

m 面非极性 GaN 材料 MOCVD 生长和特性*

谢自力^{1,†} 张 荣¹ 韩 平¹ 刘成祥¹ 修向前¹ 刘 斌¹ 李 亮¹ 赵 红¹ 朱顺明¹
江若璿¹ 周圣明² 施 毅¹ 郑有料¹

(1 南京大学物理系 江苏省光电功能材料重点实验室, 南京 210093)

(2 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘要: 用 MOCVD 方法在(100)LiAlO₂ 衬底上研制出 m 面的非极性 GaN 薄膜材料. 研究了不同生长条件对材料特性的影响. 通过优化生长, 获得了非极化 m 面 GaN 单晶薄膜.

关键词: MOCVD; m 面; 非极化; GaN

PACC: 7850G; 7870C; 7360

中图分类号: TN304.2*3

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2007)S0-0249-04

1 引言

近年来 GaN 基 III 族氮化物 LED 等光电子器件研究取得了长足的进步, 在 α -Al₂O₃ 和 SiC 等衬底上制作的 LED 器件已经实现了商业生产^[1]. 但在这些衬底上制备的器件结构沿生长方向([0001] 方向)存在自发和压电极化电场, 这个内建电场使得 LED 内的多量子阱(MQW)的量子效率降低, 从而使得 LED 发光效率的提高受到限制. m 面 GaN 基 InGaN/GaN 非极性 LED 摒除了极化电场对发光效率的影响, 有望进一步提高发光效率, 因而受到广泛的关注^[2].

铝酸锂(LiAlO₂)是和 GaN 匹配非常好的晶体之一, 它和 GaN 的晶格失配率只有 1.4%, 是很有发展前景的生长 GaN 的衬底材料^[3,4]. 用 c 面 LiAlO₂ 做衬底材料, 采用 MBE, HVPE 等技术合成生长 m 面 GaN 的研究已有很多文献报道, 而利用 MOCVD 生长技术在(100)LiAlO₂ 衬底上合成生长 m 面 GaN 薄膜材料的报道尚不多^[5~8].

本文采用 MOCVD 方法在(100)LiAlO₂ 衬底上研制出 m 面的非极性 GaN 薄膜材料. 研究了不同生长条件对材料特性的影响. 对生长温度, 衬底氮化处理及载气对 m 面 GaN 薄膜的影响以及 m 面 GaN 薄膜的应变和极化性质进行了研究. 通过优化生长, 获得了非极化 m 面 GaN 单晶薄膜.

2 实验

m 面 GaN 样品是以(100) γ -LiAlO₂ 为衬底, 采用金属有机物化学气相沉积(MOCVD)进行材料生长. NH₃ 和 TMGa 分别作为 N 源和 Ga 源; H₂ 或 N₂ 为载气, 生长室压力保持在 6.67×10^4 Pa. 生长前高温时通入 NH₃ 氮化和不通入 NH₃ 条件生长 GaN 材料. 氮化处理的条件是衬底温度在 800 和 850°C 之间时通入 NH₃ 对衬底进行 30min 处理. 材料生长过程如下: 首先在缓冲层生长温度分别为 570, 800, 850 和 900°C, 在(100) γ -LiAlO₂ 衬底上生长一薄层低温 GaN 缓冲层; 然后升高温度至 1000°C 以上进行 GaN 材料生长, 生长的 m 面 GaN 的厚度为 1 μ m 左右. 对 m 面 GaN 的生长条件进行了优化, 优化后的生长条件见表 1 所示; 最后对优化合成生长的 GaN 薄膜材料进行原子力显微镜(AFM), X 光衍射仪(XRD)和喇曼(Raman)衍射等分析研究.

表 1 (100) γ -LiAlO₂ 衬底上生长 m 面 GaN 的优化生长条件
Table 1 Optimized growth conditions of m plane GaN grown on (100) γ -LiAlO₂ substrate

生长层	生长温度/°C	压力/Pa	V/Ⅲ比	材料
成核层	1000	6.67×10^4	—	LiAlO ₂ 衬底
缓冲层	850	6.67×10^4	1000	GaN
生长层	1050	2.67×10^4	2000	m 面 GaN

* 国家重点基础研究发展规划(批准号:2006CB6049,2006CB0L1000), 国家高技术研究发展计划(批准号:20060103A1153,20060103A1167), 国家自然科学基金(批准号:6039072,60476030,60421003,60676057), 教育部重大项目(批准号:10416), 高等学校博士学科点专项科研基金(批准号:20050284004)和江苏省自然科学基金(批准号:BK2005210,BK2006126)资助项目

† 通信作者. Email: xzli@nju.edu.cn

2006-12-31 收到, 2007-01-17 定稿

3 结果与讨论

MOCVD 生长 III 族氮化物材料时, 生长前对 LiAlO_2 衬底大都要进行氮化处理^[8,9]. 图 1(a) 是对衬底氮化和不氮化情况下生长的 GaN 材料的 XRD 谱. 从图中可以看出, 在生长前对 $(100)\gamma\text{-LiAlO}_2$ 衬底进行氮化处理后生长的 GaN 材料会有 (0001) C 面 GaN 和 $(1\bar{1}00)$ m 面 GaN 的两个特征峰; 而不预先对衬底材料进行氮化处理生长的 GaN 材料只有 m 面 GaN 的 $2\theta=32.24^\circ$ 特征峰. 这是由于 LiAlO_2 衬底经过氮化处理时会在衬底表面形成一层很薄的 C 面 AlN 薄膜, 从而形成 C 面 GaN 的成核中心. 因此, 利用 $(100)\gamma\text{-LiAlO}_2$ 作衬底生长 $(1\bar{1}00)$ m 面 GaN 时对衬底材料不需要采用衬底氮化. 图 1(b) 是不同缓冲层生长温度时生长的 GaN 材料的 XRD

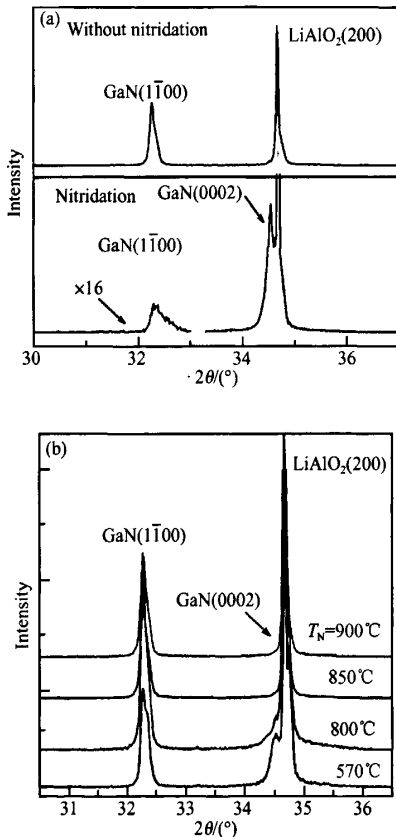


图1 在 $(100)\gamma\text{-LiAlO}_2$ 衬底生长的 GaN 材料的 XRD 谱 (a) 衬底氮化和不氮化情况; (b) 不同缓冲层生长温度情况
Fig.1 XRD profiles of GaN materials grown on $(100)\gamma\text{-LiAlO}_2$ substrate (a) With and without the nitrification; (b) Different growth temperatures of buffer layer

谱. 图中 $2\theta=32.24^\circ$ 和 34.66° 的峰位分别对应 m 面 $(1\bar{1}00)$ GaN 和衬底 $(200)\text{LiAlO}_2$; 在 $2\theta=34.5^\circ$ 峰位则对应 C 面的 GaN (0002) 材料. 从图中可以看出, 缓冲层生长温度为 570 和 800°C 时生长的 GaN 材料除了 $2\theta=34.66^\circ$ 的衬底峰, 还出现 m 面 GaN 峰和 C 面的 GaN (0002) 峰. 而在 850 和 900°C 温度生长的 GaN 材料 XRD 谱中, 除了衬底 $(200)\text{LiAlO}_2$ 峰外只有 m 面 GaN 峰. 由此可以证明, 对于 m 面 GaN 材料的生长, 850 和 900°C 温度生长有利于避免 C 面 GaN 材料的形成和 m 面 GaN 材料的成核. 但过高的生长温度会导致 $(100)\gamma\text{-LiAlO}_2$ 衬底表面解理^[10].

图 2 是在 $(100)\gamma\text{-LiAlO}_2$ 衬底上, 850°C 温度时生长的 m 面 GaN 材料的 XRD 摇摆曲线和表面 AFM 照片. 从图中可以看出, m 面 GaN 材料的 XRD 半峰宽 FWHM 为 $39.6'$, 表面粗糙度 RMS 仅为 7nm . 证明该材料的结晶性和表面性能都很好. 图 3 是在 850°C 时生长的 m 面 GaN 材料的 Raman 谱. 图中带 * 号的是 $(100)\gamma\text{-LiAlO}_2$ 衬底的特征声

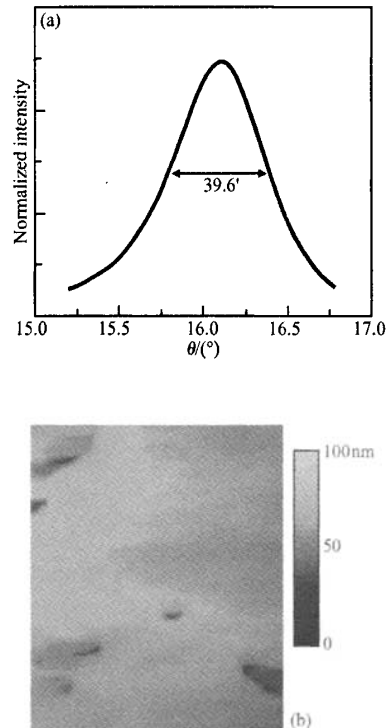


图2 850°C 生长的 m 面 GaN 材料的 XRD 摇摆曲线 (a) 和表面 AFM 照片 (b)
Fig.2 X-ray rocking curve (a) and surface AFM photograph (b) of the m plane GaN grown at 850°C

子峰. 图 3 曲线 a 是入射光电矢量沿 GaN $[11\bar{2}0]$ 晶向时的 Raman 谱, 曲线 b 是入射光电矢量沿 GaN $[0001]$ 晶向时的 Raman 谱. 当入射光电矢量沿 GaN $[11\bar{2}0]$ 晶向时如图 3a 所示, 谱中在 572.5 和 535.8 cm^{-1} 分别出现了明显的 $E_2(\text{High})$ 和 $A_1(\text{TO})$ 声子峰. 证明该材料是 m 面 GaN 材料, 而不存在 C 面 GaN 材料特征声子峰. 这和 m 面 GaN 材料的极化选择规律是一致的^[11]. 当入射光电矢量沿 GaN $[0001]$ 晶向时, Raman 谱中只观察到 535.8 cm^{-1} 的 $A_1(\text{TO})$ 声子峰, 在 572.5 cm^{-1} 处的 $E_2(\text{High})$ 声子峰消失了. 极化选择规律证明 $E_2(\text{High})$ 声子峰在对称方向上被禁止. 这证明了我们的优化生长工艺制备的 GaN 材料为单晶 m 面 GaN 材料. 这和前面 XRD 谱相一致.

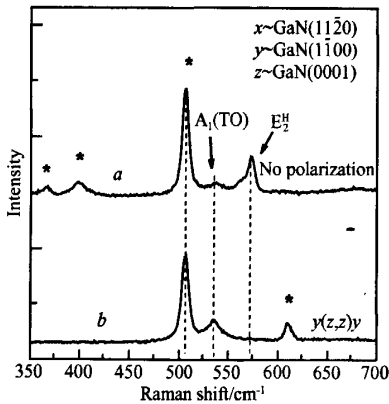


图 3 850℃ 生长的 m 面 GaN 材料的 Raman 谱 a : 入射光电矢量沿 GaN $[11\bar{2}0]$ 晶向; b : 入射光电矢量沿 GaN $[0001]$ 晶向

Fig. 3 Raman patterns for m plane GaN grown at 850℃ a : Vector of the incidence of light along the GaN $[11\bar{2}0]$; b : Vector of the incidence of light along the GaN $[0001]$

4 结论

本文用 MOCVD 方法在 (100) LiAlO_2 衬底上研制出 m 面的非极性 GaN 薄膜材料. 研究了不同生长条件对材料特性的影响. 对生长温度, 衬底氮化处理及载气对 m 面 GaN 薄膜的影响以及 m 面

GaN 薄膜的应变和极化性质进行了研究. XRD 研究表明, 利用 (100) γ - LiAlO_2 作衬底生长 m 面 GaN 时对衬底材料不需要采用衬底氮化. 高的生长温度有利于避免 C 面 GaN 材料的形成和 m 面 GaN 材料的成核. 但过高的生长温度会导致 (100) γ - LiAlO_2 衬底表面理解. 通过优化生长, 获得了 XRC 半峰宽为 39.6', 表面粗糙度 RMS 仅为 7nm 的单一取向的非极化 m 面 GaN 单晶薄膜.

参考文献

- [1] Li Zhendong. The blue light emitting device light the future life. Electronics World, 2005, (3): 8 (in Chinese) [李振东. 点亮未来生活的蓝色发光二极管. 电子世界, 2005, (3): 8]
- [2] Waltereit P, Brandt O, Trampert A, et al. Nitride semiconductors free of electrostatic fields for efficient white light-emitting diodes. Nature, 2000, 406: 865
- [3] Xu Ke, Deng Peizhen, Zhou Yongzong, et al. Growth and defects of novel substrate material LiAlO_2 crystal. Acta Optica Sinica, 1998, 18(3): 382 (in Chinese) [徐科, 邓佩珍, 周永宗, 等. 新型蓝光衬底材料 LiAlO_2 晶体的生长和缺陷分析. 光学学报, 1998, 18(3): 382]
- [4] Xu Ke, Xu Jun, Zhou Guoqing, et al. Growth and defects of LiGaO_2 crystal used for gan epitaxy. Acta Optica Sinica, 1998, 18(4): 499 (in Chinese) [徐科, 徐军, 周国清, 等. GaN 外延衬底 LiGaO_2 晶体的生长和缺陷. 光学学报, 1998, 18(4): 499]
- [5] Matsuoka T, Hagiwara E. GaN growth on novel lattice-matching substrate; tilted M -plane sapphire. Phys Status Solidi A, 2001, 188(2): 485
- [6] Misra P, Sun Y J, Brandt O, et al. In-plane polarization anisotropy and polarization rotation for M -plane GaN films on LiAlO_2 . Appl Phys Lett, 2003, 83(21): 4327
- [7] McLaurin M, Mates T E, Speck J S. Molecular-beam epitaxy of p-type M -plane GaN. Appl Phys Lett, 2005, 86: 262104
- [8] Reed M D, Kryliouk O M, Mastro M A, et al. Growth and characterization of single-crystalline gallium nitride using (100) LiAlO_2 substrates. J Cryst Growth, 2005, 274: 14
- [9] Dikme Y, Van Gemmer P, Chai B, et al. Growth studies of GaN and alloys on LiAlO_2 by MOVPE. Phys Status Solidi C, 2005, 2(7): 2161
- [10] Xu Ke, Xu Jun, Deng Peizhen, et al. γ - LiAlO_2 single crystal: a novel substrate for GaN epitaxy. J Cryst Growth, 1998, 193: 127
- [11] Ghosh S, Waltereit P, Brandt O, et al. Electronic band structure of wurtzite GaN under biaxial strain in the M plane investigated with photoreflectance spectroscopy. Phys Rev B, 2002, 65: 075202

Growth and Characterization of m Plane GaN Material by MOCVD*

Xie Zili^{1,†}, Zhang Rong¹, Han Ping¹, Liu Chengxiang¹, Xiu XiangQian¹, Liu Bin¹,
Li Liang¹, Zhao Hong¹, Zhu Shunming¹, Jiang Ruolian¹, Zhou Shengming²,
Shi Yi¹, and Zheng Youdou¹

(1 *Key Laboratory of Photonic and Electronic Materials Science and Technology of Jiangsu ,
Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China*)

(2 *Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China*)

Abstract: The c plane GaN and related materials have the built-in electric fields along c direction, this built-in electric fields limit the rise to the quantum efficiency. The quantum efficiency of the device fabricated by m plane GaN and related materials may get high due to non-polarization and no the built in electric fields. The m -plane GaN single crystal has been grown by metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD). The effects of the growth conditions have been studied.

Key words: MOCVD; m -plane; non-polarization; GaN

PACC: 7850G; 7870C; 7360

Article ID: 0253-4177(2007)S0-0249-04

* Project supported by the Special Funds for Major State Basic Research Project (Nos. 2006CB6049, 2006CB0L1000), the Hi-Tech Research Project (Nos. 20060103A1153, 20060103A1167), the National Natural Science Foundation of China (Nos. 6039072, 60476030, 60421003, 60676057), the Great Fund of Ministry of Education of China (No. 10416), the Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (No. 20050284004), and the Natural Science Foundation of Jiangsu Province (Nos. BK2005210, BK2006126)

† Corresponding author. Email: xzl@nju.edu.cn

Received 31 December 2006, revised manuscript received 17 January 2007

©2007 Chinese Institute of Electronics