

# MOCVD 生长中利用 Al 双原子层控制和转变 GaN 的极性

刘宝林

(厦门大学 物理系,福建 厦门 361005)

**摘 要:** 讨论了采用 MOCVD 在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  衬底上生长 GaN 过程中的极性问题。在氮化衬底上生长低温缓冲层前沉积一 Al 层来改变外延层的极性,并用 CICISS 来测量这一极性,最后给出了一种模型来解释这一极性的转变。

**关键词:** GaN; 极性; MOCVD; AlN; Al

**中图分类号:** TN304.055 **文献标识码:** A

## Polarity Control and Transition of GaN in MOCVD

LIU Bao-lin

(Dept. of Phys., Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** Polarity of GaN epilayer grown on nitridated sapphire substrate and the possibility of polarity manipulation are investigated. GaN films grown on nitridated sapphire substrate show N polarity, and the N polarity films can be successfully converted to Ga-polar by adding a TMAI flow before growth of low temperature buffer layer. Coaxial impact collision ion scattering spectroscopy (CICISS) is used to character the polarity. A "two atom-layers of Al" model is tentatively proposed to explain the polarity conversion mechanism.

**Key words:** GaN; polarity; MOCVD; AlN; Al

### 1 引言

GaN 及其化合物半导体由于其特殊的物理和化学特性,受到了学术界和产业界的广泛重视并已取得了较大的进展,它不仅可用于发光管、激光器和探测器等光电器件,而且可以用于如 FET 等电子器件。最近几年已成功研制出高效的可见光波段和紫外光波段的 GaN 光电器件<sup>[1]</sup>。

在过去的十来年中,由于低温缓冲层的引入, MOCVD 生长 GaN 有了突破性的进展<sup>[2,3]</sup>。材料生长质量的改进主要是由于人们认识到成核生长在

GaN 的初期生长过程中起着至关重要的作用,并决定着外延层的质量。但是由于材料的特殊性, GaN 的生长仍有很多特性有待进行物理上的理解,如极性的特征及其控制。

极性是(0001) GaN 不同于常规 - 族化合物(GaAs 和 InP(001))的一个非常重要的特性,它对于 GaN 的生长和应用有着重要的意义。

本文报道了采用 Al 双原子层的方法在生长过程中来转变 GaN 极性。从 GaN 的物理结构来看,认为极性是由于原子在生长过程中堆栈顺序的不同造成的,进而讨论了它的物理机制,并给出了一种模型,最后利用 X 光和光学显微镜测量的结果,比较了利用氮化和双原子层 Al 控制极性得到表面光亮和良好结构特征的样品结果。

收稿日期:2001 - 11 - 06.

基金项目:福建省自然科学基金重点资助项目(E9820001).

## 2 实验

本实验利用日本日新公司生产的水平反应室低压 MOCVD 设备进行材料生长,利用 c 面  $\text{Al}_2\text{O}_3$  作衬底。分别采用 TMGa, TMAI 和  $\text{NH}_3$  作 Ga, Al 和 N 源,  $\text{H}_2$  气作为载气,在整个生长过程中总气流保持  $5.8 \text{ L/min}$ ,反应室压力为  $2.67 \times 10^4 \text{ Pa}$ 。生长过程如下<sup>[4]</sup>:首先,将  $\text{Al}_2\text{O}_3$  衬底在  $1100^\circ\text{C}$ ,  $1 \times 10^4 \text{ Pa}$  压力和  $\text{H}_2$  气气氛下处理 10 min;接着,在相同温度下通  $1.5 \text{ L/min}$  的  $\text{NH}_3$  90 s,对衬底进行氮化处理;第三步是把温度降到  $550^\circ\text{C}$ ,在衬底表面沉积一层 Al, TMAI 流速是  $5 \mu\text{mol/min}$ ,时间是  $0 \sim 30 \text{ s}$ ;第四步是在相调制椭圆偏仪的监测下  $550^\circ\text{C}$  生长  $20 \sim 25 \text{ nm}$  的 GaN 缓冲层,最后把温度升到  $1080^\circ\text{C}$  对缓冲层进行退火并生长  $3 \mu\text{m}$  左右的 GaN 外延层。详细的生长过程如图 1 所示。

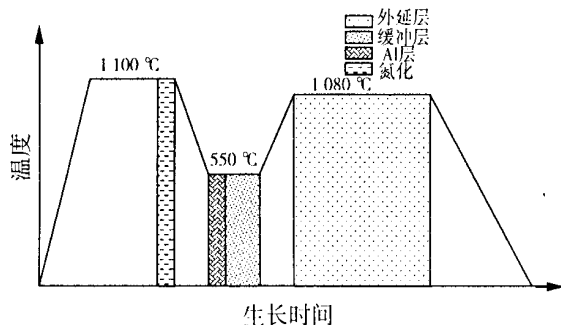


图 1 GaN 的生长过程

Fig. 1 GaN growth process with TMAI preflow

样品的极性采用 CICISS (Shimadzu, TAL IS - 9700) 在室温高真空下进行测量<sup>[5,6]</sup>。本实验所用的 CICISS 是一台附带在高真空分子束外延上的测量仪器,它采用  $\text{He}^+$  离子束做枪,注射角可以调节。我们采用接触模式工作的 SII 原子力显微镜和 Nomarski 干涉光学显微镜对样品表面进行形貌分析,采用 Philips X' Pert MRD 的四晶高分辨 X 射线衍射仪对晶体结构  $[002]$  和  $[102]$  方向进行测量。

## 3 结果与讨论

### 3.1 用 Al 控制在氮化的衬底上生长 GaN 外延层的极性

由文献[1]可知,由于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的结构与 GaN 的相似,都为纤锌矿结构,而且有高温稳定、硬度大和价格低等特点,被广泛地用作 GaN 的衬底。但是,它们之间有 14% 的晶体失配,生长在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  上的

GaN 外延层为柱状结构。由于这些特点,柱状结构会发生扭曲和倾斜,以致 GaN 的位错密度比较高,达到  $1 \times 10^8 \sim 1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ ,而生长缓冲层前对  $\text{Al}_2\text{O}_3$  进行充分氮化,可以改善 GaN 柱状晶体之间的一致性,减少它们之间的扭曲和倾斜,使位错密度减小和晶格更完整。但是,在充分氮化的衬底上生长的 GaN 为 N 极性,即为金字塔颗粒的粗糙表面,很难作为器件应用,为了能得到光亮表面的样品,必须改变其极性。我们采用在生长低温缓冲层之前通 TMAI 的方法来调整样品表面,使其极性改变。图 2 示出了用 CICISS<sup>[7]</sup> 测量的外延层表面附近的 Ga 原子信号,  $\text{He}^+$  的注入方向为  $[11\bar{2}0]$ ,与文献[8,9]给出的信号或者计算机模拟的信号比较,我们可以得到样品的极性。我们比较了通 TMAI  $0 \sim 30 \text{ s}$  的样品极性的改变,可以看出,充分氮化而没通和通 2 s 的 TMAI 的表面生长出的 GaN 为 N 极性,而通 5 s 以上的样品为 Ga 极性。光学显微镜的观察结果如图 3 所示,通 TMAI 5 s 以下的样品表面呈现肉眼下奶色的金字塔结构,而通 5 s 以上的样品呈镜面。说明我们的样品通过在生长缓冲层之前通 TMAI 处理,极性得到了转变。

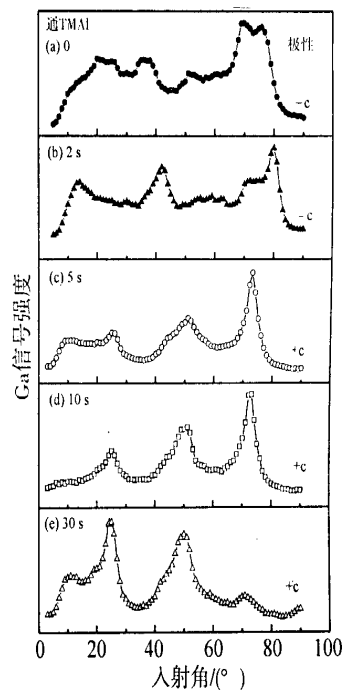


图 2 利用 CICISS 沿  $[11\bar{2}0]$  测量的 Ga 原子信号强度随通 TMAI 源时间的变化

Fig. 2 Ga signal intensity dependency on incident angle of  $\text{He}^+$  by CICISS, measured in  $[11\bar{2}0]$  azimuth GaN with TMAI preflow

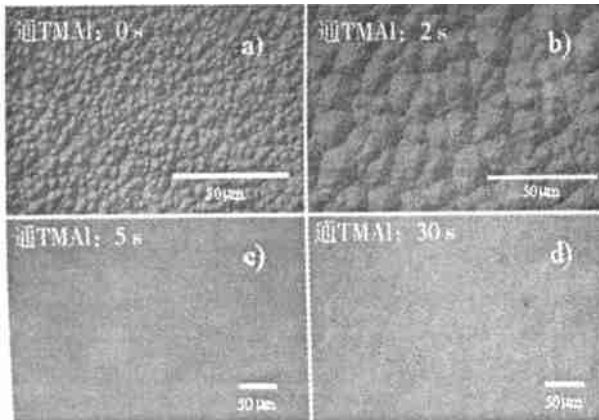


图 3 干涉光学显微镜测量通不同时间 TMAI 处理的表面形貌

Fig. 3 Nomarski optical photographs of GaN films grown at different TMAI preflow times

### 3.2 二个 Al 原子层改变 GaN 极性的模型

为了了解 GaN 的极性转变,我们首先必须了解 GaN 的晶体结构。GaN 有纤锌矿和闪锌矿两种结构<sup>[1]</sup>。纤锌矿结构空间群是  $C_{6v}^4$ , 它的堆栈顺序是  $Ga_A N_A Ga_B N_B Ga_A N_B Ga_A N_B$ 。如图 4 所示,在 GaN 结构中,每一个 Ga 或者 N 都与四个 N 或者 Ga 原子相连,由于 Ga 和 N 原子的电荷不相等,而结构在 [0001] 方向没有对称面,在体材料中会产生极强的电场,因此 GaN 及其化合物在 [0001] 方向是有极性的。GaN 的极性可以用 (0001), Ga 面, +c, Ga 极性或者 Ga 极面五个等价的名称来表示一个方向,而另一个方向则用 (000 $\bar{1}$ ), N 面, -c, N 极性或者 N 极面来表示。对于 Ga 极面, Ga 原子是一个键朝上而三个键朝下, N 原子则相反; N 极面与 Ga 极面相比,只不过是 Ga 和 N 原子对换了位置,而结构完全相同。极性的不同,外延材料的很多性质都将发生变化,比如外延生长的 Ga 极面样品是光亮的表面,而 N 极面则是呈现六角形的金字塔结构的粗糙表面,所以在外延生长过程中,极性的控制显得非常重要,特别是在器件制备方面。

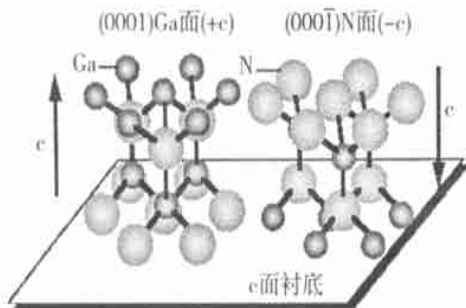


图 4 GaN 晶体沿 c 方向原子排列结构

Fig. 4 GaN atom arrangement structure oriented along c-axis

如果定义 Ga 极性的样品堆栈顺序为  $Ga_A N_A Ga_B N_B Ga_A N_B Ga_A N_B$ , 那么 N 极性的堆栈顺序则为  $N_A Ga_A N_B Ga_B N_A Ga_A N_B Ga_B$ , N 极性转变成 Ga 极性实际是把堆栈顺序由  $N_A Ga_A N_B Ga_B N_A Ga_A N_B Ga_B$  转变成  $Ga_A N_A Ga_B N_B Ga_A N_B Ga_A N_B$ 。从 N 极性的堆栈顺序可以看出,只要在中间抽去一个原子层的 N 或者 Ga, 它的堆栈顺序就变成了  $N_A Ga_A Ga_B N_B Ga_A N_A Ga_B N_B$  或者  $N_A Ga_A N_B N_B Ga_A N_A Ga_B N_B$ , 在  $Ga_B$  或者  $N_B$  原子层前面为 N 极面的堆栈顺序,而后面则为 Ga 极面的堆栈顺序。在我们的实验中选择了用 Al 原子层来改变极性,因为从堆栈顺序来看,极性改变的关键是要实现  $Ga_A Ga_B$  或者  $N_B N_B$  层,即同原子双层。由于 N 的蒸汽压在生长条件下很高,即使能够生长也是极不稳定的,因此不能用双原子 N 层来实现极性的转变。从已报道的 GaN 原子层外延实验结果可知,  $Ga_A Ga_B$  层也是不稳定的,因为 Ga 原子有自限制效应,也就是反应的原子或者分子在表面沉积完一层后不能再沉积了,而 Al 在我们的 GaN 的生长温度范围 (550 ~ 1 080 ) 则没有这一效应,因此在此沉积温度下是可以沉积双原子层的 Al, 而且在 1 080 生长温度下是稳定的。

$Al_2O_3$  衬底经过 1 100 的高温  $H_2$  环境下处理后, O 原子会与  $H_2$  反应并被携带出反应室,而衬底上会被 Al 原子层覆盖。在通  $NH_3$  氮化过程中, N 和 Al 结合形成一层极薄的 AlN 层,由于 AlN 层是在高温下形成的,很多文献都认为它具有 N 的极性,本文上述的实验也证明了这一点。为了实现在生长缓冲层之前改变极性,我们采用了通 TMAI 的方法来实现沉积双 Al 原子层。图 5 给出了模型图,最下面一层是由于氮化形成的 AlN 晶体,中间二个原子层的 Al 是在生长低温缓冲沉积之前沉积的,而最上面的是经过高温退火后的缓冲层和外延层的结构。从图 5 可以看出,最下面一层由于一个 Al 原子的三个键朝上而一个键朝下,它是 N 极性的。同样二个 Al 原子层的中间层中,下面一个原子层的 Al 原子也是 N 极性,而上面一个原子层的 Al 一个键朝上而三个键朝下,它是 Al (Ga) 极性的。最上面的结构延续了这一层的结构特征,也是 Ga 极性的。所以,只要能实现双原子层的 Al 的沉积,就可以实现极性的转变。我们也在 900 下进行 Al 双原子层的沉积,发现它同样可以实现 Ga 极面的外延层。在充分氮化衬底上,没有通和只通 2 s 的 TMAI 表面达不到二个原子层的 Al 的沉积,样品仍为 N 极性,而通 5 s 的 TMAI 正好达到二个原子层的 Al, 样

品为 Ga 极性。用这一模型不能解释通 TMAI 5 s 以上的样品为 Ga 极性的结果,但可以认为当多层 Al 原子被沉积时,表面一层 Al 原子为了保证能量最小,而形成 Al 三个键朝下和一个键朝上的结构。

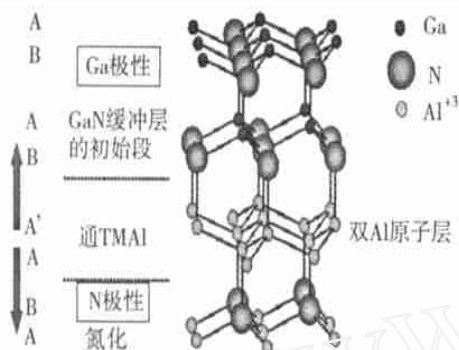


图5 双原子 Al 转变 GaN 极性的模型

Fig. 5 A model of "two monolayers of Al" illustrating the effect of TMAI preflow on GaN polarity

用氮化处理衬底表面的目的是为了改善外延层的质量。X射线测量的结果显示,我们用传统的第二步法生长的样品(002)和(102)面的全半高峰宽分别为550和900,而氮化处理后用双原子层的方法来转变极性的样品的全半高峰宽为451和731。这说明氮化处理后的样品的X射线全半高峰宽明显减小,晶格的完整性变好,位错密度减小。这主要是由于氮化形成的AlN层延续了Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>衬底的晶体结构,减少了缓冲层经退火后形成的晶粒的扭曲和倾斜,使外延层晶体的柱状晶粒增大,晶体完整性改善,位错密度减少。图6示出了原子力显微镜(AFM)测量的两种生长方法的样品的表面形貌。从图6可以看出,用氮化处理并用双Al原子层转极性的样品表面和传统的第二步法生长的样品表面一样是光亮的,而且黑点密度即位错密度明显减少,生长

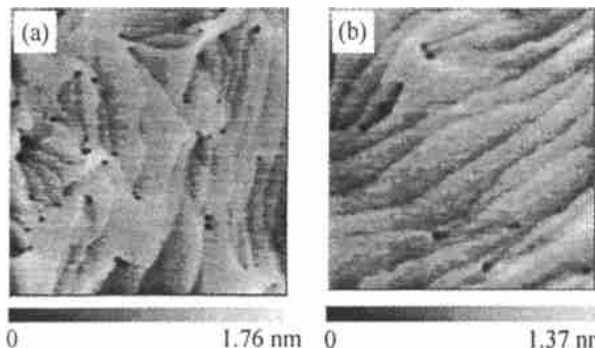


图6 不同的生长条件下样品的AFM表面形貌。(a) 第二步法生长;(b) 衬底氮化和TMAI处理

Fig. 6 AFM images showing the morphological evolution of undoped GaN epilayers grown by different approaches. (a) C2SG; (b) substrate nitridation plus TMAI treatment

线增长,这也说明晶体质量得到改善。

## 4 结论

本实验采用在生长缓冲层前通 TMAI 的方法成功地实现了 GaN 生长由 N 极性向 GaN 极性的转变。样品表面由金字塔结构的粗糙表面转变成光亮表面。给出了一个双 Al 原子层模型,它可以很好地解释这一极性的转变。用氮化衬底和通 TMAI 的方法进行处理后,生长的样品结构和晶体质量得到了明显改善。

## 参考文献:

- [1] Nakamura S. The blue laser diode [M]. USA: Springer, 1997.
- [2] Amano H, Sawaki N, Akasaki I, et al. Metalorganic vapor phase epitaxial growth of a high quality GaN film using an AlN buffer layer[J]. Appl. Phys. Lett., 1986, 48:353.
- [3] Nakamura S. GaN growth using GaN buffer layer[J]. Jpn. J. Appl. Phys., 1991, 30: L1 705.
- [4] Liu B, Lim D H, Lachab M, et al. A new approach to grow GaN by low-pressure MOCVD using a three steps technique [C]. Proc. Int. Workshop on Nitride Semiconductors, IPAP Conf. Series 1, 2000. 133.
- [5] Sumiya M, Tanaka M, Ohtsuka K, et al. Control of the polarity and surface morphology of GaN films deposited on c-plane sapphire[J]. Appl. Phys. Lett., 1999, 75:674.
- [6] Daudin B, Rouviere J L, Arlery M. Polarity determination of GaN films by ion channeling and convergent beam electron diffraction [J]. Appl. Phys. Lett., 1996, 69(17): 2 480.
- [7] Lim D H, Xu K, Taniyasu Y, et al. CAICISS analysis for the polarity conversion of GaN films grown on nitride sapphire substrates [C]. Proc. Int. Workshop on Nitrided Semiconductors, IPAP Conf. Series 1, 2000. 15.
- [8] Ohnishi T, Ohtomo A, Kawasaki M, et al. Determination of surface polarity of c-axis oriented ZnO films by coaxial impact-collision ion scattering spectroscopy[J]. Appl. Phys. Lett., 1998, 72(7): 824.
- [9] Lindner J K N, Schlosser W, Stritzker B. Aluminum and aluminum nitride formation in sapphire by ion beam synthesis [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2000, 166 - 167:133.

(作者简介见第 432 页)

的 GaN 外延材料。这一额外的步骤包括原子层外延生长一个薄的 AlN 层和二个原子层的 Al 层的生长。

非掺杂 GaN 样品为低电阻光亮表面,经 X 射线测量为窄 FWHM。这些性能的改善是由于我们引入 ALE 生长 AlN 层而使晶粒的倾斜和扭曲得到改善。Si 掺杂 GaN 样品的载流子浓度达到  $5.0 \times 10^{17} \sim 1.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 。PL 测量也证明了样品的质量。

由于我们成功地利用三步外延生长方法生长出了高质量的 GaN 外延层,使我们能很容易地实现 GaN 的 P 型掺杂和 InGaN/GaN 量子阱的生长,最终实现 470 nm 的高亮度的蓝光发光二极管。

#### 参考文献:

- [1] Amano H, Sawaki N, Akasaki I, et al. Metalorganic vapor phase epitaxial growth of a high quality GaN film using an AlN buffer layer[J]. Appl. Phys. Lett., 1986, 48:353.
- [2] Nakamura S, Mukai T, Senoh M. Candela-class high-brightness InGaN/AlGaIn double heterostructure blue-light-emitting diodes[J]. Appl. Phys. Lett., 1994, 64(13): 1 687.
- [3] Scholz F, Harle V, Bolay H, et al. Low pressure metalorganic vapor phase epitaxial growth of GaN/InGaIn heterostructures[J]. Solid State Electron., 1997, 41: 141.
- [4] Lin C F, Chi G C, Feng M S, et al. The dependence of the electrical characteristics of the GaN epitaxial layer on the thermal treatment of the GaN buffer layer [J]. Appl. Phys. Lett., 1996, 68(26): 3 758.
- [5] Sumiya M, Tanaka M, Ohtsuka K, et al. Control of the polarity and surface morphology of GaN films deposited on c-plane sapphire [J]. Appl. Phys. Lett., 1999, 75: 674.
- [6] Lim D H, Xu K, Taniyasu Y, et al. CAICISS analysis for the polarity conversion of GaN films grown on nitrided sapphire substrates[C]. Proc. Int. Workshop on Nitride Semiconductors, IPAP Conf. Series 1, 2000. 15.
- [7] Liu B, Lim D H, Lachab M, et al. A new approach to grow GaN by low-pressure MOCVD using a three steps technique [C]. Proc. Int. Workshop on Nitride Semiconductors, IPAP Conf. Series 1, 2000. 133.
- [8] Turnbull D, Li A X, Gu S Q, et al. Luminescence studies of GaN grown on GaN and GaN/AlN buffer layers by metalorganic chemical vapor deposition [J]. J. Appl. Phys., 1996, 80(8): 4 609.
- [9] Taniyasu Y, Ito R, Shimoyama N, et al. Spectroscopic ellipsometry study on initial growth stages of GaN films on GaAs(001) in low-pressure MOVPE[J]. J. Cryst. Growth, 1998, 189/190: 305.
- [10] Karam N H, Parodos T, Colter P, et al. Growth of device quality GaN at 550 °C by atomic layer epitaxy [J]. Appl. Phys. Lett., 1995, 67(1): 94.
- [11] Khan M A, Kuznia J N, Olson D T, et al. GaN/AlN digital alloy short-period superlattices by switched atomic layer metalorganic chemical vapor deposition[J]. Appl. Phys. Lett., 1993, 63(25): 3 470.
- [12] Heying B, Wu X H, Keller S, et al. Role of threading dislocation structure on the X-ray diffraction peak widths in epitaxial GaN films [J]. Appl. Phys. Lett., 1996, 68(5): 643.
- [13] Wang T, Shirahama T, Sun H B, et al. Influence of buffer layer and growth temperature on the properties of an undoped GaN layer grown on sapphire substrate by metalorganic chemical vapor deposition[J]. Appl. Phys. Lett., 2000, 76(16): 2 220.
- [14] PÉZ B, Di Forte - Poisson M A, Huet F, et al. Growth of GaN layers onto misoriented (0001) sapphire by metalorganic chemical vapor deposition [J]. J. Appl. Phys., 1999, 86(11): 6 059 - 6 067.
- [15] Yoshikawa M, Kunzer M, Wagner J H, et al. Band-gap renormalization and band filling in Si-doped GaN films studied by photoluminescence[J]. J. Appl. Phys., 1999, 86(8): 4 400.
- [16] Lee I H, Lee J J, Kung P, et al. Band-gap narrowing and potential fluctuation in Si-doped GaN [J]. Appl. Phys. Lett., 1999, 74(1): 102 - 104.
- [17] Lee I H, Choi I H, Lee C R, et al. Evolution of stress relaxation and yellow luminescence in GaN/sapphire by Si incorporation [J]. Appl. Phys. Lett., 1997, 71: 1 359.

#### 作者简介:



刘宝林(1963 - ) ,男,江西人,副教授,1984 年于中山大学物理系获学士学位,1987 年于电子部十三所获硕士学位,1993 年毕业于吉林大学电子工程系,获博士学位,1999 年 10 月至 2001 年 9 月在日本千叶大学 VBL 实验室做访问研究,目前主要从事 MOCVD 材料生长和光纤通信及宽禁带光电器件的研究。

E-mail :bliu @xmu.edu.cn