

# 在蓝宝石衬底两个相反 $c$ 面同时生长 氮化镓薄膜的差异\*

韩培德<sup>1</sup> 段晓峰<sup>2</sup> 孙家龙<sup>3</sup> 张 泽<sup>2</sup> 王占国<sup>1</sup>

(1 中国科学院半导体研究所, 半导体材料科学实验室, 北京 100083)

(2 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)

(3 天津市半导体技术研究所, 天津市理化分析中心, 天津 300051)

**摘要:** 运用金属有机气相外延设备, 在蓝宝石衬底两个相反取向的  $c$  面上同时生长六方相氮化镓薄膜. 对此进行了扫描电子显微镜、俄歇电子能谱、透射电子显微镜的分析和研究. 发现这两个薄膜有许多不同之处.

**关键词:** 极性; GaN; MOVPE; 微观结构

**PACC:** 6855; 6116D; 6150J

**中图分类号:** TN304.2<sup>+</sup>3

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2001)08-1030-05

## 1 引言

近年来, 随着对氮化镓(GaN)及其化合物研究的深入发展, 在无极性蓝宝石( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )衬底上生长有极性 GaN 薄膜, 其极性的形成和控制引起了越来越广泛的注意. 这不仅仅是因为不同极性的氮化物会影响其表面形貌和化学稳定性, 而且还会影响薄膜的光学和电学特性<sup>[1]</sup>. 已有多种方法对其进行了研究, 如 X 射线光发射谱<sup>[2]</sup>、俄歇能谱<sup>[3]</sup>、会聚束电子衍射<sup>[4]</sup>、化学腐蚀<sup>[5]</sup>、卢瑟夫背散射<sup>[6]</sup>等. GaN 薄膜的衬底可以分为两类: 极性的和非极性的. 在极性的衬底上, GaN 的极性与其衬底的极性相一致. 但在非极性的衬底上, 人们一直不清楚 GaN 薄膜的极性是怎样形成的, 也无法对其进行控制. 关于这两类薄膜表面特性的报道并非一致, 如在极性衬底上外延的(000 1) GaN 具有较好的表面形貌和较稳定的表面状态, 而在无极性衬底上外延的(000  $\bar{1}$ ) GaN 则无此特性<sup>[2]</sup>. 因此, 研究 GaN 极性在蓝宝石衬底上的形成和控制, 则是当前 GaN 研究领域的一个十分活

跃的学术分支. 目前, 可将这方面的研究结果分为两种, 即光滑表面和粗糙表面. 具有光滑表面的 GaN 薄膜已被会聚束电子衍射确定为(0001)取向<sup>[4]</sup>, 而具有粗糙表面的 GaN 薄膜则被一些实验定义为 N 原子终止面, 如用 NaOH 和 KOH 化学试剂容易腐蚀<sup>[5]</sup>, 用俄歇电子能谱测出高的氮/镓(N/Ga)比例<sup>[3]</sup>. 可是, 几乎所有第二种样品都是在非优化条件下生长的, 如用不同温度生长缓冲层<sup>[6]</sup>, 改变缓冲层厚度<sup>[7]</sup>, 或改变从低温向高温的爬坡速度<sup>[8]</sup>, 或在富 N 下生长<sup>[9]</sup>, 等等. 因此, 上面所述的(000  $\bar{1}$ ) GaN 薄膜或多或少与较差的结晶质量有关, 而且其论据是不充分的. 为了避免这些不足, 我们在同一  $\text{Al}_2\text{O}_3$  衬底的两个相反  $c$  表面上同时生长 GaN 薄膜, 对其不同的表面形貌和微观结构进行了研究, 并在此给予报道.

## 2 实验

$\text{Al}_2\text{O}_3$  单晶是由一籽晶在特定的环境下拉制而成的, 从垂直该晶柱的断面上取下任何一片, 都会有

\* 国家“八六三”高技术计划(863-307-21-01)、国家自然科学基金(60086001)以及国家重点基础研究专项经费(G20000683)资助项目.

韩培德 副研究员, 目前从事 GaN 基化合物的 MOVPE 生长及其发光二极管的制备.

段晓峰 研究员, 目前从事电子显微学的研究.

王占国 中国科学院院士, 研究员, 九七三“信息功能材料相关基础问题”首席科学家.

2000-09-26 收到, 2000-12-20 定稿

上下两个表面,一个是朝向籽晶的面(向籽晶面),用  $(+)$   $c$  表示;另一个是背向籽晶的面(背籽晶面),用  $(-)$   $c$  表示.国际上所用的衬底多为单向抛光,而我们所用的衬底则为双向抛光,并用 Alpha-Step-250 型台阶仪测试表面粗糙度,即用  $12.5\mu\text{m}$  直径的探针沿样品表面行走  $500\mu\text{m}$  的平均起伏,其测量结果列在表 1 中.将每片衬底一分为二,形成一对,翻转其中的一片,以确认  $(+)$   $c$  和  $(-)$   $c$  面.然后,将它们一同清洗如下:(1)用 1:1 的硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )和硝酸( $\text{HNO}_3$ )混合剂去油脂;(2)用 3:1 的硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )和磷酸( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )混合剂腐蚀;(3)再用去离子水冲洗,并在红外灯下烘干.之后,将  $(+)$   $c$  面和  $(-)$   $c$  面朝上的衬底成对放入自制的双束流卧式金属有机物气相外延(MOVPE)设备中,并在  $\text{H}_2$  气流中加热至  $1050^\circ\text{C}$  烘烤 20min,以去掉表面氧化物,最后用两步法生长 GaN 薄膜,即在  $550^\circ\text{C}$  下生长缓冲层和在  $1030^\circ\text{C}$  下生长 GaN 应用层.在生长过程中,以国产三甲基镓(TMGa)和进口氨( $\text{NH}_3$ )作为镓(Ga)和氮(N)源,以氢气( $\text{H}_2$ )作为载气.同时应当指出,当时的 MOVPE 系统密闭性不好,有渗漏发生,故在生长过程中有一定量的空气进入了反应室.

表 1 两对 GaN 薄膜的生长参数

Table 1 Growth Parameters of Two Pairs of GaN Films

	第 1 对		第 2 对	
	1A	1B	2A	2B
衬底取向	$(+)$ $c$	$(-)$ $c$	$(+)$ $c$	$(-)$ $c$
衬底表面起伏/ $500\mu\text{m}$	10nm	20nm	10nm	10nm
TMGa 通入时的温度/ $^\circ\text{C}$	1050		950	
生长温度/ $^\circ\text{C}$	1050		1050	

### 3 结果和讨论

将每对 GaN/ $(+)$   $c$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 GaN/ $(-)$   $c$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  样品分别称之为 A 和 B.虽然第一对 GaN 薄膜表面光亮如镜,但它们却显示出不同的颜色,如图 1(a)所示.左侧黑色样品为 GaN/ $(+)$   $c$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (称之为 1A),而右侧透明样品为 GaN/ $(-)$   $c$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (称之为 1B),图中箭头所指为气流方向.根据以往的经验,GaN 中的黑色来自富 Ga 相,而这两个 GaN 薄膜却是在同一炉中、同一衬底上生长的,不同的仅仅是相反的表面而已,因此,不同颜色的 GaN 可能与这对薄膜中不同的微观结构有关.基于这一假设,从低温缓冲层到高温应用层的生长中断,可能是形成富 Ga 相的时机.为了证实这一想法,在另一对双抛

(10nm)衬底上生长 GaN 薄膜.在整个生长过程中,除了 TMGa 通入时的温度之外,其它生长参数都相同.对于第一对样品, TMGa 是在爬坡之后于  $1030^\circ\text{C}$  被通入系统的,而对于第二对样品, TMGa 是在爬坡之中于  $950^\circ\text{C}$  被通入系统.第二对样品被显示在图 1(b)中,左侧为 2A,右侧为 2B.显然,样品 2A 中的黑色比 1A 中的黑色淡很多,而 2B 与 1B 相同,都是透明的.因此,可以说该黑色存在于缓冲层中,且与 TMGa 通入系统的温度有关. TMGa 进入越早,温度越低,黑色越浅.另外,样品 1A 和 2A 中的边缘效应有待进一步的研究.

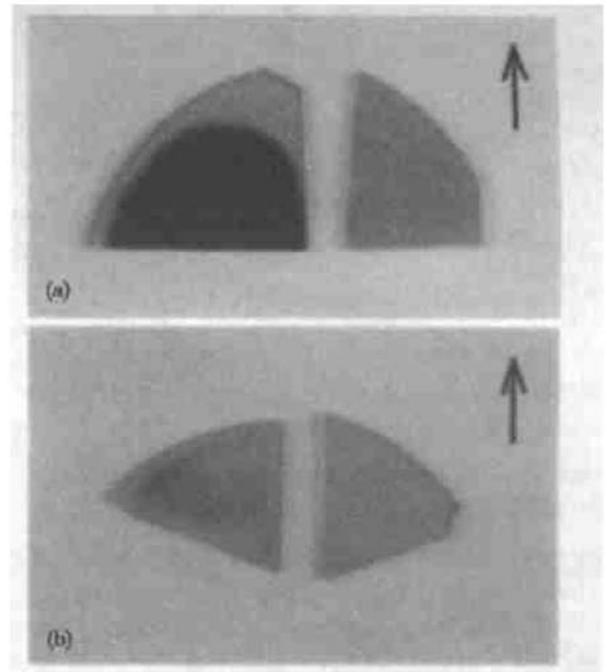


图 1 (a)和(b)分别为第一和第二对未有意掺杂 GaN/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  样品的平面俯视图,其左侧为  $(+)$   $c$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  衬底,右侧为  $(-)$   $c$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  衬底.

FIG. 1 Plan-View Photos of First and Second Pairs of Unintentionally Doped GaN/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  Samples at (a) and (b), Respectively. In each photo, the sample at left-hand side is GaN/ $(+)$   $c$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , and the sample at right-hand side is GaN/ $(-)$   $c$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

除了颜色之外,还用扫描电子显微镜(SEM)研究了样品的形貌.样品 1A 及其衬底被分别显示在图 2(a)和(b)中,1A 表面有许多直径为  $1\mu\text{m}$  的倒置六角锥凹坑,但其衬底表面却没有任何微米尺度的痕迹.因此,这些凹坑不得不与薄膜的结构特性有关(如缺陷).由于它们的密度( $1.4 \times 10^7/\text{cm}^2$ )远小于通常 GaN 薄膜的位错密度( $1 \times 10^{10}/\text{cm}^2$ ),因此可

判断这些凹坑为纳米管,而非位错线.另一方面,样品 1B 及其衬底被分别显示在图 2(c)和(d)中,在它们的表面分别观察到一些大而不规则的凹坑(直径为  $10\mu\text{m}$ ),且密度同为  $1\times 10^5/\text{cm}^2$ ,可以说 1B 表面凹坑来自于(-)  $c$  衬底表面.至此,由于样品 1A 与 1B 的缓冲层具有不同的颜色,1A 与 1B 的表面具有不同的形貌特征,所以可以大致判断这对样品的 GaN 薄膜具有不同的微观结构.



图 2 样品表面的扫描电子显微俯视图 (a)和(b)分别为 GaN/(+)  $c$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品和其衬底的表面, (c)和(d)分别为 GaN/(-)  $c$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品和其衬底的表面.

FIG. 2 SEM Images of Plan-Viewing Samples (a) and (b) show the surfaces of GaN/(+)  $c$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and its substrate, respectively. (c) and (d) show the surfaces of GaN/(-)  $c$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and its substrate, respectively.

为了证明这一想法,运用透射电子显微镜(TEM)对样品 1A 和 1B 进行了分析.首先,用常规的方法将这对样品制备成横截面的电镜样品,即经过机械减薄和离子薄化.然后,用 Philips CM 12 在 120kV 工作电压下进行形貌观察,以及用 FEG 200 在 200kV 工作电压下做会聚束分析.通过衍射分析,两个样品都被证明为六面体结构的薄膜,它们的横截面被展示在图 3(a)和(c)中.除了竖直的位错线,很少观察到竖直的面缺陷(如反相畴等).在一些局部无位错的区域做会聚束衍射,这里,会聚束并不是严格平行于[1 100]带轴,而是朝[11 20]方向略微偏离[1 100]带轴几度.因此,(0001)Ga 和(000 $\bar{1}$ )N 面的电子衍射仍能够通过 CBED 衍射盘中条纹辨别出,见图 3(b)和(d)中,其机理与文献[4]相同.由于电子束严格平行于(0001)面,故(0000)衍射盘中的条纹分别对称于这个平面.又因为(0001)<sub>Ga</sub>面相对(000 $\bar{1}$ )<sub>N</sub>面而言有较强的衍射电子能力,故所以

在(0002)和(000 $\bar{2}$ )盘中的中心条纹分别是亮和暗的.对比图 3(b)和(d),可以判定样品 1A 中薄膜的取向为[0001],而样品 1B 中薄膜的取向为[000 $\bar{1}$ ].

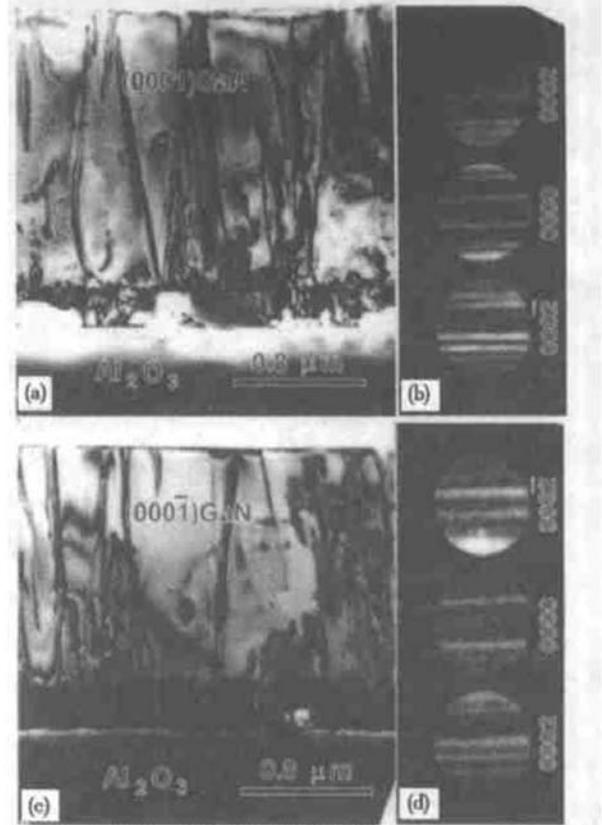


图 3 (a)和(b)分别为 GaN/(+)  $c$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品的横截面透射电镜象和其会聚束衍射, (c)和(d)分别为 GaN/(-)  $c$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品的横截面透射电镜象和其会聚束衍射.

FIG. 3 (a) and (b) show a cross-sectional TEM image of sample GaN/(+)  $c$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and its CBED, respectively. (c) and (d) show another cross-sectional TEM image of sample GaN/(-)  $c$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and its CBED, respectively.

因为黑色夹层仅出现在系统泄漏的时期,所以氧等杂质引起了我们的注意.继透射电镜观察之后,又用 Phi610 扫描俄歇探针在 3keV 下对样品 1A 和 1B 进行了分析.测试表明样品 1A 表面的 N/Ga 原子比为 65%,而样品 1B 表面的 N/Ga 原子比为 76%,见表 2.但在薄膜中(距表面 22nm 深处),这些比值分别下降为 56%和 66%.表面比内部具有较高的 N/Ga 比,这可能是由于在生长结束后, GaN 表面在氨气保护下的结果.而样品 1A 中的 N/Ga 比总是小于样品 1B,这可能是由于 GaN 的(000 $\bar{1}$ )表面较(0001)表面要相对容易俘获 N 原子的缘故(这

一点将在下面谈到), 所以,  $(000\bar{1})$  GaN 比  $(0001)$  GaN 具有较少的 N 空位. 另一方面, 在两个样品中都探测到氧原子(O), 其在样品 1A 中的浓度大约是 N 的 10%, 而在样品 1B 中该比值却是 16%. 显然, 这部分氧原子是由于系统泄漏造成的, 它们的差别仍可由这两个样品的相反取向来说明. 在高温中生长的 GaN 薄膜中能测到氧原子, 那么在低温下生长的缓冲层中氧原子的浓度则会更高, 因为在低温下  $\text{NH}_3$  不易分解, 而氧具有较高的沉积率.

表 2 用扫描俄歇探针所测得 GaN 表面及内部的 N/Ga、O/N、C/N 原子比例

Table 2 N/Ga, O/N and C/N Atom Ratios at Surface and Inside of GaN Measured by Auger Scanning Probe

	GaN 表面		GaN 膜内	
	1A	1B	1A	1B
N、Ga 原子比/%	65	76	56	66
O、N 原子比/%	48	48	10	16
C、N 原子比/%	17	15	~ 0	~ 0

具有相反极性的 GaN 薄膜沿生长方向有着不同的原子排列方式. 如图 4(a) 所示, 沿  $[0001]$  取向, N 原子层以单键的方式与其下方的 Ga 原子层连接, 且面间距较大, 结合较弱; 该原子层又以三键的方式与其上方的 Ga 原子层连接, 且面间距较小, 结合较强. 故  $(0001)$  GaN 表面是以 Ga 为终止原子. 而在  $(000\bar{1})$  GaN 中, N 原子层以三键的方式与其下方的 Ga 原子层连接, 以单键的方式与其上方的 Ga 原子层连接. 与上同理,  $(000\bar{1})$  GaN 表面是以 N 为终止原子. 由于相反极性导致了不同的原子终止面, 因而其表面束缚能也就不同, 尤其是针对同一种原子. 当 N 原子扩散到  $(0001)$  表面时, 它与该面以单键相连, 如图 4(a) 中 “p” 原子从层 “2” 移到层 “1” 之上. 当 “p” 原子获得更高的能量, 则较容易地断开这个单键. 相反, 在  $(000\bar{1})$  面上, 如图 4(b) 所示, 每一个 N 原子被三个价键所束缚, 显然它的脱离需要更大的能量. 如果在该原子层(层 “3”) 中没有空位, 其它 N 原子要扩散到表面去将是非常困难的. 因此,  $(000\bar{1})$  表面束缚能比  $(0001)$  表面要高.

以上的讨论对氧原子也是有效的. 在一个泄漏的 MOVPE 系统中, 由于  $\text{NH}_3$  在低温下难以分解, 所以氧能够参与化学反应, 并沉积在 N 原子的位置

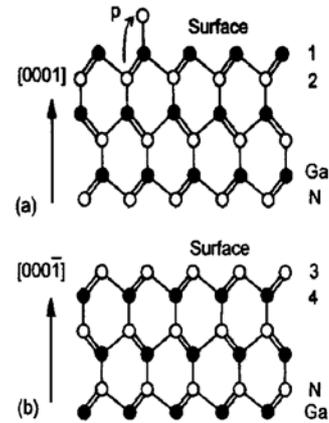


图 4 (a) 和 (b) 分别为  $(0001)$  GaN 和  $(000\bar{1})$  GaN 薄膜表面的原子结构, 其中黑色圆圈代表 Ga 原子, 白色圆圈代表 N 原子.

FIG. 4 (a) and (b) show superficial atom structure of  $(0001)$  GaN and  $(000\bar{1})$  GaN films, filled circles representing Ga atoms and open circles as N atoms.

上. 因为氧比氮具有更高的分解压, 故其具有较低的临界温度(大约在  $900^\circ\text{C}$  左右). 当温度上升并超过这一临界值时, 具有足够热能的氧原子将从价键的束缚中挣脱出来, 并扩散到  $(0001)$  表面, 然后, 随着温度的继续升高而蒸发. 因此, 一些空位被留在了近表面区域, 并吸引其它的氧原子, 从而形成了氧原子向表面的扩散, 而这种扩散又造成了氧原子的耗尽, 以至于形成了富 Ga 相, 所以  $(0001)$  GaN 缓冲层变黑. 而在  $1030^\circ\text{C}$  下热能不足以打破  $(000\bar{1})$  表面的三键, 因此  $(000\bar{1})$  GaN 缓冲层中无富 Ga 相出现,  $(000\bar{1})$  GaN/ $(-)$   $c$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  样品(即 1B 和 2B)是透明的. 当温度升高到  $1030^\circ\text{C}$  并开始生长 GaN 应用层时, 氧因高的分解压而难以沉积, 而  $\text{NH}_3$  的分解较充分, 参与沉积的主要是 N, 所以在高温生长的部分没有富 Ga 相出现. 另外, 由于有  $1.8\mu\text{m}$  厚的 GaN 应用层的阻挡, 要直接去测试黑色区域是非常困难的, 但间接的测量和分析已能说明问题.

## 4 结论

在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  衬底的向籽晶  $c$  面和背籽晶  $c$  面上, 同时外延生长六方相氮化镓薄膜, 由于系统泄漏, 造成了 GaN/ $(+)$   $c$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  中的缓冲层变黑, 而 GaN/ $(-)$   $c$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  中则无此现象. 进一步的研究发现: 在

$\text{Al}_2\text{O}_3$  衬底的向籽晶  $c$  面上生长的 GaN 为(0001)取向,其表面凹坑与该薄膜内缺陷有关,且薄膜中 N/Ga 原子比较小;而当衬底表面是背籽晶面时,生长的氮化镓薄膜则为(000 $\bar{1}$ )取向,其表面凹坑与该衬底的形貌有关,且薄膜中 N/Ga 原子比较大.另外,对黑色形成的原因进行了初步的讨论.

**致谢** 本文作者在实验过程中得到了陆大成研究员、刘祥林副研究员、王成新博士、汪度高工、王晓晖女士的大力帮助和支持,特在此一并表示诚挚的感谢.

### 参考文献

- [ 1 ] E. S. Hellman, MRS Internet J. Nitride Semiconductor Research, 1998, 3: Art. 11.
- [ 2 ] T. Sasaki and T. Matsuoka, J. Appl. Phys., 1988, 64: 4531.
- [ 3 ] M. Asif Khan, J. N. Kuznia, D. T. Olson and R. Kaplan, J. Appl. Phys., 1993, 73: 3108.
- [ 4 ] F. A. Ponce, D. P. Bour, W. T. Young, M. Saunders and J. W. Steeds, Appl. Phys. Lett., 1996, 69: 337—339.
- [ 5 ] J. L. Rouviere, J. L. Weyher, M. Seelmann-Eggebert and S. Porowski, Appl. Phys. Lett., 1998, 73: 668—670.
- [ 6 ] B. Daudin, J. L. Rouviere and M. Arlery, Appl. Phys. Lett., 1996, 69: 2480.
- [ 7 ] Shunro Fuke, Hidekazu Teshigawara, Kazuhiro Kuwahara, Yasushi Takano and Takahiro Ito, J. Appl. Phys. 1998, 83 (2): 764.
- [ 8 ] L. Sugiura, K. Itaya, J. Nishio, H. Fujimoto and Y. Kokubun, J. Appl. Phys., 1997, 82: 4877.
- [ 9 ] L. T. Romano and T. H. Myers, Appl. Phys. Lett., 1997, 71: 3486—3488.

## Difference Between GaN Films Grown on Two Opposite Oriented $c$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ Substrates\*

HAN Pei-de<sup>1</sup>, DUAN Xiao-feng<sup>2</sup>, SUN Jia-long<sup>3</sup>, ZHANG Ze<sup>2</sup> and WANG Zhan-guo<sup>1</sup>

(1 Laboratory of Semiconductor Materials Science, Institute of Semiconductors, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

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

(3 Tianjin Institute of Semiconductor Technology, Tianjin Analysis Center for Physics and Chemical, Tianjin 300051, China)

**Abstract:** Two pairs of GaN films are grown on two opposite  $c$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  substrates by metal-organic vapor phase epitaxy. These films are studied by scanning electron microscopy, Auger electron spectroscopy and converged beam electron diffraction. It was found that the GaN film on the  $c$ -face forward to  $\text{Al}_2\text{O}_3$  seed had [0001] polarity and its surface-pits related to the film defects and its N/Ga atom-ratio was small. But the GaN film on the  $c$ -face backward to the seed had [000 $\bar{1}$ ] polarity and its surface-pits related to the substrate morphology and its N/Ga atom-ratio was large. The mechanism for forming different color in both buffer layers is also discussed.

**Key words:** polarity; GaN; MOVPE; microcosmic structure

**PACC:** 6855; 6116D; 6150J

**Article ID:** 0253-4177(2001)08-1030-05

\* Project Supported by "863" High Technology R&D Program(863-307-21-01), National Natural Science Foundation of China(No. 60086001), and Special Funds for Major State Basic Research Program of China(No. G20000683).

HAN Pei-de associate professor, is engaged in the research on MOVPE growth of GaN semiconductor compounds, semiconductor materials and fabricating GaN light emitting diode.

DUAN Xiao-feng professor, is engaged in the research on electronic microscopy.

WANG Zhan-guo academician of The Chinese Academy of Sciences, professor, chief scientist of "fundamental questions related to information-function materials" in scientific project 973.

Received 26 September 2000, revised manuscript received 20 December 2000

©2001 The Chinese Institute of Electronics