

(001) GaAs 衬底上异质外延的 立方 GaN 薄膜与界面*

顾 彪 徐 茵 孙 凯¹ 秦福文

(大连理工大学三束材料改性国家重点实验室 大连 116023)

(¹中国科学院北京电镜室 北京 100080)

摘要 用电子回旋共振微波等离子体辅助金属有机化学气相沉积(ECR-PAMOCVD)法,在低温条件下,在(001)GaAs衬底上异质外延,生长了立方晶GaN薄膜.高分辨电镜(HREM)观测与X射线衍射(XRD)测量结果表明:GaN薄膜具有典型的闪锌矿结构;三种方法测得其晶格常数为0.451~0.457nm;在GaN/GaAs界面处的生长模式为异质外延;GaN薄膜中的位错主要为堆垛层错与刃形位错;随着远离界面,GaN中位错密度与镶嵌组织迅速减少.

PACC: 6855, 6848, 5275

生长在(001)GaAs衬底上的可解理的立方GaN系材料是制备蓝-绿光激光二极管(LD)的理想材料,但作为亚稳相的立方GaN,尤其是以GaAs为衬底,必须在<800的低温下生长,因而采用能提供活化氮的等离子体来辅助MOCVD^[1]或MBE^[2,3](分子束外延)成了近年来国际上低温生长立方GaN的重要技术.[1]采用的是微波表面波放电等离子体,[2],[3]采用的是高频与灯丝辉光放电等离子体.我们提出“ECR等离子体辅助MOCVD可控活化低温外延技术”,首次采用了腔耦合型ECR等离子体源(MEP)提供高浓度的活性氮,以三甲基镓(TM G)作镓源,在(001)GaAs衬底上,在~600生长出了立方晶GaN薄膜,并用HREM和XRD对外延膜和GaN/GaAs界面进行了观测与分析.本文在简要介绍生长工艺及主要测试结果后,侧重分析了异质外延得到的GaN薄膜的晶体结构、晶格常数以及界面与位错的特征.

1 实验装置与生长工艺

本研究用于GaN薄膜外延生长的ECR半导体加工装置——ESPD系统及其MEP等离子体源,在以前的文章^[5,6]中已作了报道,并在文[7]中给出了装置简图与生长方法.图1(见图版D)示出了在(001)GaAs衬底上外延生长立方GaN的工艺过程:首先,将装好的已作过化学处理的GaAs衬底用氢等离子体原位清洗;然后,切换为氮放电对(001)GaAs衬底

* 国家自然科学基金与国家 863 资助项目

顾 彪 男,1938 年出生,研究员,从事等离子体物理与应用研究

徐 茵 女,1939 年出生,研究员,从事等离子体及其在微电子领域的应用研究

孙 凯 男,1969 年出生,博士,从事电镜与材料科学研究

1997-05-09 收到,1997-10-15 定稿

氮化,使其形成几个分子层的准形貌的立方 GaN;之后,经过特制的送气环用氢气做载气送入 TM G,在 $\sim 500^\circ\text{C}$ 下生长约 20nm 的 GaN;进而升温至 $\sim 600^\circ\text{C}$ 恒温生长至所需厚度,关断 TM G,降温并维持氮放电一段时间,以防止表面氮挥发引起氮空位.图 1 中 J_H 曲线上的虚线表示为了加快 TM G 裂解为 Ga 而在 N_2 放电中加入少量 H_2 .

2 主要测试结果

通过 XRD, HREM, 霍尔测量及 X 光电子谱(XPS)等对在(001) GaAs 衬底上生长的 GaN 薄膜进行了测试.结果如图 2 至图 4 所示(图 2, 图 4 见图版 I, 图 3 见图版 II). 图 2 为样品的 XRD 谱. 其中 $2\theta = 31.6^\circ$ 的峰为衬底 GaAs(002) 衍射峰, $2\theta = 40^\circ$ 的峰为 GaN(002) 衍射峰, 其半高全宽(FWHM) $\Delta(2\theta) = 35'$. 如图所示, GaN(002) 晶面间隔 $d_{002} = 0.2254\text{nm}$. 在 $25^\circ \sim 100^\circ$ 宽角度范围内双晶 XRD 结果与前述结果相符, 所得 GaAs 的(002)与(004)衍射峰分别位于 31.64° 与 66.05° ; 其立方 GaN 的(002)与(004)衍射峰分别位于 39.8° 与 86.2° .

将 GaN/GaAs 样品沿(110)面解理,切片、磨抛及 Ar^+ 离子溅射减薄,在 JEOL-2010 高分辨透射电镜(HREM)上取得的选区电子衍射(ED)花样与高分辨像示于图 3. 加速电压为 200kV, 分辨率为 0.19nm, 图中用箭头标示了莫尔(Moire)云纹, 刃形位错与堆垛层错

对样品还进行了霍尔测量,得其背景载流子浓度为 $5 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$, 迁移率为 $10\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$; 又由 XPS 测得 GaN 膜表面的组分比 $\text{Ga} : \text{N} : \text{O} = 1 : 1.1 : 1.4$; 经 Ar^+ 离子软刻蚀驱除表面吸附的氧以后,表面组分比变为 $\text{Ga} : \text{N} : \text{O} = 1 : 0.5 : 0.3$, 看来 Ar^+ 离子轰击在驱除吸附氧的同时也引起了表面氮原子的溅射逃逸. 测得 Ar^+ 刻蚀前后的 Ga3d 键能分别为 19.9 与 19.4eV, 这与 GaN 的 Ga3d 键能 19.7eV 相符合.

3 GaN 膜的晶体结构

前述测试结果表明所生长的 GaN 膜具有闪锌矿(ZB)结构,其理由是:

1. 将图 3(a)、(b)、(c)与图 3(d)所示 ZB 晶体的标准 ED 花样对比, 容易发现, GaN 外延膜和衬底 GaAs 一样, 其 ED 花样为 ZB 结构的典型的菱形图案, 是典型的 ZB 结晶. 由于 ED 是倒易晶格显示, 图(3b)所示界面处 GaN/GaAs 组合 ED 花样中, 具有晶格常数较小的 GaN 显示为距原点较远的一套套构成菱形图案的较粗大的斑点, 而晶格常数较大的 GaAs 则显示为距原点较近的一套套小斑点.

2. 由图 3(e)所示 HREM 像可以清楚看到 ZB 结晶中的典型的原子堆垛密排面 $\{111\}$. 在放大 10 倍的照片上沿 111 方向可清楚地看到 ABC ABC..... 每三层一个周期的堆垛顺序, 并可测得 $\{111\}$ 面与 (001) 面的交角为 55.3° ; 这与面心立方结构的理论值 $\arctan \sqrt{2} = 54.7^\circ$ 很吻合. 与文献[8]所示六方 GaN 的高分辨照片相比, 两者是完全不同的. 在六方结构中, 是以 AB AB..... 的顺序密排堆垛的.

3. 按布喇格衍射条件, $\sin \theta = \frac{\lambda}{2d_{hkl}}$

式中 θ 为衍射角; d_{hkl} 为晶面间距, 因为 $\text{CuK}\alpha$ 的 X 射线波长 $\lambda = 0.1541\text{nm}$, 取 GaAs 和立方 GaN 的晶格常数分别 0.5653nm 和 0.452nm. 则可算得 GaAs 的(200)与(400)XRD 衍射角 2θ 的预期值为 31.6° 与 66.0° ; 立方 GaN 的(200)和(400)的 XRD 衍射角 2θ 的预期值

为 39.8 和 86.2°: 这与前节所给出的测试结果是吻合的

由于 XRD 的 X 射线焦斑为 mm 量级, 加之射线定位是随机的, 可知所生长的 a_m 大小的立方 GaN 薄膜为 ZB 结构, 而不是由数 μm 大小的晶粒构成. 又由于图 2 所示 XRD 曲线上无六方 GaN 衍射峰及其它杂峰, 可以认为所得 GaN 膜不是混晶, 而是较纯的立方晶. XRD 的 FWHM 是与膜厚的平方大致成反比, 本文所供样品膜厚为 0.2~0.3 μm , 所以预计对更厚的 GaN 薄膜, 可得到小于 35 的 FWHM. 利用前述测试结果, 由三种不同的测算方法(图 2 之晶面间距, 图 3(b)之 ED 花样, 图 3(e)之十倍放大像)得到的立方 GaN 的晶格常数为 0.451~0.457nm.

4 界面与位错

在晶格失配大的异质外延膜中, 必然存在大量的缺陷与位错, HREM 照片(图 3(e))清楚地显示了在 (001)GaAs 上生长的立方 GaN 中存在的位错与镶嵌结构. 其特点是:

1. GaN/GaAs 界面结合很好, 是由 GaN {111}密排面与 GaAs {111}密排面相对接的外延生长, 部分区段似乎较模糊, 但却显现了莫尔云纹(见图 4(a)). 它表明从一开始就是有序外延的, 只是在 [110](垂直纸面)方向上存在着 nm 大小的高低不平. 这一结果与 [3]、[4] 相同. 而 S. Strite^[9]却在 GaN/GaAs 之间观察到了一个无序排列的中间层

因为立方 GaN 与 GaAs 的晶格常数比为 4/5, 在无应力情况下, 应该是每 4 个 GaAs 的 {111}面与 5 个 GaN 的 {111}面对接, 中间夹一刃形位错. 在图 4(b)中, 实际情况是大约每 13 个 GaAs {111}面与 16 个 GaN {111}面对接(见图 4(b)), 即界面上晶格常数比 $a_{\text{GaN}}/a_{\text{GaAs}} = 4.3/(4.3+1)$, 这比 N. Kuwano^[4]对他们的样品所观测的结果 $a_{\text{GaN}}/a_{\text{GaAs}} = 4.8/(4.8+1)$ 更接近于 4/5, 所以可以推测存在于我们样品界面区的应力更小, 即界面结合更好. 产生这一差别的原因是在我们的生长工艺中采用氮等离子体进行初始氮化的效果更好.

2. 由 HREM 像的 10 倍放大照片还可看到, 随着与界面距离的增大, 其位错线逐渐减少, 镶嵌块逐渐连片变大, 其线度在界面处约为 2nm, 距界面 50nm 后则增大至 10~15nm, 结晶组织已达到较好的状况(见图 4(a)). 在交织形镶嵌块的边界上观察到的位错主要为堆垛层错与刃形位错. 前者为一层 AB 堆垛, 因为 AB 堆垛产生的六方 GaN {0001}密排面的晶面间距大于立方 GaN {111}面间距, 因而有利于应力松弛. 但未观察到导致六方结构的连续 AB 堆垛. 这表明样品中没有成块的六方结构. 这与在 XRD 曲线上没有出现 α -GaN 衍射峰及在 ED 花样中在 α -GaN 衍射斑点位置没有出现衍射强度次极大值的结果是一致的. 而在 N. Kuwano^[4]的结果中, 在 100nm 厚度的范围没有观察到位错的明显减少; 在 ED 花样中, GaN 的 ED 斑点间的连线粗重, 而且在相应 α -GaN 的 ED 斑点部位出现了强度的次极大值, 在 HREM 像中出现的堆垛层错则较多较密^[4]. 所以, 可以认为我们样品中立方 GaN 的相纯度更高. 高活化氮等离子体的适度初始氮化是一重要因素, 产生这一结果的另一因素则是我们控制了缓冲层的生长速率.

5 结论

1. 在 ESPD 装置上, 采用 ECR-PAMOCVD 方法在 (001)GaAs 衬底上生长出了相纯度较高的立方 GaN 单晶薄膜. 除控制 V/III 与生长温度外, 氮等离子体的初始氮化与控制缓

冲层生长速度至关重要。

2. 在 GaN/GaAs 这种大晶格失配的异质外延膜中, 微结构为交织的镶嵌结构, 在镶嵌块边界的位错主要为堆垛层错与刃形位错, 随着远离界面与应力松弛, 其镶嵌组织将逐渐连接成片变大, 其位错亦将逐渐湮没。

3. 在大失配的 (001) GaAs 衬底上, 实现了 GaN 有序排列的异质外延生长, 达到很好的结合, 其关键是进行了适度的氮等离子体初始氮化, 为此采用一个能提供高活化氮的等离子体源是十分必要的

参 考 文 献

- [1] M. Sato, J. Appl Phys , 1995, **78**: 2123~ 2125
- [2] Y. Saeki, T. Akisu, T. Kato *et al* , Blue Laser and Light Emitting Diodes, edited by A. Yoshikawa *et al* , Chiba Symp. Japan, 1996: 393~ 396
- [3] H. Yang, O. Brandt and K. Ploog, Phys Stat Sol (b), 1996, **194**: 109~ 120.
- [4] N. Kuwano, Y. Nagatomo, K. Kobayashi *et al* , Jpn. J. Appl Phys , 1994, **33**: 18~ 22.
- [5] Y. Xu, B. Gu, J. Y. Cong *et al* , Proceeding of 2nd International Conf on Reactive Plasma and 11th Symp on Plasma Processing, Yokohama, Japan, 1994: 541~ 544.
- [6] 徐茵, 顾彪, 丛吉远, 等, 核聚变与等离子体物理, 1996, **16**: 50~ 55.
- [7] 顾彪, 徐茵, 秦福文, 等, 稀有金属, 1997, (即将发表).
- [8] F. A. Ponce, Blue Laser and Light Emitting Diodes, edited by A. Yoshikawa *et al* , Chiba Symp. Japan, 1996: 225~ 229.
- [9] S. Strite, J. Ran, Z. Li *et al* , J. Vac. Sci. Technol. B, 1991, **9**: 1924~ 1929.

Film and Interface of Heteroepitaxial Cubic GaN on (001) GaAs Substrates

Gu Biao, Xu Yin, Sun Kai¹ and Qin Fuwen

(National Laboratory of 3-Beam Material Modification, Dalian University of Technology, Dalian 116024)

(1 Beijing Lab of Electron Microscope, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Received 9 May 1997, revised manuscript received 15 October 1997

Abstract The crystalline films of cubic GaN were heteroepitaxially grown on (001) GaAs substrates at low temperature by electron cyclotron resonance-plasma assisted metalorganic vapor deposition (ECR-PAMOCVD) method. The results of high resolution electron microscope (HREM) observation and X-ray diffraction (XRD) measurements demonstrate that the GaN film exhibits a typical zincblende structure. Its lattice constant measured from three ways is 0.451~0.457nm, the growth mode of GaN/GaAs interface is heteroepitaxy; the dislocations in GaN film mainly are stacking faults and edge dislocations, and the dislocation density and mosaic structures in GaN decrease rapidly away from the interface.

PACC: 6855, 6848, 5275

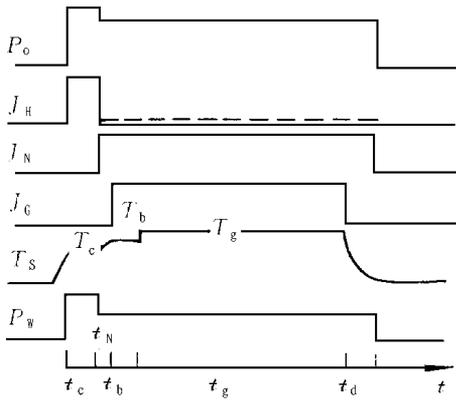


图 1 在(001)GaAs 衬底上 GaN 的 PAMOCVD 流程图

p_0 : 工作气压; J_H : H_2 的流率; J_N : N_2 的流率;
 J_G : TMG 的流率; T_S : 衬底温度;
 P_W : 微波功率; t : 时间

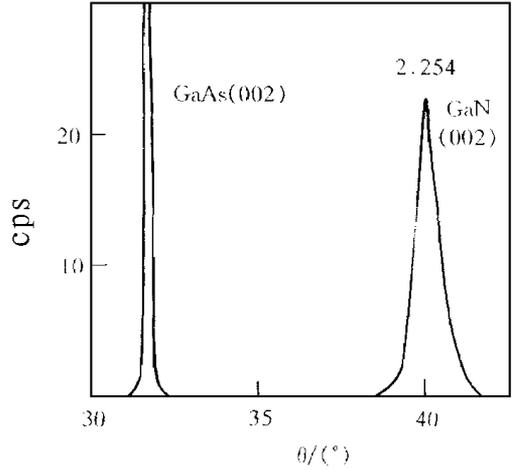


图 2 GaN/GaAs 的 XRD 谱图
 GaN (002) 衍射峰 $2\theta = 40^\circ$
 $\Delta(2\theta) = 35$; $d_{002} = 0.2254\text{nm}$

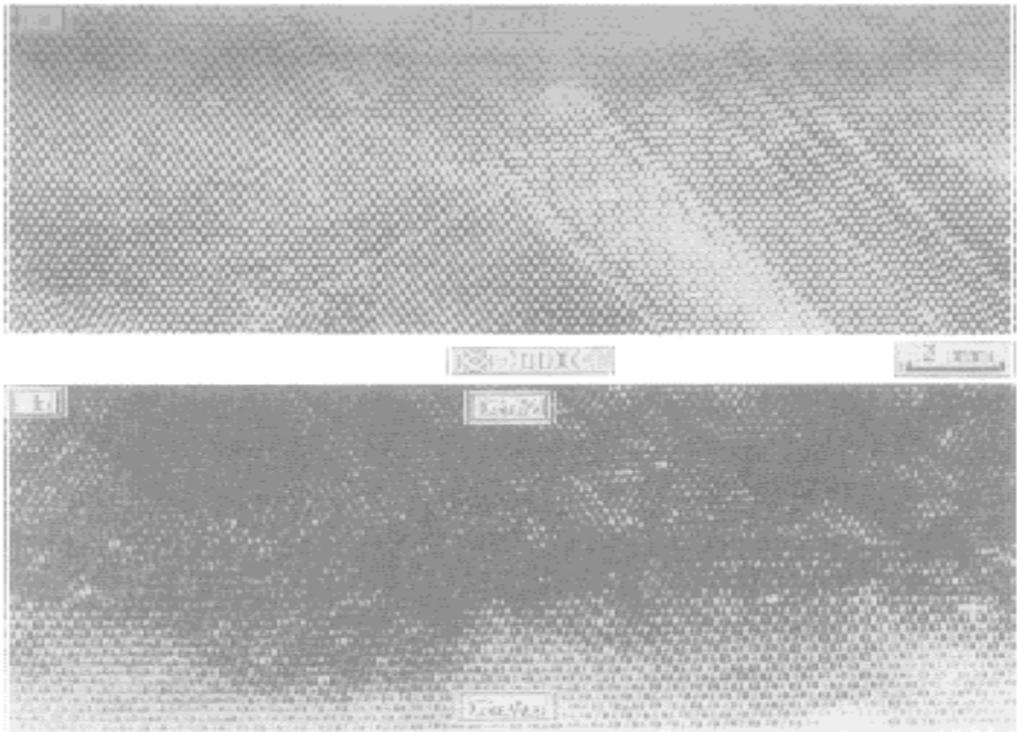


图 4 β -GaN/GaAs 的 HRTEM 像
 (a) β -GaN 膜表面附近的像; (b) β -GaN/GaAs 界面附近的像

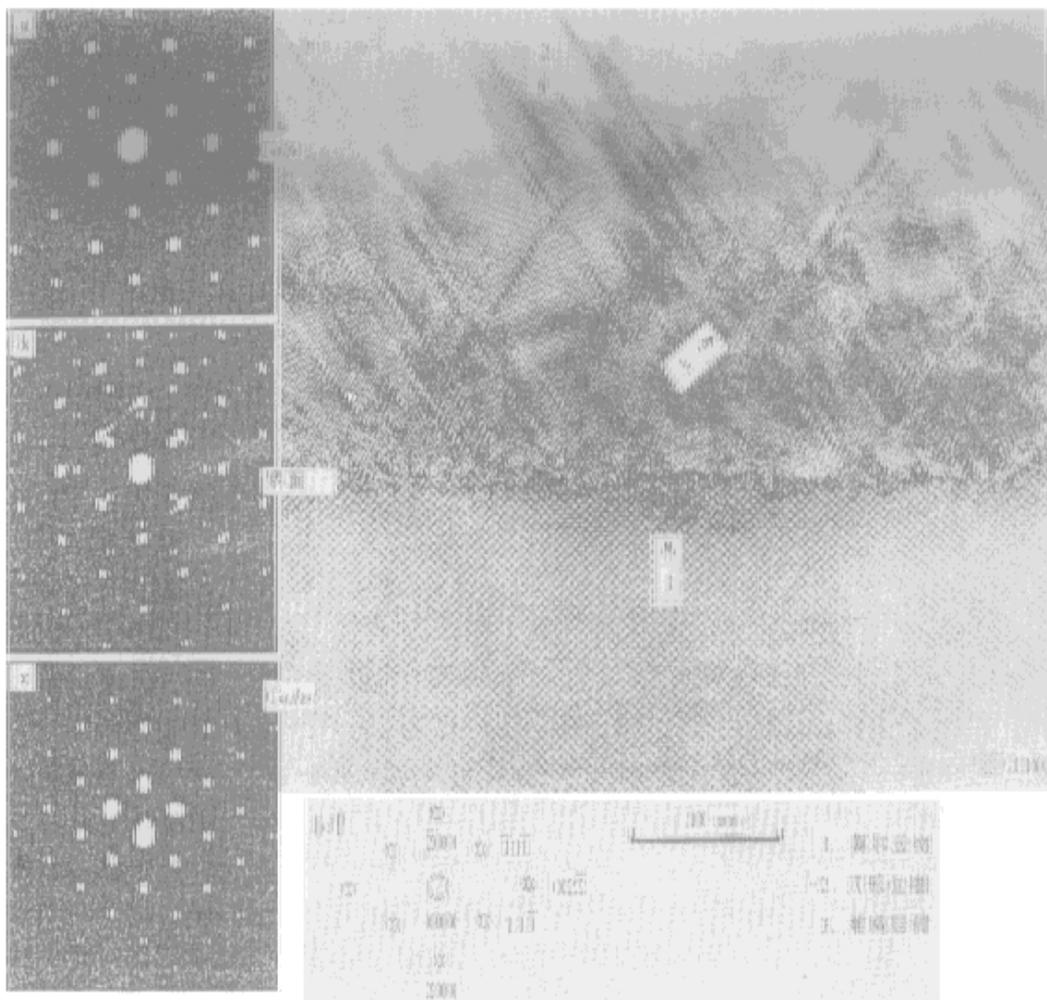


图 3 由 HRTEM 得到的 ED 花样及高分辨率像
(a)、(b) 和 (c) 分别为选区于 GaN 膜、GaN/GaAs 衬底的 ED 花样;
(d) 为 ZnS 晶体沿 [110] 轴的标准 ED 花样; (e) 为 β -GaN/GaAs 的 HRTEM 像