

半导体 GaN/MgAlO₄ 中缓冲层的透射电子显微分析

韩培德 杨海峰 张 泽

(中国科学院凝聚态物理中心 北京电子显微镜实验室 北京 100080)

段树坤 滕学公

(中国科学院半导体研究所 光电集成国家重点实验室 北京 100083)

摘要 运用透射电子显微镜(TEM)和高分辨透射电子显微镜(HREM)对金属有机化学气相沉积(MOCVD)的(0001)GaN/(111)MgAlO₄异质结构中的缓冲层进行了观察和分析,发现在该衬底上最初的低温沉积是一厚度为5nm的六方相岛状界面薄层

PACC: 611D, 6150C, 6855

1 引言

近来,关于外延 GaN 的生长工艺和机理引起了人们的极大兴趣,因为外延 GaN 薄膜在蓝光发光二极管(LED)和激光器(LD)方面有着极大的应用前景^[1]。虽然,生长在蓝宝石($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)上的 GaN 研究的最多,且生长在蓝宝石上的 InGaN/AlGaIn 双异质结LED已经可以在市场上购得^[2]。但由于 GaN 外延层和蓝宝石衬底之间的晶格大失配以及解理方向的差别^[3],利用衬底和外延层的平行解理面来研制腔反射激光二极管是很困难的^[4]。所以,人们仍在寻找其它合适的衬底,其中之一就是尖晶石(MgAlO₄)^[5~8]。MgAlO₄具有氧原子形成面心立方亚点阵,铝原子和镁原子分别占有其八面体和四面体间隙,它的空间群为 F_{d3m} ,晶格常数为 0.8083nm,因而它与 GaN 的失配度(9.5%)比以蓝宝石为衬底的失配度(16%)要低得多,尽管这样,仍有许多穿透位错存在于该 GaN 外延膜中,这种异质结构的相对低失配并未充分发挥其优越性。我们用高分辨透射电子显微镜对不同阶段生长在 MgAlO₄ 上的 GaN 缓冲层进行了观察,发现了一些对进一步优化薄膜制备有参考价值的实验结果,在此予以报道

韩培德 男,1960年出生,博士,目前从事半导体异质结构的透射电子显微学研究
杨海峰 男,1973年生,硕士,目前从事半导体异质结构的透射电子显微学研究
张 泽 男,1953年出生,研究员,目前从事低维材料的透射电子显微学研究
1997-09-05 收到,1998-02-20 定稿

2 实验

运用金属有机物化学气相外延(MOVPE)将 GaN 薄膜沉积在(111)MgAlO₄ 衬底上。首先用有机溶液对MgAlO₄ 衬底去污,在H₂SO₄-H₃PO₄=3:1的混合液中腐蚀,然后用去离子水冲洗干净并自然晾干。装入卧式MOVPE后,在氢气中加热至1100℃,历时十分钟以除去表面吸附物,然后在NH₃气体中做氮化处理,最后以氢气为载气,以三甲基镓(TM-Ga)和氨气(NH₃)为源,通过它们的反应来生成 GaN,反应时压力为50mbar。其生长过程分为二步,即:初期在550℃低温条件下沉积 GaN 缓冲层,然后逐渐升高温度至1050℃生长器件所需的六方相 GaN 薄膜,其生长速率为1.8μm/小时。两个不同的样品列于表1,从中可知,样品1是用二步法生长的,它的缓冲层则经历了高温退火的过程,而样品2只有低温生长并无退火。这样就可以研究缓冲层在不同温度下的变化和所起的作用。

透射电镜(TEM)分析的截面样品的制备,采用了常规方法:即:先对粘,后用金属线切割机切成薄片,再用砂纸机械减薄到50μm,并凹坑减薄(dimple)到30μm,最后用Ar⁺离子减薄到电子透明。样品在JEOL 2010高分辨透射电子显微镜上进行分析,其工作电压为200kV,分辨率为0.19nm。

表1 两种不同的 GaN/MgAlO₄ 样品

	缓冲层/nm	外延层/μm
样品1	100	2.5
样品2	50	无

3 结果和讨论

图1(见图版D)展示了样品1中厚度为100nm的缓冲层(GaN buffer)全貌,其内普遍长出宽度为15nm的柱状晶体,而柱状晶体内又存在大量的平行于界面的片状结构。此外,在GaN/MgAlO₄界面上还存在着一个深色界面薄层,如箭头所示,并含有颗粒状物体。图1左上角为包含GaN外延层及缓冲层和MgAlO₄衬底的横截面电子衍射。它清晰地表明:衬底为立方相单晶,GaN薄膜为六方相单晶,且具有以下的取相关系:(0001)GaN//[111]MgAlO₄, [0220]GaN//[224]MgAlO₄,在投影方向[2110]GaN//[110]MgAlO₄,与文献[7]中所报道的情况相符。除两套衍射斑点之外,六方相还呈现衍射斑拖尾的特征,这与缓冲层内部面缺陷有直接的关系。

为了弄清缓冲层的结构细节,对它进行了高分辨分析。由图2(见图版D)可知,GaN/MgAlO₄界面清晰可见,不存在非晶层,图1中箭头所指的深色界面薄层是由厚度为5nm六方相GaN构成(H-layer),其颗粒状在此不明显。令人感兴趣的是在薄膜生长过程中该六方相结构不再继续外延,取而代之的是交替出现立方和六方相的片状晶体,从而使其衍射斑点形成拖尾,如图2右上角的衍射谱所示。比较两相的衍射斑点,可以得知六方相片状晶体占优,这与GaN/Al₂O₃异质结构中立方占优的低温缓冲层不同。在图1、2中,片状晶体的直径约为15nm,且垂直于膜面排列为近似的柱状晶体。在柱状晶体的边界上,由于具有不同晶体结构的晶片连接而引起大量的堆垛失配(stacking mismatch)^[9]、反相畴界(inversion domain boundary)^[9]以及二重置位边界(double positioning boundary)^[10],这些缺陷导致了

众多的失配位错,如图 2 中的两个半多余面所示。而这些边界上的位错随时会上升为穿过薄膜的穿透位错。

为了解缓冲层在低温生长前后的状态,对无高温外延的样品 2 进行了观察。图 3(见图版 D)是该样品 GaN/MgAlO₄ 界面的高分辨像,在该界面上同样观察到 5nm 厚的六方岛状界面薄层(如黑色箭头以下至衬底间的区域)。不同的是其岛状生长结构比较明显,并用箭头标出,它们中的绝大多数是由六方相构成。在这之上是由大量层错分割而成的片状晶体,其宽度与小岛的直径基本相等。其生长平面成波浪形,与水平面的最大角偏差为 9 度。这种低的结晶度和大的表面取向偏差是由于在低温下表面原子缺乏横向扩散所造成的,同样也可从衍射图中拉长的衍射点反应出来,虽然这种拉长掩盖了立方和六方相的区别,但经仔细辨认可知,仍能隐约看出六方相占优的分布。

对比以上结果可以看出,在 MgAlO₄ 表面最初外延 GaN 的六方相界面薄层是在低温下由晶体的岛状生长形成的,与是否高温退火无关。这与在蓝宝石(0001)衬底上低温生长氮化镓导致立方相的情况有所不同,可能是 GaN/MgAlO₄ 界面的失配比 GaN/Al₂O₃ 减小了三分之一的缘故。但该界面仍属于大失配,对于大失配的界面,其薄膜很难与衬底浸润,即:不容易形成二维生长;其次,在 550℃ 这样低的温度下,原子的横向迁移受到限制;因此,不得不形成三维生长。反之,三维岛状生长又能增大临界层厚度^[11]、并在岛状晶粒边缘释放应力^[12]。所以,最初的岛状外延生长是有利于界面应力的释放和 GaN 六方相结构的形成。当低温生长继续进行,而三维六方相小岛开始合并时,岛与岛之间因各自独立形成的原子排列而产生相互作用,并形成二重置位边界,如...ABAB...|...CACACA...|...BCBC...。这种相互作用又最容易引起(0001)面的层错,当层错密集时,便形成片状晶体。另外,在 550℃ 温度下生长确实可以引出 GaN 立方相,但温度不是唯一指标,还有很多影响参数。所以,缓冲层内的片状晶体或是六方相、或是立方相。它们的不断堆积则形成柱状体。在随后的高温外延中,整个缓冲层经历了一个高温退火过程。其结晶度有很大的提高,六方相小岛连接得较为紧密,片状晶体的尺寸也大大地增加,但仍保持六方和立方相交替分布的片状结构。片状晶体的直径应与一定温度下原子的横向扩散有关,它们结晶度的变化也会引起内部的应力重新调整,从而形成了公共的边界,并组成了柱状晶。而这些晶界是产生穿透位错、形成畴界的主要来源。作者对此提出两点建议:(1)缓冲层与外延膜的衔接,应使缓冲层通过退火而达到较好的结构完整状态,然后再进行高温外延,这样有利于生长表面的平整和结构的完善;(2)超过最佳厚度的低温外延缓冲层,对提高外延膜质量并无有益作用。

4 结论

在(0001)GaN/(111)MgAlO₄ 异质结构的界面上,存在着一个 5nm 厚并含有岛状晶粒的六方相界面薄层。这些岛状晶粒是由低温生长而成的,其晶格失配所引起的大部分应力应变被认为是在岛与岛之间释放。另外,在六方相岛状晶粒上的继续低温生长,形成了大量以层错为上下底的、交替出现的六方和立方相晶片,且六方相略微占优。在经过高温退火之后,缓冲层中的这些晶片的结晶度大大提高,取向逐渐一致,并组成含有这些晶片的柱状体。不仅是 GaN/MgAlO₄ 界面的大失配,而且柱状体之间的错配也是在 GaN 膜中形成穿透位错的来源。

参 考 文 献

- [1] Isamu A K A S A K I, Hiroshi AMANO, International Symposium on Blue Laser and Light Emitting Diodes, Chiba Univ., Japan, March 5~ 7, 1996: p. 11.
- [2] Shuji Nakamura, Takashi Mukai, Masayuki Senoh, Appl Phys Lett, 1994, **64**: 1687.
- [3] Shuji Nakamura, J. Cryst. Growth, 1997, **170**: 11.
- [4] C. J. Sun, J. W. Yang, Q. Chen *et al.*, Appl Phys Lett, 1996, **68**: 1129.
- [5] Akito Kuramata, Kazuhiko Horino, Kay Domen *et al.*, Appl Phys Lett, 1995, **67**: 2521.
- [6] Shuji Nakamura, Masayuki Senoh, Shin-ichi Nagahama *et al.*, Appl Phys Lett, 1996, **68**: 2105.
- [7] T. George, E. Jacobsohn, W. T. Pike *et al.*, Appl Phys Lett, 1996, **68**: 337.
- [8] C. J. Sun, J. W. Yang, Q. Chen *et al.*, Appl Phys Lett, 1996, **68**: 1129.
- [9] John E. Northrup, Joerg Neugebauer, L. T. Romano, Phys Rev. Lett, 1996, **77**: 103.
- [10] B. N. Sverdlov, G. A. Martin, H. Morkoc *et al.*, Appl Phys Lett, 1995, **67**: 2063.
- [11] D. J. Eaglesham, M. Cerullo, Phys Rev. Lett, 1990, **64**: 1943.
- [12] A. G. Cullis, A. J. Pidduck, M. T. Emeny, Phys Rev. Lett 1995, **75**: 2368.

Microstructure Analysis on Buffer Layer in GaN/MgAlO₄

Han Peide, Yang Haifeng, Zhang Ze

*(Beijing Laboratory of Electron Microscopy, Center for Condensed Matter Physics,
The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)*

Duan Shukun, Teng Xuegong

*(National Integrated Optoelectronics Laboratory, Institute of Semiconductors,
The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083)*

Received 5 September 1997, revised manuscript received 20 February 1998

Abstract GaN buffers in (0001)GaN/(111)MgAlO₄ heterostructure grown by metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD) are studied by high resolution electron microscopy (HREM). It is first found that the primary deposition on the substrate at a low temperature is a 5nm thick island-sublayer with hexagonal structure.

PACC: 6116D, 6150C, 6855