

GaN 的 MOCVD 生长

陆大成 汪 度 王晓晖 董建荣 刘祥林

(中国科学院半导体研究所 半导体材料科学开放实验室 北京 100083)

高维滨 李成基 李蕴言

(中国科学院半导体研究所 北京 100083)

摘要 GaN 是重要的蓝光半导体材料. 我们以 TMGa 和 NH_3 为源在 $(01\bar{1}2)\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衬底上成功的用 MOCVD 方法生长了 GaN 外延层, 研究了 GaN 的表面形貌与结晶学、电学和光学特性. GaN $(2\bar{1}\bar{1}0)$ 面的双晶回摆曲线衍射峰的最小半高宽已达 $16'$. 并观测到 GaN 所发出的紫外和可见光波段的阴极荧光.

PACC: 6855, 7865, 7280E, 7360F

GaN, AlN 和 InN 是直接带隙半导体材料, 其室温禁带宽度分别为 3.39, 6.28 和 1.95 eV. GaN 及其固溶体可用于制造从可见光到紫外波段的光电器件, 例如蓝光发光二极管, 激光器和光电探测器. GaAlN 材料可用于制作耐高温、大功率等电子器件, 因而近来 III 族氮化物受到广泛重视. 然而由于氮化物熔点高, 离解压大, 在制备体单晶方面进展缓慢, 因此利用氢化物化学气相淀积 (HCVD)^[1], 金属有机物化学气相淀积 (MOCVD)^[2] 和分子束外延生长 (MBE)^[3], 在异质衬底上制备氮化物薄膜就更引人注意. 而在这几种技术中, MOCVD 广泛用于蓝光二极管的研制. 目前最常使用的衬底是蓝宝石, ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), 尽管 GaN 膜和这种衬底之间存在较大的晶格失配和热失配. 在 $(0001)\text{Al}_2\text{O}_3$ 上生长的 GaN 时, GaN 的 (0001) 面平行于 Al_2O_3 的 (0001) 面, 晶格失配为 13.8%; 在 $(01\bar{1}2)\text{Al}_2\text{O}_3$ 上生长的 GaN 膜, GaN 的 $(2\bar{1}\bar{1}0)$ 面平行于 Al_2O_3 的 $(01\bar{1}2)$ 面^[4], 膜和衬底间的晶格失配沿两个互相垂直的方向分别为 1.1% 和 13.8%. 这种大的晶格失配将造成 GaN 膜中的晶体缺陷. GaN 膜和衬底之间热膨胀系数差较大也使 GaN 膜中存在较大热应力, 并可能造成厚 GaN 膜的龟裂. 因而生长晶体结构完整, 表面光滑的 GaN 单晶膜具有一定难度. 另外, 一般制备的未掺杂 GaN 膜具有很高的背景电子浓度 ($10^{18}\sim 10^{19}\text{cm}^{-3}$), 使得 P 型 GaN 难于获得. 所有这些都不利于 GaN 材料在器件方面的应用. 近年来用 MOCVD 技术在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衬底上先低温生长 AlN^[5] 或 GaN^[6] 的缓冲层, 改善了 GaN, AlGaIn 和 InGaIn 外延层的表面形貌, 晶体完整性和降低了本底电子浓度. 利用掺 Mg 加低能电子辐照 (LEEBI) 技术已获得了 P 型

陆大成 男, 1937 年生, 研究员, 当前从事半导体材料的外延生长研究
1994 年 5 月 9 日收到初稿, 1994 年 6 月 22 日收到修改稿

GaN 外延层^[7]. 于是 P-N 结 GaN 发光二极管^[8], GaN/AlGaIn^[9]和 InGaIn/GaN^[10]异质结发光二极管相继问世. 最近用 MOCVD 技术生长的 GaN/InGaIn 高效蓝光发光二极管已成为商品出售, Al_xGa_{1-x}N/GaN 界面处二维电子气的证实^[11]和 AlGaIn/GaN HEMT 的实现等, 都标志着 GaN 材料质量取得了突破性进展. 尽管如此, GaN 及其有关化合物的 MOCVD 技术仍然处于发展的早期阶段, 有许多问题有待研究. 本文报道了我们利用常压 MOCVD 技术生长 GaN 外延层所得到的初步结果.

GaN 的外延生长是在自制的 SM35A 型常压水平石英反应室中进行^[12]. 所用源为三甲基镓(TMGa)和 NH₃, 为了抑制 TMGa 和 NH₃ 之间的预反应, 两者在进入反应室前才混合. 使用的衬底为(01 $\bar{1}$ 2)取向的 α -Al₂O₃ 单晶片. 衬底经热 H₂SO₄: H₃PO₄=3:1 腐蚀处理, 再经水洗, 干燥后放在石墨基座上. 基座用高频感应加热, 其温度用插入其中的热电偶测量. 典型的生长温度范围为 1050~1150°C. GaN 膜的表面形貌用相衬显微镜、扫描电子显微镜(SEM)及光像图来观测. 外延层结晶学性质用 X 射线衍射(XRD)与双晶 X 射线衍射谱 DXRD 来表征. 用 Van de Pauw 法测量外延层的电学性质. 外延层的光吸收曲线用双光束分光光度计测量. 利用改装的电子探针微分析仪观测 GaN 的阴极发光谱.

我们发现生长温度高于 1000°C 时 GaN 膜为无色, 然而在低温时生长的膜呈淡黄色. 这可能与 GaN 中氧含量的增多有关^[13]. 本报道中所讨论的 GaN 膜均是高温生长的样品. 三维岛状生长模式经常出现于外延层与衬底之间晶格常数相差较大的情况. 在(01 $\bar{1}$ 2) α -Al₂O₃ 上生长 GaN 时我们也观测到这种生长模式. 图 1 为 GaN 外延膜的 SEM 照片(见图版 I).

在 α -Al₂O₃(01 $\bar{1}$ 2)面上直接生长的 GaN 时, 最初是岛状的 GaN 晶体成核. 然后这些 GaN 岛状晶体密度增加同时尺寸长大, 如图 1(a)所示. 最后这些小岛合并形成表面呈类屋脊状的连续膜, 见图 1(b). 其表面形貌与文献[4]在(01 $\bar{1}$ 2)衬底上所观察到的类屋脊状的表面形貌相似. GaN 的(2 $\bar{1}\bar{1}$ 0)面平行于衬底的(01 $\bar{1}$ 2)面^[4], 屋脊面为{0110}小平面, 棱为<0001>方向, 光像法观测小平面的反光点也支持上述假设. 这种生长过程的图象与 Hiramatsu 等人^[14]在(0001)面上所观察到的生长模式是一致的, 只是最终的表面形貌特征不同. 他们观察到在(0001)面上生长的 GaN 晶体呈六角形小平台状. 平台顶面是(0001)面, 侧面由{1011}面围成.

图 2 为 GaN 外延层的 X 射线衍射谱(Cu K α 线). 图中出现 GaN 的(2 $\bar{1}\bar{1}$ 0)的强衍射峰, 其余的谱线是蓝宝石衬底的衍射峰. GaN 的衍射峰的半高宽较

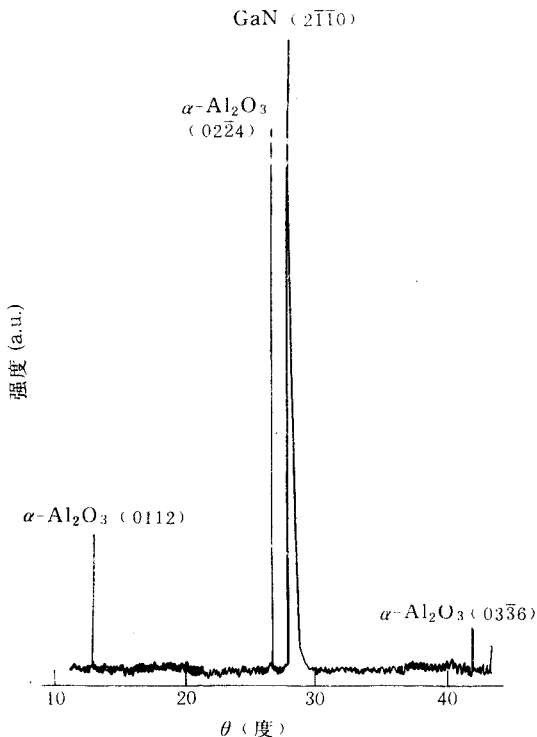


图 2 GaN 外延层的 X 射线衍射谱

宽反映了在失配衬底上外延层中存在高密度晶格缺陷. 文献[14]中的透射电子显微镜研究表明, 即使生长了 AlN 缓冲层, 在衬底和外延层交界处仍存在大量晶格缺陷. 图 2 中的样品经进一步双晶 X 射线回摆方法测量, $(2\bar{1}10)$ 晶面 X 射线衍射峰的半高宽为 $21.5'$. 我们最好的样品为 $16'$, 其值低于文献[15]中在同样取向的蓝宝石衬底上 GaN 外延层的结果.

Van der Pauw 方法测量表明未掺杂的 GaN 膜为 n 型, 室温下净电子浓度为 $1-3 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$, 电子迁移率为 $55-60 \text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$. 通常认为造成未掺杂的 GaN 膜呈 n 型导电的原因是存在高浓度的氮空位^[16]. 然而 Khan^[17]等人的实验发现, 1050°C 生长的 GaN 的净电子浓度低于 775°C 生长的值, 这很难单纯用氮空位来解释. Chung 和 Gershenson^[13]有意在生长 GaN 时引入氧, 观察到电子浓度提高. Sun 和 Razeghi^[15]等人也用俄歇电子能谱法探测到在 $(0001)\text{Al}_2\text{O}_3$ 面上生长的 GaN 层中存在氧杂质, 然而在 $(01\bar{1}2)$ 面上生长的 GaN 中探测不到氧的峰. 我们的样品在俄歇能谱上出现 N 和 Ga 峰, 未检测到氧, 这与 Sun 和 Razeghi 在 $(01\bar{1}2)$ 面上生长 GaN 的观测结果一致. 我们今后将进一步研究 GaN 中高电子浓度的成因.

图 3 给出了 GaN 的室温光吸收的吸收边, 它与 GaN 的室温禁带宽度对应. GaN 的室温阴极荧光肉眼观测为蓝紫色. 80K 的阴极发光谱如图 4 所示, 其主峰处于近紫外波段,

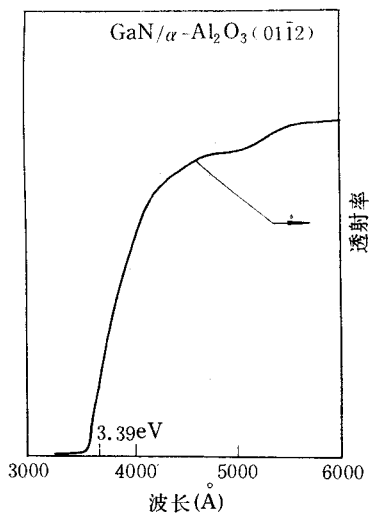


图 3 GaN 的室温透射谱

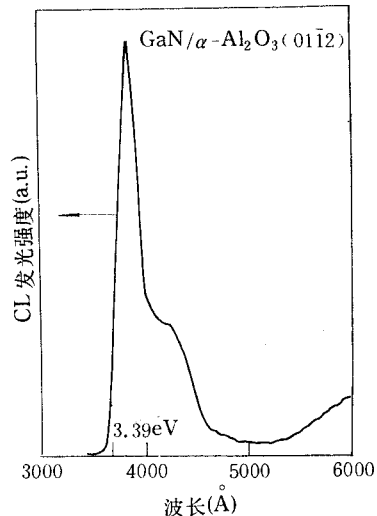


图 4 GaN 的 80K 阴极发光谱

为 3800\AA , 可能是来自施主-受主对的发光^[18]. 同时还可以看到一个 4200\AA 的杂质发光峰. 目前我们正在研究 GaN 中杂质的种类及其来源.

总之, 我们用 MOCVD 方法以 TMGa 和 NH_3 为源, 在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衬底上成功地生长了 GaN 的外延层, 研究了 GaN 的表面形貌与结晶学、电学和光学特性. 为进一步深入开展 GaN 的材料生长和器件研制创造了条件.

致谢 作者感谢林兰英与王启明两位院士对本工作的支持, 感谢王占国教授所作的有益讨论以及王万年和徐学敏同志分别为我们样品作的电学测量和光吸收谱测量.

参 考 文 献

- [1] H. P. Maraska and J. J. Tetjen, *Appl. Phys. Lett.*, 1969, **16**: 337.
- [2] H. M. Manasevit, F. M. Erdmann and W. I. Simpson, *J. Electrochem. Soc.*, 1971, **118**: 1864.
- [3] M. J. Paisley, Z. Sitar, J. B. Posthill *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol.*, 1989, **A7**: 701.
- [4] T. Sasaki and S. Zembutsu, *J. Appl. Phys.* 1987, **61**: 2533.
- [5] S. Yoshida, S. Misawa and S. Gonda, *Appl. Phys. Lett.*, 1983, **42**: 427.
- [6] S. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1991, **30**: L1705.
- [7] S. Nakamura *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1991, **30**: L1708.
- [8] S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1991, **30**: L1998.
- [9] I Akasaki, H. Amano, H. Murakami *et al.*, *J. Crystal Growth*, 1993, **128**: 379.
- [10] S. Nakamura, M. Senoh and T. Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1993, **32**: L8.
- [11] M. Asif Khan *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **60**: 3027.
- [12] 陆大成, 汪度, 刘祥林等, *半导体学报*, 1992, **13**: 584.
- [13] B.-C. Chung and M. Gershenson, *J. Appl. Phys.*, 1992, **72**: 651.
- [14] K. Hiramatsu *et al.*, *日本结晶成长学会志*, 1993, **20**: 346.
- [15] C.-J. Sun and M. Razeghi, *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **63**: 973.
- [16] M. Ilezems and H. C. Monlgomery, *J. Phys. Chem. Solids*, 1973, **34**: 885.
- [17] M. Asif Khan *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **58**: 526.
- [18] B. Monemar and O. Lagerstedt, *J. Appl. Phys.*, 1979, **50**: 6480.

Growth of GaN by MOCVD

Lu Dacheng, Wang Du, Wang Xiaohui, Dong Jianrong, Liu Xianglin

(*Semiconductor Material Science Laboratory, Institute of Semiconductor,
The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083*)

Gao Weibin, Li Chengji and Li Yunyan

(*Institute of Semiconductor, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083*)

Received 9 May 1994, revised manuscript received 22 June 1994

Abstract GaN is an important semiconductor material operating in the blue light range. GaN epitaxial layer was successfully achieved by MOCVD with TMGa and NH_3 as sources on (01 $\bar{1}$ 2) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ substrat. The morphological, crystalline, electrical and optical characterizations of the GaN film are investigated. The minimum FWHM of (2 $\bar{1}\bar{1}$ 0) peak of double crystal X-ray diffracton rocking curve is $16'$. Near ultraviolet and visible light are observed by cathodeluminescence.

PACC: 6855, 7865, 7280E, 7360F

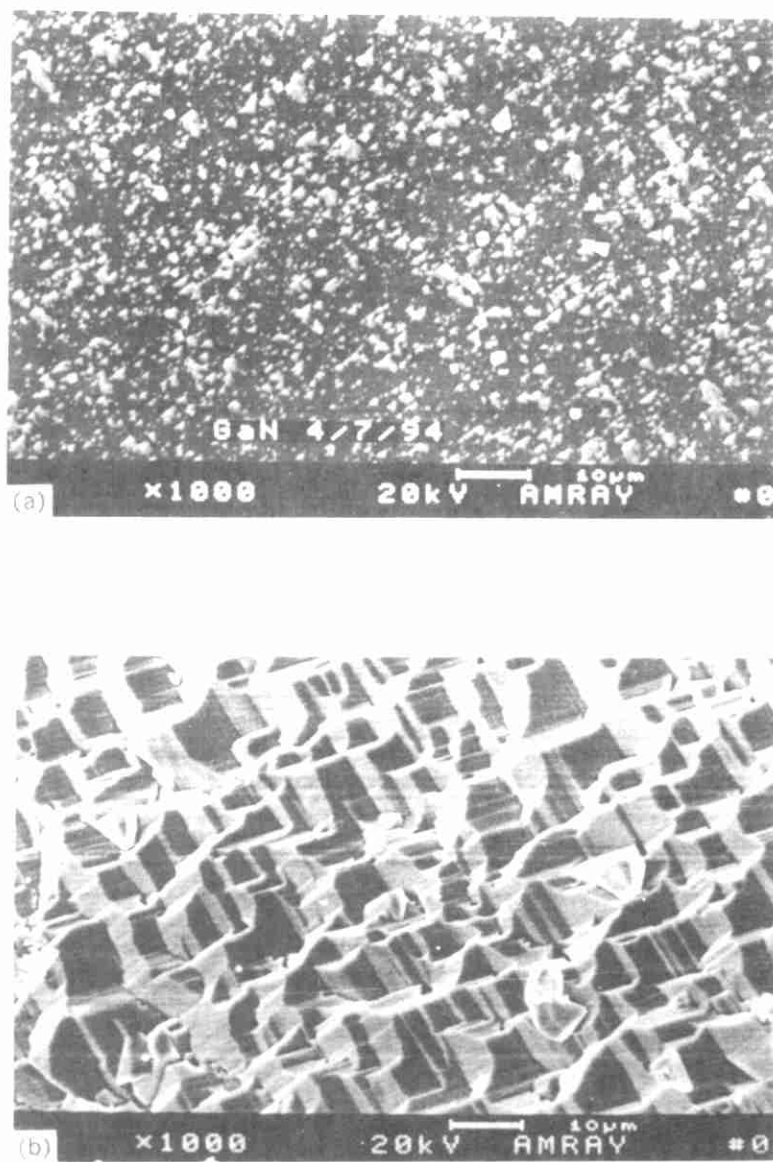


图1 GaN 外延层的 SEM 照片