

高温层的横向生长对异质外延 GaN 结构性质的影响

高志远, 郝跃*, 李培成, 张进城

西安电子科技大学微电子学院, 宽禁带半导体材料与器件教育部重点实验室, 西安 710071

* 联系人, E-mail: yhao@xidian.edu.cn

收稿日期: 2007-08-22; 接受日期: 2007-10-31

国家自然科学基金资助项目(批准号: 60736033)

摘要 通过改变 MOCVD 生长 GaN 反应的 V/III 比来改变横/纵向生长速度比, 以此来研究两步法中高温 GaN 层的横向生长对材料结构性质的影响. 透射电子显微镜(TEM)和 X 射线衍射(XRD)实验的研究表明, 高温 GaN 层的横向生长速度越快, 位错的传播方向更易于偏离 c 轴, 弯向晶粒内部, 且弯曲的位置越靠近缓冲层, 但位错密度并不随横向生长的加速而单调变化. 提出了一个关于 GaN 生长动力学过程和位错弯曲机制的模型以解释横向生长与 GaN 结构的对应关系.

关键词

GaN
横向生长
位错
V/III

由于 GaN 和蓝宝石衬底之间巨大的失配引起的高界面能, 在 MOCVD 中异质外延生长 GaN 均采用两步法生长工艺^[1~2], 即先将衬底表面氮化并生长一层低温 GaN 或 AlN 缓冲层, 而后在高温下生长高质量的 GaN 主层. 低温缓冲层是无定形结构, 在生长高温 GaN 层之前, 缓冲层在高温下退火固相重结晶, 形成了柱状晶体. 初始的高温 GaN 层在这些柱状结构的缓冲层上成核, 也是柱状结构的小岛, 岛的大小和密度, 取决于缓冲层柱状结构的大小和密度^[3~5]. 在接下来的生长过程中, 在几何选择定则的作用下, 这些岛向横向和纵向长大而后合并, 形成的柱状亚晶粒内部是接近完整地理想结构^[6~7], 晶粒间存在微小的取向差, 位错阵列就在这一相邻岛的合并过程中产生了^[3,6]. 因此, 控制缓冲层生长工艺, 如生长时间、退火压力等, 可以控制高温 GaN 层初始成核岛的大小和密度, 进而控制 GaN 主层位错的密度和形貌. 然而, GaN 的结构特性并不可能完全取决于缓冲层的生长条件, 这说明除了由缓冲层决定的成核岛形态

以外, 高温层的生长对 GaN 的结构性质的影响仍不可忽略.

在横向外延生长(LEO)技术中, 窗口区生长出的外延薄膜会在继续垂直生长的同时在掩模层上横向生长, 位错在这一过程中弯向横向生长区, 沿平行于掩模板方向生长^[8~10]. 与之相对, 能够显著提高光电器件特性的氮化物纳米柱状结构的生长^[11]是通过严格控制晶体的横纵向生长比例得到的. 由此可见, 横向生长在 GaN 晶体低维结构(2D, 1D 和 0D)的生长中起着重要作用. 受此启发, 横纵向生长比的不同是否会给异质外延 GaN 的晶体结构带来显著变化? 本文针对这一问题进行了研究.

生长过程中的表面扩散有助于使原子由成核岛的顶部移向岛的边缘, 与那里晶格结合. 如果扩散长度比岛的宽度大, 岛的生长更易于向横向扩展; 如果扩散长度比岛的宽度小, 岛的生长更易于沿纵向进行^[12]. 在 MOCVD 生长过程中, 气固界面局部化学比将显著影响着这一原子动力学^[13], 这是因为 N 原子

表面扩散长度远小于Ga原子^[14~15], 原位反射式高能电子衍射(RHEED)强度分析未发现任何N原子表面扩散的迹象^[12], 因此, 当反应的V/III比较小时, 增多的Ga原子使得表面扩散长度变长, 岛的横向生长加速; 当反应的V/III比较大时, 增多的N原子使得表面扩散长度变短, 岛的生长易于沿纵向三维发展^[16~20]. 因此, 本文采用改变反应V/III比的手段, 改变GaN横向生长速度, 观察其结构性质的变化.

1 实验

实验所用 GaN 样品是在蓝宝石衬底的(0001)晶面, 以 GaN 为缓冲层采用两步法在 MOCVD 系统中进行生长的. III族源为 TEG, V族源为 NH₃, H₂为载气. 样品 A~E 的 V/III 比分别为 2107, 2239, 2370, 2633, 3160, V/III 比的改变通过保持 TEG 的入口流速不变而改变 NH₃ 的入口流速实现. 除 NH₃ 流速外, 其它生长条件均相同, 反应室的压力为 40 Torr, 缓冲层生长温度为 450℃, 高温 GaN 层的生长温度为 950℃, 厚度约为 1 μm. 高分辨 XRD 测量采用的是具有 Ge(220) 单色器的 Bruker D8-discover 系统, X 射线波长为 CuK_α(λ=0.154056 nm). TEM 实验制样先进行机械减薄, 再在 Gatan 691 离子抛光系统上用 4.5 keV 的 Ar 离子, 以 5°入射角进行减薄. 采用 JEOL-200CX 观察截面 TEM 像, 工作电压为 160 kV.

2 实验结果

GaN的柱状亚晶粒结构是一种马赛克结构, 描述这种结构的三个基本参数分别是横向相干长度(L_{||})、面外倾斜角(tilt)和面内扭转角(twist), 其中, L_{||}为亚晶粒平均尺寸, tilt和具有螺型分量的位错(b=<0001>)相关, 而 twist和具有刃型分量的位错(b=1/3<11-20>)相关. 考虑到有限亚晶粒对位错分布的调制作用, 位错密度由下式^[21,22]给出

$$N = \frac{\alpha}{2.1|b|L_{||}}, \tag{1}$$

其中, α为tilt和twist角度, 螺位错的伯格矢量大小 b=0.5185 nm, 刃位错的伯格矢量大小 b=0.3189 nm. GaN的对称面(0002)面的ω扫描曲线的展宽主要由有限L_{||}和tilt引起^[23], L_{||}引起的加宽为洛仑兹函数L(x)分布, 而tilt引起的加宽是高斯分布G(x), 对(0002)面ω扫描曲线用Pseudo-Voigt函数进行线性拟合分析就可以得到tilt和L_{||}两个结构参数. Pseudo-Voigt函数的表达式^[24]如下

$$PV(x)=(1-f)\times G(x)+f\times L(x), \tag{2}$$

其中, f为洛仑兹特征分布因子, (1-f)为高斯特征分布因子. 非对称面ω扫描曲线的展宽主要由twist和tilt引起, 但以往的研究表明(30~32)面的ω扫描曲线 FWHM的 1.14 倍可近似为twist角度大小^[25,26]. 表 1 列出了五个不同反应V/III比的GaN样品的XRD实验数据以及由上述方法拟合分析得到的晶粒尺寸和位错密度值. 样品的晶粒尺寸接近, 均为 350 nm左右. 位错密度随反应V/III比变化的趋势由图 1 给出, 随着 V/III比的增加, 螺型位错密度先快速下降而后缓慢上升, 刃型位错密度先快速上升而后基本维持

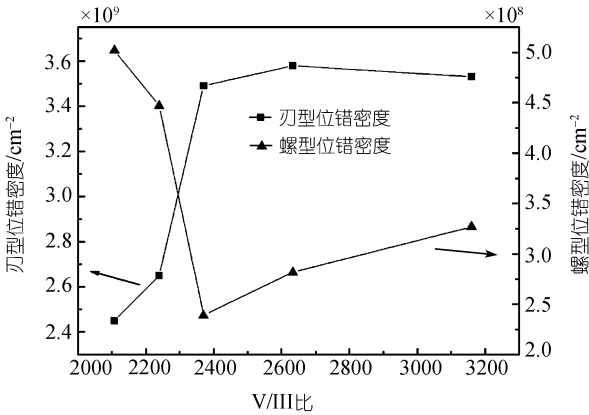


图 1 位错密度随反应的 V/III 比变化的趋势

表 1 由 XRD 实验得到的不同 V/III 比的 GaN 样品的结构参数

样品编号	V/III	ω扫描曲线 FWHM/(°)		L /nm	Tilt /(°)	Twist /(°)	螺型位错密度 /10 ⁸ cm ⁻²	刃型位错密度 /10 ⁹ cm ⁻²
		(0002)	(30-32)					
A	2107	0.162	0.322	343	0.1077	0.3671	5.02	2.79
B	2239	0.151	0.356	349	0.0974	0.4058	4.47	3.03
C	2370	0.108	0.529	394	0.0590	0.6031	2.39	3.99
D	2633	0.117	0.524	381	0.0670	0.5974	2.82	4.09
E	3160	0.128	0.522	385	0.0785	0.5951	3.26	4.03

不变, $V/III=2370$ 为变化的转折点.

我们的研究选择位错密度显著变化的三个样品 A, C 和 E 进行了横截面 TEM 分析. 图 2(a), (b)和(c)分别为样品 A, C 和 E 在 GaN 的 $[1-100]$ 晶向附近 $g=[10-11]$ 的两束条件的截面 TEM 像. 根据 TEM 衍射对比度原理, 纯螺位错、纯刃位错和混合位错在衍射矢量 $g=[10-11]$ 条件下均可见. 对于反应 V/III 比最小的样品 A, 位错密度较小, 由位错应力场产生的衍射衬度对比明显. 大量位错在距离缓冲层 20 nm 以内的地方相互反应合并, 少部分位错沿 c 轴向上传播. 在向上传播过程中, 几乎所有的位错都发生了不同程度的向晶粒内部的弯曲, 部分弯曲之后沿横向生长, 与其它弯向晶粒内部的位错合并而湮灭, 部分弯曲之后仍向上生长. 对于反应 V/III 比居中的样品 C, 位错密度较大, 位错间的应力场相互干扰使得衍射衬度对比不如样品 A 明显. 位错的大量合并发生在距缓冲层 100 nm 以上的位置, 约 50%的位错未合并, 沿 c 轴向上传播. 在传播过程中, 这部分位错中有个别发生弯曲, 大部分笔直的向上传播直至样品表面. 对于 V/III 比最大的样品 E, 位错的密集情况与样品 C 相近, 但缓冲层附近几乎未出现合并的位错环, 所有的位错都沿 c 轴笔直的向上传播直至样品表面, 只有极个别位错发生弯曲.

3 讨论

由 XRD 和 TEM 的结果可见, 位错的弯曲程度随着 V/III 比的增加而减少, 而位错密度随 V/III 比的变

化并不呈单调关系, 当 V/III 比最小时, 螺位错密度最大, 刃位错密度最小, 在 V/III 比居中的条件下, 螺位错密度最小, 而刃位错密度接近最大饱和. 这说明横向生长速度越快, 位错的传播方向更易于偏离 c 轴, 弯向晶粒内部, 且弯曲的位置越靠近缓冲层. 刃位错密度随横向生长速度的减少而显著增加, 当横向生长速度小于某一值后出现饱和, 与之相对, 螺位错密度先是随横向生长速度的减少而显著减少, 当横向生长速度小于某一值后, 螺位错密度开始随横向生长速度的减小而缓慢增加.

这种横向生长和位错密度形态间的对应关系可以用以下模型加以解释: 在退火后的缓冲层上成核生长的 GaN 小岛的大小和密度仅决定于成核层的生长条件, 因此, 几个样品初始成核岛的情况相同, 由这些 GaN 成核岛长大形成的柱状亚晶粒的尺寸也差别不大, 但是, 由于高温 GaN 层横向生长速度的差异, 形成的柱状亚晶粒间的倾斜扭转情况以及这种倾斜扭转在后续生长过程中的改变情况将出现不同.

当横向生长速度很快时, 初始成核岛迅速地横向长大合并, 原子没有足够的时间通过吸附和解吸附来调整晶格的排布, 初始岛之间的大的倾斜和扭转在这一快速合并过程中被保留下来, 因而晶粒间的位错很多. 在接下来的生长过程中, 大的横/纵向生长速度比使得层状生长更易实现, 同时, 大的表面原子扩散速度也使得纯刃位错和带有刃型分量的混合型位错易于沿滑移面 $\{0001\}$ 和 $\{10-10\}$ 滑移, 因此, 位于晶粒交界处的刃型位错发生弯曲, 它们或者弯

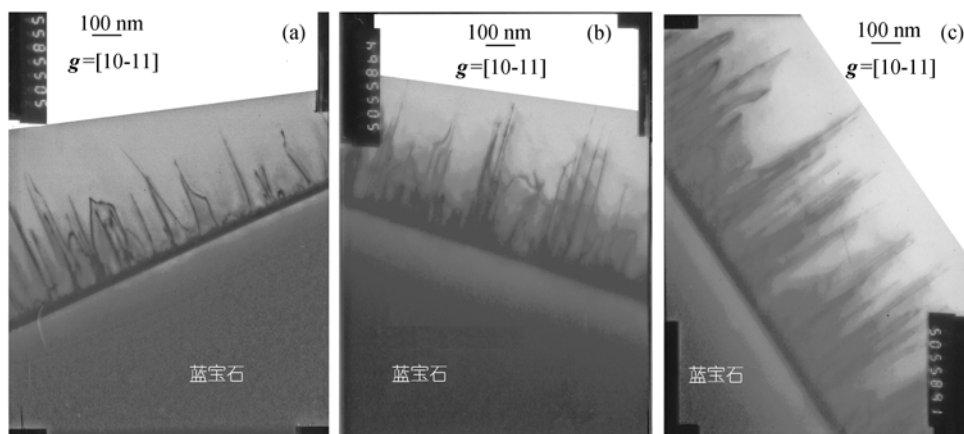


图 2 样品 A, C 和 E 在 GaN 的 $[1-100]$ 晶向附近 $g=[10-11]$ 的两束条件的截面 TEM 像

(a) 样品 A; (b) 样品 C; (c) 样品 E

向临近的位错与之湮灭;或者弯向晶粒内部,沿平行于衬底的方向横向传播,而后与其它弯向晶粒内部的与之方向相反的位错湮灭;或者弯向晶粒内部之后再次发生弯曲斜向上或笔直向上传播.如图 2(a)的 TEM 图片所示,大量位错在缓冲层附近合并湮灭,少数向上传播,并且在向上传播的过程中也容易发生弯曲.但是,由于纯螺位错不能发生弯曲,只能通过与弯向它的含有刃型分量的位错合并,因此, XRD 实验检测的横向生长速度大的样品螺型位错密度高,刃型位错密度低.

当横向生长速度居中时,初始成核岛横向合并较慢,原子有足够的时间通过吸附和解吸附来调整晶格的排布,使之更有次序,因此,合并后晶粒间的倾斜扭转较小,缓冲层附近的初生的位错相对较少.在接下来的生长过程中,由于纯螺位错不能发生弯曲, XRD 实验检测的总的螺型位错密度显著降低.但是,小的表面原子扩散速度使得刃型位错不易滑移弯曲,即使部分刃型位错发生合并,由于成核岛长大合并时晶粒的高度较大,位错发生合并的位置离缓冲层也较远,如图 2(b)的 TEM 图片所示,因此, XRD 实验检测的刃型位错密度显著升高.

当横向生长速度很慢时,初始成核岛向纵向生长,横向合并很慢,合并时晶粒的高度很高,使得晶粒间的倾斜加大,因此, XRD 实验检测的螺型位错密度开始上升,而刃型位错密度变化不大.在接下来的生长过程中,刃型位错几乎不发生弯曲合并,在晶粒间隙处笔直的沿 c 轴生长方向向上传播,如图 2(c)的 TEM 图片所示.

一般认为,横向生长有利于层状生长,但是,由以上实验和分析可见, MOCVD 常规两步法生长所引入的初始岛状生长,使得横向生长对于生长机制的影响更为复杂.初始成核岛的横/纵向生长比影响着合并的晶粒间倾斜和扭转程度的大小,但整体位错密度大小并不完全由此决定,成核岛合并以后的后续生长中的横向生长速度将影响位错的弯曲程度,进而对总体位错密度造成影响.另外,两步法高温 GaN 层的横向生长机制也有别于 LEO 技术中的横向生长机制,前者的质量疏运机制是表面扩散,而后者质量疏运机制是气体扩散^[27],由于两者的质量疏运

方式不同,它们的横向生长机制不同,因而对生长条件的依赖和位错的弯曲机制也不尽相同.

值得指出的是,可以引起生长速度变化的生长参数很多,温度、压力、气流量等参数均可以通过对反应动力学过程的影响来改变生长速度^[4,12,17,28],其中,气流量的变化对生长速度的影响最为直观和直接,而温度和压力等参数不仅会通过改变生长速度影响晶体结构,还会通过产生其它效应影响晶体结构,从而干扰了我们对晶体结构受生长速度影响的讨论.因此,本文中横向生长速度的增大是通过减小反应 V/III 比来获得.然而,增加 V/III 比除了影响生长速度以外,还会引入杂质和空位等点缺陷^[29~31],但相对于故意掺杂引入的点缺陷,这些由源气引入的点缺陷不足够大到可以引起结构方面的变化,因此,这里可以仅考虑 V/III 比对生长速率的影响.

生长速度受金属原子在生长表面的流量控制是在一定的 NH_3 流速范围内,这是因为,一方面,在 MOCVD 中高温下生长 GaN 一般应选用大的 V/III 比,这是为了平衡 MOCVD 高温下 N_2 高的解吸附速度,如果 V/III 比很小,高温下的生长反应速度会因而降低,如果 V/III 过低, N 从表面流失的速度就会超出 NH_3 传输的速度,会在生长表面形成 Ga 金属小液滴^[12,14,32],从而劣化 GaN 的结晶质量,因此,不能为了追求小的位错密度而一味降低 V/III 比.另一方面,若 V/III 比过高,由于 NH_3 可以同时吸附在 N 位和 Ga 位上,过多的 NH_3 会占据了 Ga 位,从而使生长速度降低^[12,31,33].另外,刃位错密度显著减少的同时螺位错密度显著增加,且位错向晶粒内部的弯曲程度发生了明显变化,这种结构特性随生长参数的复杂变化关系使得生长参数的选取更为复杂,应根据不同需要仔细加以选取.

4 结论

XRD 和 TEM 实验研究表明,在 MOCVD 中退火后的缓冲层上生长的初始 GaN 成核岛的横/纵向生长速度比影响了成核岛合并时晶粒间的倾斜和扭转程度,后续生长中的横向生长速度影响了不同类型位错的弯曲和合并程度,这两个过程共同作用影响着 GaN 层的位错密度.

参考文献

- Grzegorzczak A P, Hageman P R, Weyher J L, et al. Influence of sapphire annealing in trimethylgallium atmosphere on GaN epitaxy by MOCVD. *J Cryst Growth*, 2005, 283(1-2): 72—80[DOI]
- Wang C M, Wang X L, Hu G X, et al. The effect of AlN growth time on the electrical properties of $\text{Al}_{0.38}\text{Ga}_{0.62}\text{N}/\text{AlN}/\text{GaN}$ HEMT structures. *J Cryst Growth*, 2006, 289(2): 415—418[DOI]
- Qian W, Skowronski M, Graef D, et al. Microstructural characterization of α -GaN films grown on sapphire by organometallic vapor phase epitaxy. *Appl Phys Lett*, 1995, 66(10): 1252—1254[DOI]
- Chen J, Zhang S M, Zhang B S, et al. Effects of reactor pressure on GaN nucleation layers and subsequent GaN epilayers grown on sapphire substrates. *J Cryst Growth*, 2003, 254(3-4): 348—352[DOI]
- Chen Z T, Xu K, Guo L P, et al. Effect of long anneals on the densities of threading dislocations in GaN films grown by metal organic chemical vapor deposition. *J Cryst Growth*, 2006, 294(2): 156—161[DOI]
- Moran B, Wu F, Romanov A E, et al. Structural and morphological evolution of GaN grown by metalorganic chemical vapor deposition on SiC substrates. *J Cryst Growth*, 2004, 273(1-2): 38—47[DOI]
- Webb J B, Tang H, Bardwell J, et al. Defect reduction in GaN epilayers and HEFT structures grown on (0001) sapphire by ammonia MBE. *J Cryst Growth*, 2001, 230(3-4): 584—589[DOI]
- 冯珍, 郑新和, 朱建军, 等. GaN 横向外延中晶面倾斜的形成机制. *中国科学 A 辑: 数学*, 2002, 32(8): 737—742
- Sakai A, Sunakawa H, Usui A, et al. Defect structure in selectively grown GaN film with low threading dislocation density. *Appl Phys Lett*, 1997, 71(16): 2259—2261[DOI]
- Vennegues P, Beaumont B, Bousquet V, et al. Reduction mechanisms for defect densities in GaN using one or two step epitaxial lateral overgrowth methods. *J Appl Phys*, 2000, 87(9): 4175—4181[DOI]
- Masala O, Seshadri R. Synthesis routes for large volumes of nanoparticles. *Annu Rev Mater Res*, 2004, 34: 41—81[DOI]
- Koleske D D, Wickenden A E, Henry R L, et al. Growth model for GaN with comparison to structural, optical, and electrical properties. *J Appl Phys*, 1998, 84(4): 1998—2010[DOI]
- Gherasimova M, Cui G, Ren Z, et al. Heteroepitaxial evolution of AlN on GaN grown by metal-organic chemical vapor deposition. *J Appl Phys*, 2004, 95(5): 2921—2923[DOI]
- Koleske D D, Wickenden A E, Henry R L, et al. Enhanced GaN decomposition in H_2 near atmospheric pressures. *Appl Phys Lett*, 1998, 73(14): 2018—2020[DOI]
- Zywietz T, Neugebauer J, Matthias S. Adatom diffusion at GaN (0001) and (000-1) surfaces. *Appl Phys Lett*, 1998, 73(4): 487—489[DOI]
- Setiagung C, Wu J, Onabe K, et al. Selective area growth of GaN and fabrication of GaN/AlGaN quantum wells on grown facets. *Phys Stat Sol(a)*, 2001, 188(2): 719—723[DOI]
- Shin H, Thomson D B, Schlessner R, et al. High temperature nucleation and growth of GaN crystals from the vapor phase. *J Cryst Growth*, 2002, 241(4): 404—415[DOI]
- Paduano Q, Weyburne D. Optimized coalescence method for the metalorganic chemical vapor deposition growth of high quality AlN film on sapphire. *Jpn J Appl Phys, Part 2*, 2005, 44(1-7): L150—L152[DOI]
- Yu Z, Buczkowski S L, Giles N C, et al. The effect of atomic hydrogen on the growth of gallium nitride by molecular beam epitaxy. *Appl Phys Lett*, 1996, 69(8): 2731—2733[DOI]
- Shiojiri M, Chu C C, Hsu J T, et al. Structure and formation mechanism of V defects in multiple InGaN/GaN quantum well layers. *J Appl Phys*, 2006, 99(7): 073505-1—073505-6
- Hordon M J, Averbach B L. X-ray measurements of dislocation density in deformation copper and aluminum single crystals. *Acta metall*, 1961, 9(3): 237—251
- 陈志涛, 徐科, 杨志坚, 等. 线性拟合在 X 射线衍射研究 GaN 薄膜材料结构时的必要性. *半导体学报*, 2006, 27(8): 1378—1381
- Metzger T, Hopler R, Born E, et al. Defect structure of epitaxial GaN films determined by transmission electron microscopy and triple-axis X-ray diffractometry. *Philos Mag A*, 1998, 77(4): 1013—1027
- De keijser Th H, Mittemeijer E J, Rozendaal H C F. The determination of crystallite size and lattice strain parameters in conjunction with the profile refinement method for the determination of crystal structures. *J appl Cryst*, 1983, 16(3): 309—311[DOI]
- Sun Y J, Brandt O, Liu T Y, et al. Determination of the azimuthal orientational spread of GaN films by X-ray diffraction. *Appl Phys Lett*, 2002, 81(26): 4928—4931[DOI]
- Zheng X H, Chen H, Yan Z B. Determination of twist angle of in-plane mosaicspread of GaN films by high-resolution X-ray diffraction. *J Cryst Growth*, 2003, 255(1-2): 63—71[DOI]
- Mitchell C C, Coltrin M E, Han J. Mass transport in the epitaxial lateral overgrowth of gallium nitride. *J Cryst Growth*, 2001, 222(1-2): 144—153[DOI]
- Hiramatsu K, Nishiyama K, Onishi M, et al. Fabrication and characterization of low defect density GaN using facet controlled epitaxial lateral overgrowth. *J Cryst Growth*, 2000, 221(1-4): 316—326[DOI]
- Lefebvre P, Allegre J, Ruffenach S, et al. Role of the V/III precursor ratio on exciton dynamics in GaN MOCVD epilayers. *Mater Sci Eng B*, 1997, 50(1-3): 201—204[DOI]
- Maleyre B, Briot O, Ruffenach S. MOVPE growth of InN films and quantum dots. *J Cryst Growth*, 2004, 269(1): 15—21[DOI]
- Briot O, Alexis J P, Sanchez S, et al. Influence of the V/III molar ratio on the structural and electronic properties of MOVPE grown GaN. *Solid-State Electron*, 1997, 41(2): 315—317[DOI]
- Briot O, Clur S, Aulombard R L. Competitive adsorption effects in the metalorganic vapor phase epitaxy of GaN. *Appl Phys Lett*, 1997, 71(14): 1990—1992[DOI]
- Koleske D D, Wickenden A E, Henry R L, et al. Enhanced GaN decomposition at MOVPE pressures. *MRS Internet J Nitride Semicond*, 1999, Res 4S1: G3.70