

GaN/Al₂O₃(0001) 的匹配机制及氮化的作用*

徐 科 邓佩珍 邱荣生 徐 军 方祖捷

(中国科学院上海光机所 上海 201800)

提要 在 Al₂O₃(0001) 衬底上用 MOCVD(金属有机物气相沉积)方法进行了 GaN 的外延生长,通过 X 射线衍射(同步辐射源)研究了 GaN 和 Al₂O₃(0001) 的匹配关系。结果表明,经充分氮化的衬底上, GaN 以单一的匹配方式沿[0001]方向生长;在 Al₂O₃(0001) 衬底未经氮化或氮化不充分时,不同程度地出现了其它三种绕 $\bar{1}1\bar{2}0$ 晶带轴倾斜一定角度的匹配位向。指出了 GaN/Al₂O₃(0001) 的几种匹配方式的晶体学规律。GaN 绕 $\bar{1}1\bar{2}0$ 晶带轴倾斜的匹配方式是其外延生长过程中降低和 Al₂O₃(0001) 的晶格失配、释放界面应变的重要机制之一。

关键词 GaN, Al₂O₃(0001) 衬底, MOCVD, 晶格匹配

1 引 言

由于 III-V 族氮化物在蓝绿光、紫外光及高温大功率器件等方面广阔诱人的应用前景,受到人们极大的关注。目前氮化物的研究已成为国际上高科技领域竞争的热点之一。GaN 外延生长的衬底一般为(0001)位向的蓝宝石(α -Al₂O₃)。虽然蓝宝石和 GaN 的晶格失配率达 13.7%,但它仍被最为广泛地使用,经多年努力,现在已经能够在蓝宝石衬底上获得器件质量级的 GaN 外延膜^[1]。日本 Nichia 公司的蓝光 LED 开始面市,国内北京大学也率先制备出了 GaN *p-n* 结蓝光二极管^[2]。最近 S. Nakamura 又报道了在 GaN 基多量子阱结构中获得了室温连续激光输出(脉冲电流注入,发光峰值为 400.23 nm,半峰宽为 0.002 nm),寿命为 24~40 min^[1]。虽然目前的进展充分说明 GaN 的异质外延生长技术达到了相当的水平,但是关于氮化镓外延生长机理的许多基本问题还有待人们深入研究^[3,4]。GaN 外延膜质量及光电性能强烈地依赖于它的初始生长阶段^[5],因而对 GaN 和 Al₂O₃(0001) 外延匹配机制的研究具有重要意义。

2 实 验

GaN 是通过金属有机物气相沉积(MOCVD)法生长在(0001)位向的蓝宝石衬底上。生长前衬底经有机溶剂清洗,3H₂SO₄+H₃PO₄混和液侵蚀,经去离子水冲洗后送入反应室。Ga 源和 N 源分别为三甲基镓(TM Ga)和氨气(NH₃),以高纯氢气为载体。4 种生长条件对比于表 1

* 本课题得到南京大学固体微结构物理实验室开放课题和北京同步辐射国家实验室衍射站开放课题的支持。

中, 所得样品均为镜面光亮的透明 GaN/Al₂O₃。膜厚控制在 0.1~0.3 μm。GaN/Al₂O₃ (0001) 的匹配关系通过 X 射线衍射 (θ - 2θ 扫描, ϕ 扫描) 分析测定, 所用光源为同步辐射光, 实验在北京同步辐射实验室衍射站进行。

表 1 GaN 外延膜生长条件

Table 1 GaN film growth condition

samples	nitridation		growth temperature/°C
	time/s	temperature/°C	
A	-	-	1000
B	-	-	1100
C	90	1020	1020
D	200	1020	1020

3 实验结果分析

在衬底未经氮化或氮化不充分的试样中, 发现 GaN 都不是沿单一的 [0001] 方向生长, 而是多种取向共存。在本文实验条件下, 总共探测到了 4 种匹配位向, 用极射投影图表示于图 1 (a) ~ (d) 中。第一种位向 (type I) 是最常见的 GaN/Al₂O₃ (0001) 匹配关系 (图 1 (a)); 第二种匹配位向相对于第一种位向 GaN [0001] 极点绕 [1210] 轴转了 90° (图 1 (b)), 此时 GaN (1010) 和 Al₂O₃ (0001) 面平行; 第一、二两种位向为 GaN [0001] 极点绕 [1210] 轴分别转了 61.9° 和 43.2°, 如图 1 (c), (d) 所示。可以看到在 4 种匹配关系中, GaN [1210] 和 Al₂O₃ [0110] 始终是平行的。

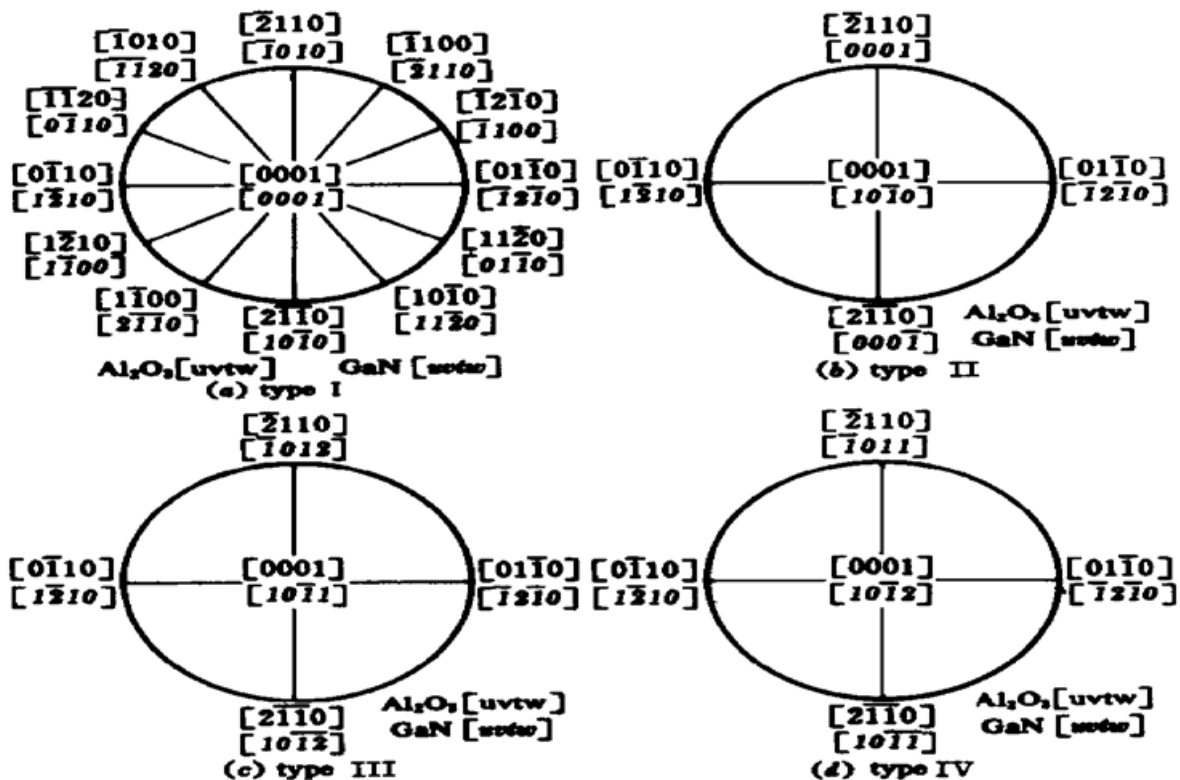
图 1 GaN/Al₂O₃ (0001) 匹配关系的极射投影图Fig. 1 Stereograms of GaN/Al₂O₃ (0001) matching orientation

表 2 给出了每一试样中各种位向关系所占的份额, 该数据是由 $\theta-2\theta$ 扫描峰值和相应的结构因子计算得来的。当 GaN 直接在未经氮化的衬底上生长时(试样 A), GaN/Al₂O₃ 以第一种匹配位向为主(type 1), 不同程度地出现了其它 3 种取向。生长温度较高时(试样 B), 第一类型取向得到加强而其余 3 种取向受到抑制。在试样 C 中, 氮化时间较短, 仍有第三种位向出现。当氮化时间足够长时, GaN 就只沿单一的[0001]方向外延生长了。

表 2 试样中各种位向 GaN 所占份额

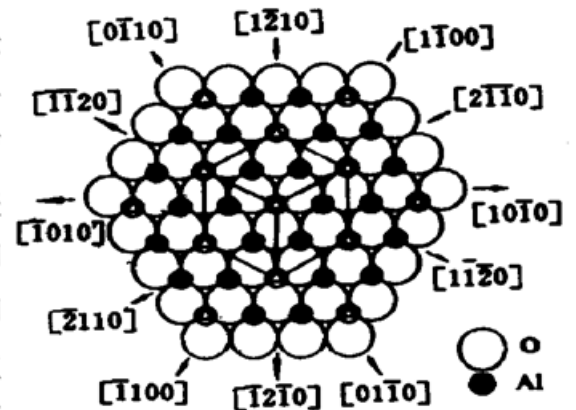
Table 2 Percent of GaN with different orientations in the samples

epitaxy type	—	—	—	—
sample A	76%	7%	12%	5%
sample B	87%	4%	9%	0
sample C	93%	0	7%	0
sample D	100%	0	0	0

就我们所知, 目前还没有关于 GaN/Al₂O₃(0001) 第一、二两种匹配关系的报道, R. Marda 在早期曾详尽地研究过 GaN 在 Al₂O₃ 不同晶面上生长的各向异性^[6], H. Siegle 报道过第一种位向, 最近 N. Grandjean^[4]用 TEM 观察到了另一种新的 GaN/Al₂O₃ 匹配关系 GaN(3302) \parallel Al₂O₃(0001), 对应的面内关系为 GaN[1103] \parallel Al₂O₃[1120], GaN[1120] \parallel Al₂O₃[1100]。到目前为止, 发现 GaN 在 Al₂O₃(0001) 上生长时可能的匹配位向总共有 5 种。综观 5 种匹配位向不难得出: GaN $\langle 11\bar{2}0 \rangle \parallel$ Al₂O₃ $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ 是 GaN 与 Al₂O₃(0001) 的首要匹配方向。对比图 1(a) ~ (d) 可知, GaN 在 Al₂O₃(0001) 衬底上的生长位向可分解为两个旋转: 首先置 GaN 和 Al₂O₃ 于同一坐标上, 第一步是 GaN 绕其[0001]旋转 30°, 第二步是绕其 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 轴旋转相应的角度。旋转 0°, 90°, 61.9°和 43.2°分别对应于第一、二、三、四 4 种匹配方式。在以前的研究工作中没有人指出过 GaN/Al₂O₃(0001) 匹配关系的这一晶体学规律。

4 讨 论

因为 GaN 的 5 种取向都是自 Al₂O₃(0001) 外延而生成, 这和 Al₂O₃(0001) 面上的原子排布有关。图 2 所示的, Al₂O₃(0001) 面上由 Al³⁺ 排列成的 6 边形相对于 Al₂O₃ 晶胞的坐标旋转了 30°。在氮化过程中, 如果表面的 O²⁻ 被 N³⁻ 所取代, 那么形成的 AlN 层相对于原来 Al₂O₃ 的晶体位向也会相应旋转 30°, 而且在 GaN 和 Al₂O₃ 之间, Al-N 键是最强键, 在外延生长时, Al³⁺ 和 N³⁻ 的结合是最为优先的。这是第一种匹配关系中产生面内 30°旋转的根本原因。X 射线吸收精细结构的研究结果已经证明了在衬底氮化过程中, 表面的 O²⁻ 会被 N³⁻ 所取代^[7]。从图 2 还可看到, 在 Al₂O₃ 中无论是 Al³⁺ 还是 O²⁻ 其密排方向均为 $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ 晶向, 而在 GaN 中其原子密排方向为 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 。外延膜和衬底的这两个方向平行时可以获得较好的匹配。这一点和上

图 2 Al₂O₃(0001) 面上原子排列Fig. 2 Atoms pattern on Al₂O₃(0001)

述的面内 30° 旋转匹配是一致的。 $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 面为极性面(正负原子层交替排列), $\text{GaN}(0001)$ 面亦为极性面, 从 GaN 和 Al_2O_3 的界面原子排列特征及界面原子键合方式来看, $\text{GaN}/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 将主要以第 I 种位向关系匹配, 而且在各种可能出现的匹配位向中倾向于保持 $\text{GaN}[\bar{1}20] \parallel \text{Al}_2\text{O}_3[\bar{1}10]$ 不变。

表 3 所示是在各种匹配关系中界面上的失配度。可以看到, 通过绕 $[\bar{1}210]$ 倾斜, GaN 和 $\text{Al}_2\text{O}_3[\bar{2}110]$ 晶向的失配度大大下降。在类型 Γ 中, 失配度仅为 2.3%, 但是 GaN 并没有以这一取向为主生长。这是因为在实际的生长过程中, 存在衬底表面被 GaN 核心直接所覆盖和其余裸露表面被氮化这两者之间的相互竞争, 即使直接在蓝宝石衬底上生长时, 氮化也在部分地起作用。试样 A 与 B 的对比充分说明了这一点: 生长温度较高时, 氮化速率较快, 类型 Γ 的匹配方式所占份额明显高于生长温度较低的情况。另外, 界面原子种类和键合方式可能是匹配方式的主要决定因素, 只有当按正常位向生长所累积的应变能达到足够大时, 才会产生位向倾斜的核心, 释放一部分应变能。形成失配位错是释放外延膜中应变能的另一方式。从表 3 所列的失配度来看, $\text{GaN}[\bar{1}012] \parallel \text{Al}_2\text{O}_3[\bar{2}110]$ 即第三种位向, 失配度为负, 在外延膜中产生的是拉应力, 和其它匹配位向产生的压应力相反, 应该是释放界面应变能的主要倾斜方式。事实正是如此, 由表 2 可知, 在试样 A, B, C 中第三种位向所占的份额仅次于第一种位向。 $\text{GaN}[\bar{1}012]$ 在 $(10\bar{1}1)$ 面内有三个等同的方向, 因此所产生的反向应变也是在匹配界面内沿着三个方向分布的, 有效地缓减了 $\text{GaN}/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 界面应变。

表 3 $\text{GaN}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 匹配位向及相应的界面失配度

Table 3 $\text{GaN}/\text{Al}_2\text{O}_3$ matching orientation and calculated misfit

matching orientations	in-plan directions		repeat interdistances/nm		misfit
	GaN	Al_2O_3	GaN	Al_2O_3	
$\text{GaN}(0001) \parallel$	$\bar{1}210$	0110	0.3185	0.2747	0.1375
$\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$	1010	2110	0.2759	0.2379	0.1377
$\text{GaN}(10\bar{1}0) \parallel$	$\bar{1}210$	0110	0.3185	0.2747	0.1375
$\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$	0001	2110	0.2589	0.2379	0.0811
$\text{GaN}(10\bar{1}1) \parallel$	$\bar{1}210$	0110	0.3185	0.2747	0.1375
$\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$	$\bar{1}012$	2110	0.1889	0.2379	-0.2581
$\text{GaN}(10\bar{1}2) \parallel$	$\bar{1}210$	0110	0.3185	0.2747	0.1375
$\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$	1011	2110	0.2435	0.2379	0.0230

5 结 语

利用 X 射线衍射(同步辐射光源)研究了 $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 衬底上 GaN 在生长初期和衬底的匹配关系。观察到了两种新的 GaN 生长位向, 指出了到目前为止已经发现的 $\text{GaN}/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 几种匹配方式的晶体学规律: 即 GaN 在 $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 衬底上可能存在的外延取向均处于 $[\bar{1}20]$ 晶带轴。直接在 $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 衬底上外延时, GaN 通过绕 $[\bar{1}20]$ 晶带轴倾斜一定角度的形核生长方式来缓和 $\text{GaN}/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 之间较大的晶格失配, 其中倾斜 61.9° 的匹配位向(第三种)产生的失配应变方向和其它位向的失配应变相反, 是 GaN 在 $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 衬底上生长时释放界面应变能的重要机制之一。

致谢 感谢南京大学吴小山博士和刘文军博士的热情帮助、北京高能物理所王德武教授的热

情指导和本课题组乔景文老师、王浩炳老师在实验中给予的大力协助。

参 考 文 献

- 1 S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama *et al.*. Room-temperature continuous-wave operation of InGaN multi-quantum-well-structure laser diodes with a long lifetime. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **70**(7) : 868~870
- 2 Zhang Guoyi, Yang Zhijian, Jin Sixuan *et al.*. GaN *p-n* junction blue light-emitting diodes fabrication using LP-MOCVD. *Physics (物理)*, 1997, **26**(6) : 321
- 3 R. C. Powell, N. E. Lee, Y. M. Kim *et al.*. Heteroepitaxial wurtzite and zinc-blende structure GaN grown by reactive-ion molecular-beam epitaxy: growth kinetics, microstructure, and properties. *J. Appl. Phys.*, 1993, **73**(1) : 189~204
- 4 N. Grandjean, J. Massies, P. Venegues *et al.*. Epitaxial relationships between GaN and Al₂O₃(0001) substrates. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **70**(5) : 643~645
- 5 C.-Y. Hwang, M. J. Schurman, W. E. Mayo. Effect of substrate pretreatment on growth of GaN on (0001) sapphire by low pressure metalorganic chemical vapor deposition. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1995, **A13**(3) : 672
- 6 R. Madar, D. Michel, G. Jacob *et al.*. Growth anisotropy in the GaN/Al₂O₃ system. *J. Crystal Growth*, 1977, **40** : 239~252
- 7 K. Uchida, A. Watanabe, F. Yano *et al.*. Nature of nitridated layers formed on the sapphire surface and their effect on the growth of GaN, International Symp. on Blue Laser and Light Emitting Diodes, Chiba University, Japan, March 1996, 48~53

Epitaxial Matching Orientations of GaN with Bare and Nitridated Al₂O₃(0001) Substrates

Xu Ke Deng Peizhen Qiu Rongsheng Xu Jun Fang Zujie

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

Abstract GaN thin films were grown by metal-organic chemical vapor deposition on Al₂O₃(0001) substrates, the epitaxial relationships between GaN and Al₂O₃(0001) were examined by a X-ray (synchrotron radiation source) diffraction method. Results revealed that GaN grown on the well-nitridated substrates exhibited the popular crystallographic orientation with [0001] direction perpendicular to the Al₂O₃(0001), while those grown on the bare or insufficiently nitridated substrates proved to have three other orientations which rotated by certain angles around its $\{1\bar{1}20\}$ in respect to the popular one. The orientation tiltings were suggested to be one of the important mechanisms by which GaN films could match better with Al₂O₃(0001) substrates and relax the interfacial strain effectively.

Key words GaN, Al₂O₃(0001) substrate, MOCVD, lattice matching