

# 多缓冲层对 MOCVD 生长的 GaN 性能的影响\*

陆 敏 方慧智 黎子兰 陆 曙 杨 华 章 蓓 张国义

(北京大学物理学院 人工微结构和介观物理国家重点实验室, 北京大学宽禁带半导体研究中心, 北京 100871)

**摘要:** 采用多低温缓冲层法和高低温联合缓冲层法在 MOCVD 系统上生长 GaN 外延膜。对薄膜进行了 X 射线衍射和光致发光谱(PL)测试, (0002)X 射线摇摆曲线和 PL 谱的半高宽与常规的单低温缓冲层法制备的薄膜相比均有不同程度的改善。实验结果表明改进的缓冲层法能提高 MOCVD 生长的氮化镓外延膜晶体质量。

**关键词:** MOCVD; GaN; 缓冲层

**PACC:** 6855; 7155G; 6800; 7280E

中图分类号: TN 304.23

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2004)05-0526-04

## 1 引言

GaN 是一种直接宽带隙、强原子键<sup>[1]</sup>、高电子饱和速率<sup>[2]</sup>和高热导率<sup>[3]</sup>的半导体材料, 可用来制备高稳定、长寿命、耐腐蚀、耐高温、耐辐射的短波长、大功率器件(如 LED, LD, FET, 紫外光电导传感器, 反射滤波器等<sup>[1]</sup>)。但是, 由于缺少 GaN 单晶衬底, 通常采用两步生长法外延生长 GaN-based 材料和器件。这种方法生长的 GaN 具有很高的位错密度( $10^9/\text{cm}^2$ )<sup>[2]</sup>, 用来制备发光二极管, 已经获得巨大成功, 但用来制备短波长激光器, 还存在很多问题。例如用这种方法生长的材料做成的激光二极管(LD)虽具有较高的量子效率, 但寿命却很短(小于 300h)<sup>[4]</sup>, 这是因为穿透位错(TD)在有源层中是作为非辐射复合中心和漏电流路径存在, 当 TD 密度上升时, 高的漏电流造成阈值电流密度( $J_{th}$ )上升, 导致 LD 寿命缩短<sup>[6]</sup>, 因此为了满足商用 LD(寿命大于 1~2 万 h)<sup>[5]</sup>的要求, 必须降低有源层中的 TD 密度。日本 Nichia 公司通过侧向外延(LEO)生长技术降低 TD 密度。制造的 LD 寿命可达 1 万 h<sup>[4-6]</sup>。氮化物中 TD 起源于材料与衬底间高的晶格失配和热胀系数失配, 为了得到用于生产 LD 多量子阱(MQW)结构的低 TD 密度 GaN 衬底, 现在多采用

高温高压并能得到 free-TD 体单晶 GaN, 但一般长不大( $8\text{mm} \times 8\text{mm} \times 0.1\text{mm}$ )<sup>[7]</sup>, 且造价高。最新的报道是日本住友电工开发出 GaN 单晶片生长新工艺, 基于热动力学原理能长出直径为 50mm 的单晶片, 但没有公布具体细节<sup>[8]</sup>。当前侧向外延<sup>[9,10]</sup>、悬挂外延、结构衬底、多缓冲层等方法<sup>[11-15]</sup>不断被提出, 目的仍是降低位错密度, 提高晶体质量。本文采用 MOCVD 系统, 使用了几种不同的缓冲层生长方法生长 GaN 外延薄膜, 对材料进行了 X 射线衍射(XRD)和光致发光谱(PL)测试, 探讨了改进的缓冲层生长方法对 GaN 外延薄膜结晶和发光特性的影响。

## 2 实验

本文所用的是水平式 MOCVD 系统, 高频感应加热, 采用低压( $1.01 \times 10^4\text{Pa}$ )生长, N 源和 Ga 源分别为 NH<sub>3</sub> 和 TMGa, 高纯 H<sub>2</sub> 为载气, (0001)面蓝宝石为衬底, 生长速率约  $1\mu\text{m}/\text{h}$ 。样品 A 是用通常的两步生长法制备的, 即单低温缓冲层法, 先在蓝宝石衬底上低温( $\sim 570^\circ\text{C}$ )生长 2min GaN 缓冲层, 紧接着在高温下( $\sim 1070^\circ\text{C}$ )生长 1h 的 GaN 外延层; 样品 B 是三低温缓冲层法, 重复常规程序三次, 即在蓝宝石衬底上低温( $\sim 570^\circ\text{C}$ )生长 2min GaN 缓

\* 国家自然科学基金(批准号: 60077022, 60276034), 国家科技部 863 项目(863-2001AA313110, 2001AA313060 和 2001AA313140)以及集成光电国家重点实验室开放项目资助

冲层, 紧接着在高温( $\sim 1070^{\circ}\text{C}$ )生长1h的GaN外延层, 再将温度降到低温( $\sim 570^{\circ}\text{C}$ )生长2min GaN缓冲层, 再升到高温( $\sim 1070^{\circ}\text{C}$ )生长1h的GaN外延层, 最后将温度降到低温( $\sim 570^{\circ}\text{C}$ )生长2min GaN缓冲层, 再升到高温( $\sim 1070^{\circ}\text{C}$ )生长1h的GaN外延层; 样品C是高低温联合缓冲层法, 即在蓝宝石衬底上先高温( $\sim 1070^{\circ}\text{C}$ )生长2min GaN高温缓冲层, 降温到低温( $\sim 570^{\circ}\text{C}$ )生长2min GaN缓冲层, 再升温到高温( $\sim 1070^{\circ}\text{C}$ )生长1h的GaN外延层。

X射线衍射测试使用 Philip 公司的 X-Pert 多功能高分辨率衍射仪, 对样品作了(0002)X射线衍射摇摆曲线分析。PL 测试使用 He-Cd(325nm)激光器作为激发光源, 室温测量, 扫描范围为 350~600nm。

### 3 结果与分析

图1给出了样品A~C的(0002)X射线衍射摇摆曲线, 表1列出了相应曲线的半高宽, 也列出了相应曲线的峰位, 即相应样品的(0002)衍射角。由表1可知样品B的半高宽小于样品C, 而样品C半高宽小于样品A。X射线衍射曲线半高宽是表征材料结晶品质的重要参数, (0002)X射线衍射摇摆曲线半高宽是GaN外延膜中位错密度的很好量度<sup>[16]</sup>, 因

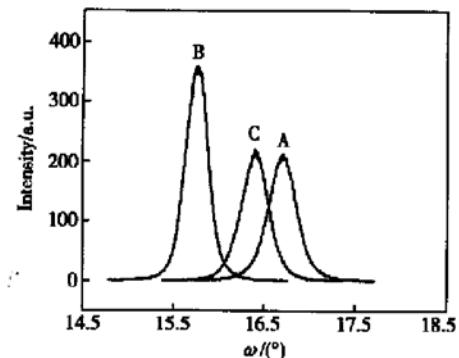


图1 样品A~C的(0002)X射线衍射摇摆曲线

Fig. 1 XRD rocking-curves of samples A~C from (0002) plain reflection

此, 样品中位错密度从大到小顺序为 A > C > B, 即样品B结晶品质最好。Iwaya<sup>[11]</sup>曾报道使用多低温缓冲层可以有效地阻止位错向上延伸从而降低GaN外延膜中位错密度, 本文的实验结果基本给出同样的结论, 样品C中高温缓冲层可能使随后的低

温缓冲层中成核颗粒增大, 从而导致随后高温GaN外延膜中位错密度降低而使晶体品质提高。由表1可知, 样品的(0002)衍射角从大到小顺序为 A > C > B。由布拉格一级衍射公式

$$2ds\sin\theta = \lambda \quad (1)$$

将  $d = c/2$  代入(1)式得

$$c = \lambda/\sin\theta \quad (2)$$

其中  $\lambda$  是 X 射线波长( $\sim 0.154\text{nm}$ );  $c$  是 GaN 薄膜的  $c$  方向晶格常数。计算结果示于表1。因此样品晶格常数  $c$  从大到小顺序为 B > C > A。无应力的体材料 GaN 的晶格常数  $c$  为  $0.5185\text{nm}$ 。由于蓝宝石衬底和 GaN 外延膜晶格失配, 导致在 GaN 薄膜(常规程序)中存在较强的压应力( $ab$  平面内)和张应力( $c$  方向)。故样品中应力( $ab$  平面内压应力和  $c$  方向张应力)从大到小顺序为 B > C > A。此结果与 Amano<sup>[17]</sup>的报道基本一致, Amano 指出随着低温GaN缓冲层数的增加, GaN外延膜中张应力( $c$ 方向)逐渐增加。随着薄膜厚度的增加, 薄膜中的应力逐渐减少; 另外随着低温缓冲层数的增加, 薄膜中的应力逐渐增加。样品B中, 厚度对应力的效应可能小于低温缓冲层的效应, 因此在样品B中应力大于样品A; 样品C中起始的高温GaN缓冲层可能引入更强的薄膜与衬底间的晶格耦合, 从而导致更大的晶格失配, 产生更大的应力。

表1 样品A~C的(0002)X射线衍射摇摆曲线半高宽、衍射角和晶格常数

Table 1 FWHM, diffraction angle and lattice constant  $c$  of samples A~C

样品	A	B	C
半高宽/( $^{\circ}$ )	0.36	0.295	0.345
峰位/( $^{\circ}$ )	16.7108	15.7602	16.3977
晶格常数 $c/\text{nm}$	0.5356	0.5670	0.5455

图2给出了样品A~C的PL谱线。由于三样品中应力不一样, 应该导致能带宽的变化, 但由于PL测量步长为0.8nm左右, 能带宽导致的主峰变化在0.8nm之内, 所以主峰几乎不动, 均在362nm左右, 主峰半高宽见表2, 样品B、C的半高宽小于样品A。故改进的生长程序(样品B、C)都使GaN外延膜的发光特性有所提高, 进一步说明改进的生长程序(样品B、C)使GaN外延膜的晶体品质提高了。C样品在550nm附近的黄光带最低, 也表明C样品的光学质量较好。可能位错和应力都对薄膜的发光性能有影响, 它们都会加宽主峰半高宽和抬高黄光峰,

虽然样品 B 位错密度比样品 C 少, 但应力比样品 C 强, 另外由于应力对发光性能的影响可能大于位错的影响, 故样品 B 的发光性能比样品 C 相对差一些.

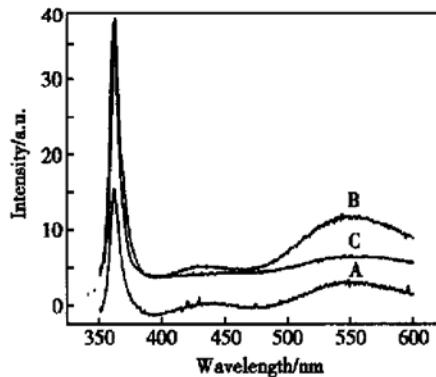


图 2 样品 A~C 的室温 PL 谱线

Fig. 2 Room temperature PL of samples A~C

表 2 样品 A~C 的室温 PL 谱线半高宽和主峰位

Table 2 FWHM and main peak of room temperature PL for samples A~C

样品	A	B	C
半高宽/nm	97.55	90.046	67.535
主峰位/nm	361.8857	361.8857	362.6361

## 4 结论

多低温缓冲层法和高低温联合缓冲层法所得的 GaN 外延膜 X 射线衍射曲线和光致发光谱半高宽都比常规方法生长的薄膜有所改善, 揭示了此两种改进的方法是提高 GaN 外延层晶体质量的有效手段. 进一步优化生长参数可以得到更好的实验结果. 缓冲层对 MOCVD 生长的氮化镓外延膜的应力特性还有待作更深入地研究.

## 参考文献

- [1] Zhang Guoyi, Liu Hongdu, Wang Shumin. III-V nitride and blue LEDs. Journal of Basic Science and Engineering, 1995, 3 (1): 1 (in Chinese) [张国义, 刘弘度, 王舒民. III-V 氮化物和蓝光 LEDs. 应用基础与工程科学学报, 1995, 3(1): 1]
- [2] Akasaki I. Progress in crystal growth and future prospects of group III nitrides by metalorganic vapor-phase epitaxy. J Cryst Growth, 1998, 195: 248
- [3] Akasaki I. Renaissance and progress in crystal growth of nitride semiconductors. J Cryst Growth, 1999, 198/199: 885
- [4] Nakamura S. The roles of structural imperfections in InGaN-based blue light-emitting diodes and laser diodes. Science, 1998, 281: 956
- [5] Fasol G. Applied physics-longer life for the blue laser. Science, 1997, 278 (5345): 1902
- [6] Nakamura S. InGaN-based blue light-emitting diodes and laser diodes. J Cryst Growth, 1999, 201/202: 290
- [7] Frayssinet E, Knap W, Lorenzini P, et al. High electron mobility in AlGaN/GaN heterostructures grown on bulk GaN substrates. Appl Phys Lett, 2000, 77 (16): 2551
- [8] Ren Xuemin. Growing techniques of GaN crystal developed by ZhuYouDianGong company. Magazine of Semiconductor, 2000, 25 (3): 13 [任学民. 住友电工开发出单晶生长工艺. 半导体杂志, 2000, 25(3): 13]
- [9] Zheleva T S, Smith S A, Thomson D B, et al. Pendo epitaxy—a new approach for lateral growth of GaN structures. MRS Inter J Nitridesemi, 1999, Res. 4s1 G3. 38: 2
- [10] Detchprohm T, Yano M, Sano S, et al. Heteroepitaxial lateral overgrowth of GaN on periodically grooved substrates: A new approach for growing low-dislocation-density GaN single crystals. Jpn J Appl Phys, 2001, 40: L16
- [11] Iwaya M, Takeuchi T, Yamaguchi S, et al. Reduction of etch pit density in organometallic vapor phase epitaxy-grown GaN on sapphire by insertion of a low-temperature-deposited buffer layer between high-temperature-grown GaN. Jpn J Appl Phys, 1998, 37: L316
- [12] 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
- [13] Wang T, Liu Y H, Lee Y B, et al. Fabrication of high performance of AlGaN/GaN-based UV light-emitting diodes. J Cryst Growth, 2002, 235: 177
- [14] Bourret-Courchesne E D, Kellermann S, Yu K M, et al. Reduction of threading dislocation density in GaN using an intermediate temperature interlayer. Appl Phys Lett, 2000, 77 (22): 3562
- [15] Liu B L, Lachab M, Jia A, et al. MOCVD growth of device-quality GaN on sapphire using a three-step approach. J Cryst Growth, 2002, 234: 637
- [16] Heinke Kirchner H V, Einfeld S, Homme D. X-ray diffraction analysis of the defect structure in epitaxial GaN. Appl Phys Lett, 2000, 77 (14): 2145
- [17] Amano H, Iwaya M, et al. Stress and defect control in GaN using low temperature interlayers. Jpn J Appl Phys, 1998, 37: L1540

## Multi-Buffer Layers Effect on Characteristic of GaN Grown by MOCVD<sup>\*</sup>

Lu Min, Fang Huizhi, Li Zilan, Lu Shu, Yang Hua, Zhang Bei and Zhang Guoyi

(School of Physics and Center for Wide Band-Gap Research, Peking University, State Key Laboratory  
for Artificial Microstructures and Mesoscopic Physics, Beijing 100871, China)

**Abstract:** GaN films were grown with different multi-buffer layers by MOCVD. X-ray diffraction and photoluminescence were applied to study the characteristic of GaN films. Compared to GaN film with conventional single low temperature buffer layer, the FWHM of (0002) XRD and PL of GaN films with different multi-buffer layers were narrowed. It indicated that these multi-buffer layers techniques could improve crystal quality of GaN films.

**Key words:** MOCVD; GaN; buffer layer

**PACC:** 6855; 7155G; 6800; 7280E

**Article ID:** 0253-4177(2004)05-0526-04

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 60077022, 60276034), National High Technology Research and Development Program of China(Nos. 863-2001AA313110, 2001AA313060, 2001AA313140), and the Opening Project of the State Key Laboratory for Integrated Optoelectronics