts for the largest part among all the line dislocations, and mixed dislocation is second, but screw dislocation is hardly found in the observed area. Therefore, we conclude that the porous structure of low-temperature AlN buffer's enables the extension layer to develop under the ELO model, which leads to a massive dislocation bend below the quantum well and then the density of the penetrating dislocation is reduced.

Key words: MQW; Si substrate; dislocation; TEM; SEM

PACC: 8115H

Article ID: 0253-4177(2008)03-0539-05

† Corresponding author. Email: zwchua@163.com

Received 11 October 2007, revised manuscript received 20 November 2007