

立方相 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaAs}(100)$ 的 光致发光研究

赵德刚 杨 辉 徐大鹏 李建斌 王玉田 郑联喜 李顺峰 王启明¹

(中国科学院半导体研究所 国家光电子工艺中心 北京 100083)

(1 中国科学院半导体研究所 集成光电子学国家重点实验室 北京 100083)

摘要 本文通过光致发光(PL)测试发现了 NH_3 流量的大小对以 $\text{GaAs}(100)$ 为衬底生长立方相 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 晶体性质的影响的规律, NH_3 流量愈少,立方相 AlGa_xN 的纯度愈高,而且,其发光峰的位置向短波长方向移动.在同一样品中, NH_3 气流的下游的晶体纯度高于上游,而且其发光峰的位置向短波长方向移动.选择合适的生长条件,制备出纯度较高的立方相 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 晶体,并对实验结果进行了简单的讨论.

PACC: 6855, 6848

1 引言

尽管基于 Si/GaAs 的半导体器件已得到广泛应用,但这些器件却不能高温和苛性环境下工作. III-V 族氮化物半导体 GaN 、 AlN 、 InN 以其禁带宽度大(GaN 、 AlN 、 InN 的禁带宽度分别为 3.4eV、6.2eV、1.9eV)、热稳定性和化学稳定性好、光谱范围宽(从可见光到紫外)而成为研究的热点,以 GaN 为材料做成的器件在微电子学、光电子学、航空航天、信息存储等领域内有广泛的应用前景^[1].近来在 GaN 蓝光LED和Laser等取得的重大突破大大鼓舞了研究人员的信心^[2~6].

迄今为止,由于缺乏一种同 GaN 晶格常数、晶体对称性和热膨胀系数相匹配的衬底材料,人们使用不同衬底材料生长 GaN ,通常 GaN 有两种晶体结构:六方结构(纤锌矿结构)和立方结构(闪锌矿结构).一般六方相 GaN 以蓝宝石^[7,8]为衬底,但存在蓝宝石衬底不容易解理、器件成品率低等弱点,从而限制了器件的生产与应用.而以 GaAs 为衬底生长的立方相 GaN ^[9~12]具有解理容易、衬底易制备、价格便宜等优点,而且生长温度低,有利于 InGaN 的生长,为发展 GaN 量子阱器件和异质结器件奠定了基础.同时,也为 GaN 的发展开辟了另外一条道路.

对于各种 GaN 材料的器件结构, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 异质结是必不可少的.因此对 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的研究是非常重要的,但是目前还缺乏足够的研究^[13~15],尤其是立方相 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的生长及性质研究得更少,国内还没有关于立方相 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的研究报道,晶体质量相对较差,大大影响了 GaN 器件的发展.本文着重研究立方相 AlGa_xN .通过对样品的

光致发光谱(PL 谱)的分析,得到了立方相 $\text{Al}_k\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的性质随 NH_3 流量变化的规律,摸索出了合适的生长条件,在 $\text{GaAs}(100)$ 衬底上生长出国内领先的高纯度的立方相 $\text{Al}_k\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 样品

2 实验

我们用卧式MOCVD 进行样品生长 用 TEGa 作为镓源, TMA1 为铝源, NH_3 为氮源, H_2 为载气,以 $\text{GaAs}(100)$ 为衬底,先在 550°C 下生长缓冲层,然后在 850°C 条件下进行 GaN 的生长,再进行半小时的 $\text{Al}_k\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的生长 NH_3 流量分别为 100Q , 50Q , 20Q , 10Q , 5Qm l , 其他条件相同,制备了五个 AlGaIn 的样品

光致发光(PL)测试在室温下进行. 激发光源是波长为 325nm 的 He-Cd 激光器,光致发光信号经过单色仪、光电倍增管输入到锁相放大器,然后在经过计算机数据采集、数据处理,作出完整的 PL 曲线

3 结果及讨论

3.1 立方 $\text{Al}_k\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的 PL 谱

立方和六方 AlN 的禁带宽度分别为 5.1 、 6.2eV [2], 立方和六方 GaN 的带宽分别为 3.2 、 3.4eV [2]. AlGaIn 的禁带宽度可近似由 Vegard 定理求出:

$$E_g(\text{Al}_k\text{Ga}_{1-x}\text{N}) = E_g(\text{GaN}) + x(E_g(\text{AlN}) - E_g(\text{GaN}))$$

立方相 $\text{Al}_k\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的带宽为: $E_g = 3.2 + (5.1 - 3.2)x = 3.2 + 1.9x$

六方相 $\text{Al}_k\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的带宽为: $E_g = 3.4 + (6.2 - 3.4)x = 3.4 + 2.8x$

可见,在同一组分下,六方 $\text{Al}_k\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的带宽更大,因此,可以在 PL 谱中辨认出六方、立方 $\text{Al}_k\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的发光峰位置

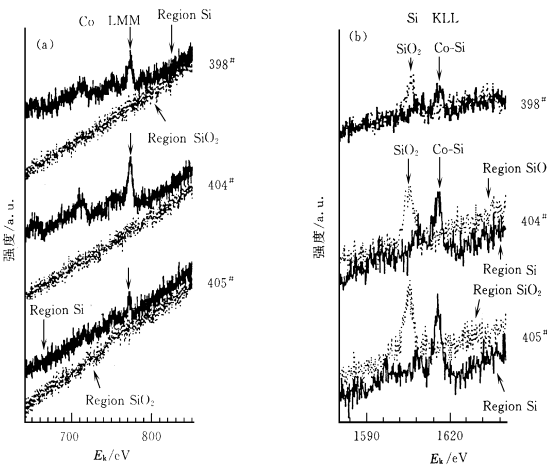


图 1 NH_3 流量为 100m l 的 AlGaIn 的中游的 PL 谱

考虑到气流的不均匀性可能对样品的性质造成影响,对每个样品从上游到下游分别均匀地测试了五个点(规定:顺着 NH_3 气流的方向,定为样品从上游到下游的方向).这五个测试点的位置分别表示为 5 、 10 、 15 、 20 、 25 . 图 1 示出 NH_3 流量为 100m l 的样品的第三个测试点(编号为 15)的 PL 谱 其中,实线表示测试结果,点画线表示用高斯拟合后的 PL 曲线,拟合后的两个峰值的位置分别为 345.6nm (图中曲线 a)、 362.6nm (图中曲线 b),对应的能量位置分别为 3.58eV 、 3.42eV ,文献 [14] 也报道了类似的 AlGaIn 的 PL 谱,在同一组分下,立方结构的带宽更大,

由此可以判断出 345.6nm 对应六方相 AlGaIn 的发光峰位置, 362.6nm 对应的是立方相 AlGaIn 的发光峰位置. 从曲线拟合结果可以得到六方与立方发光强度的比值为 0.309 . 按照这个方法,我们对 PL 谱的测试结果进行分析,发现了 NH_3 流量对 AlGaIn 晶体性质影响的一

些规律

3.2 立方 $\text{Al}_k\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 纯度的比较

通过对 PL 谱的测试结果进行了曲线拟合, NH_3 流量为 100ml 的 $\text{Al}_k\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的样品的六方相与立方相的发光强度的比值从上游到下游分别为: $0.847, 0.481, 0.367, 0.117, 0$ 。可以看出: 该样品的上游含有大量的六方相 AlGa_kN , 晶体纯度较低, 往下游方向走, 六方相含量愈来愈少, 晶体愈来愈纯。我们对其他四个样品也进行了同样的测试, 发现有同样的规律, 如图 2 所示(横坐标表示样品的不同的测试点的位置, 从上游到下游分别表示为 5、10、15、20、25, 纵坐标表示六方与立方发光强度的比值): 样品的上游六方相含量较多, 晶体纯度较低, 下游立方相含量较高, 晶体纯度好于上游。

再对五个片子的质量进行比较, 从上游的第三个测试点(编号为 15)的测试结果来看, NH_3 流量为 $100, 50, 20, 10, 5\text{ml}$ 的片子的六方与立方相的发光强度的比值分别为 $2.817, 0.317, 0.311, 0.309, 0$ 。如图 3 所示, 对其他测试点的测试结果也可以看出同样的规律: 六方含量随 NH_3 流量减少而减少。从测试结果可以得出以下结论: 对不同样品来讲, 小 NH_3 流量生长的立方相 $\text{Al}_k\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 晶体的纯度高于大流量 NH_3 生长的样品, 对同一样品来讲, 下游晶体的纯度高于上游晶体的纯度。

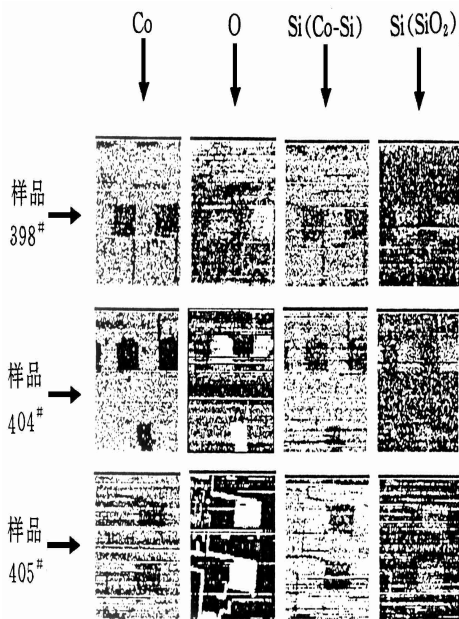


图 2 六方与立方 AlGa_kN 发光强度的比值与样品上下游的关系

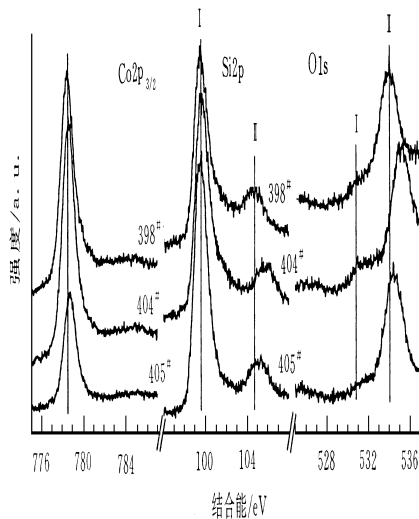


图 3 六方与立方 AlGa_kN 发光强度的比值与 NH_3 流量的关系

3.3 立方 $\text{Al}_k\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 发光峰位置的比较

测试结果发现: NH_3 流量为 100ml 生长的样品立方相 $\text{Al}_k\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的发光峰位置从上游到下游分别为: $366.2, 365.5, 362.6, 359.1, 355.5\text{nm}$ 。立方相发光峰位置有明显移动, 与上游相比, 下游立方相发光峰位置向短波长方向移动。如图 4 所示, 对其他四个样品的测试结果也发现同样的规律: 从上游到下游, 立方相 $\text{Al}_k\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的发光峰位置逐渐向短波长方向

移动

再对五个片子的 PL 谱进行比较,从第三个测试点(编号为 15)的测试结果来看, NH_3 流量为 1000、500、200、100、50 ml 的样品的立方相 AlGaIn 的发光峰位置分别为 364.3、366.9、362.8、362.4、357.5 nm . 总体变化趋势是:随着 NH_3 流量的减少,立方相 AlGaIn 的发光峰位置向短波长方向移动. 对其他测试点的测试结果也发现同样的规律,如图 5 所示 NH_3 流量愈少,立方相 AlGaIn 的发光波长愈短.

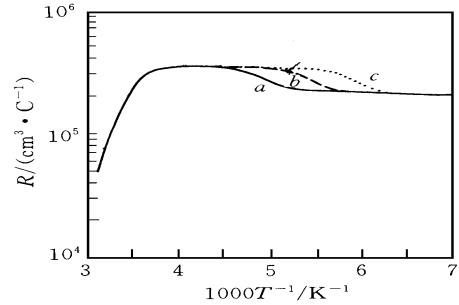
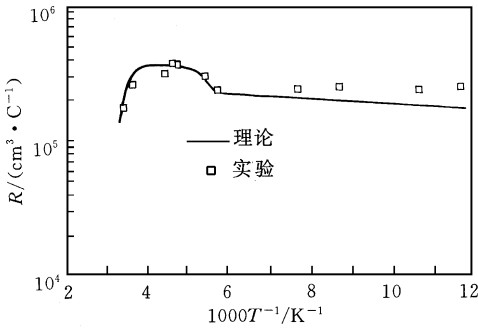


图 4 立方相 AlGaIn 发光峰位置与样品上下游的关系 图 5 立方相 AlGaIn 发光峰位置与 NH_3 流量的关系

根据 PL 谱测试结果,可做如下解释:通常, NH_3 在高温下的裂解效率很低,当用小流量的 NH_3 进行外延生长时, NH_3 裂解出的氮原子减少,而 N 原子与 Al 原子之间的键能更强, N 易与 Al 相结合,然后再与 Ga 相结合,所以, Al 的含量相对增加, AlGaIn 的发光峰位置向短波长方向移动. 对同一样品来说,由外延生长的停滞层模型^[16],下游的生长速度要慢于上游,下游参加反应的 NH_3 气流流量也少于上游,由于 NH_3 裂解效率很低,而 N 先与 Al 相结合,最后导致下游 Al 的含量高于上游,发光峰位置向短波长移动.

4 结论

综上所述,我们可以得出以下结论:对用不同 NH_3 流量生长的样品来说,小流量 NH_3 生长的立方相 AlGaIn 晶体的纯度高,而且立方相 AlGaIn 的发光峰位置向短波长方向移动. 对同一样品来说,气流下游生长的立方相样品纯度高于上游生长的样品,而且下游立方相 AlGaIn 发光峰位置向短波长方向移动. 根据 NH_3 流量对晶体质量影响的规律,寻找到了生长立方相 AlGaIn 的合适的工艺条件,得到了目前国内领先的纯度较高的立方相 AlGaIn .

致谢 作者感谢与江德生研究员的有益讨论

参 考 文 献

- [1] S. N. Mohammad *et al* , Proceedings of the IEEE, 1995, **83**(10): 1306
- [2] S. Nakamura, J. Vac. Sci. Technol. A, 1995, **13**: 705
- [3] K. Itaya *et al* , Jpn. J. Appl. Phys., Part 2, 1996, **35**: L1315

- [4] S Nakamura *et al* , Electron Lett , 1996, **32**: 1105
 [5] S Nakamura *et al* , Jpn J. Appl Phys , Part 2, 1996, **35**: L 74
 [6] S Nakamura *et al* , Appl Phys Lett , 1996, **69**: 3034
 [7] I A kasaki *et al* , J. Cryst Grow th , 1989, **98**: 209
 [8] J. Grandjean *et al* , J. Cryst Grow th , 1997, **178**: 220
 [9] S Fujiuda *et al* , Jpn J. Appl Phys , 1991, **30**: 1665
 [10] S Yoshida *et al* , Surf Sci , 1992, **267**: 50
 [11] A. Kikuchi *et al* , Jpn J. Appl Phys , 1994, **33**: 688
 [12] H. Okumura *et al* , Appl Phys Lett , 1994, **64**: 2997.
 [13] W. Shan *et al* , Appl Phys Lett , 1998, **72**(18): 2274
 [14] A tsushi Nakadaira *et al* , Appl Phys Lett , 1997, **170**(20): 2720
 [15] J. Wu *et al* , Appl Phys Lett , 1998, **73**(2): 193
 [16] 杨树人, 丁墨元, 外延生长技术, 北京: 国防工业出版社, 1992 年

Study on Photoluminescence Emission in Cubic $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaAs}(100)$

Zhao Degang, Yang Hui, Xu Dapeng, Li Jianbin, Wang Yutian,
Zhen Lianxi, Li Shunfeng, Wang Qing¹

*National Center for Optoelectronic Technology, Institute of Semiconductors,
The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083)*

*(1 State Key Laboratory for Integrated Optoelectronics, Institute of Semiconductors,
The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083)*

Received 29 December 1998, revised manuscript received 15 March 1999

Abstract By using of photoluminescence spectra, we find some rules about the quality and the optical properties of cubic $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaAs}(100)$ influenced by the flux of NH_3 . The less the flux of NH_3 , the better the sample quality is and the shorter its luminescence wavelength is with the decrement of the flux of NH_3 . Along the flow direction of NH_3 , the quality of crystal is getting better and the luminescence wavelength shorter. The experimental results are discussed briefly.

PACC: 6855, 6848