

立方 GaAs(100) 衬底上制备单相六方 GaN 薄膜

孙一军 李爱珍 齐 鸣

(中国科学院上海冶金研究所 信息功能材料国家重点实验室, 上海 200050)

摘要: 立方 GaAs (100) 衬底上制备的 GaN 薄膜多为立方结构且立方相为亚稳相, 采用水平常压 MOCVD 方法在立方 GaAs (100) 衬底上制备出了 GaN 薄膜. XRD 测试表明, 薄膜具有单一的相. 结合对工艺条件的分析, 认为薄膜具有六方结构. 最后, 通过 Raman 光谱测试, 证实立方 GaAs 衬底上制备出了单相六方 GaN 薄膜. 还对立方 GaAs 衬底上制备出六方 GaN 薄膜的原因进行了讨论.

关键词: 金属有机化学气相沉积; 氮化镓; 砷化镓衬底; 六方结构

PACC: 8115H; 6855

中图分类号: TN304.54; TN304.2⁺3

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2001)03-0313-04

1 引言

以 GaN 为代表的第三代电子材料目前正在兴起. 包括 GaN、BN、AlN 和 SiC 等在内的第三代宽禁带半导体材料以其禁带宽度大 ($E_g > 2.3\text{eV}$)、电子漂移饱和速度大、抗辐射能力强和化学稳定性好等特点受到广泛重视. 在电子器件方面, GaN 材料可用于制作高温、高频和大功率器件. 在光电子器件方面, 日亚公司于 1994 年在蓝宝石 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) 衬底上研制出了高亮度蓝光发光二极管并实现商品化^[1], 成功地将其用于大屏幕全彩色显示和交通信号灯等^[2]. 最近, 日亚公司又宣布在蓝宝石衬底上成功制备出 GaN 蓝光激光器, 其寿命高达近万小时. 但由于 GaN 与蓝宝石衬底之间解理方向的差异, 利用衬底和外延层的解理面来制作腔反射激光器是很困难的. 另外, 由于 GaN 体单晶的研制仍然处于实验室阶段, 因此, GaN 材料的异质外生长已不可避免. 到目前为止, 人们已经采用 MOCVD、MBE 和 HVPE 等方法在各种各样的衬底材料, 包括 GaAs^[3]、Si^[4]、 MgAl_2O_4 ^[5]、SiC^[6]、 ZnO ^[7]、石英玻璃^[8] 以及各种取向的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^[9-11] 衬底上制备出了 GaN 薄膜. GaAs 是比较有希望的衬底材料, 一方

面, GaAs 价格低廉, 容易获得高质量的衬底而且容易解理, 另一方面, 制作在 GaAs 衬底上的 GaN 器件可以和 GaAs 器件集成, 这对 GaN 器件的发展具有特别重要的意义. 国内外对生长在 GaAs 衬底上的 GaN 材料进行了深入的研究, 但在立方 GaAs (100) 衬底上制备的 GaN 材料多为立方结构且立方 GaN 属亚稳相^[12-14]. 本文报道我们采用水平常压 MOCVD 方法在立方 GaAs (100) 衬底上制备出了单相六方 GaN 薄膜及其测试结果.

2 实验

实验所用设备为实验室自制的水平常压 MOCVD 设备. Ga 源和 N 源分别为三甲基镓和氨气, Ga 源的温度为 -10°C . 经过钽管纯化的 H_2 为载气, Ga 源的载气流量为 10sccm , NH_3 的流量为 4000sccm . 衬底为立方 GaAs (100), 采用高频感应方式对衬底进行加热. 采用两步生长工艺生长 GaN 材料. 首先在 550°C 生长 GaN 缓冲层 10min, 然后生长 GaN 薄膜.

采用 X 射线衍射技术测定薄膜的相组成, Raman 实验在 Jobin-Yvon Raman 光谱仪上进行, 激发波长为 514.5nm . 用 TEM 观察薄膜截面.

孙一军 男, 1968 年出生, 博士, 副研究员, 主要从事 MOCVD 技术、GaN 材料和纳米材料研究.

2000-02-12 收到, 2000-08-12 定稿

3 结果与讨论

本文首先研究了 V/III 比对 GaN 薄膜取向度的影响规律. 实验表明, 随着 V/III 比的逐渐增大, GaN 薄膜的取向度逐渐增大, 这个实验也说明, 如果要提高薄膜的取向度, 必须进一步增大 V/III 比.

实验中进一步增大 V/III 比, 我们又研究了缓冲层的作用. 实验表明, 缓冲层的存在有利于制备高取向薄膜. 在没有缓冲层的情况下, 直接生长在 GaAs 衬底上的 GaN 薄膜为多晶结构, 无明显的择优取向. 而在有缓冲层的情况下, 薄膜的取向度明显提高. 这个实验说明, 缓冲层的存在有利于制备高取向薄膜, 要想制备出高取向的薄膜, 也必须在 GaAs 衬底上首先低温制备缓冲层. 经过一系列的工艺条件优化以后, 本文在立方 GaAs 衬底上获得了高取向的单相六方 GaN 薄膜. 图 1 给出了 700℃ 条件下,

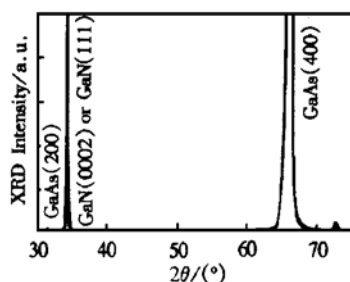


图 1 700℃ 条件下, 在 GaAs 衬底上制备的 GaN 薄膜的 X 射线衍射结果

FIG. 1 XRD Pattern of GaN Thin Film on GaAs Substrate Prepared at 700℃

在 GaAs 衬底上制备的 GaN 薄膜的 X 射线衍射结果. 从中可看出, 除了 GaAs 衬底 (200) 和 (400) 面的衍射峰外, 在 30° 到 75° 范围内, 只有 GaN 薄膜的两个衍射峰, 分别位于 $2\theta = 34.4^\circ$ 和 $2\theta = 72.8^\circ$, 面间距计算结果表明, $2\theta = 34.4^\circ$ 处的面间距是 $2\theta = 72.8^\circ$ 处面间距的 2 倍, 也就是说, $2\theta = 72.8^\circ$ 处的衍射面是 $2\theta = 34.4^\circ$ 处衍射面的次级. 因此, 从这个实验结果可以认定在 GaAs 衬底上制备的 GaN 薄膜是单相的. GaN 有两种结构, 一种是立方闪锌矿结构, 另一种是六方纤锌矿结构. 而立方 GaN 和六方 GaN 在 $2\theta = 34.4^\circ$ 附近都有一个衍射峰 (分别对应立方 GaN (111) 面和六方 GaN (0002) 面). 因此, 从这个实验结果很难判断我们制备的 GaN 薄膜到底是哪一种结构. 为了确定 GaN 薄膜的结构, 必须做进一

步的实验.

首先从工艺条件来看. 图 2 给出了不同温度下, 在 GaAs 衬底上制备的 GaN 薄膜的 X 射线衍射结果. 从图 2 可以看到, 当温度为 550℃ 时, 情况与 700℃ 时相类似. 但当温度为 650℃ 时, 在 X 射线衍射谱中出现了六方 GaN 的衍射峰, 分别位于 $2\theta = 36.9^\circ$ 和 $2\theta = 57.9^\circ$, 这是六方 GaN 的衍射峰而不是立方 GaN 的衍射峰. 也就是说, 在 650℃ 已经出现了六方相. 而六方 GaN 是高温相, 立方相是亚稳相. 因此, 可以推测, 700℃ 制备的 GaN 薄膜为单相的六方纤锌矿 GaN. 也就是说, 从工艺条件来看, 700℃ 时制备的 GaN 薄膜应该为六方纤锌矿结构的 GaN.

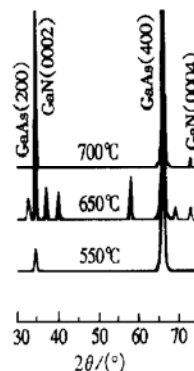


图 2 不同温度下, 在 GaAs 衬底上制备的 GaN 薄膜的 X 射线衍射结果

FIG. 2 XRD Patterns of GaN Thin Films on GaAs Substrates Prepared at Different Temperatures

那么, 从工艺条件得到的这种推测是否正确呢? 必须有进一步的实验加以验证. 在这里, 作者注意到, 不同结构的 GaN 原子排列不同^[5], 因此, 其分子振动模式应该不同. 在这种情况下, 本文又做了 Raman 光谱实验. 实验结果如图 3 所示.

六方 GaN 的空间群为 C_{6v}^4 , 群论分析表明在一阶 Raman 谱中可以观测到六个光学声子模: $A_1(\text{TO})$, $A_1(\text{LO})$, $E_1(\text{TO})$, $E_1(\text{LO})$ 和两个 E_2 模. 由于用于 Raman 测量的 GaN 样品存在热匹配和晶格匹配等问题, Raman 峰常常展宽或移动, Tabata^[16] 给出了其范围, $A_1(\text{TO})$: $531 - 537\text{cm}^{-1}$, $E_1(\text{TO})$: $560 - 563\text{cm}^{-1}$, $A_1(\text{LO})$: $710 - 737\text{cm}^{-1}$, $E_1(\text{LO})$: $741 - 745\text{cm}^{-1}$, $E_2(\text{low energy})$: 144cm^{-1} , $E_2(\text{high energy})$: $568 - 572\text{cm}^{-1}$. 从本文的实验结果 (见图 3) 可以看到, 除了 GaAs 衬底的 Raman 峰 (290cm^{-1})

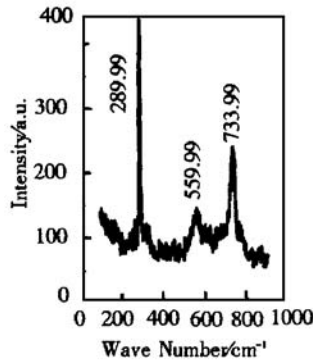


图3 GaN 薄膜的 Raman 光谱 GaAs 衬底, 制备温度为 700℃.

FIG. 3 Raman Spectrum of GaN Thin Film on GaAs Substrate Prepared at 700℃

外, 分别在 734cm^{-1} 和 560cm^{-1} 处出现 Raman 峰. 734cm^{-1} 处的 Raman 峰来源于 $A_1(\text{LO})$ 声子模, 560cm^{-1} 处出现 Raman 峰来源于 E_2 声子模, 而不是 $E_1(\text{LO})$ 声子模. 因为在通常的垂直于外延层生长表面的背散射配置下, $A_1(\text{TO})$ 、 $E_1(\text{TO})$ 和 $E_1(\text{LO})$ 声子模被禁止, 只有 E_2 模和 $A_1(\text{LO})$ 模是允许的^[17], 这也是 GaN 中允许的六方纤锌矿型晶体结构对称声子模式. 实验结果中 E_2 值与 Drews 等人生长在立方 GaAs(100) 衬底上的结果一致^[18], 但与生长在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衬底上的 GaN 相比 E_2 值向低频方向移动, 这一方面是由于薄膜与衬底的晶体结构存在明显的差异, 另一方面, 也可能是由于晶格失配和热失配造成的.

综合 X 射线衍射实验和 Raman 光谱实验的结果并结合工艺条件, 我们可以确认, 在立方 GaAs 衬底上获得了高取向的单相六方 GaN 薄膜.

至于为什么会在立方 GaAs 衬底上获得六方 GaN 薄膜, 还有待于进一步研究. 影响 GaN 薄膜结构和相组成的因素较多, 如温度、V/III 比、衬底材料、衬底材料的晶体结构及取向和缓冲层等对 GaN 薄膜的结构和相组成都有不同程度的影响. 至于哪个或那些因素起主要作用应根据具体条件来决定. Yamaguchi 等人^[19]采用 HVPE 方法在 GaAs(100) 衬底上制备出了单相六方 GaN 薄膜并研究了 GaN 薄膜和 GaAs 衬底的解理特性, 但未对立方 GaAs 衬底上制备出单相六方 GaN 薄膜的原因进行讨论. Lei 等人^[20]采用 MBE 方法在 Si(100) 衬底上制备出了多晶单相六方 GaN 薄膜, 认为缓冲层是影响 GaN 薄膜的结构和相组成的主要原因, 并指出, 如

果缓冲层为单晶, 则 GaN 薄膜为立方结构, 如果缓冲层为多晶, 则 GaN 薄膜为单晶的六方 GaN. 作者认为, 虽然影响 GaN 薄膜的结构和相组成的因素较多, 在本文的实验条件下, 因为实验表明 GaN 薄膜与缓冲层的关系比较密切, 于是本文对缓冲层进行了 TEM 观察, TEM 照片及电子衍射结果如图 4 所示. TEM 观察表明, 缓冲层的厚度约为 50nm, 缓冲

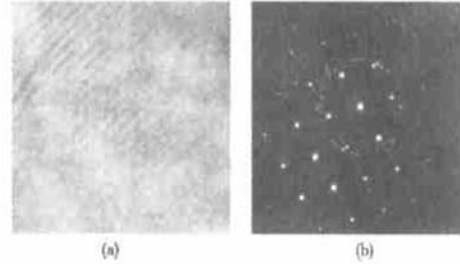


图4 缓冲层(a)TEM 照片(b)电子衍射照片

FIG. 4 TEM Photo(a) and Electron Diffraction Pattern(b) of GaN Buffer Layer

层中既含有结晶成分又有非晶成分, 结晶部分由大小不等的纳米晶粒组成. 从电子衍射照片来看, 除规则衍射斑点外, 还可以发现强度较弱的衍射环, 规则衍射斑点是立方 GaAs 衬底的衍射斑点, 而强度较弱的衍射环说明缓冲层包含多晶成分, 这与 TEM 照片观察的结果一致. 根据 TEM 实验结果和 Lei 等人^[20]的实验与分析并考虑到我们具体的实验条件, 作者认为, 纳米量级的多晶缓冲层可能是导致六方 GaN 出现的主要原因.

4 结论

采用水平常压 MOCVD 方法在立方 GaAs(100) 衬底上制备出了 GaN 薄膜. 综合 X 射线衍射实验和 Raman 光谱实验的结果并考虑到具体的工艺条件, 确认在立方 GaAs 衬底上获得了高取向的单相六方 GaN 薄膜. 通过 TEM 对缓冲层的观察并结合具体的实验条件, 认为纳米量级的多晶缓冲层可能是导致六方 GaN 出现的主要原因.

参考文献

- [1] S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh, Appl. Phys. Lett., 1994, **64**: 1678.
- [2] S. Nakamura, SPIE, 1997, **26**: 3002.
- [3] O. Brandt, H. Yang, A. Trampert and K. H. Ploog, Mat. Res.

- Soc. Symp. Proc., 1996, **27**: 395.
- [4] B. Yang, A. Trampert, O. Brandt, B. Jenichen and K. H. Ploog, J. Appl. Phys., 1998, **83**: 3800.
- [5] HAN Peide, YANG Haifeng, ZHANG Ze, DUAN Shukun and TENG Xuegong, Microstructure Analysis on Buffer Layer in GaN/MgAl₂O₄, Chinese Journal of Semiconductors, 1998, **19** (10): 736 (in Chinese) [韩培德, 杨海峰, 张泽, 段树坤, 腾学公, 半导体 GaN/MgAl₂O₄ 中缓冲层的透射电子显微分析, 半导体学报, 1998, **19**(10): 736].
- [6] F. R. Chien, X. J. Ning, S. Stemer and P. Pirouz, Appl. Phys. Lett., 1996, **68**: 2678.
- [7] F. Hamdani, M. Yeadon and D. J. Smith, J. Appl. Phys., 1998, **83**: 983.
- [8] N. Murata, H. Tochishita, Y. Shimizu, T. Araki and Y. Nanishi, Jpn. J. Appl. Phys., 1998, **37**: L1214.
- [9] YAO Dongmin, XIN Yong, WANG Li *et al.*, Rutherford Backscattering and Channeling, Double Crystal X-Ray Diffraction and Photoluminescence of GaN, Chinese Journal of Semiconductors, 2000, **21**(5): 437 (in Chinese) [姚冬敏, 辛勇, 王立, 等, GaN 的 RBS/沟道、X 射线双晶衍射和光致发光谱, 半导体学报, 2000, **21**(5): 437].
- [10] Tong Yuzhen, ZHANG Guoyi, MING S. Liu *et al.*, Micro-Raman-Scattering Spectra of GaN Films, Chinese Journal of Semiconductors, 2000, **21**(6): 554 (in Chinese) [童玉珍, 张国义, Ming S. Liu, 等, GaN 薄膜的微区 Raman 散射光谱, 半导体学报, 2000, **21**(6): 554].
- [11] H. C. Lin, J. Ou, W. K. Chen, W. H. Chen and M. C. Lee, Jpn. J. Appl. Phys., 1997, **36**: L598.
- [12] T. Lei and K. F. Ludwig, J. Appl. Phys., 1993, **74**: 4430.
- [13] GU Biao, XU Yin, SUN Kai and QIN Fuwen, Film and Interface of Heteroepitaxial Cubic GaN on (001) GaAs Substrates, Chinese Journal of Semiconductors, 1998, **19**(4): 241 (in Chinese) [顾彪, 徐茵, 孙凯, 秦福文, (001) GaAs 衬底上异质外延的立方 GaN 薄膜与界面, 半导体学报, 1998, **19**(4): 241].
- [14] H. J. Lee, H. Ryu, C. R. Lee and K. Kim, J. Crystal Growth, 1998, **191**: 621.
- [15] M. Katsikini, E. C. Paloura and T. D. Moustakas, Appl. Phys. Lett., 1996, **69**: 4206.
- [16] A. Tabata, R. Enderlein and J. R. Leite, J. Appl. Phys., 1996, **79**: 4137.
- [17] G. Popovici, G. Y. Xu and A. Botchkarev, J. Appl. Phys., 1997, **82**: 4020.
- [18] D. Drews, A. Schneider and D. R. T. Zahn, J. Vac. Technol., 1997, **B15**: 1128.
- [19] A. A. Yamaguchi, T. Manako and A. Sakai, Jpn. J. Appl. Phys., 1996, **35**: L873.
- [20] T. Lei, M. Fanciulli, R. J. Molnar and T. D. Moustakas, Appl. Phys. Lett., 1991, **59**: 944.

Preparation of Single Phase Hexagonal GaN on GaAs (100) Substrate by MOCVD

SUN Yi-jun, LI Ai-zhen and QI Ming

(State Key Laboratory of Functional Materials for Informatics, Shanghai Institute of Metallurgy, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: Generally, GaN films prepared on cubic GaAs (100) substrates are of cubic structure and the cubic phase is a metastable phase. GaN films are prepared on GaAs (100) substrates by horizontal atmospheric pressure MOCVD. X-ray diffraction and Raman scattering are employed to characterize the phase composition of films. Based on these experimental results and process conditions, it is believed that the film prepared at 700°C on cubic GaAs(100) substrate is of single hexagonal phase GaN. Nanometer polycrystal buffer layer is the main cause of the crystal structure difference between film and substrate.

Key words: MOCVD; GaN; GaAs substrate; hexagonal structure

PACC: 8115H; 6855

Article ID: 0253-4177(2001)03-0313-04

SUN Yi-jun was born in 1968. He received his Ph. D. degree from Xi'an Jiaotong University in 1997. From 1997 to 1999, he was a postdoctoral fellow in Shanghai Institute of Metallurgy (SIM), The Chinese Academy of Sciences. Now, he is an associate professor in SIM. His main interests are MOCVD technology, GaN materials and nanostructured materials.

Received 12 February 2000, revised manuscript received 12 August 2000

©2001 The Chinese Institute of Electronics